

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Lucas Braga de Mello

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
HÍBRIDOS DE (AgNO₃)

Rio Claro - SP
2016

Lucas Braga de Mello

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
HÍBRIDOS DE (AgNO₃)**

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

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro - SP

2016

530 Mello, Lucas Braga de
M527p Preparação e caracterização de filmes híbridos de
(AgNO₃) / Lucas Braga de Mello. - Rio Claro, 2016
67 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física. 2. Sol-gel. 3. Fotocromismo. 4. Termocromismo.
5. Nitrato de prata. I. Título.

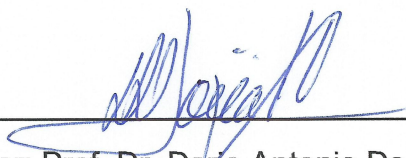
LUCAS BRAGA DE MELLO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS DE (AgNO₃)

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

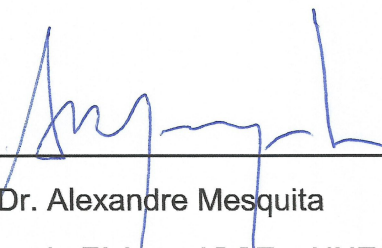
Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

COMISSÃO EXAMINADORA



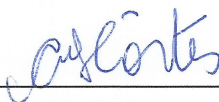
Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Departamento de Física – IGCE – UNESP



Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Departamento de Física – IGCE – UNESP



Profa. Dra. Andresa Deoclídia Soares Cortês

Centro de Componentes Semicondutores - CCS - Unicamp, CCS, Brasil.

Rio Claro, 06 de Outubro de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por obter este título, honrando também a memória de minha grande e 2ª mãe, vó Teresa.

Ao meu grande orientador Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, pela compreensão, paciência em seus principais ensinamentos e palavras, por todas as formas que necessitei de tua ajuda, agradeço pela grande honra e confiança depositados em mim no desenvolvimento deste trabalho. Foi um imenso prazer e muito obrigado em ter sido seu aluno e claro um grande e imenso amigo.

Agradeço também a minha família Thiago, Virgílio e Júlia pelos ensinamentos, apoio nas horas difíceis de diversas formas por tudo o que fez por mim.

Aos técnicos André, Leandro e Geraldo pelos ensinamentos, ajuda, paciência principalmente pela construção do equipamento dispositivo UV, por diversas dificuldades que encontrei e pela longa amizade em minha caminhada até aqui.

Aos colegas do Laboratório de Novos Materiais, pela grande amizade, compreensão, ajuda em tudo que mais necessitei e pelos momentos de descontração durante este mestrado

Aos professores do Departamento de Física, da UNESP de Rio Claro, e principalmente ao Prof. Dr. Edson Denis Leonel, desde o começo do mestrado acompanhou a minha caminhada difícil e extensa. Foi um imenso prazer em ter sido seu aluno.

Agradeço a FAPESP, CAPES, CNPq e a UNESP pelo apoio financeiro e pela infraestrutura oferecida pelo Departamento de Física - Laboratório de Novos Materiais UNESP - Rio Claro, que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

1. LISTA DE SÍMBOLOS

GTD-Ag: Amostra GPTS/TEOS/DIAMO com dopagem de AgNO_3 ;

GTD: Amostra GPTS/TEOS/DIAMO sem dopagem de AgNO_3 ;

TEOS: Alcóxido Tetraetilortosilicato;

GPTS: Alcóxido 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano;

DIAMO: Alcóxido N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano;

ORMOSILs: Silicatos Organicamente Modificados;

AgNO_3 : Nitrato de Prata;

NOX: Número de Oxidação;

DTA: Análise Térmica Diferencial

NaOH: Hidróxido de Sódio;

SiCl_4 : Tetracloreto de Silício;

TMOS: Alcóxido Trimetilortosilicato;

H_2O_2 : Peróxido de Hidrogênio;

UV-VIS: Ultra Violeta – Visível;

PVP: Polivinilpirrolidona;

DO(t): Efeito fotocrômico com variação do tempo (Escurecimento ou Clareamento);

V_0, V_1, U_2, U_3 : Amplitudes;

τ_{R0}, τ_{R1} : Constantes de tempo para a formação no modelo Biexponencial;

τ_{R2}, τ_{R3} : Constantes de tempo para a queda no modelo Biexponencial;

α : Coeficiente de Absorção;

I: Intensidade de Luz Transmitida;

DO: Densidade Óptica;

I_0 : Intensidade de Luz Incidente;

x: Espessura do meio óptico.

2. LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Alcoóxido TEOS [17] .	12
Figura 2 - Fórmula estrutural do Alcoóxido GPTS [17].	12
Figura 3 - Exemplo de um Gel, produzido a partir do processo Sol Gel [11].	13
Figura 4 - Processo para obtenção de alguns produtos a partir do sol gel [11].	14
Figura 5 - Espectro de absorção em geral observado para Processo Fotocrômico e Termocrômico em compostos metálicos e orgânicos. Conversão de $A \rightarrow B$, é obtida pela presença de luz. Conversão de $B \rightarrow A$ é obtida tanto pela presença de luz como por temperatura [34].	24
Figura 6 - Exemplo de um efeito fotocrômático apresentado por uma lente ocular [39].	25
Figura 7 - Etapas do processo Dip-Coating [10].	27
Figura 8 - Equipamento utilizado para o Dip-Coating em Atmosfera Ambiente com velocidade de imersão e emersão de 10 mm/s.	28
Figura 9 - Filmes obtidos após técnica de imersão (Processo Dip Coating), Amostra GTD-Ag (Filme).	28
Figura 10 - Sistema usado para a síntese das soluções obtidas pelo processo Sol-Gel. É composto de um agitador/aquecedor acoplado a uma coluna condensadora para que o sistema ocorra em refluxo.	30
Figura 11 - Fluxograma do processo sol-gel realizado via hidrólise ácida.	31
Figura 12 - Fluxograma para obtenção da amostra GTD-Ag em forma de filmes.	32
Figura 13 - Fluxograma para obtenção da amostra GTD-Ag em forma de gel.	33
Figura 14 - Fluxograma para obtenção da amostra GTD em forma de gel.	34
Figura 15 - Apresentação básica de uma DTA com a Amostra (A), Material de Referência (R), Diferença de Temperatura (ΔT) entre a Amostra e a referência, para cada cadinho [42].	35
Figura 16 - Termograma típico de uma DTA [42].	38
Figura 17 - Exemplo de cadinhos utilizados no TGA. (A) Podem ser achatados e em formato menor, (B) Paredes altas para xerogels em formato de pó [42].	40
Figura 18 - Representação da absorção de luz de uma amostra em função da distância percorrida pela luz no interior da mesma (Caminho Óptico) – Lei de Lambert – Beer [16].	41
Figura 19 - Equipamento Varian Cary 50 utilizado para a técnica de espectroscopia UV-VIS.	42
Figura 20 - Dispositivo UV desenvolvido para tratamento das amostras GTD-Ag (Filme).	43
Figura 21 - Disposição do filme no interior do dispositivo UV.	44
Figura 22 - Imersão da Amostra GTD-Ag (Filme) em H_2O_2 (concentração de 3%), por período de 1min em 1 min.	45
Figura 23 - Forno convencional utilizado para o tratamento térmico das amostras GTD-Ag (Filme).	46

Figura 24 - Tubos de quartzo onde há a exposição dos filmes a altas temperaturas, por onde percorrem as atmosferas (ambiente e N ₂).....	46
Figura 25 - Equipamento da DTA utilizado para a obtenção dos Termogramas para a atmosfera ambiente.....	47
Figura 26 - Disposição da Amostra GTD-Ag (Gel) no cadinho e a referência utilizada.	48
Figura 27 - A) Gel após ser utilizado no DTA a uma temperatura de 600 °C, em atmosfera ambiente. B) Gel triturado em almofariz e pistilo antes da utilização do DTA. C) Gel puro triturado por almofariz e pistilo sem dopagem com AgNO ₃	48
Figura 28 - Espectro de absorção obtido em função do tempo de tratamento com luz UV.....	49
Figura 29 - Comportamento dos máximos das intensidades do espectro absorção em função do tempo de tratamento com luz UV.	50
Figura 30 - Apresentação dos filmes. A) Antes da Irradiação UV; B) Após a saturação.....	52
Figura 31 - Comportamento do espectro de absorção para as amostras GTD-Ag (Filme) imersas em H ₂ O ₂ (concentração de 3%).	53
Figura 32 - Comportamento dos máximos da intensidade do espectro de absorção em função do tempo de imersão em H ₂ O ₂ (concentração de 3%) para a amostra GTD-Ag (Filme).	55
Figura 33 - Comportamento do espectro de absorção medido a temperatura ambiente após tratamento térmico por período de tempo de 60 min no intervalo de temperaturas de 80 °C a 550 °C em atmosfera ambiente.....	56
Figura 34 - Comportamento do espectro de absorção medido a temperatura ambiente após tratamento térmico no intervalo de temperaturas de 80 °C a 550 °C em atmosfera de N ₂ por um período de tempo de 60 min.....	57
Figura 35 - Comportamento das posições dos máximos (nm), dos espectros de absorção da figura 34 em função da temperatura de tratamento térmico.....	58
Figura 36 - Termograma do DTA obtido para as amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel) em atmosfera ambiente, com taxa de aquecimento 12,5 °C/min.	59
Figura 37 - Termograma do TGA obtido a partir da exposição da amostra GTD-Ag em atmosfera ambiente.....	60

3. LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções molares de alcoóxidos e solventes.	29
Tabela 2 - Tempos de vida do Fotoescurecimento.	51
Tabela 3 - Tempo de vida para o efeito de Clareamento por H_2O_2	54

4. Sumário

1.	LISTA DE SÍMBOLOS.....	1
2.	LISTA DE FIGURAS.....	2
3.	LISTA DE TABELAS.....	4
5.	RESUMO.....	7
6.	ABSTRACT.....	8
7.	ASPECTOS INICIAIS E OBJETIVOS.....	9
8.	O PROCESSO SOL-GEL.....	11
	8.1. Desenvolvimento do processo Sol-Gel	11
	8.2. OIHM.....	15
	8.3. ORMOSILs.....	16
9.	PROPRIEDADES DOS METAIS DE TRANSIÇÃO – IONS METÁLICOS.....	17
	9.1. Partículas de Prata.....	18
	9.2. Alguns métodos de preparação para sais de Prata	19
	9.3. O Método Oxido-Redução.....	20
	9.4. Equilíbrio Químico - Lei de Berthollet	20
	9.5. Número de Oxidação	21
	9.6. Oxidantes e Redutores.....	23
	9.7. O Processo Fotocrômico e Termocrômico	23
	9.8. MODELO MATEMÁTICO APLICADO PARA AO COMPORTAMENTO FOTOCRÔMICO	25
	9.8.1 Modelo Biexponencial	25
10.	TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO.....	26
	10.1. Deposição e Secagem dos Filmes: Técnica Dip-Coating	26
	10.2. Materiais e Métodos	29
	10.3. Preparação da Solução – Síntese do Processo Sol-Gel	29
	10.4. Preparação da Amostra GTD-Ag (FILME).....	31
	10.5. Preparação da Amostra GTD-Ag (GEL)	33
	10.6. Preparação da Amostra GTD (GEL).....	34
	10.7. Lavagem das Lâminas Microscópicas.....	35
11.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
	11.1. Análises Térmicas	35
	11.1.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) - Definição.....	35
	11.1.2 Efeito da Compactação.....	36
	11.1.3 Influência da Composição da Atmosfera do Forno	36

11.1.4	Tamanho das Partículas	37
11.1.5	Razão de Aquecimento.....	37
11.1.6	Transições de Fase de Primeira Ordem	37
11.1.7	Transições de Fase de Segunda Ordem	38
11.2.	Análise Termogravimétrica (TGA) – Definição	39
11.2.1	Cadinho utilizado na TGA	39
11.2.2	Aplicações no TGA	40
11.3.	Técnica de Espectroscopia de Absorção UV-Vis	41
11.4.	Técnica utilizada para Irradiação por Luz UV	43
11.4.1	Equipamento Utilizado: Dispositivo UV	43
11.5.	Tratamento com H ₂ O ₂ (concentração de 3%).....	44
11.6.	Tratamento Térmico: Utilização de um forno convencional para tratar as amostras GTD-Ag (Filme) em atmosferas ambiente e N ₂	45
11.7.	Aplicação da Análise Térmica Diferencial (DTA) no tratamento de amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel), utilizando atmosfera ambiente.....	47
12.	RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISES.....	49
13.	CONCLUSÃO.....	61
14.	BIBLIOGRAFIA.....	63

5. RESUMO

O processo Sol-Gel tem permitido preparar materiais vítreos ou vítro-cerâmicos com novas composições com alto grau de pureza, homogêneos, materiais híbridos orgânicos e inorgânicos (OIHM) e até materiais impossíveis de serem preparados por processos convencionais. Um dos melhores sistemas para obtenção dos OIHM de sílica (ORMOSIL – Silicato Organicamente Modificado) é a reação combinada com alcoóxidos de Silício como o TEOS (Tetraetilortosilicato) e alcoóxidos funcionalizados como o GPTS (3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano). A Prata, é aplicada em diversas áreas como por exemplo, em pinturas a base de Prata (utilizados para circuitos impressos), em filmes fotográficos, películas de vidros dentre várias outras aplicações. Dois efeitos encontrados quando uma amostra GTD-Ag (Amostra com a dopagem de AgNO_3), irradiada por uma lâmpada UV e tratada a temperatura (acima de $80\text{ }^\circ\text{C}$), são os efeitos fotocromicos e termocromicos. Para o efeito fotocromico, a irradiação por lâmpada UV, produz partículas de prata oxidadas (Ag^+) que transformam-se em partículas de prata reduzidas (Ag^0), ocorrendo-se assim, o escurecimento dos filmes (redução). O clareamento das amostras GTD-Ag (oxidação), foi obtido através de um agente oxidante, o H_2O_2 . Para observar o efeito termocromico, as amostras GTD-Ag, são tratadas em forno convencional em temperaturas de $80\text{ }^\circ\text{C}$ à $550\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosferas de N_2 e ambiente. No tratamento térmico em atmosfera de N_2 , foi possível observar o escurecimento (redução) da amostra, a partir da temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, e em tratamento térmico à atmosfera ambiente, observamos um clareamento da amostra (oxidação), a partir da temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando a técnica de análise térmica diferencial (DTA), foi possível verificar a óxido-redução da amostra GTD-Ag, quando tratada em atmosfera ambiente, em temperaturas superiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Comportamento semelhante é observado para as amostras GTD (Amostra sem dopagem de AgNO_3), em temperaturas acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrendo um efeito conhecido por pirólise, que no nosso caso é a degradação do grupo epóxi.

Palavras-Chave: Sol-Gel, Fotocromismo, Termocromismo, Nitrato de Prata.

6. ABSTRACT

The sol-gel process has allowed prepare vitreous or vitro-ceramic materials with novel compositions with high purity, homogeneous, organic and inorganic hybrid materials (OIHM) and impossible materials to be prepared by conventional methods. One of the better systems for obtaining OIHM silica (ORMOSIL - Silicate Organically Modified), is the combined reaction of silicon alkoxides such as TEOS (Tetraethylorthosilicate), and functionalised alkoxides such as GPTS (3-Glycidoxypopyl-trimethoxysilane). The Silver is applied in various areas such as Silver paintings (used for printed circuits) on photographic films, glass films among many other applications. Two effects found when a GTD-Ag sample (Sample with AgNO_3 doping) irradiated by a UV lamp and treated at temperatures (above 80 °C), are photochromic and thermochromic effects. For the photochromic effect, the UV irradiation lamp produces oxidized silver particles (Ag^+) which becomes reduced particles silver (Ag^0), occurring to thereby darkening of the films (reduction). The samples of the bleaching GTD-Ag (oxidation) were obtained by an oxidizing agent H_2O_2 . To observe the thermochromic effect, the GTD-Ag samples are treated in a conventional oven at temperatures of 80 °C to 550 °C in N_2 atmosphere and ambient. In the heat treatment in N_2 atmosphere, was observed to darkening (reduction) of the sample from the 80 °C temperature and treatments to the ambient atmosphere, we observed a whitening of the sample (oxidation) at low temperature 200 °C. Using the differential thermal analysis (DTA), we found the redox sample GTD-Ag, when treated in atmosphere ambient at temperatures above 150 °C. Similar behavior is observed for the GTD samples (Sample undoped AgNO_3) at temperatures above 200 °C, occurring an effect known by pyrolysis which in our case is the degradation of the epoxy group.

Keywords: Sol-Gel, Photochromism, Thermocromism, Silver Nitrate.

7. ASPECTOS INICIAIS E OBJETIVOS

O processo Sol-Gel teve início no ano de 1846, de acordo com a literatura de Brinker [1] Ebelman verificou que o alcoóxido metálico TEOS, obtido em condições ambientes (pressão e temperatura) a partir do SiCl_4 , transforma-se em um gel, vítreo imerso em um meio aquoso. Observou-se também que esta conversão dava-se a partir de uma reação de hidrólise provocada pela água presente no ambiente. De acordo com Graham [2] mostrou, que esta água presente no meio vítreo poderia ser trocada por outros tipos de solventes favorecendo a teoria de que os géis são constituídos por uma rede cristalina sólida com poros comunicantes. Já no ano de 1939, Geffcken [3] utilizou a matriz a base de TEOS para a preparação de filmes finos. Esse processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi explicado por Schroeder [4]. No Brasil, o estudo do Processo Sol-Gel teve início com o Prof. Dr. Michael André Aegerter, em 1984, pela USP de São Carlos [11]. Em 1992, o Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro UNESP, recebeu seu primeiro auxílio à pesquisa para a implantação do Laboratório de Materiais, dando início aos estudos dos processos de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos de envelhecimento e secagem.

A partir do processamento de novos alcoóxidos foi possível obter algumas aplicações, como por exemplo, aplicações ópticas [5], biomateriais [6], aplicações cromatográficas [7], dentre outras. A dopagem da rede de SiO_2 com materiais metálicos, apresenta alto interesse em aplicações ópticas. De acordo com Zayat [8], é possível dopar amostras preparadas a partir de alcoóxidos de silício com o composto metálico AgNO_3 , a fim de observar efeitos fotocromicos e termocromicos. A fácil dissociação da molécula do AgNO_3 em solução preparada por alcoóxido de silício, permite ser observado através da indução por um dispositivo UV o escurecimento dos filmes. Para o clareamento dos filmes, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), favorece a oxidação da Prata (Ag^+), por ser considerado um forte agente oxidante. A utilização do dispositivo UV e do H_2O_2 , nos permite encontrar os efeitos fotocromicos. Para o tratamento térmico, utilizando o forno convencional, a mobilidade encontrada pelo AgNO_3 a altas temperaturas, é possível obter-se tanto o escurecimento como o clareamento conhecido por efeito termocromico.

Materiais preparados por processo sol-gel apresentam um ambiente único na estabilização de colóides metálicos com aplicações na área da espectroscopia UV-VIS.

A absorção de radiação na faixa do ultravioleta (UV) compreendida entre 100-400nm e também do visível (VIS) no intervalo de 400-800nm por moléculas, átomos e íons está normalmente associada a transições eletrônicas. Estas transições ocorrem quando por interação da radiação com o meio absorvente, permite que um elétron seja promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada [1]. A reversibilidade dos processos tanto para o fotocromico como para o termocromico implica, em um retorno do elétron ao seu estado inicial [9]. A motivação para este projeto foi efetuar a dopagem do sal metálico AgNO_3 a ORMOSILs, e observar o comportamento do sistema após irradiações por luz UV e exposição a temperatura nas faixas de (80 – 550 °C) para atmosferas de N_2 e Ar. Os alcoóxidos utilizados para o processo de preparação, foi o alcoóxido funcionalizado GPTS e o alcoóxido TEOS [1].

Neste trabalho, temos por objetivo preparar e caracterizar opticamente filmes híbridos dopados com o sal metálico (AgNO_3). Os efeitos Fotocromicos serão induzidos por um Dispositivo UV e por imersão da amostra em H_2O_2 . Os efeitos Termocromicos serão induzidos em um forno convencional sob tratamento em atmosferas de Ar e N_2 . As caracterizações serão realizadas por Espectroscopia UV-VIS, Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TGA).

A solução hidrolisada, foi obtida em meio ácido, utilizando alcoóxidos GPTS/TEOS. Em seguida, efetuou-se a dopagem da solução hidrolisada com o sal metálico AgNO_3 . A solução final apresentou coloração amarelada. A partir desta solução, utilizamos a técnica *Dip Coating* a fim de realizar a deposição da solução em lâminas de microscópio. Tal técnica permitiu, obter filmes com excelente qualidade óptica e mecânica, livres de trincas ou bolhas.

8. O PROCESSO SOL-GEL

O processo Sol-Gel pode ser definido como um método para a obtenção de materiais vítreos ou vitro-cerâmicos [10]. A técnica consiste na preparação de um Sol, seguida de sua gelificação e remoção da fase líquida. Em geral, os sols são obtidos através da reação de hidrólise dos alcoóxidos em meio ácido. A palavra Sol deve ser utilizada para descrever a dispersão de colóides em um líquido. Os colóides por sua vez, são partículas sólidas com diâmetro compreendido entre 10 e 1000 Å, podendo conter entre 10^3 e 10^9 átomos. Nos colóides, a força gravitacional pode ser desprezada e a interação é dominada por forças de curto alcance, como as forças de van der Waals e as elétricas devido às cargas presentes na superfície das partículas. Se por algum motivo o Sol é desestabilizado e a conectividade das partículas é aumentada, a viscosidade do Sol pode aumentar até que este se torne rígido. Neste caso dizemos que o Sol geleificou e o material rígido recebe o nome de Gel [11], [12].

No processo Sol-Gel, o precursor para a preparação da solução coloidal, consiste de um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Na solução hidrolisada é possível incorporar alguns compostos inorgânicos, como por exemplo, Sulfeto de Zinco (ZnS) [13], Ácido Molibidênio [14], etc. Existe também uma grande utilização de compostos orgânicos a base de azobenzenos [15], Disperse Red (DR1) [16], etc.

8.1. Desenvolvimento do processo Sol-Gel

A cinética das reações do Processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis, entretanto, para facilitar o entendimento, utilizaremos somente os grupos funcionais. Dessa forma, o processo Sol-Gel pode ser descrito por três reações. A primeira reação é chamada de *hidrólise*, pois o radical hidroxila da água (-OH) liga-se diretamente com o radical do precursor metálico (-R). Para que essa reação se complete e todo sistema esteja hidrolisado, são necessários alguns cuidados como: a forma de homogeneização, a quantidade de água e álcool e principalmente a aplicação de alguns catalisadores como por exemplo, temperatura e pH. Após o aparecimento de moléculas parcial ou totalmente hidrolisadas, pode-se desencadear dois processos de

condensação: um com a produção de água e o outro com a produção de álcool. De forma bastante simples, descrevemos abaixo as três reações do processo:

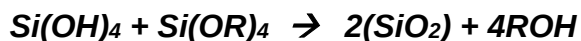
Reação de hidrólise:



Reações de policondensação com produção de água:



Reações de policondensação com produção de álcool:



***OBS:** *R*, significa radical, representado nas moléculas $\text{Si}(\text{OR})_4$ e ROH .

As reações de hidrólise e policondensação podem ocorrer simultaneamente [1].

Alguns precursores metálicos são utilizados durante a preparação de um processo sol-gel. As figuras 1 e 2 representam a estrutura molecular dos alcoóxidos TEOS e GPTS na qual foram utilizados para a preparação do processo sol-gel utilizados neste trabalho e são mostrados abaixo.

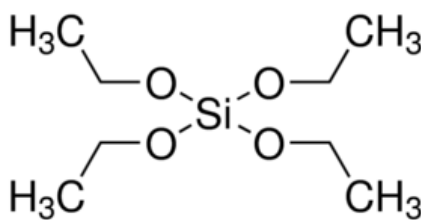


Figura 1 - Fórmula estrutural do Alcoóxido TEOS [17] .

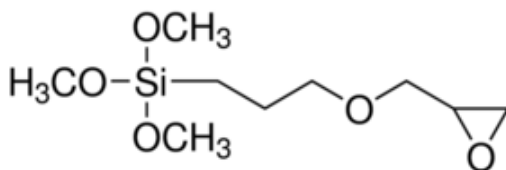


Figura 2 - Fórmula estrutural do Alcoóxido GPTS [17].

A preparação de materiais usando o processo Sol-Gel exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se processem de forma controlada. A forma do produto final depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e policondensação. Sendo assim, o produto final pode ser um filme fino, uma fibra, um pó fino monodisperso, um gel vítreo monolítico, ou ainda uma cerâmica. Portanto, o controle dos parâmetros que influenciam a evolução das reações de hidrólise e policondensação é de primordial importância para definir a estrutura, a forma e as propriedades do produto final [1].

As figuras 3 e 4 a seguir, representam o gel e alguns dos produtos obtidos através do processo sol-gel.

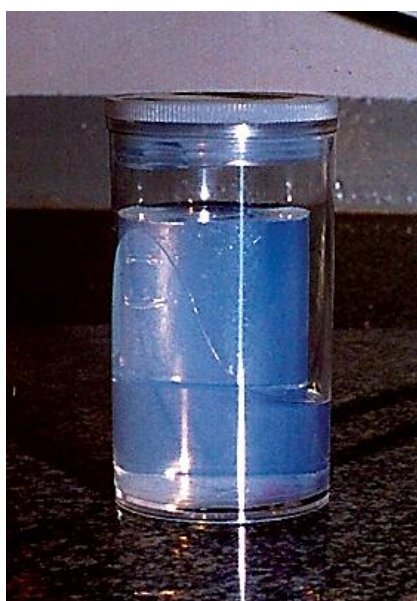


Figura 3 - Exemplo de um Gel, produzido a partir do processo Sol Gel [11].

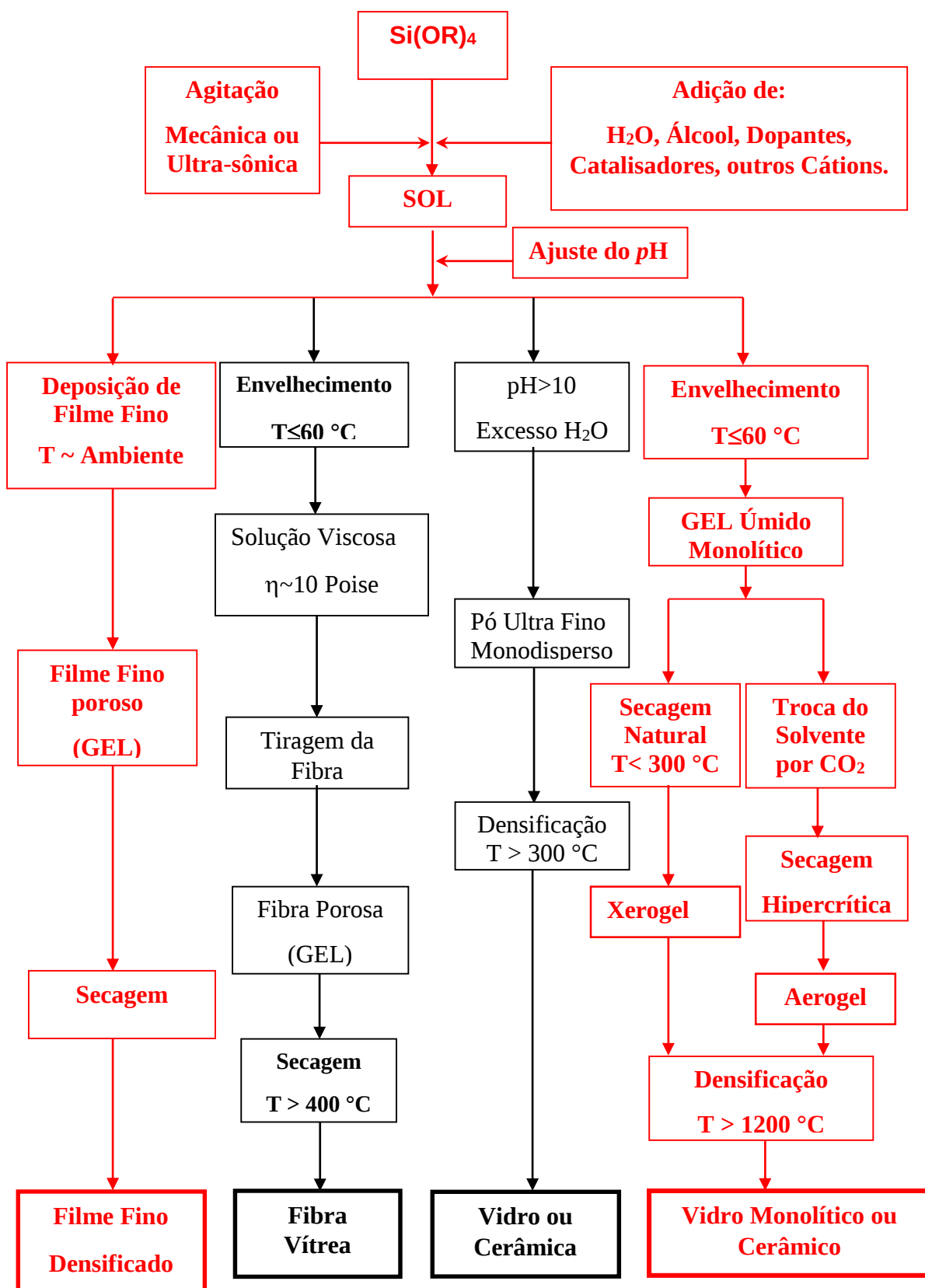


Figura 4 - Processo para obtenção de alguns produtos a partir do sol gel [11].

OBS: (itens em vermelho são procedimentos dominados no laboratório de Novos Materiais).

No processo Sol-Gel, existem diversas vantagens e desvantagens, quando comparados com os métodos convencionais de preparação. Entre as vantagens podemos citar:

- Alta homogeneidade em amostras mono e multicomponentes, pois os materiais de partida são líquidos bastante solúveis e de baixa viscosidade;
- Baixa temperatura de preparação;
- Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições ou híbridos (orgânico-inorgânicos), que são difíceis ou até impossíveis de serem preparados por processo convencional de fusão;
- Géis vítreos porosos com propriedades especiais como catalisadores, isolantes ou utilizados para impregnação de materiais perigosos;
- Permite produzir amostras em forma de filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;
- Infra-estrutura bastante simples: o processo requer praticamente recipientes de vidro, agitadores, estufas de secagem e fornos com temperaturas de até 1200 °C.

Entre as principais desvantagens, temos:

- Alto custo da matéria prima;
- Grande contração, ou seja, redução volumétrica de até 8x em seu tamanho para a produção de vidros monolíticos;
- Permanência de poros finos residuais;
- Permanência residual de grupos hidroxilas e carbono;
- Manuseio de materiais nocivos à saúde.

8.2. OIHM

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (OIHM), são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Estes materiais são de característica homogênea, devido à mistura dos componentes em nível molecular,

usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro [18,19]. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química na qual são formados. São classificados em 3 classes:

Classe I: Quando os componentes orgânicos e inorgânicos, interagem através de pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe I podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas, como por exemplo: Componentes Orgânicos (como por exemplo, corantes, catalisadores) podendo ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea destas moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum.

Classe II: Materiais híbridos orgânico-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente.

Classe III: Baseada na combinação dos dois tipos de interações descritas nas classes I e II. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos, (SiOR), hidrolisáveis, e grupos receptores de hidrogênio (carbonila, amina, ácidos carboxílicos, etc) [20]. Os ORMOSILs, em geral apresentam boa resistência mecânica podendo apresentar algumas propriedades plásticas e elásticas dependendo das composições utilizadas [21].

8.3. ORMOSILs

Os ORMOSILs são os OIHM de silício, ou melhor, são os Silicatos Organicamente Modificados. São *materiais amorfos*¹ preparados em nível molecular devido a mistura na fase líquida [1]:

¹ *Sólido amorfo, material amorfo ou substância amorfa* é a designação dada à estrutura que não têm ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos), como os sólidos regulares. As substâncias amorfas não possuem estrutura atômica definida [25].

- **Tipo A:** (Armadilha orgânica). Em geral são polímeros orgânicos embutidos nos poros da matriz de sílica. Não existe nenhuma ligação entre a parte orgânica e a inorgânica;

- **Tipo B:** (Impregnação orgânica). É bastante utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica (tamanho e distribuição). A ligação entre a parte orgânica e a inorgânica é feita através de pontes de hidrogênio, a qual evita separação de fase e dá transparência ao compósito;

- **Tipo C:** (Orgânico-inorgânico quimicamente ligado). Neste caso, o orgânico e o inorgânico são quimicamente ligados por ligações covalentes. A natureza mais forte da ligação covalente melhora as propriedades mecânicas desses híbridos. Um dos melhores sistemas para se obter ORMOSIL é a reação combinada de polímeros com terminações silanol, ou alcoóxidos funcionalizados com o componente inorgânico como os alcoóxidos de silício, TEOS, TMOS ou GPTS.

9. PROPRIEDADES DOS METAIS DE TRANSIÇÃO – IONS METÁLICOS

Em geral, nanopartículas metálicas apresentam dimensões extremamente pequenas na faixa de (1 e 1000 nm), exibindo propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais [22]. No entanto, as mesmas propriedades que tornam nanomateriais tão atrativos, podem também ser responsáveis por desequilíbrios ambientais e efeitos nocivos aos organismos vivos e ao homem [23], [24]. O avanço da nanotecnologia vem impulsionando o mercado mundial e potencializando o consumo de materiais, produtos e processos voltados para essa área [23]. Tal fato é verificado através do uso de nanoproductos em diferentes segmentos como alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, médico-hospitalar, agrícola, entre outras diversas aplicações [25], [26].

Como consequência, uma variedade de nanopartículas está sendo sintetizada, processada e descartada, em proporções cada vez maiores, sem um prévio conhecimento dos seus possíveis efeitos tóxicos [27]. Dentre as nanopartículas metálicas, destacam-se as de Prata (Ag), Ouro (Au) e Cobre (Cu), por serem

considerados um dos metais mais nobres e de maior facilidade na agregação a outras substâncias moleculares, como por exemplo, matrizes a base de sílica (SiO_2) e titânio (TiO_2).

9.1. Partículas de Prata

Partículas de prata são de grande interesse devido as propriedades únicas (por exemplo, tamanho e forma dependendo das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas), que podem ser incorporados a aplicações antimicrobianas, fibras compósitas de biossensor, supercondutora, materiais criogênicos (tinta prata para contatos eletrônicos), produtos cosméticos, componentes eletrônicos, catalisadores heterogêneos e homogêneos, superfícies de trocadores de calor, termômetros em altas e baixas temperaturas, dispositivos de memória, sensores de gás e várias outras aplicações [27], [25], [28]. Amplos estudos estão sendo conduzidos em partículas de prata para a sua eficácia antibacteriana e podem ter também potenciais áreas de aplicação comercial, tais como instrumentos médicos, máquinas fotográficas e produtos de saúde [27]. Vários métodos físicos e químicos têm sido utilizados para a síntese e estabilização de partículas de Prata. As abordagens químicas mais populares, referem-se utilização de uma variedade de agentes redutores orgânicos e inorgânicos, técnicas eletroquímicas de redução, propriedades físico-químicas e radiólise são amplamente utilizados para a síntese das partículas de prata [29].

A abordagem mais comum, é a redução química por agentes oxidantes orgânicos e inorgânicos. Agentes oxidantes tem por objetivo ser um indicador químico no clareamento de soluções. Existem diferentes agentes oxidantes, tais como: Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), Boro-Hidreto de Sódio (NaBH_4), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), N-Dimetilformamida (DMF), Etilenoglicol, Estanho, Cromo, Bromo São utilizados para a oxidação de ions de Prata (Ag^+) e podem ser aplicados a partir de soluções aquosas (por exemplo, a utilização de um processo catalítico para produção de Benzeno em alta escala). Alguns dos agentes oxidantes utilizados neste trabalho dentre muitos encontrados no meio ambiente, foram a temperatura em atmosfera de ar e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), favorecendo a formação de ligações

*oligometálicos*². No processo Sol Gel, é possível preparar géis ou filmes finos, dopados com a Prata em varios estados de oxidação [26]. Nesta preparação exige-se um agente redutor ou oxidante com grande eficiência em seu NOX, isto garante um grande escurecimento ou clareamento dos filmes híbridos dopados com Prata.

De acordo com Lea [30], partículas de Prata podem ser preparados em 3 tipos alotrópicos:

- A) Prata solúvel de cor roxa intensa em solução: em meio aquoso e cores lilás, azul ou na ausência de água e cores verde e verde azulado com brilho metálico;
- B) Prata insolúvel derivada do item A), de cor pardo avermelhado em meio aquoso e na ausência de água igual ao item A);
- C) Prata de cor bronze escuro em meio aquoso, porém de aspecto similar ao ouro metálico.

Estes 3 tipos de prata metálica respondem a diferentes graus de agregação de partículas ou colóides, que podem ser estabilizadas em solução por adição de, por exemplo, Citrato de Sódio. Henglein [24] estudou extensivamente a química da Prata coloidal usando o método de radiólise pulsada, o que permitiu elucidar o mecanismo de reação de radicais livres e Ag^+ em solução aquosa.

9.2. Alguns métodos de preparação para sais de Prata

Na produção de vidros dopados com prata pelo procedimento Sol-Gel são utilizados geralmente, o nitrato de prata [8], [25], outros sais [31], ou também prata coloidal comercial [32]. Na maioria dos casos, se utiliza soluções de nitrato de prata, em conjunto com alcoóxidos de silício, boro, alumínio, etc [1]. Uma vez obtidos os sols, é possível gelificar à temperatura ambiente. O aumento da velocidade de gelificação pode ser obtida, elevando-se o pH da solução a valores próximo de 5 ou 6.

² São moléculas que possuem poucas ligações entre si, porém grande interação entre compostos orgânicos e inorgânicos, por exemplo, ligações metálicas entre aglomerados com Carbono, Oxigênio, etc [33].

9.3. O Método Oxido-Redução

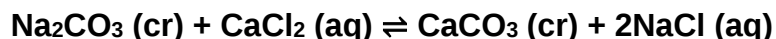
Na classificação das reações químicas, os termos oxidação e redução abrangem um amplo e diversificado conjunto de processos. Muitas reações de óxido-redução são comuns na vida diária e nas funções vitais básicas, como o fogo, a ferrugem, o apodrecimento das frutas, a respiração e a fotossíntese. Oxidação é o processo químico em que um elemento molecular perde elétrons. O mecanismo inverso, conhecido por redução, consiste no ganho de elétrons por um elemento.

Na reação resultante, chamada oxi-redução ou redox, uma substância redutora cede alguns de seus elétrons e, conseqüentemente, se oxida, enquanto outra, oxidante, retém esse elétron e sofre assim um processo de redução. Ainda que os termos oxidação e redução se apliquem às moléculas em seu conjunto, é apenas um dos átomos integrantes dessas moléculas que se reduz ou se oxida [24] [33].

9.4. Equilíbrio Químico - Lei de Berthollet

No ano de 1789, em uma das expedições de Napoleão Bonaparte ao Egito, o Químico francês Claude Louis Berthollet, investigou alguns comportamentos de elementos químicos presentes em alguns lagos salgados de acordo com Atkins [25]. Berthollet verificou a existência de depósitos de carbonato de sódio nas margens dos lagos, concluindo-se que o carbonato de sódio encontrado, devia ter sido formado pela ação de uma solução salgada sobre calcário, num processo oposto aquele com que ele já estava familiarizado, ou seja, que se acreditava decorrer de forma irreversível em laboratório.

Estas observações levaram-no a questionar o fato de que uma reação só pode ocorrer em um único sentido. Reconhecendo que o curso de uma reação química depende das quantidades das espécies reagentes, das afinidades intrínsecas entre si e das condições envolventes, Berthollet tomou conhecimento do conceito atualmente designado reversibilidade. A reação de dupla troca a seguir mostra, os sais (Na_2CO_3 e CaCl_2) como sendo reversíveis.



Reação de dupla troca, onde os sais (Na_2CO_3 e CaCl_2) apresentam-se como sendo reversíveis. O subíndice (cr), representa o sal como sendo um cristal. Para o subíndice (aq), foram diluídas em meio aquoso, utilizando como solvente H_2O . O equilíbrio ocorre em ambos os sentidos, até que um dos dois lados a quantidade em massa ou em concentração molar não se acabe.

O conceito de equilíbrio químico, pode ser atingido em diversos graus no avanço da reação, dependendo de múltiplos fatores. Existem situações limite, em que as circunstâncias em que a reação ocorre conduz ao favorecimento muito acentuado de um dos sentidos. Na reação acima descrita por Berthollet, o favorecimento do equilíbrio deve-se a concentração dos produtos sendo de tal modo superior à concentração dos reagentes. Não será sempre a concentração de produtos e reagentes promovem um equilíbrio químico. A própria temperatura que envolve um processo e até mesmo a pressão promovem um equilíbrio químico. Outro fator que favorece ao equilíbrio químico é a reatividade dos metais para a ocorrência ou não de uma reação química e assim a existência ou não de um equilíbrio químico.

9.5. Número de Oxidação

Para explicar teoricamente os mecanismos internos de uma reação do tipo redox é preciso recorrer ao conceito de número de oxidação, que pode ser determinado pela valência do elemento químico (número de ligações que um átomo do elemento pode fazer), e por um conjunto de regras deduzidas empiricamente:

- A) Quando entra na constituição das moléculas monoatômicas ou diatômicas, o elemento químico tem número de oxidação igual a zero;
- B) O oxigênio apresenta número de oxidação igual a -2, em todas as suas combinações com outros elementos, exceto nos peróxidos, quando esse valor é -1;
- C) O hidrogênio tem número de oxidação +1 em todos os seus compostos, exceto aqueles em que se combina com os ametais como por exemplo (Flúor, Cloro, Bromo, Iodo), quando o número é -1;

Os outros números de oxidação são determinados de tal maneira que a soma algébrica global dos números de oxidação de uma molécula ou íon seja igual a sua carga efetiva. Assim, é possível determinar o número de oxidação de qualquer elemento diferente do hidrogênio e do oxigênio nos compostos que formam com esses dois elementos.

Assim, por exemplo em uma molécula de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para seu elemento central (Enxofre), um número de oxidação n , de forma que seja nula a soma algébrica do NOX dos elementos integrantes da molécula:

$$\text{NOX} = 2.(+1) + n + 4.(-2) = 0, \text{ logo, } n = +6.$$

Já para uma molécula de AgNO_3 , para seu elemento central (Prata), um número de oxidação n , de forma que seja nula a soma algébrica do NOX dos elementos integrantes da molécula:

$$\text{NOX} = 1.(+1) + n.1(-1) = 0, \text{ logo, } n = +1.$$

Para este caso do (AgNO_3), verifica-se algumas regras a serem seguidas:

- A) Para este trabalho, sendo utilizado o elemento central sendo a Prata, apresenta como cátion ($\text{NOX} = +1$) na qual “ganha-se” $1e^-$ em sua estabilização molecular ocorrendo o equilíbrio do composto molecular AgNO_3 [27] [25] [33].
- B) Lembrando que ânions nitratos, cloretos, iodetos e brometos tem $\text{NOX} = -1$.

Em toda reação redox existem ao menos um agente oxidante e um redutor. Em terminologia química, diz-se que o redutor se oxida, perde elétrons, e, em consequência, seu número de oxidação aumenta, enquanto que com o agente oxidante ocorre o oposto.

9.6. Oxidantes e Redutores

Os mais fortes agentes redutores são os metais altamente eletropositivos, como o Sódio (Na), Lítio (Li), Potássio (K) que facilmente reduz os compostos metálicos nobres (Ag, Au, Hg, Cu), na qual se localizam na família 1A (Metais Alcalinos). Entre os oxidantes mais fortes, podem-se citar o Flúor e o Ozônio. O caráter oxidante e redutor de uma substância depende dos outros elementos que participam da reação, a acidez e a alcalinidade do meio em que ela ocorre. Tais condições variam com a concentração de elementos ácidos. Entre as reações tipo redox mais conhecidas são as reações bioquímicas onde incluem-se a corrosão, pilhas e eletrólises em deposição ou corrosão das celas galvânicas, na qual se apresentam em grande importância industrial [25] .

9.7. O Processo Fotocrômico e Termocrômico

Fotocromismo é a transformação de uma espécie química entre duas formas, A e B, que apresentam diferentes espectros de absorção, induzido pela exposição a uma radiação eletromagnética.

Termocromismo é semelhante ao Fotocromismo, porém a mudança do seu espectro de absorção ocorre após a exposição a temperatura. A conversão, entre os dois estados A e B pode ser reversível ou não e é geralmente acompanhada por mudanças tais como no índice de refração, na solubilidade, na viscosidade, ou mudanças da constante dielétrica [34].

A figura 5 a seguir, representa o efeito de um processo fotocrômico e de um processo termocrômico a duas espécies químicas (A e B), onde A sofre o clareamento (Oxidação) e B sofre o escurecimento (Redução).

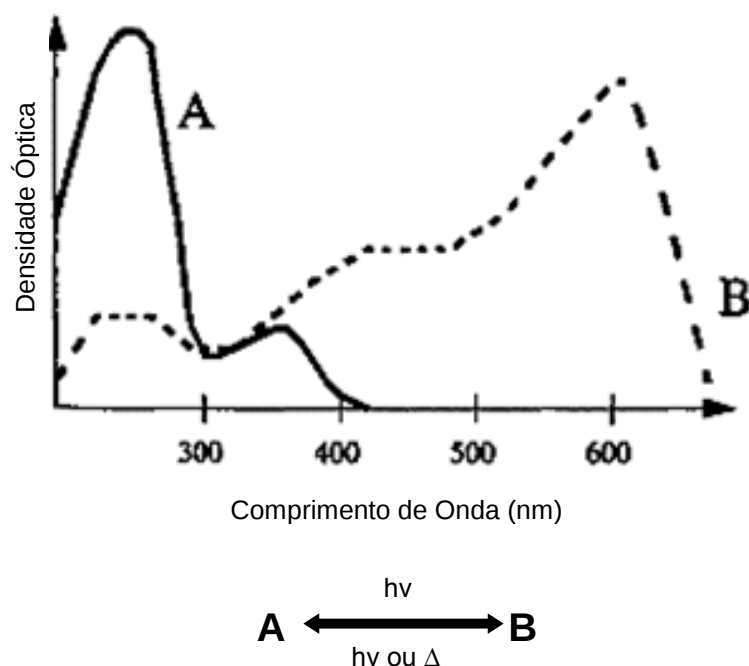


Figura 5 - Espectro de absorção em geral observado para Processo Fotocrômico e Termocrômico em compostos metálicos e orgânicos. Conversão de $A \rightarrow B$, é obtida pela presença de luz. Conversão de $B \rightarrow A$ é obtida tanto pela presença de luz como por temperatura [34].

De acordo com Menning [35], foi apresentada uma lista de centenas de substâncias orgânicas e inorgânicas fotocrômicas, como pigmentos, Cloretos metálicos, sais metálicos, dentre várias outras moléculas. Poucas espécies químicas, apresentam fotocromismo mesmo após inúmeros ciclos, sendo livre de fadigas. Atualmente lentes *Transitions*, realizam estes inúmeros ciclos com pouca ou sem nenhuma fadiga por apresentarem em sua composição íons metálicos como o Cobre, Prata, dentre outros íons. Em geral a radiação UV é a responsável pelas mudanças de cor em muitos vidros. Em alguns casos, as alterações são muito lentas e/ou irreversíveis.

De acordo com Cohen [36], os sais de prata (AgNO_3 e AgCl), mostram um escurecimento rápido quando presentes em matrizes de sílica. Estas substâncias são utilizadas em materiais de transmissão óptica, sensores UV, guia de onda, fibra óptica, geradores de atraso, dispositivos ópticos de memória, mídia de gravação holográfica, óptica não-linear [37,38].

Materiais fotossensíveis podem apresentar uma mudança na cor, como também mudanças no índice de refração, na solubilidade, viscosidade, ou até mesmo na constante dielétrica após sua exposição a luz de comprimento de onda específico. Materiais fotocromáticos, foram inicialmente, produzidas por dopagem a partir de compostos inorgânicos. Nos últimos anos, foram desenvolvidas lentes fotocromáticas orgânicas mais leves e, portanto, mais confortáveis [39]. A figura 6 a seguir, apresenta um exemplo de efeito fotocromático em lentes dopadas com elemento metálico chumbo a partir duas ações simultâneas: o escurecimento das lentes quando expostas a luz solar e o clareamento das lentes quando mantidas em repouso (no escuro).

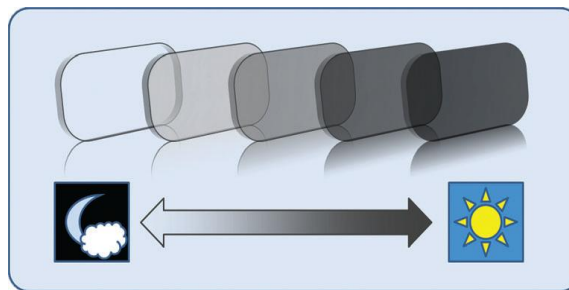


Figura 6 - Exemplo de um efeito fotocromático apresentado por uma lente ocular [39].

9.8. MODELO MATEMÁTICO APLICADO PARA AO COMPORTAMENTO FOTOCRÔMICO

9.8.1 Modelo Biexponencial

Para sistemas mais complexos, é preciso utilizar mais de um termo exponencial. Em geral utiliza-se uma função biexponencial [40,41], a fim de ajustar o sinal em, por exemplo, um efeito fotocromático em função do tempo. A equação com duas funções exponenciais utilizadas para descrever a formação de um efeito fotocromático para a saturação é da forma:

$$DO(t) = V_0 \left(1 - e^{-t/\tau_{R0}} \right) + V_1 \left(1 - e^{-t/\tau_{R1}} \right). \quad (1)$$

E para a queda:

$$DO(t) = U_2 \left(e^{-t/\tau_{R2}} \right) + U_3 \left(e^{-t/\tau_{R3}} \right). \quad (2)$$

Onde, $DO(t)$ é a Densidade Óptica em função do tempo de irradiação a luz UV, V_0, V_1, U_2, U_3 são as amplitudes do sinal, t é o tempo de $\tau_{R0}, \tau_{R1}, \tau_{R2}$, e τ_{R3} são as constantes de tempo para o crescimento (τ_{R0} e τ_{R1}) e para o decaimento (τ_{R2} , e τ_{R3}). Essas constantes de tempo têm sido empregados à existência de um processo rápido (τ_{R0} e τ_{R2}) e de um processo lento (τ_{R1} e τ_{R3}), associados ao efeito fotocrômico podendo ser de escurecimento (Redução) ou de clareamento (Oxidação). O fato de termos duas funções distintas, faz do ajuste biexponencial um bom recurso a fim de se descrever a evolução temporal do efeito fotocrômico.

10. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

10.1. Deposição e Secagem dos Filmes: Técnica Dip-Coating

A técnica Dip-Coating é uma das técnicas de preparação de filmes finos realizadas através da deposição de um substrato em uma solução [1]. Existem alguns fatores presentes nesse método que influenciam na obtenção das amostras, tais como: a viscosidade, a tensão superficial, força da gravidade, e um fator dinâmico envolvido que é a velocidade de emersão, na qual tem influência tanto na espessura do filme quanto no aparecimento de bolhas.

A vantagem deste método de deposição é que não precisamos de aparatos muito sofisticados para que se consiga obter excelentes amostras, além do que o processo não está limitado à deposição de uma única camada. Uma vez que o filme está seco e densificado e não seja solúvel na solução que o gerou, o processo pode ser repetido para aumentar a sua espessura ou até mesmo ser imerso em outras soluções. Assim, efeitos específicos podem ser obtidos, pois combinações adequadas de filmes multicamadas podem apresentar diferentes características e propriedades.

O método pode ser dividido em quatro etapas: a imersão, emersão, deposição e drenagem. Na imersão mostrada na figura 7 parte (1), existe a dependência do formato da extremidade do substrato, devendo ser o mais liso possível, pois o mesmo pode ocasionar o aparecimento de bolhas dentro da solução e, que por sua vez poderão ficar grudadas no substrato quando o mesmo estiver sendo emergido. Nas partes (2), (3) e (4) da figura 7, temos o início dos processos de emersão, seguidos da deposição e drenagem da solução no substrato.

A drenagem da solução, iniciado pelas bordas da amostra, é devido a força de arrasto proveniente da viscosidade da solução. A medida que a amostra vai emergindo, a força da gravidade se encarrega de drenar o excesso da solução no substrato. A velocidade de emersão do substrato determina, se a camada depositada é mais espessa ou não.

A figura 8 a seguir, apresenta o equipamento *MINARICK ELETRIC.CO* utilizado em atmosfera ambiente, para as amostras de sal metálico obtidas para este trabalho. A figura 9 a seguir, são as amostras obtidas pela técnica *Dip Coating*.

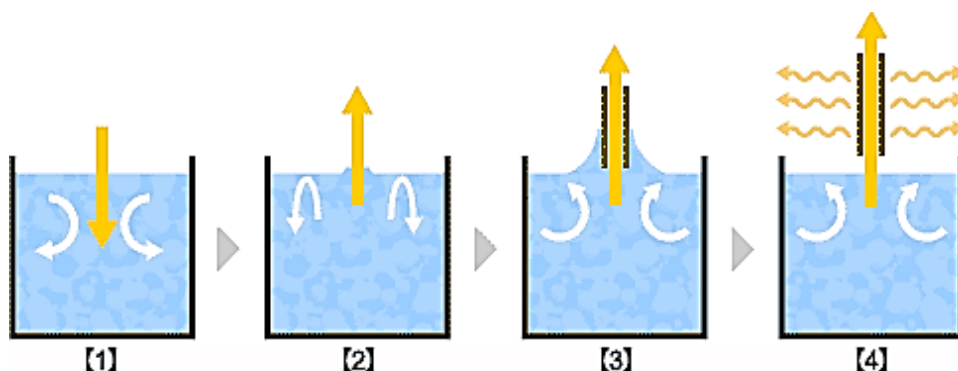


Figura 7 - Etapas do processo Dip-Coating [10].



Figura 8 - Equipamento utilizado para o Dip-Coating em Atmosfera Ambiente com velocidade de imersão e emersão de 10 mm/s.

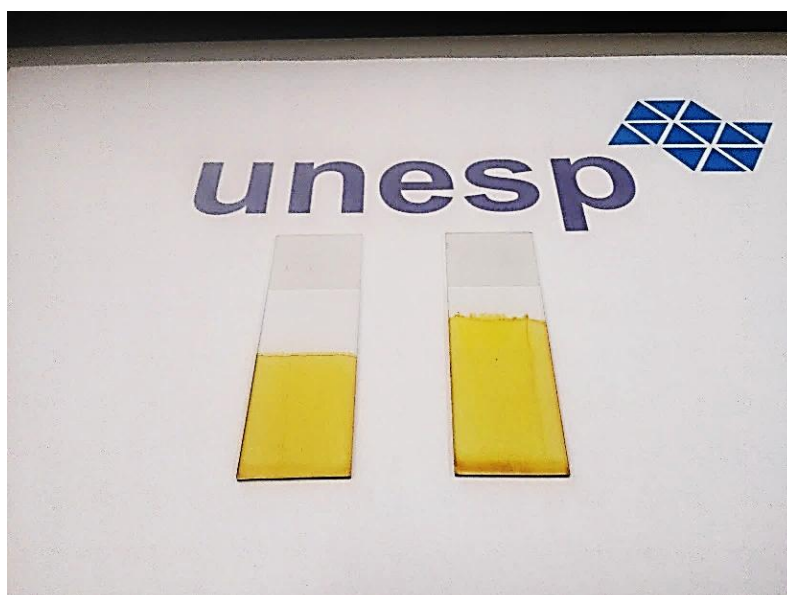


Figura 9 - Filmes obtidos após técnica de imersão (Processo Dip Coating), Amostra GTD-Ag (Filme).

10.2. Materiais e Métodos

Inicialmente iremos preparar amostras utilizando os seguintes materiais:

- TEOS, 98 % (ALDRICH);
- GPTS, 98% (ALDRICH);
- DIAMO, 97% (ALDRICH);
- HNO₃, 63% (TEDIA);
- AgNO₃, 99,8% (LABSYNTH);
- Etanol, 99,8% (LABSYNTH);
- Água destilada e deionizada;
- Lâmina de vidro, (GLASS TÉCNICA);

10.3. Preparação da Solução – Síntese do Processo Sol-Gel

O processo Sol-Gel, foi preparado via hidrólise simultânea do TEOS e GPTS em presença de Etanol e Água deionizada. Foi adicionado HNO₃, a fim de se obter uma solução ácida a um pH ~ 2. Esta solução, em condição de refluxo, foi agitada mecanicamente a uma temperatura de 80 °C por um tempo de 24 h, obtendo-se por fim uma solução hidrolisada. Após obter a solução hidrolisada, foi adicionado etanol, cujo sua função é o aumento volumétrico desta solução. Esta solução foi agitada mecanicamente sob refluxo por um tempo de 30 min a uma temperatura de 80 °C, obtendo-se por fim uma solução hidrolisada diluída.

A tabela 1 mostra as razões molares utilizadas para cada um dos alcoóxidos e solventes.

GPTS	TEOS	H ₂ O	Etanol	HNO ₃
4	1	2	4,5	0,00476

Tabela 1 - Proporções molares de alcoóxidos e solventes.

A figura 10, mostra o equipamento utilizado na agitação da solução para a síntese do processo Sol-Gel sob refluxo.

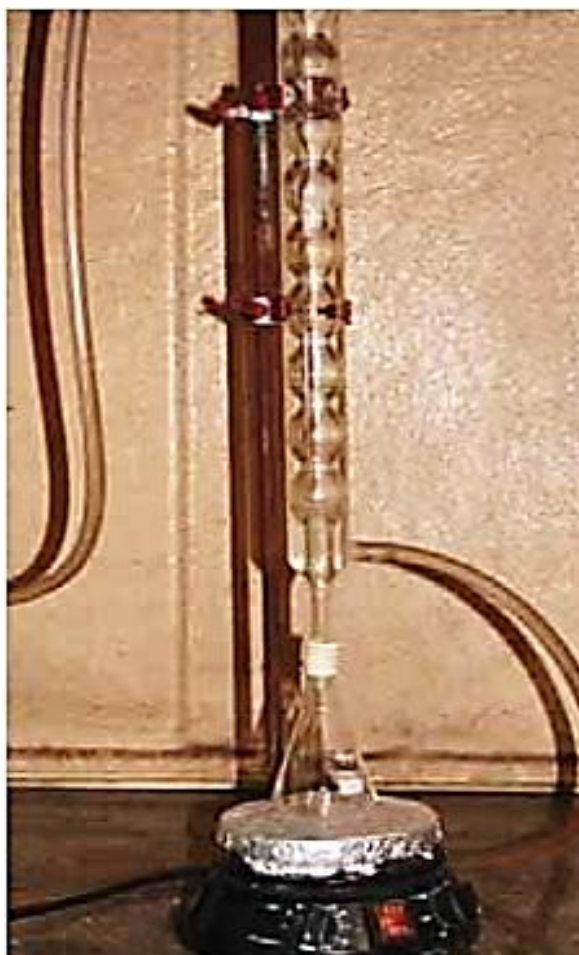


Figura 10 - Sistema usado para a síntese das soluções obtidas pelo processo Sol-Gel. É composto de um agitador/aquecedor acoplado a uma coluna condensadora para que a hidrólise ocorra em refluxo.

A figura 11, mostra o fluxograma preparação do processo Sol-Gel e obtenção da solução hidrolisada diluída.

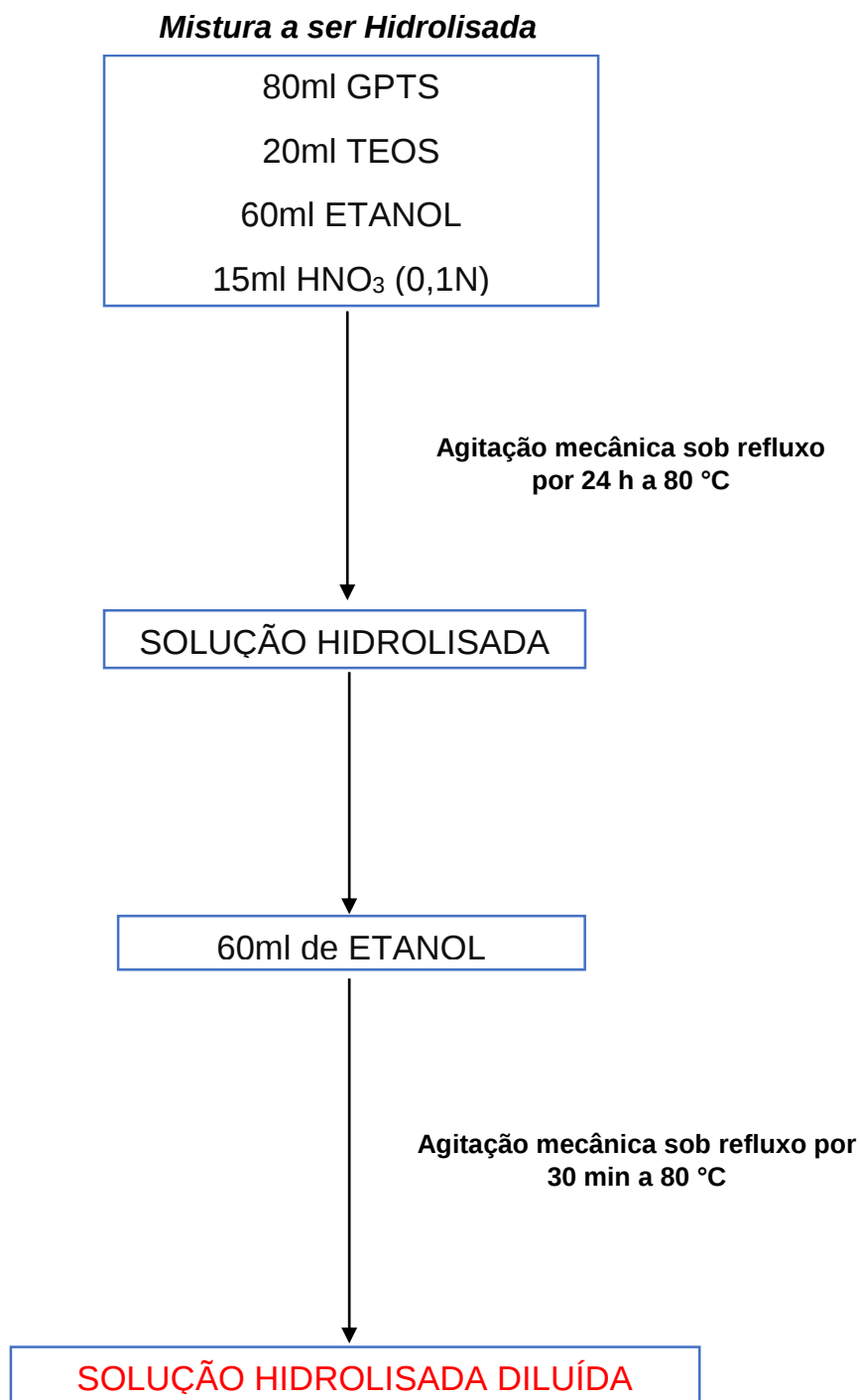


Figura 11 - Fluxograma do processo sol-gel realizado via hidrólise ácida.

10.4. Preparação da Amostra GTD-Ag (FILME)

O alcoóxido DIAMO (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano) foi utilizado como um complexante do sal AgNO₃ e também em solução hidrolisada diluída. Em sua utilização com o AgNO₃, ele garante uma total solubilização do sal metálico, evitando-se assim a formação de “ilhas” (pontos escuros localizados tanto no

substrato da lâmina microscópica após o processo *Dip Coating*, como para os géis e são visíveis a olho nu). Já em soluções em que não se apresenta a dopagem com AgNO_3 , sua utilização favorece a uma maior homogeneidade em soluções hidrolisadas diluídas [27]. Para síntese do AgNO_3 , foram pesados 0,4g de AgNO_3 , em seguida, adicionado a 14 ml de Metanol e 1,04 ml de DIAMO (adicionado gota-à-gota a solução). Esta solução foi agitada mecanicamente por 15 minutos à temperatura ambiente, afim de se obter uma solução homogênea com o AgNO_3 . Em seguida, adicionou-se a solução dopante, em 25 ml da solução hidrolisada diluída obtida GPTS: TEOS (4:1), e foi agitado por 4 h, garantindo que todo o sal fosse dissolvido. Com a solução final obtida, utilizou-se o método *Dip Coating* em uma única camada aderida ao substrato, com velocidade de imersão (mergulho em solução) e emersão (retirada da solução) de 10 mm/s. Em seguida as lâminas foram secas em uma mufla convencional a 80 °C por 1 h. Os filmes assim obtidos, apresentaram excelente qualidade óptica e mecânica, livre de trincas e fissuras.

A figura 12 a seguir, representa o fluxograma da preparação desta amostra dopada com AgNO_3 .

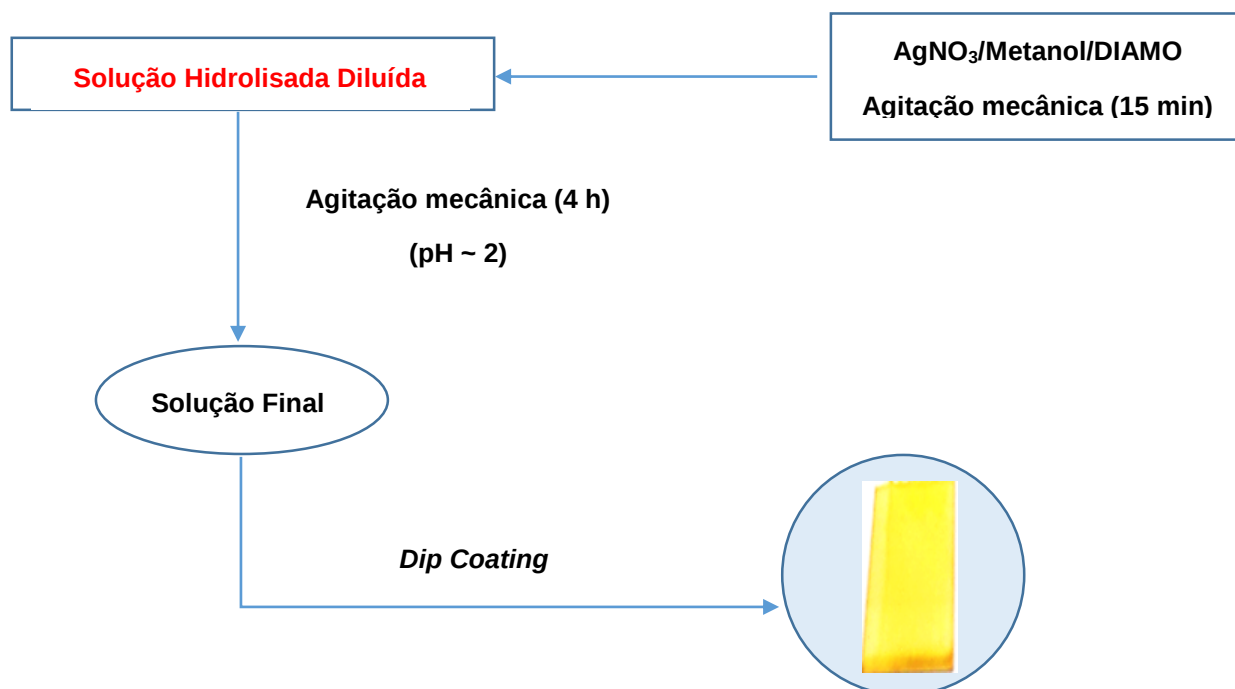


Figura 12 - Fluxograma para obtenção da amostra GTD-Ag em forma de filmes.

10.5. Preparação da Amostra GTD-Ag (GEL)

Para se obter a amostra GTD-Ag em forma de gel, considerando-se a solução hidrolisada diluída, descrita no item (Preparação da Solução: Síntese do Processo Sol-Gel), adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado, afim de aumentar o pH da solução e com isso, obter o gel. Este gel, foi seco em uma mufla convencional a temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 7 dias. Após a secagem, o gel foi triturado, com a utilização dos materiais de laboratório almofariz e pistilo, deixando-o em uma consistência de pó. Em seguida, com uma peneira reteve-se algumas partículas não trituradas. Este pó peneirado, foi seco a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h em uma mufla convencional. A figura 13 a seguir, representa o fluxograma da preparação desta amostra dopada com AgNO_3 , tendo por fim como seu produto final o gel.

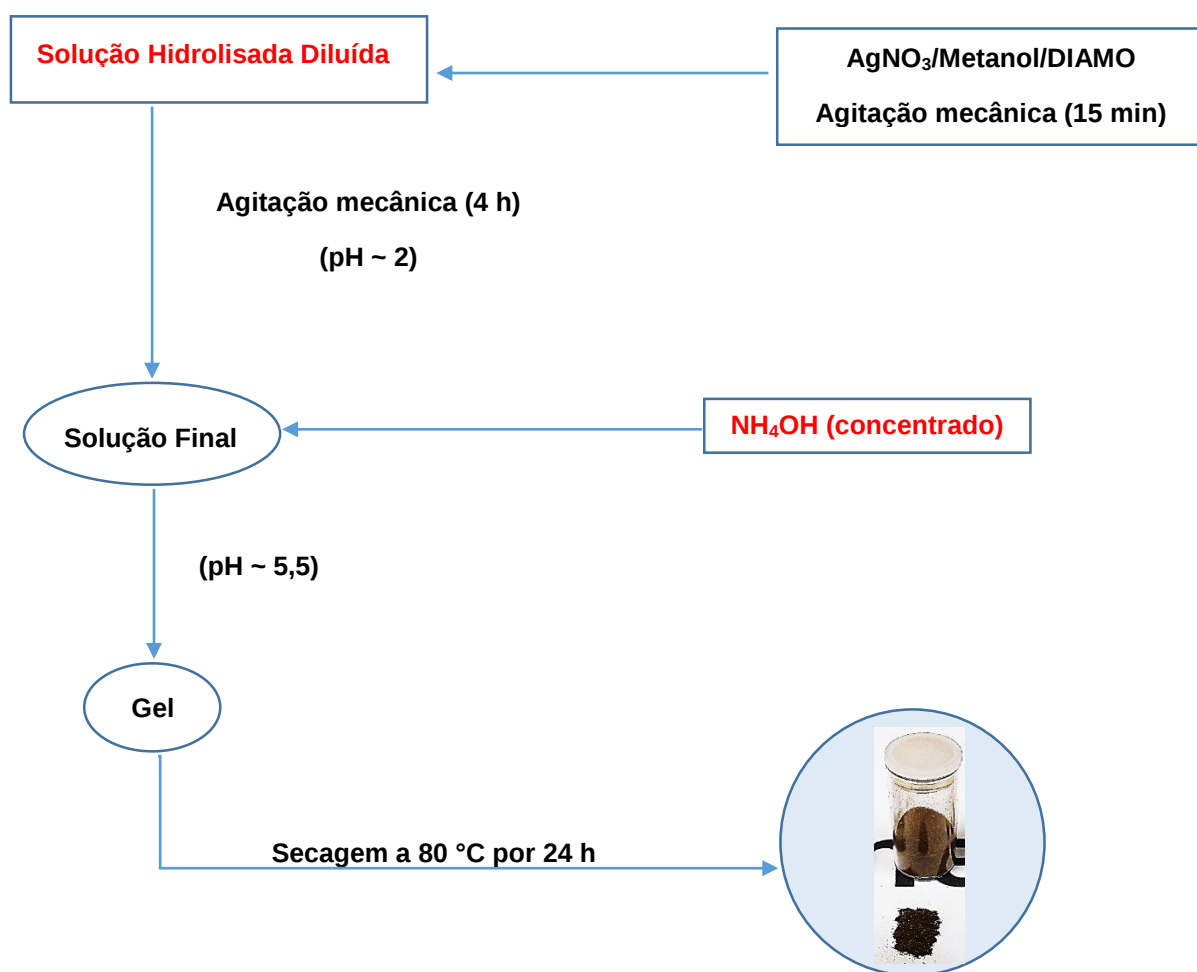


Figura 13 - Fluxograma para obtenção da amostra GTD-Ag em forma de gel.

10.6. Preparação da Amostra GTD (GEL)

Para se obter a amostra GTD em forma de gel, considerando-se a solução hidrolisada diluída descrita no item (Preparação da Solução: Síntese do Processo Sol-Gel), adicionou-se DIAMO (Sua utilização foi descrita no item Preparação da Amostra GTD-Ag (Filme)), gota a gota na solução final em agitação mecânica por 4 h. Após esse tempo adicionou-se, hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado, afim de aumentar o pH da solução e com isso, obter o gel. Este gel, foi seco em uma mufla convencional a uma temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 dias. Após a secagem, o gel foi triturado, com a utilização dos materiais de laboratório almofariz e pistilo, deixando-o em uma consistência de pó. Em seguida, com uma peneira reteve-se algumas partículas não trituradas. Este pó peneirado, foi seco a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h em uma mufla convencional. A figura 14 a seguir, representa o fluxograma da preparação desta amostra sem a dopagem com AgNO_3 , tendo por fim como seu produto final o gel puro.

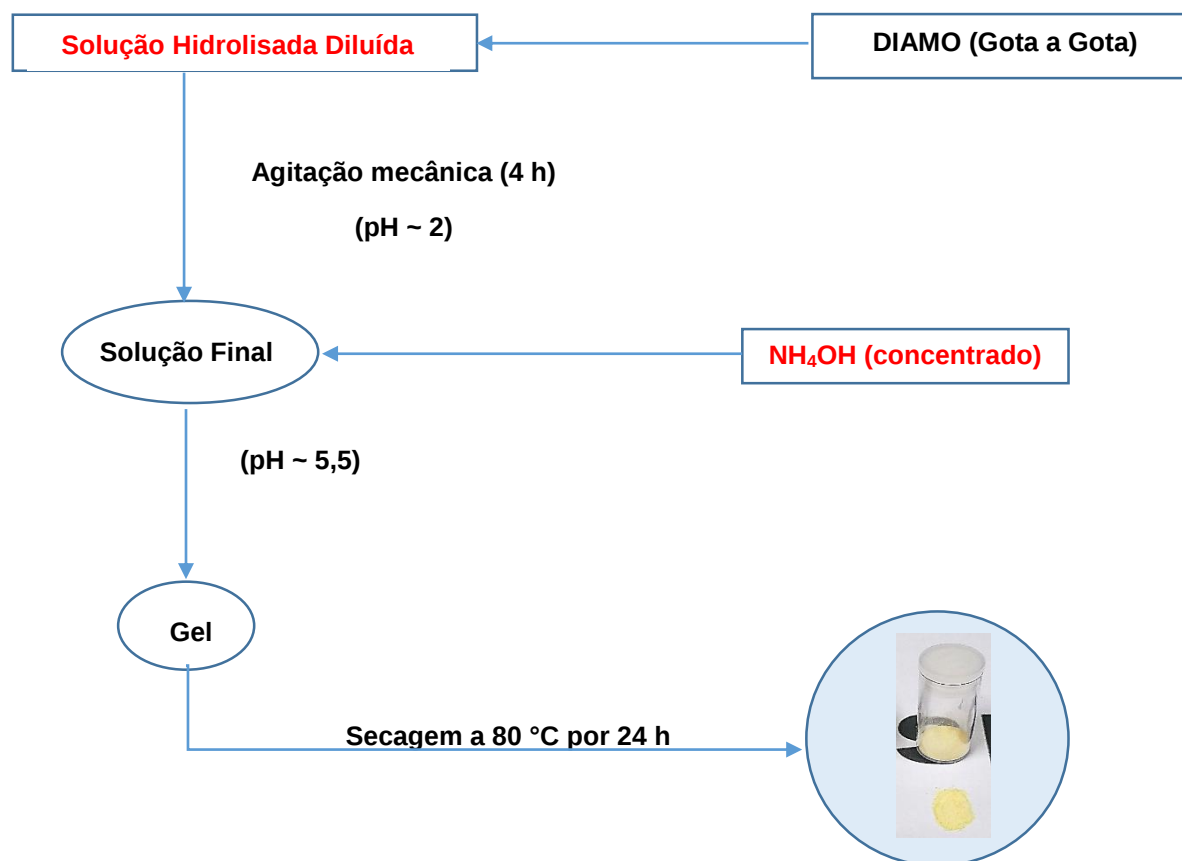


Figura 14 - Fluxograma para obtenção da amostra GTD em forma de gel.

10.7. Lavagem das Lâminas Microscópicas

Para a preparação de filmes ópticos, afim de utilizar a técnica *Dip Coating*, lâminas microscópicas foram devidamente lavadas com água destilada e sabão neutro. Em seguida, imersas em uma solução de NaOH a 2 Molar por 1 h e novamente lavadas em água destilada. Por fim foram secas em uma mufla convencional a uma temperatura de 80 °C, afim de obter uma secagem rápida das lâminas para que se possa utilizar em solução com o método *Dip Coating*.

11. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

11.1. Análises Térmicas

11.1.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) - Definição

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura quando a amostra e o material de referência são submetidos a uma taxa de aquecimento ou resfriamento constante.

A figura 15, mostra o compartimento de uma DTA na qual são colocados dois cadinhos (Amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), seguido de dois sensores de temperatura, um sensor para cada cadinho ligados em forma diferencial imerso em um sistema de aquecimento ou resfriamento operando em uma taxa constante [42,43].

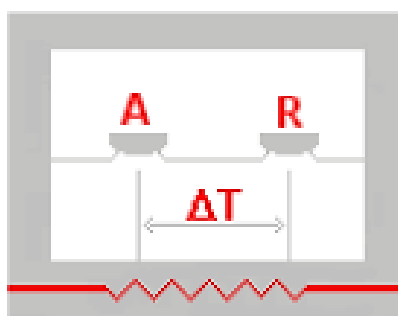


Figura 15 - Apresentação básica de uma DTA com a Amostra (A), Material de Referência (R), Diferença de Temperatura (ΔT) entre a Amostra e a referência, para cada cadinho [42].

Em geral, usa-se como referência a alumina em forma de pó. Mantendo-se iguais as taxas de aquecimento ou resfriamento da amostra e da referência o evento irá apresentar como resultado uma linha horizontal no termograma. Caso ocorra uma liberação ou retenção de calor devido a uma transformação ou melhor uma transição de fase 1ª ou 2ª ordem, haverá um desequilíbrio entre a temperatura da amostra e da referência. Dessa forma o termograma sofrerá uma alteração indicando um evento endotérmico ou exotérmico.

11.1.2 Efeito da Compactação

A maior ou menor compactação da amostra e da referência, pode afetar o aspecto da curva DTA, pois modifica não apenas a transferência de calor da parede das cavidades dos cadinhos para as junções dos termopares, mas, também no caso de reações de decomposição, interfere sobre o fluxo de gases de dentro para fora da amostra e vice-versa. Em geral, quanto maior a compactação da amostra menor será o gradiente de temperatura, devido ao aumento da condutividade térmica, sendo assim com maior reprodução dos picos na apresentação do termograma. Um cuidado especial a ser tomado na compactação, ela deve ser a mesma para a amostra e referência [43].

11.1.3 Influência da Composição da Atmosfera do Forno

Devido a uma grande parte das reações estudadas através de uma DTA envolvem perdas de massa, frequentemente à custa de reações de decomposição com nenhuma reversibilidade, o efeito da atmosfera circundante assume grande importância. A atmosfera ao redor da amostra pode ser estática, quando não se forma um fluxo de gás, ou se faz passar um gás ao redor da cavidade da amostra. O controle da atmosfera do forno permite controlar reações reversíveis e irreversíveis, nas quais o gás seja um reagente. Em muitos casos são utilizados as atmosferas ambiente (Ar) e N₂, pois tratam-se de gases relativamente baratos e em uma grande quantidade de compostos é possível verificar claramente os comportamentos de oxido-redução [43].

11.1.4 Tamanho das Partículas

Arens [44], havia observado que a trituração prévia de algumas amostras, provocava um deslocamento dos picos das reações. Realmente ao efetuar a trituração de uma amostra, provoca-se um aumento da área superficial da amostra, de modo que as reações passem a ocorrer em temperaturas consideravelmente mais baixas.

11.1.5 Razão de Aquecimento

Arens [44], utilizou razões de aquecimento, de 6, 12, 18 e 21 °C/min, não tendo observado deslocamentos nas temperaturas de transição de fase do quartzo (endotérmico) ou caolin (exotérmico). Em certos casos os deslocamentos dos picos podem depender da taxa de aquecimento, por exemplo o gesso, apresenta 2 picos de desidratação, situados em torno de 200 °C e só podem ser evidenciados com razões de aquecimento de 2 a 8 °C/min. Em via de regra, não se determina uma razão de aquecimento ideal para uma certa amostra, na prática utiliza-se a razão de aquecimento de 10 °C/min, pois em algumas de suas experiências, demonstrou ser a mais adequada.

11.1.6 Transições de Fase de Primeira Ordem

Transições de fase de primeira ordem, são transições descontínuas que corresponde a ordem da menor derivada de uma energia livre, com envolvimento do calor latente (Calor de Transformação). Como exemplos de processos endotérmicos, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Para processos exotérmicos podem ser observados: na cristalização, nas reações de polimerização, na oxidação, na degradação oxidativa, na adsorção, entre outros [45].

11.1.7 Transições de Fase de Segunda Ordem

As transições de fase de segunda ordem, são transições contínuas que corresponde a derivadas de ordem superior (Segunda, Terceira, Quarta, etc), apresentando-se variações no calor específico, sem envolvimento do calor latente (Calor de Transformação). Um exemplo principal desta aplicação: transição vítrea (T_g).

A figura 16 a seguir mostra um exemplo de um termograma de uma DTA, apresentando eventos da diferença de temperatura (ΔT) em função do aumento da temperatura para transições de fase 1ª e 2ª ordens [45].

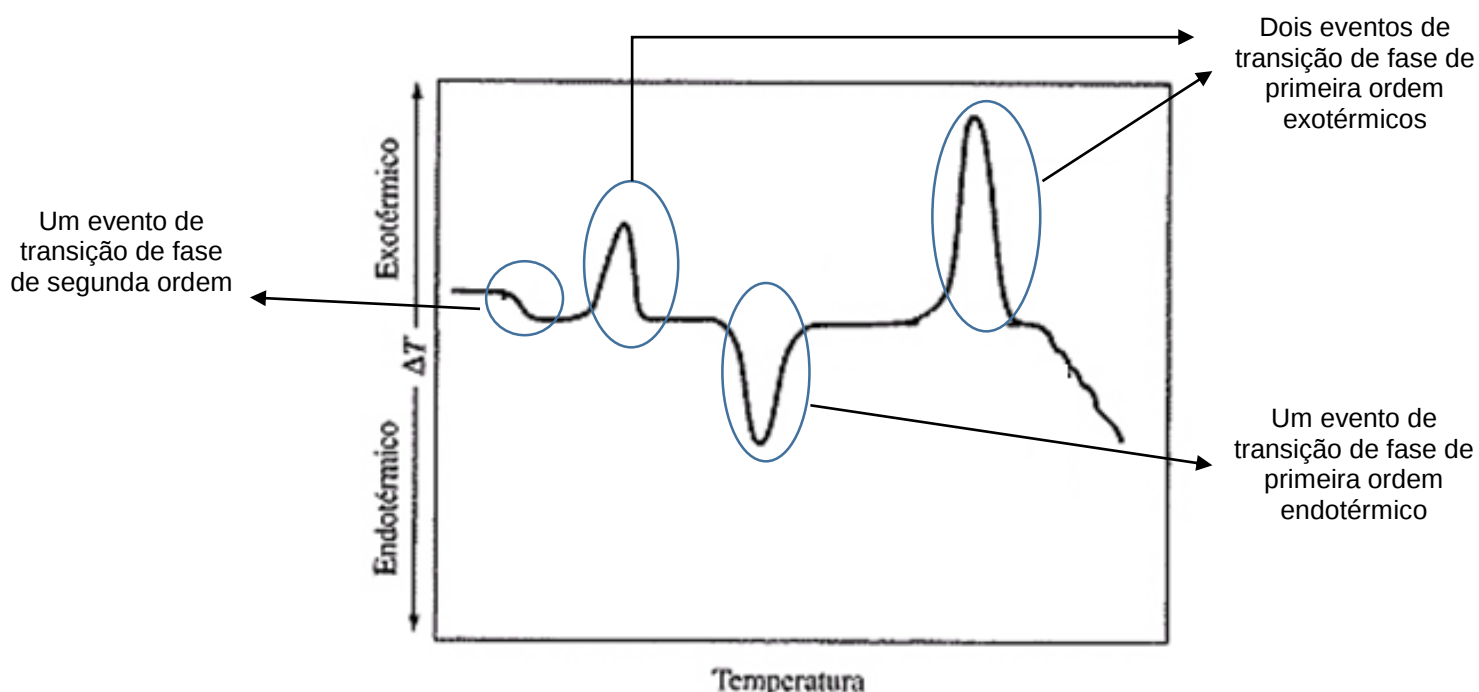


Figura 16 - Termograma típico de uma DTA [42].

A área sob o pico da DTA é proporcional ao calor envolvido no processo. Porém, existem vários fatores que, influenciam a determinação da constante de proporcionalidade do DTA, inviabilizando a conversão da área em calor. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos, a

temperatura dos picos, e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, transição fase de primeira ordem ou de segunda ordem, etc [42].

11.2. Análise Termogravimétrica (TGA) – Definição

Termogravimetria é a técnica na qual a variação da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento. O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, no lugar de TG para minimizar a confusão verbal com T_g , cujo seu significado é a abreviação da temperatura de transição vítrea [42]. Os itens (Efeito da Compactação, Influência da Composição da atmosfera do Forno, Tamanho das partículas e Razão de Aquecimento) descritos anteriormente para o DTA, valem também para o TGA.

11.2.1 Cadinho utilizado na TGA

O tipo de cadinho utilizado depende da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da sua quantidade e reatividade. Em função das características da análise e da amostra a analisar, o material utilizado para confeccionar o cadinho pode ser de: platina, níquel, alumina, quartzo ou vidro.

Os cadinhos para amostra em pó são achatados, mas, para evitar inchamento ou projeções, é mais indicado o uso de cadinhos com paredes mais altas, como mostra a figura 17.

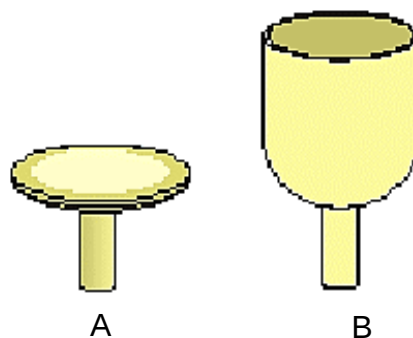


Figura 17 - Exemplo de cadinhos utilizados no TGA. (A) Podem ser achatados e em formato menor, (B) Paredes altas para xerogels em formato de pó [42].

11.2.2 Aplicações no TGA

Dentre as inúmeras aplicações existentes da Termogravimetria, destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis.

11.3. Técnica de Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A espectroscopia de absorção correlaciona à intensidade da energia absorvida em função da intensidade de energia da radiação incidente. No ano de 1852, August Beer [46], estudou a influência de concentrações de corantes em soluções com a transmissão e absorção de luz. Beer concluiu também que a transmissão de luz decai exponencialmente com o aumento da concentração nessas soluções, mantendo-se constante a espessura do meio. A figura 18 a seguir, mostra o caminho óptico da luz em uma Cubeta.

A lei de Lambert – Beer, pode é definida pela equação abaixo:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} . \quad (3)$$

Onde:

I : Intensidade do feixe transmitido;

I_0 : Intensidade do feixe incidente;

α : Coeficiente de absorção;

x : Espessura do meio óptico.

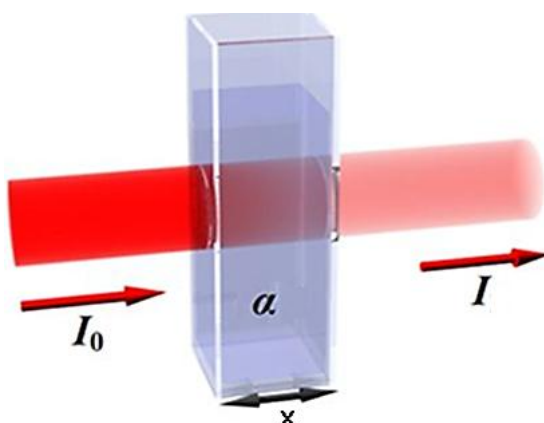


Figura 18 - Representação da absorção de luz de uma amostra em função da distância percorrida pela luz no interior da mesma (Caminho Óptico) – Lei de Lambert – Beer [16].

Normalmente os aparelhos comerciais de espectroscopia fazem o monitoramento da Densidade Óptica (DO) em função do comprimento de onda (λ). O Laboratório de Novos Materiais, do Departamento de Física da UNESP campus Rio Claro, possui um equipamento comercial de espectroscopia de absorção UV-VIS, (Varian Cary 50), na realização deste monitoramento. A Densidade Óptica, representada na equação (4), representa a intensidade de luz incidente (I_0) em função da intensidade de luz absorvida (I). A variação da intensidade de luz incidente ao meio óptico, indicada um aumento ou diminuição do espectro de absorção.

$$DO = \log \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (4)$$

A correlação do coeficiente de absorção é obtida através da equação (3), resultando-se em:

$$\alpha = \frac{(DO \cdot 2,303)}{x}. \quad (5)$$

A figura 19, mostra o equipamento utilizado no Laboratório de Novos Materiais localizado na UNESP Campus Rio Claro para a caracterização das amostras deste trabalho.



Figura 19 - Equipamento Varian Cary 50 utilizado para a técnica de espectroscopia UV-VIS.

11.4. Técnica utilizada para Irradiação por Luz UV

11.4.1 Equipamento Utilizado: Dispositivo UV

Durante esse trabalho, desenvolvemos um sistema para irradiação de luz UV, com a finalidade de provocar o escurecimento das amostras. Este escurecimento é devido a redução das partículas de Prata (Ag^0), presente na superfície da amostra. A técnica de espectroscopia de absorção UV-VIS, permitiu observar a evolução da intensidade do espectro de absorção da amostra GTD-Ag (Filme) em função do tempo de irradiação com luz UV, no período compreendido entre 20 min e 320 min de exposição.

As figuras 20 e 21, mostram o equipamento desenvolvido e a disposição dos filmes para emissão de luz.

- Lâmpadas de mercúrio ($\lambda = 3636 \text{ \AA}$), Potência 400W, (GOLDEN) ;
- Reatores independentes de 220V, (UNITAL).



Figura 20 - Dispositivo UV desenvolvido para tratamento das amostras GTD-Ag (Filme).



Figura 21 - Disposição do filme no interior do dispositivo UV.

11.5. Tratamento com H_2O_2 (concentração de 3%)

Após a irradiação por lâmpada UV em função do tempo, realizada na amostra GTD-Ag e sua caracterização, o passo seguinte foi a utilização de H_2O_2 como agente oxidante. Em sua composição molecular, o H_2O_2 apresenta uma instabilidade (facilidade na liberação de Oxigênio), que provoca um ataque químico na amostra favorecendo o clareamento (Oxidação). As amostras GTD-Ag (Filme) foram imersas em H_2O_2 , por intervalos de 1 min em 1 min, até o seu total clareamento.

A figura 22 mostra a amostra GTD-Ag imersa em H_2O_2 .

. Para a realização deste clareamento foram utilizados:

- Cubeta de Acrílico de Dip-Coating;
- H_2O_2 (3%), (NOVA QUÍMICA);
- Cronômetro.



Figura 22 - Imersão da Amostra GTD-Ag (Filme) em H_2O_2 (concentração de 3%), por período de 1min em 1 min.

11.6. Tratamento Térmico: Utilização de um forno convencional para tratar as amostras GTD-Ag (Filme) em atmosferas ambiente e N_2

Para o tratamento térmico utilizamos um forno convencional controlado por um sistema PID (Proporcional Integral Derivativo) acoplado ao computador. Esse sistema permite que tratamentos térmicos possam ser realizados por rampas ou patamares. As amostras GTD-Ag (Filme), foram tratadas na faixa de temperatura entre 100 °C e 550 °C, em intervalos 50 °C. De acordo com a literatura de Suyal [47] e Schimidt [48], foi utilizado em todos os tratamentos, taxa de aquecimento igual a 1 °C/min. Mesmo após tratamentos em temperaturas de 550 °C, os filmes apresentaram uma boa qualidade óptica livre de trincas ou fissuras.

As figuras 23 e 24 mostra o equipamento utilizado para o tratamento térmico em ambas as atmosferas.



Figura 23 - Forno convencional utilizado para o tratamento térmico das amostras GTD-Ag (Filme).



Figura 24 - Tubos de quartzo onde há a exposição dos filmes a altas temperaturas, por onde percorrem as atmosferas (ambiente e N_2).

11.7. Aplicação da Análise Térmica Diferencial (DTA) no tratamento de amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel), utilizando atmosfera ambiente

A utilização do DTA, tem por significado mostrar o efeito óxido-redução causado pelas amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel), através de um termograma, utilizando atmosfera ambiente. A partir do método de preparação descrito em Preparação da Amostra GTD-Ag (Gel) e Preparação da Amostra GTD (Gel) descrita nos itens 10.5 e 10.6, com o xerogel seco, preencheu-se o cadinho do DTA, na qual foi exposta, a uma temperatura máxima de 600 °C a uma taxa de aquecimento constante de 12,5 °C/min. Como material de referência, utilizou-se a alumina e foi seca a 80 °C em uma mufla convencional por 7 dias, afim de retirar o máximo de umidade presente. Nas figuras 25 e 26 a seguir, mostra, o equipamento DTA do Laboratório de Novos Materiais utilizado, o suporte com os cadinhos onde foi colocado as amostras utilizado com referência (alumina). A figura 27-A, apresenta o gel seco, após tratado a uma temperatura de 600 °C em atmosfera ambiente. A figura 27-B, apresenta o gel seco após ser triturado em almofariz e pistilo sendo finalmente peneirado. A figura 27-C, representa o gel puro seco, ou seja, sem a dopagem do AgNO_3 após também ser triturado em almofariz e pistilo sendo finalmente peneirado.



Figura 25 - Equipamento da DTA utilizado para a obtenção dos Termogramas para a atmosfera ambiente.

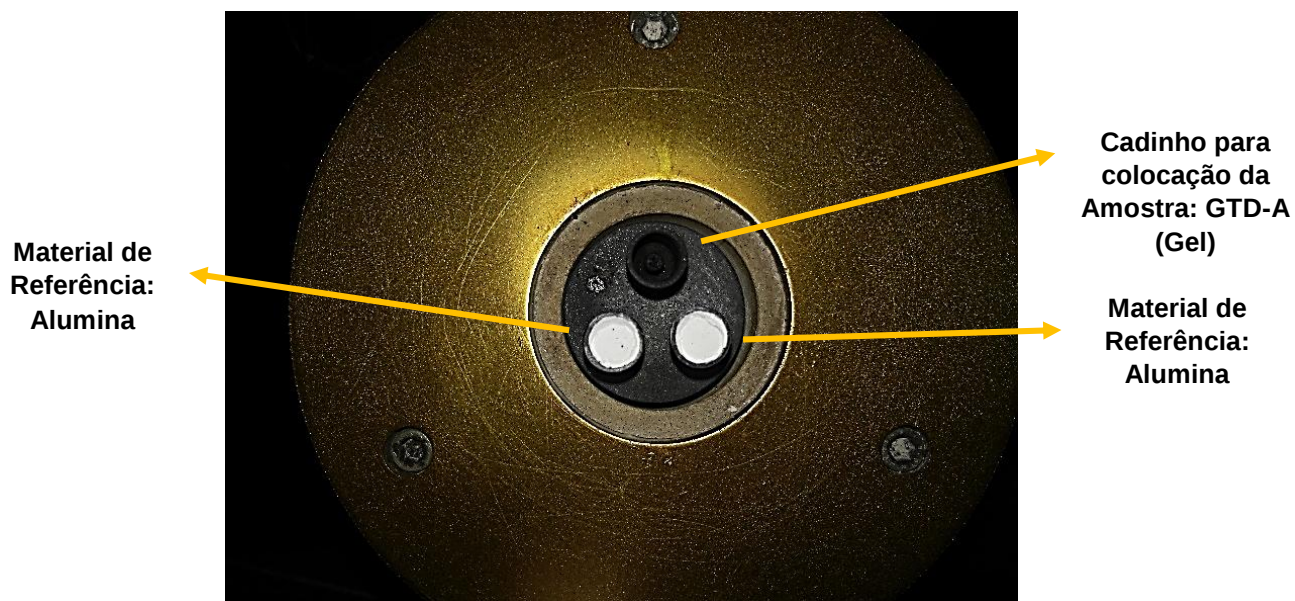


Figura 26 - Disposição da Amostra GTD-Ag (Gel) no cadinho e a referência utilizada.

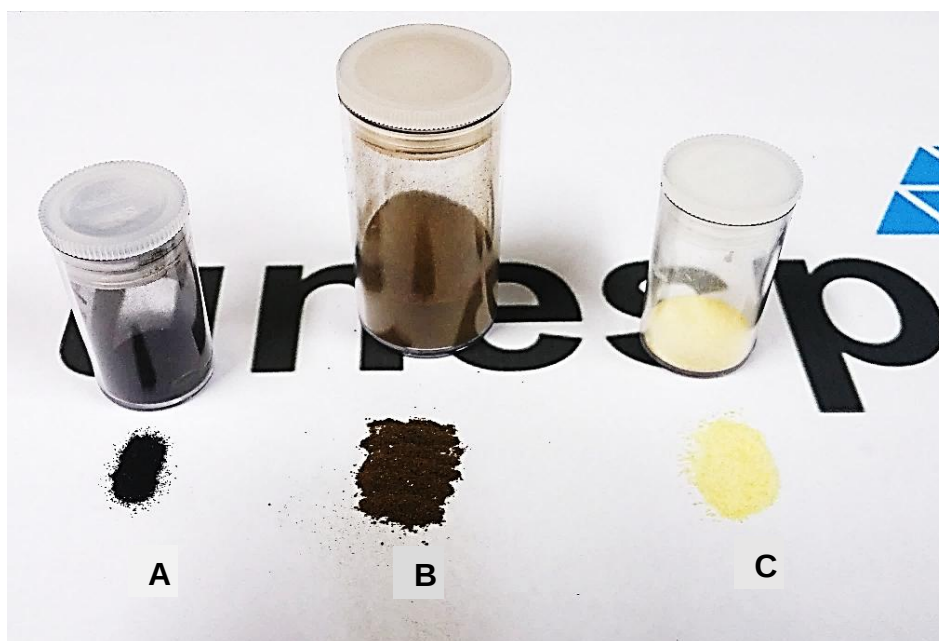


Figura 27 - A) Gel após ser utilizado no DTA a uma temperatura de 600 °C, em atmosfera ambiente. B) Gel triturado em almofariz e pistilo antes da utilização do DTA. C) Gel puro triturado por almofariz e pistilo sem dopagem com AgNO_3 .

12. RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISES

A seguir serão apresentados os resultados observados para os efeitos fotocromicos e termocromicos de nossas amostras. Inicialmente iremos discutir o efeito fotocromico presente nas amostras GTD-Ag (Filme), observados a partir da técnica de caracterização por espectroscopia UV-VIS, no intervalo de comprimento de onda entre 300-600nm. A figura 28, apresenta a evolução das bandas de absorção (efeito fotocromico), após a amostra ser submetida a diferentes tempos de exposição à radiação UV.

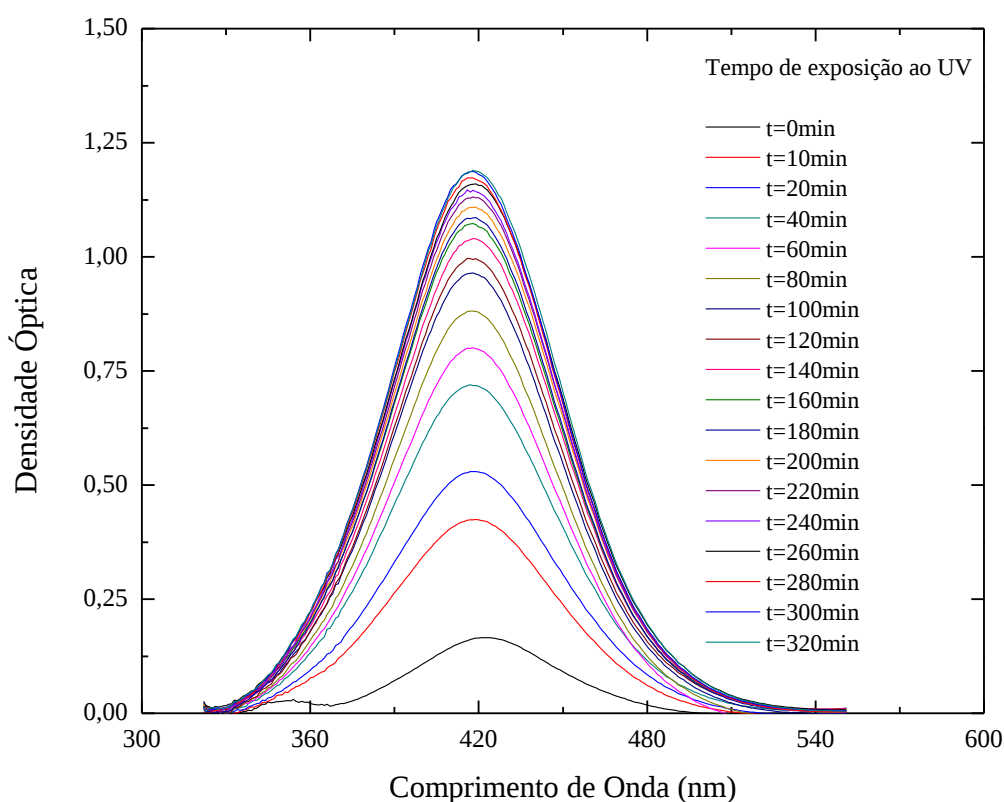


Figura 28 - Espectro de absorção obtido em função do tempo de tratamento com luz UV.

A amostra GTD-Ag (Filme), apresentou inicialmente uma coloração amarelada, com máximo da banda de absorção com intensidade de aproximadamente 0,15 DO centrada em 420 nm. O espectro apresentado, corresponde a uma pequena quantidade de íons de Prata reduzidos (Ag^0), presentes após a preparação da amostra

sem mesmo ser irradiado a luz UV. A medida que irradiamos com luz UV, o número de íons de Prata reduzidos (Ag^0) aumentam, ocorrendo assim um escurecimento pronunciado das amostras. De acordo com Oliveira [49], a representação química do efeito redutivo, pode ser visto abaixo.



O escurecimento da amostra GTD-Ag (Filme), provocado pela irradiação a luz UV é facilmente observado a olho nú e pode ser notado após cada período de tempo de irradiação UV. A figura 29, apresenta uma análise quantitativa da intensidade dos máximos das bandas de absorção, em função do tempo de exposição a luz UV, mostrando a evolução do efeito fotocromico até o tempo de exposição de 320 min, onde representa sua saturação.

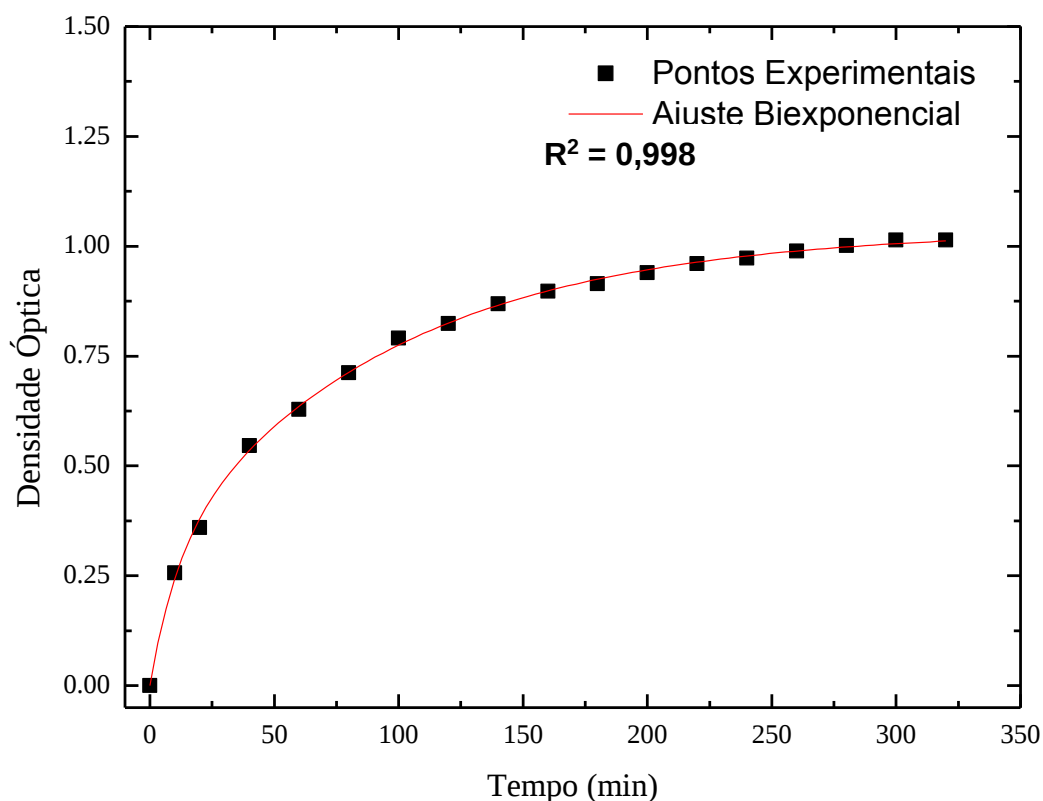


Figura 29 - Comportamento dos máximos das intensidades do espectro absorção em função do tempo de tratamento com luz UV.

O aumento da absorção óptica em função do tempo de exposição UV, mostrou ser perfeitamente ajustado a uma função biexponencial. Os tempos de vida podem ser descritos por 2 processos: rápido (τ_1) e lento (τ_0), sendo assim, a causa destes dois processos, foi devido à redução da prata presente na superfície da lâmina. Não foi possível determinar quem são os processos (rápido e lento), desta redução da Prata (Ag^0).

$$DO(t) = V_0 \left(1 - e^{-t/\tau_0}\right) + V_1 \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right)$$

Função biexponencial utilizada no ajuste dos máximos das bandas de absorção.

A partir da função biexponencial mostrado acima, temos que:

$DO(t)$ = Densidade Óptica em função do tempo de exposição;

V_0, V_1 = Amplitudes;

τ_0, τ_1 = Constantes de tempos de vida do efeito fotocromico.

Tempo de vida Lento (min)	τ_0	95 ± 6
Tempo de vida Rápido (min)	τ_1	11 ± 2
Amplitude (DO)	V_0	0,75 ± 0,02
Amplitude (DO)	V_1	0,37 ± 0,05

Tabela 2- Tempos de vida do Fotoescurecimento.

Os tempos de vida e as amplitudes, foram obtidos a partir da utilização de um programa gráfico.

A figura 30, apresenta a fotografia das amostras GTD-Ag (Filme). A) antes de serem irradiados por luz UV e B) após a saturação do efeito fotocromico via irradiação de luz UV.

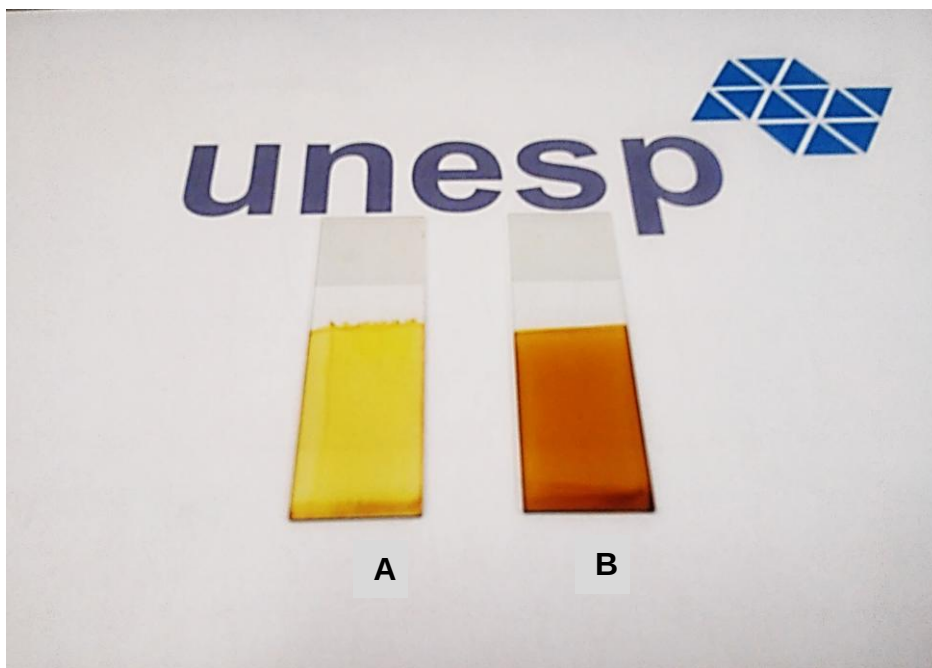


Figura 30 - Apresentação dos filmes. A) Antes da Irradiação UV; B) Após a saturação.

A figura 31, apresenta o espectro de absorção mostrando o clareamento das amostras GTD-Ag (Filme), obtido em função do tempo de imersão em H_2O_2 . Após a imersão por período de 1 min em 1 min, as amostras foram caracterizadas via espectroscopia UV-VIS no intervalo de 300 a 600nm. O máximo da banda de absorção obtido após a saturação do efeito fotocrômico via radiação UV, foi de aproximadamente 1,5 DO. Após a amostra permanecer 51 minutos em H_2O_2 , a banda de absorção foi reduzida para aproximadamente 0,35 DO. Após um tempo de 155 min de imersão das amostras em H_2O_2 , ainda nota-se uma pequena banda de absorção próxima a 0,1 DO.

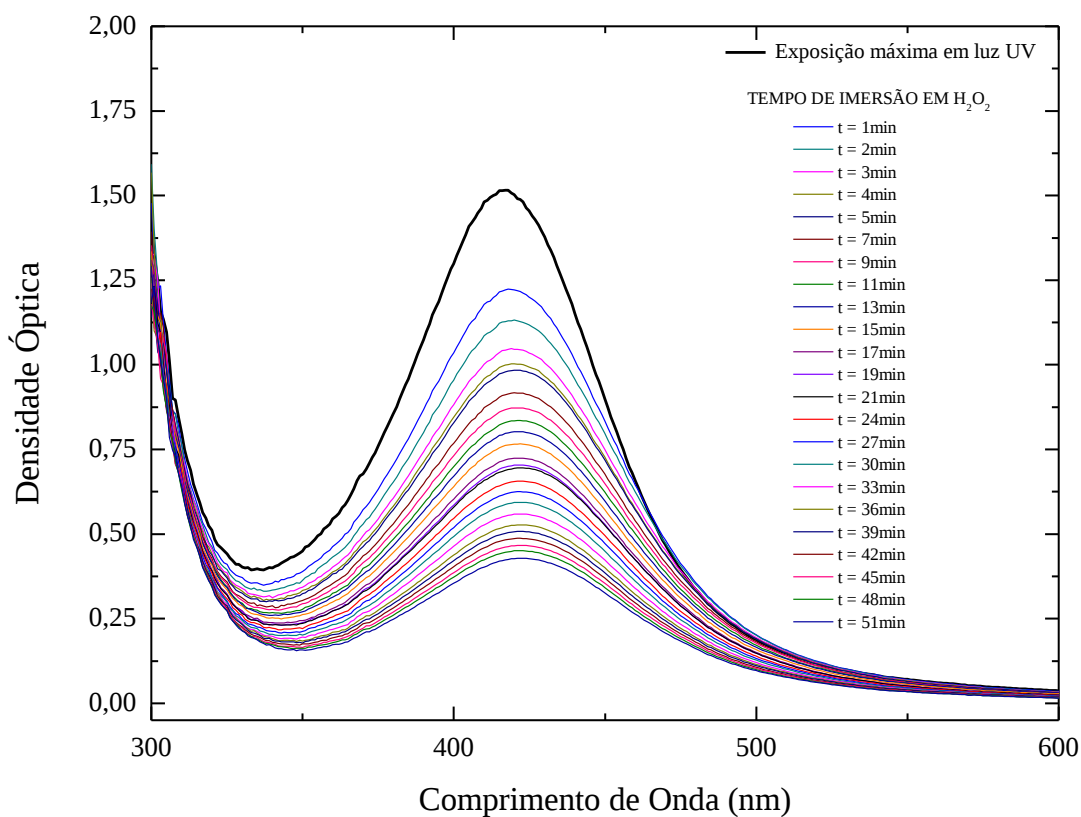
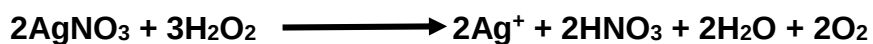


Figura 31 - Comportamento do espectro de absorção para as amostras GTD-Ag imersas em H_2O_2 (concentração de 3%).

A literatura Tito [33] e Atkins [25], reportam que as ligações entre as moléculas de H_2O_2 são fracas, e decompõe-se de forma rápida na presença de $AgNO_3$, permitindo que o oxigênio liberado oxide a Prata presente. A reação de oxido-redução balanceada do H_2O_2 com $AgNO_3$ é dada abaixo.



Reação 1 – Reação de Decomposição, ocorrendo a oxidação da Prata em H_2O_2 .

Determinamos também o tempo de vida para o clareamento através do ajuste dos máximos da intensidade da banda de absorção em função ao tempo de imersão em H₂O₂. Os tempos de vida também podem ser descritos por 2 processos: rápido (τ_3) e lento (τ_2), sendo perfeitamente ajustados por uma função biexponencial. A causa destes dois processos, foi devido à oxidação da prata presente na superfície da lâmina. Não foi possível determinar quem são os processos (rápido e lento), desta oxidação da Prata (Ag⁺), presente na superfície da lâmina.

$$DO(t) = U_2 \left(e^{-t/\tau_2} \right) + U_3 \left(e^{-t/\tau_3} \right)$$

Função biexponencial utilizada no ajuste dos máximos das bandas de absorção.

Pela função biexponencial mostrado acima, temos que:

$DO(t)$ = Densidade Óptica em função do tempo de exposição;

U_2, U_3 = Amplitudes;

τ_2, τ_3 = Constantes dos tempos de vida do efeito fotocromico.

Tempo de vida Lento (min)	τ_2	25 ± 1
Tempo de vida Rápido (min)	τ_3	1,03 ± 0,07
Amplitude (DO)	U_2	0,80 ± 0,01
Amplitude (DO)	U_3	0,37 ± 0,05

Tabela 3 - Tempo de vida para o efeito de Clareamento por H₂O₂.

Os tempos de vida e as amplitudes também foram obtidos através da utilização de um programa gráfico.

A figura 32 apresenta o comportamento dos máximos da intensidade do espectro de absorção da amostra GTD-Ag (Filme), após serem imersos em H₂O₂ (concentração de 3%) por diferentes períodos de tempo.

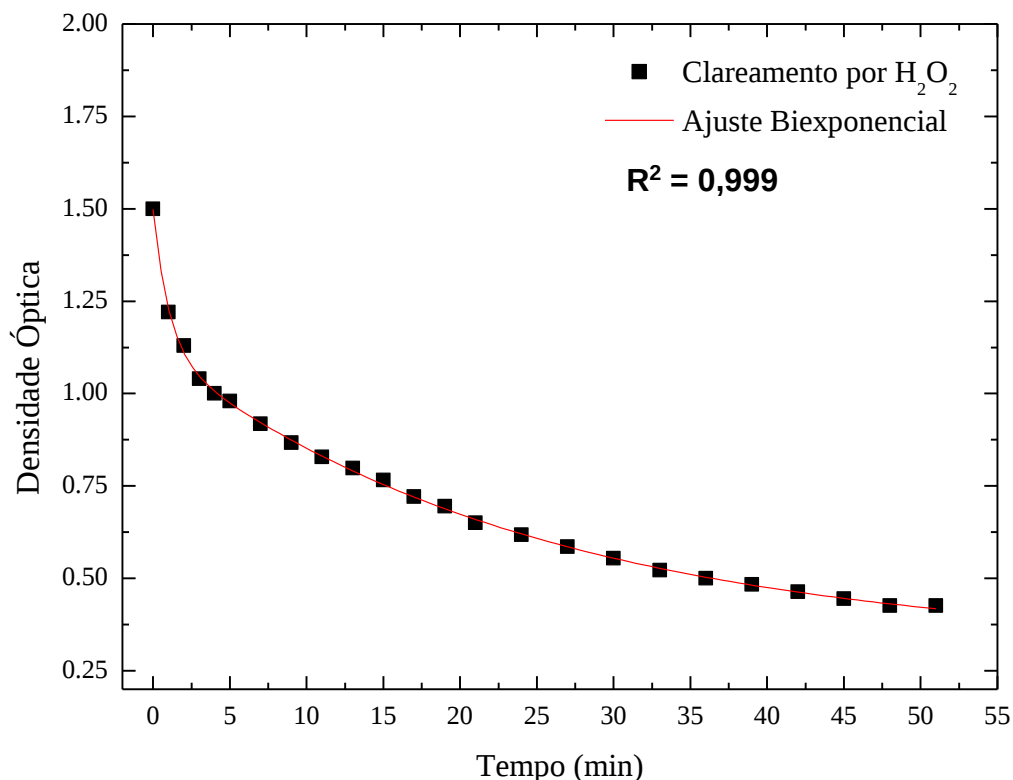


Figura 32 - Comportamento dos máximos da intensidade do espectro de absorção em função do tempo de imersão em H_2O_2 (concentração 3%), para a amostra GTD-Ag (Filme).

A figura 33, apresenta o comportamento do espectro de absorção obtido a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), em função da temperatura de tratamento térmico por período de 60 min em atmosfera ambiente. Após a preparação das amostras e secagem a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 60 min, observamos uma banda de absorção centrada em 420nm com aproximadamente 0,45 DO, evidenciando a presença de íons de Prata reduzidos (Ag^0). Com o aumento da temperatura até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se um aumento da banda de absorção com máximo próximo de 1,5 DO, indicando um aumento da quantidade de Prata reduzida (Ag^0). Para tratamento em temperaturas na faixa de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se uma diminuição na intensidade da banda de absorção, fato causado pela oxidação da Prata (Ag^+). A partir do tratamento térmico em temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, não é mais observada a banda de absorção

correspondente a prata reduzida (Ag^0), indicando que toda a Prata presente nas amostras encontra-se oxidada (Ag^+).

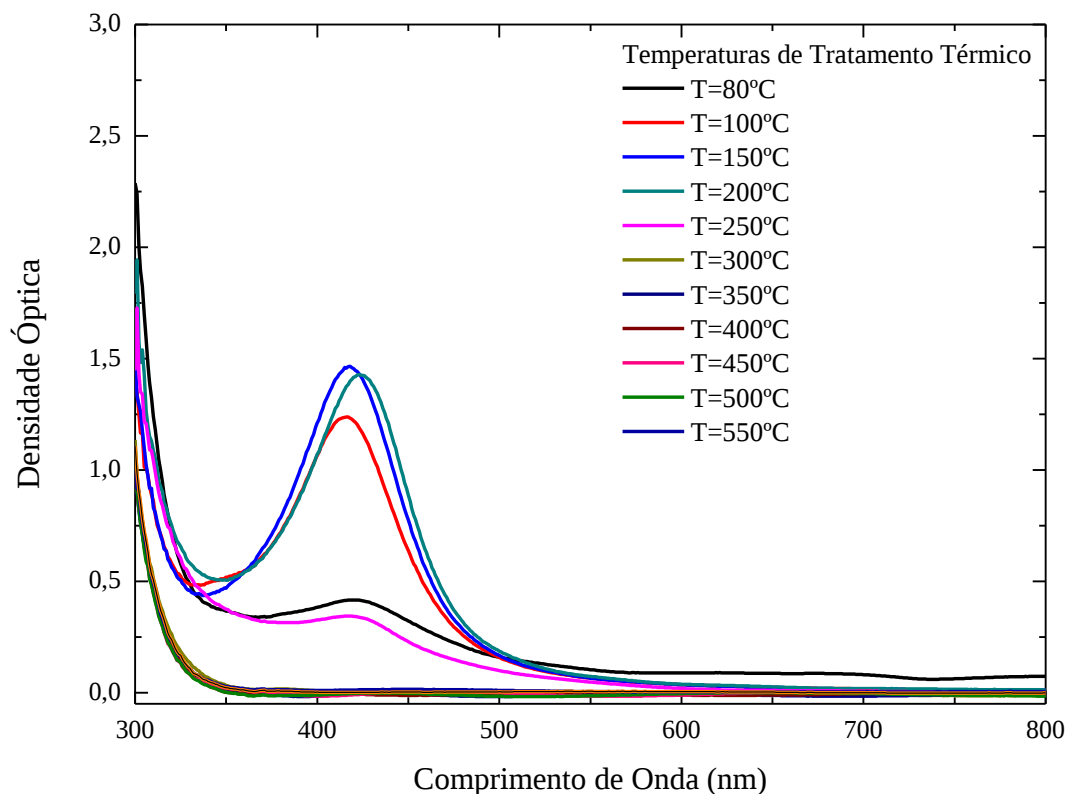
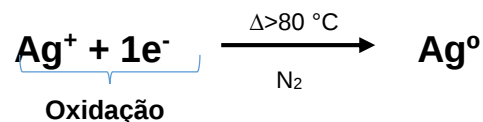


Figura 33 -Comportamento do espectro de absorção medido a temperatura ambiente após tratamento térmico por período de tempo de 60 min no intervalo de temperaturas de 80 °C a 550 °C em atmosfera ambiente.

A figura 34, apresenta o espectro de absorção das amostras de GTD-Ag (Filme), após tratamento térmico em atmosfera de N_2 , no intervalo de temperatura de 80 °C à 550 °C por um período de tempo de 60min. Após tratamento térmico a temperatura de 80 °C, observa-se uma banda de absorção de aproximadamente 0,3 DO, indicando a presença de íons de Prata reduzidos (Ag^0). Com o aumento da temperatura de tratamento, a quantidade de Prata reduzida (Ag^0), é continuamente aumentada até a temperatura de 550 °C, onde apresenta um espectro de absorção

com máximo em torno de 2,75 DO. O efeito de ganho de elétrons conhecido por redução é apresentado pela representação química abaixo.



Redução metálica com tratamento térmico em Atmosfera de N₂.

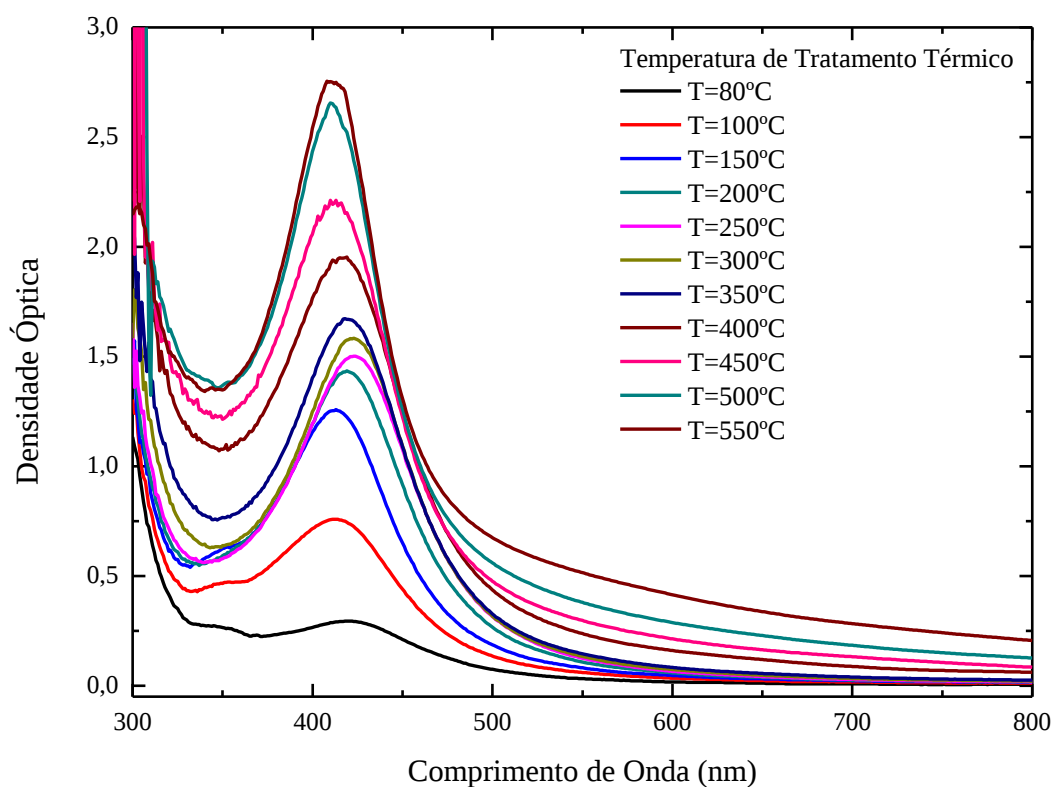


Figura 34- Comportamento do espectro de absorção medido a temperatura ambiente após tratamento térmico no intervalo de temperaturas de 80 °C a 550 °C em atmosfera de N₂ por um período de tempo de 60 min.

Na figura 35, apresentamos o comportamento da posição de máximo do espectro de absorção em função do tempo de tratamento térmico em atmosfera de N_2 . De acordo com a literatura de Wenyan [50], o deslocamento da posição de máximo do espectro de absorção para a região do azul, está associada ao decréscimo do tamanho das partículas de Prata reduzidas (Ag^0) presente na amostra.

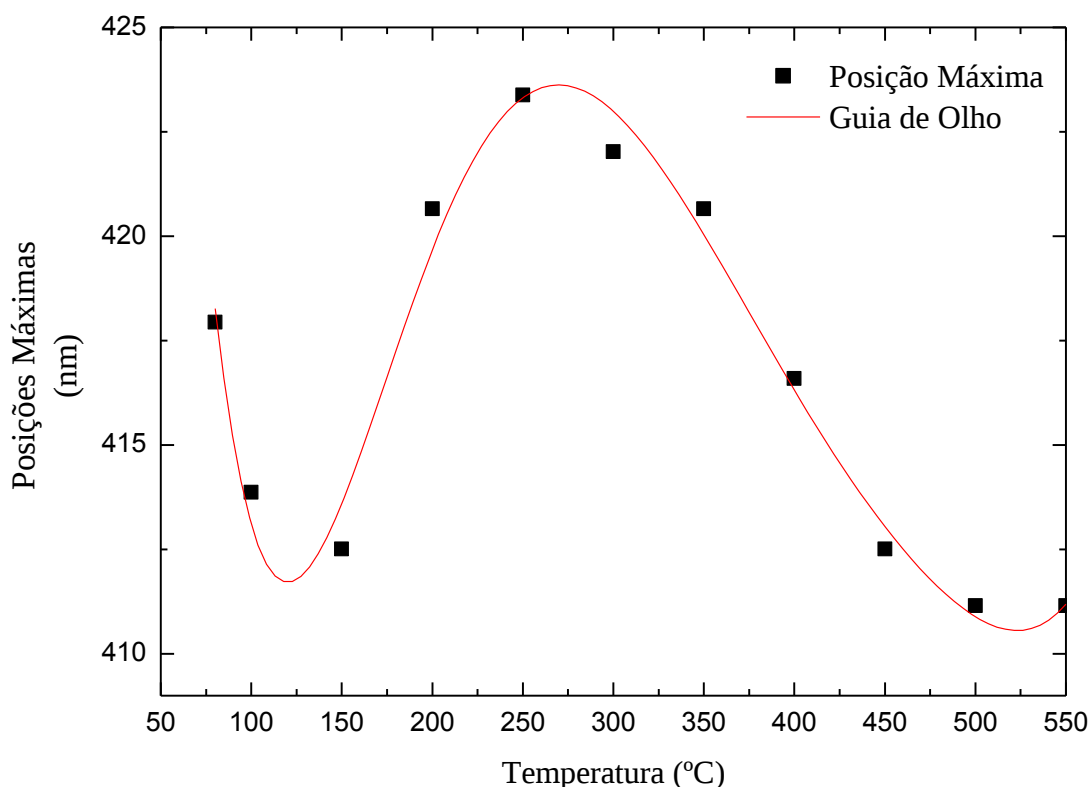


Figura 35 -Comportamento das posições dos máximos (nm), dos espectros de absorção da figura 34 em função da temperatura de tratamento térmico.

A Figura 36, apresenta o termograma da Análise Térmica Diferencial (DTA) em atmosfera ambiente, para as amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel), no intervalo de temperatura de (25 °C a 600 °C). O termograma das amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel), mostra inicialmente um deslocamento endotérmico no intervalo de temperatura de 50 °C a 150 °C. Tal comportamento é caracterizado pela evaporação da água e de alguns solventes restantes das reações de hidrólise e de policondensação e também é observado devido ao processo de redução da prata (Ag^0). Acima da temperatura de

200 °C até o máximo de nosso termograma (600 °C), observa-se efeitos exotérmicos os quais podem ser representados pela degradação do grupo epóxi e de todo material orgânico presente (Pirólise) e também da Oxidação da prata (Ag^+). De acordo com a literatura de Ramponi [51], Pirólise, conceitua-se como todo e qualquer processo de decomposição ou de alteração da composição de uma substância, a partir da ação da temperatura. Observamos também que o pico exotérmico localizado na temperatura de 250 °C é atribuído a oxidação do íon Prata, visto que a variação máxima do espectro de absorção é observada no intervalo de temperatura entre 200 °C a 250 °C, (figura 33).

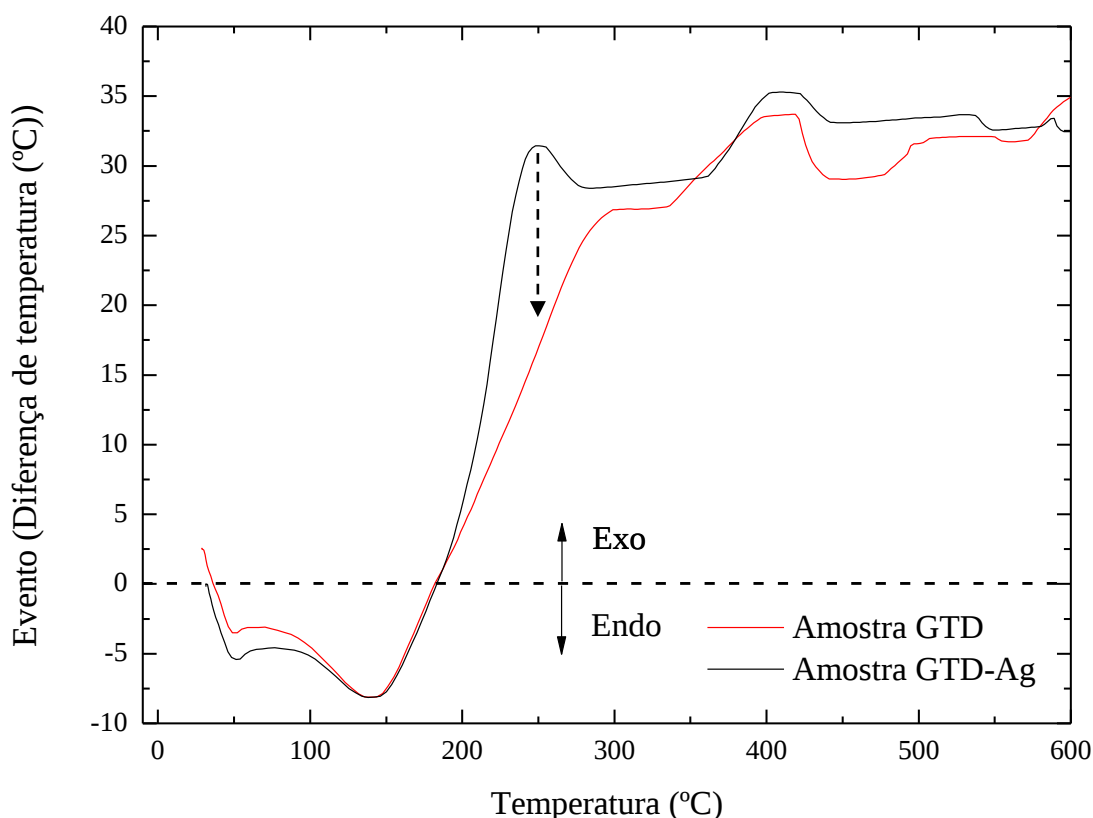


Figura 36 -Termograma do DTA obtido para as amostras GTD-Ag (Gel) e GTD (Gel) em atmosfera ambiente, com taxa de aquecimento 12,5 °C/min.

A figura 37, apresenta o Termograma de Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra GTD-Ag (Gel). A temperatura de 200 °C, nota-se que a perda de massa é menor que 5%, referente a evaporação de solventes ainda presente nos poros do gel. A partir de 250 °C, a perda de massa é mais acentuada, atingindo um valor próximo de 60%, sendo causado pela pirólise. O comportamento idêntico é observado também para a amostra GTD (Gel).

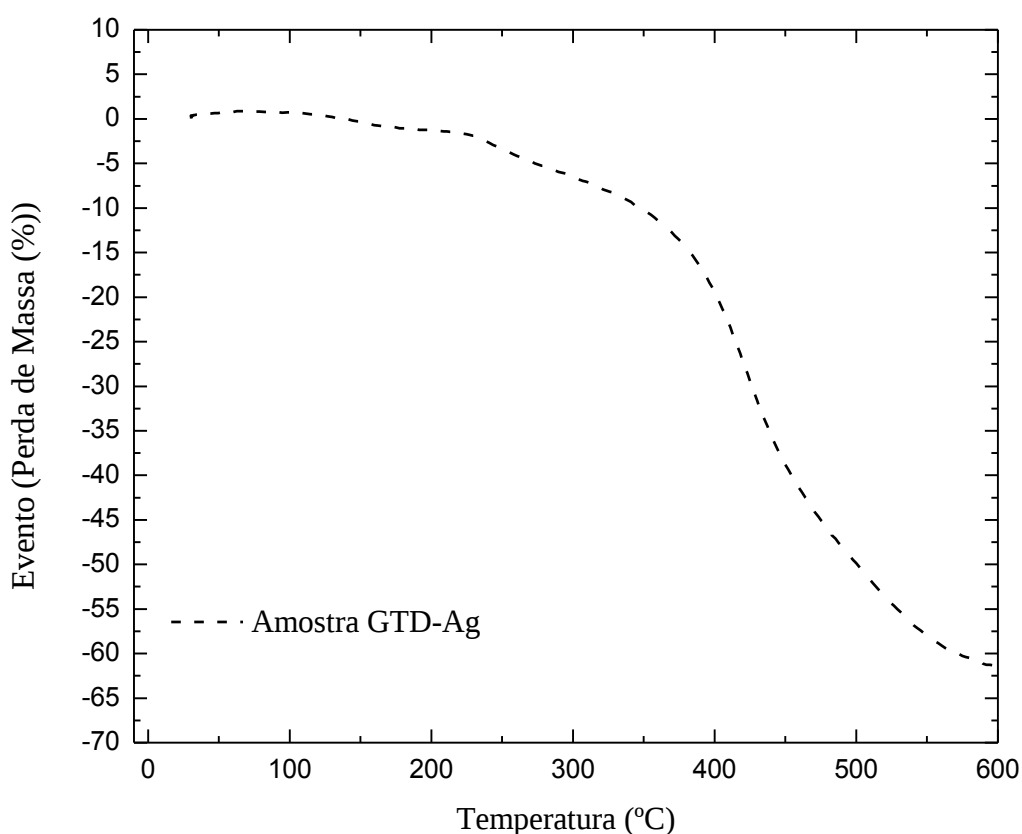


Figura 37 - Termograma do TGA obtido a partir da exposição da amostra GTD-Ag em atmosfera ambiente.

13. CONCLUSÃO

A técnica Sol-Gel, permitiu sintetizar filmes híbridos de GPTS/TEOS dopados com AgNO_3 . Os filmes GTD-Ag, apresentaram boa qualidade óptica, livre de trincas ou fissuras. A caracterização via espectroscopia UV-VIS, permitiu identificar os efeitos fotocromicos causados pela oxidação e redução do AgNO_3 presente nos filmes.

A irradiação por luz UV, permitiu que íons de Prata fossem reduzidos (Ag^0). O escurecimento aparente das amostras GTD-Ag, pode ser facilmente observado a olho nú. O efeito fotocromico, permitiu ser caracterizado quantitativamente pela técnica de espectroscopia UV-VIS, com bandas de absorção centradas em 420nm e intensidade inicial de 0,15 DO para a amostra recém preparada. Após o tempo de irradiação UV de 320 min, as amostras apresentaram intensidade máxima de 1,20 DO. A evolução da intensidade da banda de absorção em função do tempo de exposição à radiação UV, mostrou ser perfeitamente ajustada por um modelo biexponencial, representando dois processos para a redução do íon (Ag^0), com diferentes tempos de vida, identificados como: processo rápido (τ_1) e processo lento (τ_0).

O processo inverso conhecido por oxidação, foi obtido através da imersão em H_2O_2 (concentração de 3%), permitindo-se assim o clareamento das amostras. O comportamento quantitativo foi observado através da técnica de caracterização por espectroscopia UV-VIS. Após a saturação do processo de escurecimento das amostras por radiação UV, observamos que a intensidade da banda de absorção era de 1,5 DO. Após a amostra permanecer imersa em H_2O_2 (concentração de 3%) por um tempo de 51 min, a intensidade da banda de absorção foi reduzida para 0,15 DO. Em um tempo de 155 min de imersão em H_2O_2 , é possível observar uma pequena banda de absorção com intensidade próxima a 0,1 DO.

O termocromismo foi observado após tratamento térmico em atmosfera ambiente e em N_2 . A técnica de espectroscopia UV-VIS permitiu identificar em atmosfera ambiente, o processo de redução da Prata (Ag^0) até a temperatura de tratamento de 150 °C. Após esta temperatura, observamos a oxidação dos íons de Prata (Ag^+), com extinção da banda de absorção após a amostra ser tratada a 300 °C. O termocromismo observado para a atmosfera de N_2 , as amostras apresentaram contínuo escurecimento, evidenciando a redução do íon Prata (Ag^0) até a temperatura de tratamento de 550 °C. A posição dos picos de absorção da Prata depende do

tamanho da partícula [50]. Nessa observação mostrou que partículas de Prata aumentam de tamanho após tratamento no intervalo de temperatura de 150 °C a 250 °C, e nas temperaturas de tratamento em 250 °C a 550 °C reduzem novamente de tamanho.

Analizando simultaneamente os termogramas de DTA das amostras GTD-Ag e GTD puro em atmosfera ambiente, nota-se claramente a redução do íon Prata (Ag^0) até a temperatura de tratamento de 150 °C e o início da oxidação (Ag^+) a partir desta mesma temperatura. Nos termogramas, fica evidente que a taxa de oxidação atinge o máximo próximo a temperatura de tratamento de 250 °C, sendo confirmado pela espectroscopia UV-VIS obtido no tratamento térmico. Em análise TGA, não foi observado nenhum efeito causado pela presença da Prata.

Para trabalhos futuros, propõe-se a aplicação de novas matrizes como por exemplo (APTS, VTES, TMOS) utilizando como dopantes, os sais metálicos (AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Utilizar também outras concentrações do agente oxidante H_2O_2 , afim de obter uma maior velocidade no clareamento, para filmes dopados com (AgNO_3). Realizar estudos de nanopartículas a partir destes dopantes comparando os resultados com os presentes na literatura.

14. BIBLIOGRAFIA

- [1] BRINKER, J. C.; SCHERER, W. G. **Sol-Gel Science - The physics and chemistry of Sol-Gel processing**. Academic Press Elsevier, 1990.
- [2] GRAHAM, T. ,**J. Chem. Soc.**, v. 17, p. 318-327, 1864.
- [3] GEFFCKEN, W. BERGER. E., **German Patent** 1939. 411.
- [4] SCHROEDER, H. **Physical Thin Films**, v. 5, p. 87-147, 1968.
- [5] SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; RIBOT, F., **J.Sol-Gel Sci. Technol**, p. 31-38, 2000
- [6] PIERRE, A. C. **Introduction aux Procedés Sol-Gel**. França: 7, 1992.
- [7] SCHOTTNER, G. **Chemicals Materials**, v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [8] M. ZAYAT., **In situ formation of nanocrystallites prepared by the sol–gel and silver nanoparticles in silica glass films**, Israel, 9 December 1996. 67-74.
- [9] JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C.; MATER., **J. Chemistry.**, v. 6, 1996. 511 p.
- [10] SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology-Processing Characterization and Applications.**: Kluwer Academic Publishers, v. I-III, 2005.
- [11] DONATTI, D. A. **Estudo do Processo Sol-Gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**, Tese de Livre Docência, UNESP. Rio Claro. 2003.
- [12] HIDRÓLISE e policondensação processo sol gel. **Wikipédia**. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>>. Acesso em: 15 fev. 2015.
- [13] ALENCAR, L. D. D. S. **Propriedades Ópticas de materiais híbridos de sílica dopados com nanocristais de CdSe/ZnS**, Dissertação de Mestrado, UNESP. Rio Claro, p. 60. 2014.
- [14] ROCHA, F. D. S. P. **Efeito Fotocrômico em ORMSILs dopados com Molibidênio preparados por Sol-Gel**, Dissertação de Mestrado, UNESP. Rio Claro, p. 75. 2012.
- [15] LANZONI, E. M. **Efeitos Fotocrômico e Termocrômico em ORMOSILs dopados com Azobenzenos**, Trabalho de Conclusão de Curso, UNESP. Rio Claro, p. 30. 2011.
- [16] MELLO, T. B. D. **Preparação e Caracterização de Filmes Fotossensíveis de TEOS/PMMA obtidos a partir do Processo Sol-gel**, Dissertação de Mestrado, UNESP. Rio Claro, p. 75. 2013.
- [17] SIGMA Aldrich. **Sigma Aldrich**, 15 jul. 2015. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/131903?lang=pt®ion=BR>>.

- [18] ILER, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties. **The Colloid Chemistry of Silica and Silicates**, Nova York, 1979.
- [19] WEISER, KRAEMER. E., **Advances in Colloids Science**, New York, 1, 1942. 227-246.
- [20] ROY, R.; KOMARNENI, S.; ROY, D. M. **Soc. Symp.**, v. 32, p. 347, 1984.
- [21] ZERRAD, M.; ET.AL. Optics Communications. **Science Direct**, 273, 2007. 344-351.
- [22] SIMONET BM, V. M. Nanoparticles in the environment. **Anal Bioanal Chemistry**, v. 393, p. 17-21, 2009.
- [23] SENAPATI, S. Biosynthesis and immobilization of nanoparticles and their applications. **University of pune**, India, 2005.
- [24] HENGLEIN, A. Reactions of organic free radicals at colloidal silver in aqueous solution. Electron pool effect and water decomposition. **J. Physical. Chem**, v. 17, n. 83, p. 2209-2216, 1979.
- [25] ATKINS, P.; JONES L., **Principios de Química: Questionando a vida moderna e meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- [26] VILLEGAS, M. A. Vidrios dopados con plata obtenidos por sol-gel. **Cerâmica y Vidrio**, Madrid, v. 34, p. 7-13, 1995.
- [27] COIMBRA, M. C. **Toda a Química**. São Paulo: Escala, 2005.
- [28] J.ZMIJA; MATACHOWSKI, M. J. New organic photochromic materials and selected applications. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 41, n. 1-2, p. 48-56, 2010.
- [29] MELO MAURÍCIO A. JR., **Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução**, Campinas, 35, n. 9, 27 jul. 2012. 1872-1878.
- [30] LEA, M. C. On allotropic forms of silver. **Am. J. Sci**, v. 37, p. 476-491, 1889.
- [31] M. MENNIG,. Synthesis and properties of sol-gel derived AgCl_x Br_(1-x) colloid containing sodium aluminoborosilicate glasses. **SPIE**, n. 1590, p. 152-159, 1991.
- [32] A. HINSCH, A. ZASTROW., Sol-Gel Glasses: a new material for solar fluorescent planar concentrators. **Solar Ener. Mat**, v. 21, p. 151-164, 1990.
- [33] TITO F, C. E. **Química na abordagem do cotidiano**. 2. ed. São Paulo: Moderna, v. Unico, 2002.
- [34] DOTSENKO, A. V.; GLEBOV, L. B.; TSEKHOMSKY, V. A. **Physics and Chemistry of Photochromic Glasses**. United States: CRC, v. Supplement II and I, 1948. 1-190 p.

- [35] M. MENNIG, J. SPANHEL, H. SCHMIDT., Photoinduced Formation of silver colloids in borosilicate sol-gel system. **J. Non-Cryst Solids**, n. 147-148, p. 326-330, 1992.
- [36] COHEN, A. J.; SMITH., H. L. **Science Direct**, v. 137, p. 981, 1962.
- [37] GONG N, SHAO. K., **Biotoxicity of nickel oxide nanoparticles and bio-remediation by microalgae *Chlorella vulgaris***. **Chemosphere**, 86, 2011. 510.
- [38] WEI L, TAKKAR. M., Cytotoxicity effects of water dispersible oxidized multiwalled carbon nanotubes on marine alga *Dunaliella tertiolecta*. **Aquat Toxicol**, v. 100, p. 194-201, 2010.
- [39] PARDO, R.; ZAYAT, M.; DAVID LEVY. **Photochromic organic-inorganic hybrid materials**, 4 August 2010.
- [40] SHIMIZU, F. M. **Fabricação e caracterização de filmes finos e ultrafinos de coroas de éter com azobenzene incorporado e estudo da birrefringência fotoinduzida**. 2008.
- [41] O. LEVY, SHALOM., **Synt. Met**, 1999. 1178.
- [42] MACKENZIE, R. C. **Diferencial Thermal Analysis**. London: Academic Press, v. 1 and 2, 1969.
- [43] IVO GIOLITO, M. L. In: **Fundamento da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. [S.l.]: GIZ, 1974. p. 96.
- [44] ARENS, P. L. **A study on the Differential Thermal Analysis of Clays and Clays Minerals**. [S.l.]: GIZ, 1951.
- [45] LEONEL, E. D. **Fundamentos da Física Estatística**. 1. ed. São Paulo: Blucher, v. 1, 2015. 420 p.
- [46] BORN, M.; WOLF, E. **Principles of Optics**. Canada: Cambridge University Press, 1999.
- [47] GANESH, S. **Synthesis of nanocomposite glass like films containing semiconductor nanocrystals and noble bimetallic colloids by sol-gel route and their characterisation**. Saarbrücken. 2002.
- [48] M. MENNIG, M. S. Synthesis of Ag-Colloids in Sol-Gel Derived SiO₂-Coatings on Glass. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** , Saarbrücken, Germany, n. 8, p. 1035–1042, 1997.
- [49] OLIVEIRA, P., A radiação Ultravioleta e as lentes Fotocrômicas. **Arq Bras Oftamol**, 64, 2001. 163.

- [50] WENYAN LI.; SEAL, S.; MEGAN, E. Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 12, p. 9553-9561, June 2003.
- [51] RAMPONI, T. C. **Propriedades Térmicas de Géis e Xerogéis Híbridos de Sílica/Orgânico a base de GPTS/TEOS com diferentes concentrações de GPTS**. UNESP. Rio Claro, p. 28. 2013.

ANEXO

TRABALHO APRESENTADO EM EVENTO CIENTÍFICO

O aluno teve trabalho exposto em um congresso no período:

- “PHOTOCHROMISM AND THERMOCROMISM OF SOL-GEL SiO_2 : AgNO_3 HYBRIDS FILMS”; L. B. DE MELLO, D. A. DONATTI, D. R. VOLLET, F. S. DE VICENTE; I WORKSHOP EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2015, São Carlos SP.