

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUISTA FILHO”
FEIS – FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA**

TAMIRES PEREGO MENDONÇA

**Preparação e Caracterização do Polimetilmetacrilato dopado com Óxido de
Tungstênio**

**ILHA SOLTEIRA – SP
2020**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TAMIRES PEREGO MENDONÇA

Preparação e Caracterização do Polimetilmetacrilato dopado com Óxido de Tungstênio

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

Prof. Dr. Keizo Yukimitu
Orientador

**Ilha Solteira – SP
2020**

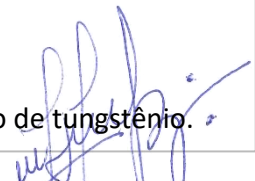
FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Mendonça, Tamires Perego.
M539p Preparação e caracterização do polimetilmetacrilato dopado com óxido de tungstênio / Tamires Perego Mendonça. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
75 f. : il.

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

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais. 2. Ciência de materiais. 3. Óxido de tungstênio.



João Josué Barbosa
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Diretor Técnico
CRB 8-5642



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparação e Caracterização de Filmes de Poli(Metil-Metacrilato) dopado com Óxido de Tungstênio

AUTORA: TAMIRES PEREGO MENDONÇA

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

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

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Ilha Solteira, 20 de janeiro de 2020

DEDICATÓRIA

Dedico esse estudo ao empresário idealista, cientista nato e extraordinário avô Osvaldo Perego, pela sua humildade, empenho e dedicação à sua empresa e família. Que o sonho do senhor continue a crescer.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me dar forças para superar todas as adversidades encontrados durante essa caminhada para realizar meu sonho de me tornar Mestre.

Agradeço aos meus pais, Carlos César Mendonça e Regina Célia Martines Perego Mendonça, que sempre me apoiam e me incentivam a sempre persistir os meus sonhos, além de me proporcionarem ótimos estudos.

À minha irmã Lorena Perego Mendonça, por estar ao meu lado em todos os momentos de minha vida e também por me estimular sempre.

Ao meu noivo Nicolás Heriberto Cortelazzi, pela paciência, pela importância dada ao meu sonho e por me ajudar a manter o foco.

A todos os professores por me proporcionarem enorme conhecimento, em especial ao Professor Dr. Keizo Yukimitu, pela oportunidade e por aceitar esse grande desafio.

Gratidão eterna pelos amigos e discentes Beatriz, Pamela, Eduardo, Murilo e Francielli, por todo o apoio e ensinamentos.

Por fim, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*"If you want to find the secrets of the universe,
think in terms of energy, frequency and vibration"*

Nikola Tesla

RESUMO

A eficiência das novas tecnologias voltadas para a sustentabilidade depende, de modo geral, principalmente da estrutura e das propriedades dos materiais utilizados. O polimetilmetacrilato (PMMA) é muito utilizado atualmente por ser um polímero de fácil fabricação e apresentar características únicas como ser um material muito leve, barato, com alta resistência ao impacto, ter capacidade de ser despolimerizado e, essencialmente, por apresentar alta transparência. Sob a mesma perspectiva, o óxido de tungstênio é um dos metais de transição mais estudados devido as suas propriedades de polimorfismo, alta estabilidade química e as suas potenciais aplicações na ciência da informação e da computação, como em dispositivos optoeletrônicos, luminescentes, eletrocromicos, fotocromicos, sensores e em embalagens inteligentes para produtos alimentares e farmacêuticos. Diante de tais evidências, esta pesquisa teve como objetivo principal estudar as propriedades do óxido de tungstênio utilizando como substrato a matriz polimérica de PMMA. As amostras de PMMA puro e dopados com 10, 20, 30 e 40% do óxido de tungstênio foram obtidas através do método de deposição *casting*. Foi atingido um alto grau de homogeneidade e transparência, além de controladas as espessuras das amostras. Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Análise de Energia de *Band-gap* e de Fotoluminescência. Por fim, destaca-se que foi possível obter muitas informações a respeito das propriedades do WO_3 e do PMMA, contribuindo satisfatoriamente para o aprendizado e a consolidação dos conceitos e características desses materiais.

Palavras-Chave: Óxido de tungstênio. Polimetilmetacrilato. Fotoluminescência.

ABSTRACT

The efficiency of new sustainability-oriented technologies generally depends mainly on the structure and properties of the materials used. Today, Polymethyl methacrylate (PMMA) is widely used because it is an easy-to-manufacture polymer and has unique characteristics such as being a very lightweight, inexpensive material, with high impact resistance, being able to be depolymerized and essentially because of its high transparency. From the same perspective, tungsten oxide is one of the most studied transition metals due to its polymorphism properties, high chemical stability and its potential applications in information and computer science, such as optoelectronic, luminescent, electrochromic, photochromic devices, sensors and smart packaging for food and pharmaceutical products. Given this evidence, this research aimed to study the properties of tungsten oxide using as substrate the PMMA polymer matrix. Pure and doped PMMA samples with 10, 20, 30 and 40% of tungsten oxide were obtained through the casting deposition method. A high degree of homogeneity and transparency was achieved, as well as controlled sample thicknesses. Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (DES), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG), Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy (UV-Vis) analyzes Band-gap Energy and Photoluminescence. Finally, it is emphasized that it was possible to obtain much information about the properties of WO₃ and PMMA, contributing satisfactorily to the learning and the consolidation of the concepts and characteristics of these materials.

Keywords: Tungsten oxide. Polymethylmetacrylato. Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificações Gerais dos Polímeros	23
Figura 2: Estrutura do Polimetilmetacrilato	24
Figura 3: Despolimerização do Polimetilmetacrilato	25
Figura 4: Comparativa de materiais transparentes (Vidro e Polimetilmetacrilato)	27
Figura 5: Estrutura Atômica Monoclínica do WO_3	30
Figura 6: Espectro Típico de Absorbância de um Filme Fotocromático de Óxido de Tungstênio com Nanopartículas, antes (a – estado incolor) e após (b – estado colorido) Ser Irradiado com Luz Ultravioleta	33
Figura 7: Representação dos íons H^+ , Na^+ e Li^+ dopados em WO_3 cúbico	33
Figura 8: Esquema da obtenção do Filme de Polimetilmetacrilato	36
Figura 9: Proporções de Polimetilmetacrilato e óxido de tungstênio	37
Figura 10: Esquema da obtenção dos filmes de Polimetilmetacrilato dopados com 10%, 20%, 30% e 40% de WO_3	38
Figura 11: Amostras Obtidas neste estudo de PMMA Puro e PMMA dopado com WO_3	39
Figura 12: Polimetilmetacrilato com grãos de tamanhos diferentes	41
Figura 13: Amostra final com grãos de tamanhos diferentes	42
Figura 14: Polimetilmetacrilato com grãos de tamanhos semelhantes.....	42
Figura 15: Amostra final com grãos de tamanhos semelhantes e temperatura inicial do processo ajustada	43
Figura 16: Produção de Raios-X à nível Atômico.....	46
Figura 17: Parâmetros da Difração de Raios X utilizada durante a Análise das Amostras de PMMA Puro e Dopados.....	46
Figura 18: Tipos de Luminescência.....	52
Figura 19: Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura do Polimetilmetacrilato Puro (PMMA Puro) e dopado com 10% e 20% de WO_3 (PMMA10, PMMA20)	55
Figura 20: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do Polimetilmetacrilato dopado com 30 e 40% de WO_3 (PMMA30 e PMMA40)	56
Figura 21: Espectroscopia de Energia Dispersiva do PMMA com 40% de WO_3	57
Figura 22: Difratoograma do WO_3 puro na forma de pó obtido experimentalmente	58

Figura 23: Difractogramas dos Filmes de Polimetilmetacrilato Puro (PMMA Puro), Polimetilmetacrilato dopado com 10% de Óxido de Tungstênio (PMMA 10) e Polimetilmetacrilato dopado com 40% de Óxido de Tungstênio (PMMA 40)	59
Figura 24: Termograma da amostra de PMMA Puro.....	61
Figura 25: Termograma da amostra de PMMA 10 (10% de WO ₃)	61
Figura 26: Termograma da amostra de PMMA 40 (40% de WO ₃)	62
Figura 27: Termograma do WO ₃ em forma de pó	62
Figura 28: Espectros de Absorção Óptica.....	64
Figura 29: Espectros das Energias de <i>Band-Gap</i>	66
Figura 30: Espectro de Excitação de Luminescência.....	69
Figura 31: Espectro de Emissão de Luminescência.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características Específicas do Polimetilmetacrilato	28
Tabela 2: Elementos Identificados na Espectroscopia de Energia Dispersiva	57
Tabela 3: Temperaturas de Degradação da Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	63
Tabela 4: Energias de <i>Band-Gap</i> das Amostras	67
Tabela 5: Valores dos Espectros de Excitação e Emissão de Luminescência.....	70

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	POLÍMEROS	17
2.2	Polimetilmetacrilato (PMMA)	23
2.3	Óxido de Tungstênio.....	29
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1	Materiais e Método	35
3.2	Preparo e Obtenção dos Filmes de Polimetilmetacrilato	35
3.3	Preparo e Obtenção dos Filmes de PMMA dopados com WO ₃	37
3.4	Filmes Obtidos.....	39
4.	Adversidades do Procedimento Experimental	40
5.	CARACTERIZAÇÕES	44
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	44
5.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	45
5.3	Termogravimetria (TG)	47
5.4	Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Energia de <i>Band-Gap</i> (<i>E_g</i>)	48
5.5	Espectrofluorimetria.....	51
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	54
6.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	58
6.3	Termogravimetria (TG)	60
6.4	Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Energia de <i>Band-Gap</i> (<i>E_g</i>)	64
6.5	Espectrofluorimetria.....	68
7.	CONCLUSÕES.....	72

1. INTRODUÇÃO

O avanço de novas tecnologias e o aumento da eficiência de tecnologias já existentes dependem, em especial, da pesquisa das Universidades de todo o mundo. A principal questão sobre alta eficiência está diretamente ligada à estrutura e às propriedades dos materiais envolvendo essas tecnologias. Por isso, é extremamente importante o financiamento dessas pesquisas.

Alguns polímeros muito utilizados em novas tecnologias foram produzidos em escala industrial, muito antes de suas características químicas ou físicas serem essencialmente estudadas. Comumente, os materiais poliméricos eram denominados de “anômalos”, já que apresentavam propriedades muito diferentes das exibidas pelos compostos de baixo peso molecular. Com o passar do tempo, as propriedades que antes eram consideradas como “anômalas”, foram mais tarde vistas como normais para tais materiais. (BILLMEYER, 1984).

Conforme Canevarolo (2006), até o final da Primeira Guerra Mundial, todas as descobertas na área de polímeros foram por acaso. Somente em meados de 1920, o cientista Hermann Staudinger (1881-1965) propôs a teoria de macromolécula.

Billmeyer (1984) completa ao salientar que, quando os métodos experimentais se tornaram disponíveis, os pesos moleculares para substâncias como a borracha, o amido e o nitrato de celulose puderam ser determinados, constatando que variavam entre 10.000 a 40.000 g/mol e o conceito de macromolécula começou a ser difundido.

Dessa maneira, existem dois tipos de polímeros, os naturais e os sintéticos. A borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda são polímeros naturais, isto é, derivados de plantas e animais. Outros exemplos de polímeros naturais são as proteínas, as enzimas e o amido. Com a modernização das ferramentas científicas houve a possibilidade da determinação das estruturas desses grupos assim como também o desenvolvimento de inúmeros polímeros que são sintetizados a partir de moléculas orgânicas pequenas (CALLISTER, 2016).

Callister (2016) ressalta que o campo de materiais foi revolucionado a partir dos polímeros sintéticos, por, na maior parte das vezes, apresentarem baixo custo de produção em relação a outros materiais. Destaca-se a aplicabilidade de materiais poliméricos, serem substitutos de peças de metais e cerâmicas, mantendo as propriedades satisfatórias e com sua produção a custos mais baixos.

Segundo Mano (2004), os primeiros polímeros sintéticos feitos de polimetilmetacrilato (PMMA) comercializados sob forma de artefatos, foram fabricados na década de 1930. Valle (2006) ressalta que o polimetilmetacrilato, também chamado de acrílico, é um dos materiais mais modernos do mercado, apresentando brilho, transparência, durabilidade e leveza. É um material amplamente utilizado em inúmeros segmentos da indústria como em *displays*, expositores, urnas, placas, painéis luminosos, etc. Ismail *et al.* (2012) acrescentam que é um material que pode ser fabricado a baixas temperaturas e baixo custo.

Sendo assim, as principais características de aplicação para os materiais acrílicos são a excelência em transmissão da luz e resistência às intempéries, sendo também muito utilizados na fabricação de lentes oftálmicas e para equipamentos ópticos, além de janelas transparentes para aeronaves e boxes de banheiros (CALLISTER, 2016).

Ademais, Huang *et al.* (2015) evidenciam que têm sido feito esforços consideráveis para o desenvolvimento de tecnologias limpas e renováveis relacionadas à energia, como fotocatalise, supercapacitores, baterias de íons de lítio, células solares, *displays* eletrônicos. A eficiência de todas essas tecnologias depende de uma variedade de fatores, porém o seu alto desempenho de maneira geral, depende principalmente da estrutura e das propriedades dos materiais utilizados.

Somando-se a isso, Granqvist (2000) enfatiza que nas últimas décadas, muitos óxidos de metais de transição têm sido explorados em muitos campos da ciência da informação e da computação em novas tecnologias. São eles: dispositivos nano e microeletrônicos, dispositivos optoeletrônicos, luminescentes, eletrocromicos e fotocromicos, sensores e *displays*. Kerry *et al.* (2006) também destacam o uso desses óxidos em embalagens inteligentes para produtos alimentares e farmacêuticos.

Dentre todos os metais de transição, o Óxido de Tungstênio ($WO_{x \leq 3}$) é de longe o material mais estudado por causa da sua variedade em aplicações. O óxido de tungstênio exhibe transformações estruturais e fases subestequiométricas que atraem a atenção para diversos tipos de pesquisas (GRAQVIST, 1995); (GRAQVIST, 2000).

Essa atenção, de acordo com Huang *et al.* (2015), é devido à sua considerável abundância terrestre, sua composição altamente harmoniosa, alta estabilidade química a um determinado pH e excelente condutividade elétrica. Grandes avanços foram feitos na otimização da absorção óptica, separação de carga, capacidade redox

e condutividade elétrica do $WO_{x\leq 3}$. Esses avanços são devido ao controle da composição, estrutura cristalina, morfologia e construção de estruturas compostas com outros materiais.

Além disso, defeitos intrínsecos ou extrínsecos podem modificar o comportamento dos óxidos, especificamente das propriedades elétricas e ópticas (ZHU *et al*, 2017).

He e Yao (2007) citam que o óxido de tungstênio tem sido extensamente estudado devido às suas propriedades relacionadas a fotoluminescência, fotocromismo, eletrocromismo, detecção de gás, fotocatálise e assim por diante. O $WO_{x\leq 3}$ é um semicondutor com amplo *gap*. Com fotoirradiação acima do *band-gap*, pares de elétron-buracos são produzidos e dependendo do comportamento dos novos elétrons e buracos fotogerados, a absorção óptica do óxido de tungstênio pode ser alterada, possibilitando uma mudança de cor no material.

Diante de tais evidências sobre o óxido de tungstênio e suas propriedades únicas que podem ser modificadas de acordo com determinados estímulos, composição, estrutura, ou processos de fabricação, somados ao fato de o PMMA ser um material muito mais leve, com um custo de produção baixo e com maior resistência ao impacto (ZANGIACOMI, 2009) que vidros comuns, verificou-se a oportunidade de estudar a inserção do óxido de tungstênio utilizando a matriz polimérica em questão como substrato.

Portanto, a pesquisa teve como objetivo principal estudar e caracterizar as propriedades estruturais e ópticas do óxido de tungstênio utilizando como substrato a matriz polimérica de Polimetilmetacrilato (PMMA) através do método de deposição *casting*. Os parâmetros utilizados para produzir e obter repetibilidade das amostras foram: obter amostras de mesma espessura, com alta transparência, homogêneas, sem bolhas e sem trincas.

Como forma de analisar as amostras geradas, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Espectrofluorimetria (Luminescência).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

De acordo com Mano (2004), em 1928, foi definitivamente reconhecido que os polímeros eram substâncias de elevado massa molar. Billmeyer (1984) e Mano (2004) ressaltam que polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações inter (ligações secundárias) e intramoleculares (ligações primárias covalentes), constituída por pequenas unidades químicas, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas “meros” (Poli = várias; meros = unidades químicas repetidas).

Todos os polímeros são macromoléculas, mas nem todas as macromoléculas são polímeros. Os polímeros industrializados (sintetizados), geralmente, apresentam massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 . Já os de origem natural podem atingir 10^8 ou mais. Por fim, os polímeros de baixa massa molar apresentam valores da ordem de 10^3 (MANO, 2004).

Callister (2016) enfatiza que os polímeros são compostos orgânicos que têm sua química baseada no carbono e no hidrogênio (hidrocarbonetos), dentre outros elementos não-metálicos como O, N e Si.

Alguns dos exemplos mais comuns de materiais poliméricos são citados por Callister (2016), sendo eles, o polietileno (PE), o náilon, o cloreto de polivinila (PVC), o policarbonato (PC), o poliestireno (PS) e a borracha silicone. Muitos dos polímeros são extremamente dúcteis e flexíveis (plásticos), e, portanto, facilmente conformados em formas complexas. Geralmente, os polímeros são relativamente inertes, isto é, não reagem em um grande número de ambientes.

Callister (2016) ainda ressalta que uma das maiores desvantagens dos polímeros é que estes materiais tendem a amolecer e/ou decompor-se em temperaturas relativamente baixas, o que acaba por limitar seu uso e até mesmo o tipo de processo de fabricação envolvido. Além disso, os polímeros têm baixa condutividade elétrica e não são magnéticos.

Diante do exposto, Chiaverini (1986) e Mano (2004) destacam que a reação química que conduz a formação de polímeros é a polimerização. Mano (2004) acrescenta a classificação dos polímeros quanto ao número de meros envolvidos na formação da cadeia macromolecular. Quando o polímero tem apenas um tipo de mero,

usa-se a expressão “homopolímero”. Quando há mais de um tipo de mero na composição, o polímero é designado como “copolímero”.

Outros fatores importantes sobre polímeros são as temperaturas de transição térmicas.

Uma das temperaturas de transição é a Temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g ocorre em materiais amorfos (ou vítreos) e semicristalinos. Trata-se da temperatura de transição do material em seu estado vítreo (rígido, duro) para um estado borrachoso, no qual há mobilidade, ou seja, movimento das cadeias moleculares (CANEVAROLO, 2006).

Canevarolo (2006) acrescenta que algumas propriedades mudam com T_g , sendo elas: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc. Somando-se a isso, Sperling (2006) enfatiza que polímeros vítreos são rígidos e frequentemente frágeis.

Outra temperatura de transição térmica é a Temperatura de fusão cristalina (T_m). A T_m é o valor médio da faixa de temperatura no qual desaparecem as regiões cristalinas durante o aquecimento, uma vez que ocorre a fusão dos cristalitos. No ponto da T_m , há energia suficiente para “vencer” as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias com fase cristalina, mudando o estado borrachoso para o estado viscoso, ou seja, para o estado fundido (CANEVAROLO, 2006).

Callister (2016) reforça ao constatar que durante a fusão ocorrerá um rearranjo molecular, passando de um estado molecular ordenado para um estado desordenado. A T_m de um polímero ocorre em uma faixa de temperatura e também dependerá do peso molecular. Quando o comprimento da cadeia aumenta, a T_m também aumenta.

Muitas das propriedades dos materiais poliméricos são afetadas pelo comprimento das cadeias. A T_m aumenta com o aumento da massa molar (MM) para até 100.000 g/mol. Aqueles na ordem de $MM = 1.000$ g/mol são sólidos pastosos e resinas macias. À temperatura ambiente, os polímeros com cadeias menores (da ordem de $MM = 100$ g/mol), são geralmente líquidos. Em síntese, evidencia-se também que o mesmo material polimérico pode apresentar inúmeras propriedades diferentes quando utilizado variados pesos moleculares (CALLISTER, 2016).

Adicionalmente, Chiaverini (1986) frisa que a resistência ao escoamento aumenta à medida que o comprimento da cadeia molecular aumenta, ou seja, o polímero resistirá mais a tendência de tornar-se plástico.

Chiaverini (1986) também observa que além da massa molecular e do grau de polimerização, outro fator que determina o comportamento dos polímeros é a “cristalinidade”. A cristalinidade de um polímero corresponde a medida da regularidade da estrutura molecular e determina, em parte, a natureza e o comportamento plástico. Um exemplo disto é que quanto mais próximas e paralelas as cadeias, mais resistente é o material polimérico.

Com isso, Callister (2016) descreve a cristalinidade nos polímeros como a compactação de cadeias moleculares em um arranjo ordenado e mais complexo. O grau de cristalinidade pode variar de completamente amorfo para até 95% cristalino, sendo que a massa específica de um polímero cristalino será maior que a de um polímero amorfo do mesmo material e com o mesmo peso molecular, já que as cadeias estarão mais compactadas na estrutura cristalina.

Lawrence e Van Vlack (2000) expõe que a cristalização é rara em polímeros pois, apenas as forças de Van der Waals de baixa intensidade é que atuam no sentido de alinhar as moléculas e, além disso, um número muito grande de átomos tem que estar posicionados corretamente.

Somando-se a isso, Mano (2004), Canevarolo (2006) e Callister (2016) ressaltam que também existe a classificação dos polímeros quanto ao tipo de cadeia polimérica, sendo elas:

- **Cadeias Lineares:** a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal;
- **Cadeias Ramificadas:** da cadeia principal partem ramificações que podem ser do mesmo mero da cadeia principal ou outro mero diferente;
- **Cadeias com Ligações Cruzadas:** as cadeias estão ligadas entre si através de segmentos cruzados (emaranhados) de cadeia.

Callister (2016) ainda inclui uma quarta classificação de cadeias em polímeros, a **Cadeia em Rede**, na qual as cadeias formam redes tridimensionais.

Finalmente, também existem outras maneiras de classificação dos polímeros. Mano (2004) e Canevarolo (2006) destacam algumas delas: classificação quanto ao método de preparação do polímero; classificação quanto ao comportamento mecânico do polímero; classificação quanto a fusibilidade e/ou solubilidade do polímero; e classificação quanto ao tipo de estrutura química da cadeia polimérica.

Quanto ao método de preparação ou polimerização, é muito comum e usual, a classificação em Polímeros de Adição e Polímeros de Condensação (MANO, 2004), (CANEVAROLO, 2006) e (CALLISTER, 2016).

- **Polímeros de Adição (ou por Reação em Cadeia ou Poliadição):** é um processo pelo qual as unidades monoméricas são ligadas, uma de cada vez, na forma de uma cadeia, para compor uma macromolécula linear. Durante a sua formação (reação dos monômeros), não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular, isto é, o produto molecular final é um múltiplo exato do monômero reagente original.

- **Polímeros de Condensação (ou Reação em Etapas):** consiste na formação de polímeros por reações químicas intermoleculares que ocorrem em etapas, e podem envolver mais de uma espécie de monômero. Existe geralmente, um subproduto com baixo peso molecular, que é eliminado ou condensado.

Para Canevarolo (2006), a disposição das cadeias poliméricas são arranjos moleculares fixados por ligações intramoleculares, ou seja, primárias e fortes. Deste modo, para que haja mudança na disposição, é necessário romper ligações primárias, o que envolve a degradação do polímero. Essa distribuição de cadeias é definida através da polimerização, não podendo ser alterada posteriormente a este processo.

Em relação à classificação quanto ao comportamento mecânico do polímero, esses materiais macromoleculares podem ser divididos em três grandes grupos: Borrachas, Fibras e Plásticos. Assim, segundo Mano (2004), Canevarolo (2006) e Callister (2016), têm-se as seguintes características desses materiais:

- **Borrachas (ou Elastômeros):** são materiais macromoleculares que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente, e então, retornam elasticamente, à sua forma original. Isso acontece devido as ligações cruzadas no polímero, auxiliando na não-deformação do material. Em um estado isento de deformação, um elastômero será amorfo e composto por ligações cruzadas que estão torcidas, dobradas e até espiraladas. Ao aplicar uma força de Tração, ocorre o desenrolamento e o alinhamento parcial das cadeias na direção da força aplicada. Com a liberação da força, as cadeias voltam ao seu estado original. Entre os exemplos mais comuns estão a Borracha Natural (Poliisopreno natural), os Copolímeros Estireno-butadieno e Acrilonitrila-butadieno, o Neoprene (Cloropreno) e o Silicone (Polissiloxano). Estes matérias são

utilizados para as mais diversas aplicações, como pneus, solados, mangueiras, brinquedos, vedações, fios e cabos, gaxetas, correias, equipamento de isolamento, tubos, etc.

- **Plásticos:** é um material macromolecular que, embora sólido no estado final, em algum estágio do seu processamento pode tornar-se fluido e moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Alguns plásticos são muito rígidos e frágeis, outros são flexíveis, exibindo tanto deformação elástica como plástica. Os polímeros desta classificação podem apresentar qualquer grau de cristalinidade e todos os tipos de estruturas e configurações moleculares. Todavia, para os materiais de cadeias lineares e ramificadas serem considerados plásticos, eles devem ser utilizados abaixo de sua Temperatura de Transição Vítrea (T_g), se forem amorfos, ou abaixo de sua Temperatura de Fusão, se forem semicristalinos, ou então devem ter ligações cruzadas suficientes para que a sua forma seja mantida. Para aplicações em que a transparência é essencial, o Poliestireno e o Polimetilmetacrilato (PMMA) são especialmente adequados. Entretanto, é essencial que o material seja amorfo, ou se for semicristalino, que os cristalitos sejam muito pequenos. Outros exemplos de polímeros plásticos são: Fluorocarbonos, Poliamidas, Policarbonatos, Polietilenos, Poliésteres (PET), Vinis, Epóxis, etc.

- **Fibras:** são capazes de ser estiradas na forma de longos filamentos, com uma elevada razão entre comprimento e diâmetro (100:1). As fibras podem ser submetidas muitas deformações mecânicas, como estiramento, torções, cisalhamento e abrasão. Consequentemente, elas têm que ter um alto limite de resistência à tração e esse limite aumenta com o aumento do grau da cristalinidade. É muito utilizada na indústria têxtil. Também possui alta resistência a variações de temperatura (-50 a 150°C), sem alteração das suas propriedades mecânicas.

De acordo com Mano (2004), os polímeros também podem ser agrupados segundo a classificação quanto a fusibilidade e/ou solubilidade:

- **Termoplásticos:** fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Também podem ser dissolvidos em solventes adequados. Polímeros lineares e ramificados pertencem a esse grupo de classificação.

- **Termorrígidos:** quando aquecidos ou quando é usada outras formas de tratamento, assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas (ou em rede), tornando-se infusíveis (não ocorre fusão). Podem ainda ter subclassificações em 2 grupos. Os termorrígidos químicos que são totalmente insolúveis em quaisquer solventes e os termorrígidos físicos que podem ser solúveis em alguns solventes específicos, muito polares que são capazes de impedir a formação das ligações hidrogênicas entre as cadeias.

Por último, quanto à estrutura química, Canevarolo (2006) inclui dois subgrupos: os polímeros de cadeia carbônica e os de cadeia heterogênea.

- **Cadeia Heterogênea:** Poliéteres, Poliésteres, Policarbonatos, Poliamidas, Poliuretanos, Aminoplásticos, Derivados da Celulose, e Siliconas.

- **Cadeia Carbônica:** Poliolefinas, Polivinil Ésteres, Poli(fenol-formaldeído), Polímeros de Dienos, Polímeros de Estirênicos, Polímeros Clorados, Polímeros Fluorados, e os Polímeros Acrílicos.

Neste momento, é onde se destaca o estudo aqui enfatizado: Polímeros Acrílicos. Segundo Canevarolo (2006), o material de cadeia carbônica que mais se evidencia nesta classificação, devido à sua alta transparência, é o polimetilmetacrilato, conhecido também pela sigla PMMA, ou simplesmente acrílico.

Como o objetivo neste estudo é estudar o material PMMA, bem como o WO_3 incorporado em sua estrutura, a partir deste ponto, este trabalho dará ênfase nas características específicas destes dois materiais.

Por fim, a Figura 1 apresenta a classificação geral dos polímeros enfatizados neste estudo.

Figura 1: Classificações Gerais dos Polímeros

CLASSIFICAÇÕES GERAIS DOS POLÍMEROS	
Critério	Classe do Polímero
Origem do polímero	• Natural • Sintético
Número de tipos de meros envolvidos na formação da cadeia	• Homopolímero • Copolímero
Método de preparação do polímero	• Polímero de adição • Polímero de condensação
Tipo da cadeia polimérica	• Linear • Ramificada • Ligações Cruzadas • Em Rede
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	• Termoplástico • Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	• Borracha • Plástico • Fibra
Estrutura química	• Cadeia Heterogênea • Cadeia Carbônica

Fonte: Adaptado de MANO (2004)

2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Canevarolo (2006) classifica o Polimetilmetacrilato como um **homopolímero sintético termoplástico** especial. Isso significa que seu custo é levemente superior aos termoplásticos convencionais, entretanto, possui características um pouco melhores. No caso especificamente do PMMA, a necessidade é possuir alta transparência.

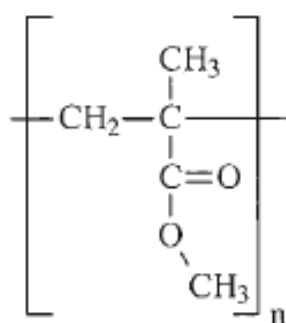
De acordo com Mano (2004) e Canevarolo (2006), o PMMA tem fórmula molecular igual a $(C_5O_2H_8)_n$ e estrutura de $-[H_2C - C(CH_3)COOCH_3]_n$. Outro fato sobre o PMMA é que a polimerização se dá através da **polimerização de Adição**, na qual não há perda de massa. Além disso, para Odian (2004) o PMMA é completamente **amorfo**, mas apresenta resistência elevada.

Segundo Canevarolo (2006) e Valle *et al.* (2006), a reação de adição que envolve os compostos acrílicos é baseada na estrutura do ácido acrílico e seus homólogos e derivados, sendo que os principais compostos comerciais são obtidos a partir do ácido acrílico, acrilato de metila e metacrilato de metila.

A polimerização do PMMA, conforme Valle *et al.* (2006), é realizada a partir do monômero **metacrilato de metila (MMA)** via polimerização por adição na presença de peróxido orgânico (peróxido de benzoíla), no qual o processo é conduzido a 40°C.

Por consequência, a repetição de n monômeros leva a formação de cadeias com n unidades de repetição, ressaltada na Figura 2.

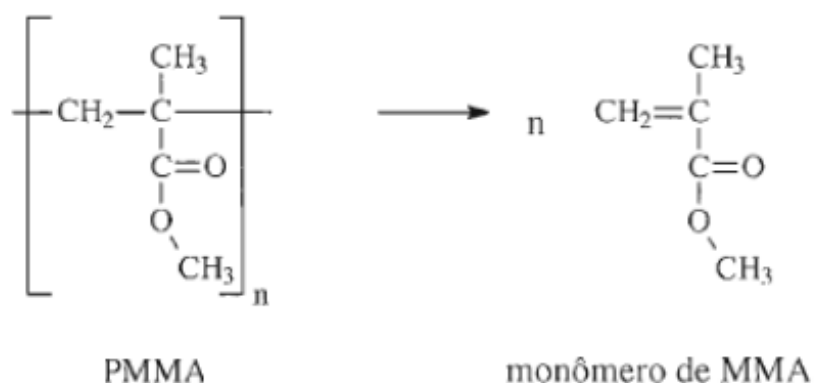
Figura 2: Estrutura do Polimetilmetacrilato



Fonte: CANEVAROLO (2006)

Valle *et al* (2006) também enfatizam que os PMMA's de menores massas moleculares são adequados para projetos de peças complexas e existem três tipos produzidos pela indústria: chapas acrílicas (produzida por extrusão ou fundição para fins de design), resina acrílica (contendo aditivos e pigmentos para aplicações específicas) e soluções acrílicas (para tintas, colas, adesivos).

Outro ponto importante sobre o PMMA é que este material pode sofrer degradação. A degradação é o conjunto de reações que envolvem o rompimento de ligações químicas primárias da cadeia principal e a formação de outras, com uma mudança na estrutura química e redução da massa molar. Como a degradação é uma alteração química, ocorre associado a ela, uma mudança nas propriedades físico-químicas. Um dos tipos de degradação (ou reutilização) que os polímeros podem sofrer é a despolimerização, que é de fato, o caminho inverso da polimerização, isto é, a partir do polímero é recuperado o monômero. Poucos são os polímeros que agem dessa forma. Sendo assim, este tipo de degradação se aplica quase que unicamente para o PMMA. Quando é aquecido a altas temperaturas, o PMMA “despolimeriza” e produz o monômero de MMA (CANEVAROLO, 2006). A despolimerização ocorre a partir de 180 °C (MANO, 2004). A Figura 3 representa a despolimerização do PMMA.

Figura 3: Despolimerização do Polimetilmetacrilato

Fonte: CANEVAROLO (2006)

Valle *et al.* (2006) salientam que o PMMA pode ser fundido várias vezes. À temperatura ambiente, pode ser maleável, rígido ou até mesmo frágil. Sua durabilidade é de cerca de 10 anos sob ação do sol, chuvas, tempestades e todo tipo de intempérie sem sofrer deterioração ou amarelamento. O PMMA tem certa quantidade de tensão interna após sua fabricação e embora não seja essencial, a realização da têmpera é recomendada.

Para Granado (2010), a viscosidade do PMMA é relativamente maior que a maioria dos polímeros (no mesmo intervalo de temperatura). Desta forma, o material deve ser injetado mais lentamente, sob maior pressão. Além da alta transmissão óptica, o polimetilmetacrilato apresenta baixo índice de refração.

A queima do acrílico é similar à madeira dura, entretanto, não emite fumaça. O PMMA é muito utilizado no setor alimentício, em embalagens, pois apresenta superfície lisa e substâncias como gorduras, conservas e temperos não aderem ao material, portanto, sua limpeza se torna fácil. No entanto, não se recomenda a utilização de abrasivos e produtos de limpeza que contenha álcool, gasolina e solventes para tintas, pois podem riscar o PMMA e, consequentemente, ocasionar perda de seu brilho (VALLE *et al.*, 2006).

Em relação às propriedades ópticas, segundo Smagin *et al.* (2018), o PMMA absorve radiação eletromagnética no comprimento de onda de $\lambda < 300$ nm. Na região espectral visível, a transmitância dos filmes de polimetilmetacrilato se compara à transmissão de vidros inorgânicos. Para amostras de espessura de 5 mm, a transmitância desse material é de 92-93%.

A banda correspondente no espectro de excitação luminescente está entre 300 a 380 nm. A banda de emissão de luminescência do PMMA está na faixa de 400 a

480 nm. O aparecimento dessas bandas é definido pela decomposição do peróxido de benzoíla usado como agente iniciador na polimerização do MMA (SMAGIN *et al.*, 2018).

Outro ponto que define a transparência de um material é o valor ABBE. Esse valor consiste em definir a qualidade óptica de um material transparente ou uma lente oftálmica. Valores acima de 40 são desejados. O princípio parte do pressuposto de que toda a luz que atravessa uma superfície sofre uma dispersão. Dependendo da quantidade de dispersão, o material pode ser classificado com maior ou menor qualidade óptica. O número ABBE (dado pelo físico alemão Ernst Abbe) é o índice que mede esse nível de dispersão. Quanto maior o número ABBE, menor a dispersão da luz ao atravessar o material (ZANGIACOMI, 2009) (BICAS, ALVES, 2018-2019). O valor ABBE para o polimetilmetacrilato é maior que o de vidros comuns, $ABBE_{PMMA} = 57,2$ (U.S PRECISION LENS, 1983), ou seja, o nível de dispersão da luz é menor no PMMA do que em vidros.

De acordo com Zangiacomi (2009), se comparado a outros materiais como o Poliestireno e o Policarbonato (materiais muito utilizados por suas características ópticas), o PMMA ainda é o material que apresenta maior valor ABBE ($ABBE_{Poliestireno} = 30,8$ e $ABBE_{Policarbonato} = 34,0$).

Somando-se a isso, segundo Zolotarev (2006), filmes de polimetilmetacrilato depositados em substratos sólidos são utilizados em diversas áreas da ciência e tecnologia, incluindo a indústria mecânica óptica.

Para Radko *et al.* (2010) e Tanaka *et al.* (2010), como o PMMA é um material opticamente transparente, ele é amplamente utilizado em estruturas nanofotônicas e plasmônicas.

Além disso, Valle *et al.* (2006) apontam algumas das vantagens do PMMA em relação ao Vidro. A Figura 4 apresenta essas propriedades.

Figura 4: Comparativa de materiais transparentes (Vidro e Polimetilmetacrilato)

PROPRIEDADES		Polimetilmetacrilato	Vidro Comum
Ópticas	Transparência	E	MB
	Cor e Brilho da borda	E	B
	Distorção de imagem	E	MB
Térmicas	Oscilação Térmica	MB	R
	Combustão (comportamento)	R	MB
	Resistência Química Ambiental	MB	E
Química	Limpeza e Manutenção	B	E
Segurança	Fumos tóxicos na Combustão	MB	E
	Resistência à Tração	B	MB
Flexibilidade	Resistência à Flexão	MB	M
	Resistência ao Impacto	B	M
	Resistência a Riscos	B	E
	Rigidez	MB	E
Várias	Possibilidade de Cores	E	R
	Reciclabilidade	E	E
	Resistência às Intempéries	E	E

Legenda: E (Excelente); MB (Muito Bom); B (Bom); R (Regular); M (Mau)

Fonte: Adaptado de VALLE *et al.* (2006)

Não obstante, outras características específicas do PMMA são agrupadas na Tabela 1 para simplificar a compreensão das propriedades deste material.

Tabela 1: Características Específicas do Polimetilmetacrilato

CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DO PMMA		
Característica	Valor	Observação
Peso Molecular Médio	~ de 90.000 a 1.000.000 g/mol	O utilizado no experimento tem peso molecular = 120.000 g/mol
Módulo de Elasticidade	2,24-3,24 GPa	
Coeficiente de Poisson	0,37-0,44	
Limite de Escoamento	53,8-73,1 MPa	Para polímeros, a Resistência é tomada como o limite de escoamento
Limite de Resistência à Tração	48,3-72,4 MPa	
Alongamento percentual na fratura	2,0-5,5 %	
Coeficiente de Expansão Térmica	90-162 (10 ⁻⁶) (°C) ⁻¹	
Condutividade Térmica	0,17-0,25 W/m·K	
Condutividade Elétrica	< 10 ⁻¹² (Ω · m) ⁻¹	
Calor Específico	1460 J/Kg·K	
Resistividade Elétrica	>10 ¹² Ω · m	
Índice de Refração Médio	1,49	

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2016), MANO (2004), CANEVAROLO (2006), SPERLING (2006)

Marton (1980) acrescenta que o polimetilmetacrilato apresenta massa específica de 1,191 g/cm³.

Para Marques *et al.* (2017), apesar de possuir T_g relativamente baixa, o PMMA é o material mais utilizado para produzir fibras ópticas de materiais poliméricos.

Finalmente, fica evidenciado neste capítulo que o Polimetilmetacrilato apresenta características singulares, como ser um material ecológico devido a sua possibilidade de despolimerização, apresentar valor ABBE melhor que vidros comuns e outros polímeros similares, apresentar fácil manuseio para ser utilizado como substrato, dentre tantas outras propriedades citadas. Além disso, ainda é um material mais barato, mais leve e com maior resistência ao impacto que o vidro. Portanto, o PMMA foi escolhido para ser utilizado como substrato para o Óxido de Tungstênio.

2.3 Óxido de Tungstênio

Muitos Óxidos de Metais de Transição têm sido estudados nos últimos anos. Granqvist (2000 e 1995) destaca o Óxido de Tungstênio (ou $\text{WO}_{x \leq 3}$) como sendo um dos materiais mais estudado.

Conforme Lassner e Schubert (1999), o óxido de tungstênio é quase exclusivamente produzido pela alcalinização do Paratungstato de Amônia $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ sob condições de oxidação. O equipamento usual consiste em fornos rotativos operando entre 500 e 700°C. As partículas de óxido de tungstênio são pseudomorfos ao Paratungstato de Amônia, isto é, a forma e o tamanho das partículas são os mesmos dos cristais de Paratungstato de Amônia. Seu tamanho de grão e estrutura de *clusters* dependem das condições de aquecimento, temperatura e tempo. Temperaturas mais altas e baixas taxas de aquecimento resultam em grãos mais grossos. Temperaturas acima de 700°C são formados cristais mais grossos. Os autores também enfatizam que o WO_3 também é usado como pigmento amarelo.

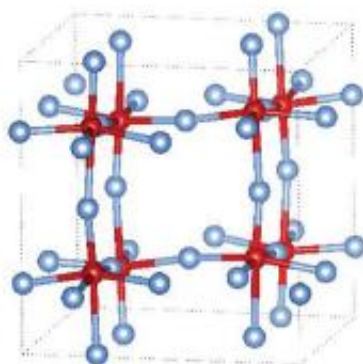
O óxido de tungstênio apresenta uma estrutura cristalina muito semelhante à da perovskita (estrutura do ReO_3) e foi descoberta por Bräkken (1931). Essa estrutura pode ser vista como uma estrutura infinita de WO_6 octaedros de compartilhamento, cada um com um íon de Tungstênio central cercado por 6 íons de oxigênio quase que equidistantes (HE; YAO, 2007).

Somando-se a isso, Muller (2006) destaca que os octaedros de WO_6 estão dispostos em várias configurações de compartilhamento, como cantos (vértices), arestas e planos, devido as propriedades polimórficas do óxido de tungstênio. As principais diferenças entre essas estruturas são a mudança na posição dos átomos W dentro do octaedro e variações nos comprimentos das ligações W – O.

Segundo Huang *et al.* (2015), os cristais do WO_3 estequiométrico são constituídos de WO_6 octaedro de compartilhamento de vértice e de aresta e apresentam várias fases cristalinas. Essas fases consistem em monoclinica, triclínica, ortorrômbica, tetragonal, hexagonal e cúbica de acordo com os ângulos de inclinação e direção de rotação do WO_6 octaedro.

A simetria e estrutura podem ser influenciadas por pequenas quantidades de impurezas (LASSNER; SCHUBERT, 1999). A Figura 5 apresenta a estrutura monoclinica do WO_3 .

Figura 5: Estrutura Atômica Monoclínica do WO₃



Fonte: HUANG *et al.* (2015)

A fase mais estável para o WO₃ à temperatura ambiente é a que possui estrutura monoclínica. Quando elevada a temperaturas mais altas, essa fase monoclínica se transforma em uma fase ortorrômbica ou tetragonal. Os dados de raios X mostraram que o WO₃ possui fase ortorrômbica acima de 330°C e tetragonal acima de 740°C (SALJE e VISWANATHAN, 1975).

A estrutura perovskita do WO₃ exibe absorção de aproximadamente 12% do espectro solar ($E_g = 2,5 - 2,8$ eV). Outrossim, o WO₃ é um material de eletrodo superior para dispositivos eletrocromicos e capacitores, sendo muito utilizado para aplicações de janelas inteligentes com armazenamento de energia. Isso se dá devido às boas propriedades de armazenamento/entrega de cargas trazidas da mudança de valência entre W⁶⁺ e W⁵⁺. (HUANG *et al.*, 2015).

Além disso, o WO₃ apresenta baixa eficiência de emissão por excitação de radiações ionizantes (luminescência). Isso se deve ao fato de que o material é um semicondutor de *band-gap* indireto, e ter rápida recombinação de pares elétron-buraco após excitações ópticas (DUJARDIN, 2010). Entretanto, a utilização de óxidos na forma de nanopartículas pode alterar a baixa eficiência da luminescência (LEE, 2006).

Outros fatores estruturais como tamanho do grão, limites de grão, espessura do filme, fase específica e dopantes tem bastante influência no *band-gap*. Para um tamanho de grão reduzido, o *band-gap* geralmente aumenta (HUANG *et al.*, 2015).

Huang *et al.* (2015) também salientam as propriedades subestequiométricas desse material pois sua rede pode suportar um número considerável de vacâncias de oxigênio. Ademais, muitos óxidos com deficiência de oxigênio (WO_{x<3}) como o WO_{2.9},

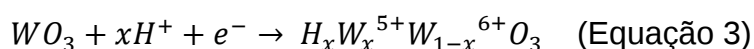
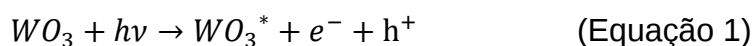
WO_{2.83}, WO_{2.72} e assim por diante possuem absorção de luz na região do Infravermelho Próximo (NIR 780-1100nm).

Os óxidos WO₃ são da cor amarelada e os WO_{x<3} são da cor esverdeada (HUANG *et al.*, 2015).

Esses óxidos podem apresentar propriedades fotocromáticas. Segundo Bamfield (2001), o fotocromismo envolve fenômenos da mudança de cor ou restrição da transmissão de luz em materiais. O fotocromismo responde ao estímulo da radiação eletromagnética e suas aplicações vão desde lentes oftálmicas até sensores e memória para armazenamento óptico.

De acordo com He e Yao (2007) e Huang *et al.* (2015), o fenômeno fotocromico é observado de maneira mais eficiente em filmes finos. Diferentes técnicas de produção dos filmes (*sputtering*, *dip coating*, deposição química, método sol-gel) e tratamentos podem alterar o *band-gap* e a microestrutura, resultando em diferentes desempenhos fotocromicos. O pré tratamento, por exemplo, irá afetar a cristalinidade e quanto mais vacâncias o óxido tiver, maior será o desempenho fotocromático e provavelmente menor será o *band-gap*.

O fotocromismo está intimamente ligado aos pares de elétron-buraco opticamente excitados. Quando o material é irradiado por radiação eletromagnética ($h\nu \geq E_g$), os elétrons (e^-) são excitados para a banda de condução (BC), deixando um buraco na banda de valência (BV). Esses buracos (h^+) podem enfraquecer a ligação H-O das moléculas de água adsorvidas (na superfície ou interior do material) e fazer as moléculas de água se decomponham ($2H^+ + O$). Assim, os radicais de oxigênio se unem e escapam para o meio ambiente ou ocupam lacunas (vacâncias) dentro da amostra. Os prótons de H^+ podem então quebrar ligações entre W e O e se difundir na rede do óxido metálico e os elétrons fotogerados na BC induzem a formação de ácido tungstênico que apresenta coloração azul (HE & YAO, 2007) e (HUANG *et al.*, 2015). Esse esquema é mostrado nas Equações 1, 2 e 3.



Um filme incolor amorfo depositado contém tungstênio principalmente nos estados W^{6+} e W^{4+} . Os estados W^{6+} serão reduzidos para W^{5+} , enquanto que os estados W^{4+} não são afetados (HE & YAO, 2007).

Contudo, a recombinação dos pares elétron-buraco ($e^- + h^+$) da Equação 1 é desfavorável ao desempenho fotocromico, pois há reversibilidade instantânea das equações (HE & YAO, 2007).

He & Yao (2007) completam ao ressaltar que filmes amorfos têm melhor efeito fotocromico do que filmes cristalinos devido a quantidade maior de vacâncias de oxigênio ($WO_{x<3}$). As vacâncias podem aprisionar os radicais de oxigênio (criando armadilhas - *traps*), resultando na supressão da recombinação de pares elétron-buraco, e assim melhorando a eficiência fotocromática. A absorção adicional (NIR 780-1100nm) é atribuída às novas bandas de energia (*traps*) abaixo da BC criada pelas vacâncias de oxigênio. Outrossim, quanto menos vacâncias de oxigênio, menos estados W^{5+} são gerados e os estados W^{6+} podem ser reduzidos diretamente para W^{4+} , não ocorrendo o efeito do fotocromismo.

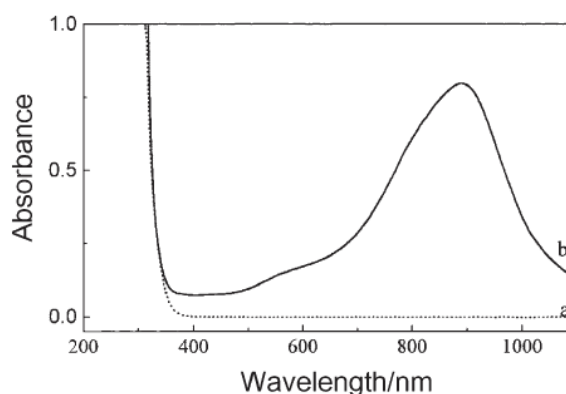
Para Gabrusenoks *et al.* (1984) e He e Yao (2007), o óxido de tungstênio amorfo na forma de filme fotocromático é constituído por uma rede espacial de *clusters* fortemente ligados. Esses *clusters* são construídos a partir de 3 até 8 WO_6 -octaedro.

Outra propriedade que afeta o fotocromismo é o tamanho das partículas. Quanto menor o tamanho da partícula (em escala nano), maior a eficiência fotocromática. São muito utilizados em experimentos, nanopartículas no formato de nanotubos, nanofios, nanobastões, nanofolhas, etc. Quando se é ajustado o tamanho das partículas e a cristalinidade, é evitado então a agregação (aglomerado) das partículas e assim há um espalhamento maior de partículas ao longo da amostra. (HUANG *et al.*, 2015).

Gabrusenoks *et al.* (1982) e Arnoldussen (1981), enfatizam que os vazios observados dentro do filme são resultado do empacotamento aleatório de aglomerados e podem não ser eficientes para o fotocromismo.

A Figura 6 representa o espectro típico de absorbância para um filme de óxido de tungstênio fotocromático.

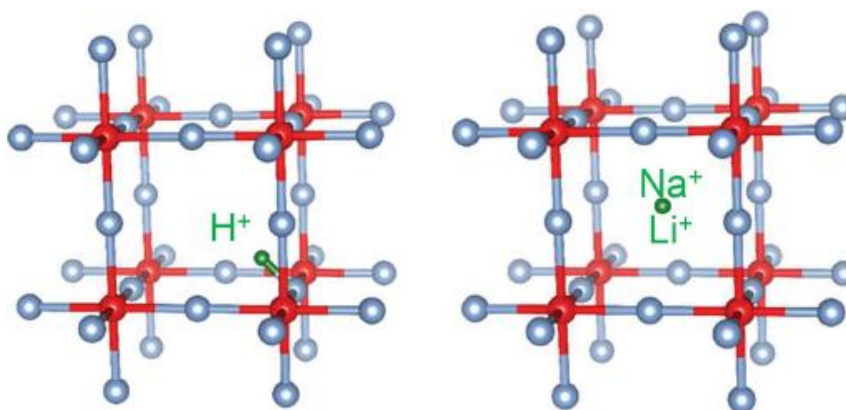
Figura 6: Espectro Típico de Absorvância de um Filme Fotocromático de Óxido de Tungstênio com Nanopartículas, antes (a – estado incolor) e após (b – estado colorido) Ser Irradiado com Luz Ultravioleta



Fonte: HE; YAO (2007)

A intercalação de íons (dopagem com H^+ , Na^+ e Li^+) podem melhorar ainda mais o desempenho fotocromático. Acredita-se que os átomos de Li e Na estejam posicionados no centro das unidades octaédricas da perovskita, enquanto que os átomos de H estejam ligados aos átomos de oxigênio formando grupos hidroxila nos cantos. Essas estruturas são apresentadas na Figura 7.

Figura 7: Representação dos íons H^+ , Na^+ e Li^+ dopados em WO_3 cúbico



Fonte: HUANG *et al.* (2015)

Para Huang *et al.* (2015), o nível de energia s do Li e Na está bem acima do limite da banda de condução do WO_3 . Desta forma, os dopantes contribuem com elétrons e aumentam a densidade de elétrons livres na banda de condução.

Por fim, de acordo com Huang *et al.* (2015), as propriedades ópticas do WO_3 podem ser moduladas, isto é, sua cor pode ser mudada reversivelmente na presença de estímulos externos, como efeitos térmicos, ópticos e elétricos, e atmosferas inertes.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Método

Os materiais utilizados para esta pesquisa foram o Polimetilmetacrilato e Óxido de Tungstênio da Sigma-Aldrich, além da acetona de alta pureza da Dinâmica.

Para Menegalli (1999), na técnica de *casting*, o filme é obtido pela evaporação do solvente de uma solução na etapa final do processo de produção do material.

O método de *Casting* apresenta algumas complexidades em relação ao controle da espessura do material. Dessa maneira, Sobral (2000) aponta que é possível obter um bom controle da espessura da solução filmogênica, mas quando o filme é seco, pode apresentar uma característica inoportuna, que é possibilidade da produção de bolhas na solução.

As concentrações de PMMA e de WO_3 utilizadas neste experimento permitiram a obtenção de filmes com espessura de $0,27 \pm 0,01$ mm.

3.2 Preparo e Obtenção dos Filmes de Polimetilmetacrilato

Para este estudo foi utilizado o PMMA da Sigma-Aldrich cuja densidade é de 1,118 g/mL a 25 °C, massa molar média de 120.000 g/mol, Temperatura de Transição Vítreia é de 105 °C e com índice de refração 1,49. Foram utilizados 3 gramas de PMMA para 50 mL de acetona, uma vez que o Grupo do Laboratório de Vidros e Cerâmicos da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira já havia estudado a possibilidade de sintetizar uma amostra de PMMA puro com 3 gramas do material.

Em vista disso, na primeira etapa, com o auxílio de uma pipeta, 50 mL de acetona de pureza analítica da marca Dinâmica foram adicionados em um Becker de capacidade de 250 mL sob agitação magnética de rotação de 670 rpm, por aproximadamente um intervalo de tempo (Δt) de 10 minutos. A temperatura (T) da solução estava em 50 °C.

Na etapa seguinte, 3 gramas de PMMA foram adicionados gradualmente no Becker. A solução formada (PMMA + acetona) foi mantida sob agitação por mais 10 minutos à 50 °C e rotação magnética do equipamento a 670 rpm até que a última partícula de PMMA se dissolvesse.

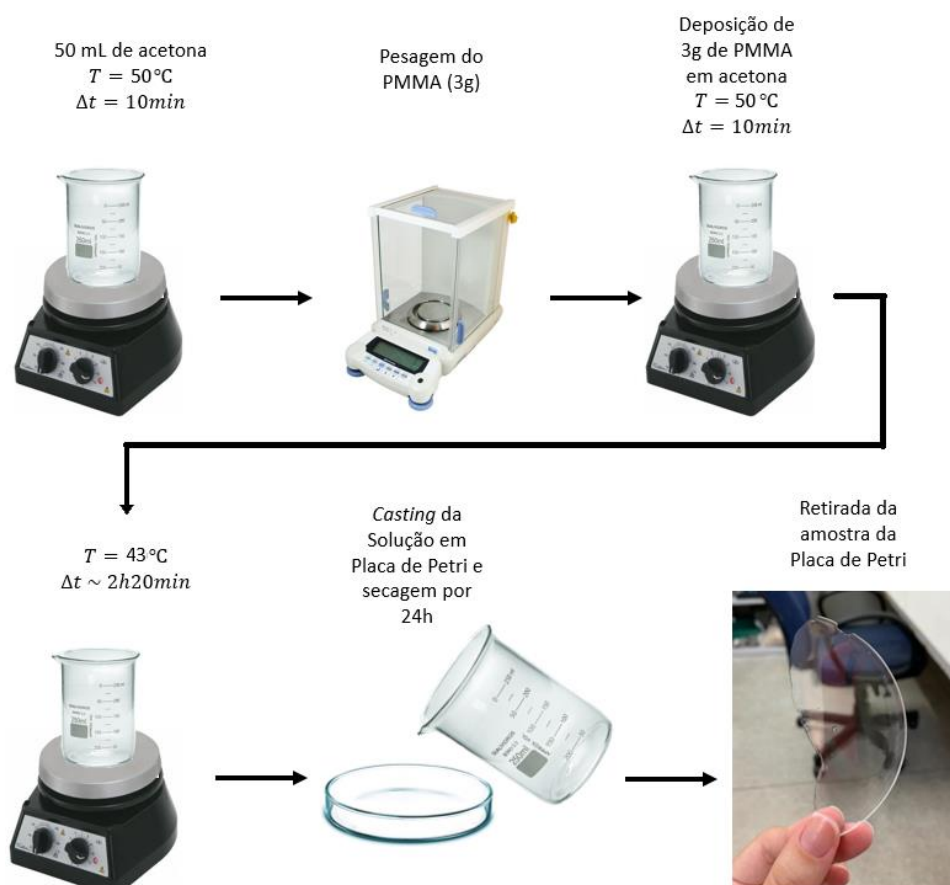
Decorrido os 20 minutos à temperatura de 50 °C, o agitador magnético é reajustado para que a temperatura da solução caia para 43 °C. A solução permanece sob agitação com rotação de 600 rpm por aproximadamente mais 2 horas e 20 minutos.

A temperatura do processo foi medida por um medidor de temperatura a laser. Com este equipamento foi constatado que a temperatura da solução estava realmente entre 43 e 44°C.

Por fim, a solução foi depositada pelo método *Casting* na superfície de uma Placa de Petri de diâmetro de 10 cm. Essa deposição acontece quando, a olho nu, é possível identificar a minimização das bolhas na solução com o propósito de otimizar a qualidade do filme e manter certa padronização das amostras.

A amostra foi mantida na placa de Petri por 24h à temperatura ambiente para secagem da solução. Após esse tempo, foi possível retirá-la da placa. A amostra obtida foi o filme de **PMMAPuro**. A Figura 8 exhibe de maneira simplificada essas etapas.

Figura 8: Esquema da obtenção do Filme de Polimetilmetacrilato



Fonte: Autoria própria

3.3 Preparo e Obtenção dos Filmes de PMMA dopados com WO₃

Os filmes de PMMA dopados com diferentes concentrações de WO₃ também foram obtidos por *Casting*. Foram utilizadas concentrações de 10%, 20%, 30% e 40% (em g/mol), chamadas de **PMMA10**, **PMMA20**, **PMMA30** e **PMMA40**, respectivamente. Essas concentrações foram escolhidas devido ao fato de que com concentrações acima de 40%, a solução já não apresenta alta transparência e começa a se tornar visualmente translúcida.

O óxido de tungstênio utilizado para este experimento foi o óxido estequiométrico WO₃ da Sigma-Aldrich. O material estava na forma de pó amarelo e com grau de pureza igual a 99,995%.

Na primeira etapa, 50 mL de acetona de pureza analítica (Dinâmica) foram adicionados em um Becker de capacidade de 250 mL. Essa solução foi mantida sob agitação magnética de 670 rpm por mais 10 minutos à temperatura de 50 °C.

Após esse tempo, 3 g de PMMA foram adicionados à solução inicial. A solução formada (PMMA + acetona) foi mantida sob agitação magnética de 670 rpm por mais 10 minutos à 50 °C para total dissolução das partículas de PMMA.

Logo após os 20 minutos transcorridos à 50 °C, a temperatura foi reajustada para que a solução permanecesse com 43 °C. A rotação magnética foi abaixada para 600 rpm. Depois dessa etapa, foram realizadas as dopagens com as respectivas concentrações de WO₃ apresentadas na Figura 9.

Figura 9: Proporções de Polimetilmetacrilato e óxido de tungstênio

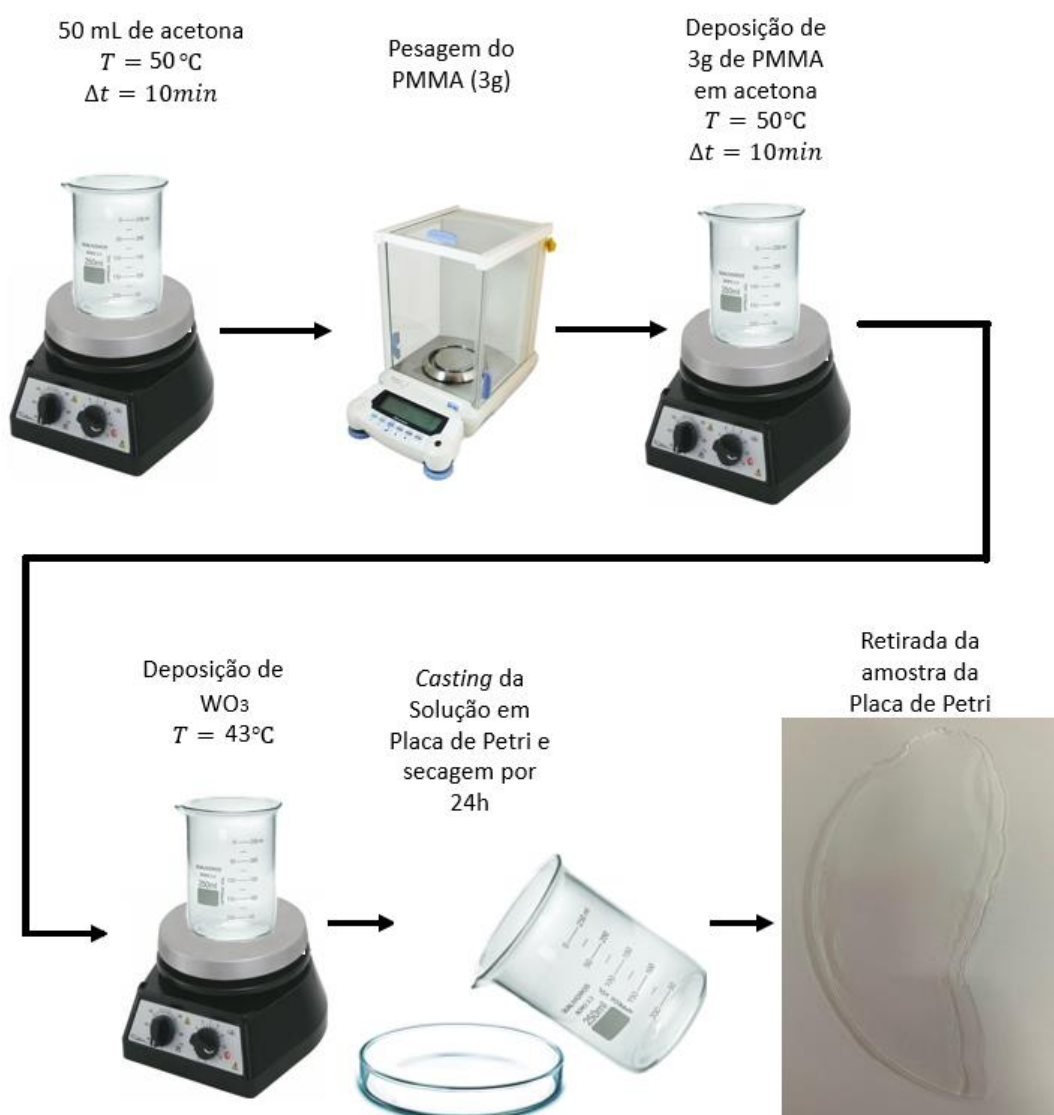
Proporções			
PMMA		WO ₃	
120.000 g/mol = (1 mol)		231,85 g/mol = (1mol)	
3 ± 0,0001 gramas = (0,000025 mol)		x = 0,0058 ± 0,0001 gramas (0,000025 mol)	
Quantidade das Amostras			
Amostras	Porcentagem	PMMA	WO ₃
PMMA10	10% WO ₃	3 g	0,00058 g
PMMA20	20% WO ₃	3 g	0,00116 g
PMMA30	30% WO ₃	3 g	0,00174 g
PMMA40	40% WO ₃	3 g	0,00232 g

Fonte: Autoria própria

Após as dopagens (10%, 20%, 30% e 40 %), a solução foi então mantida sob agitação de 600 rpm e à 43 °C por mais de 3h até que, a olho nu, fosse possível verificar a minimização das bolhas para a deposição (método *Casting*) da solução na Placa de Petri. As amostras ficaram na placa por 24h à temperatura ambiente até que fossem retiradas para análise.

Para simplificar, a Figura 10 mostra as etapas envolvidas no processo de produção das amostras dopadas com WO_3 . Todas as amostras foram obtidas do mesmo modo, mudando apenas a concentração das dopagens.

Figura 10: Esquema da obtenção dos filmes de Polimetilmetacrilato dopados com 10%, 20%, 30% e 40% de WO_3



Fonte: Autoria própria

3.4 Filmes Obtidos

Foram preparadas várias amostras de PMMA puro e dopado. Alguns exemplares dos filmes obtidos neste estudo são apresentados na Figura 10. Na Figura 11 tem-se o exemplo de uma amostra do substrato de **PMMA Puro (Matriz)**, uma amostra de **PMMA10**, uma amostra de **PMMA20**, uma amostra de **PMMA30** e uma amostra de **PMMA40**, respectivamente. É essencial ressaltar que as amostras a partir de 50% dopado com óxido de tungstênio não mantinham-se transparentes e por isso não foram analisadas.

Figura 11: Amostras Obtidas neste estudo de PMMA Puro e PMMA dopado com WO_3



Fonte: Autoria Própria

4. Adversidades do Procedimento Experimental

O PMMA utilizado para este estudo foi fornecido pela Sigma-Aldrich. Contudo, o material estava na forma de grãos de tamanhos variados, conforme Figura 12. Logo, foram testadas algumas amostras com esses grãos, e, as amostras finais resultavam em não homogeneidade. Isto é, essas amostras finais apresentavam grande quantidade de bolhas, espessuras muito finas ($< 0,27\text{mm}$) e descontínuas, e por isso, maior facilidade de trincas. A Figura 13 aponta um exemplo de como as amostras ficavam quando o PMMA era produzido com esses grãos não padronizados.

Foi observado então, que tal fato poderia ocorrer devido aos grãos de tamanho maior tardarem a se dissolver na acetona. Sendo assim, foi testado macerar os grãos com o auxílio de um almofariz e pistilo para deixar os grãos de mesmo tamanho com o intuito de as amostras pudessem apresentar melhores resultados.

Posto isto, experimentos realizados junto ao grupo de discentes do Grupo de Vidros e Cerâmicos do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira e em especial aos estudos voltado a fabricação de filmes acrílicos (BARBOSA, 2019), levaram o autor deste estudo a verificar que outro fator também interferia diretamente na produção das amostras. Neste caso, foi observado que a temperatura de produção dos filmes também influenciava na qualidade das amostras.

A princípio, quando foram iniciados os estudos com matrizes poliméricas; a fim de minimizar custos, o PMMA utilizado para os testes de fabricação das amostras foi um PMMA de baixa pureza, conhecido como PMMA comercial.

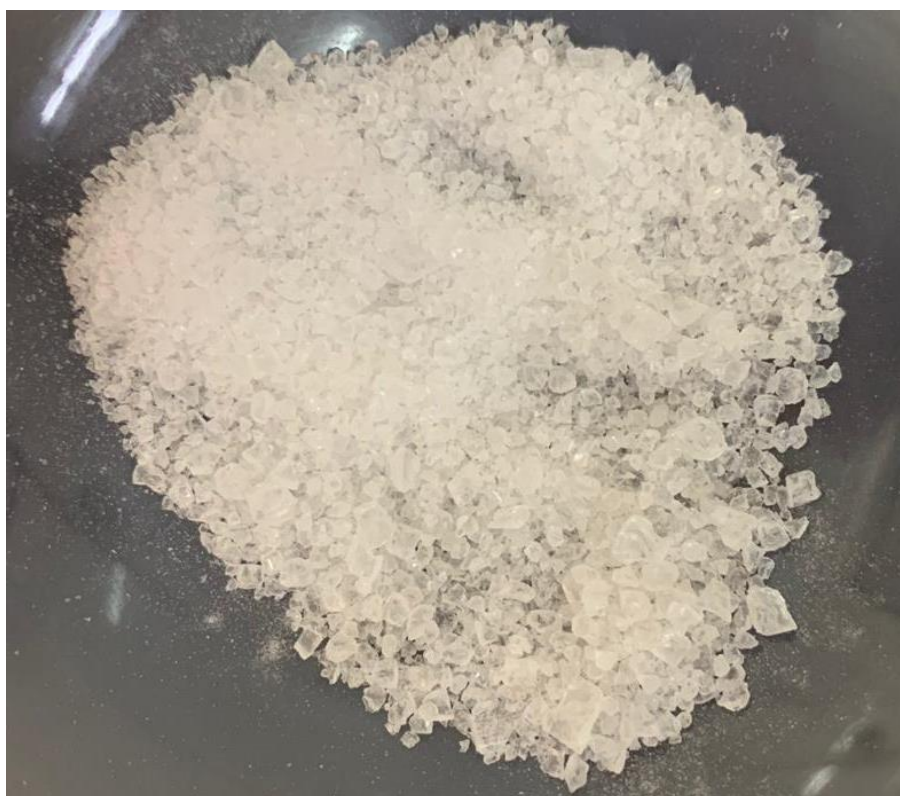
Desta maneira, quando os testes com o PMMA de alta pureza fornecido pela Sigma-Aldrich começaram, foi possível observar que mesmo com os grãos padronizados, era necessário que se elevasse a temperatura da acetona (solvente) para melhor dissolver o PMMA de alta pureza (já que era diferente do PMMA comercial). Foi então constatado que, caso a temperatura da solução fosse muito elevada ($55\text{ }^{\circ}\text{C}$), a solução borbulhava e o solvente começava a evaporar rapidamente, o que acarretava em uma amostra final com aspecto não-homogêneo (com bolhas).

Por conseguinte, a temperatura teve que ser ajustada para que o procedimento experimental funcionasse de modo a garantir a qualidade visual das amostras. Desse modo, a temperatura inicial do experimento foi alterada para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, rotação do equipamento magnético de 670 rpm por um tempo de 20 minutos (nos instantes

iniciais do procedimento experimental) para que o PMMA dissolvesse por completo no solvente e então, reajustada para 43 °C com rotação magnética de 600 rpm para o restante de tempo até que a amostra pudesse ser depositada na Placa de Petri.

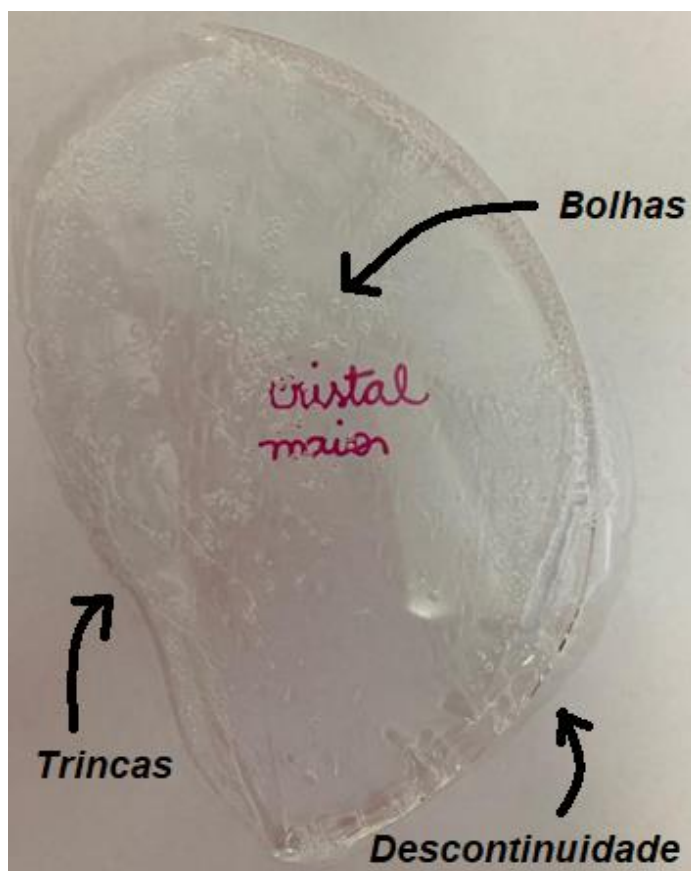
Por fim, a Figura 14 apresenta o PMMA com os grãos macerados e, consequentemente, de tamanhos próximos e a Figura 15 apresenta o resultado da utilização desses grãos de tamanhos semelhantes e temperatura inicial do processo ajustada (amostra sem bolhas, sem trincas e com espessura de 0,27mm ao longo da amostra).

Figura 12: Polimetilmetacrilato com grãos de tamanhos diferentes



Fonte: Autoria Própria

Figura 13: Amostra final com grãos de tamanhos diferentes



Fonte: Autoria própria

Figura 14: Polimetilmetacrilato com grãos de tamanhos semelhantes



Fonte: Autoria própria

Figura 15: Amostra final com grãos de tamanhos semelhantes e temperatura inicial do processo ajustada



Fonte: Autoria Própria

5. CARACTERIZAÇÕES

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para Leonard *et al.* (2012), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é fundamental para qualquer investigação relacionada ao processamento, propriedades e comportamentos dos materiais que envolvem microestrutura.

Segundo Mohammed e Abdullah (2019), a MEV é um método de análise que realiza a ampliação da imagem de um material, sendo muito eficaz em escalas de micrômetro a nanômetro. Essa ampliação de alta precisão varia de 300.000 x a até 1.000.000 x nos equipamentos mais modernos.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura, de acordo com Leonard (2012), ocorre quando o feixe (de elétrons) tem seus elétrons acelerados moderadamente à alta energia e posicionados na amostra por campos eletromagnéticos. Esse feixe de elétrons interage com os átomos da superfície do material por uma variedade de mecanismos.

O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertido em sinal de vídeo (DEDAVID *et al.*, 2007).

Para este estudo, as análises morfológicas dos filmes de PMMA e de PMMA dopados com WO₃ foram realizadas no Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, especificamente no Laboratório de MEV.

As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, de modelo EVO LS15. O feixe de elétrons utilizado tem energia de 8 keV. A aproximação do feixe de elétrons foi de 2000x.

Dessa forma, as análises de MEV foram realizadas com o intuito de examinar a morfologia e a estrutura do interior das amostras, uma vez que foram feitas fraturas das amostras.

Somando-se a isso, a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS*) considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) e pela constante de Planck (h) pela relação $E = h\nu$. Fótons atingem o detector de raios-X e o processo de

medida é rápido. O EDS fica acoplado ao microscópio eletrônico de varredura e a zona analisada será, portanto, aquela percorrida pelo feixe (DEDAVID *et al.*, 2007).

O EDS trouxe muitas vantagens ao MEV ao poder avaliar a composição de vários elementos de uma amostra. O Auxílio de um programa de computador auxilia todo o processo e converte a intensidade dos raios-X em composições químicas (MOHAMMED; ABDULLAH, 2019).

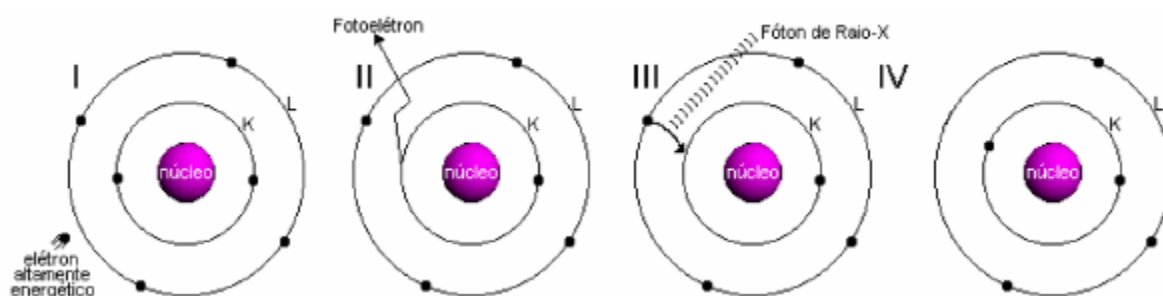
Sendo assim, o equipamento de Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS) foi utilizado para que fosse possível verificar e identificar as partículas de WO_3 nos filmes. Foi preciso utilizar o aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura da UNESP de Presidente Prudente, já que o equipamento da UNESP de Ilha Solteira estava com problemas.

5.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Sabe-se que os Raios X são radiação eletromagnética exatamente da mesma natureza que a luz, mas de frequência muito maior e com alto índice de penetração. Eles podem facilmente atravessar o corpo humano, a madeira, pedaços de metal, papel, entre outros. A unidade de medida para os Raios X é na ordem de Angstrom ($\text{\AA}$), equivalente a 10^{-8} cm e os raios X utilizados na difração são na ordem de 0,5 a 2,5 $\text{\AA}$ (CULLITY, 1978).

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. Quando os elétrons incidentes possuem Energia suficiente para, ao colidir com elétrons das camadas mais internas do elemento do alvo, expelirem estes elétrons deixando suas posições vacantes, os elétrons das camadas mais externas podem preencher estas posições vacantes liberando raios X, é o chamado Salto Quântico mostrado na Figura 16 (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 16: Produção de Raios-X à nível Atômico



Fonte: BLEICHER; SASAKI (2000)

Espectros produzidos com diferentes comprimentos de onda, na prática, não são úteis para o Fenômeno da Difração. Desta forma, é necessário selecionar apenas um único comprimento de onda dentre os vários gerados pelo difratômetro. Normalmente seleciona-se o comprimento de onda de maior intensidade. A este processo dá-se o nome de monocromatização do feixe. (TILLEY, 2004).

Para este estudo, as análises de Difractometria de Raios X foram obtidas a partir de um Difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia da UNESP de Ilha Solteira. Esse equipamento possui radiação com fonte de Cobre. As análises de DRX foram feitas a fim de conhecer a estrutura das amostras estudadas. No Difratômetro de Raios-X foram inseridos os seguintes dados mostrados na Figura 17.

Figura 17: Parâmetros da Difração de Raios X utilizada durante a Análise das Amostras de PMMA Puro e Dopados

Parâmetros	Valores
DDP (V)	40kV
Intensidade de Corrente (I)	20-30mA
Taxa de Varredura	2°/minuto
Limite Angular inferior ($\Delta\theta_{inferior}$)	5°
Limite Angular Superior ($\Delta\theta_{superior}$)	60°

Fonte: Autoria Própria

Após realizar o experimento, foram gerados difratogramas referente às amostras e utilizou-se a base de dados cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* para analisar os dados dos difratogramas.

Entretanto, previamente, também foram feitas análises do WO_3 puro na forma de pó com o propósito de conhecer a propriedade estrutural do material utilizado.

5.3 Termogravimetria (TG)

Uma das técnicas mais utilizadas para realizar análises térmicas é a análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* - TG) e Termogravimetria Derivada (*Derivate Thermogravimetric analysis* - DTG). A TG fornece informações da decomposição (degradação) de uma amostra. Esse procedimento mede a quantidade em percentual de massa perdida em função da temperatura (ou do tempo). Já a DTG mede a taxa de perda de massa (variação de massa) em função da temperatura (ou do tempo) (RIBEIRO, 2009).

Essa medida de mudança de massa em função da temperatura é submetida a uma programação controlada de temperatura. Vários fatores podem influenciar nos aspectos da curva da TG como fatores instrumentais (razão do aquecimento, atmosfera utilizada, suporte da amostra, velocidade de registro, geometria do forno) e fatores característicos da amostra (quantidade de massa utilizada e granulometria da amostra) (CARVALHO, 2006).

As curvas vistas nos termogramas podem expressar informações sobre a estabilidade térmica e composição de algum composto que pode ter sido formado ou ainda composições de resíduos. A estabilidade térmica é dada como a capacidade da substância em manter suas propriedades (RIBEIRO, 2009).

Para o estudo de polímeros, os termogramas fornecem informações sobre a degradação sendo fundamental para a identificação de um determinado polímero. A exposição a temperaturas mais elevadas, pode, em alguns casos, modificar as propriedades químicas e/ou físicas do material estudado (HOLLER *et al.*, 2007), (RIBEIRO, 2009).

Holler *et al.* (2007) enfatizam que os instrumentos de um equipamento termogravimétrico são uma microbalança sensível (termobalança), um forno, um sistema de gás para fornecer uma atmosfera inerte ou reativa e um computador de controle do instrumento e processamento de dados.

A Termogravimetria e a Termogravimetria Derivada foram utilizadas com o objetivo de observar a taxa de degradação da amostra com Polimetilmetacrilato Puro e a taxa de degradação após as dopagens com Óxido de Tungstênio.

O equipamento utilizado neste experimento foi o SDT Q 600 da TA Instruments com capacidade de medição de temperatura ambiente até 1500°C, do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia da UNESP de Ilha Solteira. As medições das amostras deste estudo foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 500°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

5.4 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Energia de *Band-Gap* (E_g)

A parte do espectro eletromagnético detectada pelos olhos humanos é denominada de espectro visível ($\lambda = 400$ a 700 nm). A percepção dos diferentes comprimentos de onda é a chamada cor. Nesta sequência do espectro, têm-se as cores de violeta ($\lambda = 400$ nm), azul, verde, amarelo, laranja a vermelho ($\lambda = 700$ nm). Já a luz ultravioleta apresenta comprimentos de onda menores que o violeta. O ultravioleta A (UVA) é o mais próximo da região violeta. O Ultravioleta B (UVB) e o Ultravioleta C (UVC) estão em comprimentos de onda mais curtos e, portanto, são mais energéticos podendo ser suficiente para danificar células biológicas (TILLEY, 2004).

Na perspectiva clássica, a luz pode ser tratada como onda (natureza ondulatória), no qual a onda se propaga perpendicularmente em relação as componentes de campo magnético e campo elétrico que também são perpendiculares entre si. Entretanto, quando se descrevem os fenômenos ópticos envolvendo interações entre radiação eletromagnética e matéria, normalmente a explicação fica mais fácil se a luz for tratada em termos de fótons (CALLISTER, 2016).

Dessa maneira, segundo Tilley (2004) e Callister (2016), na perspectiva quântico-mecânica, quando a luz interage com átomos e moléculas, ela se comporta com um fluxo de pequenas partículas (pacotes de energia), chamadas **fótons**. A energia E de um fóton pode apresentar apenas alguns valores bem específicos, isto é, valores quantizados. Essa energia E pode ser dada pela Equação 4, na qual h é a constante universal denominada constante de Planck, ν é a frequência (Hz), c é a

velocidade da luz e λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética. Conforme o comprimento de onda é maior, a energia por fóton é menor.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 4})$$

$$* h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$

$$* c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

White (2012) ressalta que são as contribuições relativas da luz de vários comprimentos de onda que determinam a cor de um material. A cor é frequentemente o resultado de transições entre os estados eletrônicos; isso pode envolver absorção ou emissão de energia. A cor também pode ser resultado da transmissão ou reflexão de energia.

Os materiais com capacidade de transmitir luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são determinados como materiais transparentes, no qual é possível ver através deles. (CALLISTER, 2016).

Para Callister (2016), quando a luz passa de um meio para o outro (por exemplo: do ar para uma substância sólida), uma parcela da radiação luminosa pode ser transmitida pelo meio, outra parcela pode ser absorvida e outra parte pode ser refletida na interface entre os dois meios (ignorando os processos de fluorescência e fosforescência). Dessa maneira, quando ocorre essa interação da luz com um sólido, a intensidade do feixe incidente (I_0) deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitido (I_T), absorvido (I_A) e refletido (I_R) observados na Equação 5. A intensidade de radiação é dada em Watts por metro quadrado (W/m^2).

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (\text{Equação 5})$$

Os fenômenos ópticos que ocorrem no interior de materiais sólidos sempre envolvem a radiação eletromagnética interagindo com átomos, íons e/ou elétrons, (CALLISTER, 2016).

Somando-se a isso, nas transições eletrônicas de um estado de energia para outro pode haver absorção e emissão de luz. Átomos e moléculas isolados têm altos níveis de energia. Quando consideramos a luz como um fluxo de fótons e esse fluxo

encontra um átomo ou uma molécula, a luz só será absorvida se o elétron (da molécula ou átomo) for excitado de um estado ocupado de menor energia para um estado vazio de maior energia (TILLEY, 2004) e (CALLISTER, 2016).

Na prática, caso o requisito da energia for atendido, a probabilidade real da ocorrência da transição é governada pelas regras de seleção quântica. Quando a transição é permitida, ou seja, quando a transição é altamente provável, muitos fótons serão absorvidos. Nos casos em que as transições são proibidas (àquelas que têm baixa probabilidade de ocorrer) muito poucos fótons serão absorvidos. As cores das transições permitidas são fortes e as das transições proibidas são fracas e são tipificadas pelas cores exibidas pelos íons de metais de transição em solução (TILLEY, 2004).

A causa da absorção de luz em um sólido é devido à presença de centros de absorção. Tilley (2004) enfatiza que estes centros de absorção são átomos ou grupos de átomos que possuem níveis de energia com um *gap* equivalente à energia da luz. Quando os centros de absorção são distribuídos uniformemente em toda a massa da amostra, a quantidade de absorção será uma função da concentração dos centros absorventes em todo o volume do material.

Isso é levado em conta na Lei de Beer-Lambert demonstrada na Equação 6, na qual I é a intensidade depois da passagem por um comprimento da amostra l , I_0 é a intensidade incidente, $[J]$ é a concentração molar de centros de absorção ou espécies absorventes, e ε é o coeficiente de absorção molar ou absorvidade molar que tem unidades de $\text{dm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{m}^{-1}$ ou $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}\text{m}^{-1}$. O valor da absorbância ou densidade óptica A é adimensional (TILLEY, 2004) (THOMAS, 2000).

$$\varepsilon [J] l = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ e } A = \varepsilon [J] l \therefore A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

Logo, como o valor de $\frac{I}{I_0}$ é igual à Transmitância T , substituindo tem-se a Equação 7.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

Posto isto, o equipamento de Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) utilizado para este estudo é o Espectrofotômetro UV-Vis da VARIAN do modelo CARY 50, do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira do grupo de Polímeros.

Há cinco componentes essenciais nos espectrofotômetros de absorção. São eles: uma fonte ou fontes de radiação que cobrem todo o alcance do comprimento de onda, um meio para selecionar uma faixa de comprimento de onda (filtro ou monocromatizador de feixe), instalações para fixar a célula contendo a amostra, um dispositivo capaz de medir a intensidade da radiação transmitida pela célula e um display para registrar as informações de maneira adequada (THOMAS, 2000).

Foram efetuadas análises de absorção ótica para verificar a faixa de comprimento de onda onde as amostras absorvem ou não radiação luminosa. Foram medidos espectros com comprimento de onda entre 250 a 900 nm.

Outras análises que também foram investigadas e calculadas, são as Energias de *Band-Gap* (E_g) de todas as amostras através do método Tauc Plot. As E_g foram medidas com o intuito de conhecer o espaçamento entre bandas de cada amostra.

5.5 Espectrofluorimetria

Quando um material é capaz de absorver energia e então reemitir essa energia, tem-se o fenômeno da luminescência. Dessa forma, quando um elétron é promovido para um estado mais excitado há absorção de energia e quando o elétron decai para um estado de menor energia, há a emissão de luz visível. Os fótons da luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas (CALLISTER, 2016).

A emissão da energia na luminescência é na forma de fótons no ultravioleta (UV), no visível (luz visível) ou no infravermelho. Existem vários tipos de luminescência e elas são classificadas de acordo com o modo de excitação. A Figura 18 apresenta os tipos de luminescência existentes (VALEUR, 2001).

Figura 18: Tipos de Luminescência

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (Raios-X, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (Feixe de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Calor depois de armazenar energia (irradiação radiativa)
Quimiluminescência	Processos químicos (oxidação)
Bioluminescência	Processos bioquímicos

Fonte: Adaptado de (VALEUR, 2001)

A ênfase desse estudo está na fotoluminescência, uma vez que o modo de excitação das amostras foi através da absorção de fótons. Logo, segundo Valeur (2001), tem-se que a absorção de um fóton leva a espécie absorvente (material da amostra) a um estado eletrônico excitado e a emissão que acompanha a desexcitação é denominada fotoluminescência que é um dos possíveis efeitos físicos resultantes da interação luz x matéria.

Dessa maneira, a fotoluminescência pode ser dividida em três processos fundamentais, sendo eles: excitação, relaxação e recombinação. Quando uma energia maior que a energia de *gap* incide em um material, os elétrons da BV absorvem essa energia e fazem com que os elétrons da BV sejam excitados para a BC. Com isso, esses elétrons deixam buracos na CV. Os elétrons então relaxam para o fundo da BC via canais não radiativos, como a emissão de energia através de fônons. O par elétron-buraco apresenta interação entre si. Assim, quando o elétron decai para um estado de energia menor e acontece a recombinação do par de elétron-buraco, a diferença de energia entre os estados da BC e BV é emitida na forma de fótons (MACHADO, 2010).

A fotoluminescência pode ser categorizada em relação a magnitude do tempo de retardo (ou tempo de relaxação) entre os eventos de absorção e reemissão. Se a reemissão ocorre em um intervalo bem menor que 1 segundo (10^{-12} a 10^{-9} segundo), o fenômeno é chamado de Fluorescência. Caso o tempo de relaxação seja maior que 10^{-8} segundos, o fenômeno é denominado Fosforescência (CALLISTER, 2016) (LAKOWICZ, 2006) e (VOGEL, 1992).

Holler *et al.* (2007) salientam que as transições eletrônicas envolvendo fluorescência não envolvem mudança de spin eletrônico e por isso que os estados excitados possuem tempo de vida curto (tempo de relaxação). Já na fosforescência, a mudança de spin acompanha o processo de emissão e, por isso, o tempo de vida é mais longo.

De acordo com Callister (2016), alguns dos materiais que exibem esses fenômenos são óxidos, sulfetos, tungstatos e alguns poucos materiais orgânicos. Materiais puros, geralmente não apresentam esses dois fenômenos.

É importante distinguir entre os espectros de emissão e de excitação da amostra em análise. Os instrumentos para medição da luminescência são conhecidos como fluorímetros ou espectrofluorímetros. Equipamentos mais avançados podem fazer varredura de 200 a 900 nm. A principal aplicação para a fluorimetria é a detecção de pequenas concentrações e substâncias orgânicas. Nas análises inorgânicas as aplicações mais comuns são para a determinação de íons metálicos (VOGEL, 2016).

Neste estudo, foi utilizado para realizar as análises de fotoluminescência, o Espectrofluorímetro do Modelo LS 55 da Perkin Elmer da UNESP de Presidente Prudente. O equipamento utiliza uma lâmpada de xenônio de 9,9 Watts para análise de Luminescência. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos à temperatura ambiente.

A Espectrofluorimetria foi utilizada neste estudo para identificar quais as faixas de comprimentos de onda em que ocorre excitação e emissão de fotoluminescência nas amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É fundamental salientar que as amostras de PMMA10, PMMA20, PMMA30 e PMMA40 não exibiram vestígios sobre uma eficiência fotocromática. Entretanto, todas as amostras apresentaram indicações e variações de capacidade fotoluminescente.

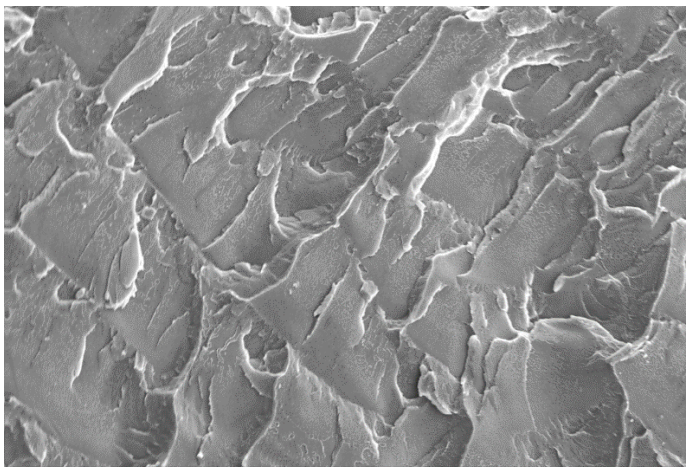
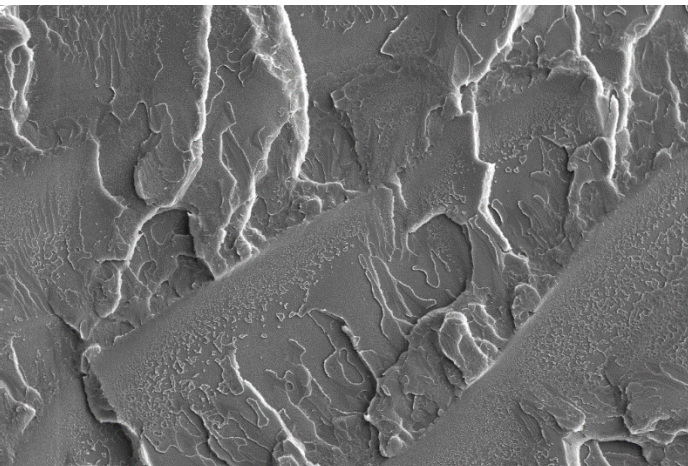
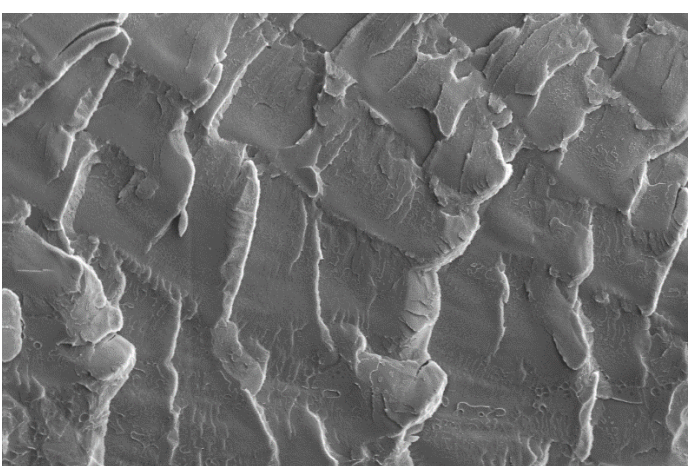
6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os materiais que podem ser utilizados na análise de MEV são materiais orgânicos e inorgânicos, incluindo metais e polímeros (MOHAMMED; ABDULLAH, 2019). Sua utilização é muito comum em engenharia, química, metalurgia, física, etc, incluindo materiais poliméricos como plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos. (DEDAVID *et al.*, 2007).

A MEV fornece informações relacionadas a características morfológicas, distribuição de fases, diferenças de composição, estrutura cristalina, orientação do cristal e a presença de defeitos (LEONARD *et al.*, 2012).

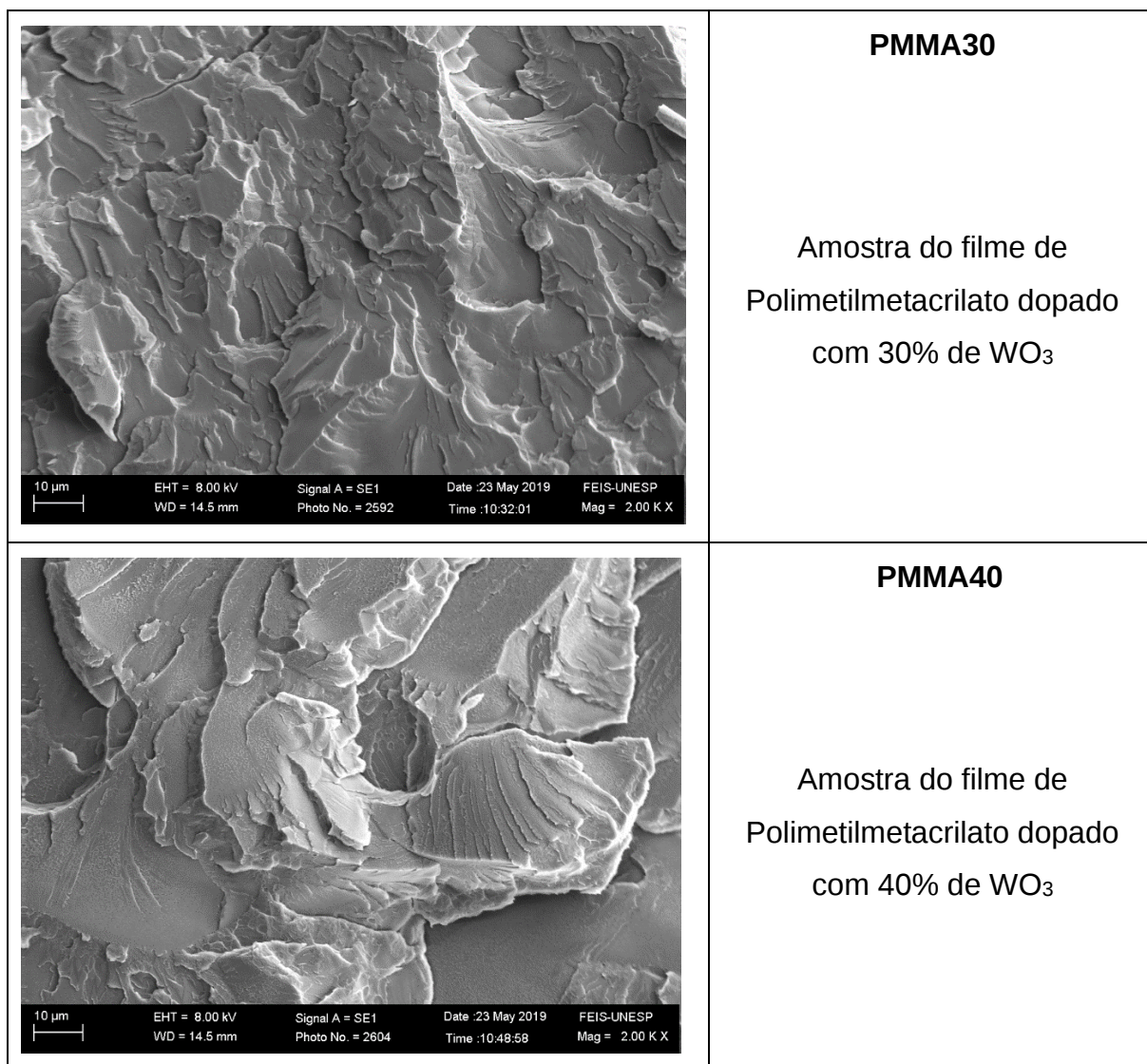
Sendo assim, as Figuras 19 e 20 ressaltam as imagens morfológicas das amostras **PMMA Puro**, **PMMA10**, **PMMA20**, **PMMA30** e **PMMA40**. Essas imagens foram geradas a partir do interior do filme (na espessura), para isso foram feitas as fraturas das amostras com nitrogênio líquido.

Figura 19: Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura do Polimetilmetacrilato Puro (PMMA Puro) e dopado com 10% e 20% de WO_3 (PMMA10, PMMA20)

 20 μm EHT = 8.00 kV Signal A = SE1 Date :23 May 2019 FEIS-UNESP WD = 14.0 mm Photo No. = 2570 Time :10:11:09 Mag = 2.00 K X	PMMA Puro Amostra do filme de Polimetilmetacrilato puro
 10 μm EHT = 8.00 kV Signal A = SE1 Date :23 May 2019 FEIS-UNESP WD = 12.5 mm Photo No. = 2574 Time :10:14:55 Mag = 2.00 K X	PMMA10 Amostra do filme de Polimetilmetacrilato dopado com 10% de WO_3
 10 μm EHT = 8.00 kV Signal A = SE1 Date :23 May 2019 FEIS-UNESP WD = 14.0 mm Photo No. = 2596 Time :10:26:21 Mag = 2.00 K X	PMMA20 Amostra do filme de Polimetilmetacrilato dopado com 20% de WO_3

Fonte: Autoria Própria

Figura 20: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do Polimetilmetacrilato dopado com 30 e 40% de WO_3 (PMMA30 e PMMA40)

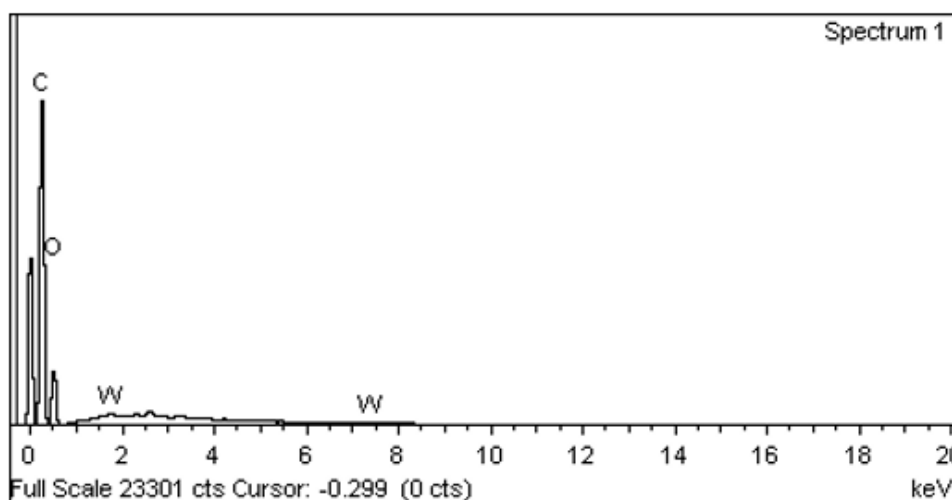


Fonte: Autoria Própria

Nas Figura 19 e 20 é possível verificar que a morfologia de todas as amostras é bem semelhante. Outro ponto, é que não foi possível uma aproximação maior que 2 mil vezes, pois o feixe de elétrons começava a degradar o material dos filmes e poderia haver a sua despolimerização.

Posto isso, para que fosse possível verificar e identificar as partículas de WO_3 nos filmes, foi preciso utilizar também o aparelho de EDS. A Figura 21 representa o EDS da amostra de Polimetilmetacrilato com 40% de dopante e a Tabela 2 os dados dos elementos dessa amostra.

Figura 21: Espectroscopia de Energia Dispersiva do PMMA com 40% de WO_3



Fonte: Autoria Própria

Tabela 2: Elementos Identificados na Espectroscopia de Energia Dispersiva

Elemento	Peso (%)
C	67,33
O	32,65
W	0,02

Fonte: Autoria Própria

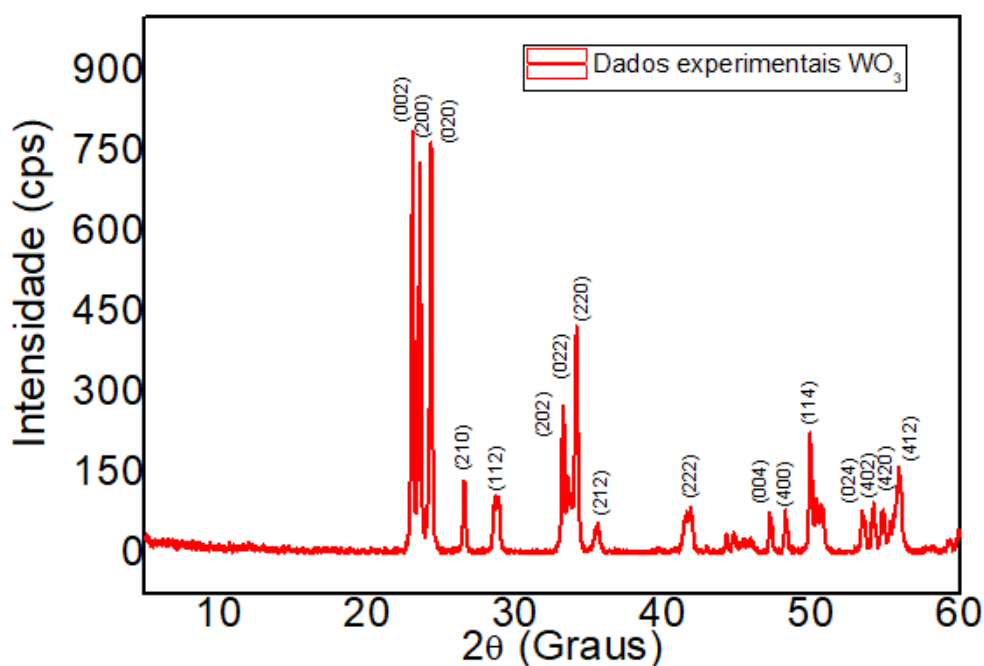
Na Figura 21 e Tabela 2 foram identificados três elementos da composição da amostra: C – carbono, O – oxigênio e W – Tungstênio. Era esperado que os picos de C e O seriam os mais altos, por causa da grande concentração de PMMA nas amostras.

Entretanto, é essencial enfatizar que o equipamento de EDS juntamente ao MEV não foram capazes de proporcionar todos os dados necessários para analisar o espalhamento e a interação das estruturas de WO_3 dentro da rede amorfa do PMMA. Após esta análise, outras técnicas também foram utilizadas para analisar as amostras.

6.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Primeiramente, foram feitas análises do WO_3 puro na forma de pó com o propósito de conhecer a propriedade estrutural do material utilizado. Assim, a Figura 22 expõe o Difratograma do WO_3 puro na forma de pó obtido experimentalmente.

Figura 22: Difratograma do WO_3 puro na forma de pó obtido experimentalmente



Fonte: Autoria Própria

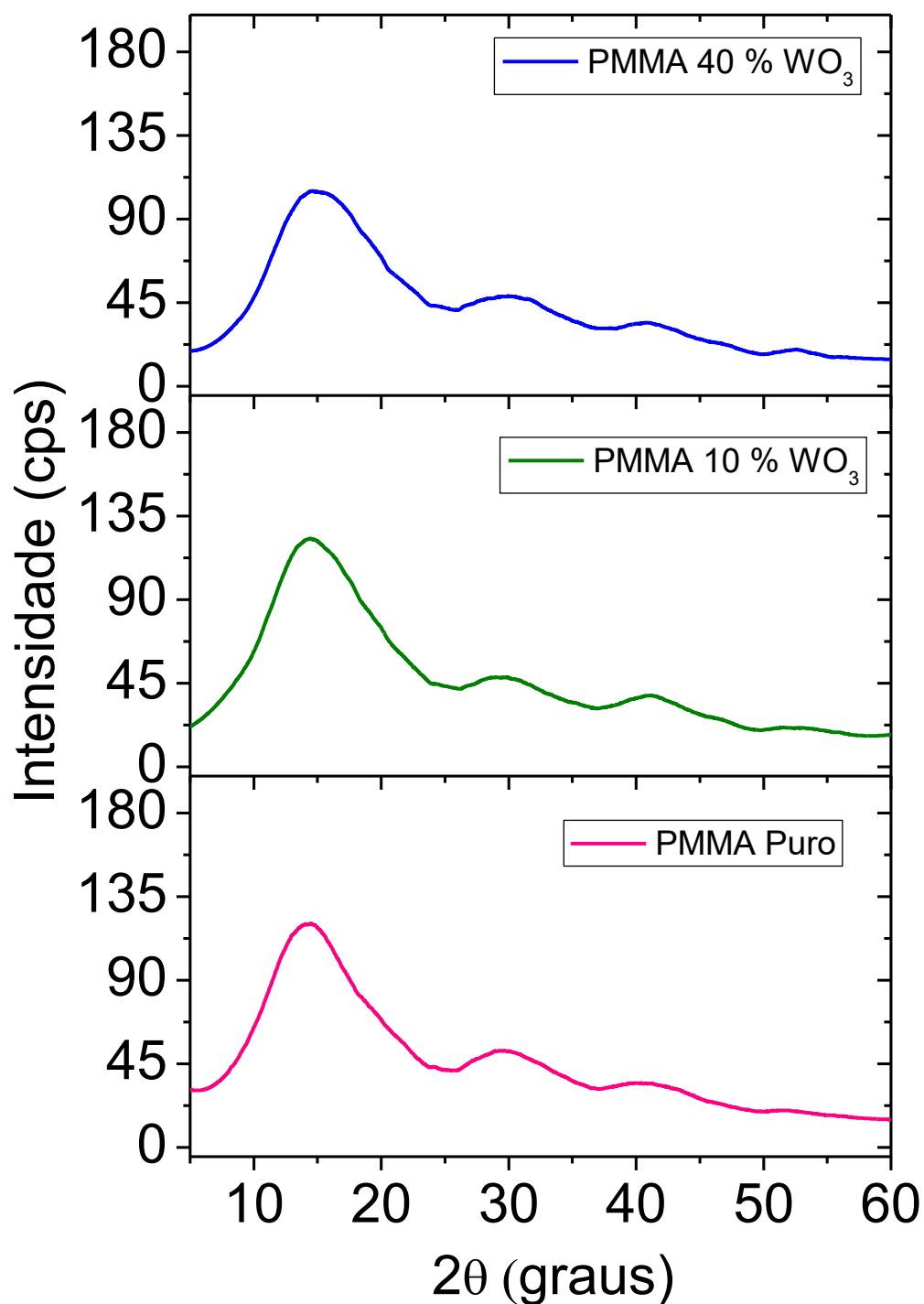
No difratograma é possível observar os principais picos relativos aos planos cristalográficos (002), (200), (020), (202), (220), (114) e (412) evidenciados na base de dados *ICSD* sobre o WO_3 (SALJE, 1977). Esses picos são característicos da fase cristalina **ortorrômbica** do WO_3 com parâmetros de rede $a = 7,341\text{\AA}$, $b = 7,570\text{\AA}$, $c = 7,754\text{\AA}$ e $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

Apenas WO_3 hexagonais não podem ser coloridos pelo fotocromismo, cuja razão principal é devido à falta de defeitos nesse tipo de estrutura (HE & YAO, 2007). Com isso, apesar de o WO_3 utilizado para dopagem do PMMA neste estudo, apresentar estrutura ortorrômbica, a sua alta cristalinidade e a provável ausência de defeitos podem interferir diretamente na eficiência fotocromática.

Os próximos difratogramas efetuados foram do substrato puro (PMMA Puro) e também das amostras dopadas com 10% e 40% de WO_3 (PMMA10 e PMMA40) para

efeitos de comparação. A Figura 23 indica os difratogramas referente aos filmes de PMMA Puro, PMMA10 e PMMA40.

Figura 23: Difratogramas dos Filmes de Polimetilmetacrilato Puro (PMMA Puro), Polimetilmetacrilato dopado com 10% de Óxido de Tungstênio (PMMA 10) e Polimetilmetacrilato dopado com 40% de Óxido de Tungstênio (PMMA 40)



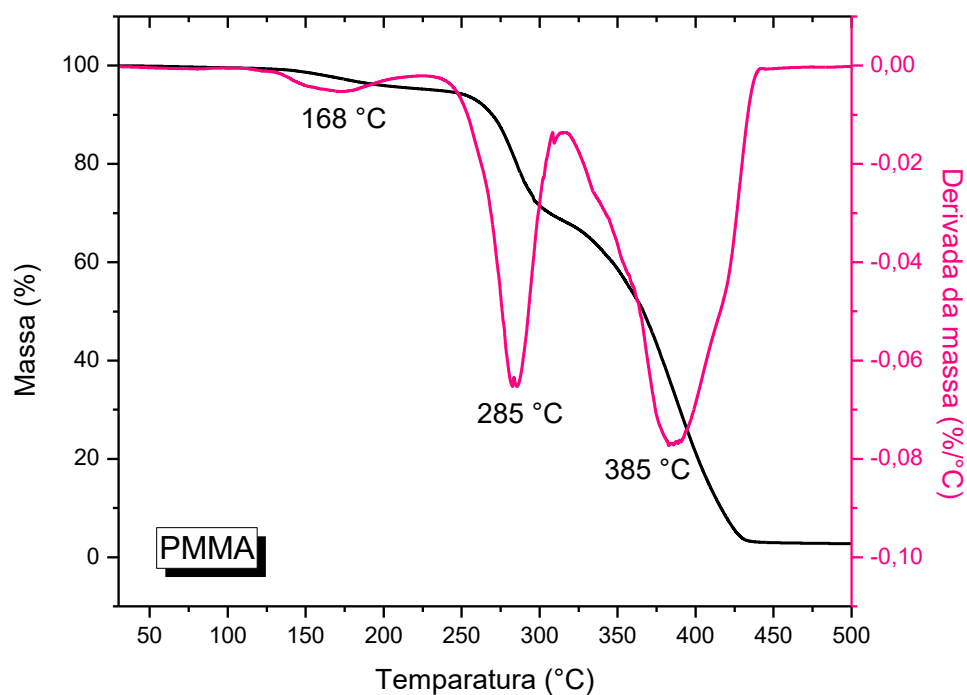
Fonte: Autoria Própria

Na Figura 23 é possível verificar que o Polimetilmetacrilato puro apresenta estrutura predominante amorfa (polímeros com altos pesos moleculares e contendo ramificações favorecem a não cristalinidade). Segundo Sannakki (2013) e Dacanin *et al.* (2012), os picos difusos e mais amplos em $2\theta = 14^\circ$ e 30° , são característicos do PMMA e indicam sua natureza amorfa. Além disso, o grupo metila na estrutura do PMMA reduz a mobilidade da cadeia, dificultando a sua cristalização (ALI *et al.*, 2015).

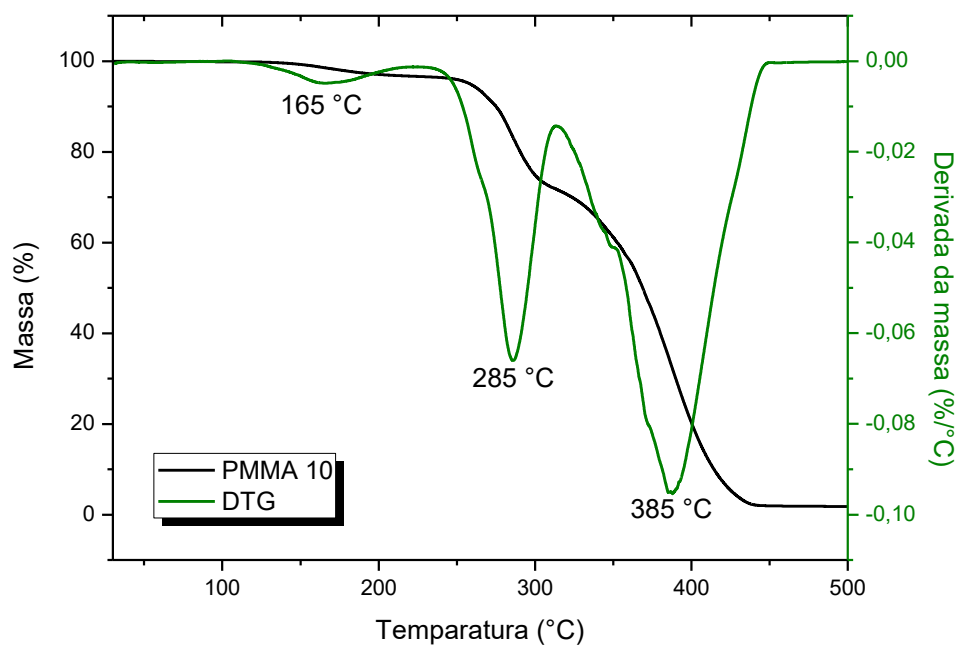
Observa-se ainda que mesmo com as quantidades dopadas de 10% e 40% de WO_3 , os picos de cristalinidade do WO_3 não apareceram e a estrutura do filme continua com o comportamento predominante amorfo. Isso pode estar acontecendo, provavelmente pela influência da matriz polimérica. Através desse fator, como não surgem os picos de cristalinidade, é provável que o WO_3 não tenha dispersado na amostra e, por isso, existam vazios devido à aglomeração e empacotamento aleatório das partículas dentro do filme, não sendo assim, eficiente para o fotocromismo (GABRUSENOKS *et al.*, 1982) e (ARNOLDUSSEN, 1981).

6.3 Termogravimetria (TG)

Para essa técnica foram analisadas as amostras de PMMA Puro, PMMA 10 (10% de WO_3) e PMMA 40 (com 40% de WO_3). As Figuras 24, 25 e 26 mostram os termogramas dessas amostras. Para efeitos de comparação também foi analisada o WO_3 na forma de pó antes de fazer as amostras e a Figura 27 evidencia seu termograma. As medições foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 500°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As curvas de TG e DTG foram registradas simultaneamente.

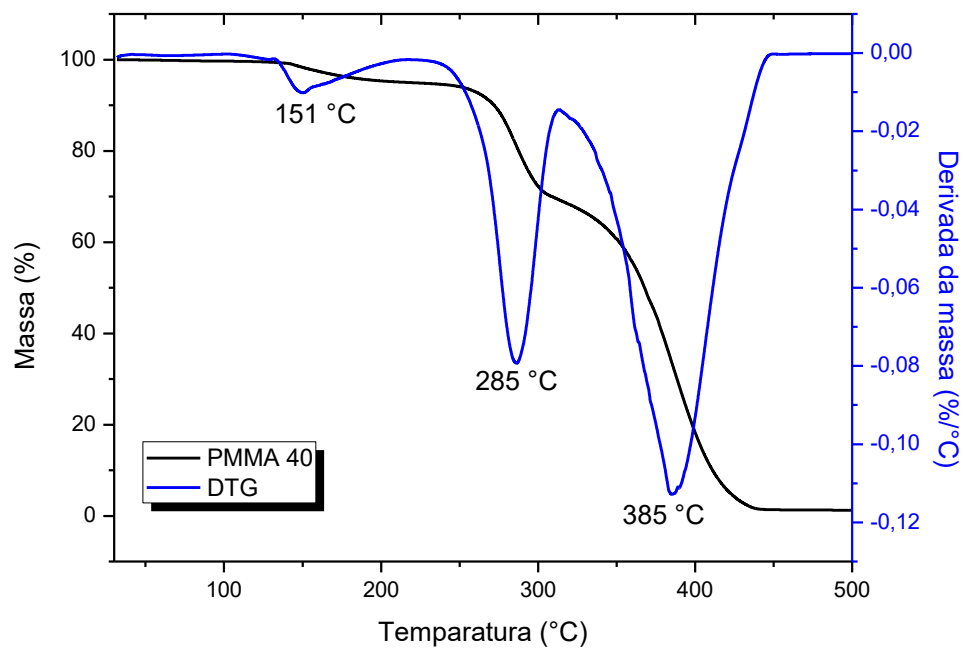
Figura 24: Termograma da amostra de PMMA Puro

Fonte: Autoria Própria

Figura 25: Termograma da amostra de PMMA 10 (10% de WO₃)

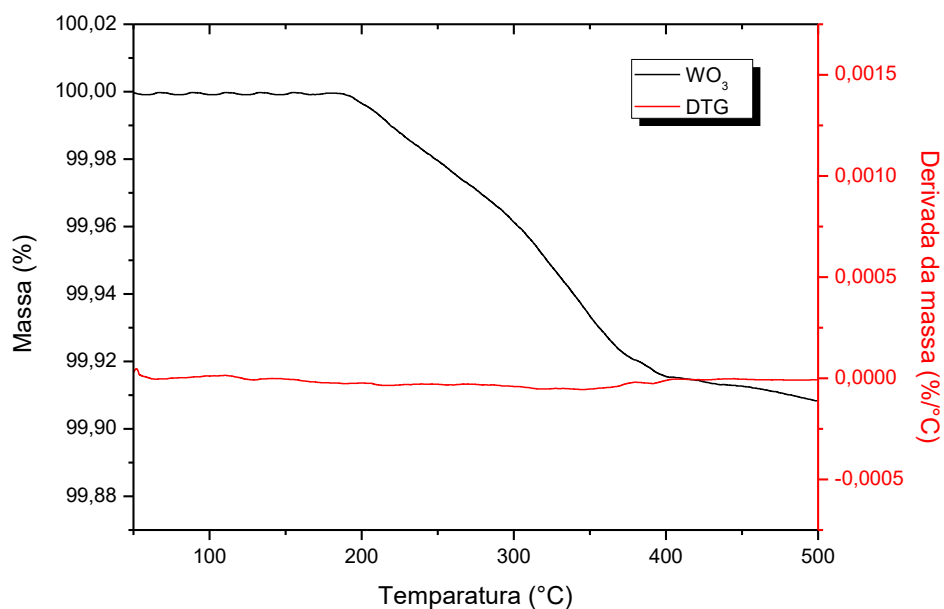
Fonte: Autoria Própria

Figura 26: Termograma da amostra de PMMA 40 (40% de WO_3)



Fonte: Autoria Própria

Figura 27: Termograma do WO_3 em forma de pó



Fonte: Autoria Própria

As derivadas foram efetuadas para conhecer as temperaturas em que ocorrem as mudanças das propriedades químicas nas amostras e verificar qual a temperatura inicial de degradação para saber até que temperatura o material produzido poderia

ser exposto e não perderia suas propriedades físico-químicas, uma vez que fosse usado para fins fotocromáticos.

O termograma do WO_3 puro indica um início de degradação a 190°C . Porém, o material puro não degradou totalmente até a temperatura analisada (500°C).

Para o PMMA puro, entre 160 e 240°C perdem-se as ligações fracas. Já a decomposição da extremidade das cadeias acontece em aproximadamente 290°C . Por fim, entre 300 e 400°C , há a ruptura aleatória das cadeias poliméricas (MENEGETTI e QUTUBUDDIN, 2006).

As regiões horizontais definidas correspondem a intervalos de temperatura nos quais o material da amostra permanece estável.

As temperaturas iniciais de degradação (T_i) de cada evento e as temperaturas máximas ($T_{\max}$) onde ocorre a maior taxa de degradação são exibidas na Tabela 3. Foi observada a ocorrência de 3 eventos, isto é, a degradação ocorre em 3 estágios até a total degradação das amostras.

Tabela 3: Temperaturas de Degradação da Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

Amostra	T_{i1} ($^\circ\text{C}$)	$T_{\max1}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{i2} ($^\circ\text{C}$)	$T_{\max2}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{i3} ($^\circ\text{C}$)	$T_{\max3}$ ($^\circ\text{C}$)
PMMA Puro	133	168	241	285	320	385
PMMA 10% WO_3	125	165	241	285	317	385
PMMA 40% WO_3	125	151	241	285	314	385

Fonte: Autoria Própria

É possível observar que a temperatura inicial de degradação do evento 1 do material puro foi mais alta do que as temperaturas iniciais do evento 1 dos materiais dopados com WO_3 . Também é possível verificar que na amostra de PMMA Puro, a temperatura máxima onde ocorre a maior taxa de degradação do evento 1 é a 168°C , e nas amostras PMMA 10 e PMMA 40, são a 165 e 151°C , respectivamente.

A temperatura máxima de degradação do evento 1 pode ter diminuído depois da dopagem com WO_3 , pois as partículas podem não estar dispersas ao longo da amostra. Isso pode significar que as cadeias resultaram em baixa interação química,

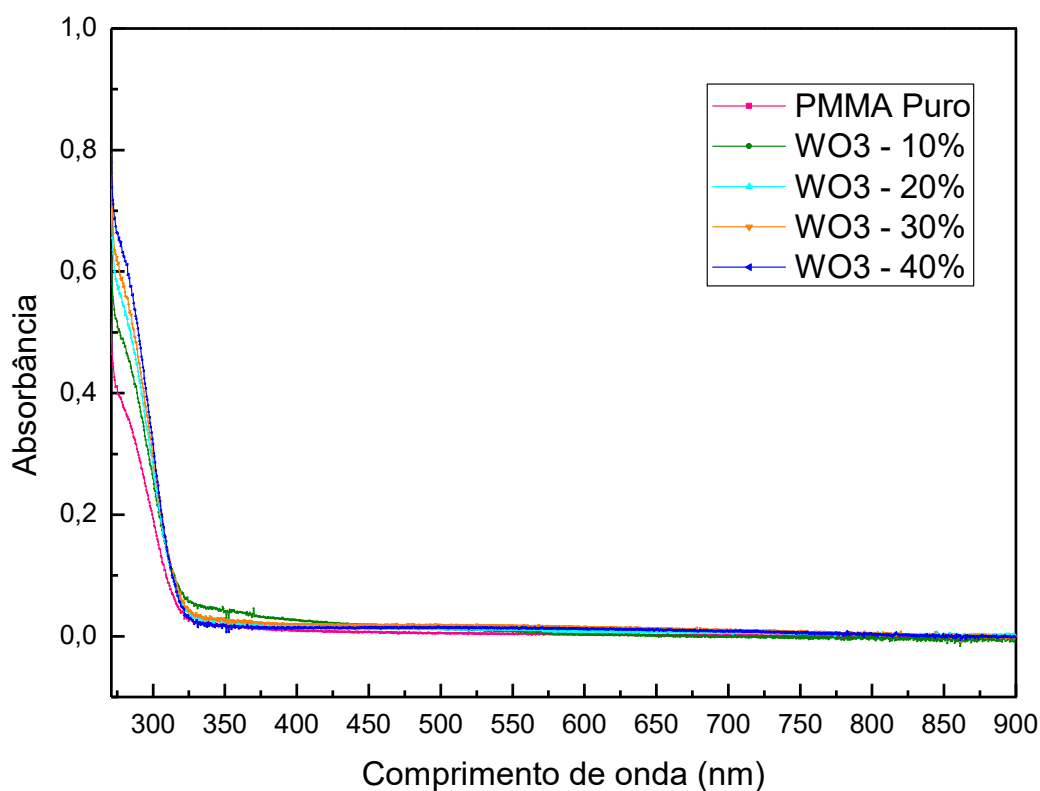
sendo necessária menor quantidade de energia térmica para ocorrer uma maior taxa de degradação do material.

Para o evento 2 as temperaturas permaneceram iguais. Para o evento 3 novamente houve uma diminuição nas temperaturas iniciais de degradação o que poderia reafirmar a baixa interação entre dopante e matriz.

6.4 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Energia de *Band-Gap* (E_g)

Para essa caracterização, foram analisadas as amostras de PMMA Puro, PMMA 10, PMMA 20, PMMA 30 e PMMA 40. Os espectros de Absorbância obtidos estão na faixa de comprimento de onda de 250 a 900 nm. A Figura 28 apresenta os dados dos espectros obtidos das diferentes concentrações de WO_3 .

Figura 28: Espectros de Absorção Óptica



Fonte: Autoria Própria

Segundo Smagin *et al.*, (2018), o PMMA absorve radiação eletromagnética no comprimento de onda de $\lambda < 300$ nm, o que está evidenciado em rosa (PMMA Puro) na Figura 28.

É possível verificar que conforme as dopagens das amostras se alteram, houve um pequeno deslocamento na borda da banda de absorção óptica na região do ultravioleta. Consequentemente, houve alteração na faixa de absorção, sendo que à medida que se aumentou a concentração dos dopantes de WO_3 , a faixa de absorção do material se expandiu, ocorrendo um pequeno alargamento da faixa de absorção óptica na região do ultravioleta e, portanto, um sucinto aumento na absorção.

À medida que os átomos ou moléculas se aglomeram densamente, os níveis de energia acentuados dão lugar a faixas de energia mais amplas. Nestes casos, as linhas nítidas no espectro de absorção mudam para linhas mais amplas (bandas de absorção mais largas) (TILLEY, 2004).

Além disso, os espectros indicam que todas as amostras são transparentes em uma mínima parte da região de ultravioleta, passando por todo o espectro visível até o infravermelho próximo (no caso de 750 a 900 nm). Isso indica também a determinação da amostra como sendo de natureza amorfa.

É significativo ressaltar também que foram realizados experimentos para analisar a absorbância das amostras após irradiação UV. Entretanto, as amostras PMMA 10, PMMA 20, PMMA 30 e PMMA 40 não apresentaram mudança na sua absorção óptica, ou seja, o pico entre 780 e 1100 nm não apareceu. Isto é mais um indício de que o óxido cristalino utilizado neste estudo pode ter pouca quantidade de defeitos na sua estrutura, fazendo com que haja recombinação instantânea de pares elétron-buraco, havendo então a redução direta dos estados W^{6+} para W^{4+} , não sendo eficiente para o fotocromismo (HUANG *et al.*, 2015). Outro fator que pode ser relevante, é que podem ter formado aglomerados de óxido de tungstênio que não foram dispersadas ao longo da amostra e, assim, ter surgido vazios dentro do filme (GABRUSENOKS *et al.*, 1982) e (ARNOULDUSSEN, 1981).

Finalmente, também foram efetuados os cálculos para conhecer as energias de *band-gap* das amostras. Sabendo qual tipo de transição óptica ocorre no material, a energia de *band-gap* (E_g) do material pode ser calculado através do método Tauc Plot. O método consiste em plotar um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/z}$ versus $h\nu$, no qual $z = 1/2$ para transições diretas e $z = 2$ para transições indiretas, α é o coeficiente de absorção

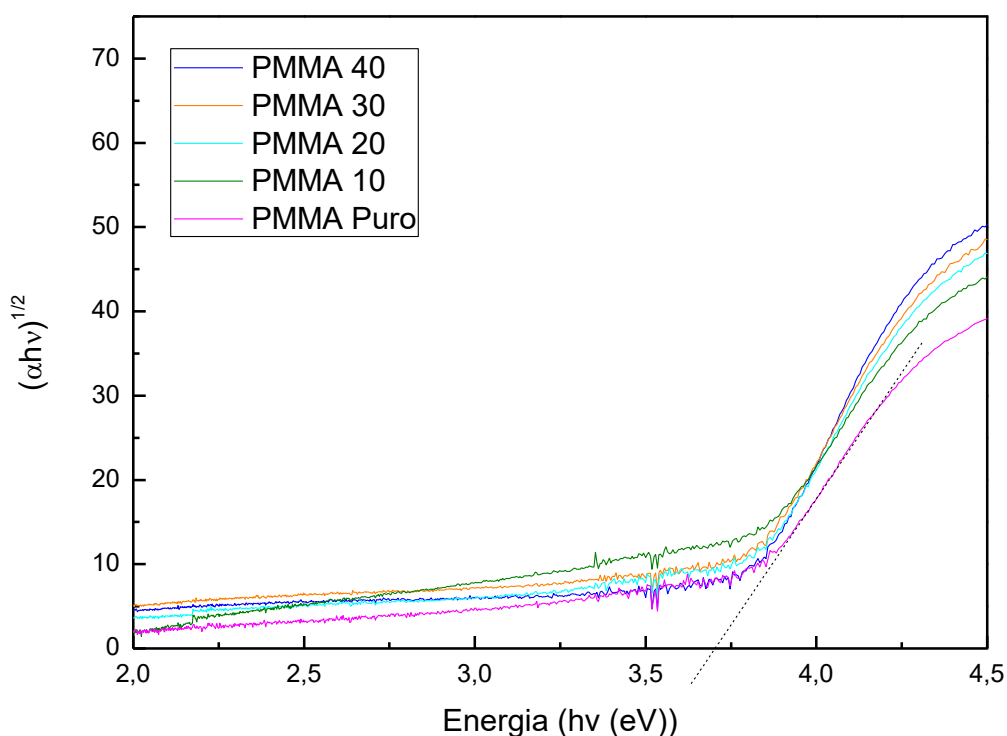
(dado por $\alpha = \frac{2,303 \cdot A}{l}$), h é a constante de Plank e ν é a frequência dos fótons, A é a absorbância e l é a espessura da amostra (VIEZBICKE *et al.*, 2015) (SILVA, 2012).

Os espectros são dados através da plotagem de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus a energia de fótons ($h\nu$), na qual a intercepção fornece o valor do *band-gap* (isto é, será o valor da reta traçada que toca o eixo x quando $y = 0$, conforme mostrado na Figura 28) e o expoente o tipo de transição eletrônica das amostras. Para dopantes como o WO_3 , a transição é indireta, com $z = 2$ (DUJARDIN, 2010).

A transição indireta difere da transição direta uma vez que a energia do fóton absorvido não é suficiente para promover um elétron da BV para a BC e então há a necessidade da presença de um fônon (que será absorvido), para que a transição eletrônica ocorra (OLIVEIRA, 2012).

A Figura 29 aponta esses resultados e a Tabela 4 apresenta os dados das Energias de *Band-Gap* de cada amostra.

Figura 29: Espectros das Energias de *Band-Gap*



Fonte: Autoria própria

Tabela 4: Energias de *Band-Gap* das Amostras

Amostras	Energia de <i>Band-Gap</i> E_g (eV)
PMMA Puro	3,70
PMMA 10	3,63
PMMA 20	3,69
PMMA 30	3,70
PMMA 40	3,73

Fonte: Autoria Própria

Na Figura 29 é possível verificar as características de plotagem do método Tauc. Para baixas energias de fótons, a absorção é aproximada de zero, e, portanto, o material é transparente. Já mais próximo ao valor do *band-gap*, a absorção fica mais forte apresentando no espectro uma região de maior linearidade. Finalmente, para energias mais altas, os processos envolvendo absorção saturam (isto é, os estados de transições eletrônicas disponíveis saturam) e há desvio na linearidade causando uma curva. (VIEZBICKE *et al.*, 2015).

Dessa forma, essa região linear foi utilizada para a interceptação do eixo x e assim, encontrar o *band-gap*. Por conseguinte, para este experimento o *band-gap* obtido para a amostra de PMMA Puro foi de 3,70 eV. Para a dopagem com 10% de WO₃, o *band-gap* da amostra diminuiu para 3,63 eV. Para as dopagens com 20, 30 e 40%, as energias de *band-gap* foram aumentando gradualmente para 3,69, 3,70 e 3,73 eV, respectivamente.

Dado que o comprimento mínimo para a luz visível é de aproximadamente $\lambda_{\text{mín}} = 0,4 \mu\text{m}$, e substituindo c e h na Equação 4, a Energia máxima para o Espaçamento entre bandas (*Band-gap*) é:

$$E_{g(\text{máx})} = \frac{hc}{\lambda_{\text{mín}}} = \frac{(4,13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{(4 \times 10^{-7} \text{ m})} = 3,1 \text{ eV}$$

Isto indica que nenhuma luz visível é absorvida por materiais que tenham $E_g > 3,1 \text{ eV}$. Com isso, todos esses materiais (com $E_g > 3,1 \text{ eV}$) parecerão transparentes e incolores (CALLISTER, 2016), o que corresponde de fato aos dados obtidos para as E_g das amostras.

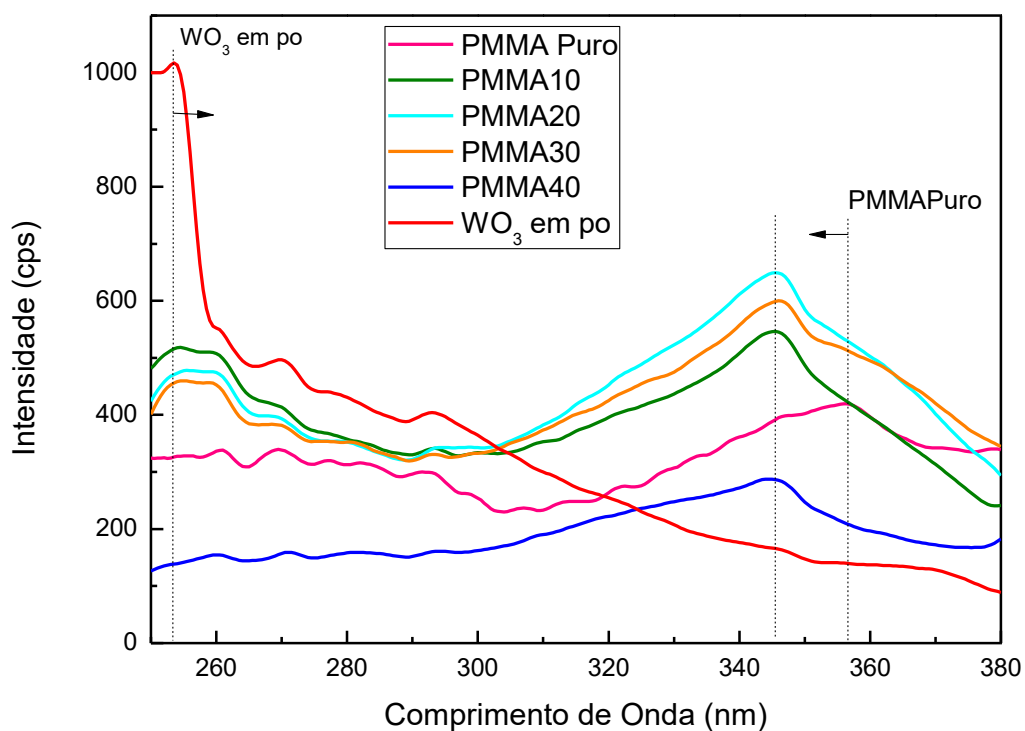
Somando-se a isso, Ismail *et al* (2012) encontraram intervalos de energia de *band-gap* na faixa de 3,6 eV a 3,9 eV para diferentes concentrações e espessuras de amostras transparentes de PMMA.

Para HUANG *et al.* (2015), materiais com WO_3 possuem o *band-gap* de 2,5 até 2,8 eV. He e Yao (2007) encontraram *band-gaps* por volta de 3,4 eV. Já Zhang *et al.* (2018) encontraram *band-gaps* entre 3,3 e 3,58 eV. Kaneko *et al.* (1988) reportaram a E_g variando de 2,98 até 3,25eV.

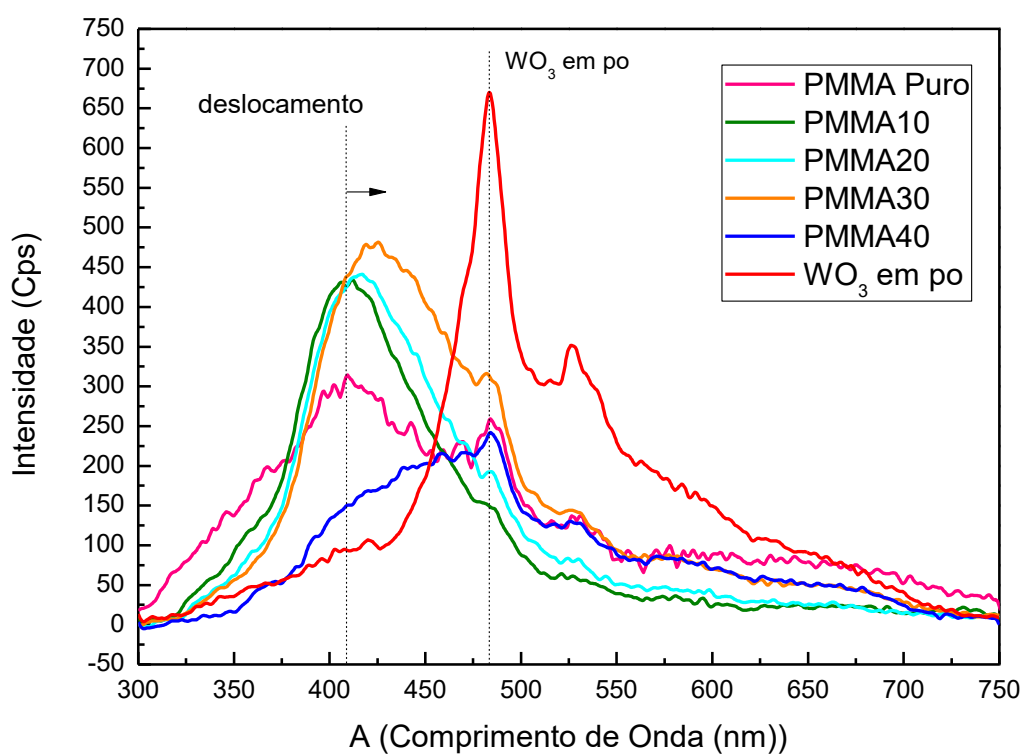
Entretanto, essas variações dos valores de *band-gap* encontrados são em decorrência das diferentes técnicas de produção e tratamentos químicos utilizados que podem alterar significativamente os valores do espaçamento entre bandas das amostras feitas de óxidos de tungstênio. No caso desse estudo, as amostras tiveram seus valores de *band-gap* superior aos encontrados na literatura, devido a presença da matriz polimérica feita de polimetilmetacrilato.

6.5 Espectrofluorimetria

Para as análises de fotoluminescência as amostras de PMMA Puro, PMMA 10, PMMA 20, PMMA 30 e PMMA 40 foram examinadas. Assim, foi obtido os espectros de excitação e emissão de luminescência das amostras estudadas. As Figuras 30 e 31 representam, respectivamente, os espectros de excitação e emissão e a Tabela 5 indica os picos ou faixas de luminescência das amostras.

Figura 30: Espectro de Excitação de Luminescência

Fonte: Autoria Própria

Figura 31: Espectro de Emissão de Luminescência

Fonte: Autoria Própria

Tabela 5: Valores dos Espectros de Excitação e Emissão de Luminescência

Amostras	Espectro de Excitação		Espectro de Emissão	
	λ (nm)	Intensidade (Cps)	λ (nm)	Intensidade (Cps)
PMMA Puro	356	417	408 a 483	311 a 258
PMMA10	345	623	408	409
PMMA20	345	725	416	440
PMMA30	345	672	424	481
PMMA40	345	362	483	238
WO₃ em pó	253	1014	483	671

Fonte: Autoria Própria

Para que haja fotoluminescência, a excitação de elétrons da BV para a BC, a relaxação através de fônons e a recombinação de pares elétron-buraco deve acontecer. (MACHADO, 2010).

Quando ocorre excitação de um estado de menor energia para outro de maior energia, um fóton é absorvido. As excitações só ocorrem se a Energia do fóton for maior que a Energia de *Band-Gap*, $h\nu > E_g$ ou $\frac{hc}{\lambda} > E_g$ (CALLISTER, 2016).

Nas Figuras 30 e 31, foi observado que o PMMA possui excitação na faixa de 356 nm e emissão na faixa de 408 a 483 nm, o que está de acordo com o estabelecido por Smagin *et al.* (2018) e é atribuído a decomposição do agente iniciador (peróxido de benzoíla) na polimerização do PMMA.

O WO₃ na forma de pó também foi medido para efeitos de comparação das amostras. No espectro de excitação houve deslocamento da banda de 356 nm do PMMA Puro na direção esquerda, no qual está a banda de excitação do material puro, para 345 nm nas amostras de PMMA10, PMMA20, PMMA30 e PMMA40. Foi observado que a amostra de PMMA20 com 20% de WO₃ é a amostra que apresentou maior intensidade de absorção de fótons.

Também foi constatado que no espectro de emissão de luminescência, houve um deslocamento gradual da banda de emissão na direção da banda de maior intensidade do WO₃ puro. O pico de máxima emissão do PMMA Puro em 408 nm foi deslocado até 483 nm para a amostra de PMMA40 dopado com 40% de WO₃. Entretanto, é evidenciado que a amostra de PMMA30 com 30% de WO₃ é a que

apresentou maior eficiência na emissão (de fótons) da luminescência chegando a uma intensidade de 481 Cps.

Como o WO_3 apresenta *band-gap* indireto e por isso, apresenta rápida recombinação de pares elétron-buraco, sua emissão de luminescência tem baixa eficiência (DUJARDIN, 2010).

Como houve alteração nos espectros de excitação e emissão, é provável que tenha havido uma mudança estrutural após as dopagens, havendo certa interação entre os materiais do substrato e o dopante.

Ademais, o fato de haver uma amostra intermediária (PMMA20) com um máximo de absorção de fótons e depois ter voltado a diminuir conforme o aumento de concentração de dopante, e, similarmente, ter ocorrido o mesmo para um máximo de emissão de fótons (PMMA30); isso pode estar ligado ao fato da supressão da luminescência por efeito de concentração (HOLLER, 2007).

Por fim, a supressão da fotoluminescência ou supressão dinâmica (*Quenching*) refere-se a energia não radioativa transferida das espécies excitadas (WO_3) para as outras moléculas (PMMA) (HOLLER, 2007). Dessa forma, conforme aumenta-se a quantidade de dopante WO_3 , a absorção de fótons, ou a emissão de fótons chega a um patamar máximo e então ocorre a diminuição da absorção ou emissão de fótons.

7. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi atingido e as amostras com PMMA Puro e dopadas com 10, 20, 30 e 40% de WO_3 se mostraram com alta transparência e com mesma espessura, podendo manter sua repetibilidade.

Através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectroscopia de Energia dispersiva, mesmo que não foi possível a aproximação do feixe de elétrons de modo a visualizar as partículas de WO_3 bem como sua interação com o PMMA, foi possível verificar a morfologia de maneira geral e identificar o elemento de tungstênio nas amostras.

Outrossim, foi investigado novamente a estrutura das amostras pelo método de Difração de Raios X. Com isso, foi observado que todas as amostras mantinham as características amorfas predominantes do PMMA, podendo esconder os picos de cristalinidade da estrutura cristalina do WO_3 . Pode-se concluir então, que o WO_3 não dispersou ao longo da matriz polimérica, formando aglomerados de WO_3 e o empacotamento aleatório das partículas, tendo vazios ao longo da cadeia de PMMA.

Outra questão levantada, é que como não houve muitas mudanças durante a análise de Termogravimetria, pode-se constatar que uma vez que o WO_3 tenha formado aglomerados e por isso têm-se os vazios ao longo do filme, houve baixa interação química entre as partículas de WO_3 e a matriz de PMMA.

Somando-se a isso, as análises de Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta e Visível e de Energia de *Band-Gap* demonstraram que conforme as dopagens aumentaram, houve um pequeno alargamento da banda de absorção óptica na região do ultravioleta e, portanto, um pequeno aumento na absorção. Além disso, os espectros indicam que todas as amostras são transparentes em todo o espectro visível até o infravermelho próximo, indicando também a característica amorfa dessas amostras. No entanto, as amostras dopadas não apresentaram mudança após a irradiação com luz UV e o pico de coloração entre 780 e 1100 nm não ocorreu. Dessa maneira, isso seria um indício de que o óxido de tungstênio cristalino utilizado possuía pouca quantidade de defeitos em sua estrutura, fazendo com que haja uma rápida recombinação de pares elétron-buraco, não havendo a redução dos estados W^{6+} para estados W^{5+} , não sendo eficiente para um desempenho fotocromático.

Por último, as análises de fotoluminescência foram realizadas utilizando um Espectrofluorímetro. Foi verificado que a amostra com 20% de WO_3 foi a que

apresentou maior absorção de fótons e a amostra com 30% de WO_3 foi a que apresentou maior quantidade de fóton emitidos, e isso está ligado à supressão da luminescência. Contudo, o pico de emissão demonstrou baixa eficiência de fotoluminescência e está relacionado a recombinação instantânea dos pares de elétron-buraco. Observou-se também que houve deslocamento da banda de excitação e deslocamento na banda de emissão, o que é uma evidência de uma mudança na estrutura das amostras dopadas, havendo certa interação entre o dopante e a matriz polimérica.

Observa-se ainda que a utilização de nanopartículas de WO_3 poderia melhorar a eficiência fotoluminescente, pois o seu uso, poderia diminuir a possibilidade da formação de aglomerados na matriz polimérica. Isso também contribuiria para um desempenho fotocromático, contudo, não se pode menosprezar que as propriedades fotocromáticas estão diretamente ligadas à quantidade de defeitos na estrutura do óxido de tungstênio.

REFERÊNCIAS

- ALI, U.; KARIM, K.; BUANG, N. **A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)**. Polymer Reviews, 2015.
- ARNOLDUSSEN, T. C. **A Model for Electrochromic Tungstic Oxide Microstructure and Degradation**. Journal of The Electrochemical Society, 1981.
- BAMFIELD, P. **Chromic Phenomena. The Technological Applications of Colour Chemistry**. Cambridge, Union Kingdom. Royal Society of Chemistry, 2001.
- BARBOSA, E. A. **Produção de Filmes de PMMA dopados com Yb₂O₃ e Er₂O₃ e determinação do Índice de Refração Linear**. Unesp de Ilha Solteira, B238p, 77f:il. 2019.
- BICAS, H.; ALVES, M. **Refratometria Ocular e Visão Subnormal**. Série Oftalmologia Brasileira. Conselho Brasileiro de Oftalmologia. Cultura Médica, 2018-2019.
- BILLMEYER, F. W. Jr.; **Textbook of Polymer Science**. 3^a ed. United States: John Wiley & Sons, 1984.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000.
- BRÄKKEN, H. **Die Kristallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram**. Vol. 78, Z. Kristallogr, 1931.
- CALLISTER, W. D. Jr.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CARVALHO, T. **Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos 2-Metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) no estado sólido**. Dissertação, Unesp, 2006.
- CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Materiais de Construção Mecânica**. 2^a ed. Vol. III. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1978.
- DACANIN, L.; LUKIC, S.; PETROVIC, D.; ANTIC, Z.; KRSMANOVIC, R.; MARINOVIC-CINCOVIC, M.; DRAMICANIN, M.; **PMMA/Zn₂SiO₄:Eu³⁺(Mn²⁺) Composites: Preparation, Optical, and thermal Properties**. ASM International. Journal of Materials Engineering and Performance. Vol. 21, 2012.
- DEDAVID, B.; GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DUJARDIN, C. *et al.* **Luminescence and scintillation properties at the nanoscale**. IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. 57, 2010.
- GABRUSENOKS, J. V.; CIKMACH, P. D.; LUSIS, A.R.; KLEPERIS, J. J.; RAMANS, G. M. **Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films**, Solid State Ionics, Vol.14, 1984.

- GABRUSENOKS, J. V.; RAMANS, G.M.; VEISPALS, A. A. **Structure of Tungstic Acids and Amorphous and Crystalline WO₃ Thin Films**. Physica Status Solidi, Vol. 74, 1982.
- GRANQVIST, C.G. **Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress**. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000.
- GRANQVIST, C. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. Elsevier, 1995.
- GRANADO, R. M.; **Moldagem por injeção de microcomponentes ópticos poliméricos gerados em insertos usinados por torneamento de ultraprecisão**. Tese Escola de Engenharia de São Paulo, USP, 2010.
- HE, T.; YAO, J. **Photochromic Materials Based on Tungsten Oxide**. The Royal Society of Chemistry. Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, 2007.
- HUANG, Z.; SONG, J.; PAN, L.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. **Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy**. Review. Adv. Mater., Vol. 27, 2015.
- HOLLER, F.; SKOOG, D.; CROUCH, S. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a ed. ARTMED Editora S.A., Brasil, 2007.
- ISMAIL, L.; ZULKEFLE, H.; HERMAN, S.; MAHMOOD, M. **Influence of Doping Concentration on Dielectric, Optical, and Morphological Properties of PMMA Thin Films**. Advances in Materials Science and Engineering. Vol. 2012, Academic Editor: V. P. S. Awana, 2012.
- KANEKO, H.; NAGAO, F.; MIYAKE, K. **Preparation and properties of the dc reactively sputtered tungsten oxide films**. Journal of Applied Physics Vol. 63, 1988.
- KERRY, J.; O'GRADY, M.; HOGAN S. **"Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review"**, Meat Science, Vol. 74, 2006.
- LAKOWICZ, J. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a ed. USA: Springer Science + Business Media, LLC, 2006.
- LASSNER, E.; SCHUBERT, W. **Tungsten: Properties, Chemistry, Technology oh the Element, Alloys, and Chemical Compounds**. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 1999.
- LAWRENCE, H.; VAN VLACK, L. H.; **Princípios de Ciência dos Materiais**. 13^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- LEE, S. H. et al. **Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications**. Advanced Materials, Vol. 18, 2006.
- LEONARD, D. N.; CHANDLER G. W.; SERAPHIN, S. **Scanning Electron Microscopy**. Characterization of Materials. 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- MACHADO, F. **Análise de Espesctroscopia de Fotoluminescência de Nanotubos de Carbono em Filmes de Sílica e em Solução de NaDDBS**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- MANO, E. B.; MENDES, L.C.; **Introdução a Polímeros**. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.
- MARQUES, C.A.F.; WEBB, D.J.; ANDRE, P.; **Polymer optical fiber sensors in human life safety**. Opt. Fiber Technol, Vol. 36, 2017.

MARTON, L.; MARTON, C.; **Physical properties. Methods of experimental physics.** Polymers. Vol. 16 – C. Academic Press, INC. 1980.

MENEGALLI, F. C.; SOBRAL, P. J.; ROQUES, M. A.; LAURENT, S. **Characteristics of Gelatin Biofilms in Relation to Drying Process Conditions near Melting.** Drying Technology. Vol. 17, 1999.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. **Synthesis, Thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites.** Thermochemica Acta, Elsevier, 2006.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. **Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review.** International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX, Romania, 2019.

MULLER, U. **Inorganic Structural Chemistry.** 1^a ed. John Wiley e Sons, Chichester, 2006.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** 4^a ed. Staten Island, New York: John & Sons, Inc., 2004.

OLIVEIRA, H. **Eletrodos Porosos Contendo TiO₂ e WO₃: propriedades eletroquímicas e Atividade Fotocalítica para remoção do corante Rodamina 6G e do Hormônio 17 α -Ethinilestradiol em Solução Aquosa.** Tese de Doutorado, UNICAMP, 2012.

RADKO, I.; NIELSEN, M. G.; ALBREKTSSEN, O.; BOZHEVOLNYI, S. I.; **Stimulated emission of surface plasmon-polaritons by lead-sulphide quantum dots at near infra-red wavelengths.** Optics Express. Optical Society of America. Vol. 18, 2010.

RIBEIRO, M. P. **Aplicação de Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas para Caracterização de Petróleo e Determinação da Curva de Evolução de Gás sulfídrico.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SALJE, E.; VISWANATHAN, K. **Physical Properties and Phase Transitions in WO₃.** Acta Crystallographica, Section A, Vol. 31, 1975.

SALJE, E. **The orthorhombic phase of WO₃.** Acta Crystallographica, Section B, Vol. 33, 1977.

SANNAKKI, B.; GANDHE, A. **Preparation and Characterization of Polymer films of PMMA and its Composites.** Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, Springer Proceedings in Physics 143, 2013.

SMAGIN, V. P.; EREMINA, N. S.; LEONOV, M. S.; **Photoluminescence of ZnS:Cu in a Polymethyl Methacrylate Matrix.** Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. Semiconductor Structures, Low-Dimensional Systems, and Quantum Phenomena. Vol. 52, 2018.

SILVA, D. **Investigação de Contatos Elétricos e Propriedades de Filmes Finos de SnO₂ Dopados com Íons Terras-raras Eu³⁺ e Ce³⁺.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – Universidade Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Bauru, 2012.

SOBRAL, P. J.; **Influência da espessura de Biofilmes feitos à base de Proteínas Miofibrilares sobre suas Propriedades Funcionais.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol. 35, 6^a ed., 2000.

SPERLING, L. H.; **Introduction to Physical Polymer Science**. 4^a ed. United States: John Wiley & Sons, 2006.

TANAKA, K.; PLUM, E.; OU, J. Y.; UCHINO, T.; ZHELUDEV, N. I.; **Multifold enhancement of quantum dot luminescence in plasmonic metamaterials**. Physical Review Letters 105, 2010.

THOMAS, M. **Ultraviolet and Visible Spectroscopy**. Analytical Chemistry by Open Learning. 2^a ed. England: John Wiley & Sons, 2000.

TILLEY, R. J. D. **Understanding Solids: The Science of Materials**. England: John Wiley & Sons, 2004.

U.S. Precision Lens. **The Handbook of Plastic Optics**. 2^a ed., Cincinnati, OH: U.S. Precision Lens, Inc., 1983.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence. Principles and Applications**. Wiley – VCH Verlag GmbH, 2001.

VALLE, R.; VIEIRA, Á.; SOSAI, K.; MICAELA, R.; TONON, M.; VESCOVI, V.; **Polimetilmetacrilato**. Faculdade de Aracruz – UNIARACRUZ. Espírito Santo: Revista Educação e Tecnologia, 2006.

VIEZBICKE, B.; PATEL, S.; DAVIS, B.; BIRNIE III, D. **Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system**. Physica Status Solidi B, nº 8, 2015.

VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1992.

WHITE, M. A. **Properties of Materials**. 2^a ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2012.

ZANGIACOMI, M. H.; **Polimerização via Radical Livre Fotoiniciada de Sistemas Multicomponentes para Utilização em Dispositivos Oftálmicos: Aspectos Ópticos e Mecânicos**. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química. Ciência e Tecnologia de Materiais. UNICAMP, 2009.

ZHANG, Y.; HUANG, Z.; SONG, J.; PAN, L. **Structure and Activity Transition from Oxidized to Metallic tungsten for Catalytic Hydrogenation: A DFT Study**. Journal of Physical Chemistry C, 2018.

ZOLOTAREV, V. M.; VOLCHEK, B. Z.; VLASOVA, E. N.; **Optical Constants of Industrial Polymers in the IR Region**. Optics and Spectroscopy. Vol. 101, 2006.

ZHU, J.; VASILOPOULOV, M.; DAVAZOGLOV, D.; KENNOV, S.; CHRONEOS, A.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. **Intrinsic Defects and H Doping in WO₃**. Scientific Reports, Nature, 2017.