

---

**FÍSICA**

---

Rui Carlos Giorgi Filho



**ESTUDO DA FOTOSSENSIBILIDADE EM MATERIAIS HÍBRIDOS DE  
SÍLICA DOPADOS COM HETEROPOLIÂNIOS DE TUNGSTÊNIO**

Rio Claro-SP  
2014

621      Giorgi Filho, Rui  
G499e      Estudo da fotossensibilidade de materiais híbridos de  
sílica dopados com heteropoliânions de tungstênio / Rui  
Giorgi Filho. - Rio Claro, 2014  
68 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física aplicada. 2. Ácido 12-fosfotúngstico. 3. HPW. 4.  
Sol-gel. 5. Ormosil. 6. efeito fotocromico. I. Título.

**Rui Carlos Giorgi Filho**

**ESTUDO DA FOTOSSENSIBILIDADE DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA  
DOPADOS COM HETEROPOLIÂNIONS DE TUNGSTÊNIO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP

2014

**Rui Carlos Giorgi Filho**

**ESTUDO DA FOTOSSENSIBILIDADE DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA  
DOPADOS COM HETEROPOLIÂNIONS DE TUNGSTÊNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Comissão Examinadora**

Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE

Prof. Adj. DARIO ANTONIO DONATTI

Prof. Dr. AGNALDO APARECIDO FRESCHI

Condição: Aprovado

Rio Claro, 27 de Março de 2014

*Aos meus eternos professores, Rui Giorgi  
e M<sup>a</sup> Ignez Giorgi, que confiam na  
competência, autonomia e felicidade  
pessoal que devemos conquistar.*

## **Agradecimentos**

Aos meus queridos pais Rui Carlos Giorgi e M<sup>a</sup> Ignez Manelli Giorgi, minhas irmãs Sabrina e Mariana e meu grande irmão André, pelo apoio em momentos difíceis, carinho e ensinamentos que me fizeram ser quem hoje sou.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, que traçou as linhas deste trabalho de forma que todos os tópicos pudessem ter sua devida atenção, concluindo-se em um material que possa servir ao desenvolvimento de novos materiais e pesquisa nesta área que certamente merece atenção em nosso país. Obrigado também pelas conversas, queijos e vinhos abertos.

Ao Prof. Adj. Dario Antonio Donatti pela criticidade e acompanhamento do trabalho e apoio e interesses despendidos em sua parte experimental. Pela colaboração que me fez sentir como meu segundo orientador.

Aos amigos de Laboratório pelas risadas e companhia em congressos, Awano, Thiago (Gel), Diego (pescador), Thiago (dudu), Amandinha, Taína e Lorena.

À agência de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa (FAPESP).

Rui Carlos Giorgi Filho

## SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	i
Lista de Tabelas .....	iv
Lista de Abreviaturas .....	v
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS .....	viii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. PROCESSO SOL-GEL .....	4
2.1 Organossilanos .....	6
2.2 A reação de Hidrólise e Policondensação .....	7
2.3 Gelificação e Secagem .....	10
2.4 Técnicas e preparações de amostras pelo processo Sol-Gel .....	13
2.4.1 A técnica de <i>Dip Coating</i> para filmes finos .....	14
2.4.2 Monolitos de Xerogel .....	15
3. FOTOCROMISMO .....	16
3.1 Heteropoliânions do tipo Keggin .....	17
3.2 O mecanismo fotocromico .....	20
3.3 Saturação do efeito fotocromico .....	22
3.4 Clareamento térmico .....	22
3.5 Constante de tempo no fotocromismo .....	23
3.6 Radiação UV .....	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	27
4.1 Materiais Utilizados .....	27
4.2 Preparação das amostras .....	27
4.2.1 Matriz de alcóxidos GPTS-TEOS (1:1) .....	27
4.2.2 Dopagem da matriz GPTS:TEOS .....	27
4.2.3 Deposição em formato de filme fino .....	28
4.2.4 Monolitos de Xerogel .....	29
4.3 Métodos de Caracterização .....	30

4.3.1	Espectroscopia de Absorção UV-VIS .....	30
4.3.2	A lei de Beer .....	32
4.3.3	Funcionamento de um Espectrofotômetro.....	35
4.3.4	Medidas de transmitância em 780 nm das amostras em função da temperatura	36
4.3.5	Efeito temporal na matriz presente nos filmes finos .....	37
4.3.6	Análise do efeito térmico relacionado ao Fotocromismo.....	38
4.3.7	Análise Térmica.....	39
4.4	Descrição das amostras e dos métodos de caracterização .....	41
4.5	Detalhes sobre o cruzamento de dados e métodos de caracterização .....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	Fotocromismo em monolitos .....	43
5.2	Fotocromismo em filmes finos .....	44
5.3	Envelhecimento na matriz dos filmes .....	46
5.4	Medidas de Transmitância em comprimento de onda definido – 780 nm.....	48
5.5	Constantes de tempo no fotoescurecimento e clareamento térmico das amostras GTW-T e GTW-E calculadas em diferentes temperaturas.....	51
5.5.1	Amostra GTW-T: Determinação das constantes de tempo .....	54
5.5.2	Amostra GTW-E: Apresentação das constantes de tempo .....	56
5.6	Determinação da Energia de Ativação na oxidação do HPW.....	58
5.7	Calorimetria Diferencial Exploratória .....	60
6.	CONCLUSÕES .....	62
7.	BIBLIOGRAFIA .....	63



## *Lista de Figuras*

Figura 1.1 –	Ligação covalente entre fases em um material híbrido. A sequência encontrada na fase orgânica caracteriza ligações entre átomos C e H e da fase inorgânica relaciona-se a demais ligações entre Si e O .....	2
Figura 2.1 –	Representação estrutural de precursores utilizados em sínteses de Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs).....	5
Figura 2.2 –	Esquema simplificado da hidrólise e condensação do TEOS e consequente formação das ligações Si-O-Si em uma rede tridimensional. ....	9
Figura 2.3 –	Gel em fase úmida .....	10
Figura 2.4 –	Diagrama ilustrando diferentes estágios para obtenção de géis, a partir de uma matriz de alcóxidos, preparados pelo processo Sol-Gel .....	12
Figura 2.5 –	Ilustração do processo de “ <i>dip-coating</i> ” para deposição de filmes em substrato, indicando (da esq. para dir.) os três estágios: Imersão, Emersão e Secagem por evaporação dos solventes.....	14
Figura 3.1 –	Espectros de absorção óptica de uma espécie: (A) forma transparente no visível e (B) forma colorida após foto-ativação (hv).....	16
Figura 3.2 –	Estrutura do heteropoliânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . ....	19
Figura 3.3 –	Esquema da formação do complexo LMCT com retorno ao estado inicial do octaedro $[WO_6]$ com a) irradiação UV, b) estado instável dependente da intensidade de radiação UV e c) relaxação, no escuro e na presença de $O_2$ .....	21
Figura 3.4 –	Espectro Eletromagnético Visível, valores de $\lambda$ em nanômetros.....	24
Figura 3.5 –	Exemplo de lâmpada comercial com emissão de radiação ultravioleta (aproximadamente 370 nm) .....	26
Figura 3.6 –	Espectro UV-VIS-NIR que apresenta pico de emissão em aproximadamente 370 nm para a lâmpada comercial utilizada.....	26
Figura 4.1 –	a) Câmara seca tipo “ <i>glove-box</i> ” com atmosfera controlada; b) Equipamento computadorizado para deposição de filmes por “ <i>dip-coating</i> ” no interior da câmara.....	29
Figura 4.2 –	Representação genérica dos níveis de energia para transições eletrônicas entre orbitais moleculares. Energia fora de escala.....	31
Figura 4.3 –	Absorção de luz por uma amostra .....	33
Figura 4.4 –	Relação logarítmica entre %Transmitância e Absorbância .....	34

Figura 4.5 –	Espectrofotômetro de Absorção óptica UV-VIS-NIR .....	35
Figura 4.6 –	Esquema do arranjo experimental para de análise de Transmitância em 780 nm. .....	37
Figura 4.7 –	Equipamento de aquecimento <i>in-situ</i> : A) Suporte para amostras com área para transmissão do feixe de prova, aquecedor elétrico e <i>termopar</i> e B) Controlador digital de temperatura .....	38
Figura 4.8 –	Curva genérica para um experimento de DSC. I) mudança da linha de base (sem pico); II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico. ....	39
Figura 4.9 –	Equipamento de DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória).....	40
Figura 5.1 –	Evolução do fotocromismo (ativo por radiação UV) em um monolito de Xerogel dopado com ácido 12-fosfotúngstico (HPW) a 25 °C. A sigla <i>UV ON</i> indica o momento em que a luz UV foi ligada e <i>UV OFF</i> , o momento que a mesma foi desligada.....	43
Figura 5.2 –	Evolução do fotoescurecimento (ativo por radiação UV) em um filme fino fino de ORMOSIL dopado com ácido 12-fosfotúngstico (HPW) depositado em substrato de vidro. A sigla <i>UV ON</i> indica o momento que a luz UV foi ligada	44
Figura 5.3 –	Espectros de absorção óptica para amostras de filmes finos (Linhas pretas e vermelhas em destaque indicam início e fim das tomadas de dados, respectivamente). Esquerda: fotoescurecimento por luz ultravioleta. Direita: clareamento a 25 °C, no escuro, com presença de O <sub>2</sub> .....	44
Figura 5.4 –	Variação no espectro de absorção ao longo do tratamento dos filmes a 40 °C por 365 dias. Medidas realizadas após saturação do efeito fotocromico nas amostras por dose-padrão de UV (7,2 J.cm <sup>2</sup> ).....	46
Figura 5.5 –	Variação na área sob curvas de absorção das amostras de filmes finos ao longo do tratamento térmico a 40 °C por 365 dias .....	47
Figura 5.6 –	Amostra GTW-T: Medidas de Transmitância do efeito fotocromico sobre filmes finos com laser de prova em 780 nm em função da temperatura.....	49
Figura 5.7 –	Amostra GTW-E: Medidas de Transmitância do efeito fotocromico sobre filmes finos com laser de prova em 780 nm em função da temperatura.....	50
Figura 5.8 –	Apresentação genérica para o crescimento e decaimento exponencial de espécies <i>N</i> absorvedoras de luz em função do tempo.....	52

Figura 5.9 – Amostra GTW-T: Determinação das constantes de tempo $\tau_1$ e $\tau_2$ para o fotoescurecimento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha vermelha: ajuste exponencial).....	54
Figura 5.10 – Amostra GTW-T: Determinação da constante de tempo $\tau_3$ para o clareamento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha: ajuste exponencial).....	55
Figura 5.11 – Amostra GTW-E: Determinação das constantes de tempo $\tau_1$ e $\tau_2$ para o fotoescurecimento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha vermelha: ajuste exponencial).....	56
Figura 5.12 – Amostra GTW-E: Determinação da constante de tempo $\tau_3$ para o clareamento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha vermelha: ajuste exponencial).....	57
Figura 5.13 – Amostra GTW-T: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxi-redução O-W para o clareamento térmico (oxidação do W).....	59
Figura 5.14 – Amostra GTW-E: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxi-redução O-W para o clareamento térmico (oxidação do W).....	59
Figura 5.15 – Amostra XGTW-T: Calorimetria Diferencial Exploratória da peça de Xerogel .....	60
Figura 5.16 – Amostra XGTW-E: Calorimetria Diferencial Exploratória da peça de Xerogel .....	60
Figura 5.17 – Amostra HPW: Calorimetria Diferencial Exploratória do composto ácido 12-fosfotúngstico em forma de pó .....	61

*Lista de Tabelas*

Tabela 1 –	Detalhes da composição e nomenclatura das amostras analisadas .....	41
Tabela 2 –	Métodos de caracterização realizados entre amostras de filmes finos e peças monolíticas de Xerogel .....	41
Tabela 3 –	Varição na densidade óptica dos picos das bandas emergentes. ....	45
Tabela 4 –	Varição na área sob curvas de absorção (Figura 5.4) conforme envelhecimento da matriz por 365 dias. ....	47
Tabela 5 –	Valores das constantes de tempo do fotoescurecimento e clareamento das Amostras GTW-T e GTW-E. Valores entre parênteses referem-se ao erro experimental.....	58

*Lista de Abreviaturas*

- HPW – Ácido Fosfotúngstico  
TEOS – Tetraetoxisilano  
GPTS – 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano  
TMOS – Tetrametoxisilano  
APTS – Aminopropiltrimetoxisilano  
APD – Secagem à Pressão Ambiente  
THF – Tetrahidrofurano  
EtOH – Etanol  
UV – Ultravioleta  
VIS – Visível  
DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória  
ORMOSIL – Silicatos Organicamente Modificados  
OIHM – Materiais Híbridos Organico-Inorgânicos  
POM – Polioxometalato  
LMCT – Complexo de Transferência de Cargas Ligante-Metal  
IPA – Álcool Isopropílico  
NIR – Infravermelho próximo  
CCD – Dispositivo de Carga Acoplada  
DO – Densidade Óptica  
 $\Delta E$  – Energia de Ativação

## RESUMO

O presente trabalho avalia o comportamento fotocromico do heteropoliânion ácido 12-fosfotúngstico (HPW), dopante da matriz híbrida de Sílica, GPTS:TEOS. O efeito fotocromico (EF) é dado pelo fotoescurecimento de uma espécie química, promovido por radiação eletromagnética, no caso o ultravioleta (UV), seguido do clareamento, depois de cessada a radiação. Este processo reversível é recorrente da oxi-redução eletrônica gerada no HPW. A matriz de Sílica (Dióxido de Silício) funcionalizada foi preparada a partir da hidrólise na mistura de Tetraetoxisilano (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), importantes componentes que promovem grande valor de maleabilidade e suporte estrutural, devido a formações características dos aglomerados de grupos epóxi, presente no GPTS. As amostras foram obtidas a partir do processo Sol-Gel na forma de filmes finos em substrato de vidro por *dip-coating* (imersão/emersão controlada) e Xerogéis monolíticos, sem substrato, formados através da evaporação dos solventes envolvidos neste processo. A secagem à pressão ambiente e temperatura fixa em 80 °C permitiu uma boa produção de amostras e análises de absorção óptica e do comportamento térmico em relação às constantes de tempo no fotocromismo de filmes. Bandas com picos em 484 nm e 741 nm formaram-se dando uma coloração azul escura à amostra inicialmente incolor. A reversibilidade do fenômeno aconteceu em ambiente escuro e na presença de O<sub>2</sub>. Os solventes usados no processo de dopagem agiram de diferentes formas, elevando a absorção óptica de uma amostra em relação à outra após 50 dias mantidas a 40 °C: pode-se relacionar um efeito mais escuro (aumento de 59% na absorção) em filmes dopados com HPW dissolvidos por Tetrahidrofurano (THF) enquanto filmes dopados com HPW dissolvidos por Etanol Absoluto (EtOH) aumentaram seus níveis de absorção em 29%, ambos com a mesma concentração do cromóforo na solução. Análises de transmitância em uma determinada banda no comprimento de onda (emissão em 780 nm) possibilitaram a discussão a respeito destas constantes de tempo do fenômeno, dados os processos de saturação e apagamento relacionados aos repetidos efeitos de escurecimento e clareamento avaliando o processo de redução e oxidação entre W e O e revelando valores da Energia de Ativação para ambas as amostras, calculados entre 69,0 kJ.mol<sup>-1</sup> e 73,0 kJ.mol<sup>-1</sup>. Tal caracterização é útil por influenciar o processamento destes materiais que possuem vasta aplicação, desde sensores fotoquímicos altamente sensíveis a janelas ou vidros fotocromicos. Pesquisas futuras das matrizes dopadas focarão desenvolver materiais que apresentem novas constantes de tempo do fotocromismo. A Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) apresentou resultados que identificam alguns dos grupos químicos nas amostras e também características térmicas do HPW puro em sua forma de pó.

**Palavras-chave:** ácido 12-fosfotúngstico, HPW, Sol-Gel, Ormosil, efeito fotocromico.

## ABSTRACT

This work evaluates the photochromic effect of the heteropolyacid 12-phosphotungstic acid (PWA) when allied to GPTS:TEOS, a hybrid Silica matrix. The Photochromic Effect is given by the photodarkening of a chemical specie, promoted by electromagnetic radiation, in this case UV, followed by a thermal bleaching, after ceased UV exposition. This reversible process occurs from an electronic oxi-reduction generated in PWA. Functionalized silica (Silicon dioxide) were prepared by hydrolysis on the mixture of Tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS), important components involved in this process, given their capacity on the development of great bulk value materials and structural support, promoted by the functionalized silica agglomerates formation, due to the epoxy group from GPTS. Samples were fabricated by the Sol-Gel process, on the form of thin films on glass substrates by dip-coating (controlled immersion) and also monolithic Xerogels, no substrates, formed by the evaporation of the solvents involved at the process. The ambient pressure drying and fixed temperature at 80 °C allowed a good sample production and analysis such as optical absorbance and thermal behavior in relation to film photochromism time-constants. Bands with peaks at 484 nm and 741 nm were formed giving a bluish coloring to the sample, initially colorless. The reversibility on the phenomena, happened in a dark ambient and in the presence of O<sub>2</sub>. The solvents used on the doping process acted differently in comparison, elevating optical absorbance of one sample compared to the other after 50 days at 40°C: we relate a darker effect (absorption increase of 59%) on films doped with HPW solved in Tetrahydrofunran (THF) while the films doped with HPW solved in Ethanol (EtOH) had the absorption levels increased by 29%, both with same concentration of the chromophore in solution. Transmittance measures in a determined band wavelength (emission at 780 nm) allowed a discussion about the time-constants on the phenomena, given the saturation and erasure processes related to the repeated darkening and bleaching effects evaluating the oxidation process between W and O and revealing Activation Energy values for both samples calculated to be between 69,0 kJ.mol<sup>-1</sup> and 73,0 kJ.mol<sup>-1</sup>. This characterization is useful for fabrication of optical sensors (UV sensors) and “smart” glasses or windows. Future researches will develop materials with new time-constants. Differential Scanning Calorimetry (DSC) presented results that identify chemical groups of the samples and also thermal features from pure HPW on its powder form.

**Keywords:** 12-phosphotungstic acid, HPW, PWA, Sol-Gel, Ormosil, photochromic effect

## MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

A tecnologia de preparação de materiais à base de Sílica através do processo Sol-Gel tem despertado grande interesse industrial, dados os caminhos bastante convenientes na fabricação de pós, fios e filmes finos e suas aplicações tais como a produção de sensores, vidros e janelas “*smart*”, até componentes catalíticos ou contrastes biológicos, estimulando estudos e desenvolvimento de diversas pesquisas nesta área. Materiais híbridos de Sílica/Orgânico ou **Silicatos Modificados Organicamente** denominados **ORMOSIL** (*Organically Modified Silicates*) são muito estudados atualmente devido à variedade de alcóxidos de silício funcionalizados com moléculas orgânicas (epóxi, vinil, amina, fenil, etc.) disponíveis, possibilitando a formação de diferentes matrizes de Sílica (Dióxido de Silício) provenientes da reação de hidrólise dos alcóxidos. A matriz híbrida de Sílica/Orgânico apresenta grande interesse científico e tecnológico, pois possibilita que propriedades ópticas (absorção óptica, birrefringência, fotossensibilidade) e mecânicas (dureza, elasticidade) sejam controladas a partir da síntese, pela escolha do alcóxido precursor da matriz híbrida, ou associando-se diferentes alcóxidos na mesma matriz, produzindo materiais multifuncionais que apresentam características da matriz de Sílica/Orgânico aliada aos fenômenos ópticos produzidos pelo dopante.

Este trabalho faz parte do processo que investiga o efeito fotocromico em filmes finos e Xerogéis monolíticos de matriz híbrida de Sílica/Orgânico preparada pelo processo Sol-Gel a partir dos alcóxidos 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e Tetraetoxisilano (TEOS), quando dopada com o heteropoliânion ácido 12-fosfotúngstico (HPW). Discutiremos os efeitos de fotoescurecimento (ativado por exposição à luz UV) seguido do clareamento (clareamento térmico, sem exposição à luz UV) em amostras na forma de filmes finos. Especificamente investigamos as propriedades ópticas através das caracterizações realizadas pós-dopagem: por absorção e transmitância óptica, dependência do efeito fotocromico com a temperatura, efeitos temporais de envelhecimento na matriz híbrida e cálculo da Energia de Ativação de processos químicos envolvidos no efeito. Diferenças em relação à absorção óptica, avaliação de efeitos degradativos e detalhes sobre análises térmicas são discutidas neste trabalho, que tem como interesse levantar informações a respeito da qualidade óptica dos filmes e a investigação dos efeitos induzidos (fotocromismo relacionado ao desgaste da matriz) preparados com diferentes solventes, o etanol absoluto e o tetrahidrofurano, propondo assim variações a respeito das matrizes de alcóxidos e seus materiais dopantes.



## 1. INTRODUÇÃO

Materiais vítreos e cerâmicos são produtos obtidos pelo homem há milhares de anos, em técnicas rústicas como a calcinação e fusão, onde registros de aproximadamente 4000 anos atrás são encontrados. Porém a devida atenção vem sendo dada apenas nas últimas décadas, quando a pesquisa e aplicação industrial na área cresceram e geraram novas vertentes na produção de materiais com inúmeras características, podendo eles ser orgânicos, inorgânicos ou mesmo híbridos, comumente denominados OIHM (*Organic-Inorganic Hybrid Materials*) [1,2]. A ciência de materiais permite explorar características, tais como dureza, flexibilidade e distribuição controlada de poros, fatores relevantes discutidos quando a técnica Sol-Gel é empregada.

Nas últimas duas décadas, o crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais levou à preparação dos Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs). Esses materiais podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de Sílica gerada *in situ* [3], através do processo Sol-Gel [4,5]. Materiais preparados a partir do Tetraetoxisilano (TEOS) e do poli(dimetilsiloxano), o PDMS, enquadram-se nesta classificação [6].

A caracterização de materiais vítreos tem representado parte dos grandes avanços recorrentes nesta área e na fabricação para diversas aplicações desde industriais às domésticas. As propriedades destes materiais híbridos são discutidas a partir da classificação quanto às ligações e estruturas formadas a nível molecular. São elas:

**Classe I:** Materiais cuja rede do híbrido é formada a partir de ligações fracas, como pontes de Hidrogênio, forças de Wan der Waals e ligações iônicas. Geralmente compreendem componentes orgânicos, em forma molecular ou polimérica, embebidos nos poros da matriz inorgânica, podendo ser preparados por diferentes rotas sintéticas, descritas de forma aprofundada por José e colaboradores [7]. Venton e Gudipati [8] demonstram a preparação de materiais da classe I, imobilizando as enzimas urease e invertase numa rede polimérica preparada via processo Sol-Gel.

**Classe II:** Materiais que possuem em sua rede fortes ligações entre a espécie orgânica e inorgânica, sendo estas ligações covalentes ou iônico-covalentes. Conferindo ao componente do híbrido um efeito sinérgico, atribuindo características como dureza, adesão, flexibilidade e resistência ao produto formado. O esquema da interação entre as fases dessa classe pode ser visualizado na Figura 1.1.

**Classe III:** Quando há combinação entre as duas classes citadas acima, aliando as interações entre a rede do híbrido, podendo assim coexistir ligações em pontes de hidrogênio e ligações covalentes ao longo da distribuição molecular, criando possibilidades nas rotas químicas dos OIHM, como a síntese de nano-partículas, revestimentos ou fibras. Biocompostos são ótimos exemplos de OIHM produzidos a partir da biomineralização natural [9]. Ossos, dentes, conchas e algumas folhas e talos de plantas são biocompostos típicos, nos quais uma matriz orgânica polimérica é reforçada por um depósito inorgânico. Como exemplo, Sílica amorfa é precipitada em uma matriz de polissacarídeo da planta do arroz, reforçando suas folhas e talos [10].

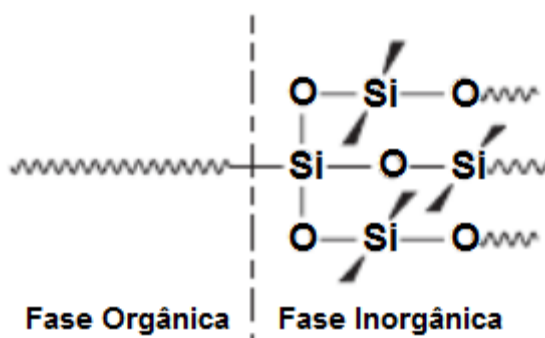


Figura 1.1 – Ligação covalente entre fases em um material híbrido [7]. A sequência encontrada na fase orgânica caracteriza ligações entre átomos C e H e da fase inorgânica relaciona-se a demais ligações entre Si e O

A síntese de materiais híbridos a partir da combinação de diferentes precursores tem apresentado novas rotinas à preparação de materiais, pois permitem gerar desde nano-partículas até filmes, fibras ou sólidos com diversas aplicações científicas e tecnológicas.

Em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas na produção de géis, o processo Sol-Gel permite a obtenção de matrizes vítreas organo-metálicas com variadas dopagens, carregando propriedades ópticas bastante interessantes e vastamente discutidas atualmente, as quais não seriam obtidas pelo processo de fusão convencional anterior. Assim, a dopagem obtém diferentes resultados e aplicações.

Diversos óxidos de metais de transição, quando preparados na forma de filmes finos, apresentam característica opticamente ativa sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética ou calor [11], dando origem aos fenômenos conhecidos, respectivamente, como eletrocromismo [12], fotocromismo [13] e termocromismo [14]. Dentre estes, o óxido de tungstênio [WO<sub>3</sub>] é certamente o material mais estudado por apresentar em todos estes

efeitos as maiores variações na absorbância óptica. Em particular, o efeito fotocromico foi observado neste óxido já em 1969 [15] e, desde então, o estudo deste fenômeno tem sido concentrado em filmes presentes os óxidos de tungstênio e de molibdênio e mais raramente em filmes de outros óxidos, como os de vanádio e titânio.

O heteropoliânion de tungstênio (HPW) é uma molécula da classe dos heteropoliácidos, descrita por uma combinação particular de hidrogênios e oxigênios ligados a metais, como o tungstênio, e não-metais, como o fósforo. O átomo de tungstênio é rodeado por átomos de oxigênio, formando octaedros  $[WO_6]$ . O tungstênio nesta molécula apresenta a interessante característica da facilidade de oxidação e redução por deslocamento de carga, fazendo com que este complexo molecular tenha varias aplicações devido a propriedades aplicadas em óptica, catálise, condutividade, etc.

O interesse em materiais híbridos de Sílica dopados com heteropoliácidos tem sido motivo de pesquisa na área de catálise [16] e de materiais híbridos condutores [13], por possuírem diversas vantagens que os tornam ambiental e economicamente atrativos. Materiais com tais propriedades ópticas (fotocromismo, eletrocromismo ou termocromismo) são de grande interesse científico e tecnológico.

Uma grande variedade de compostos químicos exibem fotocromismo, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos [17]. Apesar disso, o estudo da fotossensibilidade do heteropoliânion de tungstênio (HPW) inserido em matrizes híbridas de Sílica ainda é pouco reportado na literatura [18], neste trabalho damos contribuição sobre preparação e estudo de uma matriz híbrida dopada onde se faz presente o mecanismo de oxi-redução do HPW, formação de um complexo de transferência de cargas e consequente escurecimento do filme.

## 2. PROCESSO SOL-GEL

O processo Sol-Gel é uma técnica largamente empregada na obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos através da transição de um Sol (dispersão coloidal de partículas sólidas em um líquido) para um Gel (aglomerado polimérico viscoso). As técnicas utilizadas possuem grande diversidade na preparação e suas rotas químicas são úteis na dopagem de compostos e corantes.

Um coloide pode ser descrito como a dispersão estável de partículas com diâmetro compreendido entre 1 nm – 1 µm [19]. Em uma estrutura como esta, a força gravitacional pode ser desprezada e a interação molecular se dá a partir de forças de curto-alcance como forças de Van der Waals e forças elétricas presentes nas superfícies das partículas. Misturas homogêneas de partículas da fase dispersa podem ser definidas como aerossol, emulsões, espumas, hidrosols ou dispersões coloidais. A partir do momento que esta dispersão é desestabilizada e a conectividade das partículas é aumentada, o Sol pode se tornar rígido devido ao aumento da sua viscosidade e maior agregação molecular.

Um estado de Gel é considerado a partir do momento em que surge certa aglomeração da fase coloidal e se inicia uma condensação e difusão de *clusters*, isso é visível devido à expulsão de uma estrutura primária da fase líquida, que se encontra o Sol, levando o composto a “gelificar”, adquirindo aspecto seco (*xero*, em grego). Os diversos produtos são então classificados como Xerogéis ou Aerogéis, dependendo do método de secagem utilizado e disposição dos poros, se apresentando em forma de filmes finos depositados, fibras, pós ou monolitos.

Um alcano é uma molécula que contém somente Carbono e Hidrogênio ligados exclusivamente por uma ligação covalente simples, como o metano (CH<sub>4</sub>), o etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e em geral são representados pela fórmula (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>). Um alquil é um ligante formado pela remoção de um Hidrogênio da molécula do alcano, produzindo, por exemplo, o Metil (•CH<sub>3</sub>) ou o Etil (•C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), onde (•) indica que existe um elétron disponível para formar a ligação. Um álcool é uma molécula formada pela adição de um grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>) a uma molécula de um alquil, como no Metanol (CH<sub>3</sub>OH) ou Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Um alcóxido é um ligante formado pela remoção do próton que forma a hidroxila do álcool, como o Metóxido (•OCH<sub>3</sub>), ou o Etóxido (•OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) [20]. O alcóxido metálico é uma molécula formada pela adição de um alcóxido a um metal (M), p. ex: M(OCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ou M(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, onde n é a valência do metal. Comumente, para o processo Sol-Gel, são utilizados alcóxidos precursores, podendo eles ser

orgânicos ou inorgânicos. No presente estudo, foram escolhidos como precursores no processo Sol-Gel para obtenção dos ORMOSILs: o Tetraetoxisilano (TEOS) em mesma proporção molar 1:1 com o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), combinando as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz, conferindo-a interessantes propriedades mecânicas, discutidas no presente trabalho.

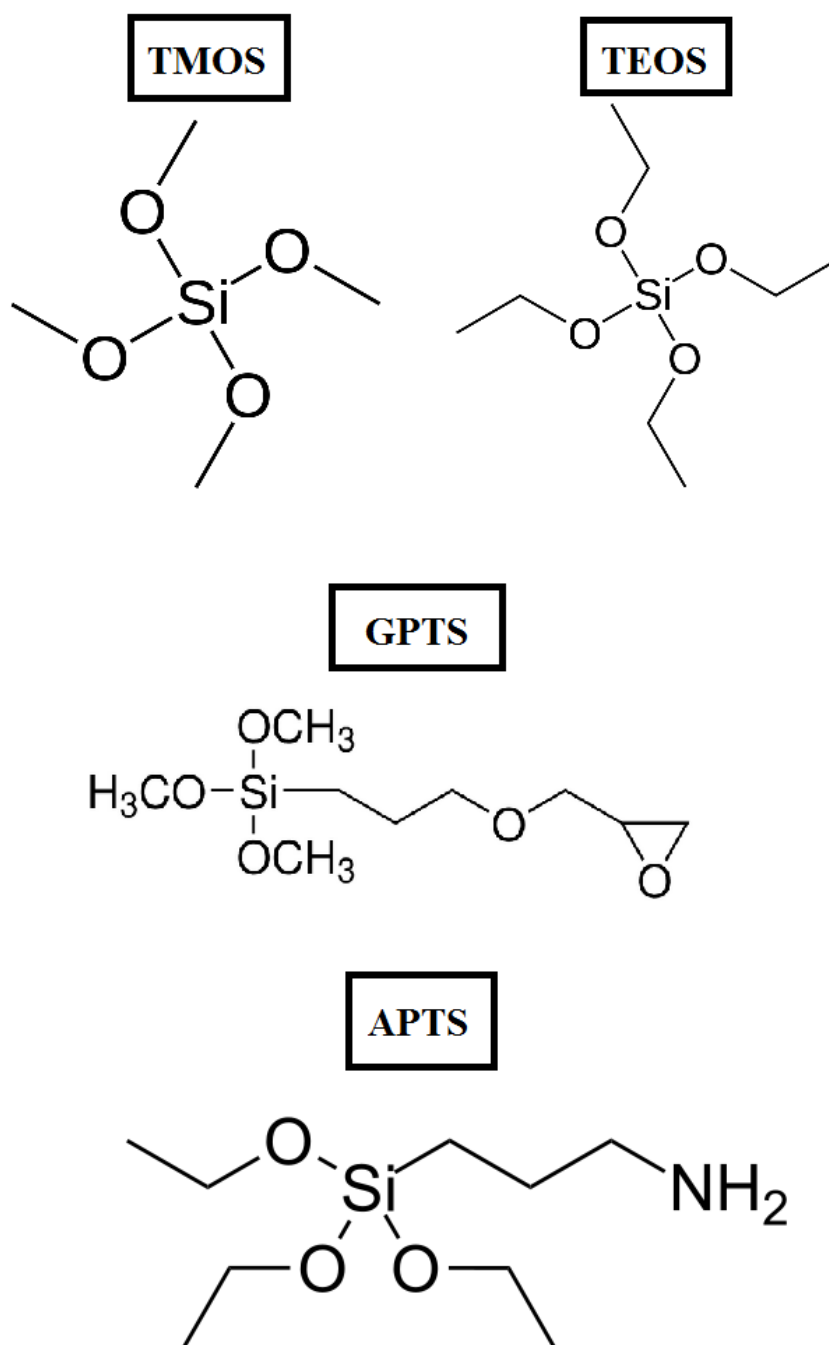


Figura 2.1 – Representação estrutural de precursores utilizados em sínteses de Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs) [21]

## 2.1 Organossilanos

Organossilanos são compostos por ligações entre Carbono e Silício, o que significa serem organicamente atrativos a moléculas baseadas em Carbono, onde o Silício de ligação é tetravalente e tetraédrico [22]. Os Organossilanos são uma classe de compostos químicos, comumente aplicados na indústria como selantes, promotores da adesão entre polímeros orgânicos e substratos metálicos [23]. Têm estrutura química básica:



Onde:

**X** – Grupo Hidrolisável

**Y** – Grupo Organofuncional

**R** – Cadeia Alquílica

Organossilanos com um ou mais átomos de hidrogênios ligados ao Silício têm a habilidade de comportarem-se tanto como agentes ionizantes como redutores de radicais-livres. Alterando os grupos ligados a este Silício modifica-se a característica da ligação Si–H e possibilita ao reagente organossilano se adaptar a um tipo característico de redução [24].

Silanos com grupos do tipo haleto, ou mesmo amina, reagem facilmente com substratos hidroxilados, formando ligações do tipo ponte de hidrogênio, como apresentados os materiais de Classe I, por exemplo, corantes orgânicos ou biomoléculas incorporadas ao gel poroso inorgânico. Em materiais híbridos orgânico-inorgânicos, obtidos da combinação dos organossilanos com um aditivo, via processo Sol-Gel, o Grupo Organofuncional Y representa papel fundamental na conexão entre a parte orgânica e inorgânica do composto. Conseqüentemente, as propriedades dos materiais híbridos não são apenas a soma das contribuições individuais de cada fase, mas sim o papel que suas interfaces apresentam ligadas ser predominante. A natureza desta interface vem sendo usada para distinguir tipos e usos destes híbridos.

Precusores representam a base de toda a química envolvida no processamento de OIHM. A formação de um gel funcionalizado de Sílica acontece devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento destes alcóxidos, que sofrem facilmente a interação com a molécula da água, resultando em uma reação de Hidrólise. Juntamente pode ocorrer a

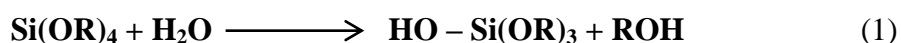
dopagem destes precursores no processo. A discussão desta rota química terá maior atenção adiante.

O processo Sol-Gel conta com uma grande atividade experimental devido aos fatores positivos que acompanham a técnica, como a temperatura de preparação das amostras ser a ambiente, assim como a secagem dos solventes na fase de policondensação. O aumento do interesse na investigação desta técnica surgiu a partir da década de 70, quando a maioria dos metais foi sintetizada em forma de alcóxido. Assim, uma grande variedade de alcóxidos que conferiam vantagens no processamento de materiais com novas composições surgia, sobressaindo processos convencionais. É o caso dos silanos associados a grupos –etil ou –metil, produzidos a partir da hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos, como o Tetrametoxisilano [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  ou TMOS] ou o Tetraetoxisilano [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  ou TEOS]. Tais produtos são indicados para a produção dos monolitos [25].

Deve-se ainda destacar que, no caso de alcóxidos do tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , o tamanho da cadeia (determinada pela natureza do radical R) é de fundamental importância para a cinética do processo de hidrólise do alcóxido, verificando-se que, quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará as propriedades (tamanho de grão e porosidade, por exemplo), do composto formado [20].

## 2.2 A reação de Hidrólise e Policondensação

Alcóxidos metálicos são comumente utilizados na obtenção de ORMOSIL, pois reagem com certa facilidade com a água, sofrendo hidrólise, trocando radicais orgânicos pelos grupos hidroxila presentes na molécula da água. Como relatado anteriormente, fatores como tamanho da cadeia, temperatura, quantidade de água, entre outros podem interferir na reação tornando-a incompleta. A reação de hidrólise para uma molécula de alcóxido é descrita, segundo Brinker [20],



onde: **R** representa o radical (se R é um grupo alquil, então •OR é um grupo alcóxido).

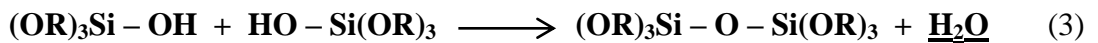
**ROH** representa o álcool formado na hidrólise (Metanol, Etanol, etc.).

a barra (–) é utilizada para representar uma ligação química.

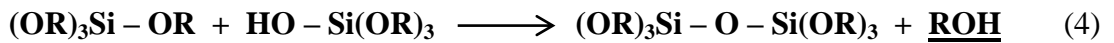
Para uma reação de hidrólise completa, todos os radicais OR do alcóxido são substituídos por OH, segue,



Durante o processo de hidrólise, pode-se ter início simultaneamente a *reação de condensação*, em que duas moléculas parcialmente hidrolisadas se unem, liberando uma molécula de água ou álcool, respectivamente,



ou,



Logo, para a policondensação completa, segue a equação global,



A equação acima (Eq. 5) apresenta o aparecimento de duas fases, sólida e líquida. A formação dos aglomerados de Sílica (Dióxido de Silício) gerados durante a policondensação embebidos em água e álcool, sendo sítios adequados à estruturação em forma de polímeros de cadeias orgânica e inorgânica, como os ORMOSILs. Estas equações indicam que é possível se obter Sílica funcionalizada a partir de siloxanos, quando o radical R é um grupo orgânico, ou silanóis, quando o radical R é o Hidrogênio. Parâmetros iniciais das reações influenciarão em aspectos estruturais e mecânicos do produto final. Um procedimento subsequente (dopagem) irá incorporar compostos a serem investigados, nesta matriz.

Pelo fato dos alcóxidos metálicos serem imiscíveis em água [26], as reações acontecem na presença de um agente homogeneizante, como o etanol absoluto ou acetona, somado a este processo, é adicionado um agente catalisador, que tem a função de diminuir o valor da energia de ativação da reação, como o  $\text{HNO}_3$ , pois o  $\text{pH}$  do meio é outro fator a ser ajustado visando o produto final desejado, sendo que diferentes caminhos na hidrólise podem ser considerados, alterando-se, por exemplo, a relação molar  $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$  na reação, podendo variar de 1 a mais de 50 (p. ex., em meio ácido, se pequena esta proporção, produzirá sóis poliméricos fracamente ramificados) ou a concentração de ácido ou base que pode variar de valores abaixo de 0,01 a 7,0 Molar [27,28], sendo portanto fatores que determinam a porosidade, dispersão molecular e viscosidade.



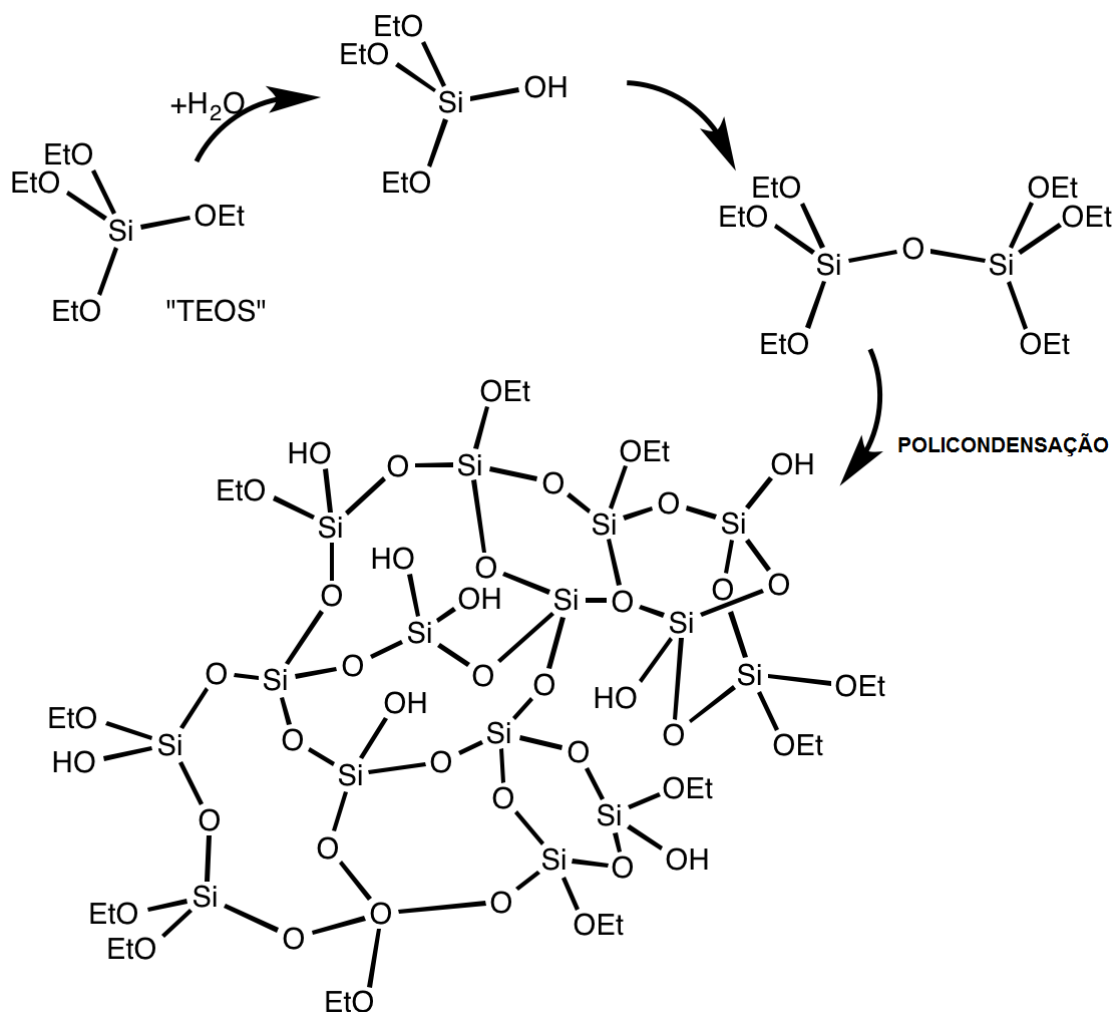


Figura 2.2 – Esquema simplificado da hidrólise e condensação do TEOS e consequente formação das ligações Si-O-Si em uma rede tridimensional. Esquema adaptado [29]

O  $pH$  interpreta um papel de grande importância ao longo das primeiras fases do processo Sol-Gel, pois o intervalo de valores mais ácidos ( $\sim 1,5$ ) promovem mais facilmente reações de hidrólise e limitam a condensação, enquanto ao se elevar este valor ( $\sim 4$  a  $5$ ) promove-se uma condensação mais acelerada e diminui-se a taxa de hidrólise [30,31]. Este é um dos motivos pelo qual o procedimento pode adotar dois estágios: primeiramente a hidrólise é promovida diminuindo o  $pH$  ( $\sim 2$ ), ocorrendo pouca condensação e em seguida o  $pH$  é corrigido para valores maiores ( $\sim 4$  a  $5$ ) aumentando a taxa de condensação e consequentemente promovendo a gelificação [32].

A fase de envelhecimento do Gel compreende ainda reações de hidrólise e policondensação ocorrendo mesmo após a gelificação. Um efeito de contração volumétrica do Gel com a expulsão de parte da fase líquida é observado, também reconhecido como “fase úmida”. Em seguida o gel é levado a uma estufa em temperatura inferior a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  onde a

saída dos solventes é controlada, não podendo ultrapassar a taxa de 0,08 g/h [33]. Portanto, dependendo do tamanho da amostra, esse processo pode durar 30 dias ou mais, o que pode ser considerada uma desvantagem.

Caracterizações estruturais de géis precursores de matrizes híbridas a base de GPTS [34] e TEOS [35] foram estudadas recentemente por espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), mostrando os efeitos do tempo de reação na evolução da policondensação e crescimento molecular. Em todos os casos, as amostras preparadas com materiais híbridos apresentaram vantagens quanto aos efeitos ópticos observados, tanto no controle da nanoporosidade, como no processamento de filmes finos aderentes e com alta resistência mecânica. Dessa forma, podemos considerar os ORMOSILs excelentes formadores de matrizes inertes, de fácil preparação, considerando as baixas temperaturas que ocorrem as reações, exibindo alta resistência mecânica e, talvez o maior motivo de sua potencial aplicação para materiais ópticos, transparência no UV-VIS.



Figura 2.3 – Gel em fase úmida

### 2.3 Gelificação e Secagem

Ao passo que a agregação particular evolui, cadeias poliméricas passam a compor maior parte da solução. Também chamados *clusters*, eles tornam-se bem maiores que monômeros e dímeros, colidindo entre si e a partir destes choques a aglomeração aumenta, tomando também o espaço onde se encontravam moléculas de água, ou seja, ocorre uma expulsão da fase líquida. O ponto de Gel é considerado o momento no qual há maior agregação possível de *clusters*. O tempo decorrido entre a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de gelificação, geralmente representado por  $t_{gel}$  [32] e a velocidade geral do processo Sol-Gel pode ser estimada pelo valor de  $1/t_{gel}$  [36,37], o qual dependerá de fatores

como velocidade da hidrólise, condensação e a difusão dos *clusters*. Outros fatores como a temperatura absoluta da reação (T) e Energia de Ativação ( $\Delta E$ ) da reação são de grande interesse e podem geralmente ser bem representados pela equação de Arrhenius:

$$k = A. \exp \left( -\frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (6)$$

onde  $k = 1/t_{\text{gel}}$ , A é uma constante e R é a constante universal dos gases. Desta forma, uma alta temperatura local aumentaria a taxa de reação.

A Energia de Ativação para a gelificação dos géis de Sílica se situa entre valores na faixa de 40,0 a 98,0 kJ.mol<sup>-1</sup>, dependendo do grupo alcóxido e do catalisador utilizados [20], porém essa energia de ativação não pode ser generalizada para qualquer reação em particular, pois o tempo de gelificação também depende dos fatores acima discutidos.

Durante o envelhecimento em condições saturadas, mesmo após a gelificação, as reações de condensação (Eq. 3 e Eq. 4, pg. 8) continuam ocorrendo num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede, consolidando o gel e causando uma contração na rede. A este efeito e a resultante expulsão de líquido dos poros e interstícios foi dado o nome de sinérise por Scherer e colaboradores [38]. Na Figura 2.3 é possível identificar a contração do gel e conseqüente expulsão da fase líquida, devido à sinérise.

Foi mostrado que a taxa de contração devido à sinérise aumenta quanto maior a concentração de Sílica no Sol [39] e a Temperatura [40]. No entanto, se solventes orgânicos estão presentes, estes podem formar pontes de hidrogênio com os grupos silanol, os quais inibem a condensação e diminuem a sinérise [41].

Aliado ao processo de gelificação, a secagem do produto final é de igual ou maior importância, devido a diversos processos que ocorrem durante esta nova fase e fatores determinantes como a permeabilidade, viscosidade do poro e a pressão do líquido, um encolhimento desta matriz é então observado levando em conta o fluxo existente que carrega o líquido para fora da rede polimérica, que deve ser feito de forma controlada visando evitar a clivagem (quebra) do material. TEOS tem sido um alcóxido largamente utilizado no processo Sol-Gel devido à sua vantagem de facilmente se converter em Dióxido de Silício pelas reações de hidrólise e policondensação a baixas temperaturas, produzindo uma variedade de estruturas, desde partículas monodispersas e redes poliméricas, dependendo das condições envolvidas na hidrólise. Porém, devido a esta facilidade nas reações, uma clivagem involuntária da matriz pode ocorrer mais facilmente, visando diminuir este fato, o precursor GPTS é incorporado visando um aumento na resistência pela interação entre grupos orgânicos

e inorgânicos, devido ao aparecimento de um grupo epóxi terminal [42] tornando a mistura destes precursores uma saída oportuna para materiais livres de quebras e de alta resistência.

Há diversos processos de secagem, sendo possível o desenvolvimento de diferentes produtos, os principais são descritos a seguir, considerando as técnicas adotadas ao longo deste e outros trabalhos para obtenção de um produto final de gel seco, classificados de acordo com uma nomenclatura específica: Xerogel (do grego *xero* = seco) que consiste na secagem por evaporação da fase líquida, Criogel (do grego *crio* = gelo) que extrai os solventes através de sua sublimação, após congelados, o Aerogel (do grego *aero* = ar) consiste na extração supercrítica da fase líquida ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel e também na forma de particulado (pó), através da precipitação e evaporação controlada dos solventes.

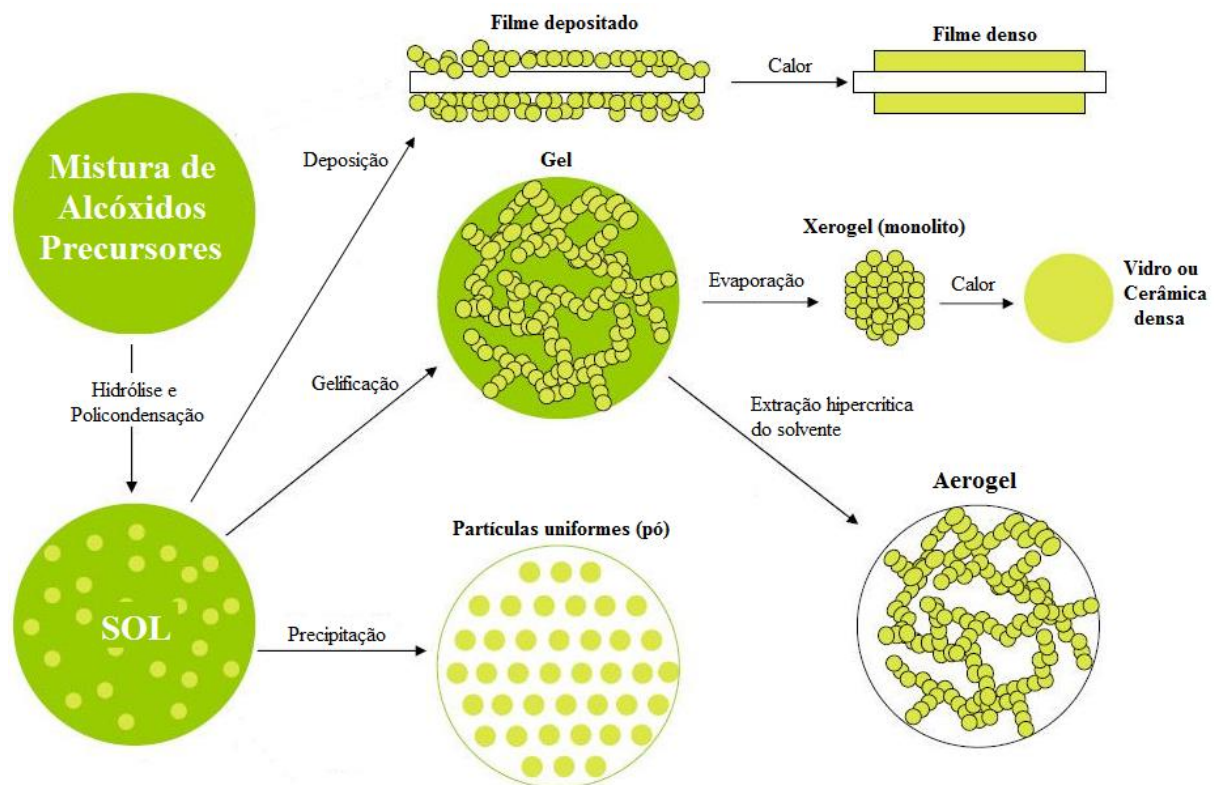


Figura 2.4 – Diagrama ilustrando diferentes estágios para obtenção de géis, a partir de uma matriz de alcóxidos, preparados pelo processo Sol-Gel. Diagrama adaptado [29]

## 2.4 Técnicas e preparações de amostras pelo processo Sol-Gel

O método de secagem para obtenção de géis secos consiste no controle da evaporação dos solventes a partir do momento em que a rede polimérica encontra-se em um alto nível de agregação, priorizando um efeito menor de trincas a partir da contração e do stress causado pelas tensões capilares associadas à interface gás-líquido. Fraturas podem ocorrer se a tensão de stress for maior que a força tênsil do material [10].

De acordo com a fórmula de Laplace para a tensão em um capilar de raio  $r$  e um líquido com ângulo de contato  $\theta$ , a pressão capilar será:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (7)$$

onde  $\gamma$  é a energia de superfície específica da interface líquido-ar, proporcional à variação de pressão. Todas as considerações feitas nestes parâmetros que tendem a minimizar o gradiente de pressão capilar e aumentar a força mecânica da rede aumentam a probabilidade de uma formação monolítica [10].

Esta formação dos Xerogéis ocorre com a retirada da fase líquida por evaporação convencional em estufas com temperaturas inferiores a 300 °C. Para obtenção de Xerogéis, três estágios são relacionados à evaporação da fase líquida. O primeiro estágio consiste na evaporação superficial, externa ao corpo, quando ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do gel [43]. O segundo estágio é controlado pelo fluxo de líquido através dos pequenos poros e camadas de líquido sobre a superfície de poros, resultando em variações pequenas no peso e no volume do gel. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros frequentemente geram trincas nos géis. Assim, somente com taxas de aquecimento muito pequenas é que se pode manter e controlar a formação de monolitos de Xerogéis, quando este for o produto desejado. O terceiro estágio se inicia quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo o processo controlado por evaporação dentro dos poros e difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final [44].

O encolhimento termina quando um *ponto crítico* é atingido, o que pode ser definido em termos da fração de volume da fase sólida,  $\rho_c$  ou da porosidade ( $1 - \rho_c$ ). Considerando que encolhimento após o ponto crítico é desprezível, a densidade relativa do gel seco,  $\rho_0$ , é aproximadamente igual a  $\rho_c$  [20].

### 2.4.1 A técnica de *Dip Coating* para filmes finos

Uma técnica de grande sucesso na obtenção de filmes finos e potencialmente utilizada na indústria consiste em uma imersão e emersão controlada de forma a se produzir uma película aderida a um substrato, comumente o vidro, ou Silício no caso da indústria eletrônica. Dentre as vantagens da técnica estão: a uniformidade do resultado, economia de reagentes e velocidade na produção. Em laboratório, esta técnica é conhecida como *dip coating* (revestimento por mergulho) e consiste na deposição por imersão/emersão de lâminas de vidro de laboratório, comumente, em uma solução da qual nos interessa investigar o comportamento óptico, a força gravitacional age no processo interferindo na espessura do filme. As reações de condensação continuam acontecendo junto à evaporação do solvente, densificando-o e resultando em uma deposição em forma de película, da qual damos o nome de filmes finos, devido à fina espessura de uma película depositada, suficiente para estudarmos sua absorção espectral.

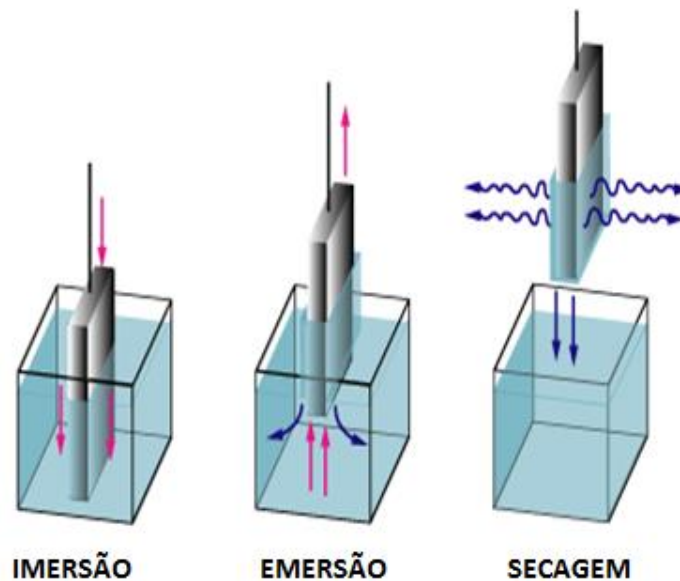


Figura 2.5 – Ilustração do processo de “*dip-coating*” para deposição de filmes em substrato, indicando (da esq. para dir.) os três estágios: Imersão, Emersão e Secagem por evaporação dos solventes. Esquema adaptado [45]

Estudos sobre a mecânica dos fluidos mostram que a espessura do revestimento é principalmente definida pela velocidade de imersão/emersão, pelo conteúdo sólido e pela viscosidade do líquido. Caso a velocidade de imersão/emersão escolhida mantenha o sistema em um regime Newtoniano (isto significa que o stress viscoso causado pela ação gravitacional

no líquido é proporcional à taxa de deformação em todos os pontos), a espessura  $h$  pode ser calculada pela relação Landau-Levich:

$$h = 0,94 \frac{(\eta \cdot U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (8)$$

onde,  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $U_0$  é a velocidade que o substrato é puxado,  $\gamma_{LV}$  a tensão superficial entre líquido e vapor e  $\rho$  a densidade [46].

Cálculos de  $h$  apresentados por James e Strawbridge [47], levando em conta um sol preparado em meio ácido, ajustam-se à espessura obtida experimentalmente. Escolhendo-se uma viscosidade apropriada, a espessura da camada pode variar entre 20 nm até 50  $\mu\text{m}$  [46].

#### 2.4.2 Monolitos de Xerogel

Levando em conta a densificação ocorrida devido à evaporação dos solventes no estágio final da produção de géis, álcool e água passam a ser considerados desnecessários e um Gel monolítico, derivado de um Sol de alcóxidos, começa a ser formado, visto a discussão da formação de uma rede tridimensional de ligações Si-O-Si ao longo do Gel. Se permitida uma evaporação dos solventes para o meio externo, a uma taxa considerável suficiente para manter a estrutura rígida, é possível moldar uma peça sólida, em um béquer, por exemplo, sem o uso de um substrato, formando o chamado monolito.

Segundo Klein [48], a proporção entre TEOS, álcool, água para promover a formação de monolitos é, respectivamente 1:3,8:16 e como agente catalisador, o  $\text{HNO}_3$ . Água em excesso pode ser introduzida para se garantir uma hidrólise completa.

### 3. FOTOCROMISMO

A transformação reversível entre uma espécie química induzida por absorção de radiação eletromagnética em ambos os sentidos, alterando seu espectro de absorção de uma forma A para a forma B é descrito como fotocromismo. Pode ser compreendido a partir da Figura 3.1. A forma termodinamicamente estável A é transformada por irradiação até a forma B. A reação reversa pode ocorrer termicamente ou fotoquimicamente [49].

Sendo encontrado em diversos compostos inorgânicos e organo-metálicos, os cromóforos estão presentes na forma de óxidos metálicos, sulfetos alcalino-terrosos, titanatos, haletos metálicos e compostos com metais de transição (POMs), o fotocromismo está intimamente ligado ao comportamento eletrônico entre o corante e a matriz do organossilano na qual este foi dissolvido. Dentre os processos mais comuns envolvidos no fotocromismo estão a isomerização *cis-trans*, transferência intramolecular de hidrogênio, transferência intramolecular de grupos, processos de dissociação e transferências eletrônicas (processo de oxi-redução) [50].

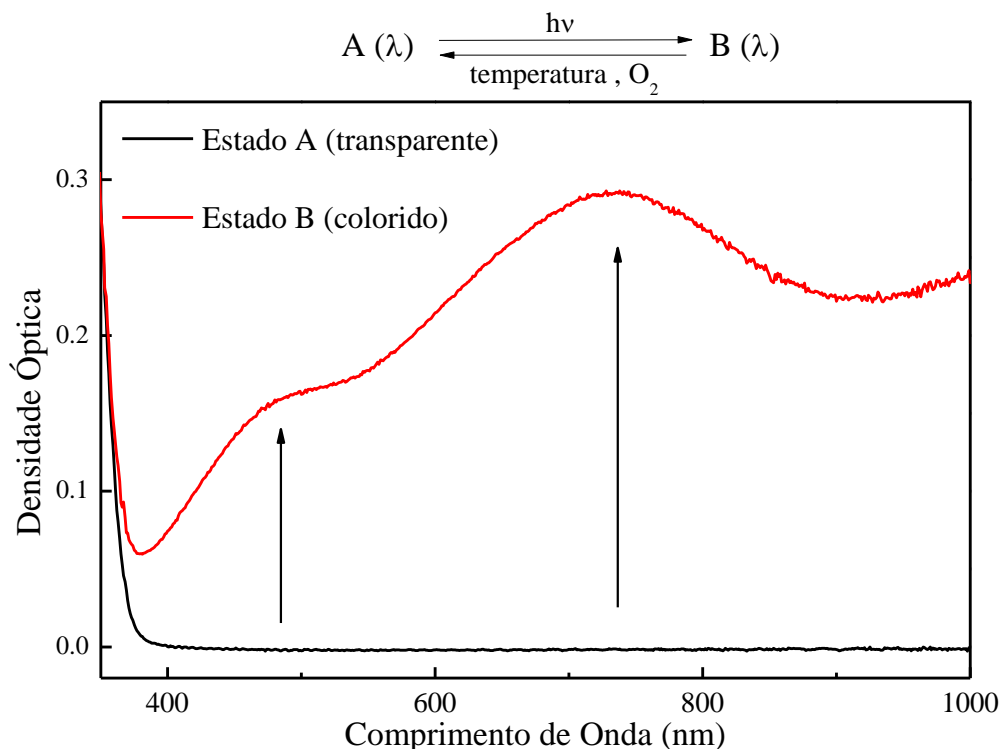


Figura 3.1 – Espectros de absorção óptica de uma espécie: (A) forma transparente no visível e (B) forma colorida após foto-ativação ( $h\nu$ ).



A foto-ativação mais comum ocorre na região do ultravioleta entre 200-380 nm e em um processo reversível, o retorno ao estado inicial acontece na presença de O<sub>2</sub>, no escuro e pode ser acelerado termicamente, daí o nome clareamento térmico. Por estes motivos, compostos inorgânicos fotocromicos (principalmente sais de prata), foram inicialmente testados e aplicados em filtros de câmeras e lentes para óculos solares visando este comportamento fotocromico reversível, porém recentemente, lentes fotocromicas orgânicas vêm avançando no mercado mundial [49]. Apesar da baixa durabilidade, compensada pela extrema leveza destes produtos, compostos orgânicos vêm sendo estudados para fins semelhantes, visando comportamentos ou parâmetros diferenciados.

A diferença dos valores de energia entre os orbitais de ligação molecular, não ligação e anti-ligação variam entre 165-1200 kJ.mol<sup>-1</sup>. Esta energia corresponde à radiação eletromagnética desde a região do UV, entre 100-380 nm, até a região visível, entre 380-750 nm do espectro eletromagnético. Sendo possível identificar primeiramente, tipos de ligação existentes no material estudado, analisando os parâmetros de absorção nos distintos comprimentos de onda. Na espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR, a amostra é irradiada em um espectro amplo de radiação, em valores discretos para comprimentos de onda que geralmente variam de 200 nm a 1000 nm, quando uma transição eletrônica coincide com a emitida pelo equipamento, haverá absorção de luz e onde não há transição, luz é transmitida e então detectada, gerando um espectro com as correspondentes regiões onde houve absorção óptica.

### 3.1 Heteropoliânions do tipo Keggin

Estruturas do tipo heteropoliânions foram preparadas em 1826 por Berzelius [51], no caso o fosfomolibdato [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, o qual possuía a característica de conseguir receber uma grande quantidade de elétrons sem perda da estrutura, o que encaminhou ao surgimento de novas estruturas alterando-se o metal ligante, sendo um de transição (como V, Nb, W, Mo) em um estado de alta oxidação. Estas estruturas podem formar *clusters* de ânions do tipo metal-oxigênio, comumente chamados de poli-oxometalatos (POMs) [52].

A maior característica dos POMs é sua aceitação de elétrons e ocorrência da redução para valências-mistas de espécies coloridas sem uma mudança substancial em sua estrutura. Suas propriedades redox, aliadas à estabilidade estrutural e solubilidade alta por meios aquosos ou não-aquosos, o fazem úteis para dispositivos fotocromicos e eletrocromicos [13].

Porém estes materiais apresentam certas dificuldades em sua manipulação, o que limita suas aplicações mais práticas [53].

Há pesquisas desenvolvidas pelo grupo do Laboratório de Novos Materiais da Unesp Rio Claro a respeito do comportamento óptico do composto trióxido de molibdênio [ $\text{MoO}_3$ ], onde análises foram realizadas a respeito do tempo referente ao efeito fotocromico de filmes finos dopados com este composto, preparados pelo processo Sol-Gel, o que motivou a avaliação deste novo composto (HPW) com interesse no desenvolvimento de um material bastante útil. Em geral, as ligações em forma de óxidos de molibdênio ou tungstênio geram semelhanças nos efeitos cromáticos em diversas espécies discutidas na literatura [12,52,54], devido à distribuição eletrônica parecida, os octaedros [ $\text{WO}_6$  e  $\text{MoO}_6$ ] encontrados nas estruturas dos heteropoliânions e os tetraedros [ $\text{WO}_3$  e  $\text{MoO}_3$ ] encontrados na forma de trióxidos, respectivamente, apresentam rápidas trocas eletrônicas destas estruturas entre o oxigênio e o metal ligante, com o processo de oxi-redução estimulado geralmente por fótons com frequências da região ultravioleta.

O ácido 12-fosfotúngstico ( $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  ou HPW) foi descoberto após análises em difração de raios-X por J. F. Keggin, que acabou carregando seu nome aos heteropoliânions que possuem estruturas semelhantes. A grande característica a ser discutida apresenta-se no fator oxi-redução deste heteropoliânion. Sua estrutura molecular permite uma efetiva troca de elétrons e a consequente formação de um complexo de transferência de cargas LMCT (*ligand to metal charge transfer*) entre os oxigênios ligantes e o metal [13]. O processo de redução eletrônica do complexo acontece devido à excitação fotônica, levando à transferência ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ ). Relatos na bibliografia [13] detalham a interação dos elétrons do nitrogênio do grupo amino (presente da matriz dos alcóxidos utilizados) como mantenedores da formação do LMCT, devido à vacância formada no átomo de oxigênio. Entretanto, há divergência quanto à matriz de alcóxidos utilizada neste trabalho, que utiliza GPTS na matriz em vez de radicais nitrogenados [13,55] sendo este um fator de grande importância, discutido mais adiante.

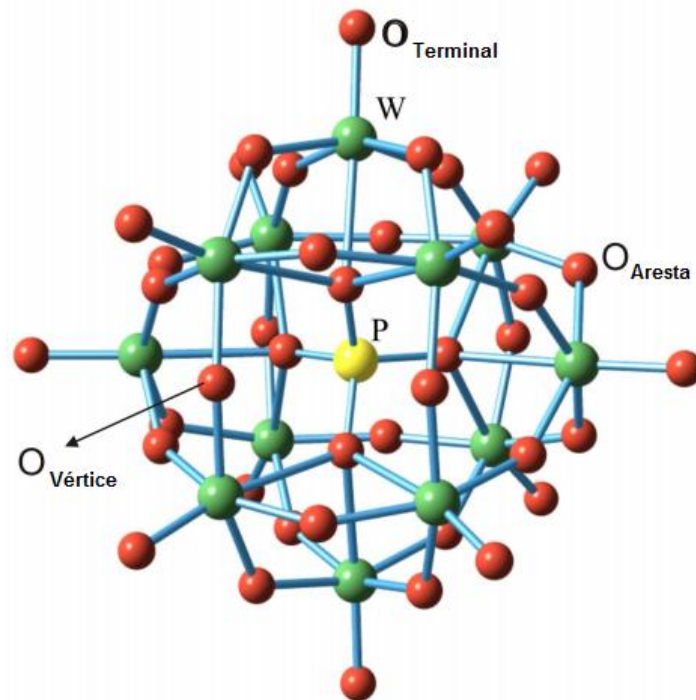


Figura 3.2 – Estrutura do heteropoliânion  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . [56]

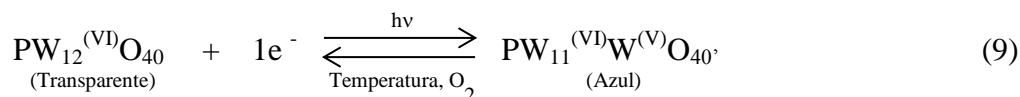
De acordo com resultados de difração de raios-x e nêutrons em diferentes compostos cristalinos contendo o heteropoliânion HPW, há três tipos de oxigênio que podem formar ligações com W (ver Figura 3.2) [57,58]:

- $O_{\text{Terminal}}$ , são os átomos de oxigênio mais externos do poliânion, que estão ligados a um átomo de tungstênio.
- $O_{\text{Vértice}}$ , fazendo pontes do tipo W-O-W, sendo que os dois W fazem ligação com diferentes oxigênios do tetraedro central  $PO_4$ .
- $O_{\text{Aresta}}$ , fazendo pontes do tipo W-O-W, sendo que os dois átomos de W compartilham o mesmo oxigênio do tetraedro central  $PO_4$ .

As distâncias P-O correspondentes a estes sítios foram determinadas por difração de raios-x e nêutrons em cristais de  $HPW \cdot 6H_2O$  e têm valores  $P-O_{\text{Aresta}}=3,97\text{Å}$ ,  $P-O_{\text{Vértice}}=3,42\text{Å}$  e  $P-O_{\text{Terminal}}=5,30\text{Å}$  [57,58].

### 3.2 O mecanismo fotocromico

O mecanismo fotocromico dos heteropoliânions de tungstênio está relacionado à redução eletrônica do W presente nos octaedros  $[WO_6]$  da estrutura molecular do ácido. A reação acontece reversivelmente envolvendo um elétron e pode ser representado por uma simples reação de redução do  $W^{(VI)}$  [59]:



onde um átomo de tungstênio muda seu estado de oxidação de 6+ para 5+ sob efeito da irradiação ultravioleta ( $\lambda \sim 370 - 400$  nm), fator que torna o filme azulado. O processo ocorre em dois estágios que envolvem além dos átomos W e O do ácido, mas também tem grande interação com a matriz orgânica ou híbrida, uma vez que possui ligações que possibilitam a troca eletrônica com a rede e promoção do processo fotocromico.

Em um ambiente escuro (ou na falta de luz com frequência correta para ativação) e na presença de grande quantidade de  $O_2$ , a reação tem sentido inverso, voltando à espécie de um filme transparente. Estudos apontam maior reversibilidade do efeito de clareamento quando a presença de oxigênio aumenta [60], indicando que esta oxidação é promovida pela presença destas moléculas no ambiente.

Todo o processo de fotocromismo reversível está relacionado à redução e subsequente oxidação da espécie  $[WO_6]$ . A redução eletrônica ocorrente no LMCT apresenta-se no octaedro formado entre o átomo de W cercado por seis átomos de oxigênio, dois destes fazem uma dupla ligação ao W enquanto os outros quatro apenas uma. Devido à fotoexcitação, elétrons passam do nível de mais baixa energia, do orbital  $2p$  do oxigênio, para níveis mais elevados, que são principalmente os níveis  $d$  do metal [13].

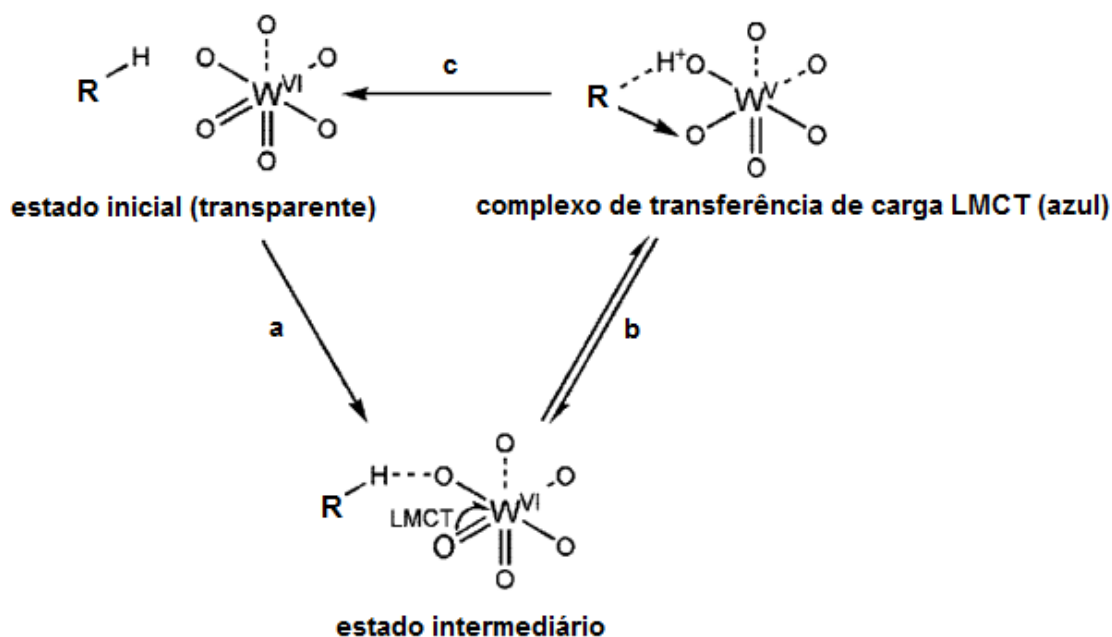


Figura 3.3 – Esquema da formação do complexo LMCT com retorno ao estado inicial do octaedro  $[WO_6]$  com a) irradiação UV, b) estado instável dependente da intensidade de radiação UV e c) relaxação, no escuro e na presença de  $O_2$ . Modelo adaptado [55].

Na figura acima encontra-se um esquema do mecanismo fotocromico, representado pela ligação entre o octaedro  $[WO_6]$  e uma matriz orgânica, como o APTS, que contém radicais como amônia ( $NH_3$ ) ou o GTPS, usado em nosso trabalho, que possui radicais oxigenados. O esquema acima propõe que a foto-excitação causada pela irradiação ultravioleta decompõe ligações entre W-O e R-H e um elétron do átomo de oxigênio interage com um próton ( $H^+$ ) cedido pelo radical (por exemplo, o grupo orgânico associado ao GTPS), enquanto um elétron do átomo de oxigênio vizinho é transferido para o átomo metálico (redução). A vacância formada no átomo de oxigênio interage com elétrons não-ligantes do átomo do radical, formando um complexo de transferência de cargas LMCT resultando na separação de elétrons e buracos produzidos pela transição  $O \rightarrow M$  na vacância do octaedro e assim, levando a um estado colorido e mais estável [13]. No caso, a ponte de hidrogênio formada e a transferência de prótons da matriz são cruciais para o processo fotocromico [61].

O processo de clareamento (oxidação do tungstênio) que ocorre na presença de moléculas de oxigênio é causado pela reação inversa, iniciada pela transferência de um elétron do átomo  $W^{(V)}$  para a molécula de  $O$ , estando diretamente ligado à falta de irradiação ultravioleta.

### 3.3 Saturação do efeito fotocromico

A irradiação por luz ultravioleta é determinante para o escurecimento dos filmes e monolitos dopados com heteropoliânions. Esta atividade no processo de oxi-redução é indicada por uma “taxa de escurecimento”, variável ao tempo de exposição. Com a constante exposição UV, o filme fino dopado com HPW tende a atingir um ponto de igualdade entre taxas de redução e oxidação no sítio presente o octaedro  $[WO_6]$ . Observa-se, então a saturação deste efeito no material, que adota uma coloração azul escuro e se estabiliza, ainda sob a ação da luz UV, constatado em varreduras ópticas. Consideramos este um ponto de máxima absorção de uma amostra, sendo variável a dose necessária aplicada.

Em um segundo instante, a luz ultravioleta é removida do sistema, não fornecendo mais energia radiativa, interrompendo o processo de escurecimento das amostras. A partir deste momento inicia-se o clareamento, ocorrido devido ao processo inverso, de relaxação energética dos elétrons e consequente retorno (oxidação) ao estado inicial, transparente. Ao longo de diversas análises, constatamos um processo de escurecimento com efeito exponencial da absorção luminosa, um fator de grande interesse para a determinação das constantes temporais e caracterização das amostras.

### 3.4 Clareamento térmico

Como parte do efeito fotocromico, o clareamento do filme se dá em condições ambientes, no escuro e na presença de  $O_2$ . O oxigênio em contato com a matriz apresenta-se como um fator de grande importância para a ocorrência do processo de clareamento, segundo a Figura 3.3, este período corresponde ao retorno (letra c) às propriedades iniciais do complexo  $[WO_6]$ .

O tempo de meia-vida ( $T_{1/2}$ ) é definido [49] como o tempo necessário para o processo de clareamento atingir metade da absorbância da amostra em sua forma colorida em um ciclo fotocromico. Já a constante de tempo ( $\tau$ ) para o clareamento é indicada pelo valor de aproximadamente 63% do valor desta absorbância, assim como para o fotoescurecimento.

O comportamento fotocromico destes materiais pode ser influenciado por receber estímulos externos, por exemplo, a promoção de um maior efeito de relaxação (taxa de oxidação) ao passo que a temperatura, que a amostra se encontra, é aumentada. Em uma relação com a equação de Arrhenius (Eq. 6, pg. 11), é possível determinar a energia envolvida neste processo.

O Fotocromismo é um processo não destrutivo, porém reações no material podem ocorrer paralelamente. A perda de *performance* ao longo do tempo é descrita pelo termo “fadiga” [49]. Geralmente, o maior causa dos danos à substância fotocromica (cromóforo) é a oxidação [62], embora relatos na bibliografia apresentem materiais que suportam a ordem de  $10^4$  a  $10^5$  ciclos fotocromicos sem perda de forma [63].

A temperatura é também um fator que determina danos à estrutura da matriz de Sílica/Orgânico visto a destruição de algumas ligações (como a ligação epóxi, presente no alcóxido GPTS) ao longo de um aquecimento próximo a 100 °C, inutilizando o filme.

### 3.5 Constante de tempo no fotocromismo

A saturação em um material fotocromico, ao ser irradiado com luz ultravioleta, indica que um material atingiu um patamar nos valores de absorção óptica, absorvendo fótons com energia suficiente para o escurecimento (no caso do HPW), com comprimentos de onda nas regiões 484 nm e 741 nm. Ao realizar a análise sobre o espectro, fixa-se em uma “linha” da banda emergente um “feixe de prova”, que demonstrará o perfil de absorção em um comprimento de onda específico, no caso o feixe possuía  $\lambda = 780$  nm. O material passará a absorver cada vez mais fótons deste feixe, conforme seu progresso no escurecimento, demonstrando seu perfil de absorção conforme a irradiação por ultravioleta ocorre. Ao passo que este material escurece é possível traçar mais detalhadamente a relação ‘Transmissão de luz em 780 nm’ *versus* o ‘tempo de escurecimento’ e ‘Transmissão de luz em 780 nm’ *versus* o ‘tempo de clareamento’.

Para um gráfico que demonstre um comportamento exponencial, poderá ser calculada a *constante de tempo* do efeito para as duas etapas do processo individualmente, do fotoescurecimento e do clareamento. Esta constante é determinada a partir do comportamento exponencial dos valores da Transmitância, conforme a mudança na coloração (escurecimento ou clareamento) ocorre. Para sistemas onde o processo ajuste exponencialmente do tipo:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (10)$$

onde  $\tau$  é a constante de tempo e  $I$  é a irradiância do feixe de prova com comprimento de onda fixo, indica que quando  $t = \tau$ , o passo do escurecimento progrediu em 1/e do valor inicial  $I_0 = I(t = 0s)$ , aproximadamente 63%.

### 3.6 Radiação UV

O espectro visível é uma faixa (parte) do Espectro de Radiação Eletromagnética que o olho humano identifica. Situa-se na faixa entre 380 nm a 750 nm dos comprimentos de onda possivelmente detectados. A variação em sua frequência determina a cor percebida pelo olho e interpretada no cérebro. Ao se analisar, portanto, uma onda eletromagnética visível, viajando em um meio como o ar ou vácuo, obtém-se a relação  $c = \lambda \cdot v$ , onde  $c$  é a velocidade da luz, constante no vácuo e de valor igual a  $3,0 \times 10^8$  m/s,  $\lambda$  é o comprimento desta onda e  $v$  sua frequência.

Todas as possíveis frequências eletromagnéticas estão dispostas em forma de um *range* (faixa) espectral. Podem ter sua abrangência nos comprimentos de onda desde picômetros ( $10^{-12}$  m, raios gama) a metros ( $10^1$  m, ondas de rádio penetrantes na atmosfera).

Os limiares (bordas) do espectro visível compõem os espectros conhecidos como Ultravioleta (faixa de 10 nm – 380 nm) e Infravermelho (faixa de 750 nm – 1  $\mu$ m), não percebidos pelo olho humano.

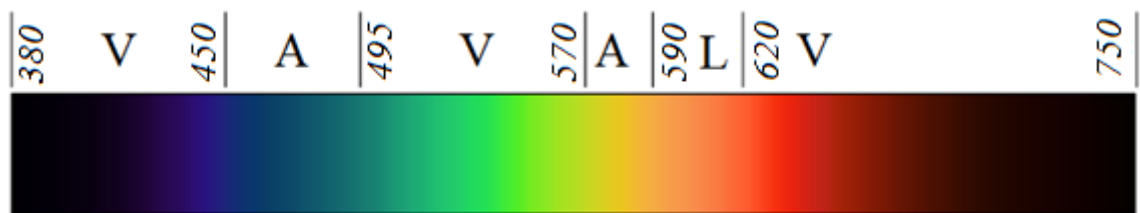


Figura 3.4 – Espectro Eletromagnético Visível, valores de  $\lambda$  em nanômetros

O Infravermelho é subdividido em cinco regiões, sendo a primeira chamada NIR (*Near-Infrared* ou Infravermelho próximo), tem seu comprimento variando de 750 nm a 1400 nm, ou energia de 1,7 eV a 0,9 eV, respectivamente. Luz Ultravioleta é a radiação eletromagnética com comprimentos de onda menores que os da luz visível, também subdividida, em seis regiões, variando de 10 nm a 380 nm, ou energia de 124 eV a 3 eV, respectivamente. As mais próximas são as faixas UVA (380 nm a 315 nm) e UVB (315 nm a 280 nm) enquanto as energias mais altas do espectro ultravioleta e consideradas ionizantes são UVC (280 nm a 10 nm) e são o tipo de radiação bloqueada pelo Ozônio e  $O_2$  presente na atmosfera, não atingindo o solo e não se tornando prejudicial à saúde. Tem este nome devido ao seu espectro consistir de ondas de frequência mais alta que a máxima identificada pelo olho humano, a da luz Violeta, porém alguns insetos e pássaros são sensíveis a esta faixa de cor.



Diversos estudos apontam os danos relacionados à exposição excessiva de radiação UV [64,65,66], levando a casos mais comprometedores de patologias da pele, desde queimaduras até mesmo câncer, além da oftalmológica, como o desenvolvimento da catarata ou mesmo a perfuração da córnea.

A forma de quantificar as medidas da luz (radiações eletromagnéticas detectáveis pelo olho humano) se nomeia *fotometria*. A fotometria se restringe em um intervalo de comprimentos de ondas de 380 à 780 nm e pode, justamente, ser considerado como sendo a radiometria ponderada pela resposta espectral do olho humano. Contudo, a fotometria se divide em *fotometria visual* e *fotometria física*. A fotometria visual usa o próprio olho como detector, fazendo-se do uso da média de muitos observadores. A fotometria física, por sua vez, faz o uso de detectores de radiação para “copiar” o olho humano.

As medidas radiométricas são realizadas mediante o uso de materiais e equipamentos adequados como, por exemplo, os termopares, bolômetros, fotodiodos, tintas e emulsões fotossensíveis, fotomultiplicadores e dispositivos eletronicamente ativos (CCD).

Irradiância é um termo comumente usado na fotobiologia e relaciona-se ao objeto-alvo da radiação (p. ex.: moléculas em uma amostra líquida). O tempo integral no qual ocorre a irradiância é chamado de dose de exposição [67]. Podendo ser definida como:

$$Dose \left( J/m^2 \right) = Tempo \ de \ Exposição \ (s) \cdot Irradiância \ (W/m^2) \quad (11)$$

onde,

$$Irradiância \ (W/m^2) = Potência \ da \ lâmpada \ (W) / Área \ irradiada \ (m^2) \quad (12)$$



Figura 3.5 – Exemplo de lâmpada comercial com emissão de radiação ultravioleta (aproximadamente 370 nm)

Neste trabalho, a dose foi calculada a partir de condições estabelecidas com interesse em padronizar o bombeio em cada medida. Sendo a distância entre lâmpada-amostra, tempo de exposição e emissão UV mantidas constantes em todos os procedimentos experimentais visando uma comparação das diferentes respostas fotocrômicas entre amostras. Assim, com o uso de uma lâmpada comercial emissora de UV (luz negra), a Irradiância foi fixada em  $2,0 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Sendo assim, a dose-padrão escolhida foi de  $7,2 \text{ J.cm}^{-2}$ , que corresponde à exposição por UV com duração de 60 minutos a uma distância de 2,0 cm da amostra. O espectro de emissão da lâmpada utilizada encontra-se na Figura 3.6.

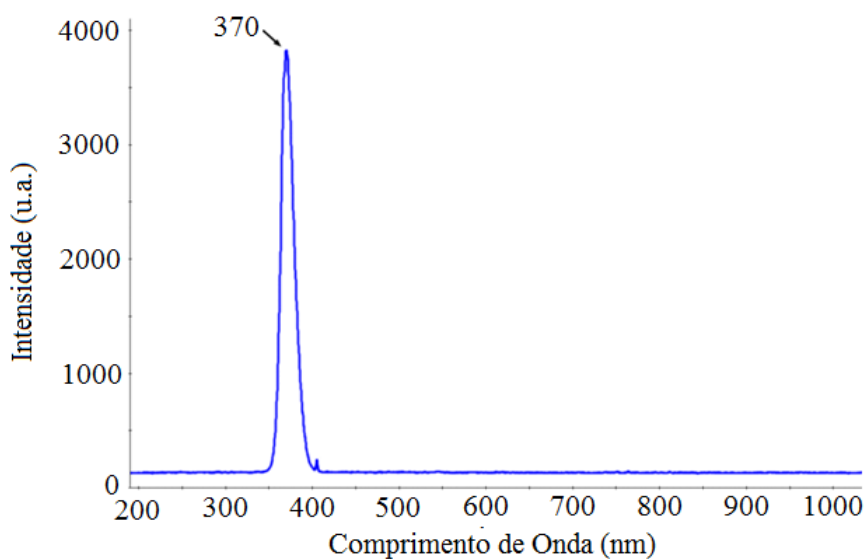


Figura 3.6 – Espectro UV-VIS-NIR que apresenta pico de emissão em aproximadamente 370 nm para a lâmpada comercial utilizada. Referência adaptada [68]

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais Utilizados

- 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano 98%, GPTS,  $\rho = 236,34$  g/mol (Sigma-Aldrich);
- Tetraetoxisilano 98%, TEOS,  $\rho = 208,33$  g/mol (Sigma-Aldrich);
- Ácido 12-fosfotúngstico hidratado, HPW (Sigma-Aldrich);
- Etanol Absoluto (P.A.) 99,9%, EtOH (Panreac),  $\rho = 46,06$  g/mol;
- Tetrahidrofurano 99%, THF (Sigma-Aldrich);
- Ácido Nítrico, HNO<sub>3</sub> 63%,  $\rho = 63$  g/mol;
- Hidróxido de Sódio 97%, NaOH (Synth).

### 4.2 Preparação das amostras

#### 4.2.1 Matriz de alcóxidos GPTS-TEOS (1:1)

A matriz de alcóxidos foi preparada a partir dos reagentes em uma razão molar GPTS:TEOS:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:EtOH (1:1:7:0,1:3), visando uma hidrólise completa. Seguindo o caminho:

- I Mistura de 30 mL de GPTS e 30,5 mL de TEOS em um balão volumétrico;
- II Adição de 47,0 mL de Etanol P.A.;
- III Refluxo por 30 minutos a 80 °C visando a homogeneização;
- IV Retorno à temperatura ambiente;
- V Adição de uma mistura (17,0 mL de H<sub>2</sub>O com 0,7 mL de HNO<sub>3</sub> 63%) lentamente;
- VI Refluxo por 4 horas a 80 °C, quando se dará a hidrólise, sendo esta temperatura um valor crítico para o processo.

#### 4.2.2 Dopagem da matriz GPTS:TEOS

O processo de dopagem de uma matriz híbrida orgânico-inorgânica pode aparecer sob vários modelos, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, podendo o composto ser incorporado por procedimentos simples como a dissolução em água, etanol ou outro solvente. A estrutura porosa destes materiais oferecem espaços vagos para componentes fotocrômicos [69]. O composto tende a ser “imobilizado” ao

longo da matriz, podendo realizar ligações à cadeia polimérica, tomando lugar de átomos fracamente ligados, realizando ligações de natureza física ou química. A forma da ligação com a matriz ainda não pode ser discutida ao longo deste trabalho, embora este não seja o objetivo, mas sim o estudo das propriedades que o cromóforo introduziu ao material desenvolvido.

O componente cromóforo ácido 12-fosfotúngstico foi incorporado à matriz GPTS:TEOS da seguinte forma:

- I Dissolução de 2,00 g de HPW em um dos tipos de solventes (EtOH ou THF) na concentração de 0,50 g/mL para HPW:EtOH ou HPW:THF;
- II Adição da solução (HPW+Solvente) em 10,0 mL de GPTS:TEOS;
- III Mistura por agitação magnética por 30 minutos.

#### 4.2.3 Deposição em formato de filme fino

Lâminas de vidro (Precision) utilizadas como substrato, foram higienizadas e em seguida imersas em meio básico (solução 2,0 Molar de NaOH) seguido de limpeza em banho ultrassônico por 15 minutos, em seguida, imersão em água deionizada e nova limpeza em banho ultrassônico por 15 minutos, finalizando com imersão em água quente (acima de 80 °C) e secagem em estufa a 80 °C por 5 minutos.

Utilizou-se o método de *dip-coating* para fabricação de filmes finos utilizando um equipamento específico para a técnica (Construmaq) que atua com velocidade de imersão/emersão controlada por um computador. Apenas o aparelho de deposição é mantido dentro de uma *glove-box*, com umidade mantida entre 10-15% controlada por um medidor digital (Instrutherm). Um computador monitora as atividades do aparelho, fora da câmara.

Uma regra conveniente para se determinar uma espessura adequada dos filmes é estipular a velocidade de imersão/emersão que permita uma formação uniforme dos filmes ao longo do substrato de vidro. Com o ajuste desta velocidade, os filmes adquirem uma aparência uniforme (película), aumentando a qualidade óptica.

A cada deposição das amostras em substratos de vidro, as mesmas são penduradas em um “varal” até a conclusão do processo. As amostras são então colocadas em uma estufa para secagem a 80 °C por 12 horas, concluindo a fabricação de um Gel em formato de filme. A Figura 4.1 apresenta uma *glove-box* e o sistema de deposição *dip coating*.

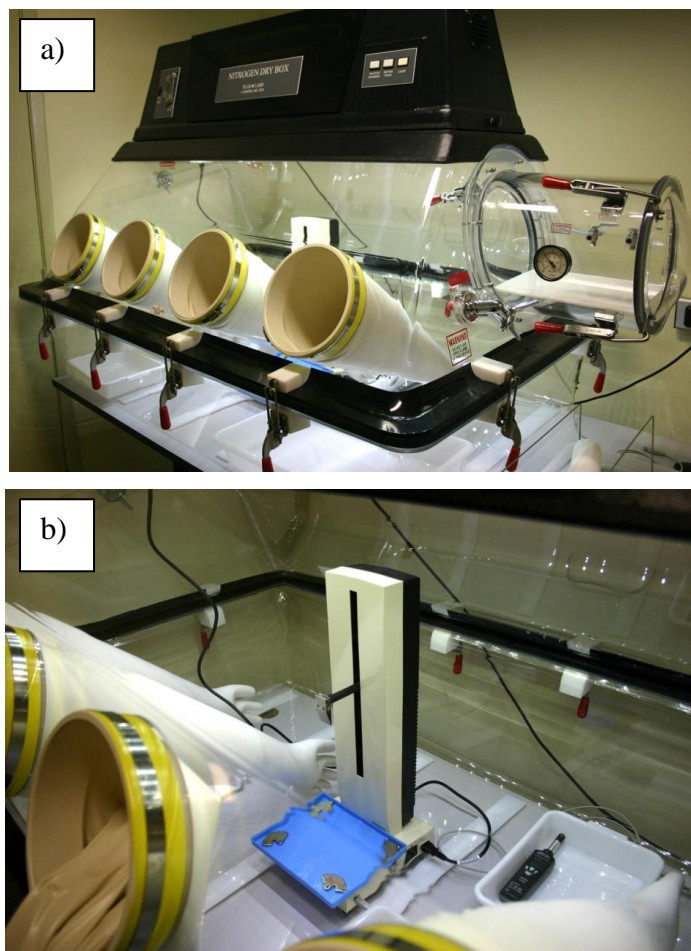


Figura 4.1 – a) Câmara seca tipo “glove-box” com atmosfera controlada; b) Equipamento computadorizado para deposição de filmes por “dip-coating” no interior da câmara.

#### 4.2.4 Monolitos de Xerogel

A formação de peças monolíticas de Xerogel aconteceu por secagem em estufa mantida a 40 °C por aproximadamente 30 dias. Depois de realizada a deposição por *dip-coating* dos filmes finos, as soluções remanescentes são depositadas em pequenos béqueres (pipetou-se entre 1,0 e 2,0 ml) de modo a preencher o fundo dos recipientes e vedando a parte superior com *para-film*. Com o interesse de se diminuir a taxa de evaporação dos solventes, este *para-film* recebe pequenos furos, evitando assim, trincas na estrutura do gel ao longo do processo de contração da matriz e expulsão da fase líquida, discutidos anteriormente assim como mantém a taxa de evaporação [33].

### 4.3 Métodos de Caracterização

#### 4.3.1 Espectroscopia de Absorção UV-VIS

Uma das claras diferenças entre compostos é sua cor. Clorofila tem a cor verde,  $\beta$ -Caroteno aparece na cor laranja, a Aspirina é incolor, dentre outros. Nesta concepção estamos considerando que nossos olhos trabalham como um Espectrofotômetro, analisando a cor refletida pela superfície de um sólido ou quando passa através de um líquido. Embora luz solar nos pareça homogênea, ela é na realidade composta de diversas porções do espectro eletromagnético que pode ser subdividido e disposto nas sete cores do arco-íris. Um exemplo comum é a dispersão da luz branca através de um prisma.

A espectroscopia de Absorção UV-VIS consiste na varredura óptica de um material e determinação das regiões espectrais onde há absorção de fótons. Nesta técnica a amostra é irradiada ao longo de um *range* de radiação UV-VIS (variando-se a emissão entre 200 nm a 1000 nm, aproximadamente) e caso uma determinada transição eletrônica do material se encaixe ao valor de radiação específico, luz será absorvida e a luz remanescente é então detectada pelo aparelho, gerando um espectro com picos em regiões discretas de energia – este é o chamado espectro de absorção.

Para obter-se um rastreamento na faixa espectral UV-VIS é necessário que uma fonte de luz branca incida sobre um monocromador, que funciona de forma parecida ao prisma, permitindo a separação em feixes com comprimentos de onda discretos, desde 200 nm a 800 nm, nos aparelhos espectroscópicos. Cada um dos feixes monocromáticos possui uma energia particular associada, ao atingir a amostra, a absorção de luz por uma molécula gera um salto eletrônico entre os orbitais moleculares. A relação entre energia ( $E$ ) e a frequência associada à onda eletromagnética ( $\nu$ ) é chamada de constante de Planck ( $h$ ). Vindo da relação  $E = h \cdot \nu$  ou  $E = hc/\lambda$ , mostra a dependência da vibração eletrônica e o valor energético correspondente a absorção de fótons. Intensidades diferentes de luz para cada comprimento de onda são medidas por um detector e apresentadas na forma de um espectro de absorção.

Absorção é, portanto, uma relação entre a intensidade de luz antes e depois de atravessar uma determinada amostra e corresponde à excitação do elétron que absorveu determinada energia para se deslocar entre os diferentes níveis eletrônicos e o espectro de absorção é uma forma de caracterização que permite verificar qual a faixa de comprimento de onda em que um dado composto apresenta sua maior afinidade de absorção. As possíveis transições eletrônicas ocorrem entre elétrons  $\pi$ ,  $\sigma$  e  $n$ :

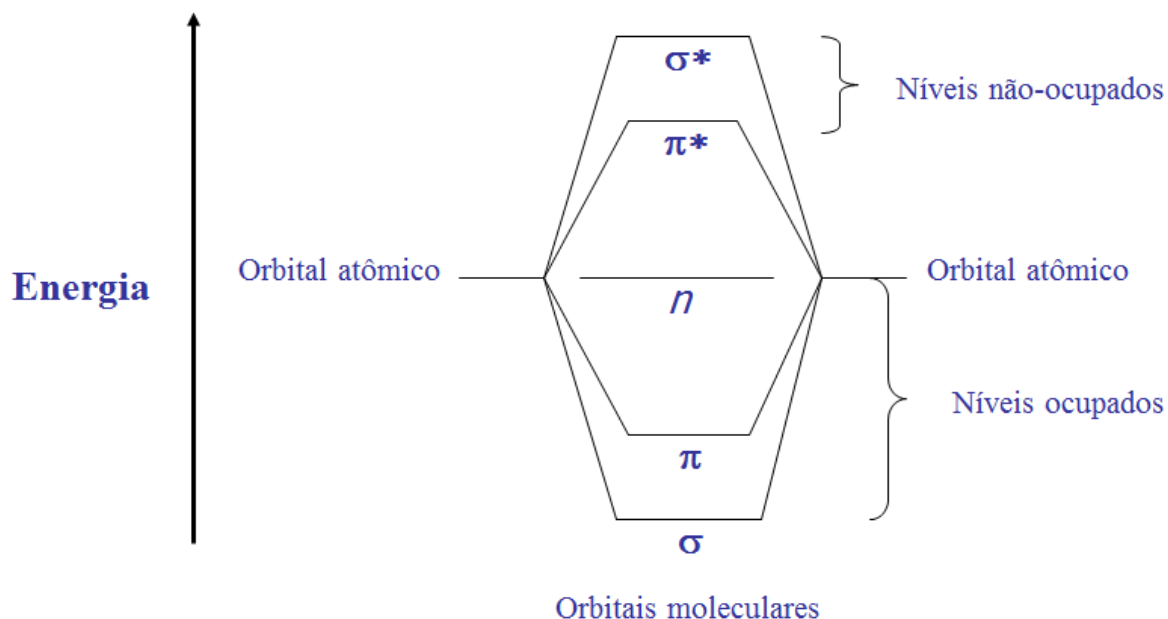
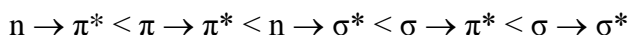


Figura 4.2 – Representação genérica dos níveis de energia para transições eletrônicas entre orbitais moleculares. Energia fora de escala

A energia dessas transições eletrônicas está, geralmente, na seguinte ordem:



Transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  requerem uma grande energia para ocorrer, por exemplo, para o Metano (que possui apenas ligações C-H) a energia necessária é grande, e possui absorção máxima em 125 nm (9,91 eV). Transições  $n \rightarrow \pi^*$  requerem menos energia para ocorrer e podem ser ativadas por radiações de comprimento de onda entre 150 nm e 250 nm (8,26 a 4,95 eV, respectivamente). A maioria dos compostos orgânicos possui absorção eletrônica baseada em transições entre elétrons  $n$  e  $\pi$  ao estado excitado  $\pi^*$  que variam em uma região “mais conveniente” do espectro, entre 200 nm e 700 nm (6,2 a 1,8 eV, respectivamente).

Ao emitir ou absorver um fóton, a energia da molécula aumenta ou diminui e um ou mais números quânticos mudam. Como exemplo, podemos citar a Ressonância Magnética Nuclear que envolve uma mudança na direção no número quântico de spin nuclear na presença de um campo magnético, o Espectro Vibracional-Rotacional ocorre no infravermelho próximo, quando há variação no número quântico vibracional, possivelmente com troca simultânea do número quântico rotacional. O Espectro Eletrônico ocorre na região do visível e na região do ultravioleta, quando há mudança nos níveis de energia eletrônica, normalmente acompanhada pelas variações nos níveis de energia vibracional e rotacional.

A transição tratada em nosso estudo está relacionada a uma redução eletrônica em um complexo de cargas, presente em algumas espécies inorgânicas. Para este complexo apresentar tal comportamento, é necessário que um dos componentes seja um doador e outro componente seja aceitador de elétrons, no caso, esta troca ocorre no octaedro  $[WO_6]$  do heteropoliânion HPW que se relaciona com a matriz de Sílica/Orgânico. Ao realizar uma redução eletrônica ( $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ ), escurece (cor azulada) passando a absorver luz visível com picos nos comprimentos de onda em aproximadamente 484 nm e 741 nm. A absorção de radiação neste processo promove a transferência de elétrons do orbital do doador (W) ao orbital do receptor (O) associado.

A caracterização espectroscópica teve diversos objetivos ao longo do presente estudo, pois tornou possível compreender comportamentos ópticos dos filmes produzidos e caracterizar, a respeito da “dose eletromagnética” aplicada, a resposta dos filmes preparados com diferentes solventes. O perfil de absorção apresentado pelos filmes nos indicou algumas diferenças entre amostras preparadas por diferentes solventes, apresentando regiões do espectro onde os picos de absorção puderam ser analisados de outra forma pela espectroscopia de transmitância.

Utilizamos desta técnica para verificar e avaliar a qualidade óptica de um mesmo material dopante, aliado a matriz híbrida Sílica/Orgânico pelos solventes Etanol (EtOH) e Tetrahidrofurano (THF), depositado em forma de filmes finos.

#### 4.3.2 A lei de Beer

Em estudos quantitativos envolvendo absorção de radiação, necessita-se de uma medida experimental que caracterize a quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma amostra. Esta quantidade corresponde ao que se chama de potência radiante, ou seja, a quantidade de energia característica da radiação por unidade de tempo. A unidade de potência é o Watt (W) e sua magnitude pode variar com a direção. Desta forma, torna-se conveniente definir a potência radiante em função de um plano perpendicular à direção do fluxo da radiação ( $\phi$ ). Experimentalmente, a radiação absorvida por uma amostra pode ser determinada comparando-se a potência radiante do feixe transmitido na ausência de espécies absorventes com a potência radiante transmitida na presença destas espécies.

Podemos definir uma transição entre forte ou fraca de acordo com a absorção relativa a uma amostra e quantificar, a partir de uma constante chamada *absortividade*, a força desta



transição. A relação vem a partir da intensidade de luz emitida e detectada no aparelho, respectivamente  $I_0$  e  $I$ .

Considerando uma amostra sendo atravessada por um feixe de luz (Figura 4.3), e que as intensidades estão representadas de forma a ilustrar uma diminuição da intensidade de radiação com um determinado comprimento de onda com determinada energia, a Transmitância  $T$  se apresenta como a relação das intensidades  $I/I_0$  ou  $\%T = 100 T$ .

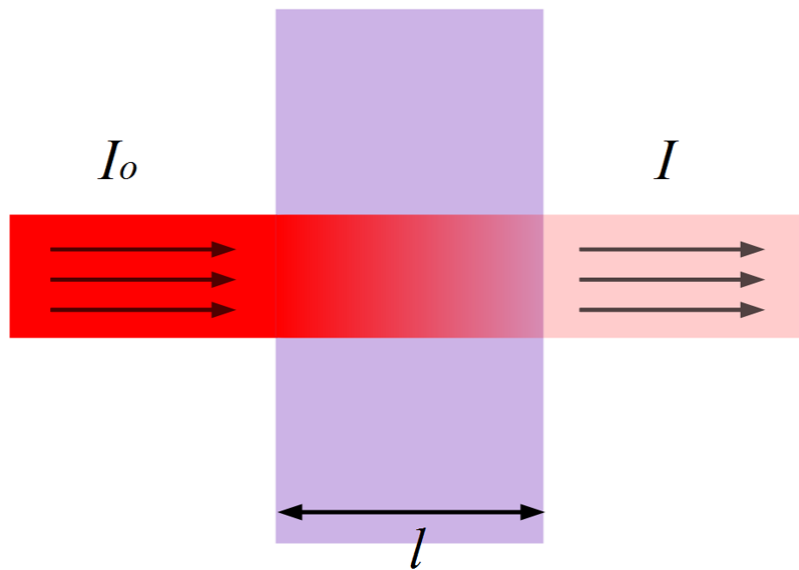


Figura 4.3 – Absorção de luz por uma amostra [70]

A Absorbância, também conhecida como Densidade Óptica (DO), tem uma relação logarítmica com a Transmitância e apresenta demais características do material (amostra), a partir de uma relação entre três variáveis, a seção de absorção  $\sigma$ , a densidade de espécies absorvedoras  $N$  e o caminho óptico  $l$ , visto que a probabilidade de um fóton atravessar a amostra será proporcional à sua probabilidade de encontrar uma molécula, o que dependerá de  $N$  e  $l$ . Logo, se luz é transmitida sem nenhuma absorção, sua Absorbância será zero e a Transmitância será de 100%. Adiante, a relação entre Absorbância e Transmitância é ilustrada (Figura 4.4).

Um espectrofotômetro apresentará dados da Densidade Óptica (ou Transmitância) *versus* Comprimento de onda, nos eixos  $y$  e  $x$ , respectivamente.

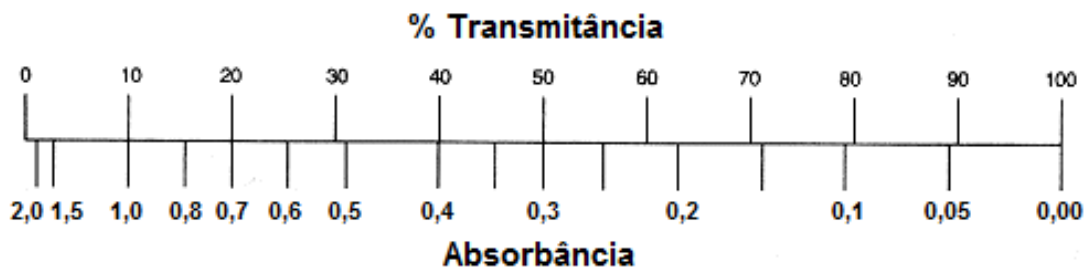


Figura 4.4 – Relação logarítmica entre %Transmitância e Absorbância

A relação logarítmica foi definida experimentalmente, vem:

$$A = -\log_{10} T = -(1/2,303) \ln T \quad (13)$$

por uma relação de proporcionalidade, a Absorbância de uma amostra estará diretamente ligada às três variáveis, definidas como a seção de absorção  $\sigma$ , a densidade de espécies absorvedoras  $N$  e o caminho geométrico  $l$  (espessura):

$$A = \sigma \cdot N \cdot l \quad (14)$$

o produto  $\sigma \cdot N$  é também conhecido como o coeficiente de absorção  $\alpha$ . Logo, das duas equações acima, temos:

$$-(1/2,303) \ln T = \alpha \cdot l \quad (15)$$

ou,

$$\ln T = -\alpha' \cdot l \quad (16)$$

onde  $\alpha' = 2,303\alpha$ . Assim,

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha' \cdot l} \quad (17)$$

que é a Lei de Beer.

### 4.3.3 Funcionamento de um Espectrofotômetro

O aparelho utilizado nas medidas de absorção é fabricado pela empresa Varian (modelo Cary 50) e tem um funcionamento similar à maioria dos espectrômetros de absorção e pode ser descrito pela divisão em três setores indicados pelas letras 1,2 e 3 na Figura 4.5:

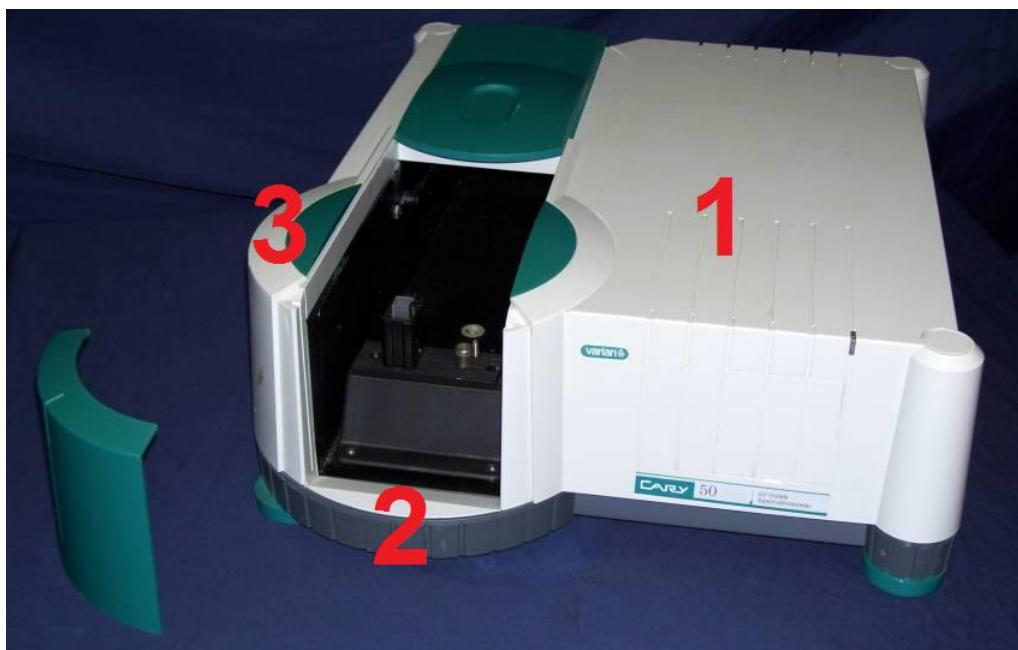


Figura 4.5 – Espectrofotômetro de Absorção óptica UV-VIS-NIR

O primeiro é onde ocorrem geração e emissão de um feixe eletromagnético  $I_0$  de comprimento de onda bem definido, isto é feito a partir de uma lâmpada de Xenon branca, que aponta a uma rede de difração constituída de um monocromador, separando a radiação eletromagnética com amplo espectro da fonte em um valor de comprimento de onda aproximadamente monocromáticos (quanto maior a qualidade da rede, melhor a aproximação para "monocromático") pré-determinados pelo experimentador.

No segundo setor ocorre a interação entre o feixe gerado e a amostra. É onde a amostra é colocada e consiste em uma cabine escura, com suporte para filmes ou cubetas com soluções. Permite posicionar a amostra de forma alinhada entre o feixe emitido e o detector.

O terceiro setor é onde ocorre a detecção do feixe  $I$  e transferência dos dados ao computador. Os feixes incidem sobre os captadores, que são sensores fotovoltaicos, posicionado após a cabine onde a amostra é inserida. Ele interpreta o feixe que não sofreu absorção pela amostra, deste modo, temos uma leitura da intensidade luminosa de cada comprimento de onda que existe na composição de nosso feixe incidente.

#### 4.3.4 Medidas de transmitância em 780 nm das amostras em função da temperatura

Estas medidas trazem as mesmas considerações a respeito da absorção luminosa por uma amostra, porém ao invés de se varrer o espectro eletromagnético em toda a abrangência do UV-VIS a fim de se determinar as regiões onde há absorção, o intuito é de se fixar a energia do feixe incidente, usando um determinado comprimento de onda e estudar a absorção/transmissão sobre o mesmo valor. Este tipo de estudo se torna interessante quando analisamos materiais fotocromáticos, devido ao processo de escurecimento, que varia seus valores de absorção.

Para um material que altera sua coloração de uma espécie transparente para uma espécie colorida, a partir do arranjo apresentado na Figura 4.6, é possível determinar a velocidade com que essa mudança ocorre e assim correlacionar com suas propriedades intrínsecas, como o envolvimento da troca eletrônica no processo de oxi-redução do cromóforo frente aos diferentes solventes utilizados na preparação desta matriz. Neste estudo, utilizamos este método a fim de caracterizar os materiais com respeito à facilidade (rapidez) em realizarem uma transição entre espécies de diferentes cores, a partir da constante de tempo deste fenômeno.

O sistema foi montado com um laser de estado sólido (laser de prova), de comprimento de onda fixo em 780 nm, alinhado em uma mesa e apontado à amostra acoplada ao mecanismo de aquecimento (AQ e AM) e a dois detectores, um para indicar o valor do sinal transmitido (DSin) e outro de referência (DRef), posicionado ante a um divisor de feixe (DF). No caminho óptico do laser foram dispostos componentes como uma lente (L) e um modulador eletro-mecânico, ou *chopper* (CH). O detector DSin foi ligado a um amplificador *Lock-In* e o detector DRef a outro amplificador para um aumento de sinal e ambos, em seguida, a um Osciloscópio. Os dados eram transmitidos através de um conversor analógico-digital, uma placa Arduino Duemilanove (“2009”) de 10 bits a um computador com software desenvolvido para este próprio sistema, que reconhecia os valores dos detectores e os apresentava em forma de três gráficos, um de Intensidade de Sinal *versus* Tempo, o segundo de Intensidade de Sinal de Referência *versus* Tempo e o terceiro que apresentava um ajuste entre a Razão (Transmitância) *versus* Tempo. A lâmpada com emissão de luz ultravioleta foi posicionada de forma que o feixe do laser não sofresse interferência pela estrutura da lâmpada e também ficasse a 2 cm da amostra, desta forma, o efeito fotocromático pode ser devidamente analisado.

A coleta de dados fornece medidas químicas de amostras em estudo, sendo também usado comumente em uma variedade de aplicações, assim como a dosimetria e para caracterizações espectroscópicas quando se deseja monitorar um processo químico ou estabelecer a pureza ou propriedades ópticas de materiais [71].

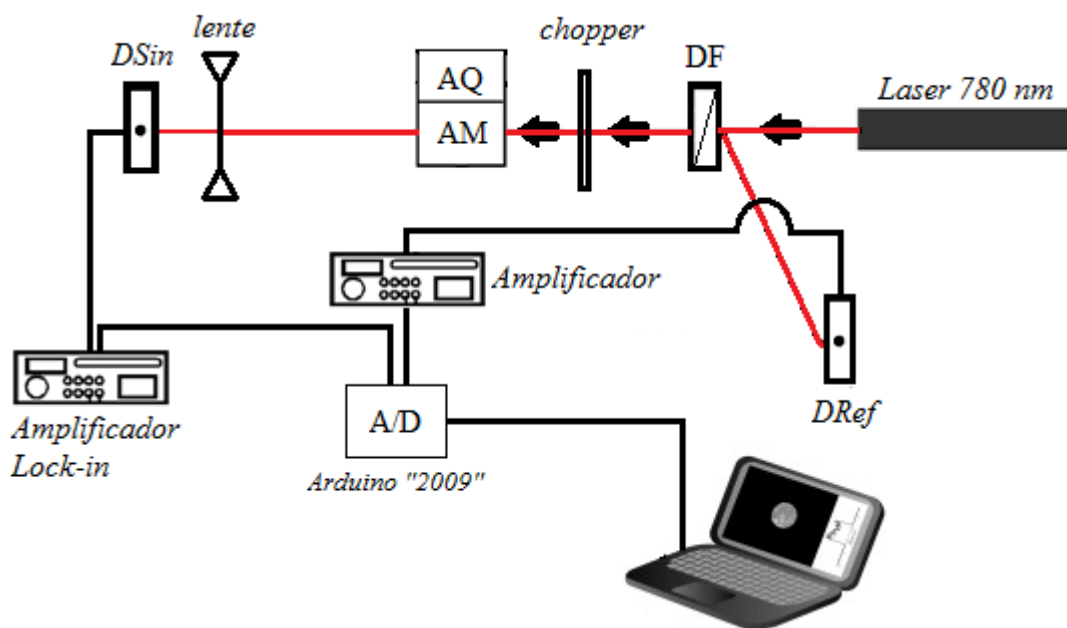


Figura 4.6 – Esquema do arranjo experimental para de análise de Transmitância em 780 nm.

#### 4.3.5 Efeito temporal na matriz presente nos filmes finos

Medidas a respeito da degradação temporal dos filmes preparados foram realizadas de forma a constatar o efeito sofrido pelo Gel já seco, quando em contato com o ambiente. Podem ser descritas diversas maneiras para este tipo de estudo, que tem interesse na manifestação natural como forma de “envelhecimento” da matriz híbrida. Desta forma, buscou-se comparar os pontos de máxima absorção ao longo do tempo de tratamento. Tornando-se um indicativo se o processo tende a aumentar ou diminuir sua absorção óptica, quando em fase ativa.

Dados como este representam significativamente um comportamento mais real e interpretam fatores de interesse na produção de filmes quando passamos a projetar possíveis aplicações práticas ou propostas tecnológicas inovadoras para estes materiais. É o caso dos protótipos de lentes, vidros, janelas e peças *smart*, que alteram sua cor por sensibilidade à radiação ultravioleta ou por aplicação de uma diferença de potencial, no caso dos dispositivos electrocrômicos [12, 13, 72, 73, 74].

A primeira tomada de dados foi feita da seguinte forma: após a fabricação e descanso das amostras (filmes finos), processo que leva aproximadamente 24 horas, consideramos os filmes preparados para análise. Inicialmente, os filmes foram dispostos em um varal de amostras em uma estufa de armazenamento e secagem de materiais, mantida a 40°C e deu-se início a fase de tratamento. Esta fase foi dividida em datas periódicas, com cerca de quinze dias de intervalo, sendo realizado um processo de saturação por luz ultravioleta seguida da medida do espectro de absorção óptica do filme na forma azul.

#### 4.3.6 Análise do efeito térmico relacionado ao Fotocromismo

As análises de Transmitância operaram com aquecimento dos filmes de forma a compreendermos a ligação entre o processo de fotoescurecimento e clareamento do material e o que ocorre no complexo de transferência de carga LMCT, como consequência da oxidação. Propondo uma atuação externa, provocamos efeitos de aquecimento *in-situ* ao material, o que serviu de grande ajuda na determinação das constantes de tempo das amostras, onde a temperatura influenciou nos resultados.

Estas medidas foram realizadas com o objetivo de relacionar o efeito térmico no complexo LMCT, aquecendo a amostra a diferentes temperaturas, a cada medida a temperatura foi aumentada e realizada a tomada de dados consecutivamente. Para tanto, foi utilizado um aquecedor com controlador digital, com a função de aumentar a temperatura e que contém um orifício por onde o feixe pode atravessar a amostra.

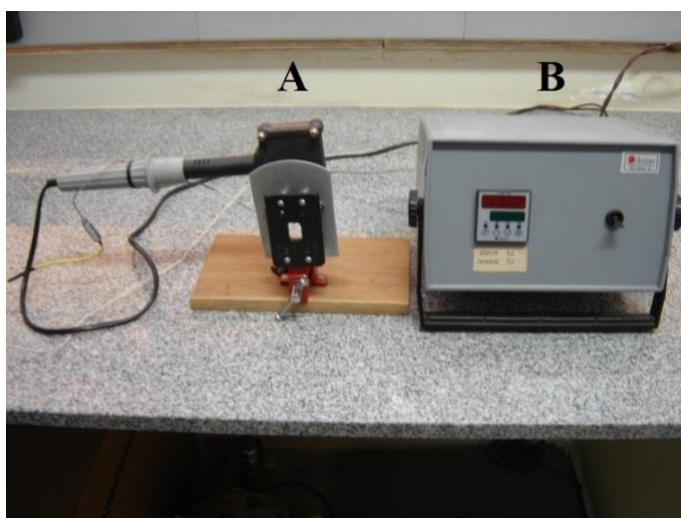


Figura 4.7 – Equipamento de aquecimento *in-situ*: A) Suporte para amostras com área para transmissão do feixe de prova, aquecedor elétrico e *termopar* e B) Controlador digital de temperatura

### 4.3.7 Análise Térmica

A Calorimetria Diferencial Exploratória ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) é um método que identifica o fluxo de calor sobre uma amostra em atmosfera controlada como função da temperatura, apresentando informações sobre mudanças físicas ou químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos. Este método permite determinar a variação de Entalpia ( $\Delta H_{\text{amostra}}$ ) da amostra para verificar a cristalinidade do material, além de apontar valores de temperatura onde ocorrem transições de fase da amostra.

O aparelho utilizado na técnica de DSC em nosso laboratório foi o NETZSCH - *DSC 200 PC*. No interior da câmara, duas bases metálicas aquecem, sob a mesma taxa, duas “cubetas” diferentes, uma contendo o material a ser analisado e outra vazia, como referência.

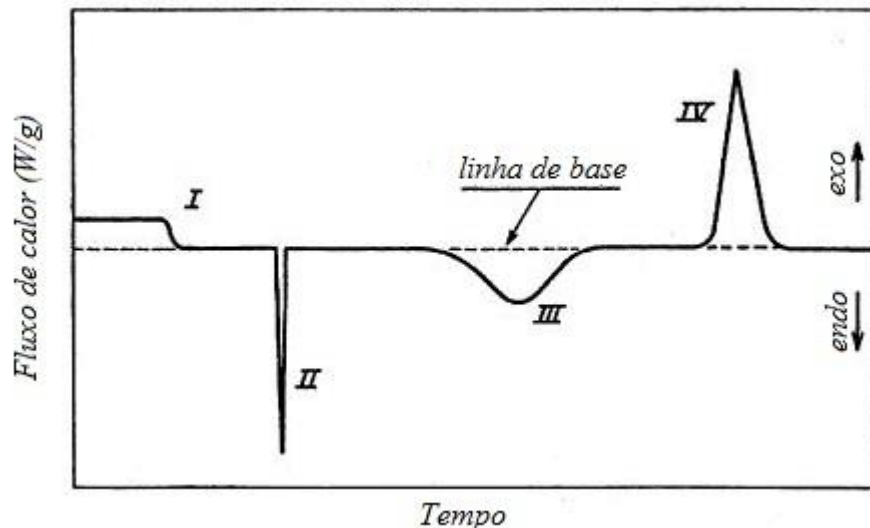


Figura 4.8 – Curva genérica para um experimento de DSC. I) mudança da linha de base (sem pico); II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico. Referência adaptada [75]

O princípio básico que envolve esta técnica é a que quando uma amostra atravessa uma transformação física, como transições de fase, mais ou menos calor será necessário para fluir nesta em relação à referência para manter a temperatura igual em ambas. A relação entre a quantidade de calor que flui na amostra depende se o processo é exotérmico ou endotérmico. Quando uma amostra sólida passa a derreter (fusão), ela absorve calor para que sua temperatura aumente à mesma taxa que a referência, indicando que esta atravessa uma transição de fase endotérmica. A variação na linha de base indica transições vítreas ou variações da capacidade calorífica



Figura 4.9 – Equipamento de DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória)

Da mesma forma, quando a amostra atravessa um processo exotérmico, menos calor é requerido para aumentar a temperatura da amostra. Observando a diferença de calor que flui entre a amostra e a referência, o DSC é capaz de medir a quantidade de calor absorvido ou liberado durante as transições e a área representada abaixo dos picos fornece valores sobre a entalpia do processo ocorrido. Foram realizadas medidas de DSC em três amostras, duas peças de Xerogel monolítico dopado com HPW e a outra, puro HPW em forma de pó.



#### 4.4 Descrição das amostras e dos métodos de caracterização

Tabela 1 – Detalhes da composição e nomenclatura das amostras analisadas

Amostra	Forma	Matriz	Solvente	$M_{HPW} / V_{SOLVENTE}$	$V_D$
GTW-T	Filme	GPTS-TEOS (1:1)	THF	0,5 g/mL	21 cm/min
GTW-E	Filme	GPTS-TEOS (1:1)	EtOH	0,5 g/mL	21 cm/min

Amostra	Forma	Matriz	Solvente	$M_{HPW} / V_{SOLVENTE}$	$M_{Amostra}$
XGTW-T	Xerogel mon.	GPTS-TEOS (1:1)	THF	0,5 g/mL	24,639 mg
XGTW-E	Xerogel mon.	GPTS-TEOS (1:1)	EtOH	0,5 g/mL	19,270 mg
HPW	Pó	PURO	-	-	37,154 mg

Tabela 2 – Métodos de caracterização realizados entre amostras de filmes finos e peças monolíticas de Xerogel

Amostras de filmes finos			Método de Caracterização
GTW-T	X	GTW-E	Investigação do Efeito Fotocrômico
GTW-T	X	GTW-E	Investigação do Envelhecimento da matriz de alcóxidos via Absorção Óptica por 365 dias
GTW-T	X	GTW-E	Medidas de Transmitância em 780 nm e Cálculo das constantes de tempo do fotocromismo em função de diferentes temperaturas
GTW-T	X	GTW-E	Cálculo da Energia de Ativação do processo de oxi-redução do HPW

Amostras de Xerogel monolítico e HPW Puro		Método de Caracterização
Amostra	Forma	
XGTW-T	Peça Triturada	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)
XGTW-E	Peça Triturada	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)
HPW	Pó	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

#### 4.5 Detalhes sobre o cruzamento de dados e métodos de caracterização

- I Investigação do fotocromismo em monolitos de Xerogel dopados com HPW.
- II Investigação do fotocromismo em filmes: análise do Espectro de Absorção Visível (400-800 nm) das amostras GTW-T e GTW-E periodicamente com irradiação UV até estado saturado (dose padrão:  $7,2 \text{ J.cm}^{-2}$ ); depois de cessada a irradiação UV, novas varreduras ópticas continuam até retorno ao estado inicial.
- III Envelhecimento na matriz dos filmes: as amostras GTW-T e GTW-E foram mantidas em ambiente estável à temperatura constante de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  por 365 dias. Aos primeiros 50 dias as amostras eram avaliadas periodicamente com uma varredura de Espectroscopia de Absorção UV-VIS-NIR quando transparentes e após escurecimento pela dose-padrão até saturação de efeito fotocromico dos filmes, a fim de constatar efeitos do processo de “envelhecimento” da matriz organossilana dos filmes e sua consequência no aspecto apresentado pelo espectro. Novas varreduras foram realizadas completando 365 dias de tratamento a  $40^\circ\text{C}$  e apresentando resultados relevantes sobre o efeito degenerativo da matriz híbrida.
- IV Transmitância: medidas de maior complexidade onde foram identificados os efeitos fotocromico e termocromico nas amostras GTW-T e GTW-E. Cada amostra foi anexada no aquecedor com controlador digital, e era mantida entre um laser de diodo (laser de prova) de comprimento de onda fixo em 780 nm e sensores foto-voltaicos, em um caminho detalhado previamente.
- V Determinação da constante de tempo das amostras GTW-T e GTW-E: Dependência do efeito fotocromico (com consequente clareamento com retorno à coloração inicial) dos filmes com a temperatura, expondo claramente a partir dos cálculos das constantes de tempo para os filmes, direcionando ao cálculo da Energia de Ativação relacionada ao salto eletrônico ocorrente no LMCT do heteropoliânion.
- VI Calorimetria Diferencial Exploratória: com objetivo de uma análise térmica nas amostras monolíticas de Xerogel, sem substrato, XGTW-T e XGTW-E e apenas do composto HPW, amostra HPW, o método empregado apresenta dados relevantes sobre degradação térmica da matriz de alcóxidos e da cristalização do composto HPW.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Fotocromismo em monolitos

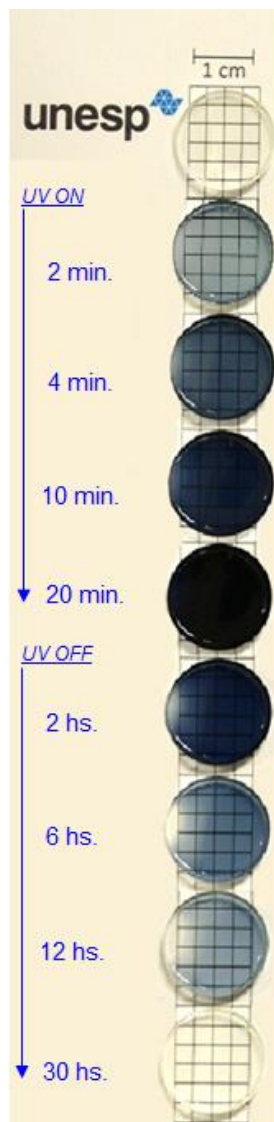


Figura 5.1 – Evolução do fotocromismo (ativo por radiação UV) em um monolito de Xerogel dopado com ácido 12-fosfotúngstico (HPW) a 25 °C. A sigla *UV ON* indica o momento em que a luz UV foi ligada e *UV OFF*, o momento que a mesma foi desligada

A Figura 5.1 apresenta um monolito produzido a partir da deposição do Sol em um béquer e evaporação dos solventes da matriz de GPTS:TEOS dopada com HPW. A resposta à foto-ativação ocorre rapidamente e devido à espessura, o fotoescurecimento do monolito, que durou aproximadamente 20 minutos, atingiu uma intensa cor azul escura. Porém, este mesmo fator influenciou no alto período de clareamento, que durou cerca de 30 horas. A irradiância foi mantida em  $2,0 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

## 5.2 Fotocromismo em filmes finos

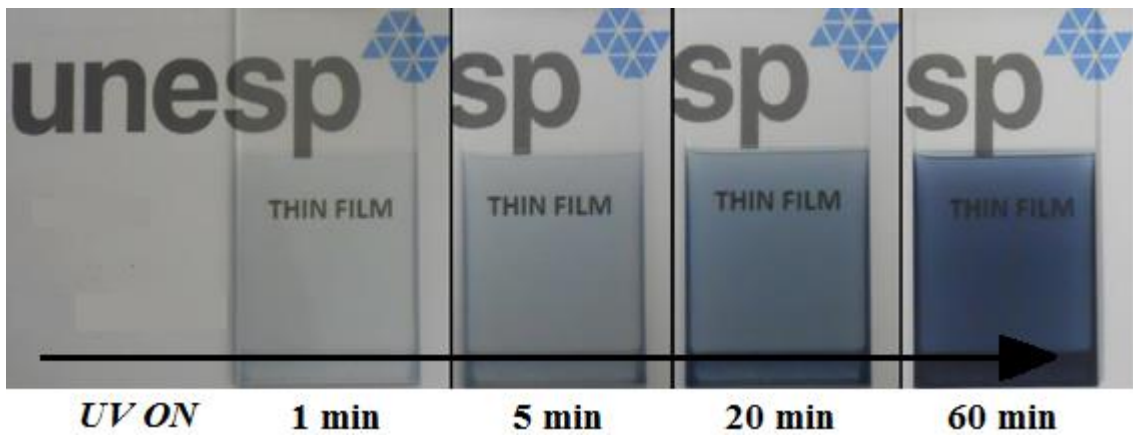


Figura 5.2 – Evolução do fotoescurecimento (ativo por radiação UV) em um filme fino de ORMOSIL dopado com ácido 12-fosfotúngstico (HPW) depositado em substrato de vidro. A sigla *UV ON* indica o momento que a luz UV foi ligada

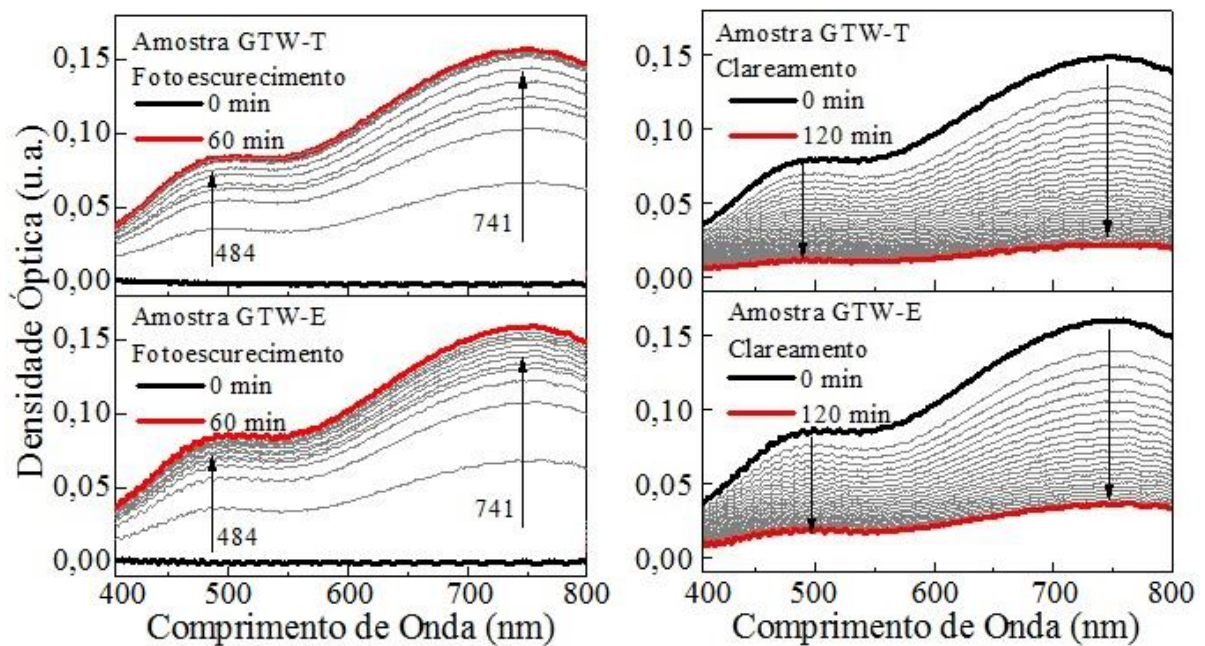


Figura 5.3 – Espectros de absorção óptica para amostras de filmes finos (Linhas pretas e vermelhas em destaque indicam início e fim das tomadas de dados, respectivamente). Esquerda: fotoescurecimento por luz ultravioleta. Direita: clareamento a 25 °C, no escuro, com presença de O<sub>2</sub>

Tabela 3 – Variação na densidade óptica dos picos das bandas emergentes.

Filmes finos de HPW	Variação D.O.	
	fotoescurecimento	
	484 nm	741 nm
GTW-T	0,08	0,15
GTW-E	0,08	0,16

As amostras GTW-T e GTW-E apresentam um acréscimo na absorção nos comprimentos de onda da luz visível e também no infravermelho próximo (varredura de 400-800 nm), após saturação com a dose-padrão de luz UV (370 nm, 2,0 mW.cm<sup>-2</sup> por 60 minutos) a 25 °C. Foi possível identificar a formação de uma banda composta por picos nas regiões de 484 nm e 741 nm com valores apresentados na Tabela 3. Em um novo estudo, a proposta de maior interesse foi da investigação do processo fotocromico ao mesmo momento em que o material é irradiado (medidas de transmitância com aquecimento *in situ*), pois verificou-se o crescimento de bandas de forma exponencial em relação à irradiação de luz ultravioleta.

Devido ao valor comum da velocidade de *dip-coating*  $V_D$  dos filmes, as amostras GTW-E e GTW-T foram consideradas de espessuras equivalentes e, conseqüentemente, o efeito de escurecimento pode ser identificado pelo surgimento de bandas emergentes em aproximadamente 484 nm e 741 nm. Observaram-se diferenças nos tempos para o efeito de clareamento das amostras em relação aos solventes utilizados (THF e EtOH).

### 5.3 Envelhecimento na matriz dos filmes

Ao se verificar aplicações práticas, o comportamento de um material ao longo dos efeitos temporais torna-se uma variável de grande consideração, pois além de interligar os princípios no desenvolvimento dos materiais com a metodologia científica, põe o produto a testes mais reais e motiva a outras atividades relacionadas mais inovadoras.

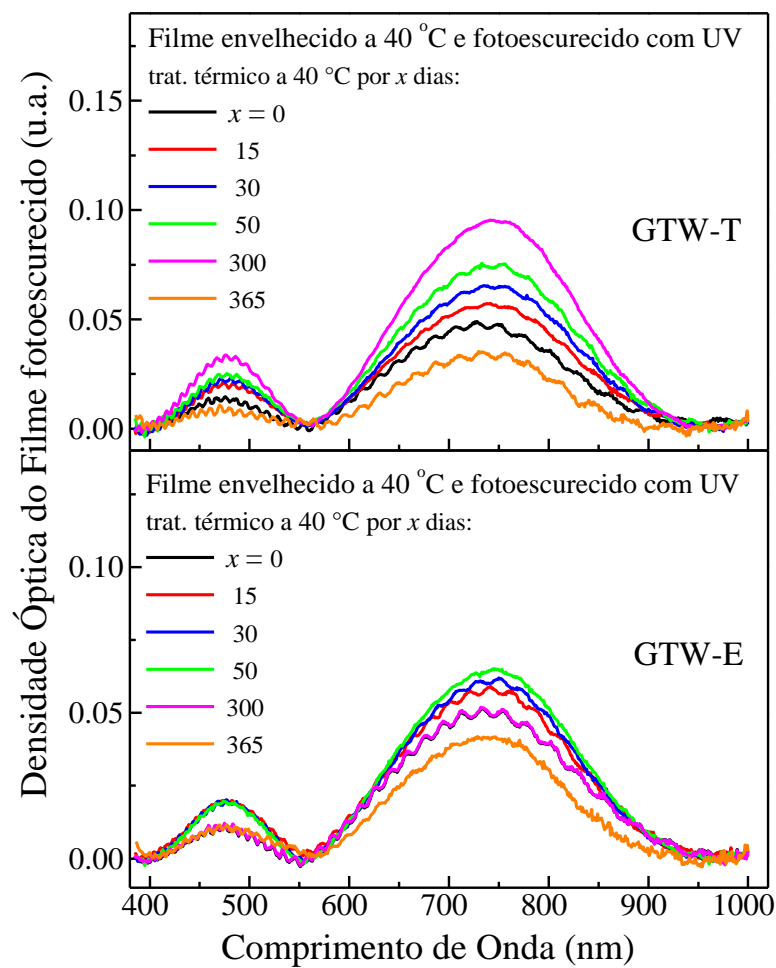


Figura 5.4 – Variação no espectro de absorção ao longo do tratamento dos filmes a 40 °C por 365 dias. Medidas realizadas após saturação do efeito fotocromico nas amostras por dose-padrão de UV (7,2 J.cm<sup>2</sup>)

Ambas as amostras apresentam variações no espectro de absorção devido ao que chamamos de envelhecimento da matriz e para comparar o efeito que o tratamento corresponde considerou-se conveniente relacionar às áreas normalizadas das curvas de absorção, descartando os efeitos de envelhecimento que eram observados nas curvas, resultando na tabela abaixo:

Tabela 4 – Variação na área sob curvas de absorção (Figura 5.4) conforme envelhecimento da matriz por 365 dias.

Filmes	Área	Área	Área	Área	Área	Área
Finos	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 50	Dia 300	Dia 365
<b>GTW-T</b>	11,0	13,5	15,2	17,5	21,9	7,2
<b>GTW-E</b>	11,3	13,7	13,9	14,55	11,5	9,0

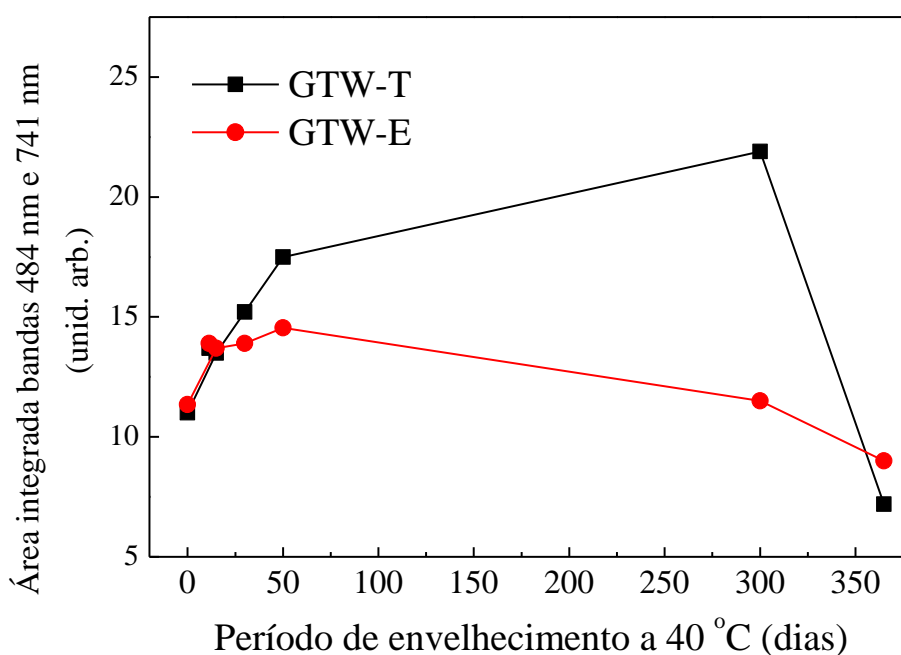


Figura 5.5 – Variação na área sob curvas de absorção das amostras de filmes finos ao longo do tratamento térmico a 40 °C por 365 dias

As amostras GTW-T e GTW-E apresentaram variações nas áreas sob as curvas de absorção óptica, representadas na Figura 5.5 ao longo do período de envelhecimento das matrizes mantidas a 40 °C. Este tratamento influenciou positivamente a princípio (primeiros 50 dias) em ambas as amostras. Em um longo período, consideramos que ambas apresentaram efeitos irregulares devido ao desgaste de grupos orgânicos da matriz de alcóxidos.

#### **5.4 Medidas de Transmitância em comprimento de onda definido – 780 nm**

A utilização deste método nos permitiu diversas análises e apresenta resultados de grande importância para este trabalho. Ressaltando o objetivo de se estudar o fotocromismo do heteropoliânion HPW quando associado à matriz híbrida de Sílica/Orgânico GPTS:TEOS, observou-se ao longo dos experimentos anteriores, o crescimento de uma banda de absorção com picos identificados pelas regiões de 484 nm e 741 nm. Sendo a dimensão do segundo pico estendida até 850 nm, pudemos escolher esta região como indicativa das taxas de escurecimento e clareamento associadas ao efeito fotocromico, fixando um laser de prova de comprimento de onda definido em 780 nm e observando a transmitância nesta região, assim ao atravessar a amostra, o sinal do laser carrega informações a respeito da absorção de luz em 780 nm, ao mesmo tempo em que a irradiância por luz ultravioleta ocorre.

As amostras GTW-T e GTW-E foram submetidas à análise de Transmitância em banda determinada em 780 nm por um laser de diodo e a cada ciclo fotocromico houve um aumento gradual de temperatura, acompanhado da tomada de dados. Primeiramente será apresentada a constatação da reversibilidade do efeito fotocromico e como a temperatura influencia os valores da Transmitância. Em seguida, serão apresentados os gráficos referentes a cada efeito separadamente, sendo apresentados os valores das constantes de tempo para o clareamento térmico no cromóforo, que se encontram na Tabela 5. Por fim, o cálculo da Energia de Ativação para a oxidação ocorrente no LMCT.



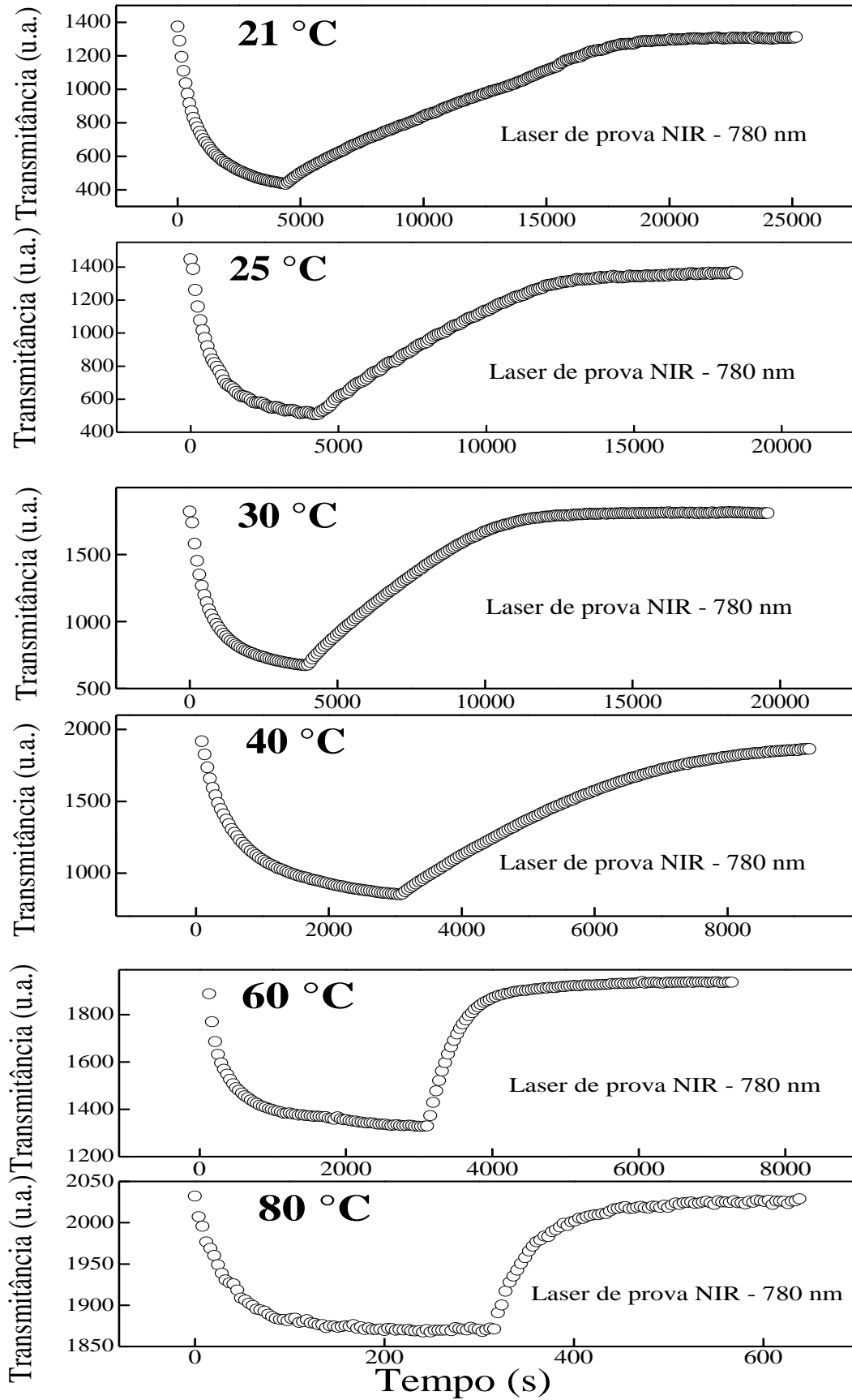


Figura 5.6 – Amostra GTW-T: Medidas de Transmitância do efeito fotocromico sobre filmes finos com laser de prova em 780 nm em função da temperatura

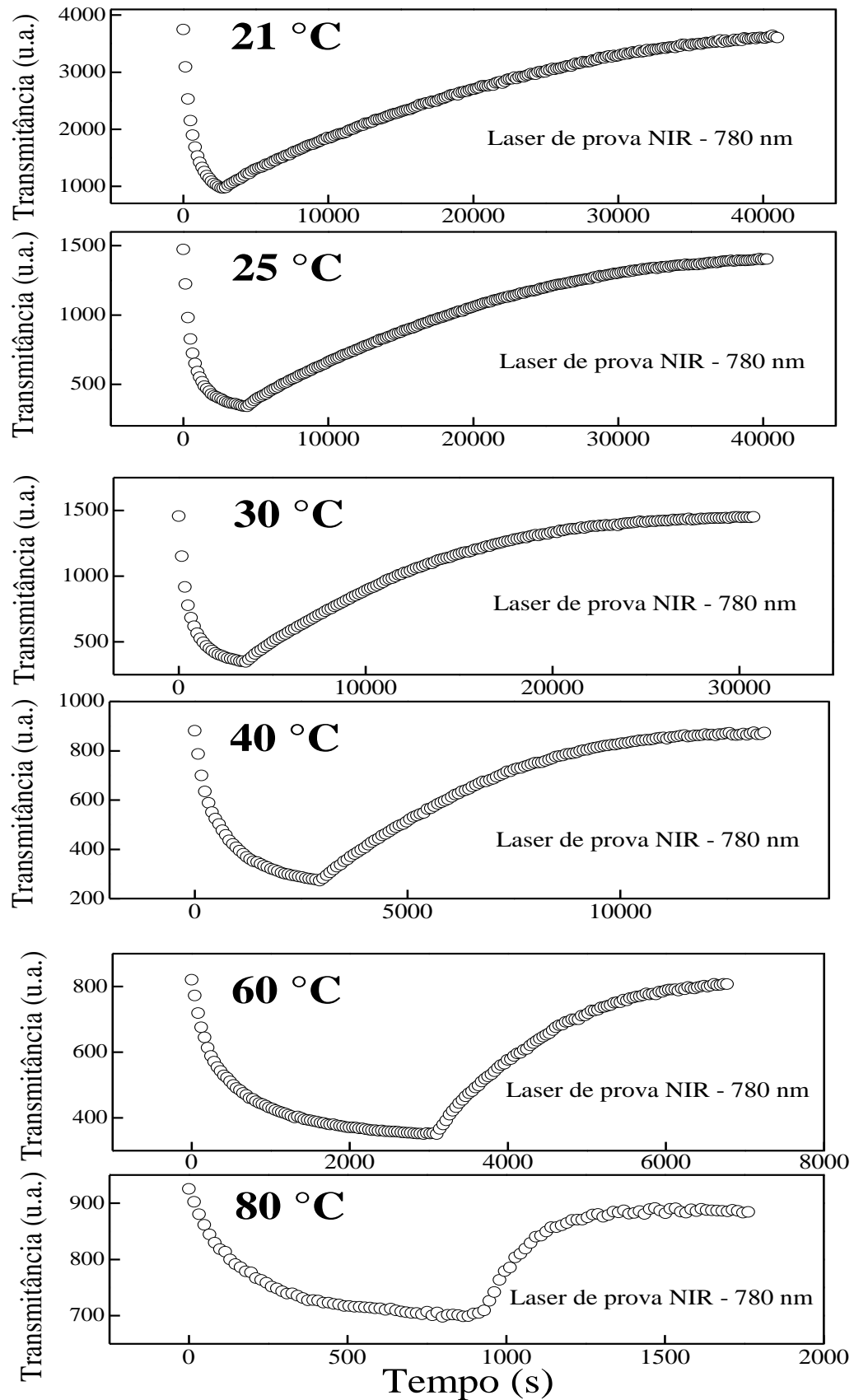


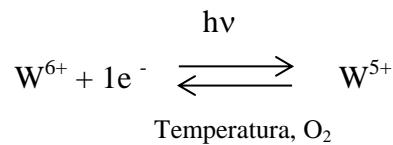
Figura 5.7 – Amostra GTW-E: Medidas de Transmitância do efeito fotocromico sobre filmes finos com laser de prova em 780 nm em função da temperatura

### 5.5 Constantes de tempo no fotoescurecimento e clareamento térmico das amostras GTW-T e GTW-E calculadas em diferentes temperaturas

No caso de um material fotossensível onde o número de espécies absorvedoras,  $N$ , varia ao longo do caminho geométrico e no tempo por ação de uma excitação externa (irradiação UV ou temperatura) então podemos escrever que  $N_0$  na excitação da amostra é:

$$N_0 = N_1 + N_2 \quad (18)$$

Em nosso caso a concentração  $N_0$  é diretamente proporcional ao valor da transmitância,  $T$ , medida em função do tempo durante os 2 processos: 1) durante o fotoescurecimento (causado por excitação da amostra com UV), e 2) Durante o efeito de clareamento termicamente ativado (após cessada a excitação com UV). Durante o fotoescurecimento os átomos de tungstênio são reduzidos de  $W^{6+}$  para  $W^{5+}$  por excitação com fótons de UV e no processo são oxidados de  $W^{5+}$  para  $W^{6+}$  (clareamento termicamente ativado).



Para dedução das equações que regem a variação da concentração de  $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$  (fotoescurecimento) e de  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  (clareamento) relacionadas com as medidas temporais de transmitância convencionamos expressar as concentrações de  $W^{6+}$  e  $W^{5+}$  em termos de concentrações  $N_1(x,t)$  e  $N_2(x,t)$ , respectivamente. Dessa forma convencionou-se que os processos de fotoescurecimento e clareamento de um material apresentam constantes de tempo de reação ( $\tau$ ) definidas como o inverso da taxa de reação,  $k$ , para a conversão de espécies de  $N_1$  para  $N_2$  ou vice-versa.

Experimentalmente, foi observada uma queda exponencial na transmitância de luz em 780 nm, indicando uma variação exponencial nos valores de  $N_2(t)$ , exemplificado na figura a seguir:

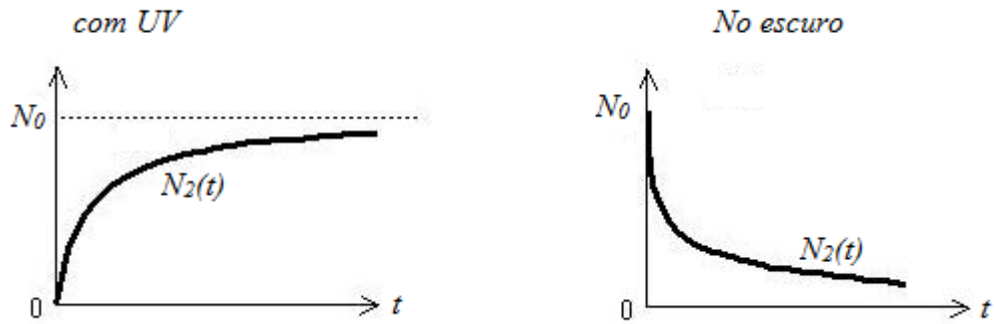


Figura 5.8 – Apresentação genérica para o crescimento e decaimento exponencial de espécies  $N$  absorvedoras de luz em função do tempo.

É reportado na literatura que a variação de  $N(t)$  para o heteropoliácido silicotúngstico obedece uma reação de primeira ordem [76] de forma que a solução das equações de taxa tem um comportamento exponencial tanto para o fotoescurecimento (Eq. 19) como para o clareamento (Eq. 20):

$$N_2(t) = N_0 \cdot [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (19)$$

$$N_2(t) = N_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (20)$$

No caso de um material fotossensível onde o número de espécies absorvedoras,  $N$ , varia no tempo por ação de uma excitação externa (irradiação UV ou temperatura) então podemos escrever que  $N(t)$  é proporcional ao valor da transmitância,  $T$ , medida no instante de tempo  $t$ , de acordo com a lei Beer (Eq. 17, pg. 34):

$$\text{Transmitância} = I/I_0 = \exp[-\sigma \cdot l \cdot N_2(t)] \quad (21)$$

onde  $I$  é a intensidade de um feixe de luz transmitido através de uma amostra com espessura  $l$ , seção de choque de absorção  $\sigma$ , e número de espécies absorvedoras por volume  $N(t)$ , e  $I_0$  é a intensidade do feixe de luz incidente.

Dessa forma a medida da transmitância é expressa por uma exponencial dentro de outra exponencial como mostra a equação 22:

$$T = \exp[-\sigma \cdot l \cdot N_0 \exp(-t/\tau)] \quad (22)$$

Aplicando o logaritmo na equação 22, fica claro que as curvas de transmitância em função do tempo são do tipo exponencial (Eq. 23):

$$\ln T = -\sigma \cdot l \cdot N_0 [\exp(-t/\tau)] \quad (23)$$

ou,

$$\ln T = A_0 [\exp(-t/\tau)] \quad (24)$$

Particularidades a respeito da morfologia do filme, potência irradiante, espessura da interface filme-O<sub>2</sub>, encaminham a considerações da existência de duas constantes de tempo para o fotoescurecimento, com o aparecimento de mais de uma exponencial na Eq. 24.

Assim, para determinação das constantes de tempo dos filmes dopados com HPW, as curvas de transmitância em função do tempo foram ajustadas pelas seguintes equações:

- I Fotoescurecimento: o comportamento nos espectros de transmitância indicam efeitos na forma de duas exponenciais [11]. Suas constantes de tempo foram ajustadas por uma equação da forma:

$$y = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (25)$$

- II Clareamento térmico: o comportamento nos espectros de transmissão indicam efeitos na forma de uma exponencial. Suas constantes de tempo foram ajustadas na forma:

$$y = A_3 \cdot [1 - \exp(-t/\tau_3)] \quad (26)$$

onde o tempo característico  $\tau$  indica a constante de tempo nos processos de escurecimento e clareamento das amostras GTW-T e GTW-E, sendo representados nos gráficos a seguir como  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ .

As constantes de tempo para o clareamento ( $\tau_3$ ) ajustaram-se de forma convincente na aproximação para o comportamento exponencial relatado pelas análises. Tal ajuste avalia a velocidade do efeito em diversas temperaturas e encaminhará ao cálculo da Energia de Ativação para o processo de oxidação (ou redução) do W (ou O) no cromóforo HPW.

### 5.5.1 Amostra GTW-T: Determinação das constantes de tempo

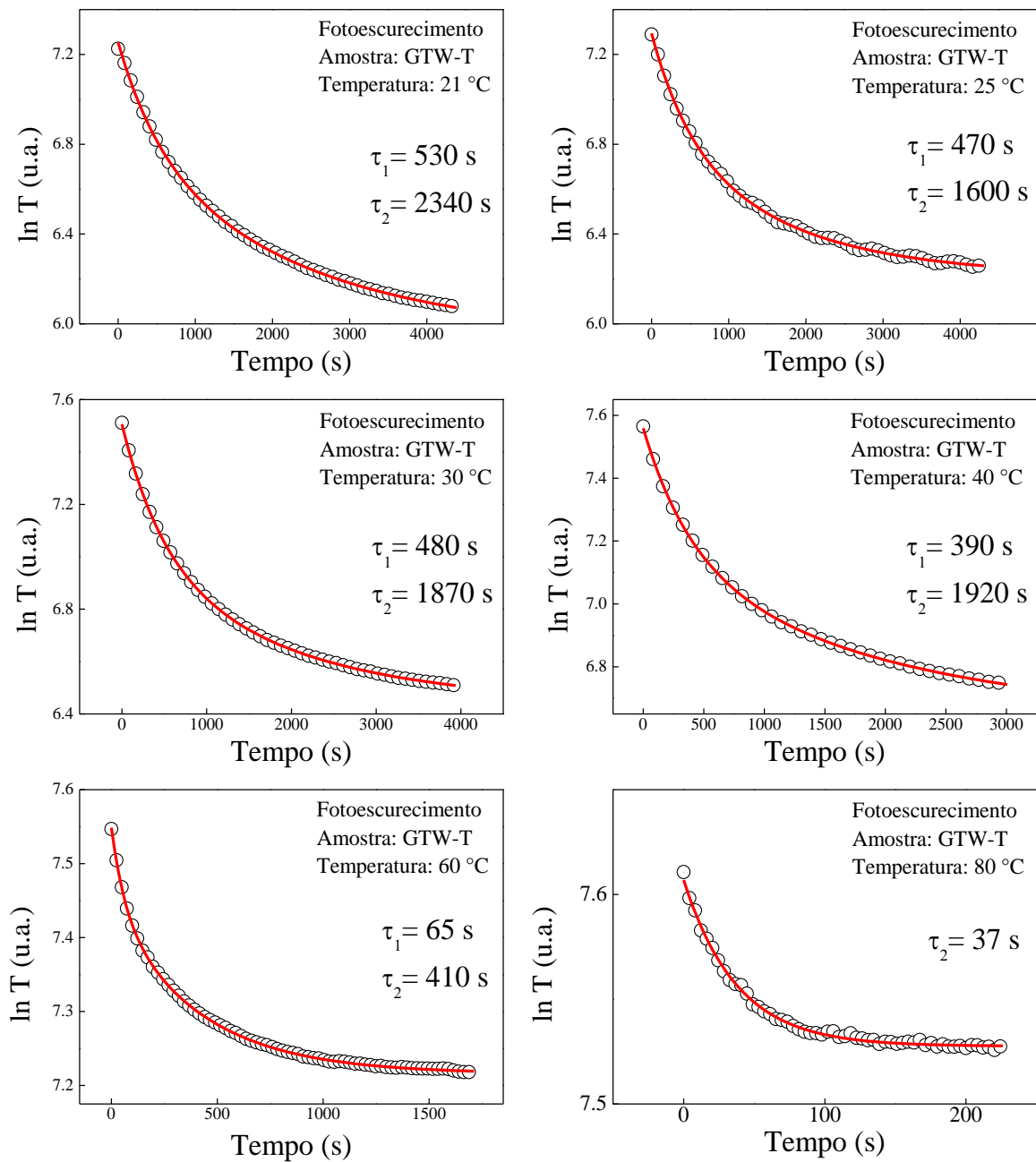


Figura 5.9 – Amostra GTW-T: Determinação das constantes de tempo  $\tau_1$  e  $\tau_2$  para o fotoescurecimento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha vermelha: ajuste exponencial)

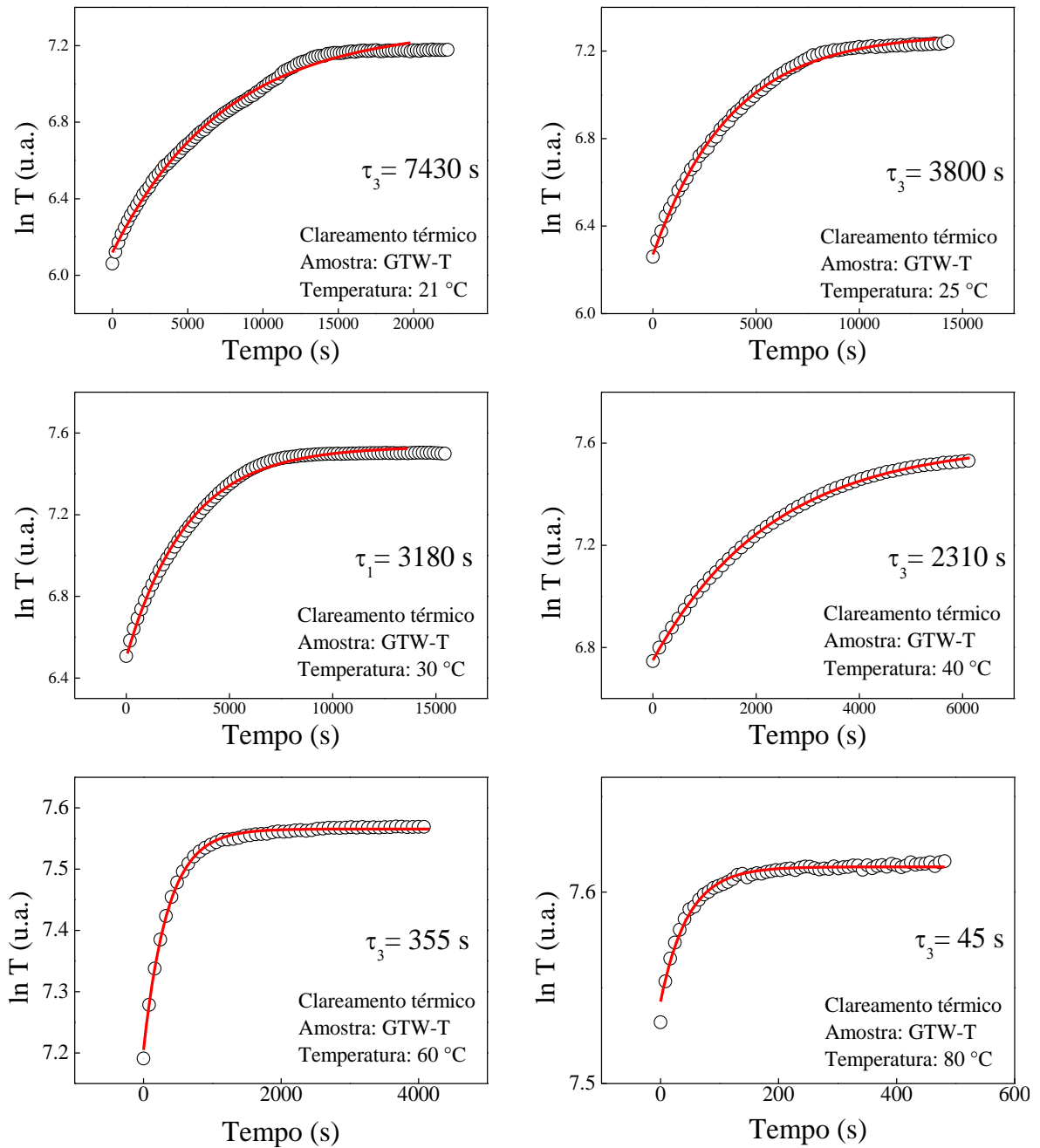


Figura 5.10 – Amostra GTW-T: Determinação da constante de tempo  $\tau_3$  para o clareamento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha: ajuste exponencial)

### 5.5.2 Amostra GTW-E: Apresentação das constantes de tempo

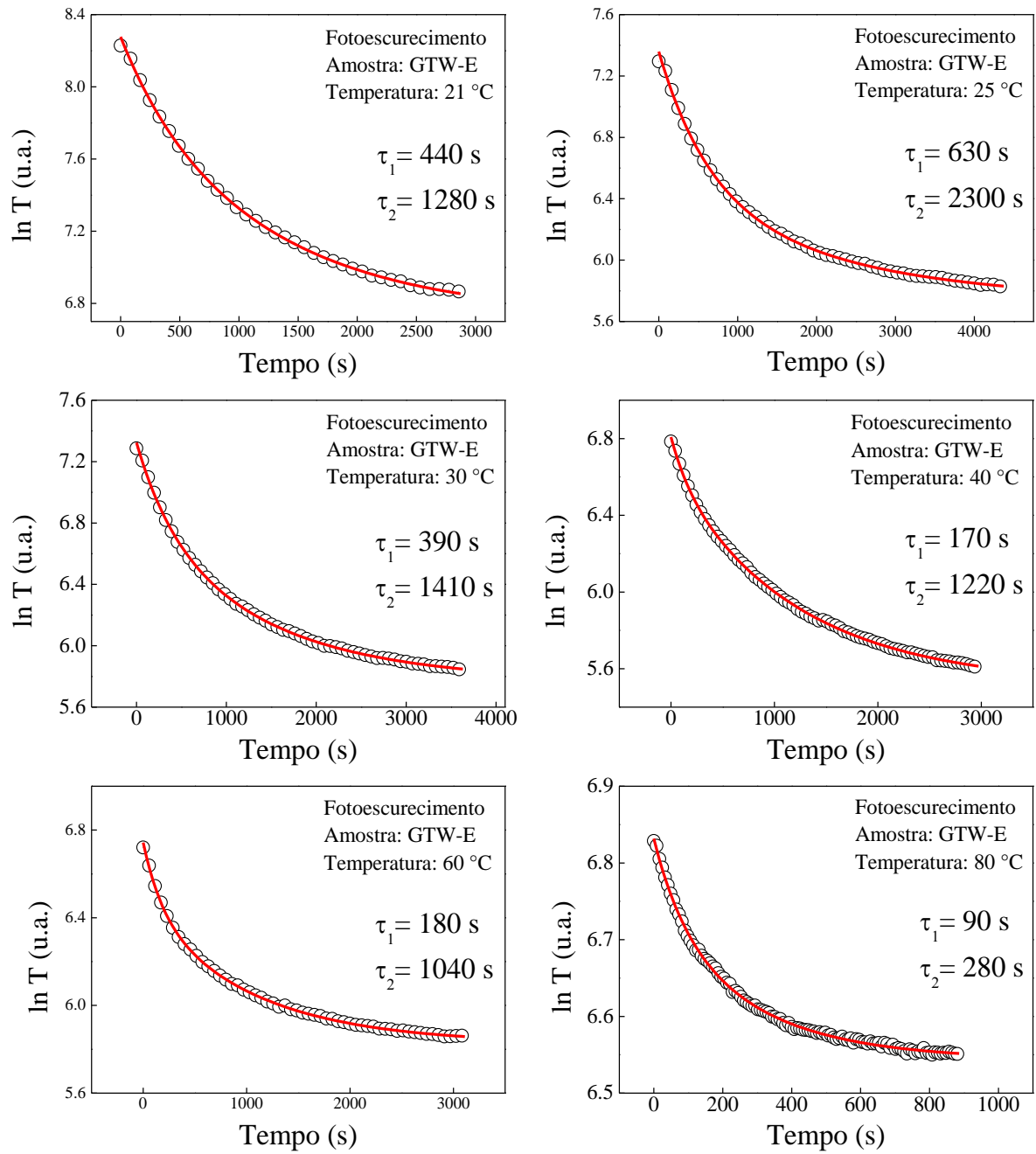


Figura 5.11 – Amostra GTW-E: Determinação das constantes de tempo  $\tau_1$  e  $\tau_2$  para o fotoescurecimento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha vermelha: ajuste exponencial)



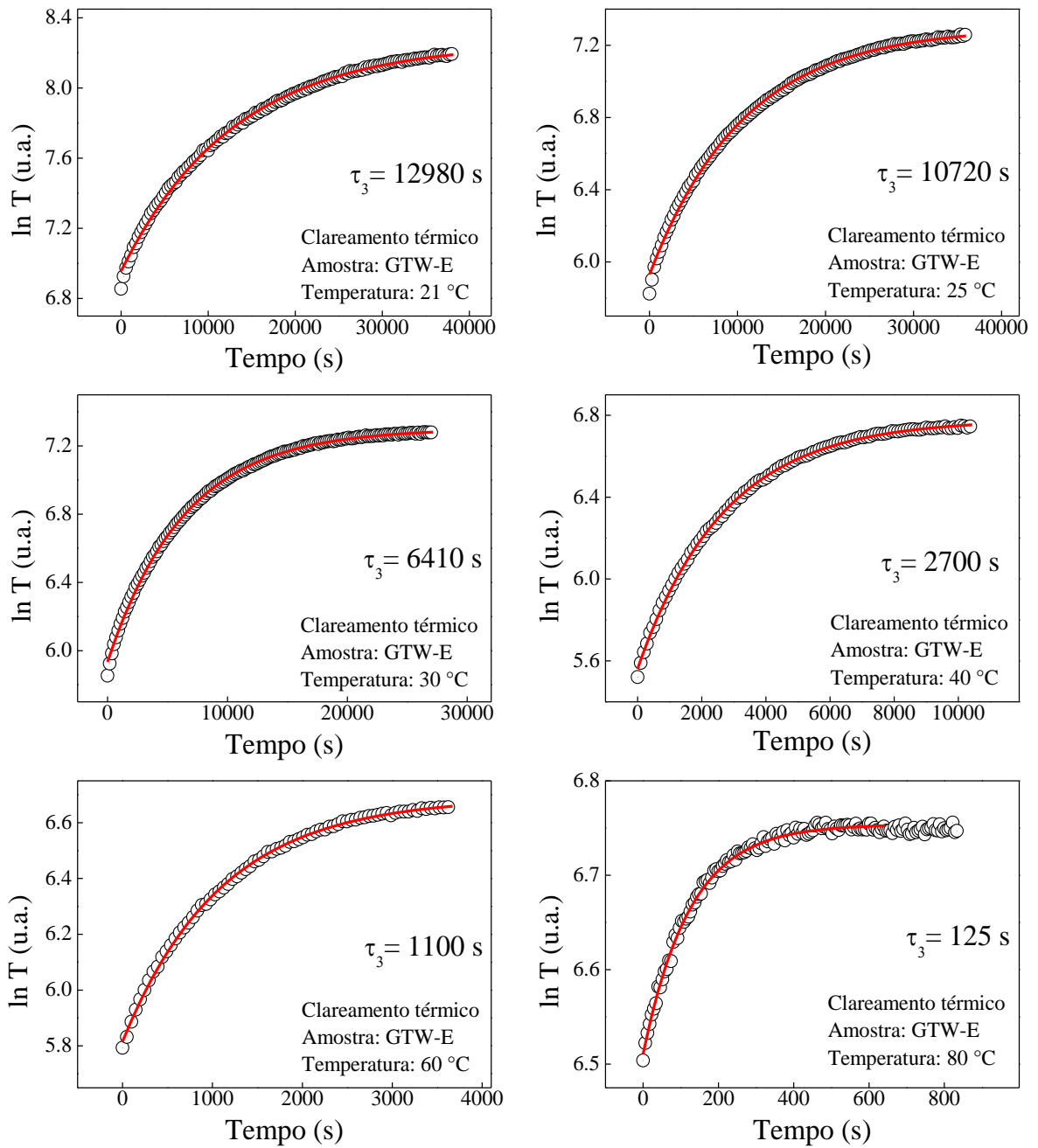


Figura 5.12 – Amostra GTW-E: Determinação da constante de tempo  $\tau_3$  para o clareamento em função da temperatura. (círculos: dados experimentais; linha vermelha: ajuste exponencial)

## 5.6 Determinação da Energia de Ativação na oxidação do HPW

Tabela 5 – Valores das constantes de tempo do fotoescurecimento e clareamento das Amostras GTW-T e GTW-E. Valores entre parênteses referem-se ao erro experimental.

		21 °C	25 °C	30 °C	40 °C	60 °C	80 °C
GTW-T	fotoescurecimento $\tau_1$ (s)	530 (4)	470 (7)	480 (1)	390 (2)	65 (1)	-
	fotoescurecimento $\tau_2$ (s)	2340 (17)	1600 (20)	1870 (6)	1920 (16)	410 (1)	37 (1)
	clareamento $\tau_3$ (s)	7430 (11)	3800 (6)	3180 (4)	2310 (2)	355 (1)	45 (1)

		21 °C	25 °C	30 °C	40 °C	60 °C	80 °C
GTW-E	fotoescurecimento $\tau_1$ (s)	440 (16)	630 (5)	390 (4)	170 (2)	180 (1)	90 (5)
	fotoescurecimento $\tau_2$ (s)	1280 (20)	2300 (44)	1410 (9)	1220 (3)	1040 (3)	280 (10)
	clareamento $\tau_3$ (s)	12980 (7)	10720 (5)	6410 (2)	2700 (2)	1100 (2)	125 (1)

Para o caso do fotoescurecimento, as constantes  $\tau_1$  e  $\tau_2$  dependem de fatores como o progresso do escurecimento ao longo do filme, da irradiância UV e da temperatura que o material se encontra, sendo assim, os valores de Energia de Ativação da redução do tungstênio não puderam ser avaliados. Observa-se que  $\tau_1$  está tendendo a zero mais rápido e não é contabilizado na medida de 80 °C.

Já no caso do clareamento térmico, consideramos que o processo depende apenas da temperatura, pois não há irradiação UV. Os valores apresentados pela constante  $\tau_3$ , correspondem à taxa na qual o clareamento no processo fotocromico (oxi-redução no complexo LMCT) ocorre e está relacionada ao tipo de equação de Arrhenius (Eq. 6, pg. 11) para determinação da Energia de Ativação na oxidação do tungstênio presente no octaedro  $[\text{WO}_6]$  do HPW, onde a taxa de oxidação ( $1/\tau_3$ ) será indicada por  $k$ .

Valores reportados por Giordano e Scharifker, onde a Energia de Ativação da redução do oxigênio (oxidação do tungstênio) apresentou os seguintes resultados: 38,0 kJ.mol<sup>-1</sup> quando em solução eletrolítica [59]; 47,8 kJ.mol<sup>-1</sup> quando em solução de TFMSA (um solvente fluoretado); 66,0 kJ.mol<sup>-1</sup> quando em solução concentrada 98% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [77]. Os valores encontrados para o mesmo fator em nosso estudo foram maiores: entre 69,0 kJ.mol<sup>-1</sup> e 73,0 kJ.mol<sup>-1</sup>. Associamos estes valores à maior carência de portadores de carga ao longo do meio sólido da estrutura (*bulk*) do Xerogel em comparação a soluções eletrolíticas, que facilitam ao processo de oxidação do HPW, assim, concluímos estarem de acordo com as demais pesquisas.

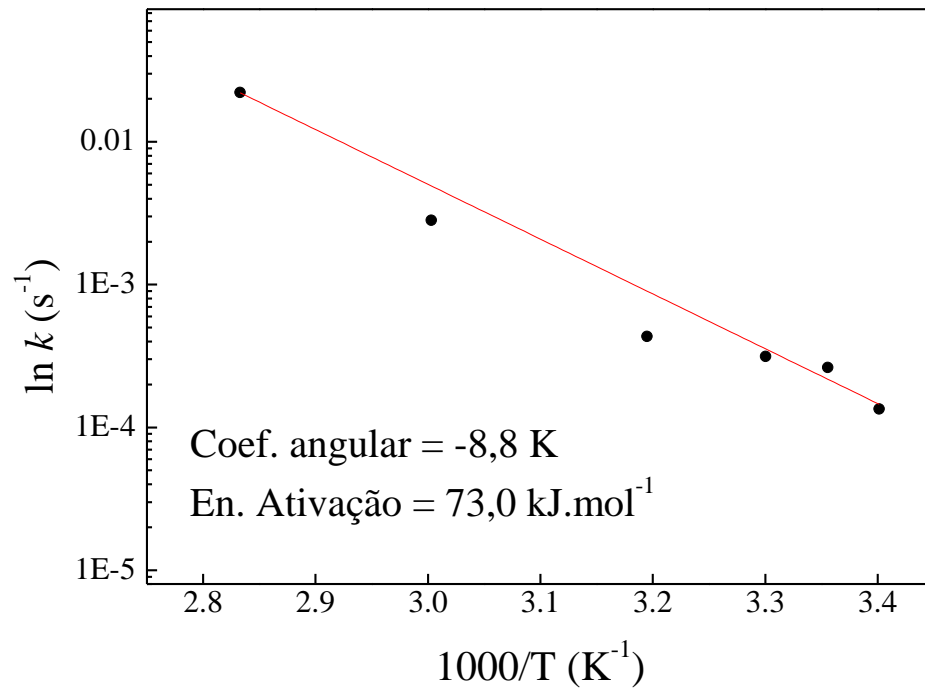


Figura 5.13 – Amostra GTW-T: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxi-redução O-W para o clareamento térmico (oxidação do W)

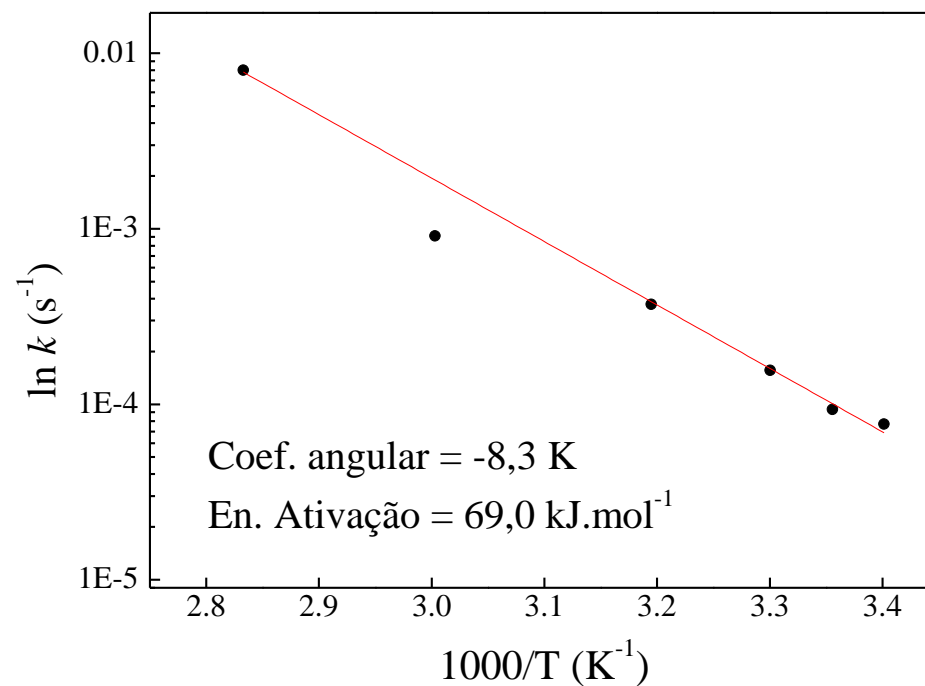


Figura 5.14 – Amostra GTW-E: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxi-redução O-W para o clareamento térmico (oxidação do W).

### 5.7 Calorimetria Diferencial Exploratória

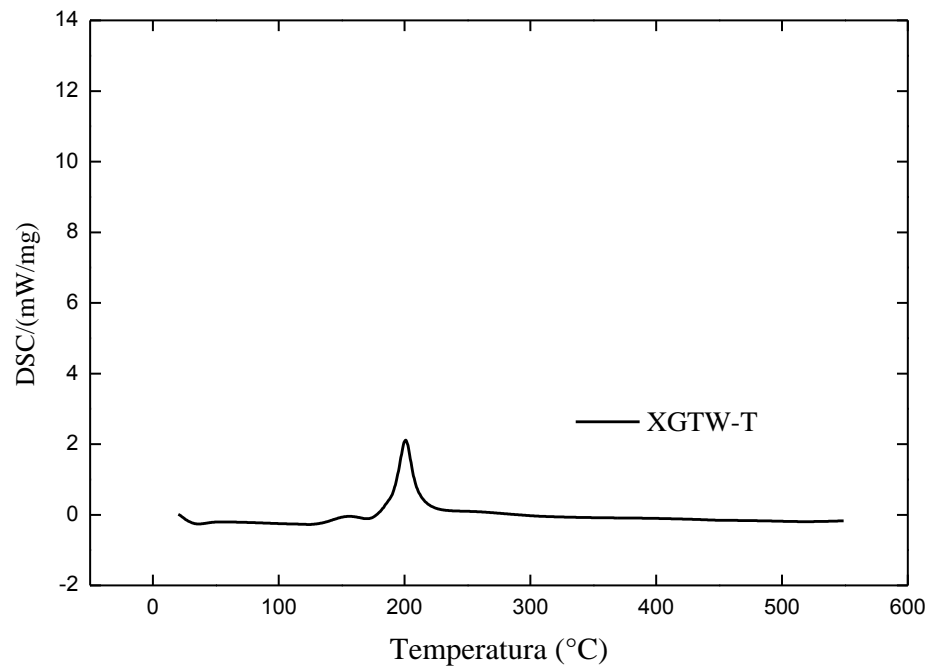


Figura 5.15 – Amostra XGTW-T: Calorimetria Diferencial Exploratória da peça de Xerogel

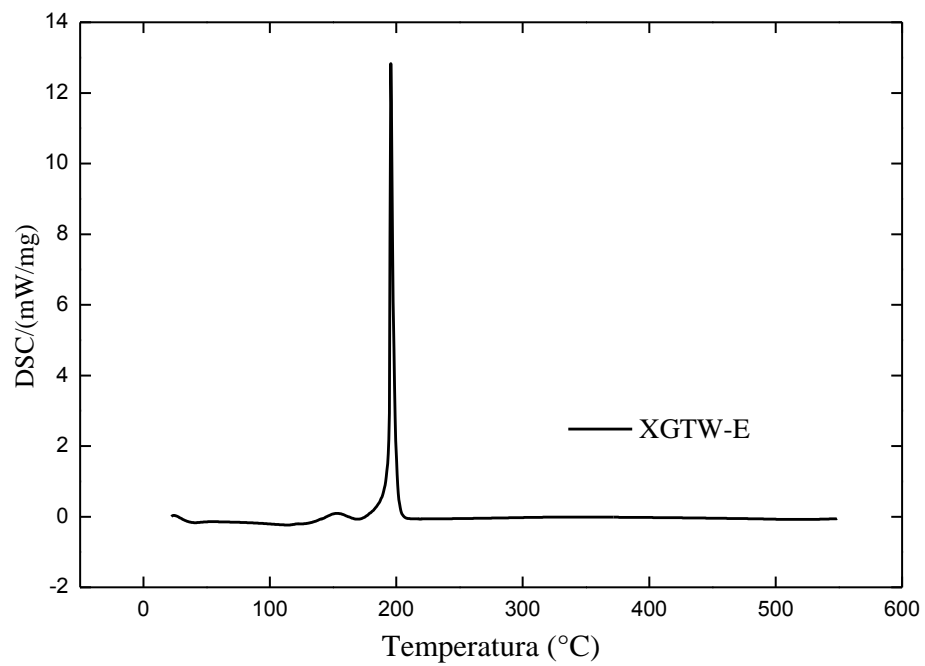


Figura 5.16 – Amostra XGTW-E: Calorimetria Diferencial Exploratória da peça de Xerogel

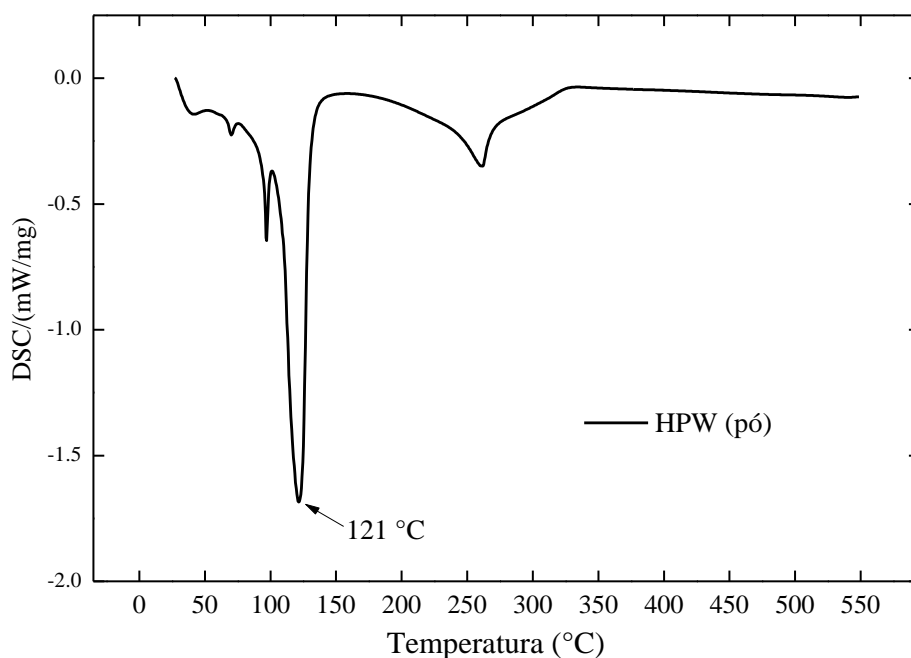


Figura 5.17 – Amostra HPW: Calorimetria Diferencial Exploratória do composto ácido 12-fosfotúngstico em forma de pó

A Calorimetria Diferencial Exploratória mostra a análise térmica a respeito das temperaturas características dos compostos estudados. A Figura 5.15 e Figura 5.16, para os Xerogéis, apresentam um pico exotérmico, indicando uma degradação de grupos orgânicos (epóxi) da matriz híbrida de Sílica/epóxi próximo a 200 °C, relacionado a pirólise da parte orgânica (epóxi) do GPTS, representando um limite para a estabilidade térmica destes materiais, estando de acordo com a literatura [78].

Para o Xerogel de GPTS-TEOS dopado com HPW em THF observa-se um pico exotérmico pouco intenso em 200 °C (Figura 5.15). Já para o Xerogel de GPTS-TEOS com HPW em Etanol observa-se um pico exotérmico mais intenso em 200 °C (figura Figura 5.16). Tal comparação foi realizada pela integral do pico em trono de 200 °C (área sob a curva). A Figura 5.17 apresenta o mesmo método utilizado para o composto puro HPW em sua forma de pó, indicando um processo endotérmico do composto hidratado [56] com picos nas temperaturas 97 °C, 121 °C e 261 °C, provavelmente relacionados inicialmente com perda de água e posterior fusão em temperaturas acima de 150 °C. Não foram encontrados dados de DSC na bibliografia sobre o comportamento térmico do HPW.

## 6. CONCLUSÕES

Filmes e monolitos de Xerogel foram fabricados com grande qualidade óptica no visível, possuindo efeito fotocromico notável e comparável ao escurecimento em lentes foto-sensíveis. A dopagem de materiais híbridos de Sílica com heteropoliânions de tungstênio foi realizada com sucesso a partir dos solventes tetrahidrofurano e etanol absoluto.

Monolitos de ORMOSIL dopados com HPW apresentam um fotoescurecimento mais intenso que filmes, em um menor tempo de exposição, seguido de um clareamento que levou um longo período. Este fato está relacionado à maior espessura do corpo, conseqüentemente maior número de espécies absorvedoras de radiação UV.

Em análises sobre absorção e transmissão em filmes fotocromicos, observamos que a transmissão de luz decai em aproximadamente 70% em ambas as amostras, quando saturado o efeito fotocromico por luz ultravioleta (370 nm). As constantes de tempo para ambos os efeitos puderam ser ajustadas a partir de exponenciais nos dados de transmitância, apontando também grande dependência da taxa de reação (oxi-redução no complexo LMCT) com a temperatura, isto é, quanto maior esta, mais rápido o processo ocorria.

A Energia de Ativação calculada para o processo de oxidação do tungstênio apresenta valores condizentes com a literatura [59,77], 73,0 kJ.mol<sup>-1</sup> para o GTW-T e 69,0 kJ.mol<sup>-1</sup> para o GTW-E indicando assim, um método eficaz para determinação desta em outros materiais ou com uso de novos solventes.

As análises complementares de DSC nos indicou a degradação dos grupos –epóxi presentes na matriz GPTS:TEOS em aproximadamente 200 °C, também estando de acordo com a literatura [78].

Avaliações futuras poderão incluir variações na irradiância por luz UV, novos componentes fotocromicos, como o heteropoliânion de molibdênio e novos solventes para obtenção das matrizes dopadas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Donatti, D. A.; Ruiz, A. I.; Vollet, D. R., *A kinetic study of drying of TEOS-derived gels under nearly isothermal conditions* D. R., *Materials Research*, v. 1, 43-47, 1999.
- [2] Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Ruiz, A. I., *Hydrolysis Rates of TMOS Catalyzed by Oxalic Acid and Stimulated by Ultrasound*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 15, 5-11, 1999.
- [3] Mackenzie, J. D.; Huang, Q.; Iwamoto, T.; *Mechanical properties of ormosils*, *Journal of Sol-Gel Sci. Technol.*, v. 7, p.151, 1996.
- [4] Ou, D. L.; Seddon, A. B.; J. *Near- and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates*, *Non-Cryst. Solids*, v. 210, p. 187-203, 1997.
- [5] Yamada, N.; Yoshinaga, I.; Katayama, S.; *Synthesis and dynamic mechanical behaviour of inorganic-organic hybrids containing various inorganic components*, *Journal Material Chemistry*, v.7, p. 1491, 1997.
- [6] Hu, Y.; Mackenzie, J. D.; *Rubber-like elasticity of organically modified silicates*, *Journal of Material Science*, v.27, p. 4415, 1992.
- [7] José, N., M; Prado, L. A. S. A.; *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- [8] Venton, D. L.; Gudipati, E.; *Entrapment of enzymes using organo-functionalized polysiloxane copolymers*, *Biochim. Biophys. Acta*, v. 1250 (2) , p. 117, 1995.
- [9] Calvert P.; Mann, S.; *Synthetic and biological composites formed by in situ precipitation*, *Journal of Material Science*; v. 23, p. 3801, 1988.
- [10] Rosa-Fox, N., Piñero, M., Esquivias, L.; *Organic-Inorganic Hybrid Materials From Sonogels*, *Dissertação (Tese)*; Dpto. Física Materia Condensada. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, p.6, 2002.
- [11] Galvão, J.R.; Scarminio, J.; *Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições*; *Química Nova*; v.26, n. 04, 2003.
- [12] Granqvist, C.G.; *Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998*, *Solar Energy Mat & Solar Cells*, v. 60, p. 201-262, 2000.
- [13] Yamase, T.; *Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials*, *Chemical Review*, v. 98, p. 307-326, 1998.
- [14] Granqvist, C. G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [15] Deb, S. K.; *A Novel Electrophotographic System*, *Applied Optics Supplement*; v. 8, p. 192-195, 1969.

- 
- [16] Kozhevnikov, I. V.; *Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions*, Chemical Review, v. 98, p. 171, 1998.
- [17] Brown, G.H.; *Photochromism*, John Wiley & Sons Inc., 1971
- [18] Pope, M.T.; *Structural Chemistry of Actinide Polyoxometalates*, Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds (Livro), ISBN-10: 0-444-52111-9, p.341-361, 2007.
- [19] Levine, I. N.; Physical Chemistry, 5a. ed., Boston: McGraw-Hill. ISBN-10: 0-07-231808-2., p. 955, 2001.
- [20] Brinker, J.C.; Scherer, W.G.; Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1a. ed., ISBN-13: 978-0121349707,1990.
- [21] Imagens dos Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs). Disponíveis em: TEOS <[http://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl\\_orthosilicate](http://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl_orthosilicate)>; TMOS <[http://en.wikipedia.org/wiki/Tetramethyl\\_orthosilicate](http://en.wikipedia.org/wiki/Tetramethyl_orthosilicate)>; GPTS <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440167?lang=pt&region=BR>>; APTS <[http://en.wikipedia.org/wiki/\(3-Aminopropyl\)triethoxysilane](http://en.wikipedia.org/wiki/(3-Aminopropyl)triethoxysilane)>; acesso em 09/12/2013.
- [22] Friedman, A.; *Properties of Organossilanes*; Disponível em: <[www.ezinearticles.com](http://www.ezinearticles.com)> Acesso em 12/11/2013.
- [23] Plueddemann, E. P.; *Silane Coupling Agents*, New York: Plenum Press, v. 1, p. 29-45, 1982
- [24] *A Review of Organossilanes in Organic Chemistry*; ACROS ORGANICS, v. 1, p. 4, 2011. Disponível em: <[http://www.acros.com/myBrochure/Organosilanes\\_Brochure\\_EEM.pdf](http://www.acros.com/myBrochure/Organosilanes_Brochure_EEM.pdf)> acesso em 06/12/2013.
- [25] Yamane, M.; *Monolith Formation from the Sol-Gel Process; Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Special Shapes*; Noyes Publications ed. 1, p. 201, 1988.
- [26] Kamyra, K.; Yoko, T.; *Synthesis of SiO<sub>2</sub> glass fibres from Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-HCl solutions through sol-gel method*, J. Mater. Sci., v. 21, p. 842, 1986.
- [27] Brinker, C.J.; Keefer, K.D.; Schaefer, D.Q.; Ashley, C.S.; *Sol-gel transition in simple silicates*, J. Non-Cryst. Solids, v. 48, p. 47-64, 1982.
- [28] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, J. Colloids and Interface Sci., v. 26, p. 62-69, 1968.
- [29] Imagens: hidrólise e policondensação do TEOS e diagrama ilustrando estágios do processo Sol-Gel. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>> acesso em 21/03/2014.
- [30] Brinker, C.J.; *Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p. 31, 1988.



- 
- [31] Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A.; *Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxyxilanes*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 63, p. 1, 1984.
- [32] Vollet, D.R.; *Contribuição à caracterização nanoestrutural por SAXS de sonogéis de sílica obtidos por processo sol-gel*, Dissertação (Tese de Livre Docência), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho *Campus* de Rio Claro, 2005.
- [33] Donatti, D.A.; *Estudo do processo SOL-GEL para obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos*, Dissertação (Tese de Livre Docência), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho *Campus* de Rio Claro, 2003.
- [34] Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Awano, C. M.; Chiappim Junior, W.; De Vicente, F. S.; *Dynamic Scaling and Kinetics of Growth of Glycidoxypopyltrimethoxysilane-Derived Organic/Silica Hybrids*, Macromolecules v. 44 (17), p. 6849–6855, 2011.
- [35] Vollet, D. R. ; Donatti, D. A. ; Ruiz, A. I. ; De Vicente, F. S., *Dynamical scaling in fractal structures in the aggregation of tetraethoxysilane-derived sonogels*, Journal of Applied Crystallography, v. 43, p. 949-954, 2010.
- [36] Chang, S.I.; Ring, T.A.; *Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 147-148, p. 56, 1992.
- [37] Orcel, G.; Hench, L.; *Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels: Part I: NMR of silica hydrolysis*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 79, p. 177, 1986.
- [38] Scherer, G.W.; *Drying Gels*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 87, p.199-225 1986.
- [39] Scherer, G.W.; *Viscoelasticity and Permeability of Silica Gels*, Faraday Discuss, v. 101, p. 225-234, 1995.
- [40] Bergna, H.E.; Roberts, W.O.; *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications* (Livro), Surfactant science series v. 131, ISBN 0-8247-0967-5 2006
- [41] Sheinfain, R. Yu; Neimark, I.E.; *Adsorption and adsorbents* (Livro), v. 1, p. 87, 1973.
- [42] Awano, C.M.; De Vicente, F. S.; Donatti, D.A.; Vollet, D. R.; *Structure and Growth Kinetics of 3-Glycidoxipopyltrimethoxysilane-Derived Organic/Silica Hybrids at Different Temperatures*, Jour. Phy. Chem. C, v. 116, p. 24274-24280, 2012.
- [43] Scherer, G.W.; *Aging and Drying Gels*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p.77-92, 1988.
- [44] Hench, L.L.; Wilson, M.J.R., *Processing of gel-silica monoliths for optics: Drying behavior of small pore gels*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 121, p.234-243, 1990.
- [45] Imagem dos processo *dip-coating*. Disponível em: <<http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/>> acesso em 12/11/2013.
- [46] Schmidt, H.; Mennig, M.; *Wet Coating Technologies for Glass*, (2000). Artigo em <[www.solgel.com](http://www.solgel.com)> acesso em 22/04/2013.

- 
- [47] Strawbridge, I.; James, P. F.; *Thin silica films prepared by dip coating*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 82, p. 366 – 372, 1986.
- [48] Klein, L.C.; Gallo, T.A.; Gavey, G.J.; *Densification of monolithic silica gels below 1000°C*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 63, p. 23-33, 1984.
- [49] Bouas-Laurent, H.; Dürr, H.; *Organic Photochromism (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., v. 73, p. 639-665, 2001
- [50] Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D.; *Photochromic organic-inorganic hybrid materials*, Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 672-687, 2011.
- [51] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of Elements*, v. 2, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [52] Lin, S.; Zhang, X.; Luo, M. *A novel inorganic–organic hybrid compound constructed from copper(II)–monosubstituted polyoxometalates and poly(amidoamine)*; Journal of Solid State Electrochemistry, v. 13 (10), p. 1585-1589, 2009
- [53] Pope, M.T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Livro)*, Springer-Verlag, Berlin, p.29, 1983.
- [54] He, T.; Yao, J.; *Photochromism of molybdenum oxide*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 4, p. 125-143, 2003.
- [55] Qi, W.; Li, H.; Wu, L.; *Stable Photochromism and Controllable Reduction Properties of Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate/Silica Hybrid Films*, J. Phys. Chem. B, v.112, p. 8257-8263, 2008.
- [56] *Phosphotungstic Acid*, Disponível em:  
<[http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphotungstic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphotungstic_acid)> acesso em: 06/12/2013.
- [57] Kremenovic, A.; Spasojevic-De Biré, A.; Dimitrijevic, R.; Sciau, P.; Mioé, U.B.; *Keggin's ion structural modification and expansion of dodecatungstophosphoric acid hexahydrate induced by temperature treatment: In situ X-ray powder diffraction and raman investigations*. Solid State Ionics, v. 132, n. 1-2, p. 39-53, 2000.
- [58] Kremenovic, A.; Spasojevic-De Biré, A.; Dimitrijevic, R.; Sciau, P.; Mioé, U.B.; *Structural modifications of dodecatungstophosphoric acid hexahydrate induced by temperature in the 10–358 K range. In situ high-resolution neutron powder diffraction investigation*. Solid State Ionics, v. 150 (3-4), p. 431-442, 2002
- [59] Giordano, N.; Aricò, A.S.; Hocevar, S.; *Oxygen Reduction Kinetics in Phosphotungstic Acid at Low Temperature*, Electrochimica Acta, v. 38, n. 13, p. 1733-1741, 1993
- [60] Scarminio, J.; Lourenço, A.; Gorenstein, A.; *Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films*, Thin Solid Films, v. 302, p. 66-70, 1997
- [61] He, T.; Yao, J.; *Photochromic materials based on tungsten oxide*, J. Mat. Chem. v. 17, p. 4547-4557, 2007

---

[62] Malatesta, V.; *Photodegradation of Organic Photochromes*, Organic Photochromic and Thermochemical Compounds, v. 2 (2), 1999.

[63] Hampp, N.; Bräuchle, C.; *Photochromism, Molecules and Systems* (Livro), H. Dürr and H. Bouas-Laurent (Eds.), Cap. 29, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[64] Young, R. W.; *The Family of Sunlight-Related Eye Diseases*, Optometric Vision Science, v. 71, p. 125-144, 1994.

[65] West, S. K.; Duncan, B.; Munoz, G. S.; Rubin, L. P.; Fried, K.; Bandeen-Roche; Schein, O. D.; *Sunlight exposure and risk of lens opacities in a population-based study-The Salisbury Eye Evaluation Project*. Journal of American Medical Association, v. 280, p. 714-718, 1998.

[66] Funnell, C.; Watson, K.; Stewart, O.; Dua, G.; *Corneal perforation secondary to UV radiation from a tanning lamp*, Cornea, v. 25 (10), p. 1224-1226, 2006.

[67] Diffey, B. L.; *Dosimetry of Ultraviolet A Radiation*. Methods in Enzymology, v. 319, p. 245-255, 2000.

[68] Imagem do espectro de emissão de luz ultravioleta. *Black Light* (Artigo). Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Black\\_light](http://en.wikipedia.org/wiki/Black_light)>

[69] Zhang, T.R.; Feng, W. Lu, R.; *Preparation of photochromic sol-gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid*. Materials Chemistry and Physics, v. 78, p. 380-384, 2002.

[70] Imagem da transmitância de um feixe de prova. *Spectrophotometry* (Artigo). Disponível: <[http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Kinetics/Reaction\\_Rates/Experimental\\_Determination\\_of\\_Kinetics/Spectrophotometry](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry)> acesso em 18/11/2013.

[71] Messman, J.D.; Smith, M. V.; *Optical transmittance standard reference materials for ultraviolet and visible molecular absorption spectrometry*, Spectrochimica Acta, v. 46B (12), p. 1653-1662, 1991.

[72] Özer, N.; *Optical and electrochemical characteristics of sol-gel deposited tungsten oxide films: a comparison*, Thin Solid Films, v. 304, p. 310-314, 1997.

[73] Granqvist, C.G.; *Electrochromic devices*, Journal of the European Ceramic Society, v. 25, p. 2907-2912, 2005.

[74] Svensson, J. S. E. M.; Granqvist, C.G.; *Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows*, Solar Energy Materials, v. 11, p. 29-34, 1984.

[75] Bernal, C.; Boldarini, A.; Breviglieri, S.; Cavalheiro, E.; *Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC*, Química Nova, v. 25 (5), 2002.

[76] E. N. Savinov, S. S. Saldkhanov, V. N. Parmon and K. I. Zamaraev, *Evolution Of Hydrogen From Aqueous Solutions Of 12-Silicon-Tungsten Heteropolyacid*, React. Kinet. Catal. Lett., v. 17, n. 3-4, p. 407-411, 1981.

---

[77] Scharilker, B.R.; Zelenay, P.; Bockris, J. O'M.; *The Kinetics of Oxygen Reduction in Molten Phosphoric Acid at High Temperatures*, J. Electrochem. Soc., v. 134, p. 2714, 1987.

[78] Fu, T.; Wang, J.; Ni, J.; *Sulfonated poly(ether ether ketone)/aminopropyl-triethoxysilane/phosphotungstic acid hybrid membranes with non-covalent bond: Characterization, thermal stability, and proton conductivity*, Solid State Ionics, v. 179, p. 2265-2273, 2008.