

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ORMOSILS DOPADOS COM
COLOIDES DE PRATA, COBRE E PRATA:COBRE**

Breno Orzari

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

BRENO ORZARI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ORMOSILS DOPADOS
COM COLOIDES DE PRATA, COBRE E PRATA:COBRE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel
em Física.

Rio Claro - SP

2017

535.2 Orzari, Breno
O79e Estudo das propriedades ópticas de ormosils dopados
com colóides de prata, cobre e prata:cobre / Breno Orzari. -
Rio Claro, 2017
54 f. : il., figs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física ótica. 2. Fotocromismo. 3. Sol-gel. 4. Prata. 5.
Cobre. I. Título.

BRENO ORZARI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
ORMOSILS DOPADOS COM COLOIDES DE PRATA,
COBRE E PRATA:COBRE

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Bacharel em Física.


Comissão Examinadora

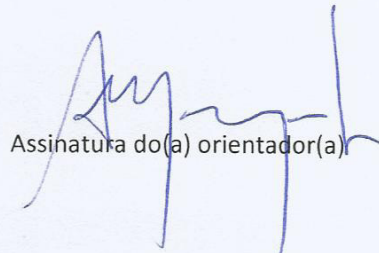
Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr. Carlos Miranda Awano

Rio Claro, 30 de Novembro de 2017.


Assinatura do(a) aluno(a)


Assinatura do(a) orientador(a)

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família, aos meus pais Márcia e Wagner por me educar e me ensinar tudo o que lhes foi possível, e também ao meu irmão Erick cujos momentos que compartilhamos me fizeram quem sou.

Agradeço também aos meus amigos e à minha namorada pelo companheirismo, pela fidelidade, pelas risadas e por todo o tempo que passamos juntos, pois sem eles não teria chegado até aqui.

Aos meus orientadores Dario Antonio Donatti e Alexandre Mesquita pela paciência, pelos ensinamentos e conselhos, sejam eles relacionados a universidade ou não, mas que serão sempre muito bem-vindos.

Não poderia deixar de agradecer aos colegas de laboratório pela ajuda com as técnicas experimentais e os aspectos teóricos para desenvolvimento deste trabalho, além de tornarem o ambiente muito mais acolhedor.

Agradeço aos técnicos e a todos os professores do Departamento de Física, pelos seus ensinamentos e por contribuírem para minha formação e para esta conquista.

Agradeço à UNESP, FAPESP e CNPq pela infraestrutura oferecida pelo Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física da UNESP de Rio Claro e pelo apoio financeiro.

Lista de Abreviaturas e Siglas

UV: Ultravioleta;

ORMOSILs: Organically Modified Silicates (Silicatos Organicamente Modificados);

GPTS: 3-Glicidoxipropil-Trimetoxisilano;

TEOS: Tetraetilortosilicato;

AgNO₃: Nitrato de Prata;

Cu(NO₃)₂: Nitrato de Cobre;

Vis: Vísivel;

SiCl₄: Tetracloreto de Silício;

OIHM: Organic Inorganic Hybrid Material (Material Híbrido Orgânico-Inorgânico);

HNO₃: Ácido Nítrico;

DIAMO: N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano;

APC 10: Amostra Prata Cobre na razão molar de 1:0;

APC 21: Amostra Prata Cobre na razão molar de 2:1;

APC 01: Amostra Prata Cobre na razão molar de 0:1;

APC 41: Amostra Prata Cobre na razão molar de 4:1;

APC 11: Amostra Prata Cobre na razão molar de 1:1;

APC 12: Amostra Prata Cobre na razão molar de 1:2;

I: Intensidade Transmitida;

I₀: Intensidade Incidente;

DO: Densidade Óptica;

A, C₁, C₂: Amplitudes dos processos de escurecimento;

B, D: Densidade Óptica inicial da amostra;

τ₁, τ₂, τ_d: Tempo de vida dos processos de escurecimento.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação do efeito fotocromico de um material que possui espectros de absorção óptica distintos para dois estados A e B, que podem ser obtidos ao expor o material à radiação eletromagnética. Fonte: retirado de [34].	17
Figura 2: Diagrama para síntese da solução matriz GPTS:TEOS 4:1. Fonte: imagem própria.	20
Figura 3: Diagrama para síntese dos filmes dopados somente com coloides de Prata. Fonte: imagem própria.	22
Figura 4: Diagrama para síntese dos filmes dopados com Prata:Cobre 2:1. Fonte: imagem própria.	23
Figura 5: Diagrama da síntese dos filmes contendo somente coloides de Cobre. Fonte: imagem própria.	25
Figura 6: Três etapas da técnica Dip-Coating.	26
Figura 7: Esquema da lei de Beer. Fonte: retirado de http://www.biocompare.com/Bench-Tips/130997-Troubleshooting-in-UV-Vis-Spectrophotometry/ . Acesso em: 13/08/17. (imagem alterada).	27
Figura 8: Espectrofotômetro de absorção óptica utilizado para realização das medidas das bandas de absorção. Fonte: imagem própria.	27
Figura 9: Espectro das bandas de absorção da amostra APC 10. O valor de densidade óptica do pico das bandas de absorção aumentou com o tempo de exposição da mesma ao dispositivo UV. Fonte: imagem própria.	29
Figura 10: Valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção em função do tempo de exposição da amostra APC 10 à radiação UV. Fonte: imagem própria.	30
Figura 11: Bandas de absorção da amostra APC 11, obtidas antes e após a exposição do filme à radiação UV. Se nota um aumento dos valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção em função do tempo de exposição à luz UV. Fonte: imagem própria.	31
Figura 12: Gráfico obtido a partir dos valores de densidade óptica dos picos de absorção em função do tempo de exposição da amostra ao dispositivo UV. Os pontos foram ajustados pela função do modelo de Debye. Fonte: imagem própria.	32
Figura 13: Espectro de absorção da amostra APC 12, dopada com Ag:Cu na razão molar de 1:2. Há um aumento considerável nos valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção, considerando o pequeno intervalo de tempo de exposição da amostra à luz UV. Fonte: imagem própria.	33
Figura 14: Gráfico que relaciona os valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção em função do tempo de exposição da amostra APC 12 à radiação UV. A partir dos pontos, que foram ajustados pelo modelo de Debye, foi possível determinar os parâmetros do fotocromismo. Fonte: imagem própria.	34
Figura 15: Gráfico que mostra o espectro de absorção da amostra APC 41, dopada com prata:cobre na razão molar de 4:1. Se percebe um grande valor de densidade óptica para a última banda desta amostra, contudo, o tempo de exposição da mesma foi muito superior ao dos filmes expostos até o momento, com exceção da amostra APC 10. Fonte: imagem própria.	36
Figura 16: Gráfico relacionando a densidade óptica da amostra APC 41 em função do tempo de exposição da mesma à radiação UV. Devido ao ajuste biexponencial, a evolução do fotocromismo se dá em dois processos, um rápido e um lento. Fonte: imagem própria.	37

Figura 17: Espectro de absorção para a amostra APC 21. O aumento de densidade óptica dos picos das bandas de absorção do filme, são um comportamento característico da evolução do efeito fotocromico. Fonte: imagem própria.	38
Figura 18: Relação entre os valores de densidade óptica das bandas de absorção da amostra APC 21 em função do tempo de exposição da mesma à radiação UV. Se percebe a presença de dois processos ao notar a diferença na taxa de crescimento de cada seção do ajuste. Fonte: imagem própria.	39
Figura 19: Espectro de absorção da amostra APC 01. Não houve escurecimento da amostra, já que as bandas de absorção não foram alteradas mesmo após exposição ao dispositivo UV. Fonte: imagem própria.	40
Figura 20: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 01. Pode-se observar uma periodicidade nos picos do gráfico. Fonte: imagem própria.	43
Figura 21: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 12. Se nota uma periodicidade nos vários picos que aparecem no gráfico. Fonte: imagem própria.	44
Figura 22: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 11. A periodicidade nos picos obtidos deste gráfico é perceptível. Fonte: imagem própria.	44
Figura 23: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 21. Se observa uma periodicidade nos picos do gráfico. Fonte: imagem própria.	45
Figura 24: Fotografias das amostras logo antes do tratamento óptico e logo após a saturação do efeito fotocromico. Fonte: imagem própria.	46

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação das amostras.	19
Tabela 2: 1 – Síntese do sol contendo coloides de Prata para confecção da amostra APC 41; 2 - Síntese do sol contendo coloides de Prata para confecção da amostra APC 11; 3 - Síntese do sol contendo coloides de Prata para confecção da amostra APC 12.	24
Tabela 3: 1 – Síntese do sol contendo coloides de Cobre para confecção da amostra APC 41; 2 - Síntese do sol contendo coloides de Cobre para confecção da amostra APC 11; 3 - Síntese do sol contendo coloides de Cobre para confecção da amostra APC 12.....	24
Tabela 4: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 01.	41
Tabela 5: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 12.	42
Tabela 6: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 11.	42
Tabela 7: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 21.	42

Sumário

Lista de Abreviaturas e Siglas	3
Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	6
Resumo	9
Abstract.....	10
1. Introdução.....	11
2. Revisão Bibliográfica.....	13
2.1. Processo Sol-Gel	13
2.1.1. Esboço Histórico.....	13
2.1.2. Processo Sol-Gel: Estado da Arte.....	14
2.1.3. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos	15
2.1.4. Vantagens e “Desvantagens” do Processo Sol-Gel	16
2.2. Efeito Fotocrômico.....	17
3. Materiais e Métodos para Preparação das Amostras.....	19
3.1. Metodologia Experimental	19
3.2. Síntese da Matriz GPTS:TEOS 4:1	20
3.3. Síntese das Amostras	21
3.3.1. Síntese dos filmes contendo coloides de Prata – APC 10.....	21
3.3.2. Síntese dos filmes contendo coloides de Prata:Cobre 2:1 – APC 21.....	22
3.3.3. Síntese das amostras APC 41, APC 11 e APC 12	24
3.3.4. Síntese dos filmes contendo coloides de Cobre – APC 01	24
3.4. Lavagem das lâminas.....	25
4. Técnicas Experimentais.....	26
4.1. <i>Dip-Coating</i>	26
4.2. Espectroscopia UV-Vis	26
5. Resultados Obtidos.....	28

5.1. Amostras APC 10, APC 11 e APC 12.....	28
5.2. Amostras APC 41 e APC 21	35
5.3. Amostra APC 01.....	40
6. Conclusões	47
Apêndices	49
Apêndice A – Análise de Fourier	49
Referências Bibliográficas.....	51

Resumo

Materiais opticamente ativos tem atraído atenção visando aplicações tecnológicas em razão da possibilidade de controlar absorção, reflexão e transmissão. Dentre esses materiais incluem-se os materiais fotocromicos, que são conhecidos por apresentar mudança de cor sob exposição de radiação eletromagnética (como no caso da radiação ultravioleta (UV)). Vidros contendo íons de prata vem sendo relatados como materiais fotocromicos cujos escurecimento e clareamento se dão pela redução ou oxidação desses átomos. É relatado também que a inserção de íons de cobre intensifica o fotocromismo nesses materiais. No entanto, estes tipos de vidros apresentam algumas desvantagens, tais como altas temperaturas para estabilizar dopantes na matriz vítrea e a dificuldade em preparar filmes finos. Uma alternativa é a preparação de material vítreo a partir do método sol-gel, como é o caso dos silicatos organicamente modificados (ORMOSILs), os quais vem sendo amplamente estudados. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades ópticas de filmes de ORMOSILs dopados com coloides de metais e sistemas coloidais metálicos híbridos, que foram sintetizados via técnica sol-gel. Para este trabalho, foram escolhidos a prata e o cobre para serem utilizados como dopantes visto as propriedades fotocromicas que sua inserção pode originar. A preparação das amostras foi realizada utilizando a matriz híbrida dos alcóxidos 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano/tetraetilortosilicato (GPTS:TEOS) na proporção molar de 4:1 e os sais nitrato de prata (AgNO_3) e nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) foram utilizados como dopantes. As soluções dopadas foram depositadas em lâminas de microscópio a partir da técnica *dip-coating*. As caracterizações foram realizadas utilizando técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Tal técnica permitiu identificar alterações na banda de absorção em função do tempo de exposição das amostras a radiação UV, bem como o tempo de vida e as amplitudes do efeito fotocromico apresentado pelos filmes. A partir dos resultados obtidos foi possível notar que a coloração dos filmes era devido a presença de coloides de prata nos mesmos, e que a ação do cobre foi a de sensibilizar o fotocromismo nas amostras, ou seja, os coloides de cobre agilizaram o processo de escurecimento.

Palavras chave: silicatos organicamente modificados, sol-gel, ORMOSIL, TEOS, GPTS, íons metálicos, prata, cobre, Ag, Cu, fotocromismo, absorção óptica.

Abstract

Optically active materials have attracted attention for technological applications because of the possibility of controlling absorption, reflection and transmission. Among these materials are photochromic materials, which are known by color change under electromagnetic radiation exposure (such as the case of ultraviolet (UV) radiation). Glasses containing silver ions have been reported as photochromic materials whose darkening and bleaching are due to the reduction or oxidation of these atoms. It is also reported that the insertion of copper ions intensifies photochromism in these materials. However, these types of glasses have some disadvantages, such as high temperatures to stabilize dopants in the glass matrix and the difficulty in preparing thin films. An alternative is the preparation of vitreous material from the sol-gel method, as is the case of organically modified silicates (ORMOSILs), which have been widely studied. Thus, the objective of this work was to study the optical properties of films of ORMOSILs doped with metal colloids and hybrid metallic colloidal systems, which were synthesized by sol-gel technique. For this work, silver and copper were chosen to be used as dopants, since the photochromic properties that their insertion can originate. The preparation of the samples was carried out using a hydrolyzed matrix of 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane/tetraethylorthosilicate (GPTS:TEOS) at a 4:1 molar ratio and the silver nitrate (AgNO_3) and copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) were used as dopants. The doped solutions were deposited in microscope slides from the dip-coating technique. Characterizations were performed using ultraviolet and visible (UV-Vis) spectroscopy techniques. This technique allowed to identify alterations in the absorption band as a function of the time of exposure of the samples to UV radiation, as well as the life time and amplitudes of the photochromic effect presented by the films. From the results obtained it was possible to notice that the color of the films was due to the presence of silver colloids in them, and that the action of copper was to sensitize the photochromism in the samples, that is, the copper colloids accelerated the process of darkening.

Keywords: organically modified silicates, sol-gel, ORMOSIL, TEOS, GPTS, metallic ions, silver, copper, Ag, Cu, photochromism, optical absorption.

1. Introdução

Materiais opticamente ativos são amplamente encontrados em diversas aplicações tecnológicas no mundo moderno, estando presentes em vidraças de grande área em edifícios, automóveis, aviões, lentes de óculos, sensores de diversos tipos (pH, gases, íons, solventes etc.), filtros ópticos utilizados para vários fins, armazenamento óptico de informação e em certos tipos de *displays* eletrônicos [1, 2, 3]. Essas aplicações se dão principalmente pelo fato dessa classe de materiais apresentar absorção, transmissão ou reflexão controláveis. Também são chamados de materiais cromógenos e são conhecidos pela capacidade de mudar suas propriedades ópticas em resposta a uma mudança ocorrida no meio [3, 4].

Alguns efeitos cromogênicos comuns são o fotocromismo (mudança de cor sob exposição de radiação eletromagnética), eletrocromismo (mudança de cor em resposta a um potencial elétrico aplicado) e termocromismo (mudança de cor em função da temperatura) [3]. Especificamente a respeito do fotocromismo, materiais que exibem esta propriedade têm sido empregados em produtos oftálmicos por muitos anos e são amplamente estudados na forma de filmes finos dopados com metais nobres [5], corantes orgânicos [6] e vários outros sistemas [7, 8]. Um exemplo seriam vidros fotocromáticos contendo haletos de prata, que foram relatados já em 1964 [9].

Neste tipo de material, é bem estabelecido que, após irradiação UV, pares de elétrons são gerados em partículas do haleto de prata (cloreto de prata AgCl ou brometo de prata AgBr, por exemplo) e são assimilados pelos íons de prata, causando redução destes íons (Ag^+ para Ag^0) e dando origem a partículas coloidais de prata metálica que ficam localizadas na superfície dos precipitados de haleto de prata [10]. Assim tem sido explicado o escurecimento desses vidros e mostrado que é um processo reversível, em que o clareamento é explicado em termos da oxidação de íons de prata (Ag^0 para Ag^+) [11]. Íons Cu^+ podem ser incorporados nas partículas de haleto de prata dos vidros fotocromáticos [12, 13, 14, 15]. A inserção desses íons causa defeitos na rede cristalina do haleto de prata, que conduzem a níveis localizados adicionais no esquema de banda de energia e, além disso, aumentam a mobilidade dos portadores de carga. Desta forma, pequenas quantidades de íons Cu^+ intensificam o comportamento fotocromático do sistema [13]. Nesse caso, a absorção de pequenas concentrações de Cu^+ pode ser negligenciada em comparação com a de AgCl. Contudo, os íons Cu^{2+} em AgCl podem causar uma constante de absorção apreciável na região do espectro visível [12]. Investigando as diferentes contribuições para o coeficiente de absorção induzido por UV

de vidros fotocromicos, foi observado que a transformação óptica de Cu^+ em Cu^{2+} tem contribuição considerável no coeficiente de absorção. É postulado que os íons Cu^+ atuam como armadilhas profundas em temperatura ambiente, formando íons Cu^{2+} e que os íons de prata combinam com elétrons presos para formar prata metálica. A absorção produzida pela exposição deve-se, então, à superposição de duas bandas de absorção: uma por prata e uma devido a íons Cu^{2+} [14].

Assim, em princípio, seria uma tarefa relativamente simples preparar um material com comportamento fotosensível; cristais de haleto de prata finamente incorporados em uma matriz transparente seriam suficientes. Mas a preparação de um sistema fotocromico está ligada a uma série de problemas [13]. Os cristais fotocromicos devem ser incluídos num sistema de matriz inerte, por exemplo sem ligações duplas, grupos reativos e resíduos de solventes, para evitar a ligação irreversível de produtos do processo de irradiação ou a sua difusão no sistema de matriz [13]. Além disso, para exibir o comportamento fotocromático, os possíveis cristais de AgBr , AgCl , CuBr ou CuCl devem ter um tamanho de cerca de 10-50 nm. Com o aumento do tamanho, a fotossensibilidade dos cristais aumenta, mas a reversibilidade desaparece, sendo importante impedir o crescimento descontrolado dos cristais [13]. Ademais, haletos iônicos necessitam de altas temperaturas, próximas do processo de fusão (da ordem de 1450 °C) para se estabilizarem em uma matriz vítrea [13]. Com o intuito de contornar esses problemas, uma solução é a preparação da matriz vítrea a partir do processo sol-gel seja na forma de pó ou de filmes finos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo Sol-Gel

2.1.1. Esboço Histórico

Em 1846, quando Ebelman *et al* [16, 17, 18] sintetizou o primeiro alcóxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool, o Tetraetilortosilicato, ou Tetraetoxisilano (TEOS), surgiu um novo processo de preparação de materiais vitro-cerâmicos. Ebelman observou que devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera, o produto lentamente se convertia em um gel vítreo imerso num meio aquoso. Inicialmente essa nova técnica só gerou interesse aos químicos [19]. Em 1864, Graham [20], argumentou a favor da teoria de que o gel preparado por Ebelman, era constituído de uma rede sólida de poros comunicantes, e mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser substituída por solventes orgânicos. Em 1932 Kistler [21] demonstrou que a estrutura do gel não é desfeita quando a retirada do solvente é realizada em condições supercríticas. Nessa mesma época, Hurd [22] mostrou que os géis de sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente. Em 1939, Geffcken [23] utilizou o alcóxido para a preparação de filmes finos, essa técnica foi muito bem compreendida e explicada por Schroeder [24].

No final dos anos 60, Dislich [25] mostrou que as reações de hidrólise e condensação de alcóxidos poderiam ser controladas, viabilizando a preparação de vidros multicomponentes. A partir de então, o uso desta técnica se estendeu as mais diversas áreas. O grande desenvolvimento da técnica se deu em meados da década de 80 quando Schmidt [26] descobriu a possibilidade de preparar materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, conhecidos como os OIHM ou Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos.

À nova técnica, foi dado o nome de "Processo Sol-Gel" e a mesma foi utilizada, em alguns casos, para substituir a utilização do processo convencional de fusão na preparação de vidros e cerâmicas.

2.1.2. Processo Sol-Gel: Estado da Arte

O processo Sol-Gel [16, 25] consiste de um método para obtenção de materiais vítreos ou vitro-cerâmicos através da preparação de um sol, seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida.

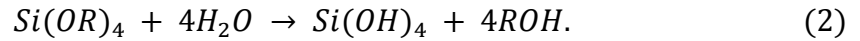
Um sol é uma suspensão de coloides em um líquido. Os coloides são partículas sólidas tão pequenas (diâmetro de aproximadamente 1 - 1000 nm), que as forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, como as forças de van der Waals e as elétricas devido as cargas de superfície. Se por algum motivo ocorre uma desestabilização do sol, a conectividade das partículas é aumentada e a viscosidade do mesmo pode aumentar até que este se torne rígido. Então dizemos que o sol geleificou e o material rígido recebe o nome de gel, uma substância que contém um esqueleto sólido contínuo que está envolto de uma fase líquida dispersa.

No processo sol-gel, os precursores (compostos iniciais do processo) para a preparação de um sol consistem de um elemento de metal ou metaloide rodeado por vários ligandos. Por exemplo, precursores para o óxido de alumínio são comuns, incluindo sais inorgânicos, tais como sais de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), e compostos orgânicos, tais como o (sec-butóxido) de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)$). Este último é um exemplo de um alcóxido metálico, a classe de precursores mais utilizados na pesquisa sobre o processo sol-gel.

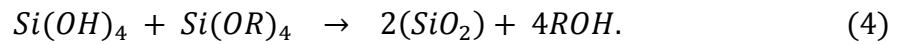
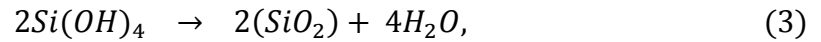
Alcóxidos metálicos são membros da família de compostos metalorgânicos, que possuem radicais orgânicos ligados a um átomo de metal ou metaloide. O exemplo mais bem estudado é o tetraetilortossilicato (ou tetraetoxissilano, ou ortossilicato de tetraetil, TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. A maioria dos alcóxidos metálicos são precursores populares porque eles reagem facilmente com água. A reação é chamada de hidrólise, porque um íon hidroxila se torna ligado ao átomo de metal, tal como na reação da equação 1



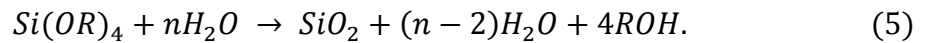
O R representa algum radical positivo, e ROH é um álcool; a barra (-) é usada geralmente para indicar uma ligação química. Dependendo da quantidade de água e de catalisador presente, a hidrólise pode ser completa (equação 2) de modo que todos os grupos OR são substituídos por OH



Em seguida ocorrem as reações de policondensação com produção de água (equação 3) e álcool (equação 4)



A partir das equações de hidrólise e policondensação, é possível escrever a equação global do processo sol-gel (equação 5)



A evolução das reações de hidrólise e condensação leva ao crescimento de clusters que eventualmente podem evoluir formando um gel, ou precipitando em forma de partículas.

A síntese de materiais monolíticos utilizando o processo Sol-Gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e feitas de maneira controlada, portanto os parâmetros que influenciam na evolução dessas reações devem ser rigorosamente obedecidos. O produto final de SiO_2 que será obtido, depende das condições das reações de hidrólise e condensação, podendo ser um filme fino, uma fibra, um pó fino monodisperso, um gel vítreo monolítico ou ainda uma cerâmica.

Uma das aplicações mais importantes e utilizadas do processo sol-gel é a preparação de filmes finos de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (OIHM) dopados com corantes orgânicos, coloides de metais nobres e ligas de coloides híbridos de metais nobres.

2.1.3. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Os materiais híbridos orgânicos e inorgânicos (OIHM) [27, 28] apresentam a flexibilidade dos polímeros e a dureza dos inorgânicos e podem ser preparados via processo sol-gel. O processamento é feito à temperatura ambiente, utilizando um alcóxido metálico e solventes orgânicos adicionados a polímeros orgânicos. Existem também os ORMOSILs [29, 30], que são os OIHM de silício, ou melhor, são os silicatos organicamente modificados.

Tal processo permite obter materiais com características específicas como amostras hidrofílicas ou hidrofóbicas, permitindo o controle de porosidade, e até mesmo a preparação de materiais impossíveis de serem preparados pelas técnicas convencionais de fusão. Um exemplo de ORMOSIL são os filmes de sílica dopados com coloides mistos de metais nobres.

2.1.4. Vantagens e “Desvantagens” do Processo Sol-Gel

Entre as principais vantagens [31] da técnica sol-gel estão:

- Alto grau de homogeneidade em materiais mono ou multicomponentes, já que os precursores são líquidos muito solúveis com baixa viscosidade;
- Temperaturas relativamente baixas de preparação, se comparadas com as técnicas mais comuns para obtenção de materiais vítreos ou vitro-cerâmicos;
- Permite a preparação de materiais vítreos com composições novas, ou até mesmo híbridos (orgânico-inorgânico) que podem ser impossíveis de serem preparados utilizando o processo de fusão convencional;
- Possibilita a preparação de amostras como filmes finos, vidros monolíticos, compósitos, partículas finas, entre outros;
- A infraestrutura necessária para obtenção de materiais a partir da técnica sol-gel é, de certa forma, bem simples. O processo necessita de estufas de secagem, agitadores, recipientes de vidro e fornos que atingem temperaturas de até 1200 °C.

E algumas das desvantagens [31] são:

- Custo alto da matéria-prima utilizada;
- Alta contração do produto vítreo obtido, isto é, o material sintetizado apresenta alta redução volumétrica;
- Há a permanência de alguns poros finos residuais;
- Também há permanência de grupos hidroxilas, ou, até mesmo, de átomos de carbono residuais;
- Alguns dos materiais precursores são nocivos à saúde.

Tentando sempre aproveitar as vantagens que este tipo de técnica oferece, ao passo que devem ser evitadas ou contornadas as desvantagens da mesma, se torna possível a preparação de materiais vítreos que exibem a propriedade do fotocromismo.

2.2. Efeito Fotocrômico

Fotocromismo, ou efeito fotocrômico [12, 32, 33, 34] é uma transformação reversível entre dois estados diferentes de um material, induzida pela absorção de radiação eletromagnética. Cada um desses estados, A e B, possuem espectros de absorção distintos, onde a transformação pode ocorrer em apenas uma ou em ambas as direções. As alterações entre esses estados podem ocorrer tanto de A para B, quanto de B para A, onde a última também pode ocorrer termicamente, como mostra a Figura 1.

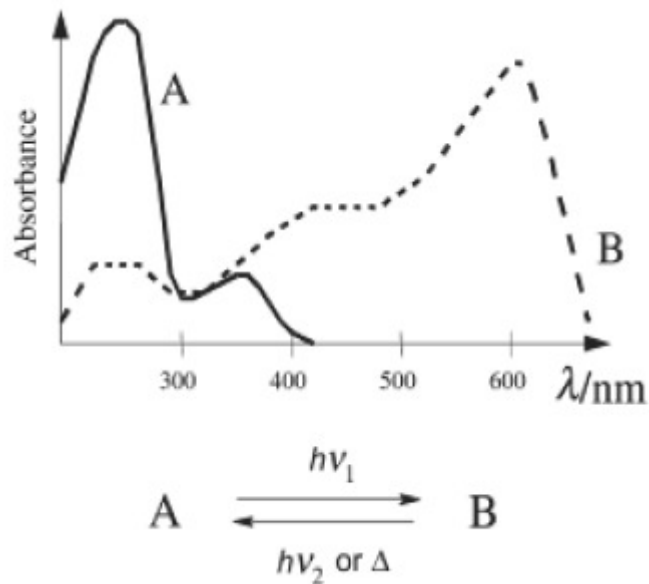


Figura 1: Representação do efeito fotocrômico de um material que possui espectros de absorção óptica distintos para dois estados A e B, que podem ser obtidos ao expor o material à radiação eletromagnética. Fonte: retirado de [34].

O fotocromismo pode ser causado por dois efeitos: fotoeletrônico ou fotoquímico [12]. O efeito fotoeletrônico é a excitação de um elétron da banda de valência ao absorver um fóton da radiação ultravioleta (UV). Este processo pode gerar a transição de elétrons de um nível de energia a outro, ou de um sítio a outro, ou até mesmo, ionizar um composto [10].

O efeito fotoquímico é uma alteração estrutural provocada pela excitação dos elétrons do composto em questão. Esta transição eletrônica gera uma reação química que altera a forma como os átomos de uma molécula estão dispostos. Tal processo é chamado de fotólise, ou seja, a decomposição de uma ou mais ligações químicas através da absorção de luz, levando a duas situações: ou apenas à quebra dessa ligação química, ou, após a decomposição do composto, há

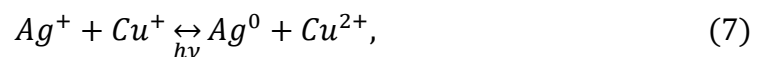
uma nova ligação molecular, fazendo com que materiais que sejam fotossensíveis tenham sua banda de absorção alterada [12].

Haleto de prata tem sua coloração alterada devido a este tipo de reação. O processo de fotólise quebra a ligação entre o íon Ag^+ e o íon haleto, como por exemplo Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- . Após esta quebra, duas reações podem ocorrer: ou o íon de prata e o íon haleto voltam a se ligar e cristalizam novamente, ou o íon Ag^+ aprisiona um elétron do íon negativo, sofrendo um processo de redução, o que neste caso altera sua coloração [12]. Vidros fotocromicos dopados com haleto de prata já não são uma novidade. Um dos principais motivos é o fato de que esses tipos de materiais apresentam a reversibilidade real, ou seja, não apresentam fadiga mesmo depois de vários ciclos claro-escuro, propriedade pouquíssima encontrada entre os materiais fotocromicos. Além disso, a alteração na coloração do material que está sendo irradiado por luz ultravioleta, ou até mesmo outra radiação de alta energia, é muito lenta [15]. Um exemplo deste tipo de material são vidros dopados com cloreto de prata $AgCl$. Esses cristais são sensíveis apenas à luz UV e escurecem rapidamente sob ação da luz solar. Neste caso em específico, a exposição a comprimentos de onda maiores no visível e no infravermelho próximo (IVp) resulta em um clareamento acelerado, ou seja, eles clareiam mais rápido na luz visível do que no escuro. Esse fenômeno mostra que este tipo de vidro se torna mais escuro quando exposto somente à radiação UV do que quando exposto simultaneamente à luz UV e luz visível [15].

Além disso, se sabe que a reação química que relaciona o processo de fotólise à oxidação destes tipos de materiais pode ser escrita como



Mais ainda, como visto em [12, 13, 14, 15], a adição de cobre nos vidros dopados com haleto de prata sensibiliza o fotocromismo a partir da seguinte relação



o que indica que a reversibilidade do efeito também é afetada pela presença do cobre.

3. Materiais e Métodos para Preparação das Amostras

3.1. Metodologia Experimental

Para preparação das amostras foram utilizados os seguintes reagentes:

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação das amostras.

Nome	Pureza	Laboratório
TEOS (Tetraetilortosilicato)	98%	ALDRICH
GPTS (3-Glicidoxipropil-Trimetoxisilano)	98%	ALDRICH
Água Deionizada	-	-
Etanol	99,8%	TEDIA
Ácido Nítrico (HNO ₃)	70%	TEDIA
Metanol	99,9%	TEDIA
DIAMO (N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano)	97%	ALDRICH
Nitrato de Prata (AgNO ₃)	99%	LABSYNTH
Nitrato de Cobre (Cu(NO ₃) ₂)	-	FBDE

No total, 6 amostras diferentes foram preparadas, cada uma com suas respectivas concentrações dos materiais listados acima. A seguir se encontram os procedimentos utilizados na síntese das amostras nomeadas APC 10, APC 21 e APC 01 que apresentam razão molar de Prata:Cobre de 1:0, 2:1 e 0:1 respectivamente. Para confecção das amostras APC 41, APC 11 e APC 12 o procedimento é o mesmo do que aquele utilizado para a amostra APC 21, e os compostos utilizados e suas respectivas quantidades estarão listados nas tabelas 2 e 3. A razão molar entre o nitrato de prata e a solução matriz de GPTS/TEOS, para os sols que continham os coloides de prata é de aproximadamente 1:160 AgNO₃:(GPTS:TEOS) para todas as amostras. Já as razões molares de nitrato de cobre e a solução de GPTS:TEOS para os sols que continham cobre foi variando, onde da menor concentração (amostra APC 41) para a maior (APC 01) os valores são de aproximadamente 1:650, 1:450, 1:350, 1:300 e 1:290.

3.2. Síntese da Matriz GPTS:TEOS 4:1

Primeiramente foi sintetizada a solução matriz de GPTS:TEOS 4:1 [35] que foi preparada com 60 ml de Etanol, 80 ml de GPTS e 20 ml de TEOS sob agitação mecânica por 0,5 h à 80 °C para homogeneização. Em seguida foram adicionados 15 ml de HNO₃ (0,1 M). Esta mistura permaneceu sob agitação mecânica por 24 h. Em seguida foram adicionados 60 ml de Etanol para a redução da viscosidade da solução e mantida mais 0,5 h sob agitação mecânica.

Segue abaixo, na Figura 2, um diagrama facilitado para síntese da solução matriz de GPTS:TEOS 4:1:

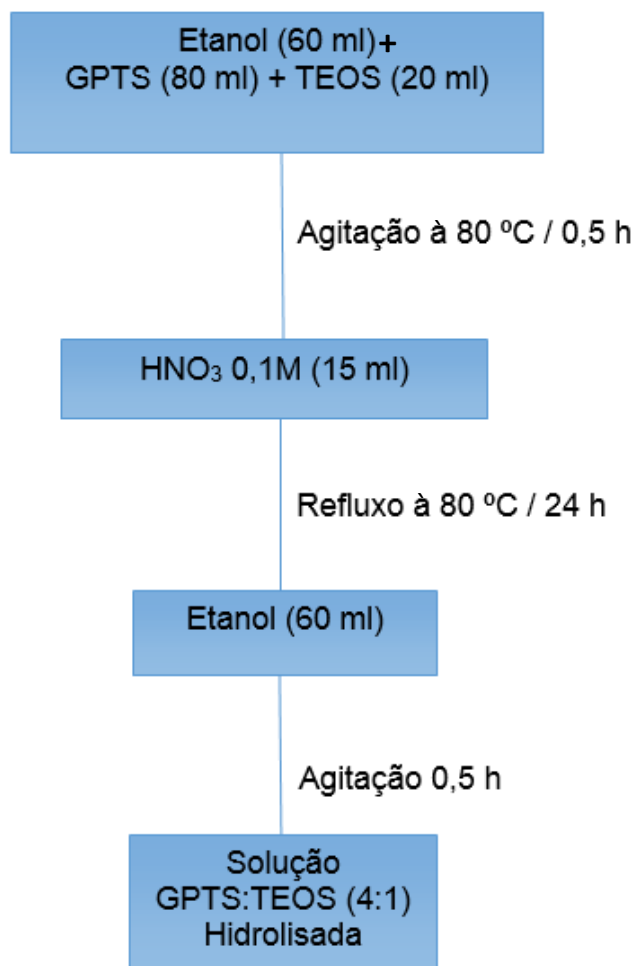


Figura 2: Diagrama para síntese da solução matriz GPTS:TEOS 4:1. Fonte: imagem própria.

3.3. Síntese das Amostras

3.3.1. Síntese dos filmes contendo coloides de Prata – APC 10

Para síntese da solução contendo coloides de prata [35], foram dissolvidos 0,00088 mols de nitrato de prata em 0,130 mols de Metanol. À essa solução foram adicionados, gota a gota, 0,00178 mols de DIAMO. Após 15 minutos de agitação mecânica, foram adicionados à solução de DIAMO, 0,136 mols da solução matriz de GPTS:TEOS 4:1 e em seguida manteve-se a agitação por 4 horas à 25 °C para homogeneização.

A solução contendo coloides de Ag foi depositada sobre lâminas de microscópio (previamente lavadas) a partir da técnica *dip-coating*. Em seguida os filmes foram secos em estufa convencional à 80 °C durante aproximadamente 1 h.

A adição de DIAMO em todos os filmes é necessária pois ele atua como um agente complexante, ou seja, impede a redução instantânea de possíveis íons no filme. Além disso, também não permite a formação de aglomerados de prata (ou cobre) na fase sol.

A Figura 3 mostra um diagrama resumido para síntese da solução contendo somente coloides de prata:

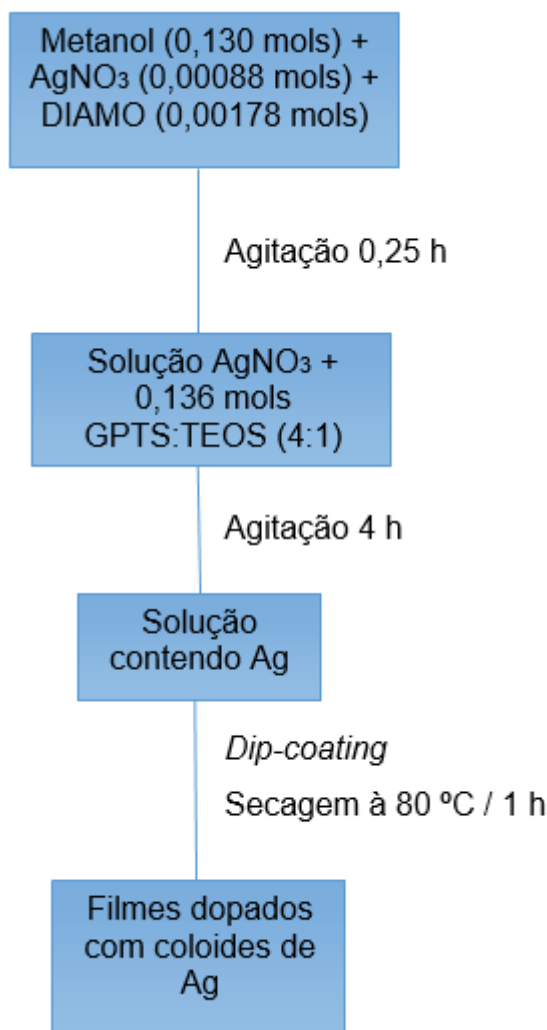


Figura 3: Diagrama para síntese dos filmes dopados somente com coloides de Prata. Fonte: imagem própria.

3.3.2. Síntese dos filmes contendo coloides de Prata:Cobre 2:1 – APC 21

Para síntese dos filmes contendo coloides mistos de Prata:Cobre 2:1 [35], foi necessária a preparação de duas soluções, uma contendo as partículas de prata e outra possuindo as partículas de cobre.

A preparação da solução contendo as partículas de prata foi feita da seguinte maneira: 0,00040 mols de nitrato de prata foram dissolvidos em 0,056 mols de Metanol, e 0,00081 mols de DIAMO foram adicionados gota a gota. Após 15 minutos de agitação mecânica à temperatura ambiente, foram adicionados 0,065 mols da solução matriz de GPTS:TEOS 4:1 à solução anterior, que foi mantida sob agitação mecânica durante 4 h à 25 °C para homogeneização.

Para a solução contendo coloides de cobre foram dissolvidos 0,00020 mols de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em 0,029 mols de Etanol. Em seguida foram adicionados 0,00020 mols de DIAMO, gota a gota, à solução anterior que foi agitada durante 15 minutos à temperatura ambiente. Finalmente, 0,092 mols da solução matriz de GPTS:TEOS 4:1 foram adicionados a solução de DIAMO. A solução anterior foi agitada durante 4 h à 25 °C para homogeneização.

Ambas as soluções contendo coloides de prata e de cobre foram misturadas. Após 15 minutos de agitação mecânica, os filmes foram depositados sobre lâminas de microscópio previamente lavadas a partir da técnica *dip-coating*, que em seguida foram secos à 25 °C em ambiente escuro durante 30 minutos.

Segue abaixo (Figura 4) um diagrama simplificado da preparação das amostras:

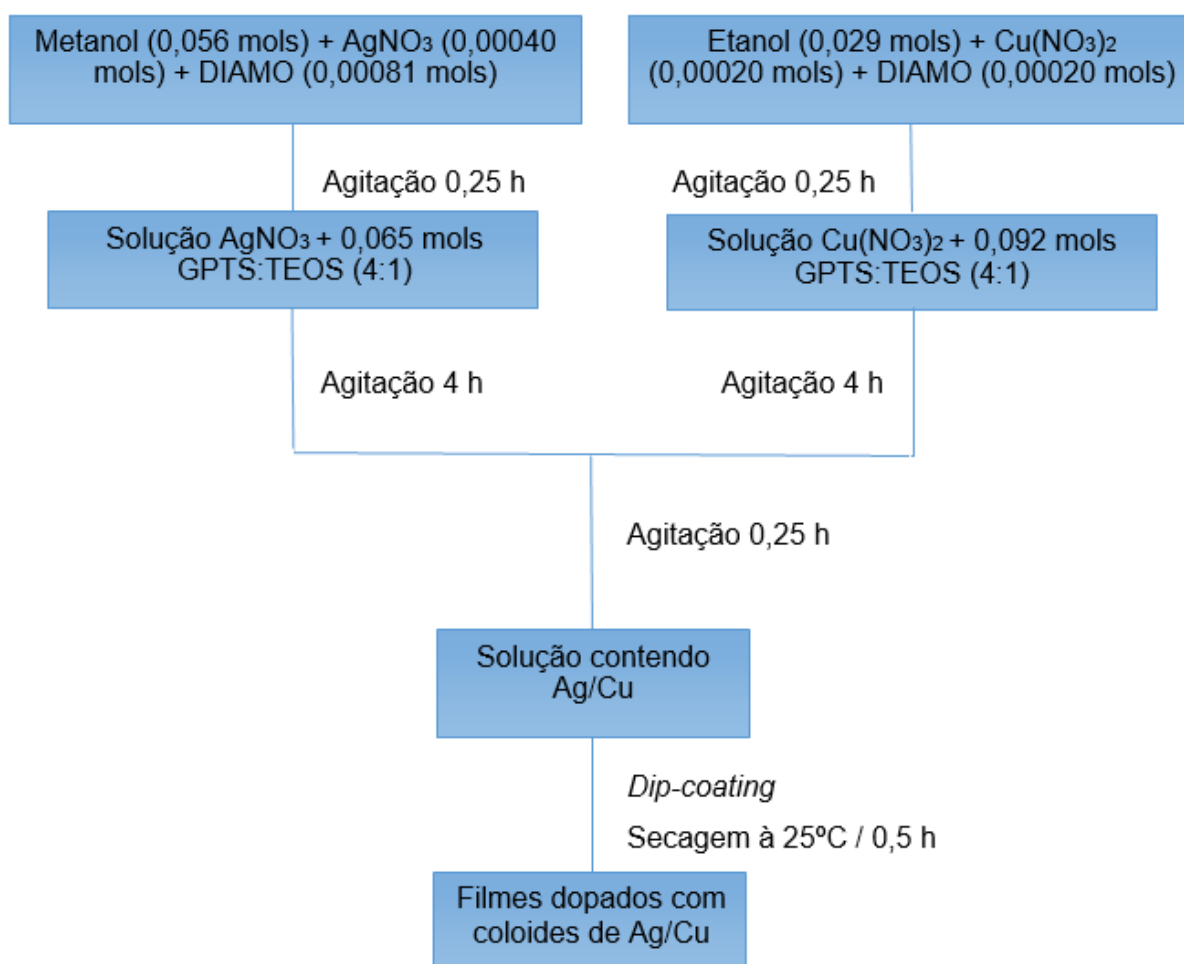


Figura 4: Diagrama para síntese dos filmes dopados com Prata:Cobre 2:1. Fonte: imagem própria.

3.3.3. Síntese das amostras APC 41, APC 11 e APC 12

A seguir, nas tabelas 1 e 2, se encontram as quantidades necessárias de cada composto para síntese dos sols que foram utilizados na confecção das amostras com razão molar de Prata:Cobre 4:1, 1:1 e 1:2. O procedimento é o mesmo utilizado para as amostras APC 21:

Tabela 2: 1 – Síntese do sol contendo coloides de Prata para confecção da amostra APC 41; 2 - Síntese do sol contendo coloides de Prata para confecção da amostra APC 11; 3 - Síntese do sol contendo coloides de Prata para confecção da amostra APC 12.

	AgNO ₃ (mol)	Metanol (mol)	DIAMO (mol)	GPTS:TEOS (mol)
1	0,00048	0,083	0,00097	0,078
2	0,00030	0,042	0,00061	0,049
3	0,00020	0,028	0,00040	0,033

Tabela 3: 1 – Síntese do sol contendo coloides de Cobre para confecção da amostra APC 41; 2 - Síntese do sol contendo coloides de Cobre para confecção da amostra APC 11; 3 - Síntese do sol contendo coloides de Cobre para confecção da amostra APC 12.

	Cu(NO ₃) ₂ (mol)	Etanol (mol)	DIAMO (mol)	GPTS:TEOS (mol)
1	0,00012	0,020	0,00012	0,078
2	0,00031	0,038	0,00031	0,108
3	0,00040	0,042	0,00040	0,124

3.3.4. Síntese dos filmes contendo coloides de Cobre – APC 01

Para síntese da solução contendo coloides de cobre [35], foram dissolvidos 0,00031 mols de nitrato de cobre em 0,042 mols de Etanol. À essa solução foram adicionados, gota a gota, 0,00031 mols de DIAMO. Após 15 minutos de agitação mecânica, foram adicionados à solução de DIAMO, 0,089 mols da solução matriz de GPTS:TEOS 4:1 e em seguida manteve-se a agitação por 4 horas à 25 °C para homogeneização.

A solução contendo coloides de Cu foi depositada sobre lâminas de microscópio (previamente lavadas) a partir da técnica *dip-coating*. Em seguida os filmes foram secos à 25 °C durante aproximadamente 1h.

Abaixo se encontra um diagrama resumido para síntese da solução contendo somente coloides de cobre:

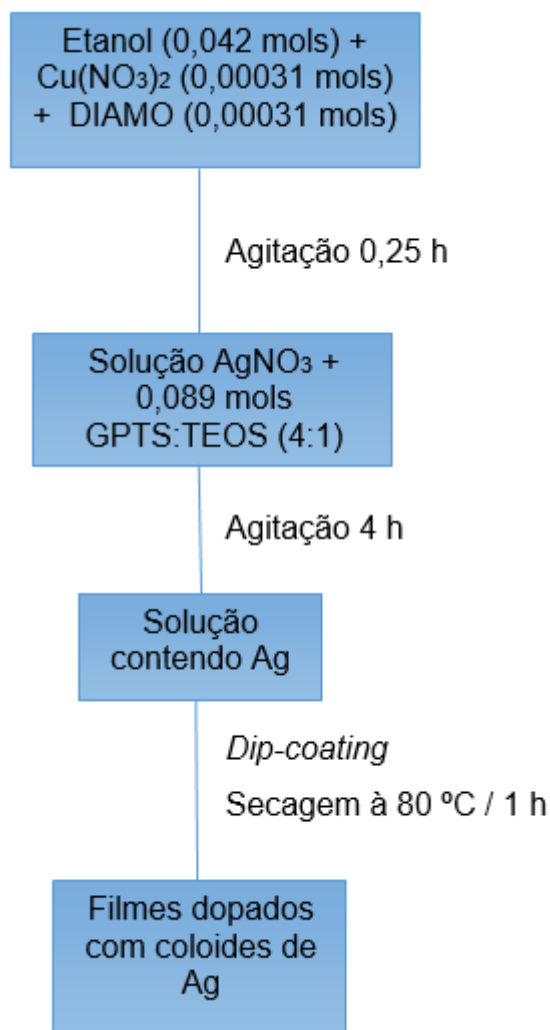


Figura 5: Digrama da síntese dos filmes contendo somente coloides de Cobre. Fonte: imagem própria.

3.4. Lavagem das lâminas

As lâminas de microscópio devem ser muito bem lavadas para que haja uma perfeita adesão do filme na mesma.

O procedimento consiste em lavar as lâminas com detergente neutro sem a utilização de esponjas abrasivas, e em seguida enxaguadas com água corrente, seguido pelo enxague com água deionizada. Após esse procedimento, as lâminas são mantidas em banho ultrassônico, com água deionizada por aproximadamente 20 minutos.

4. Técnicas Experimentais

4.1. Dip-Coating

Para deposição da solução nos filmes foi utilizada a técnica *Dip-Coating*. Ela consiste basicamente de três etapas, como mostradas na Figura 6:

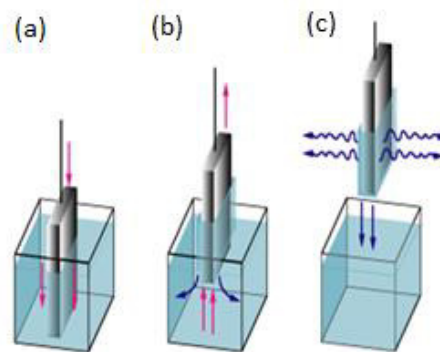


Figura 6: Três etapas da técnica Dip-Coating.
 (a) Imersão. (b) Emerção. (c) Evaporação. Fonte: retirado de [36].

A espessura da camada depositada no substrato, depende de diversos parâmetros. Dentre os principais podemos citar: velocidade de emersão do substrato, densidade e viscosidade da solução. Um dos parâmetros que determina a homogeneidade dos filmes é o controle da velocidade de emersão, devendo ser a mais constante possível.

A técnica de imersão/emersão não é necessariamente feita apenas uma vez, podendo ser repetida diversas vezes com intuito de aumentar a espessura do filme. Diversas deposições também podem causar trincas e descascamento do filme depositado.

4.2. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de absorção correlaciona a intensidade da energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente. Em 1852, August Beer [37] estudou a influência da concentração de corantes em soluções com a transmissão e absorção de luz. Esta lei ficou conhecida como lei de Beer, e pode ser definida pela equação 8

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha l}, \quad (8)$$

onde I e I_0 são intensidade do feixe transmitido e incidente, respectivamente, α é o coeficiente de absorção e l é a espessura da amostra.

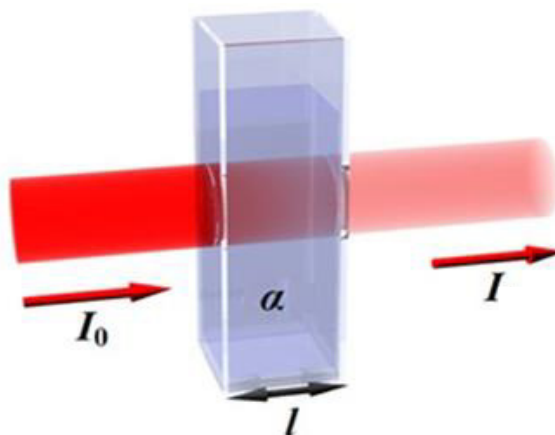


Figura 7: Esquema da lei de Beer. Fonte: retirado de <http://www.biocompare.com/Bench-Tips/130997-Troubleshooting-in-UV-Vis-Spectrophotometry/>. Acesso em: 13/08/17. (imagem alterada).

Em geral, os aparelhos comerciais de espectroscopia fazem o monitoramento da densidade óptica em função do comprimento de onda e pode ser expressa pela equação 9

$$DO = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} e^{\alpha l} = \frac{\alpha \cdot l}{2,30}. \quad (9)$$

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro *Varian Cary 50*, que pode ser visto na Figura 7. Este aparelho é composto por uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que são responsáveis por monocromatizar a luz e levá-la até a amostra e ao detector. Todo o sistema de aquisição de dados e controle é efetuado por um computador e softwares específicos.



Figura 8: Espectrofotômetro de absorção óptica utilizado para realização das medidas das bandas de absorção. Fonte: imagem própria.

5. Resultados Obtidos

A caracterização das bandas de absorção de cada uma das amostras foi realizada antes e após as mesmas serem expostas nos diversos períodos de tempo a duas lâmpadas UV de baixa pressão de Hg, com 400 W de potência cada, posicionadas a 5 cm das amostras.

Os resultados obtidos estarão dispostos em três seções para tornar mais fácil a explicação dos processos que podem estar envolvidos no efeito fotocromico. Primeiramente, são analisados os dados das amostras APC 10, APC 11 e APC 12, as quais a evolução temporal do fotocromismo pôde ser ajustado por apenas um processo de escurecimento.

Em seguida, os resultados obtidos para as amostras APC 41 e APC 21 serão demonstrados. Os gráficos evidenciam que o efeito fotocromico ocorre por dois processos diferentes, um rápido e um lento.

Finalmente, será apresentado o efeito da radiação UV na amostra APC 01.

5.1. Amostras APC 10, APC 11 e APC 12

Na Figura 9 se encontra o espectro de absorção da amostra APC 10, dopada com razão molar de Ag:Cu 1:0. É possível notar um crescimento considerável nos valores de densidade óptica dos picos de cada banda de absorção conforme o tempo de exposição da amostra à radiação UV aumenta. Este fato indica que essa amostra apresenta fotocromismo.

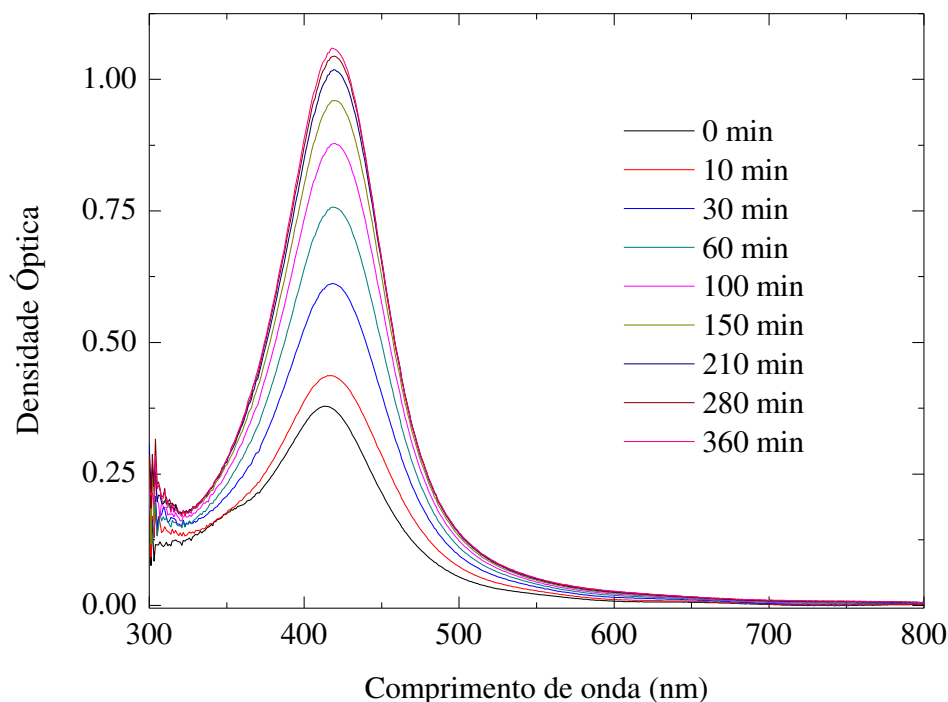


Figura 9: Espectro das bandas de absorção da amostra APC 10. O valor de densidade óptica do pico das bandas de absorção aumentou com o tempo de exposição da mesma ao dispositivo UV. Fonte: imagem própria.

Percebe-se também que as bandas de absorção estão centradas entre 410 nm e 430 nm, o que indica a presença de prata coloidal metálica nos filmes. Esta coloração se deve a um pico de ressonância do plasmon de superfície da prata, dando origem as bandas vistas na imagem [38].

O aumento da densidade óptica, e consequentemente o escurecimento dos filmes, está relacionado a uma reação de fotólise que ocorre devido a incidência de radiação UV, nos quais os cristais de AgNO_3 presentes nos filmes se separam. Nesse caso, o íon de prata Ag^+ resultante pode roubar o elétron restante do íon NO_3^- , sofrendo um processo de redução, dando origem a um átomo de prata metálica Ag^0 .

Utilizando os valores de densidade óptica dos picos de cada banda de absorção, e graficando *Densidade Óptica* \times *Tempo de exposição*, é possível obter o gráfico da Figura 10, que mostra a evolução temporal do escurecimento da amostra, uma curva característica do efeito fotocromico.

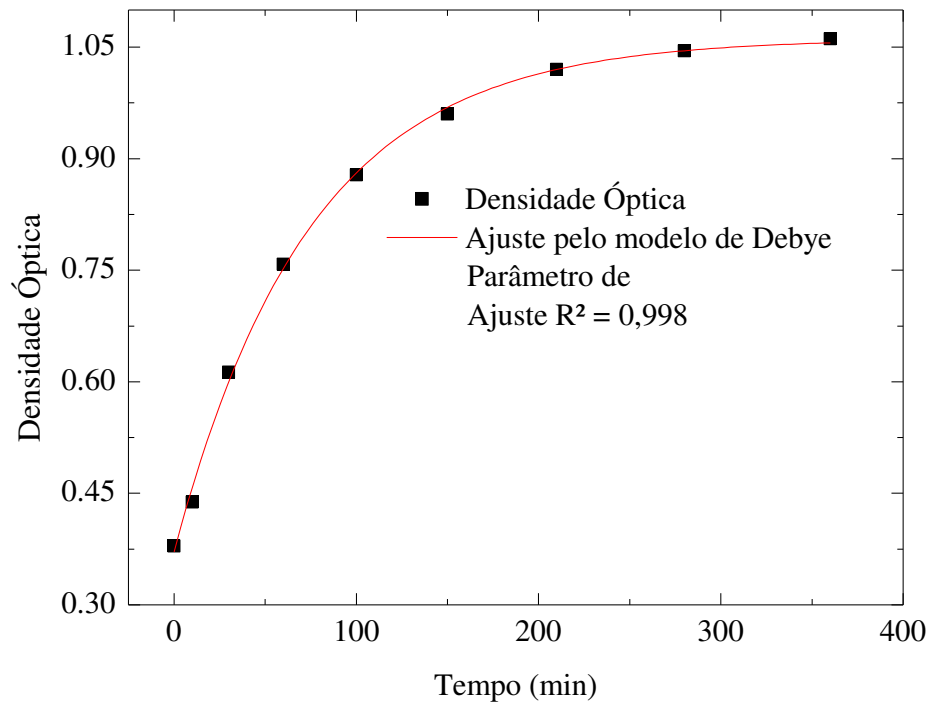


Figura 10: Valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção em função do tempo de exposição da amostra APC 10 à radiação UV. Fonte: imagem própria.

Os valores obtidos do espectro de absorção da amostra APC 10 puderam ser ajustados pela função disposta na equação 10.

Esta função se origina do modelo de Debye [31, 39], onde ele conseguiu ajustar um conjunto de pontos que demonstram a saturação de algum efeito, utilizando uma equação que possui apenas um termo exponencial. A existência de apenas um termo exponencial indica que o efeito fotocromico ocorreu por apenas um processo de escurecimento.

A partir desta modelagem é possível determinar alguns parâmetros de extrema importância para o fotocromismo

$$DO(t) = A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_D}} \right) + B, \quad (10)$$

onde A é a amplitude do processo de escurecimento, ou seja, a variação de densidade óptica total da amostra, B é a densidade óptica inicial do filme, e τ_D é conhecido como o tempo de vida do processo responsável pelo aumento da densidade óptica.

Para a amostra APC 10 foram obtidos os seguintes resultados: $A = (0,69 \pm 0,01) DO$, $B = (0,371 \pm 0,009) DO$ e $\tau_D = (75 \pm 3) \text{ min}$.

A mesma análise foi feita para as amostras APC 11 e APC 12, porém, a variação do tempo de exposição dessas amostras foi diferente, já que possuem cobre em sua composição. O cobre age como um sensibilizante do efeito fotocromico. Diversas razões mostram que ele se encontra no filme no seu primeiro estado de oxidação Cu^+ . Sua contribuição para o fotocromismo está no fato de que ele fornece elétrons para os íons de prata Ag^+ , tornando sua redução para prata metálica Ag^0 muito mais acessível. Este processo faz com que o escurecimento do filme ocorra de maneira muito mais rápida, ao passo que, pela baixa concentração de coloides de prata no filme, sua densidade óptica seja reduzida, como mostra o espectro de absorção da amostra APC 11 disposto na Figura 11.

É notável que o tempo de exposição da amostra à radiação UV é muito menor do que aquele da amostra APC 10, algo que demonstra a sensibilização do fotocromismo ocorrendo.

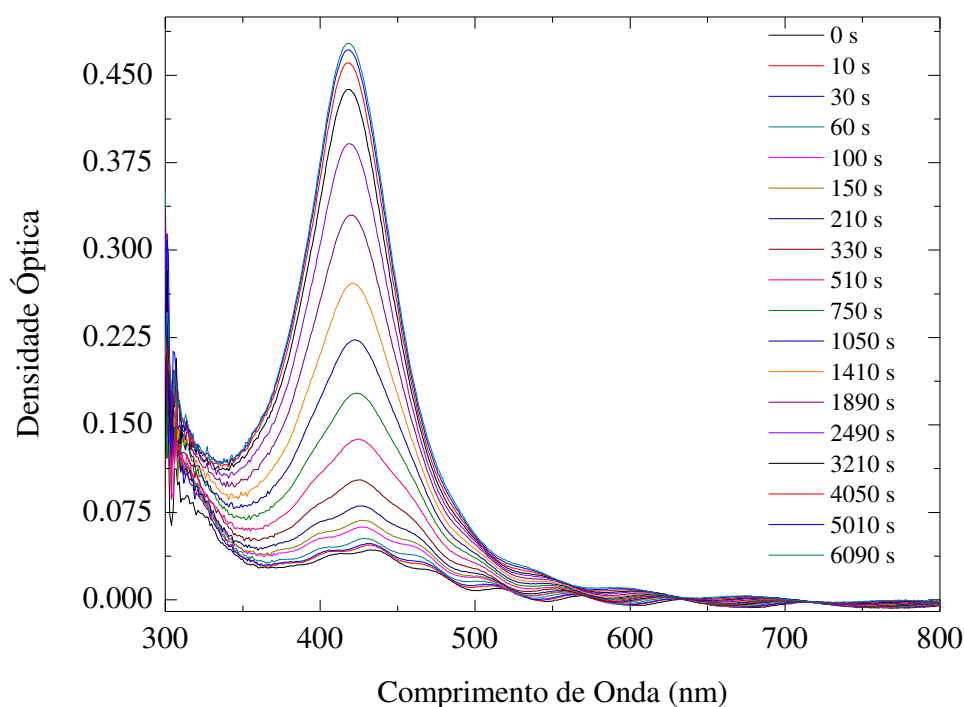


Figura 11: Bandas de absorção da amostra APC 11, obtidas antes e após a exposição do filme à radiação UV. Se nota um aumento dos valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção em função do tempo de exposição à luz UV. Fonte: imagem própria.

Assim como na amostra anterior, os picos das bandas de absorção estão centrados entre 410 nm e 430 nm, também indicando a presença de coloides de prata metálica no filme. O comportamento oscilatório das bandas pode ser explicado por um processo de interferência que ocorre nos filmes devido a sua espessura. Não foi possível notar este comportamento nos filmes

dopados somente com prata pois os valores de densidade óptica nesta amostra é relativamente alto e deve estar mascarando este comportamento.

A partir do gráfico da Figura 12, que relaciona os valores de densidade óptica dos picos de cada banda de absorção em função do tempo de exposição da amostra APC 11 à radiação UV, foi possível obter os parâmetros para a evolução do fotocromismo da amostra utilizando um ajuste pelo modelo de Debye.

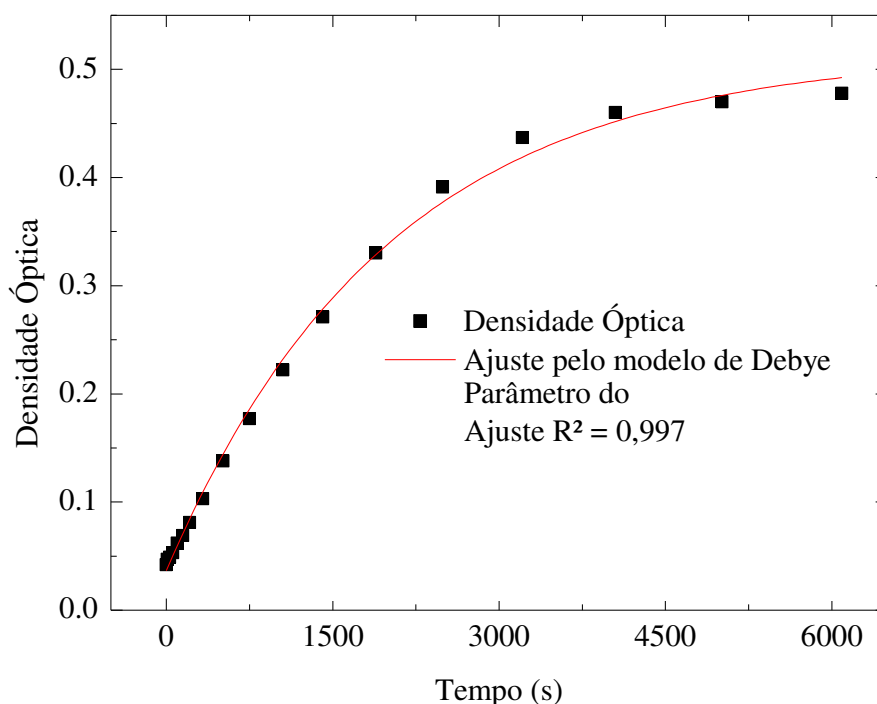


Figura 12: Gráfico obtido a partir dos valores de densidade óptica dos picos de absorção em função do tempo de exposição da amostra ao dispositivo UV. Os pontos foram ajustados pela função do modelo de Debye. Fonte: imagem própria.

Os valores obtidos para os parâmetros da função do ajuste pelo modelo de Debye, foram os seguintes: $A = (0,479 \pm 0,009) DO$, $B = (0,036 \pm 0,004) DO$ e $\tau_D = (33 \pm 2) min$.

Neste caso, tanto o valor de densidade óptica inicial do filme, quanto o valor de densidade óptica máxima do filme, são menores do que os da amostra APC 10, isso se deve ao fato de que quanto maior a concentração de prata na amostra, mais escura ela será, ou seja, como visto na equação 9, menor será a intensidade de luz transmitida pelo material. Contudo, se percebe uma diminuição considerável no tempo de vida do processo que é responsável pela observação do efeito fotocromico, algo que está relacionado com a presença do cobre nas amostras, como já discutido anteriormente.

Realizando os mesmos procedimentos para a amostra APC 12, foram obtidos os gráficos do espectro de absorção do filme dopado com Ag:Cu na razão molar de 1:2, assim como a curva que relaciona o aumento da densidade óptica desta amostra em função do tempo de exposição à luz UV.

Na Figura 13 se encontra o gráfico que mostra as bandas de absorção deste filme para vários intervalos de tempo de exposição ao dispositivo UV. O comportamento do crescimento da densidade óptica do filme é característico do fotocromismo.

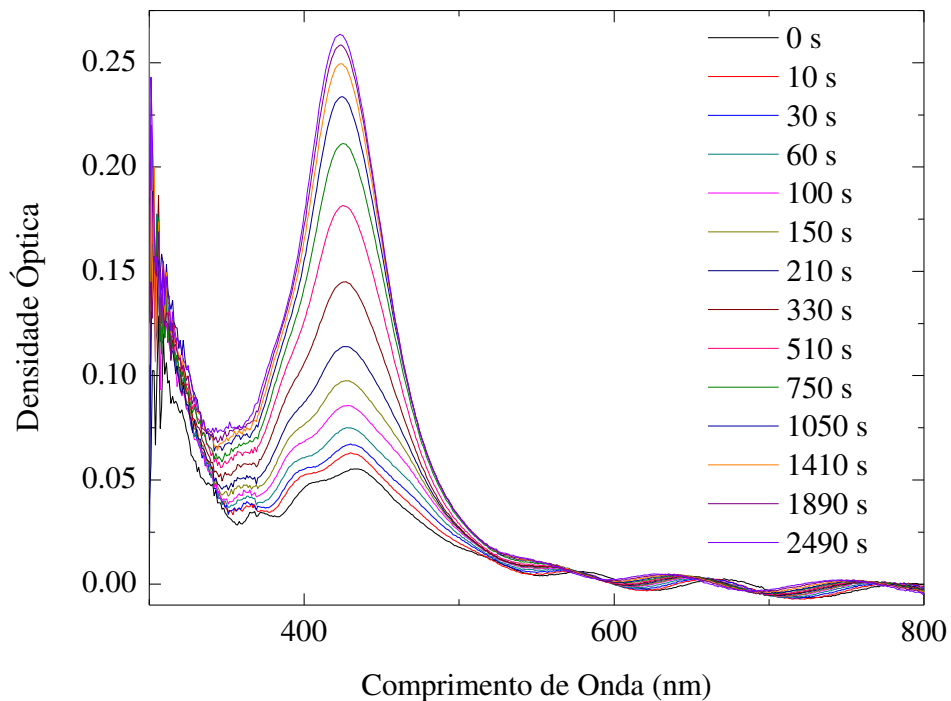


Figura 13: Espectro de absorção da amostra APC 12, dopada com Ag:Cu na razão molar de 1:2. Há um aumento considerável nos valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção, considerando o pequeno intervalo de tempo de exposição da amostra à luz UV. Fonte: imagem própria.

A presença de coloides de prata metálica no filme é confirmada pelos picos das bandas de absorção centrados entre 410 nm e 430 nm. O mesmo comportamento oscilatório aparece nesta amostra. Também se nota um tempo de exposição máximo muito menor do que nos outros dois casos, evento este relacionado com a presença de coloides de Cu^+ no filme.

Na Figura 14 se encontra a curva da evolução temporal do fotocromismo na amostra APC 12. A partir do ajuste é possível determinar os parâmetros do efeito fotocromico para este tipo de filme.

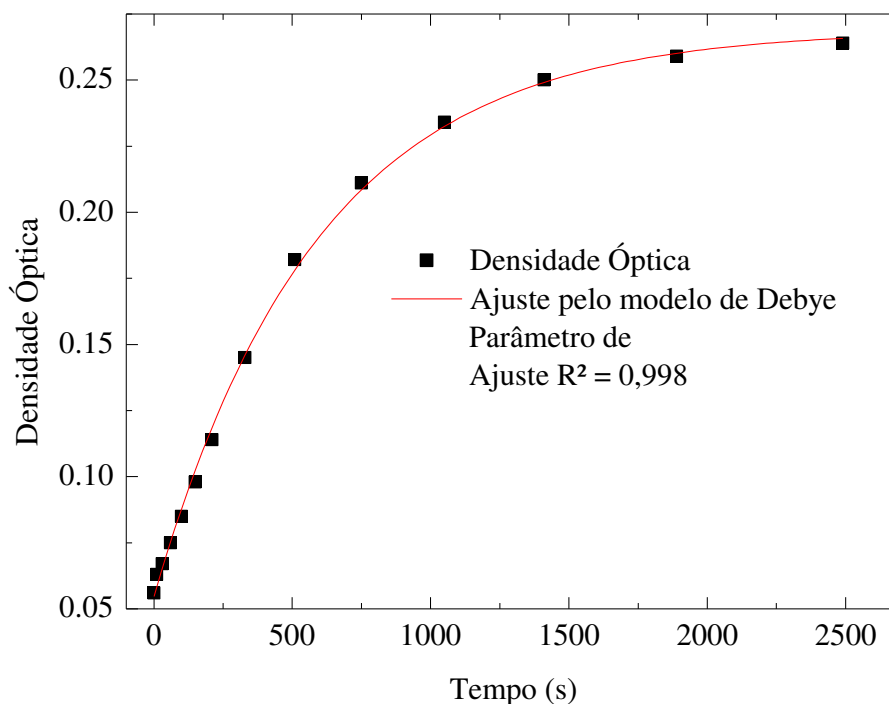


Figura 14: Gráfico que relaciona os valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção em função do tempo de exposição da amostra APC 12 à radiação UV. A partir dos pontos, que foram ajustados pelo modelo de Debye, foi possível determinar os parâmetros do fotocromismo. Fonte: imagem própria.

O ajuste pelo modelo de Debye permite realizar uma inferência, a de que o escurecimento da amostra ocorre por apenas um processo. Também foi possível determinar os valores para os parâmetros do processo que provoca efeito fotocromico, e são eles: $A = (0,214 \pm 0,003) DO$, $B = (0,055 \pm 0,002) DO$ e $\tau_D = (9,9 \pm 0,4) min$.

De acordo com os valores obtidos para os parâmetros da evolução do fotocromismo, se pôde determinar alguns pontos importantes. O tempo de vida do efeito fotocromico foi comprovado ser muito menor do que aqueles das amostras APC 10 e APC 11. Além disso, o valor de densidade óptica inicial e o valor da variação de densidade óptica total da amostra, também são menores do que os dos dois filmes anteriores. Estes resultados apenas comprovam o fato de que quanto menor a concentração de coloides de prata na amostra, menor serão os valores de densidade óptica da mesma.

5.2. Amostras APC 41 e APC 21

Os mesmos procedimentos de análise das amostras anteriores foram realizados com estas duas. O motivo desta seção foi somente porque o efeito fotocromico nesses filmes pôde apenas ser ajustado por uma função de duas exponenciais conforme demonstra a equação 11, também chamada de função biexponencial.

Esse tipo de ajuste indica que o escurecimento das amostras ocorreu por dois processos diferentes, um deles denominado processo rápido e o outro chamado de processo lento

$$DO(t) = C_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + C_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) + D, \quad (11)$$

onde, C_1 é a amplitude do processo rápido, ou seja, representa a variação total de densidade óptica da amostra que ocorreu durante o primeiro estágio de escurecimento, τ_1 é o tempo de vida do processo rápido, C_2 é a amplitude do processo lento, isto é, determina a variação total de densidade óptica do filme, ocorrida durante o segundo estágio de escurecimento, τ_2 é o tempo de vida do processo lento e D é a densidade óptica inicial da amostra.

O papel mais importante do ajuste neste caso é a determinação de quais processos foram responsáveis pela evolução do fotocromismo nos filmes em questão. A existência de um processo rápido é de extrema necessidade para aplicações tecnológicas que necessitam de alta variação de densidade óptica em um pequeno intervalo de tempo, como é o caso de lentes de óculos escuros que alteram sua transparência sob ação de luz solar.

Na Figura 15 se encontra o espectro de absorção da amostra APC 41. Os picos das bandas de absorção se encontram entre 410 nm e 430 nm, confirmando a presença de coloides de prata metálica nesse filme. O comportamento de crescimento do valor de densidade óptica das bandas de absorção, são um indício do efeito fotocromico ocorrendo na amostra.

É possível notar um grande valor de densidade óptica final para a amostra, assim como um grande tempo de exposição do filme ao dispositivo UV para que ocorra saturação do fotocromismo. Estes comportamentos podem ser explicados pela presença de uma grande razão de partículas de prata e de uma pequena razão de partículas de cobre na amostra APC 41, respectivamente.

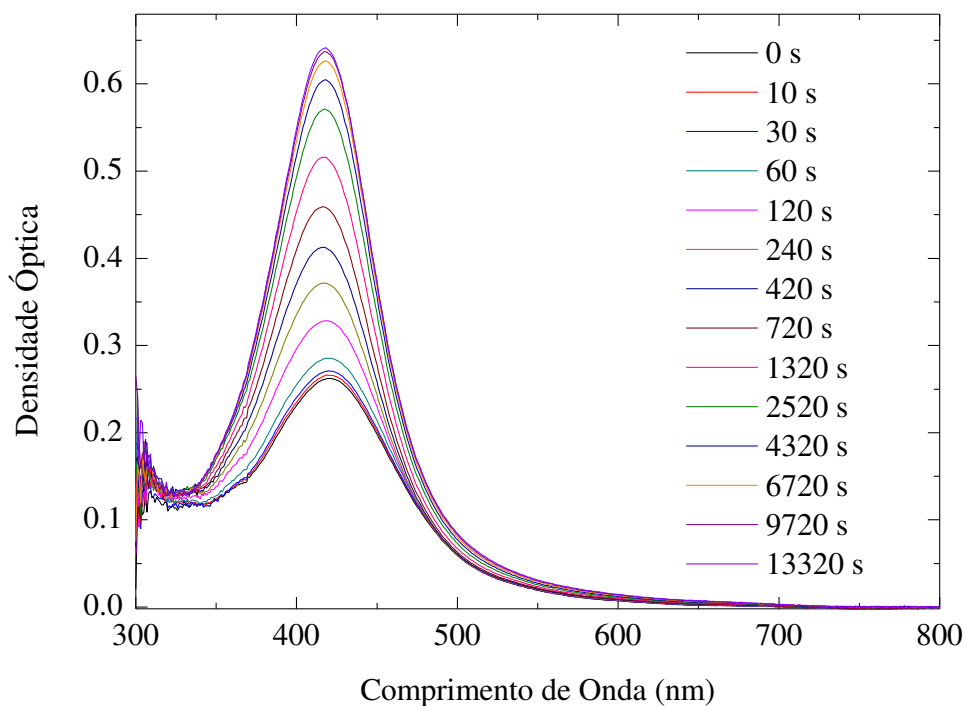


Figura 15: Gráfico que mostra o espectro de absorção da amostra APC 41, dopada com prata:cobre na razão molar de 4:1. Se percebe um grande valor de densidade óptica para a última banda desta amostra, contudo, o tempo de exposição da mesma foi muito superior ao dos filmes expostos até o momento, com exceção da amostra APC 10. Fonte: imagem própria.

Neste filme, o comportamento oscilatório que tem origem de um fenômeno de interferência não aparece, o que indica que as bandas de absorção dos coloides de prata acabam por suprimir este efeito, algo relacionado exclusivamente à razão de Ag:Cu contida na amostra.

O gráfico que relaciona a evolução do fotocromismo em função do tempo de exposição à radiação UV na amostra APC 41 se encontra na Figura 16. Os pontos foram obtidos a partir dos valores de densidade óptica dos picos de cada uma das bandas de absorção dispostas na Figura 15.

O ajuste desses pontos foi feito utilizando a função biexponencial, indicando que o escurecimento da amostra ocorreu por dois processos distintos, um rápido e um lento. Se nota este comportamento ao observar a Figura 16, onde de início, a curva de ajuste cresce quase que verticalmente, e evolui até atingir um valor quase constante de densidade óptica.

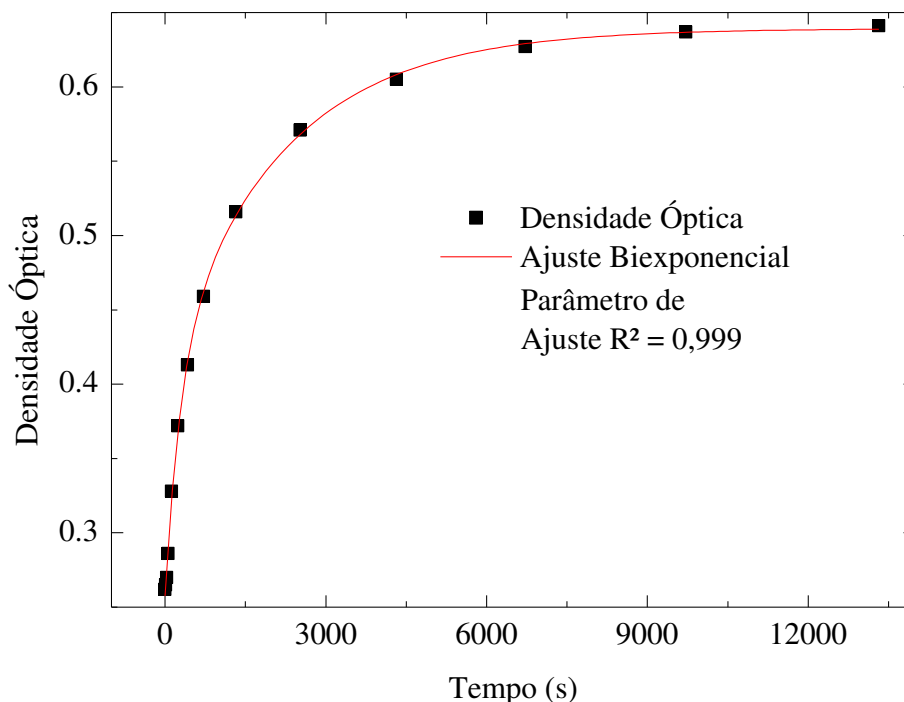


Figura 16: Gráfico relacionando a densidade óptica da amostra APC 41 em função do tempo de exposição da mesma à radiação UV. Devido ao ajuste biexponencial, a evolução do fotocromismo se dá em dois processos, um rápido e um lento. Fonte: imagem própria.

Os valores obtidos para cada um dos 5 parâmetros da função biexponencial foram os seguintes: $C_1 = (0,15 \pm 0,02) DO$, $C_2 = (0,23 \pm 0,02) DO$, $\tau_1 = (4,8 \pm 0,7) min$, $\tau_2 = (36 \pm 4) min$ e $D = (0,257 \pm 0,003) DO$. A partir destes resultados se pode realizar algumas afirmações. Primeiramente, por mais baixo que seja o valor de densidade óptica do parâmetro C_1 , leva um tempo consideravelmente pequeno para que este processo ocorra, como mostra seu tempo de vida τ_1 .

Além disso, o valor de densidade óptica da amostra APC 41 ao saturar, é maior do que o valor dos outros filmes, sendo menor apenas do que da amostra APC 10, algo que corrobora com o fato de que quanto maior a concentração de prata no filme, maior será sua densidade óptica.

O efeito do cobre na amostra pode ser percebido pelos pequenos tempos de vida de cada um dos processos do efeito fotocromico, já que as partículas de cobre sensibilizam o efeito fotocromico nas amostras.

O espectro de absorção da amostra APC 21 está disposto na Figura 17. Seu comportamento é muito semelhante ao da amostra APC 41. Os picos das bandas de absorção

desse filme estão centrados entre 410 nm e 430 nm, algo que indica a presença de colóides de prata metálica no mesmo.

Nesse gráfico é possível notar alguns picos após o comprimento de onda de 450 nm, fenômeno que pode ser explicado pelo padrão de interferência em filmes finos. No presente caso, a concentração de prata da amostra se aproxima da concentração de cobre da mesma, portanto, suas bandas de absorção param de se sobrepor, evidenciando o comportamento de interferência nos filmes.

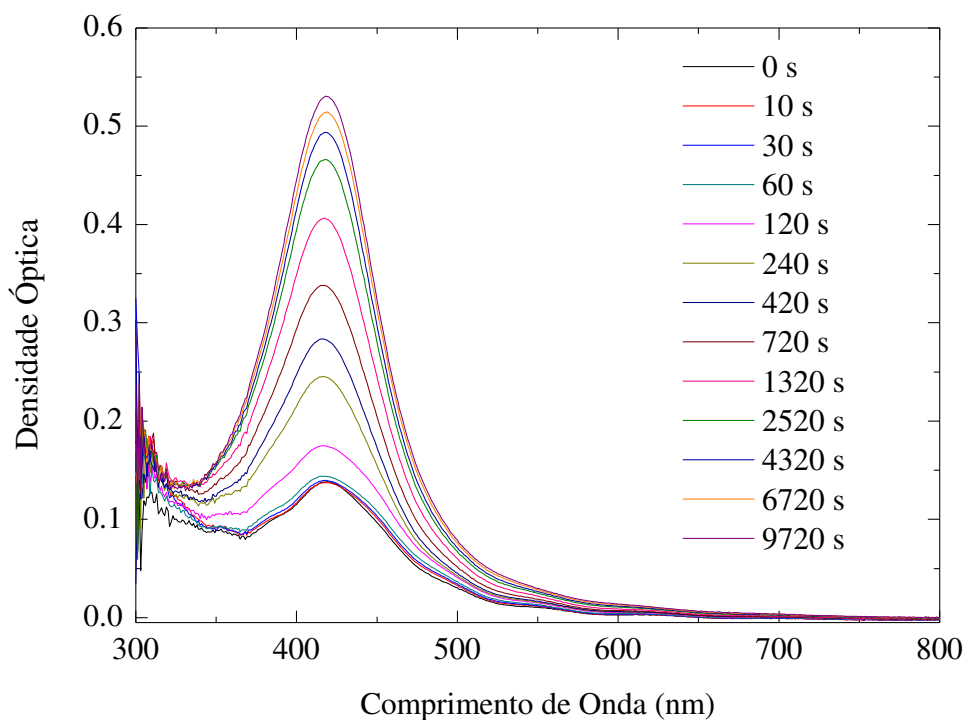


Figura 17: Espectro de absorção para a amostra APC 21. O aumento de densidade óptica dos picos das bandas de absorção do filme, são um comportamento característico da evolução do efeito fotocromico. Fonte: imagem própria.

O valor de densidade óptica máximo da amostra é comparável com o da amostra anterior, entretanto, seu tempo de exposição à luz UV foi ainda menor, devido a maior quantidade de cobre na mesma.

Na Figura 18 se encontra o gráfico que relaciona os valores de densidade óptica dos picos das bandas de absorção da amostra APC 21. Os pontos puderam ser ajustados por uma função biexponencial. Este ajuste fornece a informação de que o escurecimento do filme se dá por dois processos, um rápido e um lento.

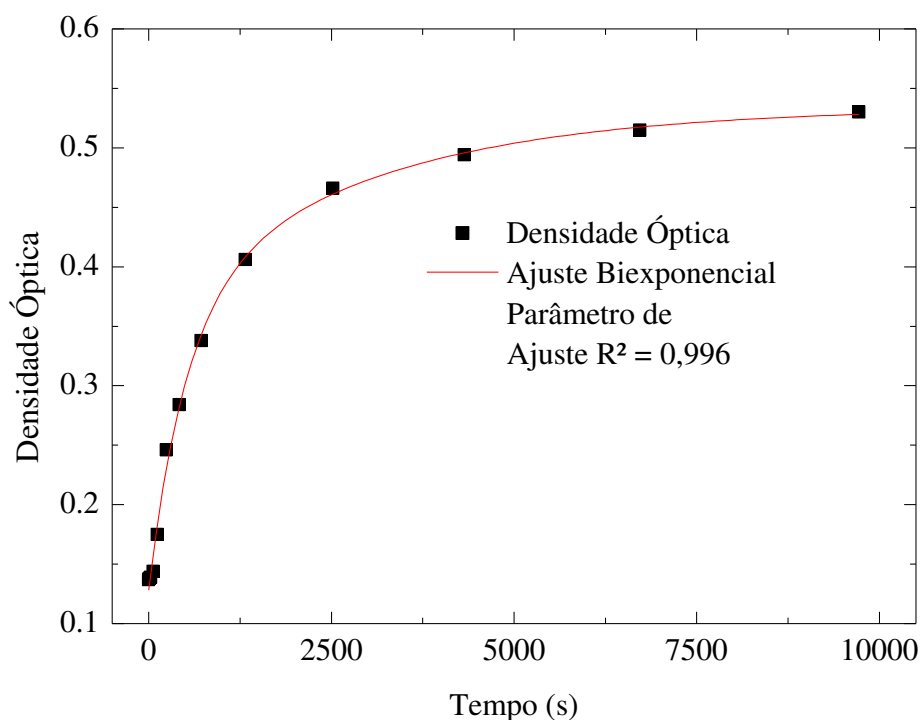


Figura 18: Relação entre os valores de densidade óptica das bandas de absorção da amostra APC 21 em função do tempo de exposição da mesma à radiação UV. Se percebe a presença de dois processos ao notar a diferença na taxa de crescimento de cada seção do ajuste. Fonte: imagem própria.

Os valores obtidos para os parâmetros da função biexponencial puderam ser determinados a partir do ajuste, e são os seguintes: $C_1 = (0,24 \pm 0,07) DO$, $C_2 = (0,17 \pm 0,06) DO$, $\tau_1 = (8 \pm 2) min$, $\tau_2 = (48 \pm 26) min$ e $D = (0,128 \pm 0,005) DO$. Estes resultados foram de certa forma inesperados, justamente pelo fato de que os tempos de vida de cada um dos processos serem maiores do que os da amostra APC 41. São chocantes porque mesmo que a quantidade de cobre na amostra APC 21 ser maior do que a da amostra APC 41, o que indicaria processos de escurecimento mais rápidos, eles são mais lentos.

Uma possível explicação para este fenômeno pode estar na disposição das partículas nos filmes. Se na amostra APC 41 existirem mais partículas de cobre próximas das partículas de prata, mais rápido será o escurecimento, pois mais acessível será a redução dos íons de Ag^+ em Ag^0 . Se o mesmo não ocorrer na amostra APC 21, os tempos de vida dos processos serão mesmo mais longos.

5.3. Amostra APC 01

Esta amostra está separada das demais porque não apresentou sensibilidade à radiação UV, ou seja, não demonstra fotocromismo. Na Figura 19 se encontra o espectro de absorção dessa amostra. Se nota que não há crescimento das bandas de absorção, mesmo após 3 h de exposição à luz UV.

Utilizando deste fato, se sabe que as partículas de cobre não escurecem sob ação da radiação UV, logo, todo o escurecimento presente em todas as outras amostras se deve exclusivamente a presença de coloides de prata metálica nos filmes.

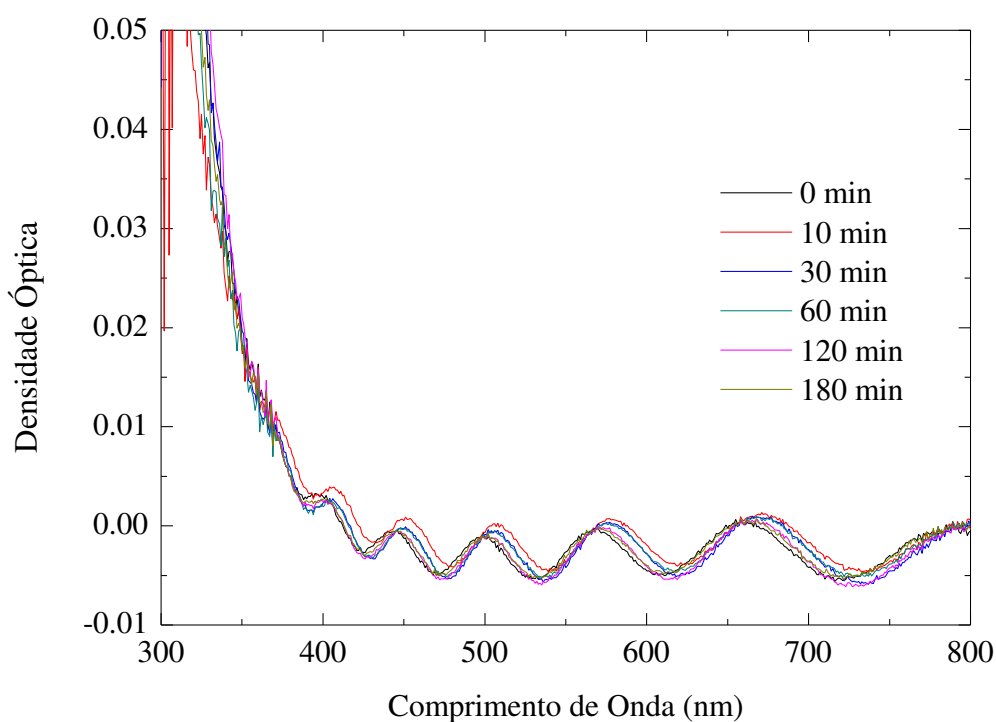


Figura 19: Espectro de absorção da amostra APC 01. Não houve escurecimento da amostra, já que as bandas de absorção não foram alteradas mesmo após exposição ao dispositivo UV. Fonte: imagem própria.

A partir deste gráfico, também se pode visualizar o mesmo comportamento oscilatório presente nas amostras APC 12, APC 11 e APC 21, aquelas que possuem maior concentração de partículas de cobre. Este fenômeno pode estar associado a dois efeitos.

Em um deles, este comportamento pode ser analisado como um padrão de interferência que aparece devido à espessura do filme. Como visto em [40, 41] filmes finos podem dar origem a um padrão de interferências construtivas e destrutivas em um feixe de luz que incide sobre

eles. Como as amostras são compostas de 3 camadas: filme de ORMOSIL – lâmina de microscópio – filme de ORMOSIL, a luz monocromática, ao mudar de um meio a outro, sofre, ora interferência construtiva, ora interferência destrutiva, dependendo de seu comprimento de onda. Entretanto, sabe-se que a disposição dos picos ou vales deste padrão, está relacionada com a energia da radiação luminosa que os provoca.

Ao calcular as diferenças de energia entre cada pico (ou vale), através da equação 12, que relaciona a energia de um fóton com sua frequência, pode-se confirmar este efeito. Como o gráfico fornece os valores de comprimento de onda, basta utilizar a relação entre a frequência da luz ν , a velocidade da luz c e seu comprimento de onda λ

$$E = h\nu; \nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow E = \frac{hc}{\lambda} \quad (12)$$

Se a diferença de energia calculada para cada dois picos for a mesma, é confirmado o padrão de interferência provocado pela espessura do filme.

O outro efeito que pode estar provocando este comportamento é simplesmente o espectro de absorção de outros estados de oxidação do Cu^{2+} . Em [38], alguns picos foram relatados nos comprimentos de onda de 558 nm, 575 nm, 580 nm, 660 nm e 815 nm. Também podem estar relacionados a estados ligados dos íons de NO_3^- com íons de Ag^+ ou Cu^+ .

Como algumas amostras mostram mais do que apenas 5 picos, e outras mostram menos, isso indica que o efeito que está aparecendo nos gráficos não está relacionado aos outros estados de oxidação do cobre. Nas tabelas 4, 5, 6 e 7 se encontram os dados obtidos das amostras APC 01, APC 12, APC 11 e APC 21, respectivamente, para realização dos cálculos utilizando a equação 12, verificando assim se os gráficos mostram um padrão de interferência.

Tabela 4: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 01.

Comprimento de Onda (nm)	Energia do Pico (eV)	Diferença de energia $E_i - E_{i-1}$ (eV)
658,2	$E_1 = 1,885$	-
567,4	$E_2 = 2,187$	0,302
498,5	$E_3 = 2,489$	0,302
442,5	$E_4 = 2,804$	0,315
396,7	$E_5 = 3,128$	0,324

Tabela 5: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 12.

Comprimento de Onda (nm)	Energia do Pico (eV)	Diferença de energia $E_i - E_{i-1}$ (eV)
790,3	$E_1 = 1,570$	-
669,3	$E_2 = 1,854$	0,284
579,5	$E_3 = 2,141$	0,287

Tabela 6: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 11.

Comprimento de Onda (nm)	Energia do Pico (eV)	Diferença de energia $E_i - E_{i-1}$ (eV)
708,2	$E_1 = 1,752$	-
636,3	$E_2 = 1,950$	0,198
569,4	$E_3 = 2,179$	0,229
514,4	$E_4 = 2,412$	0,233
470,5	$E_5 = 2,637$	0,255
434,6	$E_6 = 2,855$	0,218
407,6	$E_7 = 3,044$	0,189
381,7	$E_8 = 3,251$	0,207

Tabela 7: Diferenças de energias calculadas a partir dos valores de comprimento de onda para a amostra APC 21.

Comprimento de Onda (nm)	Energia do Pico (eV)	Diferença de energia $E_i - E_{i-1}$ (eV)
705,4	$E_1 = 1,759$	-
622,3	$E_2 = 1,994$	0,235
554,4	$E_3 = 2,238$	0,244
496,5	$E_4 = 2,499$	0,261

Calculando as diferenças de energia de pico a pico para cada uma das amostras APC 21, APC 11, APC 12 e APC 01, foi possível determinar que realmente há um fenômeno de interferência ocorrendo nos filmes, já que os valores dessas diferenças são bem próximos para cada um deles.

A partir da análise de Fourier (ver apêndice A), é possível demonstrar a periodicidade das funções, ou seja, de uma forma mais visual, mostra-se que as diferenças entre os picos e vales utilizando a transformada de Fourier são constantes, o que permite uma melhor identificação de um processo de interferência ocorrendo devido a espessura das amostras. Esta análise foi realizada simplesmente para demonstrar visualmente e de uma forma mais didática a constância das diferenças entre as energias dos picos e vales que aparecem nas amostras. Nas Figuras 20, 21, 22 e 23, se encontram os gráficos obtidos a partir dessa análise para as amostras APC 01, APC 12, APC 11 e APC 21.

Para a transformada de Fourier dos dados em questão (ver Figuras 20, 21, 22 e 23), o número de termos da somatória de cossenos corresponde ao número de dados obtidos do espectro de absorção das amostras, que variou de 501 a 503 valores.

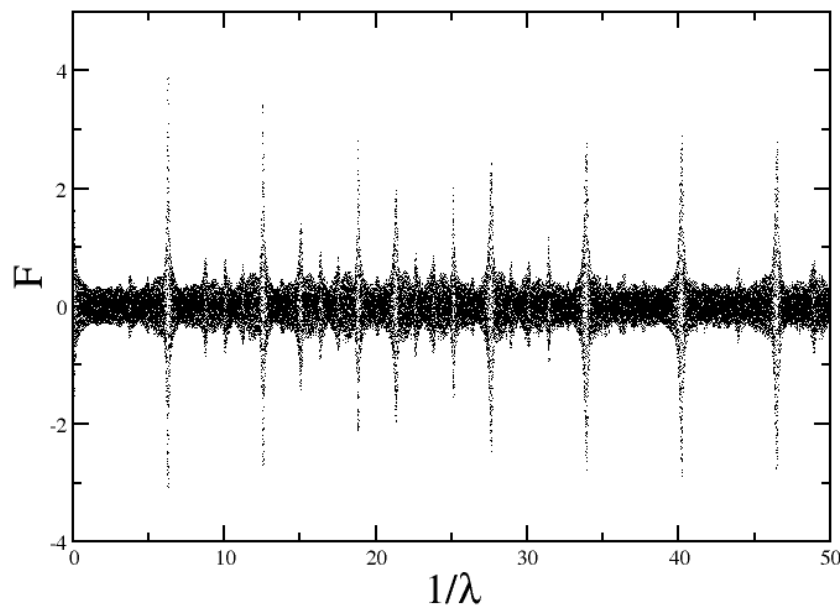


Figura 20: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 01. Pode-se observar uma periodicidade nos picos do gráfico. Fonte: imagem própria.

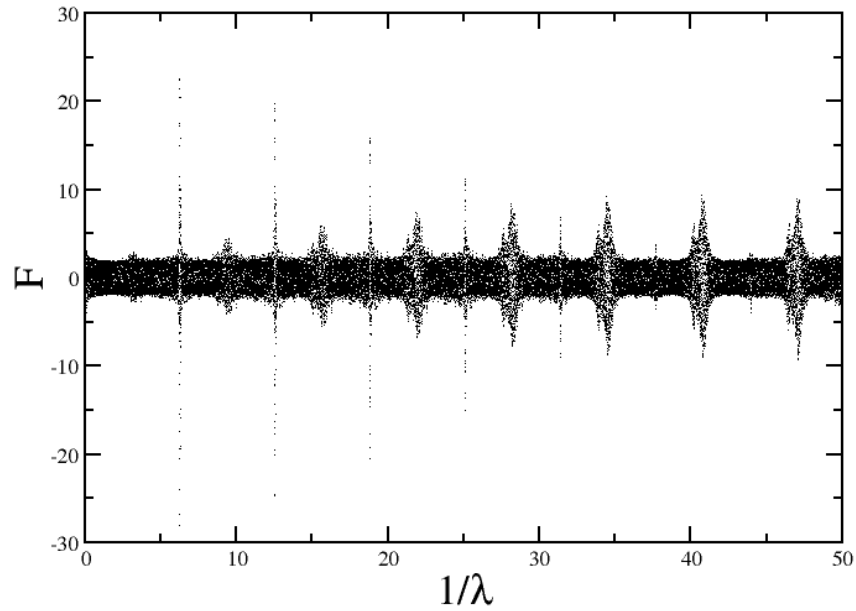


Figura 21: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 12. Se nota uma periodicidade nos vários picos que aparecem no gráfico. Fonte: imagem própria.

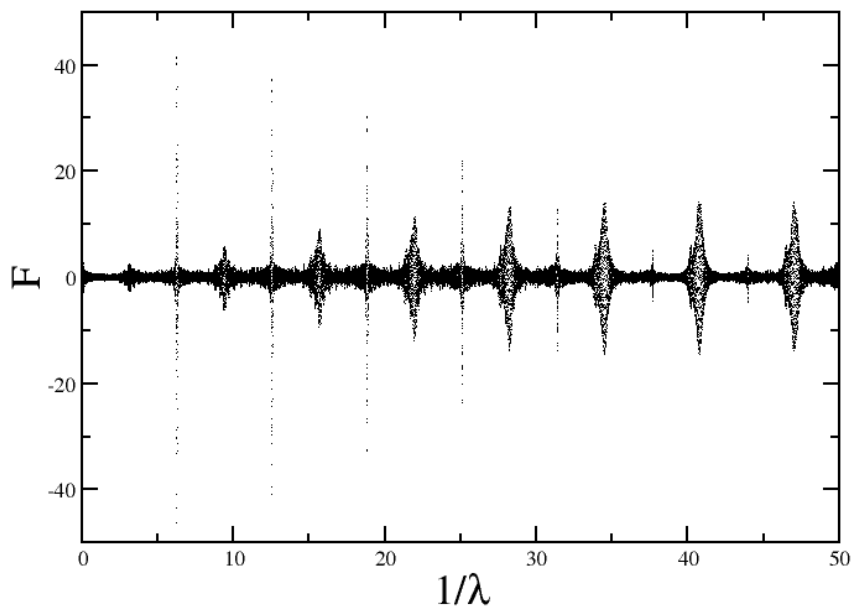


Figura 22: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 11. A periodicidade nos picos obtidos deste gráfico é perceptível. Fonte: imagem própria.

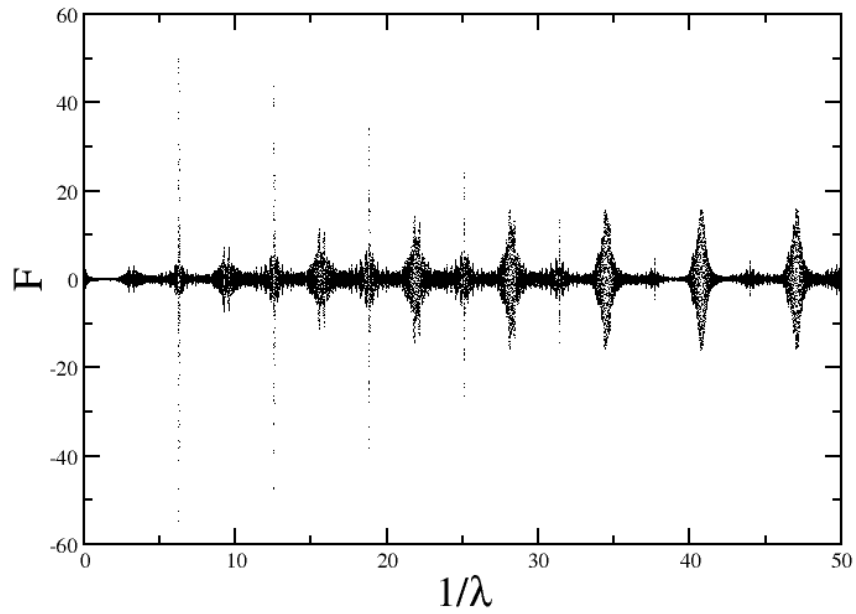


Figura 23: Análise de Fourier do espectro de absorção da amostra APC 21. Se observa uma periodicidade nos picos do gráfico. Fonte: imagem própria.

Na Figura 24 se encontram as fotografias dos filmes logo antes deles serem expostos ao dispositivo UV, e logo após eles atingirem o ponto de saturação da evolução do fotocromismo.

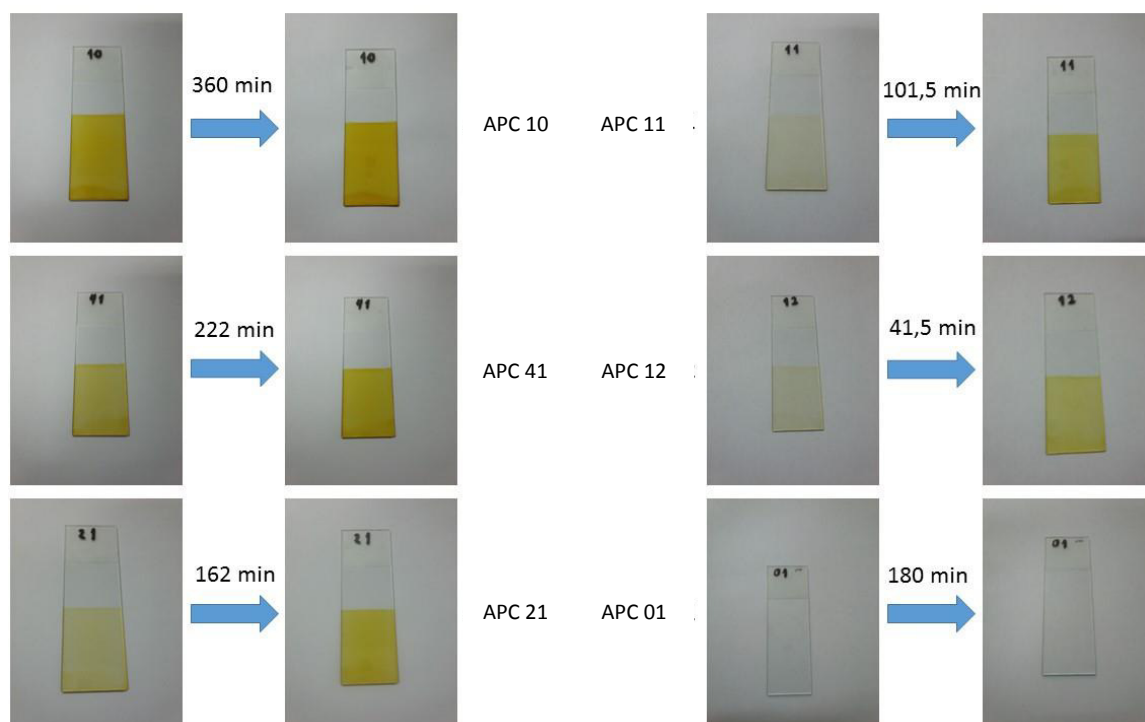


Figura 24: Fotografias das amostras logo antes do tratamento óptico e logo após a saturação do efeito fotocromico. Fonte: imagem própria.

Nota-se que há um escurecimento visível nas amostras APC 10, APC 41, APC 21, APC 11, e APC 12, aquelas que contém coloides de prata. Este fenômeno está associado ao fato de que somente os coloides de prata metálica apresentam a coloração amarelada. Além disso, são os íons Ag^+ que sofrem redução e alteram a coloração do filme, tornando-a mais intensa.

6. Conclusões

Como foi possível notar pelas amostras, os filmes obtidos pelo processo sol-gel se mostraram homogêneos, com ótima qualidade mecânica e óptica, livres de trincas ou fissuras. Estes materiais permitiram a obtenção de dados que propiciaram o estudo da evolução temporal do efeito fotocromico nos mesmos.

A utilização do modelo de Debye e da função biexponencial possibilitaram que os valores obtidos do espectro de absorção de cada amostra fossem empregados para determinação dos parâmetros do fotocromismo. Estes ajustes ajudaram a mostrar de maneira concisa os processos envolvidos na evolução temporal do efeito fotocromico, ou seja, aqueles que tornam possível o escurecimento ou o aumento de intensidade da coloração dos filmes.

A partir dos resultados é possível chegar a algumas conclusões interessantes. Primeiramente, como visto na imagem que mostra as fotografias das amostras (Figura 24), todos os filmes que continham prata em sua composição, demonstraram uma coloração amarelada. Esta cor é característica da presença de coloides de prata metálica nas amostras.

Se verifica, a partir dos dados obtidos pelos ajustes para a evolução do efeito fotocromico que, quanto maior a concentração de prata no filme, maiores serão a densidade óptica inicial e a densidade óptica máxima da amostra. Isso se deve ao fato de que os coloides de prata metálica nos filmes estão associados aos centros de cor nestes materiais, ou seja, quanto maior for sua quantidade em uma amostra, mais intensa será sua coloração.

Do último filme (APC 01), se conclui que os coloides de cobre não apresentam fotocromismo quando expostos à radiação UV, logo, o escurecimento dos filmes está estritamente relacionado com a presença dos coloides de prata.

Também pode-se notar ao observar os tempos de vida que a presença de cobre nos filmes acelera o tempo necessário para o escurecimento. Além disso, quanto maior a concentração de cobre, menor será o tempo de vida. Com relação a amostra APC 41, um resultado interessante foi o tempo de vida de seu processo rápido, que proporcionou um aumento de 0,15 em sua densidade óptica, o que demonstra um escurecimento rápido, ainda que seja para uma variação pequena da densidade óptica do mesmo.

Finalmente, sobre os processos envolvidos no efeito fotocromico, somente os filmes que possuíam concentração de prata maior que a concentração de cobre (com exceção da amostra APC 10), demonstraram dois processos de escurecimento para o fotocromismo. O fato de que os valores de densidade óptica dos picos de suas bandas de absorção puderam ser ajustados pela função biexponencial, indica que o aumento da densidade óptica ocorre por dois processos.

A partir destes resultados, pode-se concluir que os dois processos só ocorrem em filmes de ORMOSILs dopados com mais prata do que cobre, pois, o primeiro processo está relacionado à redução da prata sendo auxiliada pelos íons de cobre, e em seguida, na ausência destes íons Cu^{2+} , os íons Ag^+ sofrem redução de maneira lenta, ou seja, da mesma maneira que a amostra APC 10.

Apêndices

Apêndice A – Análise de Fourier

O físico e matemático Jean Baptiste Joseph Fourier (1768 – 1830) [42] foi um destaque do século XIX. Desenvolveu alguns trabalhos matemáticos, como por exemplo, uma teoria para calcular raízes irracionais de equações algébricas, entre outros.

Uma das maiores contribuições de Fourier foi a descoberta da possibilidade de expressar funções quadrado integráveis na forma de somas de senos e cossenos, onde para cada termo distinto de seno e cosseno, a frequência associada a eles é diferente. Como um exemplo genérico, uma função $f(x)$ que seja quadrado integrável, pode ser escrita como mostra a equação A.1

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)). \quad A.1$$

Os coeficientes a_n podem ser encontrados ao multiplicar ambos os lados da equação A.1 por $\cos(n'x)$, integrar de 0 à π em dx e, a partir da propriedade de ortogonalidade entre os senos e cossenos (equação A.2.1, equação A.2.2 e equação A.2.3), se chega à expressão de a_n (equação A.3)

$$\int_0^{\pi} \cos(nx) \cos(n'x) dx = \delta_{n,n'}, \quad A.2.1$$

$$\int_0^{\pi} \cos(nx) \sin(n'x) dx = 0, \quad A.2.2$$

$$\int_0^{\pi} \sin(nx) \sin(n'x) dx = \delta_{n,n'} \quad A.2.3$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \cos(nx) dx. \quad A.3$$

Se tem então os termos que fornecem os valores para cada coeficiente na expansão de Fourier. Percebe-se que, se é possível aproximar $f(x)$ por uma função do tipo cosseno, então o termo a_n de maior valor será aquele cuja frequência seja a mais próxima da frequência associada ao argumento do cosseno da função $f(x)$.

Assumindo que $f(x)$ pode ser uma expansão aproximada de multifrequências, os termos a_n de maior valor indicam as frequências predominantes da forma da função $f(x)$.

Para o caso discreto, onde não se conhece ao certo a forma exata da função $f(x)$, porém se conhece o conjunto de dados que compõem a “curva” da função a ser analisada, a operação de integração deve ser substituída por um somatório (equação A.4), desta forma, os coeficientes a_n serão determinados como

$$a_n = k \sum \cos(nx)g(x), \quad A.4$$

onde o significado físico dos coeficientes a_n é o mesmo do atribuído ao caso contínuo.

Referências Bibliográficas

- [1] JERÓNIMO, P. C. A.; ARAÚJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta*, v. 72, p. 13-27, 2007.
- [2] BORGES, G. S. *Análise e projeto de filtros ópticos*. 2007. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenheiro Eletricista) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.
- [3] LAMPERT, C. M. Chromogenic smart materials. *Materials Today*, v. 7, n. 3, p. 28-35, 2004.
- [4] DE OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; DE TORRESI, S. I. C. Uma Visão das Tendências e Perspectivas em Eletrocromismo: a Busca de Novos Materiais e Desenhos mais Simples. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.
- [5] YAO, J.; YANG, Y.; LOO, B. Enhancement of Photochromism and Electrochromism in MoO₃/Au and MoO₃/Pt Thin Films. *J. Phys. Chem. B.*, v. 102, n. 11, p. 1856-1860, 1998.
- [6] KLUKOWSKA, A. Photochromic hybrid sol-gel coatings: preparation, properties and applications. *Materials Science*, v. 20, n. 1, p. 95-104, 2002.
- [7] FERRAZ, G. M. *Propriedades Termoluminescentes e Ópticas de Cristais de BaF₂ Puro e Dopados*. 2000. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [8] GONÇALVES, L. P. *Nanopartículas de Dióxido de Titânio como Aditivos em Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico Fotocrômicos Baseados em Fosforotungstato*. 2011. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [9] OKUMU, J. et al. Photochromic Silver Nanoparticles Fabricated by Sputter Deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 9, p. 1-6, 2005.
- [10] ZAYAT, M.; EINOT, D.; REISFELD, R. In-Situ Formation of AgCl Nanocrystallites in Films Prepared by the Sol-Gel and Silver Nanoparticles in Silica Glass Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 10, p. 67-74, 1997.
- [11] BOIS, L. et al. Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template. *Langmuir*, v. 26, n. 2, p. 1199-1206, 2010.
- [12] HOFFMANN, H. The Use of Silver Salts for Photochromic Glasses. In: DÜRR, H.; BOUAS-LAURENT, H. *Photochromism, Molecules and Systems*. Amsterdam: Elsevier, 1990. p. 822-854.

- [13] KRILTZ, A. et al. Silver Halide-Containing Photochromic Powders of SiO₂ Sol-Gel Glass. *Journal of Materials Science*, v. 32, n. 1, p. 169-175, 1997.
- [14] BURNHAM, D. C.; MOSER, F. Electron Spin Resonance and Optical Studies on Copper-Doped AgCl. *Physical Review*, v. 136, n. 3A, p. A744-A750, 1964.
- [15] ARMISTEAD, W. H.; STOOKEY, S. D. Photochromic Silicate Glasses Sensitized by Silver Halides. *Science*, v. 144, p. 150-154, 1964.
- [16] BRINKER, J. C.; SCHERER, W. G. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing*. 1 ed. Academic Press Elsevier, 1990.
- [17] COIMBRA, M. C. *Toda a Química*. 1. ed. São Paulo: Escala Educacional, 2005.
- [18] ZARZYCKI, J. Sol-Gel Science and Tecnology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels. *World Scientific*, São Carlos, p. 257, 1989.
- [19] BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P. Metal Alkoxides. *Journal of Chemistry*, New York, 1978.
- [20] GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *J. Chem. Soc.*, v. 17, p. 318-327, 1864.
- [21] KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. *J. Phys. Chem*, v. 36, p. 52-64, 1932.
- [22] HURD, C. B. Theories for the Mecanism of the Setting of Silicic Acid Gels. *Chemical Reviews*, p. 403-422, 1938.
- [23] GEFFCKEN, W.; BERGER, E. German Patent 736 411, 1939.
- [24] SCHROEDER, H. Oxide Layers Deposited from Organic Solutions. *Phys. Thin Films*, v. 5, p. 87-141, 1968.
- [25] KLEIN, L. C. *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. 1. ed. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [26] BRINKER, J. C. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.100, p. 31-50, 1988.
- [27] ROSA-FOX, N. DE LA; PIÑERO, M.; ESQUIVIAS, L. *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*. American Scientific Publishers, 2003.
- [28] SCHUBERT, U.; HÜSING, N. *Synthesis of Inorganic Materials*. 3. ed. Wiley-VCH, 2012.
- [29] ZERRAD, M. et al. Optics Communications. *Science Direct*, v. 273, p. 344-351, 2007.
- [30] KE, X. et al. Synthesis and characterization of a photochromic sol-gel material functionalized with azo dye. *Optical Materials*, v. 29, p. 1375-1380, 2007.

- [31] DE MELLO, L. B. *Preparação e Caracterização de Materiais Fotossensíveis: Filmes Híbridos de Nitrato de Prata (AgNO₃)*. 2016. 63f. Dissertação (Mestre em Física) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2016.
- [32] BROWN, G. *Photochromism: Techniques of Chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1971.
- [33] DÜRR, H.; BOUAS-LAURENT, H. *Photochromism, Molecules and Systems*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [34] ZMIJA, J.; MALACHOWSKI, M. New organic photochromic materials and selected applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 41, n. 1-2, p. 48-56, 2010.
- [35] SUYAL, G. *Synthesis of nanocomposite glass-like films containing semiconductor nanocrystals and noble bimetallic colloids by Sol-Gel route and their characterization*. 2002. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia) - Universität des Saarlandes- Saarbrücken, 2002.
- [36] SIQUEIRA, T. A. et al. Avaliação da Influência do Tratamento Superficial nas Propriedades Mecânicas de Camadas de Difusão Gasosa para PEMFC1. *ResearchGate*, p. 1-8, 2013.
- [37] CUSTÓDIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C. Lei dos Processos de Absorção da Radiação. *Chemkeys*, p. 1-5, 1999 – 2000.
- [38] SUYAL, G. Bimetallic colloids of silver and copper in thin films: sol-gel synthesis and characterization. *Thin Solid Films*. v. 426, p. 53-61, 2003.
- [39] DEBYE, P.; RUBIN, R. J. *Physical Review*, v. 87, p. 214, 1952.
- [40] NUSSENZVEIG, H. M. Interferência: Interferências em Lâminas Delgadas. In: NUSSENZVEIG, H. M., *Física Básica: Ótica, Relatividade, Física Quântica*. São Paulo: Blucher, 1998. p. 59-64.
- [41] CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Preparação de Eletrodos Opticamente Transparentes. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2005.
- [42] IME-USP. Jean Baptiste Joseph Fourier. Disponível em: <<http://ecalculo.if.usp.br/historia/fourier.htm>>. Acesso em: 02 ago. 2017.