

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Efeito fotocromico em ORMOSIL's dopados com
Molibdênio preparados por síntese de Sol-Gel

Felipe Silva Palha Rocha

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

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro – SP

2012

530 Rocha, Felipe Silva Palha
R672e Efeito fotocromico em Ormosil's dopados com
molibdênio preparados por síntese sol-gel / Felipe Silva Palha
Rocha. - Rio Claro : [s.n.], 2012
75 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs., fots.

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

1. Física. 2. Material híbrido orgânico-inorgânico
modificado. 3. Filmes finos. 4. Efeito reversível. I. Título.

Felipe Silva Palha Rocha

**Efeito fotocromico em ORMOSIL's dopados com Molibdênio preparados
por síntese de Sol-Gel**

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

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti (orientador)

Instituição: IGCE/ UNESP/ Rio Claro-SP

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Instituição: IGCE/ UNESP/ Rio Claro-SP

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi

Instituição: Universidade Federal do ABC

Rio claro, 26 de abril de 2012

*Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e toda minha
família pelo esforço e compreensão nos momentos difíceis.*

Agradeço ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti pelos ensinamentos e incentivo, pela confiança e amizade durante os anos que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Fabio Simões de Vicente e Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet pelo apoio em laboratório e pelas observações sempre oportunas.

Agradeço aos colegas de Laboratório, Carlos Awano (Awano), Thiago (Geo), Evandro (Martinho), Amanda (Gatíssima), William (Wil), pelo companheirismo e amizade durante esses anos.

Agradeço aos funcionários do departamento, especialmente ao Geraldo, pela paciência e socorro sempre que requisitado.

Agradeço aos mestres do Departamento de Física pelos ensinamentos, durante a graduação e pós-graduação, que tornaram possíveis meus sonhos e conquistas, razão pela qual serei eternamente grato.

Agradeço aos meus colegas e amigos de faculdade, em especial, André, Fábio, Márcio, Pedro Ivo, Francisco, João, Jean, Carlos e Maria Luiza, por todos os momentos vividos juntos.

Agradeço aos meus pais, Gildazio e Maria Teresa, sempre ao meu lado e me apoiando em todas as decisões, nunca deixando que desistisse dos meus objetivos. A eles não tenho palavras para agradecer por tudo. Ao meu pai, físico também, que despertou minha curiosidade e minha paixão pela física, que me acompanhou durante toda a minha formação, minha eterna gratidão.

Aos meus irmãos Pedro e Carolina e, também, aos meus familiares por estarem todos sempre comigo e torcerem avidamente pelo meu sucesso e um agradecimento, em particular, pela colaboração da tia Maria do Carmo na revisão ortográfica deste trabalho.

Em especial à Cristina, por ser minha companheira e amiga, pessoa afetuosa e compreensiva, pois esteve sempre ao meu lado e, principalmente, nos momentos mais difíceis.

A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

I. SIGLAS E LEGENDAS	
II. LISTA DE FIGURAS	
III. LISTA DE TABELAS	
IV. RESUMO	
V. ABSTRAT	
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO E MOTIVAÇÃO	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 – Processo Sol-Gel	13
3.1.1 – Reações de Hidrólise e Policondensação	13
3.1.2 – Tipos de materiais obtidos pelo processo Sol – Gel	15
3.1.3 – Materiais Híbridos Orgânicos – Inorgânicos (OIHM)	18
3.2 – Vantagens e Desvantagens do Processo Sol-Gel	19
3.3 – GPTS – TEOS	20
3.4 – Efeito Fotocrômico	21
3.5 – Trióxido de Molibdênio	22
3.5.1 – Origem dos Óxidos de Molibdênio	22
3.5.2 – Reação de redução do átomo Mo	24
3.5.3 – Centros de Cor	25
3.5.4 – Bandas de absorção típicas de MoO ₃	26
4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	27
4.1 – Dip Coating	27

4.2 – Espectroscopia de absorção	29
4.3 – Estudo do efeito fotocromico	33
4.4 – Birrefringência (Efeito Fotorrefrativo)	34
5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
5.1 – Material utilizado	38
5.2 – Síntese GPTS/TEOS	38
5.3 – Dopagem com Ácido Molíbdico (AcMo)	41
5.3.1 – AcMo dissolvido em ACE e HNO ₃ (A-218)	41
5.3.2 – AcMo dissolvido em THF e HNO ₃ (A-219)	43
5.3.3 – Preparação dos filmes	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1 – Fotoescurecimento	46
6.1.1 – Amostra A-218	46
6.1.2 – Amostra A-219	51
6.1.3 – Comparação A-218/A-219	54
6.2 – Espectros de Absorção por Função Gaussiana	55
6.3 – Termoclareamento	58
6.3.1 – Amostra A-218	58
6.3.2 – Amostra A-219	60
6.4 – Estudo da Reversibilidade	61
6.5 – Birrefringência (Efeito Fotorrefrativo)	63
6.6 – Estudos da Constante de Tempo do Efeito Fotocromico	64
7. CONCLUSÃO	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

I – SIGLAS E LEGENDAS

GPTS: 3-Glicidoxipropil trimetoxisilano

TEOS: Tetraetil ortosilicato

GPTS/TEOS: solução hidrolisada de GPTS e TEOS

ACE: Acetonitrila

THF: Tetrahidrofurano

HNO₃: Ácido nítrico

Mo: Átomo de molibdênio

AcMo: Ácido molíbdico (H₂MoO₄)

MoO₃: Trióxido de molibdênio

UV: Ultra Violeta

IR: Infra Vermelho

Amostra (A-218): GPTS/TEOS; H₂MoO₄; ACE; HNO₃

Amostra (A-219): GPTS/TEOS; THF; H₂MoO₄; HNO₃

II – LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo Sol – Gel.

Figura 2 – Fórmula estrutural do alcoóxido de silício TEOS.

Figura 3 – Fórmula estrutural do alcoóxido silício GPTS.

Figura 4 – Estruturas possíveis do H_2MoO_4 utilizando análises de DFT e Espectroscopia Raman.

Figura 5 – Reação de redução do átomo Mo, causando o efeito fotocromico.

Figura 6 – Espectro de absorção de um filme com MoO_3 depositado sobre uma lâmina de quartzo: (A) filme original; (B) após exposição UV.

Figura 7 – Fabricação de filmes finos pelo processo Dip coating. As etapas são seguidas respectivamente: imersão, emersão e evaporação.

Figura 8 – Esquema do Espectrofotômetro utilizado na aquisição dos dados ópticos.

Figura 9 – Foto do Espectrofotômetro utilizado no Laboratório de Novos Materiais.

Figura 10 – Esquema óptico utilizado para determinar o tempo de vida do efeito fotocromico.

Figura 11 – Sistema eletrônico utilizado para investigar a ocorrência do efeito fotorrefrativo.

Figura 12 – Foto do equipamento óptico utilizado para investigar o efeito fotorrefrativo e tempo de vida.

Figura 13 – Foto de montagem do sistema de Refluxo.

Figura 14 – Esquema da hidrólise do GPTS/TEOS.

Figura 15 – Esquema de preparação de filmes da amostra A-218.

Figura 16 – Esquema de preparação de filmes da amostra A-219.

Figura 17 – Foto da Glove Box onde os filmes foram preparados.

Figura 18 – Típico espectro de lâmpada negra.

Figura 19 – Espectro de absorção da amostra A-218 em função do tempo de exposição à luz negra.

Figura 20 – Curvas dos picos de absorção nos comprimentos de onda em 804 nm e 640 nm da amostra A-218.

Figura 21 – Foto da amostra A-218 após sua preparação (esquerda) e depois de observado a saturação do efeito de fotoescurecimento pela luz negra (direita).

Figura 22 – Espectro de absorção óptica da amostra A-219 em função do tempo de exposição à luz negra.

Figura 23 – Evolução dos picos de absorção nos comprimentos de onda em 804 nm e 640 nm da amostra A-219 em função do tempo de exposição à luz negra.

Figura 24 – Fotografia da amostra A-219 após sua preparação (esquerda), e depois de observado a saturação do efeito de fotoescurecimento pela luz negra (direita).

Figura 25 – Dados comparativos das amostras de ACE e THF.

Figura 26 – Espectro de absorção após a saturação do efeito fotocromico obtida para a amostra A-218 (ACE) e o ajuste feito a partir de Gaussianas.

Figura 27 – Espectro de absorção após a saturação do efeito fotocromico obtido para a amostra A-219 (THF) e o ajuste feito a partir de duas gaussianas.

Figura 28 – Espectro de absorção da amostra A-218 com seguintes tratamentos: após amostra permanecer 60 minutos sob irradiação de luz negra, após a amostra permanecer 5 minutos, 30 minutos e 120 minutos em temperatura de 150⁰ C.

Figura 29 – Espectro de absorção da amostra A-219 com os tratamentos após preparação, após amostra permanecer 60 minutos sob irradiação de luz negra, após a amostra permanecer 5 minutos, 30 minutos e 120 minutos em temperatura de 120⁰ C.

Figura 30 – Comportamento dos máximos das bandas de absorção (780 nm) em função do tempo para diversos tempos de exposição à luz negra e após tratamento térmico, A-218.

Figura 31 – Comportamento dos máximos das bandas de absorção (780 nm) em função do tempo para diversos tempos de exposição à luz negra e após tratamento térmico, A-219.

Figura 32 – Ajuste exponencial para A-219 original.

Figura 33 – Ajuste exponencial para tratamento de fotoescurecimento e termoclareamento de A-219.

Figura 34 – Constante de tempo em função do tempo de permanência em tratamento térmico para A-219 (THF).

III – LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Material químico utilizado na preparação das amostras.

Tabela 2 – Quantidade dos produtos químicos e as razões molares utilizadas na síntese das amostras.

Tabela 3: Energia de exposição da luz negra com tempo de exposição dos filmes.

Tabela 4 – Resultados obtidos para diversos tempos de tratamento a 120 °C e a constante de tempo do fotoescurecimento a 40 °C.

IV – RESUMO

A técnica sol-gel tem sido largamente utilizada na preparação de géis vítreos, filmes finos, fibras e partículas através de reações de hidrólise e policondensação de metais alcoóxidos. A grande variedade de alcoóxidos metálicos tem facilitado o processo de materiais com novas composições e propriedades como os Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos (OIHM), com potencial para muitas aplicações científicas e tecnológicas. Esses híbridos combinam as vantagens do processo sol-gel com as características específicas dos polímeros orgânicos, permitindo a fácil fabricação de filmes finos sem fraturas ou trincas e de alta qualidade óptica. Metais de transição têm sido utilizados como agentes fotocromicos em OIHM, pois quando expostos à luz visível ou ultravioleta, seu espectro de absorção sofre mudanças (ex.: fotoescurecimento). Isto ocorre devido às mudanças no estado de oxidação, atribuídas às transições eletrônicas nos subníveis *d*, pois no momento em que a luz é absorvida, um elétron, que estava no estado de baixa energia, salta para um estado de mais alta energia, podendo escurecer o filme. Neste trabalho dedicou-se à preparação e caracterização óptica de filmes OIHM com utilização da técnica sol-gel e dopados com Molibdênio. Como precursores da matriz orgânica-inorgânica utilizamos o 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTS) e o Tetraetilortosilicato (TEOS) (como matriz orgânica-inorgânica) e o Ácido Molíbdico (AcMo) como dopante. As amostras foram preparadas na forma de filmes finos, sendo depositados em lâminas microscópicas pela técnica “dip-coating” e os espectros de absorção UV-Vis-IR foram obtidos na região de 300 a 1000 nm após exposição do filme por 5 min a 5,0 cm de uma lâmpada comercial UV (15 W). Esse procedimento permitiu observar que os filmes apresentam intenso efeito fotocromico com aumento do coeficiente de absorção óptica na região entre 550-900 nm quando expostos à luz UV e com efeito reversível quando aquecidos à temperatura entre 120⁰ C e 150⁰ C por 60 min. O efeito fotocromico é intensificado à medida que a exposição é prolongada em até aproximadamente 60 min quando se observa a ocorrência da saturação do efeito. O efeito fotorrefrativo foi analisado com a mesma lâmpada, porém a uma distância de 2,0 cm da amostra. A mudança no espectro de absorção óptica foi atribuída à mudança no estado de oxidação do Molibdênio.

Palavra Chave: sol-gel, filmes finos, efeito fotocromico, efeito reversível, Molibdênio.

V – ABSTRACT

The sol-gel technique is being widely used for the preparation of glass gels, thin films, fibers and particles from the reactions of hydrolysis and polycondensation of metal alkoxides. The great variety of functionalized alkoxides has facilitated the processing of materials with new compositions and properties, such as Organic-Inorganic Hybrids Materials (OIHM), with potential for several scientific and technological applications. These hybrids combine the advantages of sol-gel process with specific characteristics of organic polymers, allowing easier processing of thin films without fractures or cracks and high optical quality. Transition metals have been used as photochromic agent in OIHM, because when exposed to light their absorption spectrum changes (ex. photodarkening). This occurs due to changes in the oxidation state, attributed to electronic transitions in the d subshell. When light is absorbed, an electron is raised from a lower state to a higher state, giving the rise to color. Our work is dedicated to the preparation and optical characterization of OIHM films doped with Molybdenum, prepared by sol-gel using 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS), Tetraethylorthosilicate (TEOS) as organic-inorganic matrix, and Molybdic acid as dopant. The samples are prepared in the form of thin films deposited on microscope slides by dip-coating technique. The films showed intense photochromic effect (photodarkening) when illuminated by a UV irradiation, and a reversible effect was rising when the films were heated (photobleaching). The films were placed at a distance of 5,0 cm from a commercial UV lamp (15 W). The UV-VIS-IR optical absorption spectrum was measured from 300 to 1000 nm each 5 minutes. The photodarkening causes the rising of an absorption band in the 550-900 nm region and this band increases with UV exposition achieving saturation after 60 minutes of cumulative exposition to UV. The photorefractive effect was analysed using the same lamp, but at a distance of 2,0 cm. The changes in the optical absorption spectrum are attributed to changes in oxidation state of Molybdenum.

Keywords: Sol-Gel, films, photochromic effect, reversible effect, Molybdenum.

1 – INTRODUÇÃO

A técnica de sol-gel tem sido largamente estudada e utilizada na preparação de géis vítreos, filmes finos, fibras e partículas a partir da hidrólise e policondensação de metais alcoóxidos [1]. A grande variedade de alcoóxidos funcionalizados tem facilitado o processo de materiais com novas composições e propriedades como os Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (OIHM), os quais têm potencial para muitas aplicações científicas e tecnológicas [2]. Esses híbridos combinam as vantagens do processo sol-gel com as características específicas dos polímeros orgânicos, permitindo o fácil processo de filmes finos sem fraturas ou trincas e alta qualidade óptica.

O primeiro alcoóxido metálico foi hidrolisado a partir da síntese de SiCl_4 e álcool, por Ebelmen em 1846, dando origem ao Tetraetil Ortosilicato ou Tetraethoxysilane (TEOS) [1]. Ele percebeu a formação de um gel vítreo em meio aquoso quando exposto em atmosfera ambiente e verificando também que era devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Contudo, a nova técnica apenas despertou interesse de químicos e assim se manteve por quase um século.

Em 1864, Graham mostrou que a água presente nos Géis de Sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, favorecendo a teoria de que o Gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes [2]. Somente no século seguinte, em 1938, Hurd mostrou que os Géis de Sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido de uma fase líquida [3]. Mas o processo de secagem hiper-crítica, para a preparação de aerogéis, no período de 1932, já havia sido feito por Kistler que demonstrou que o gel era formado por um esqueleto sólido [4].

No ano de 1939, Geffcken utilizou esse alcoóxido metálico na preparação de filmes finos [5] e este processo foi desenvolvido pela empresa “Schott Glass Company”, na Alemanha, como também contribuiu para que pudesse ser muito bem compreendido e explicado por Schroeder [6].

Posteriormente, estudos mais sofisticados, tanto científicos quanto tecnológicos, foram utilizados na indústria de combustível nuclear [7, 8], sendo que esses estudos tinham

por objetivo fabricar pequenas esferas de óxidos radioativos, que seriam utilizadas como células de combustível nos reatores nucleares.

A partir desses eventos, novas técnicas e contribuições foram utilizadas na preparação de matérias vítreas e cerâmicas com multicomponentes sem a utilização do processo convencional de fusão. Tais procedimentos tinham como principais elementos a hidrólise do TEOS e do TMOS (Tetramethoxysilane ou Tetrametil Ortosilicato) em combinação com acetatos, nitratos e, até mesmo, outros alcoóxidos metálicos, dando origem a esta nova técnica que recebeu o nome de “Sol – Gel”.

Na década de 70, a maioria dos metais da tabela periódica já havia sido sintetizada em alcoóxido, permitindo o processamento de novos materiais com multicomponentes e até materiais impossíveis de serem preparados por processos convencionais. Tal fato atraiu a comunidade científica, o que originou diversos trabalhos científicos, em que o alcoóxido metálico tem sido a principal matéria prima na preparação de materiais vítreos e cerâmicos.

No Brasil, o Processo Sol – Gel teve início em 1984, com o Prof. Dr. Michel André Aegerter na Universidade de São Paulo – USP São Carlos. Em 1993, houve a formação do Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro – UNESP [9], que iniciou seus trabalhos na área de Sol – Gel, estudando os processos de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos dos processos de secagem e envelhecimento dos géis. Tais estudos permitiram determinar os parâmetros essenciais para a preparação de Xerogéis e Aerogéis puros ou dopados, além de poderem contribuir na preparação de filmes finos híbridos, ou seja, materiais orgânicos e inorgânicos, sintetizados a partir do processo Sol – Gel, colocando-nos numa área de pesquisa de grande interesse na área da Física da Matéria Condensada - ”Estudo de Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs)” .

2– OBJETIVO E MOTIVAÇÃO

O trabalho teve como objetivo preparar filmes a partir de Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos (OIHM) e dopados com Ácido Molíbdico dissolvido em diferentes solventes. Nas amostras preparadas pela técnica sol-gel foram utilizando os alcoóxidos 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTS) e Tetraetilortosilicato (TEOS), como matriz orgânica-inorgânica, e o Ácido Molíbdico como dopante. O segundo passo foi deixar as soluções hidrolisadas depositadas por meio da técnica Dip-Coating em substrato de vidro. Os efeitos fotocromáticos (fotoescurecimento) e sua reversibilidade (termoclareamento) puderam ser observados quando as amostras foram expostas à luz UV e diferentes temperaturas.

A motivação do estudo deve-se ao fato de nosso laboratório dominar a técnica de preparação de filmes a partir do sistema GPTS/TEOS. Em geral, esses filmes apresentam excelente qualidade óptica e resistência mecânica, sendo bastante promissor para o estudo de efeitos fotocromáticos tendo como base o Molibdênio.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – Processo Sol – Gel:

O processo Sol – Gel pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou vítreos cerâmicos, através da preparação de um Sol, seguida da geleificação e remoção da fase líquida. [10] .

Denomina-se Sol a dispersão de um colóide em um líquido, [11]. Um colóide é uma solução em suspensão onde a força gravitacional entre as partículas pode ser desprezada e as que predominam são forças de interação de curto alcance, as quais são semelhante às Forças de van der Waals e às forças de atração elétrica, sendo esta última devido a presença de cargas na superfície das partículas. Se desestabilizarmos o Sol, por qualquer motivo, a força de interação das partículas aumentará, tornando a solução rígida. Neste caso, dizemos que a solução geleificou e o material recebe o nome de Gel.

Os chamados alcoóxidos metálicos são os precursores do processo Sol-Gel, constituídos de um elemento metálico rodeado por vários ligantes, podendo ser elementos orgânicos e inorgânicos [12, 13, 14]. Um exemplo de um precursor inorgânico é o sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, enquanto que o de um precursor orgânico é $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

Os alcoóxidos de Silício mais estudados são o Tetraetil Ortosilicato ou Tetraethoxysilane (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, e o Tetrametil Ortosilicato ou Tetramethoxysilane (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

3.1.1 – Reações de Hidrólise e Policondensação

A cinética das reações do processo está representada pela utilização apenas da concentração dos grupos funcionais, sem nos preocuparmos como estes grupos estão ligados com o átomo de Silício. Basicamente, o processo pode ser descrito por três reações: 1-) uma reação de hidrólise, 2-) reação de condensação com produção de água e 3-) reação de condensação com produção de álcool.

1-) Na reação de hidrólise, o radical hidroxila liga-se diretamente com o metal e, nesta reação, apenas um radical, representado pela letra R do alcoóxido metálico, foi hidrolisado, originando um grupo chamado de silanol. ROH representa o álcool resultante da reação.



Há diversos fatores que influenciam a reação e, como principais, podemos citar: o catalisador, a temperatura, a quantidade de água e o pH da solução. Dependendo da quantidade destes fatores, a reação de hidrólise pode ficar incompleta ou se processar simultaneamente com as reações de policondensação, alterando, nas duas situações, o produto final desejado.

2-) A reação de condensação com produção de água se processa a partir do surgimento de moléculas parcialmente hidrolisadas.



Na expressão acima, pode-se observar que dois grupos de silanol, originados da reação de hidrólise, reagem entre si, resultando em um grupo siloxano, o qual formará a rede de sílica dando origem ao Gel.

3-) A reação de condensação com produção de álcool ocorre quando um silanol (parcialmente ou totalmente hidrolisado) reage com o alcoóxido não hidrolisado, produzindo um siloxano e álcool.



As reações descritas acima acontecem em cadeia, podendo ser chamadas de reação de policondensação.

Portanto, de uma forma geral, a reação de Sol – Gel pode ser descrita da seguinte maneira:

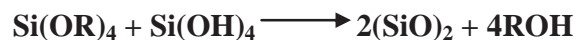
- reação de hidrólise:



- reação de condensação, originando água:



- reação de condensação, originado álcool:



Os alcoóxidos de Silício e água são imiscíveis [15], portanto para darmos início a reação de hidrólise é necessário o uso de agentes homogeneizantes como o álcool ou acetona, ou até mesmo o ultrassom [16]. No entanto, o álcool, que atua como agente homogeneizador, causa reações de esterificação e de alcoólise as quais são reversas às reações de hidrólise e condensação.

A preparação de materiais monolíticos utilizando o processo Sol – Gel exige que as reações de hidrólise e de condensação sejam completas e se processem de forma controlada, portanto, os padrões estabelecidos para as reações devem ser estritamente obedecidos. A forma do produto final SiO_2 depende de fatores que influenciam as reações de hidrólise e de condensação [10], podendo o produto final assumir a estrutura de Filme Fino, Fibra, Pó Fino Monodisperso, Gel Vítreo Monolítico, ou ainda Cerâmica.

3.1.2 – Tipos de materiais obtidos pelo processo Sol - Gel

Dependendo da técnica utilizada na preparação do Gel, ele recebe diferentes nomenclaturas como: alcoogel, sonogel, xerogel, aerogel ou criogel.

- a) Alcoogel: gel úmido preparado pela reação de hidrólise por agitação mecânica na presença de agentes homogeneizantes como, por exemplo, álcool ou acetona.
- b) Sonogel: gel úmido preparado quando a reação de hidrólise é catalisada por ultra-som, dispensando a presença de agente homogeneizante.
- c) Xerogel: obtido pelo envelhecimento do gel (alcoogel ou sonogel), remoção da fase líquida remanescente da reação de hidrólise e policondensação por meios de processos convencionais em estufas com temperatura inferior a 300⁰ C. Neste processo, o volume do gel pode ser reduzido em até oito vezes, pois sua estrutura se modifica, diminuindo a área superficial e o volume dos poros.
- d) Aerogel: obtido pelo envelhecimento do gel (alcoogel ou sonogel) e pela remoção da fase líquida por processo hiper-crítico, ou seja, retirada da fase líquida com temperatura e pressão acima do valor crítico.
- e) Criogel: obtido quando a fase líquida é congelada e retirada por sublimação.

A figura 1 mostra um fluxograma da preparação de produtos pelo processo Sol – Gel. Os itens em vermelho são os domínios experimentais realizados pelo Grupo de Novos Materiais. Já os itens em lilás são os meios experimentais adotados para a realização deste trabalho.

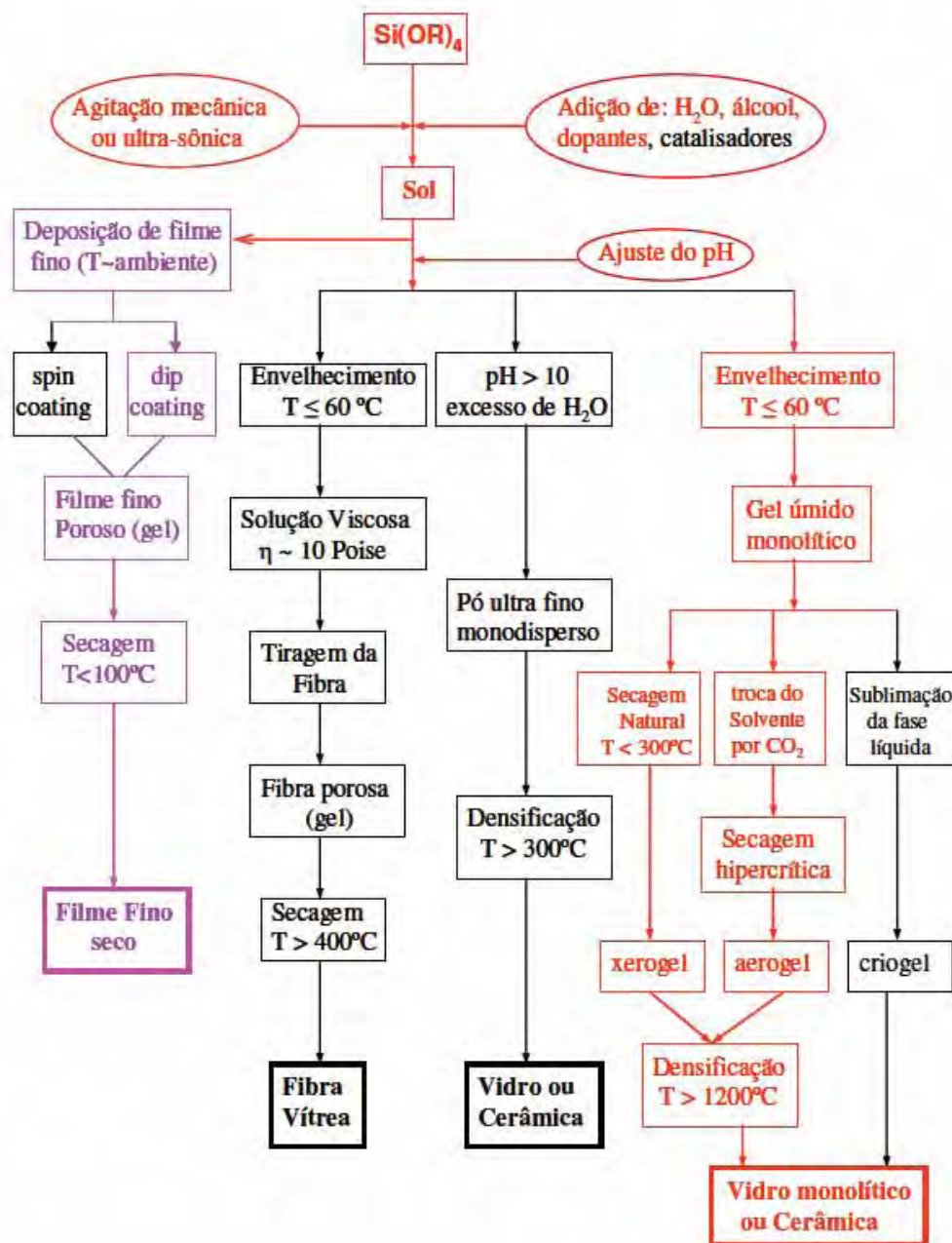


Figura 1 – Esquema do processo Sol – Gel [9].

3.1.3 – Materiais Híbridos Orgânicos – Inorgânicos (OIHM)

Os materiais híbridos orgânicos - inorgânicos (OIHM) vêm sendo utilizados na preparação de materiais via processo Sol – Gel [23]. Estes materiais são candidatos promissores em muitas áreas de estudo como: biomateriais [24], tecnologia de revestimento [25], óptica [26], tecnologia de biossensores [27] e microeletrônicos [28]. Os materiais preparados a partir de silicatos, organicamente modificados (ORMOSILs), são importantes OIHM, especialmente para a realização de estudos ópticos. Os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes:

Classe – 1: Quando componentes orgânicos estão embutidos na matriz inorgânica, materiais conhecidos como modificadores de rede, sofrem forças de interação fraca, como a Força de Van der Waals ou pontes de hidrogênio. Neste caso, nota-se transparência nos géis e nenhuma separação de fase é observada.

Classe – 2: Aqui os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados covalentemente. Também são chamados de formadores de rede e um exemplo disso tem-se nos materiais híbridos que incorporam os alcoóxidos funcionalizados.

A utilização de vários precursores sendo combinados ou não, e/ou diferentes rotinas no processo de preparação de materiais híbridos possibilita, a preparação de nanopartículas, filmes finos, fibras e sólidos com diversas aplicações tecnológicas.

Utilizaremos, para nosso estudo, materiais híbridos orgânicos e inorgânicos de silício conhecidos como ORMOSILs (silicatos organicamente modificados) [21]. Podem ser divididos em três grupos [22]:

Tipo A: (Armadilha Orgânica) Uma molécula orgânica pode ser embutida em uma solução Sol – Gel a base de sílica, dando a estrutura novas propriedades ópticas, mecânicas e químicas.

Tipo B: (Impregnação Orgânica) É utilizada como controlador da porosidade nos Géis (tamanho e distribuição). As ligações das partes orgânicas e inorgânicas são do tipo pontes

de hidrogênio, proporcionando transparência e evitando a separação dos compostos finais e dando a transparência a estes materiais.

Tipo C: (Orgânico – Inorgânico Quimicamente Ligado) Neste caso, os componentes orgânicos e inorgânicos são unidos por ligação covalente, isso pois, devido à sua forte natureza, as ligações covalentes melhoram as propriedades mecânicas dos materiais híbridos. Um dos melhores sistemas de obtenção de ORMOSIL é a combinação de componentes orgânicos com terminações em silanol com os componentes inorgânicos como os alcoóxidos de silício, ou a utilização de alcoóxidos funcionalizados.

3.2 – Vantagens e Desvantagens do processo Sol – Gel

O processo Sol – Gel apresenta inúmeras vantagens em comparação a métodos convencionais, tais como:

- Alta pureza das matérias primas;
- Possibilidade de preparar vidros com várias composições e com cátions em estado de oxidação não comuns;
- Alta homogeneidade dos vidros mono e multicomponentes, devido ao material de partida estar na fase líquida e com baixa viscosidade;
- Baixa temperatura de preparação;
- Baixo consumo de energia;
- Mínima perda por evaporação;
- Mínima poluição atmosférica;
- Não apresenta separação de fase;
- Não passa pelo ponto de cristalização;
- Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições, sendo difícil ou até mesmo impossível prepará-los pelos processos convencionais.

- Géis vítreos que apresentam características especiais como catalisadores, isolantes, e impregnação em materiais perigosos;
- Produção de materiais especiais como: Filmes Finos, Partículas Finas, Compósitos e Vidros Monolíticos;
- Infra-estrutura simples, pois o processo necessita apenas de recipientes de vidro e fornos de baixa temperatura ($< 1200^0$ C).

Por outro lado, este processo apresenta algumas desvantagens, dentre elas destacamos:

- Alto custo da matéria prima;
- Grande contração, ou seja, redução volumétrica na produção de vidros;
- Permanência de poros finos residuais;
- Permanência de grupos hidroxilas e carbono;
- Manuseio de materiais de alta periculosidade;
- Longo período de preparação;
- Dificuldades tecnológicas para a preparação de produtos monolíticos de forma pré – determinada.

3.3 - GPTS e TEOS:

A combinação dos alcóxidos GPTS e TEOS numa mesma matriz, tem sido de grande interesse na preparação de novos materiais e, principalmente, na preparação de filmes finos em pesquisas em ópticas [33] para fabricação tanto de lentes de contatos como também de materiais eletroluminescentes como os LEDs e os LCDs [34]. Os materiais híbridos preparados a partir de GPTS e TEOS também têm se mostrado uma excelente alternativa como agente contra corrosão [31, 32], além do fato de que as matrizes envolvidas são de fácil manuseio e o produto final apresenta excelente resistência mecânica

e química. Abaixo estão apresentadas as fórmulas estruturais do Tetraetil ortosilicato (TEOS) e do o 3 – Glicidoxipropil trimetoxissilano, respectivamente:

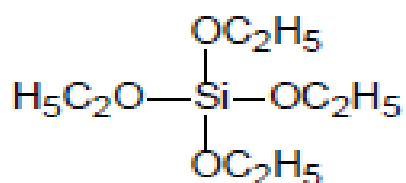


Figura 2 – Fórmula estrutural do alcoóxido de silício TEOS [30].

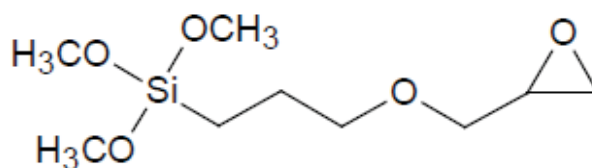


Figura 3 – fórmula estrutural do alcoóxido de silício GPTS [31].

3.4 – Efeito Fotocrômico

Um material é chamado de fotocrômico quando muda sua banda de absorção sob o efeito da exposição à luz solar e laser. Em 1950, Stookey demonstrou que vidros de sílica dopados com fluoretos alcalinos mudam sua coloração após exposição à luz UV [41]. Alguns materiais fotocrômicos podem sofrer transformações reversíveis, ou seja, alteram suas configurações e retornam à situação inicial, pela absorção de radiações eletromagnéticas ou por aquecimento [42].

Na primeira metade do século 20, as principais pesquisas fotocrômicas com materiais inorgânicos eram basicamente focadas em metais alcalinos, alcalinos terrosos, halogênios, titanatos, sais minerais complexos e sais de mercúrio complexos [46, 47, 48,

49]. Embora a maioria dos materiais fotossensíveis estudados, até o momento, seja o orgânico, é crescente o estudo com materiais inorgânicos [44, 45].

Depois do trabalho pioneiro de Déb [50], houve um aumento no interesse em materiais fotocromicos dopados com metais de transição, especialmente óxidos de molibdênio e óxidos de tungstênio [52], pois são materiais que apresentam diversas propriedades ópticas e, por isso, se tornam bastante atrativos e promissores para uma grande variedade de aplicações. A sensibilidade à luz permite que sejam bastante utilizados em lentes fotográficas, em materiais de proteção óptica, dosimetria óptica ou de RX, na medição das taxas de exposição à luz e na actiometria (processo químico para medir intensidade de radiação), em armazenamentos e exibição de dados, no processamento de sinais ópticos como interruptor químico para computadores, etc [43].

Dentre tantas aplicações, houve, nos últimos anos, um aumento nas pesquisas em materiais eletrocromicos e fotocromicos aplicados a “smart window” e óculos de proteção, pois permitem combinar o conforto interno (menos brilho e estresse térmico) com o baixo consumo de energia em ambientes com ar condicionados. Os materiais inorgânicos levam vantagens sobre os orgânicos, pois apresentam melhor estabilidade térmica e também melhor resistência mecânica e químicas e, por isso, são materiais mais fáceis de serem moldados em formas macroscópicas desejadas, facilitando a produção em escala industrial. [46].

3.5 – Trióxido de Molibdênio

3.5.1 – Origem dos Óxidos de Molibdênio

A substância Óxido de Molibdênio tem grande disposição em aplicações na composição de novos materiais, pois apresentam propriedades fotocromicas e termocromicas [52, 53].

Recentemente, diversas propriedades fotocromicas dos polimolibdatos, (MoO , MoO_2 , MoO_3) em soluções, filmes e sólidos foram exaustivamente estudadas [53]. A substância mais utilizada para se obter estes óxidos é o Ácido Molíbdico (AcMo), H_2MoO_4 [54]. A estrutura molecular do H_2MoO_4 é elusiva, ou seja, não apresenta o mesmo

comportamento em soluções diluídas. Utilizando as técnicas de Espectroscopia de Raman e Teoria Funcional de Densidade (DFT), Oyerinde [54] mostrou que o Ácido Molíbdico exibe diferentes estruturas conforme descrito na figura 4.

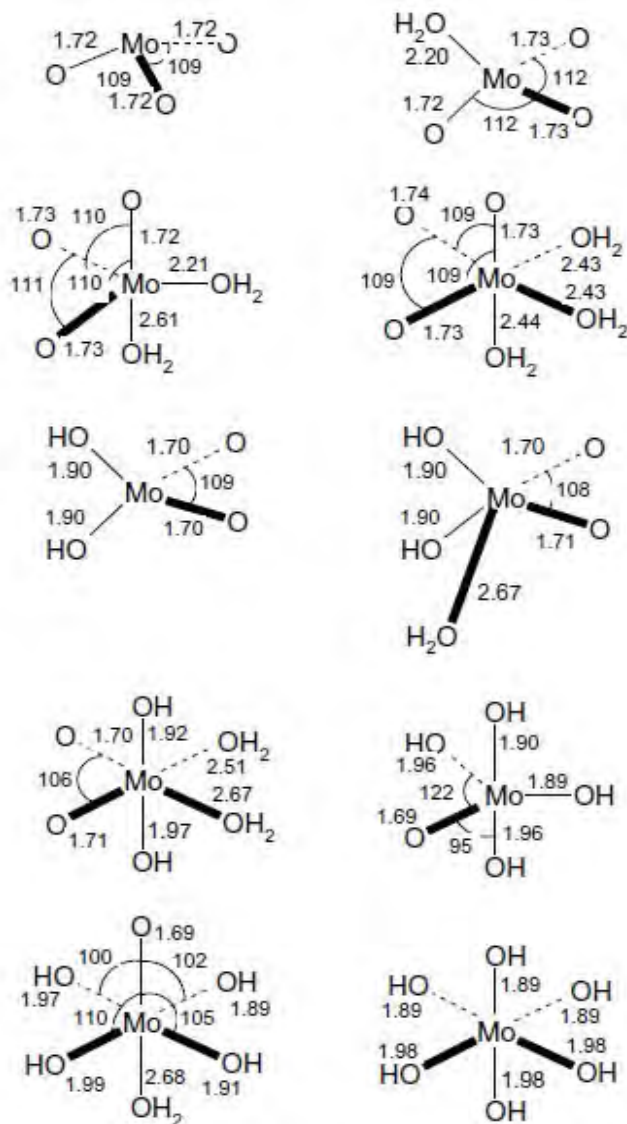


Figura 4 – Estruturas possíveis do H_2MoO_4 utilizando análises de DFT e Espectroscopia de Raman [54].

Sua estrutura química foi intensivamente estudada no passado com ênfase em propriedades catalíticas. Tais propriedades podem fornecer informações a respeito dos níveis de energia dos elétrons da estrutura. Deb e Chopoorian [55], em 1966, utilizaram destas informações para determinar e explicar as bandas de absorção do MoO_3 .

Sabe-se que filmes de MoO₃ sob tratamento térmico e irradiação UV formam centros de cores e adquirem cor azulada (sob irradiação UV) ou clareiam (sob tratamento térmico). Este fato sugere que a coloração óptica, em filmes finos dopados com MoO₃, pode ser atribuída a uma transição eletrônica, ou seja, a uma reação de Oxi-Redução.

3.5.2 – Reação de redução do átomo Mo

Materiais polioxometalatos (POM) (metais de transição ligados a oxigênio) e especialmente MoO₃ (Trióxido de molibdênio) e WO₃ (Trióxido de tungstênio) têm sido muito utilizados na preparação de materiais híbridos orgânicos – inorgânicos como agentes do efeito fotocromico. A estrutura eletrônica destes elementos pode ser alterada sob efeito de radiação, mantendo a integridade estrutural da espécie e, dessa forma, possibilita que o efeito de oxi-redução possa ser reversível. A incidência de radiação luminosa provoca o aparecimento de uma cor notoriamente azul causada pela transição dos átomos no estado Mo⁺⁶ para o estado Mo⁺⁵. A figura 5 mostra a reação de oxi-redução para uma amostra que contém Mo quando é irradiada por luz UV e aquecida com atmosfera [65].

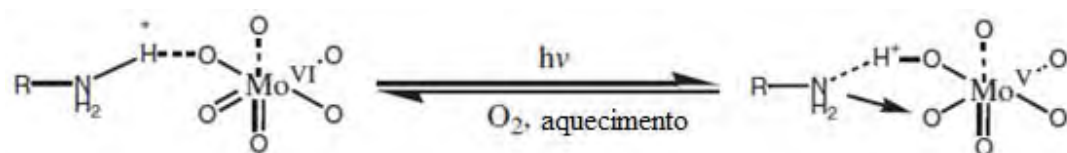


Figura 5 – Reação de redução do átomo Mo, causando o efeito fotocromico [65].

Os efeitos fotocromicos obtidos dependem da combinação dos polioxmolibdatos (POM) (ex.: MoO₃) com os diferentes tipos de matrizes orgânicas. Geralmente escolhem-se híbridos de base amina, porém essa combinação se aplica também aos híbridos de base de metais alcalinos (ex.: Si). Nos sistemas (POM-Matriz Orgânica) existe uma ponte de Hidrogênio entre o Oxigênio do POM e o Hidrogênio da matriz, como mostra a figura 5. A foto excitação da transição entre O – M induz a transferência do próton no átomo de Hidrogênio da matriz para o átomo de Oxigênio do Polioxometalato. É o próton que

interage com o elétron do metal Mo, enquanto o “buraco” chamado de centro de cor é formado na interação entre o Nitrogênio da matriz e o Oxigênio à esquerda do metal no POM, estabelecendo a nova cor adquirida pela amostra.

Portanto, a ponte de Hidrogênio e a transferência de prótons são cruciais para o efeito fotocromico. As moléculas orgânicas não apenas servem para a doação de prótons, mas também “doam” elétrons para a formação de um vínculo na transferência de carga fotoinduzida.

3.5.3 – Centros de Cor

Durante a irradiação de luz UV, o próton da matriz interage com oxigênio do POM, deixando um elétron no átomo de nitrogênio livre e, dessa forma, o Nitrogênio interage com outro oxigênio do POM, criando os centros de cor e dando a típica cor azulada nos filmes [66].

Quando o filme é aquecido, a energia adquirida é suficiente para que os elétrons e prótons retornem ao estado original, “destruindo” os centros de cor fazendo com que o filme adquira a cor inicial. Isso permite que o efeito fotocromico seja reversível [65].

3.5.4 – Bandas de absorção de MoO₃

Uma típica banda de absorção para filmes de MoO₃ depositados sobre lâminas de quartzo, foi obtida por Déb e Chopoorian [55] e é mostrada na figura 6. As amostras originais mostravam ser levemente amareladas, quase transparentes na região do visível, a não ser por uma pequena banda de absorção, centrada em aproximadamente 800 nm, e podem transformar-se na cor azul após irradiação por luz negra. A forte absorção observada abaixo de 400 nm é intrínseca do MoO₃ e é demasiadamente elevada para ser atribuída a qualquer impureza. Os filmes coloridos apresentam uma assimetria das bandas de absorção com máximo principal em aproximadamente 800 nm (pico a) e secundários em aproximadamente 630 nm e 500 nm (picos b e c). A resposta fotossensível cresce rapidamente durante as fases iniciais da irradiação e, em seguida, observa-se a saturação evidenciada pelo aumento na absorção. O nível de saturação naturalmente aumenta com a espessura da amostra. Os filmes coloridos podem ser clareados termicamente na presença de oxigênio, mas não por irradiação óptica no máximo de sua absorção. Quando os filmes são clareados termicamente, esses não podem ser coloridos novamente por radiação UV e, somente, os clareados por polarização eletroquímica, podem ser coloridos novamente por irradiação UV [55].

A forma gaussiana de uma banda de absorção é consistente com a presença de centros localizados. Uma curva de absorção assimétrica pode ser interpretada como sendo uma superposição de diversas bandas [58].

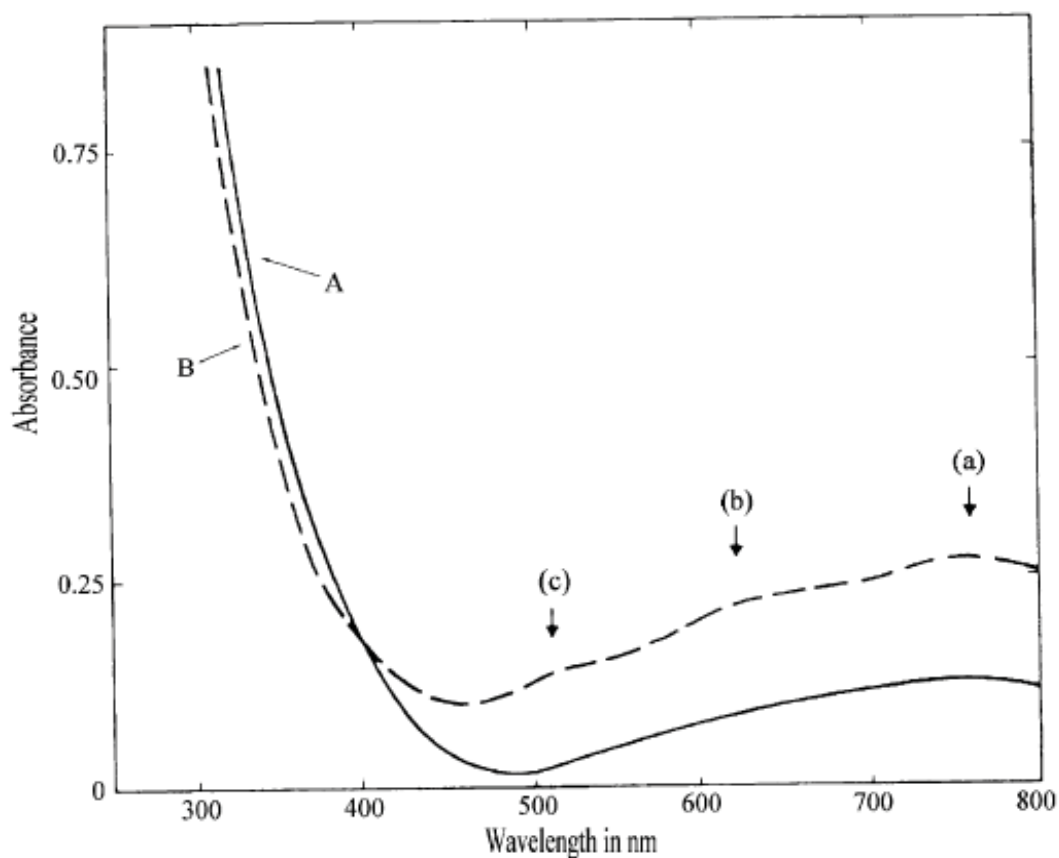


Figura 6 – Espectro de Absorção de um filme com MoO_3 depositado sobre uma lâmina de quartzo: (A) filme original; (B) após exposição UV [58].

Deb e Chopoorian [55] mostrou que a banda de absorção da figura 6 pode ser decomposta em três gaussianas, tomando por base a ideia da existência de três centros de cor responsáveis pelas transições ópticas entre os estados não isovalentes MO^{5+} e MO^{6+} (refere-se aos prótons da superfície transição na superfície), entre os átomos de molibdênio que têm coordenação octaédrica (refere-se aos prótons do volume) e a transição de superfície estendida na figura 6 que é especificamente atribuída a um estado de superfície constituído por dois prótons situados próximos de átomos de oxigênio vizinhos.

4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 – Dip Coating

Dip coating é uma técnica eficaz utilizada na preparação de filmes. Em geral, esse processo permite produzir filmes uniformes em substratos planos ou cilíndricos. Sua preparação consiste das seguintes etapas:

- Imersão: o substrato é imerso na solução do material de revestimento a uma velocidade constante (fig. 7.A).
- Emerção: depois de imerso na solução, o substrato é retirado a uma velocidade constante, permitindo que uma camada fina da solução fique depositada sobre o substrato. Além da viscosidade e de outros fatores, essa etapa define a espessura do filme (fig. 7.B).
- Secagem: o filme, após a emergência, pode ser envelhecido e seco em temperaturas e atmosfera específicas (fig. 7.C).

As etapas citadas acima ocorrem em um processo contínuo. Na figura 7 abaixo, podemos acompanhar os três processos de fabricação de filmes finos descritos acima.

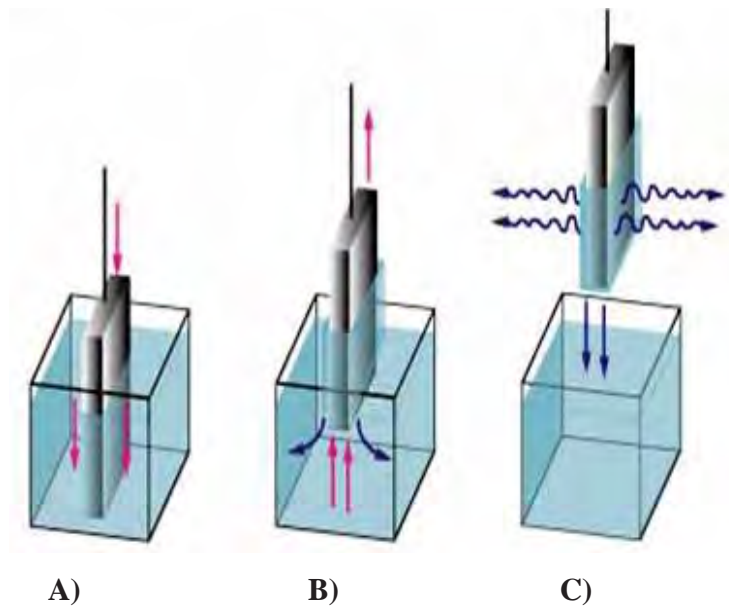


Figura 7 – Fabricação de filmes finos pelo processo Dip coating. As etapas são seguidas respectivamente: imersão, emersão e evaporação.

4.2 – Espectroscopia de Absorção

A técnica de espectroscopia de absorção pode ser utilizada em estudos de sistemas eletro-ópticos, magneto-ópticos, amplificadores ópticos, concentradores solares, sensores ópticos, limitadores ópticos (sistema de proteção contra alta intensidade de luz) [59].

Em geral, quando incidimos luz em uma amostra, uma parte é absorvida, outra é refletida, espalhada e transmitida, em acordo com diversos parâmetros, como índice de refração, ângulo de incidência, qualidade da superfície, entre outros. Podemos estabelecer uma expressão linear das intensidades de radiação incidente, refletida, espalhada, absorvida e transmitida [60]:

$$I_0 = I_R + I_E + I_A + I_T \quad (1)$$

onde :

I_0 – intensidade de radiação incidente;

I_R – intensidade de radiação refletida;

I_E – intensidade de radiação espalhada;

I_A – intensidade de radiação absorvida;

I_T – intensidade de radiação transmitida.

Em estudos onde os efeitos da reflexão e do espalhamento de luz são pequenos e que as intensidades da radiação são incidentes e transmitidas, estes podem ser monitorados pelo equipamento, obtendo-se a radiação absorvida pela amostra.

August Beer [61] estudou a intensidade de luz absorvida em função da concentração da solução, mantendo-se fixa a espessura do recipiente que continha a solução. Este estudo ficou conhecido como a Lei de Beer e pode ser dada pela equação abaixo, onde temos:

I_0 – intensidade de radiação incidente;

I_T – intensidade de radiação transmitida;

α – coeficiente de absorção;

x – espessura da amostra.

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2)$$

onde α (cm^{-1}) e x (cm). O coeficiente de absorção pode ser determinado da seguinte maneira:

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad (3)$$

$$\log \frac{I_0}{I_T} = DO = \log e^{\alpha x} \quad (4)$$

Onde DO é a densidade óptica dada por:

$$DO = \alpha x \cdot \log e \quad (5)$$

Portanto:

$$\alpha = \frac{DO}{x \cdot \log e} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{(2,303) \cdot DO}{x} \quad (7)$$

O equipamento utilizado para medidas de absorção UV-Vis dos filmes foi um Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis Varian Cary 50. Este é composto por uma fonte de radiação eletromagnética com componentes ópticos que são responsáveis por irradiar a amostra e detectar a intensidade de radiação. A aquisição de dados foi feita por um computador acoplado ao espectrofotômetro, contendo um software responsável pela leitura das bandas de absorção obtidas. A figura 8 mostra um esquema do espectrofotômetro utilizado nas aquisições dos dados e a figura 9 mostra o Espectrofotômetro utilizado em nosso laboratório:

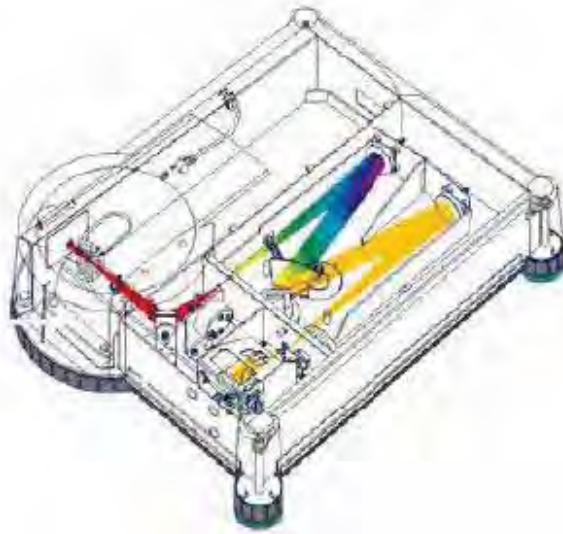


Figura 8 – Esquema do espectrofotômetro utilizado na aquisição dos dados ópticos [60].



Figura 9 – Foto do Espectrofotômetro utilizado no Laboratório de Novos Materiais.

4.3 – Estudo do efeito fotocromico

Para identificar o efeito fotocromico em nossas amostras utilizamos a seguinte técnica: um laser de baixa potência não polarizado e centrado na banda de absorção das amostras (780 nm – feixe prova), sendo utilizado como feixe prova para monitorar a luz transmitida pela amostra em função do tempo. O escurecimento da amostra foi induzido iluminando a amostra com uma lâmpada de luz negra (lâmpada comercial de 27 W) não polarizada aproximadamente a 5 cm da amostra (feixe de bombeio) . O suporte de amostra consiste de um equipamento especialmente construído para permitir que sejam realizadas medidas de transmissão ou absorção óptica em função da temperatura. É composto por um sistema resistivo tendo como sensor de temperatura um termopar tipo J (sensibilidade: - 50°C e 760°C), cujo suporte acolhe a amostra em forma de sanduíche. Sua temperatura é controlada por um sistema P.I.D. e é capaz de realizar tratamentos térmicos em temperatura de até 400°C. O clareamento da amostra é obtido elevando a sua temperatura na ausência do feixe de bombeio, uma técnica que permitiu observar efeitos fotocromicos em diversas amostras híbridas dopadas com azobenzenos. A figura 10 mostra o diagrama do sistema óptico utilizado.

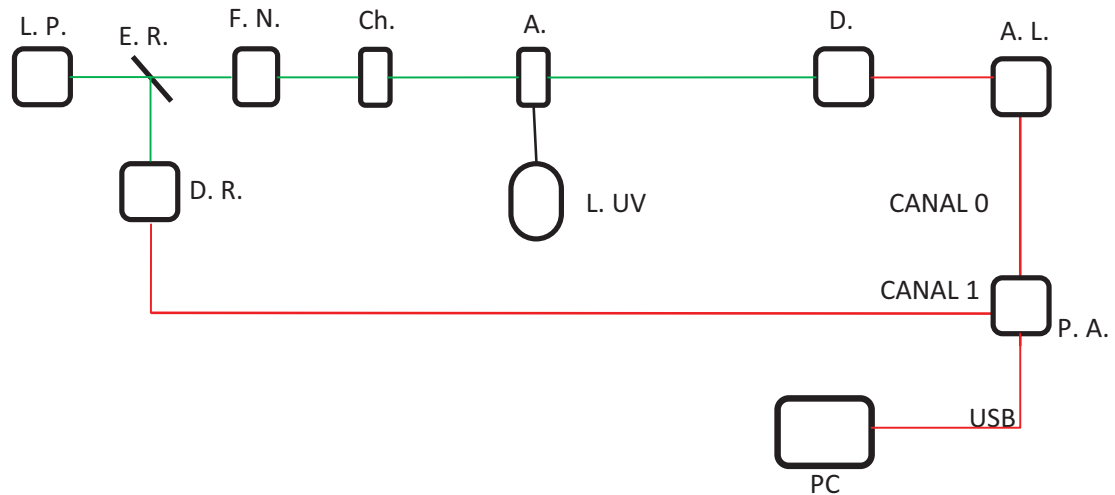


Figura 10 – Sistema óptico utilizado para determinar a constante de tempo do efeito fotocromico. L.P. – laser de prova ($\lambda = 780 \text{ nm}$), E.R – espelho semi-refletivo, F.N. – filtro de densidade neutra, D.R. – fotodetector de referência (Optron FT 550), Ch. – Chopper ($\nu = 696 \text{ Hz}$), A. – amostra, D. – fotodetector de sinal (Optron FT 550), A.L. – Amplificador Lock-in ($\nu = 696 \text{ Hz}$), L. UV – lâmpada UV. As linhas em verde representam o sinal óptico e as linhas em vermelho representam sinal elétrico.

Todo o sistema de aquisição de dados é realizado pela Placa Arduino Duemilanove cujo controle é feito por um programa em linguagem Lab View. A Razão (sinal / referência) pode ser obtida na taxa de até 3 pontos por segundo e gravada no diretório especificado pelo operador em formato texto.

4.4 – Birrefringência (Efeito Fotorrefrativo)

Um material é dito birrefringente se o seu índice de refração depende da polarização da radiação incidente, ou melhor, se a velocidade de propagação da luz em seu interior depende do estado de polarização do feixe incidente.

Se um feixe de luz linearmente polarizado e adequadamente orientado penetra em um material anisotrópico (birrefringente), em seu interior, o feixe sofre um fenômeno chamado de dupla refração, com o aparecimento de duas componentes, uma rápida e outra lenta, cujas velocidades são inversamente proporcionais aos índices de refração associados àquele material. O feixe emergente é a soma vetorial das componentes rápida e lenta. A diferença de percurso entre os componentes rápida e lenta não só dependem da diferença do índice de refração (velocidades das componentes) como, também, de espessura da amostra e pode ser dada por:

$$\Delta D = x \cdot (\eta_R - \eta_L)$$

onde: x = espessura da amostra

ΔD = diferença de caminho óptico

η_R = Índice de refração do eixo rápido

η_L = Índice de refração do eixo lento

Se diferença numérica entre os valores máximo e mínimo dos índices de refração for diferente de zero, a amostra é dita birrefringente.

Para investigar a ocorrência de birrefringência opticamente induzida, utilizamos a seguinte técnica: a amostra é colocada entre dois polarizadores cruzados. Um laser de baixa potência centrado na banda de absorção das amostras (780 nm – feixe prova) foi utilizado como feixe prova para monitorar a luz transmitida pela amostra. A birrefringência óptica ou

a anisotropia foi induzida iluminando a amostra com uma lâmpada de luz negra (lâmpada comercial de 27 W) linearmente polarizada a 45° em relação à orientação dos polarizadores do feixe prova e posicionada aproximadamente a 2 cm da amostra (feixe de bombeio). Essa técnica permitiu observar anisotropia (birrefringência), opticamente induzida em amostras de PMMA dopadas com DR1, amostras preparadas em nosso laboratório e que foram utilizadas para averiguar se o sistema identifica o efeito fotorretrativo.

A figura 11 mostra o diagrama do sistema óptico utilizado.

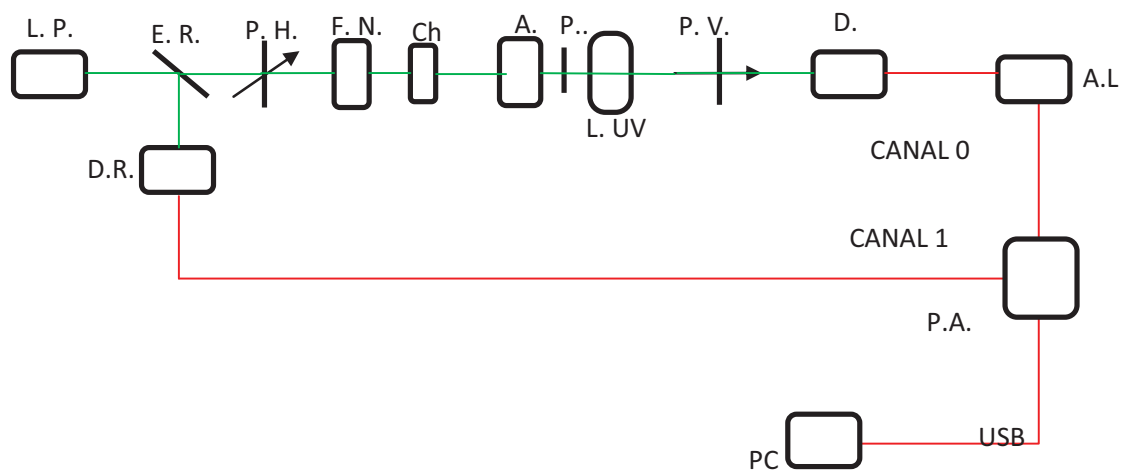


Fig. 11 – Sistema eletrônico utilizado para investigar a ocorrência do efeito fotorretrativo. L.P. – laser de prova ($\lambda = 780 \text{ nm}$), E.R. – espelho semi-refletivo, F.N. – filtro de densidade neutra, D.R. – fotodetector de referência (Optron FT 550), Ch. – Chopper ($\nu = 696 \text{ Hz}$), A. – amostra, D. – fotodetector de sinal (Optron FT 550), A.L. – Amplificador Lock-in ($\nu = 696 \text{ Hz}$), L. UV – lâmpada UV polarizada, P.H. – polarizador na horizontal, P.V. – polarizador na vertical, P. – polarizador para orientar feixe de bombeio. As linhas em verde representam o sinal óptico e as linhas em vermelho representam sinal elétrico.

Diferentemente do esquema anterior, neste há a presença de polarizadores, sendo um para orientar o feixe de bombeio e, os outros dois para os cruzados. Os dados foram obtidos da mesma maneira que o outro esquema.

A figura 12 mostra uma foto do equipamento utilizado para o estudo de birrefringência e para o estudo da constante de tempo.



Figura 12 – Foto do equipamento óptico utilizado para investigar o efeito fotorrefrativo e o tempo de vida.

5 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1 – Material utilizado:

A tabela 1 mostra todos os produtos químicos utilizados na preparação das amostras com o respectivo fornecedor e a pureza:

Material Químico	Fornecedor	Pureza
GPTS - (3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano)	ALDRICH	98%
TEOS - (Tetraetilortosilicato)	ALDRICH	98%
C ₂ H ₅ OH - Etanol	TEDIA	99,5%
água deionizada	Purificador GEHAKA	-
HNO ₃ (ácido nítrico)	TEDIA	65 %
H ₂ MoO ₄ - (ácido molíbdico)	SPECTRUM	85%
CH ₃ CN (acetonitrila)	TEDIA	99,9%
C ₄ H ₈ O (tetrahidrofurano)	ALDRICH	99%

Tabela 1 – Material químico utilizado na preparação das amostras.

5.2 – Síntese de GPTS/TEOS:

A solução de GPTS/TEOS foi preparada utilizando uma mistura de 115 ml de etanol, 120 ml de GPTS e 121 ml de TEOS, ([GPTS]/[TEOS] = 1), em um balão de vidro de 500 ml conectado a um condensador. A mistura foi agitada em condição de refluxo a

uma temperatura de 80⁰ C durante 30 minutos. A tabela 2 mostra uma relação molar e o volume dos reagentes envolvidos na preparação da hidrólise. A hidrólise da solução foi promovida após juntarmos 2,7 ml de HNO₃ (65%) e 62 ml de H₂O deionizada. Em seguida a mistura permaneceu sob agitação mecânica em condição de refluxo a uma temperatura de 80⁰ C por 24 horas e, sob essa condição, o pH obtido foi 2. Finalmente, acrescentamos a solução hidrolisada, mais 115 ml de etanol e mantendo-se a agitação por mais 30 minutos. A solução obtida é bastante estável e pode ser utilizada em um período de até 6 meses [62]. A figura 13 mostra uma fotografia do sistema de Refluxo utilizado em todos os nossos procedimentos e a figura 14 mostra um diagrama de bloco das etapas de preparação e hidrólise do GPTS/TEOS.

Razão Molar	1	1	7	8
Produtos Químicos	TEOS	GPTS	H ₂ O	ETANOL
Volume utilizado	120 ml	121 ml	63 ml	230 ml

Tabela 2 – Quantidades dos produtos químicos e as razões molares utilizadas na síntese das amostras.



Figura 13 – Foto de montagem do sistema de Refluxo.

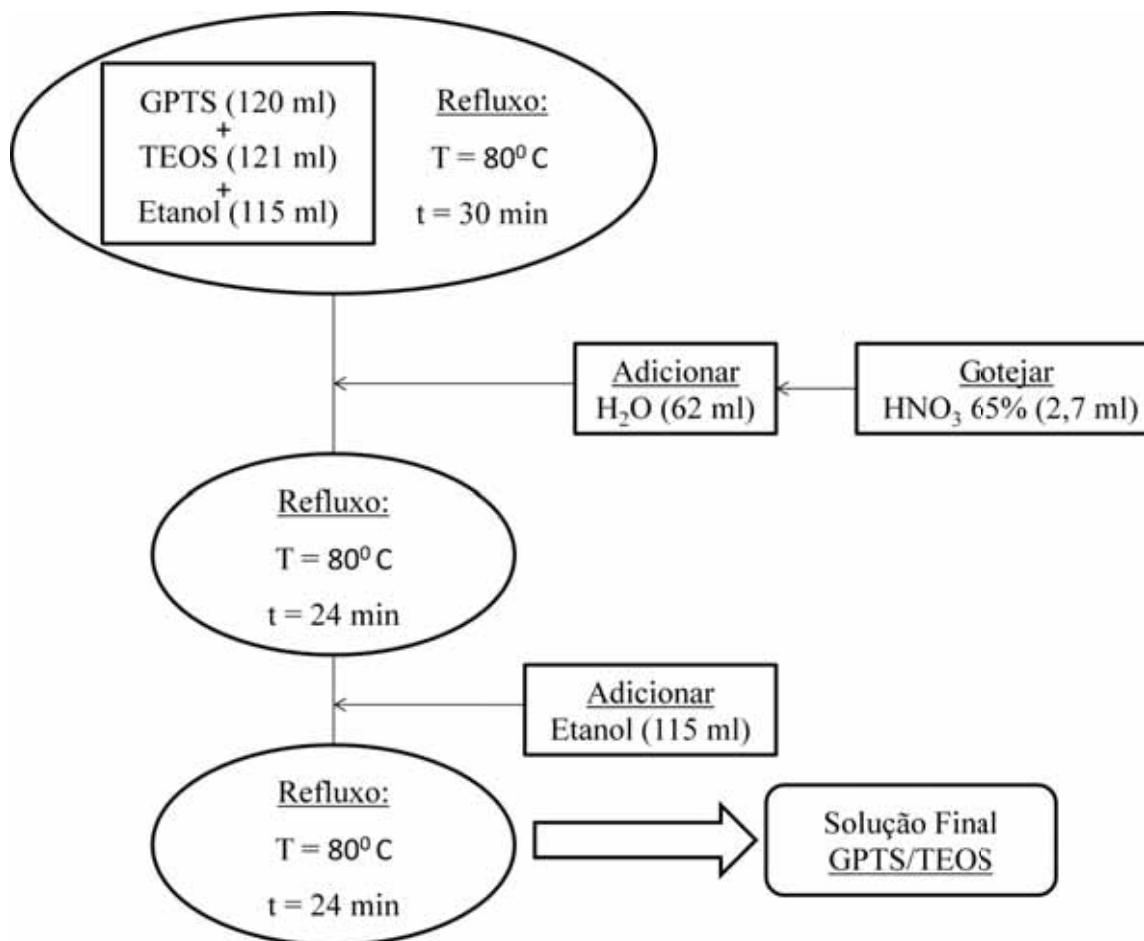


Figura 14 – Esquema da hidrólise de GPTS/TEOS.

5.3 – Dopagem com Ácido Molíbdico (AcMo)

5.3.1 – AcMo dissolvido em ACE e HNO₃ (A-218)

A solução dopante foi obtida dissolvendo 0,5 g de H₂MoO₄ (AcMo) em 4,0 ml de Acetonitrila (ACE). Para tal, utilizamos o seguinte procedimento: primeiramente, a mistura foi colocada em um Becker e submetida a uma agitação ultra-sônica (banho ultra-sônico) durante 30 minutos a uma temperatura ambiente. Em seguida foi agitada mecanicamente a

uma temperatura de 40 °C, por um período de 4 horas, e então gotejamos lentamente a solução 1,0 ml de HNO₃ (65%). A agitação permaneceu por mais 30 minutos em temperatura ambiente. A solução obtida mostrou-se translúcida levemente amarelada. Em seguida foi misturada a 10 ml de GPTS/TEOS onde permaneceu sob agitação mecânica por mais 24 horas temperatura ambiente. A figura 15 apresenta um esquema deste experimento:

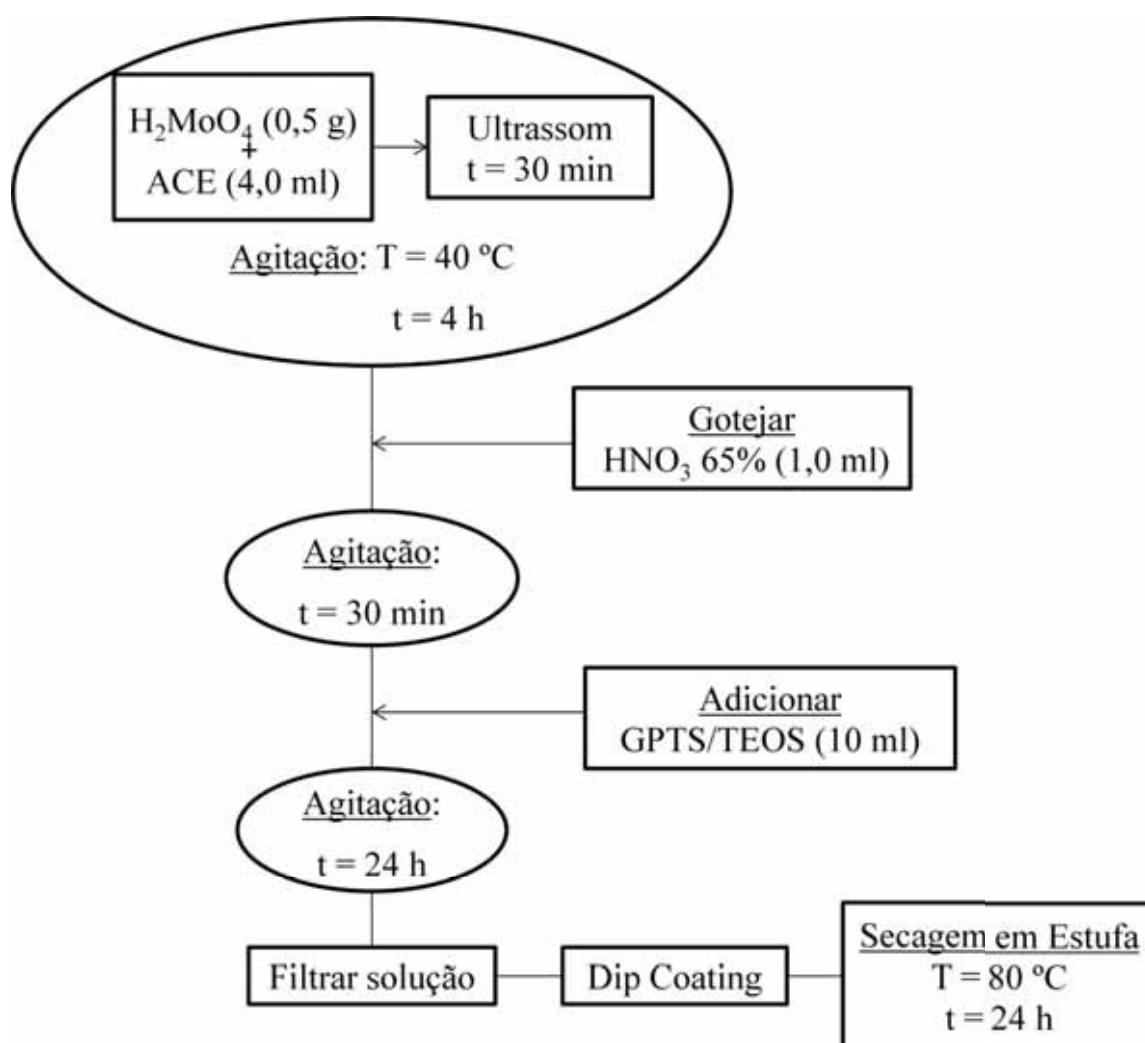


Figura 15 – Esquema da preparação de filmes da amostra A-218.

5.3.2 – AcMo dissolvido em THF e HNO₃ (A - 219)

A solução dopante foi obtida dissolvendo 0,5 g de H₂MoO₄ em 6,0 ml de tetrahidrofurano (THF). Para tal utilizamos o seguinte procedimento: Primeiramente a mistura foi colocada em um Becker e submetida a agitação ultra-sônica (banho ultra-sônico) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida foi agitada mecanicamente a uma temperatura de 40 °C, por um período de 4 horas, e então gotejamos lentamente a solução, 1,5 ml de HNO₃ (65%). A agitação permaneceu por mais 30 minutos em temperatura ambiente e a solução obtida mostrou-se novamente translúcida e levemente amarelada. Em seguida foi misturada a 10 ml de GPTS/TEOS, onde permaneceu sob agitação mecânica por mais 24 horas a temperatura ambiente. A figura 16 mostra um esquema deste experimento:

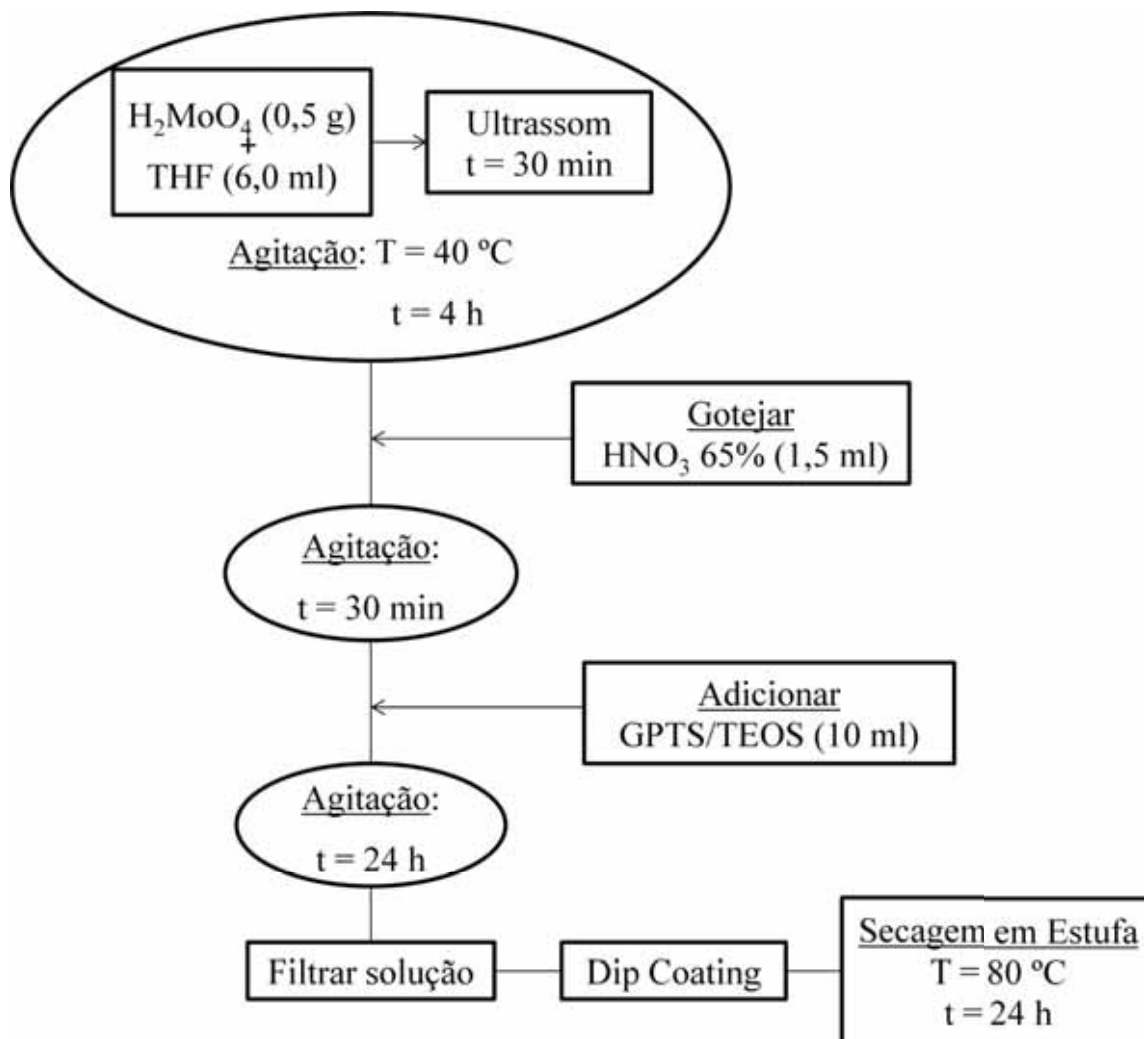


Figura 16 – Esquema da preparação de filmes da amostra A-219.

5.3.3 – Preparação dos filmes

A deposição da solução de GPTS/TEOS dopada com Mo em lâminas de vidro foi efetuada pela técnica Dip Coating, ajustado a uma velocidade de 10 mm/s na imersão e emersão em Glove Box com atmosfera super seca de Nitrogênio. Antes da deposição todas as soluções foram filtradas em filtro de papel com porosidade de 0,2 μm e as lâminas foram lavadas com água e sabão neutro, utilizando uma esponja lisa. Em seguida foram mergulhadas em uma solução aquosa de Hidróxido de Sódio (NaOH) por 10 minutos em

agitação ultrassônica e depois postas para secar dentro do Glove Box com a atmosfera seca. A figura 17 mostra o conjunto montado do Dip Coating dentro do Glove Box usado para preparação dos filmes:



Figura 17 – Foto da Glove Box onde os filmes foram preparados.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – Fotoescurecimento

A dinâmica do fotoescurecimento e sua caracterização foram obtidas expondo a amostra em intervalos de 5 minutos a uma lâmpada de luz negra comercial (marca “FOXLUZ”, 110 V e 27 W), com irradiância de 2 mW/cm^2 posicionada a 5,0 cm da lâmina. Em seguida foi obtido o espectro de absorção da amostra. Esse processo de iluminação e de medida do espectro foi realizado diversas vezes até se obter a saturação do efeito. Após sua preparação, os filmes apresentaram coloração levemente amarela e translúcida, sendo que, após a iluminação por luz negra sua coloração, foi alterada para azul (fumê).

6.1.1 – Amostra A-218 (ACE)

O tempo de exposição até ser atingida a saturação depende da energia de exposição da radiação da lâmpada nos filmes. A tabela 3 mostra a energia de exposição (irradiância x tempo) do experimento com o tempo de exposição:

Tempo de exposição (min)	Densidade de Energia de exposição (J/cm ²)
Zero	Zero
5	0,24
10	0,48
15	0,72
20	0,96
25	1,20
30	1,44
35	1,68
40	1,92
45	2,16
50	2,40
55	2,64
60	2,88

Tabela 3: Densidade de energia de exposição da luz negra com tempo de exposição dos filmes.

Uma típica curva para o espectro de irradiação por luz negra é mostrada na figura 18. Notam-se dois picos na banda. O pico indicado pelo número 1 é centrado em

aproximadamente 380 nm e o pico indicado pelo número 2, é centrado em aproximadamente 400 nm.

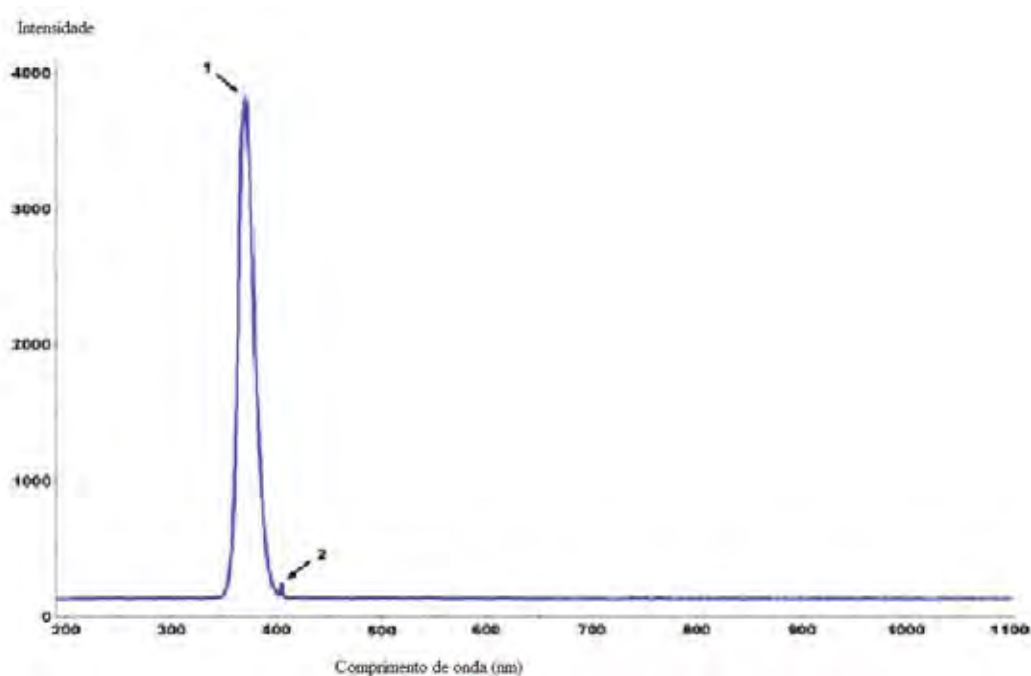


Figura 18 – Típico espectro de lâmpada negra.

A figura 19 apresenta as bandas de absorção obtidas para a amostra A-218 (ACE) após sua preparação e depois de ser submetida à radiação de luz negra por diversos intervalos de 5 minutos. A saturação do fotoescurecimento, diretamente relacionada com a energia de exposição da lâmpada negra, foi observada após o 12º intervalo de tratamento óptico (60 minutos).

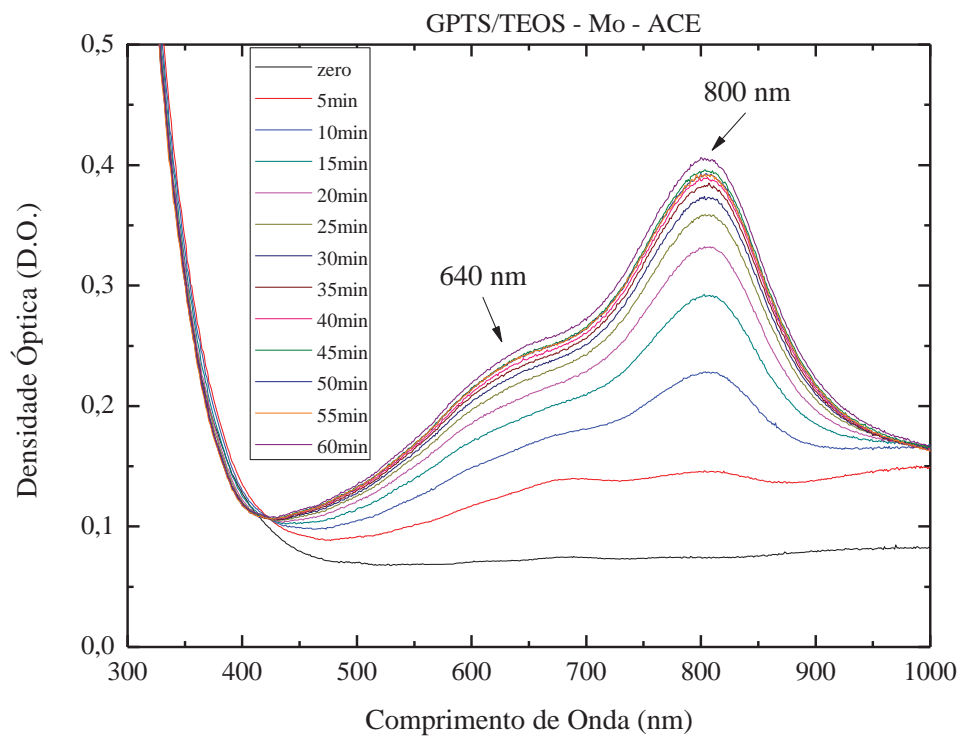


Figura 19 – Espectro de absorção óptica da amostra A-218 em função do tempo de exposição à luz negra.

Observam-se dois picos nas bandas de absorção para a amostra com o solvente ACE centradas em aproximadamente de 640 nm e 800 nm respectivamente. A figura 20 mostra a evolução do tempo destes picos em função do aumento do tempo de exposição à lâmpada negra.

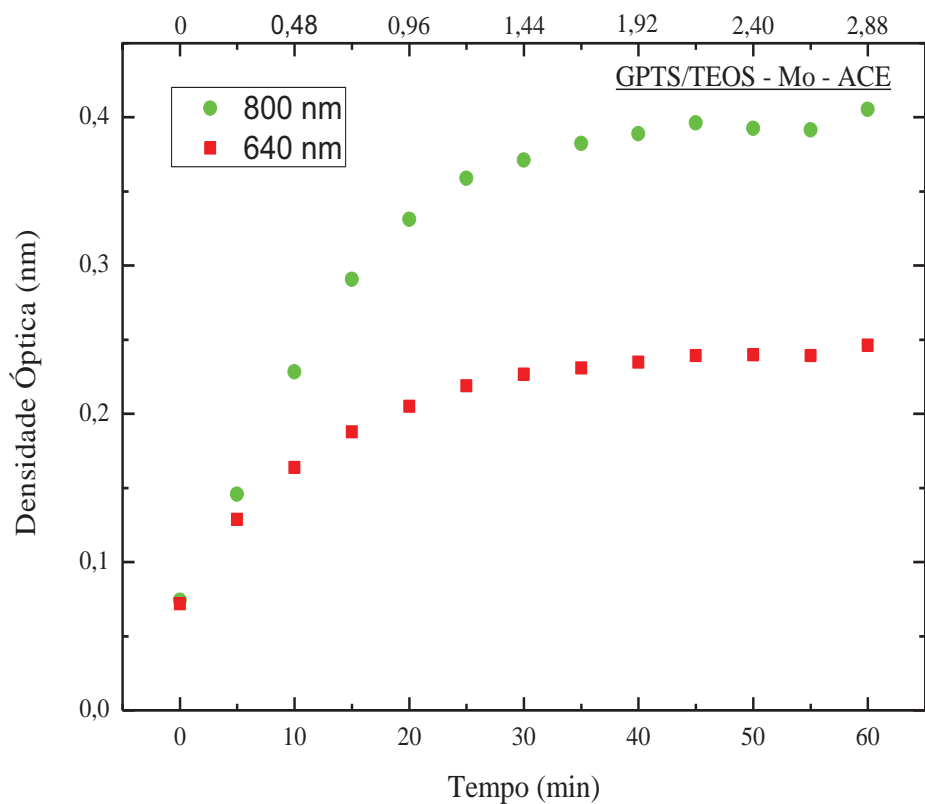


Figura 20 – Curvas dos picos de absorção nos comprimentos de onda em 800 nm e 640 nm da amostra A-218 (ACE).

A figura 21 é uma foto de A-218 (ACE) em que aparece um filme pronto sem tratamento de fotoescurecimento e outro depois de 60 minutos em tratamento de fotoescurecimento, sendo nítida a mudança da cor do filme para o azul.

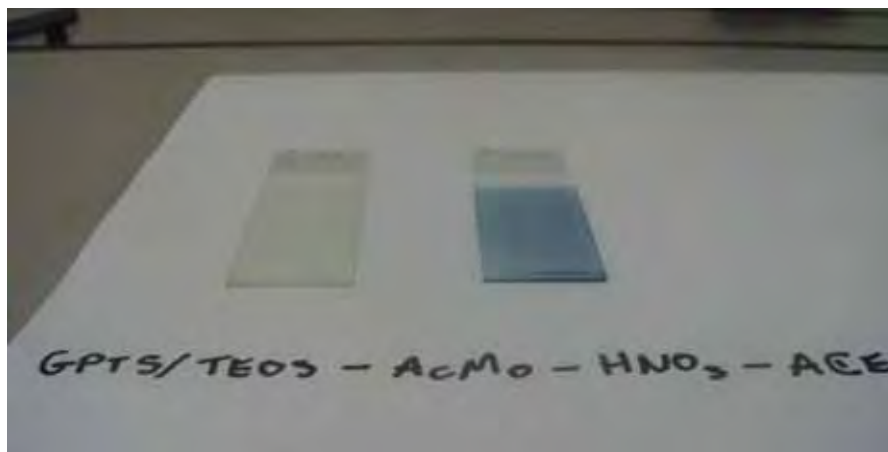


Figura 21 – Foto da amostra A – 218 (ACE) após sua preparação (esquerda) e depois de observado a saturação do efeito de fotoescurecimento pela luz negra (direita).

6.1.2 – Amostra A-219 (THF)

A figura 22 apresenta as bandas de absorção obtidas para a amostra A-219 (THF) após sua preparação e depois de ser submetida à radiação de luz negra em intervalos de 5 minutos. A saturação do fotoescurecimento, diretamente relacionada com a energia de exposição da lâmpada negra, foi observada após o 10^o intervalo de tratamento óptico (50 minutos).

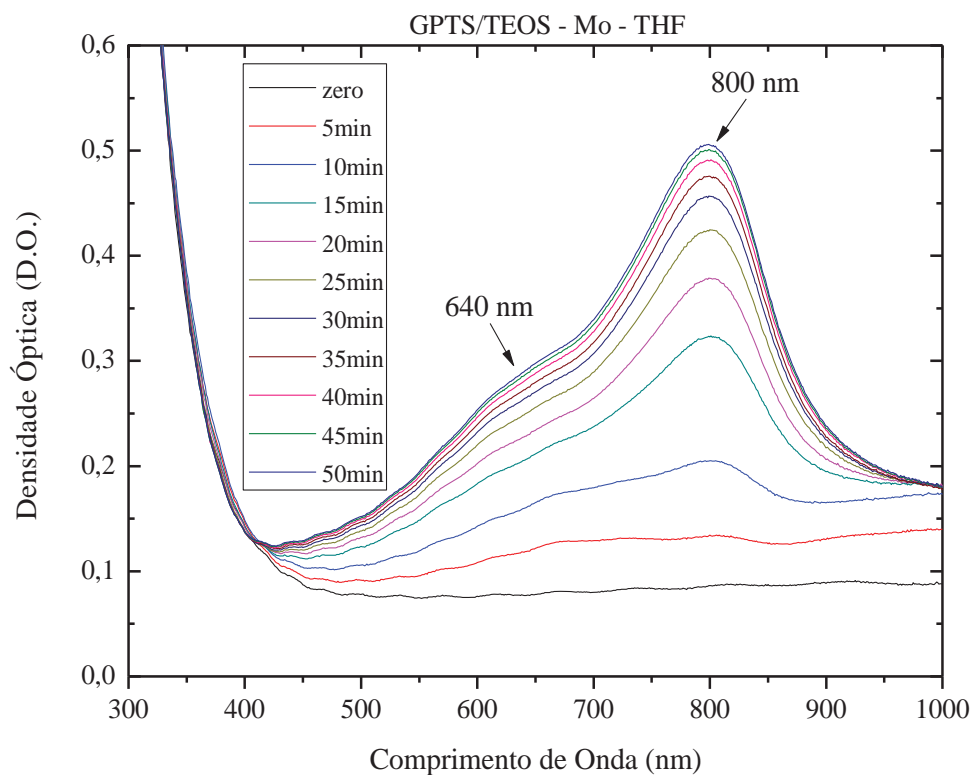


Figura 22 – Espectro de absorção óptica da amostra A-219 (THF) em função do tempo de exposição à luz negra.

Novamente observamos dois picos nas bandas de absorção centradas em aproximadamente de 640 nm e 800 nm respectivamente. A figura 23 apresenta a evolução destes dois picos de absorção em função do tempo de exposição à luz negra.

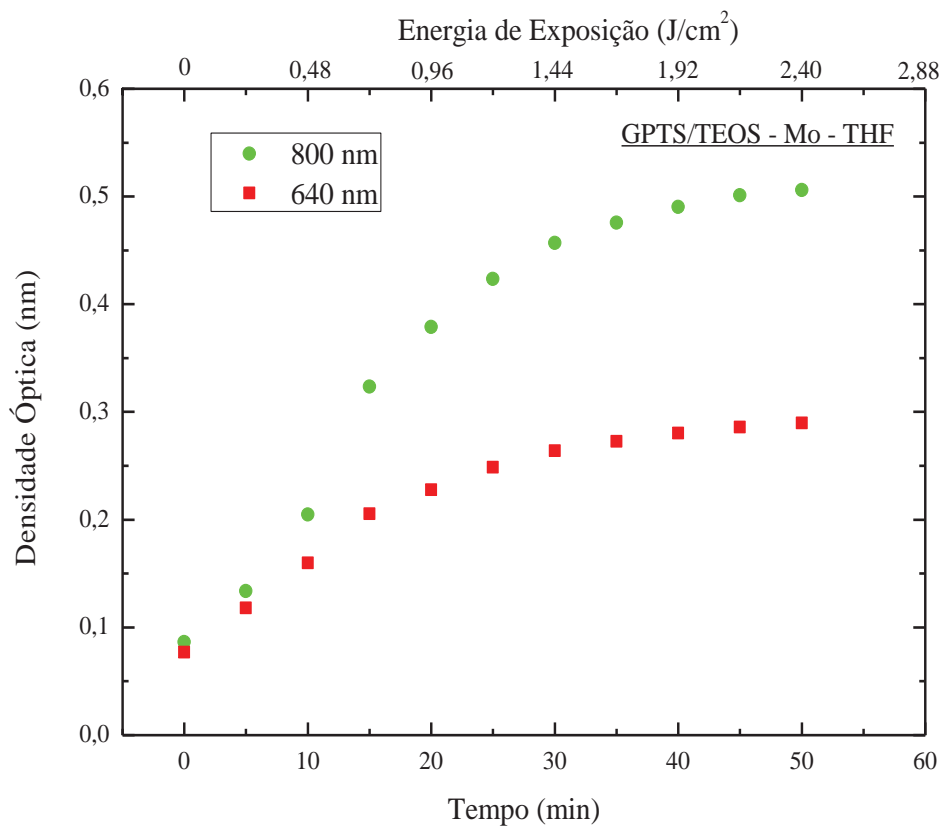


Figura 23 – Evolução dos picos de absorção nos comprimentos de onda em 800 nm e 640 nm da amostra A-219 (THF) em função do tempo de exposição à luz negra.

A figura 24 é uma foto de A-219 (THF) em que aparece um filme pronto sem tratamento de fotoescurecimento e outro depois de 50 minutos em tratamento de fotoescurecimento, sendo também nítida a mudança de cor do filme para o azul.

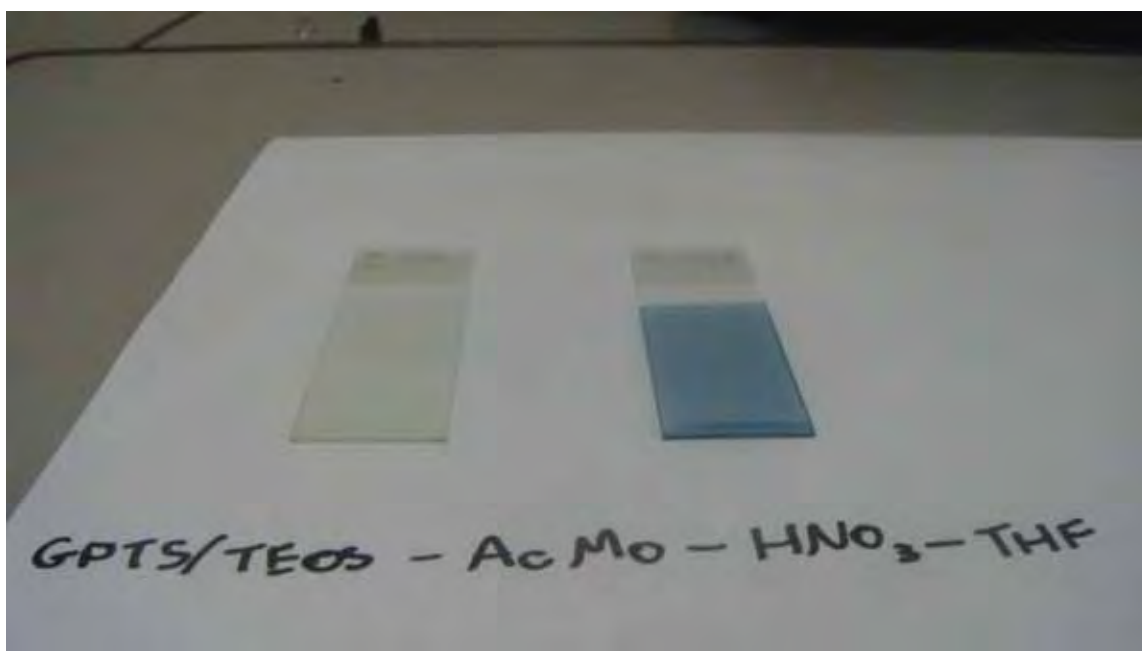


Figura 24 – Fotografia da amostra A - 219 após sua preparação (esquerda), e depois de observado a saturação do efeito de fotoescurecimento pela luz negra (direita).

6.1.3 – Comparação A-218 / A-219

Comparando o comportamento dos espectros de absorção das amostras, é fácil notar que a amostra A-219 (THF) apresentou maior e mais rápido fotoescurecimento sob ação da luz negra em aproximadamente 20 %, sendo obtido um máximo de saturação da banda de absorção de 0,5 D.O., em comparação com 0,4 D.O. para a amostra A-218 (ACE). A figura 25 apresenta o comportamento do espectro de absorção observado em 800 nm para ambas as amostras em função do tempo de exposição à luz negra.

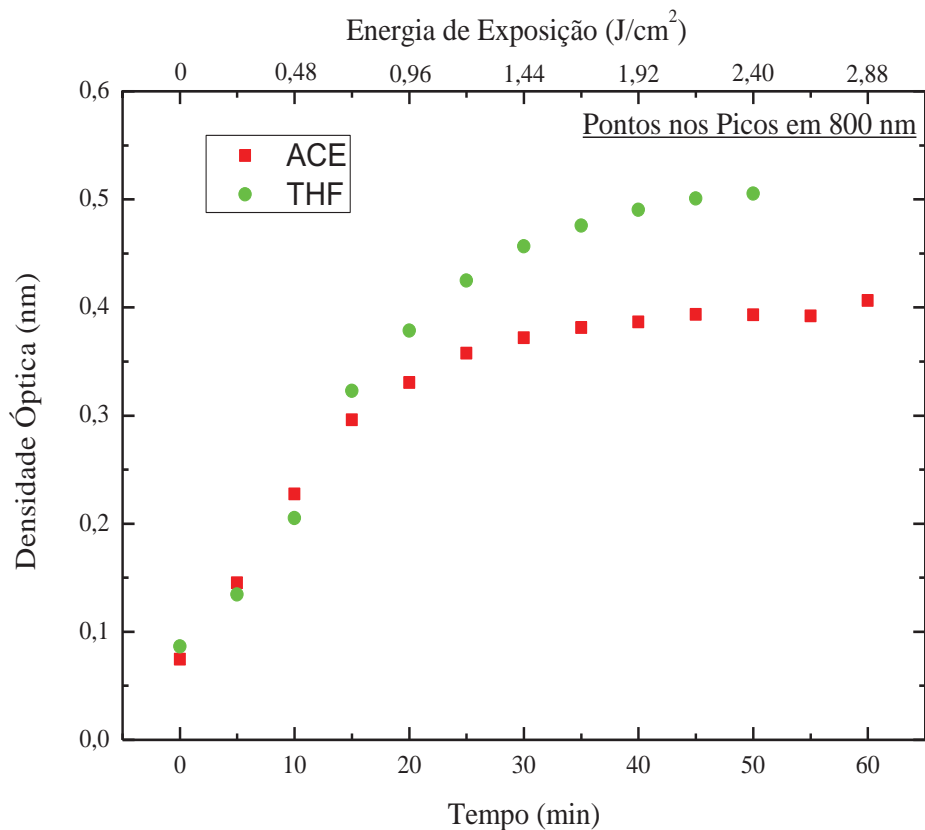


Figura 25 – Dados comparativos das amostras de ACE e THF, com os pontos dos picos das bandas em 800 nm.

6.2 – Espectros de Absorção e o ajuste por função Gaussiana

Semelhante ao que foi observado por Déb [55], nossas amostras apresentaram uma banda de absorção também assimétrica, mas com apenas dois máximos centrados em aproximadamente 800 nm e 640 nm. A figura 26 refere-se ao espectro de absorção observado para as amostras A-218 (ACE) e a figura 27 refere-se à amostra A-219 (THF), juntamente com o ajuste feito a partir de duas gaussianas.

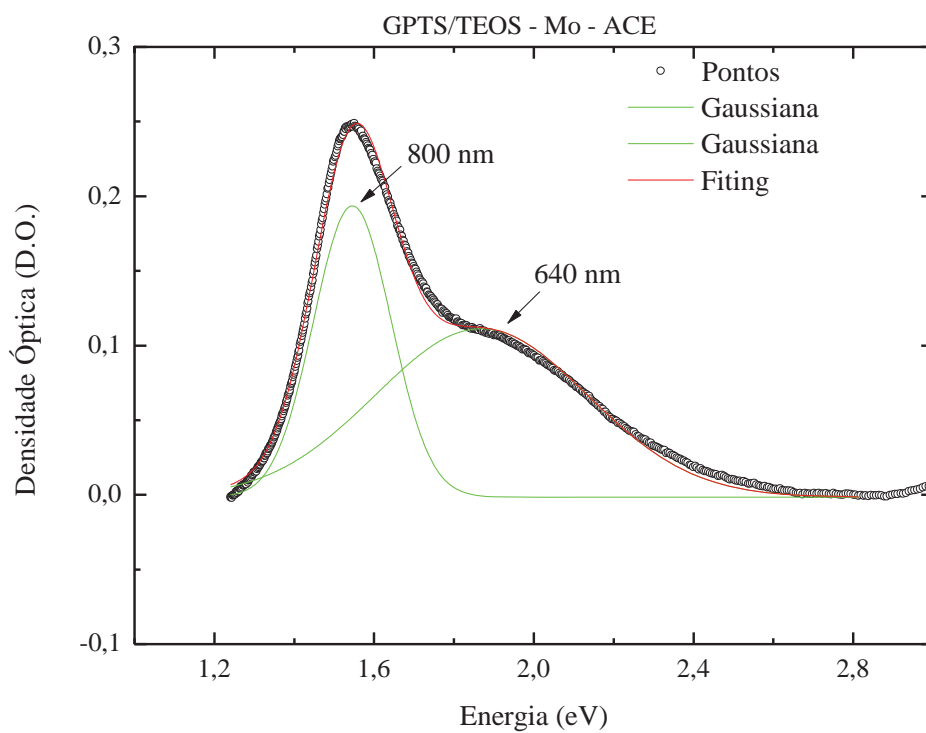


Figura 26 – Espectro de absorção após a saturação do efeito fotocrômico obtido para a amostra A-218 (ACE) e o ajuste feito a partir de duas gaussianas.

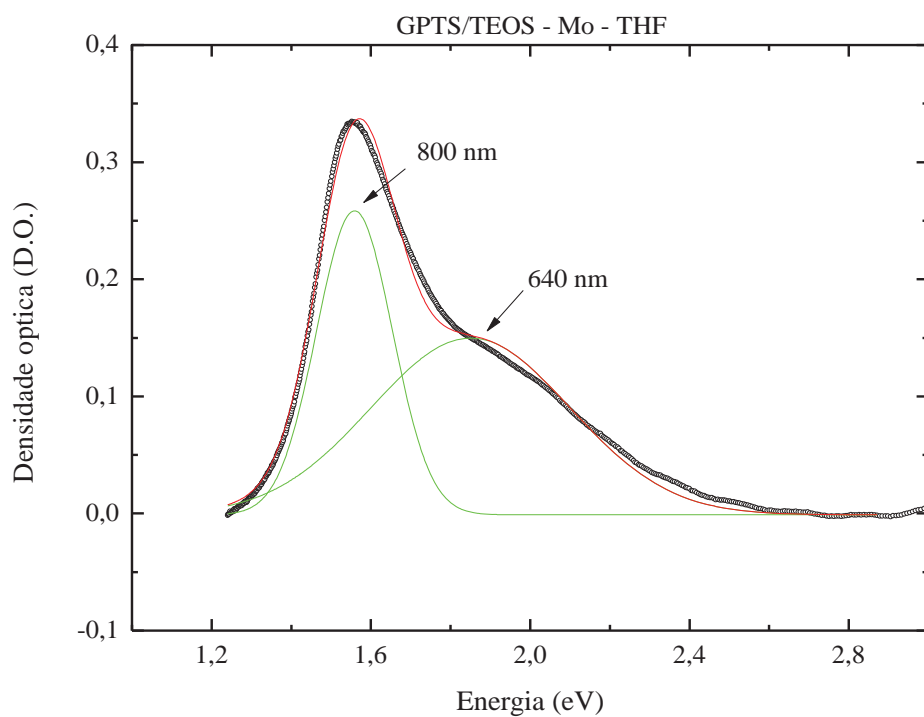


Figura 27 – Espectro de absorção após a saturação do efeito fotocromico obtido para a amostra A-219 (THF) e o ajuste feito a partir de duas gaussianas.

Resultado idêntico foi observado para as duas amostras. Portanto, em ambas as amostras, as bandas de absorção observadas, após irradiação por luz negra, podem ser decompostas por duas funções Gaussianas [55], mostrando que há dois níveis de energia para a reação de redução do Trióxido de Molibdênio quando irradiado pela luz negra.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} * e^{-2*(x-x_c)/w^2} \quad (8)$$

Onde:

x_c – ponto de centro;

A – área em baixo da curva;

w – largura da curva.

Não houve mudança significativa nos centros dos picos de um filme em relação ao outro. A diferença da densidade óptica obtida está relacionada ao tipo de solvente que foi utilizado para dissolver o Ácido Molíbdico.

6.3 – Termoclareamento

Para que os filmes retornassem ao estado inicial, foi necessário realizar um tratamento de termoclareamento. Foram medidas as bandas de absorção com diferentes tempos de aquecimento para ambas as amostras.

6.3.1 – Amostra A-218 (ACE)

O estudo do termoclareamento da amostra A-218 (ACE) foi realizado monitorando-se sucessivamente o seu espectro de absorção em temperatura ambiente após as situações apresentadas na figura 28: após preparação sem tratamento óptico, após permanecer por 60 minutos sob exposição da lâmpada negra (a saturação depende da energia de exposição da

lâmpada negra), após permanecer 30 minutos à temperatura de 150 °C, após permanecer 120 minutos a uma temperatura de 150 °C.

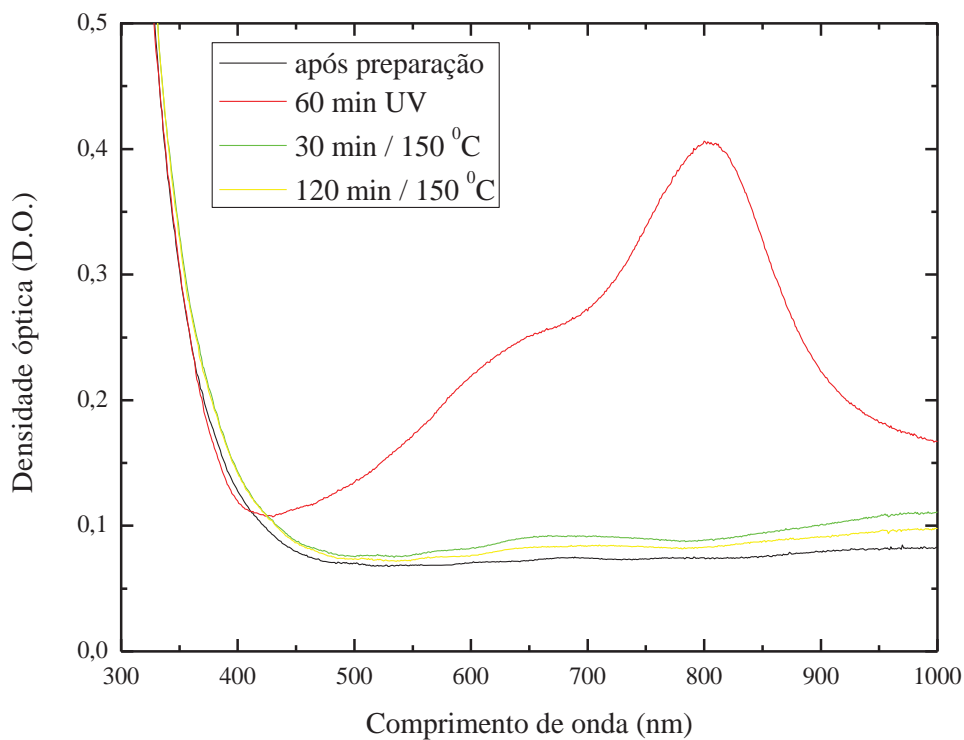


Figura 28 – Espectro de absorção da amostra A-218 (ACE) com os seguintes tratamentos: após preparação, após amostra permanecer 60 minutos sob irradiação de luz negra, após a amostra permanecer 30 minutos e 120 minutos em temperatura de 150 °C.

É fácil notar que o espectro de absorção não retorna ao estado inicial representado pela curva (após preparação sem tratamento óptico), indicando que o processo não é perfeitamente reversível.

6.3.2 – Amostra A-219 (THF)

O estudo do termoclareamento da amostra A-219 (THF) foi realizado monitorando sucessivamente o seu espectro de absorção a uma temperatura ambiente após as situações apresentadas na figura 29: após preparação sem tratamento óptico, após permanecer 50 minutos sob radiação de luz negra (a saturação depende da energia de exposição da lâmpada negra), após permanecer 5 minutos a uma temperatura de 120 °C, após permanecer 20 minutos a uma temperatura de 120 °C, após permanecer 30 minutos a uma temperatura de 120 °C. Para essas amostras o tratamento térmico realizado a 150 °C degrada os filmes, impossibilitando que novos tratamentos de fototescurecimento e termoclareamento se repitam.

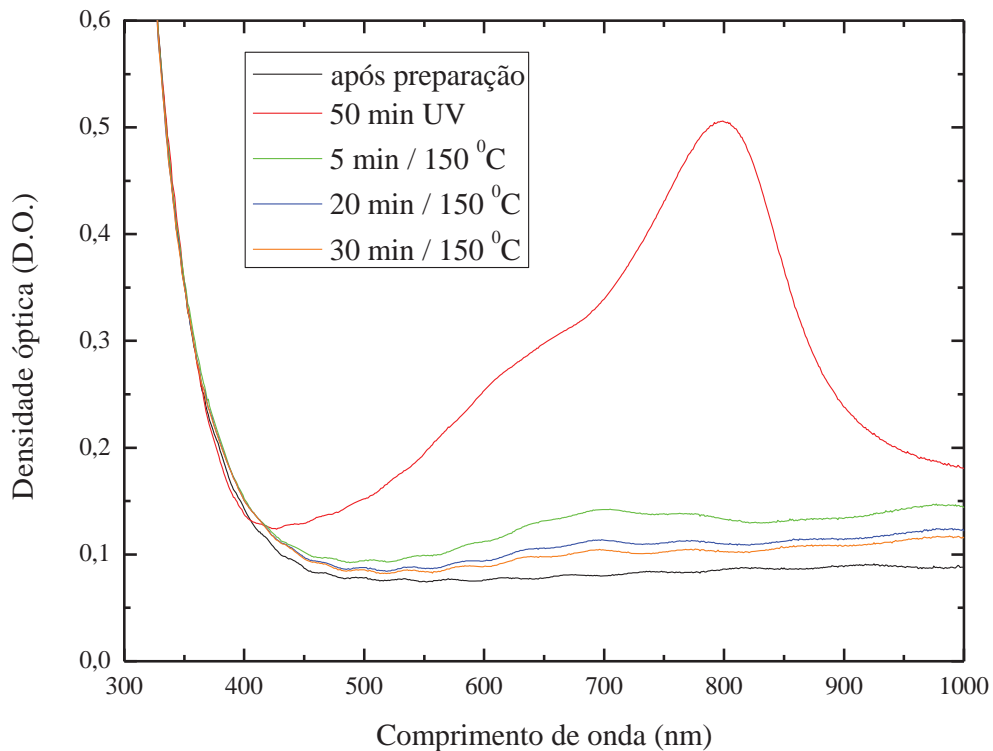


Figura 29 – Espectro de absorção da amostra A-219 (THF) com os tratamentos: após preparação, após amostra permanecer 50 minutos sob irradiação de luz negra, após a amostra permanecer 5 minutos, 20 minutos e 30 minutos em temperatura de 120 °C.

Semelhante ao observado para a amostra A-218 é fácil notar que o espectro de absorção não retorna ao estado inicial representado pela curva (após preparação sem tratamento óptico), indicando novamente que o processo não é perfeitamente reversível.

6.4 – Estudo da Reversibilidade

O estudo qualitativo da reversibilidade do efeito fotocromico foi realizado, monitorando com o espectrofotômetro a absorção das amostras no pico centrado em 800 nm (máximo da banda de absorção após tratamento térmico), em função do tempo de exposição à luz negra até a observação da saturação, seguido pelo aquecimento a uma temperatura de 150 °C para a amostra A-218 (ACE) e 120 °C para a amostra A-219 (THF). A figura 30 apresenta a evolução da absorção da amostra no pico centrado em 800 nm em função do tempo para uma seqüência de tratamentos ópticos e térmicos para A-218 (ACE).

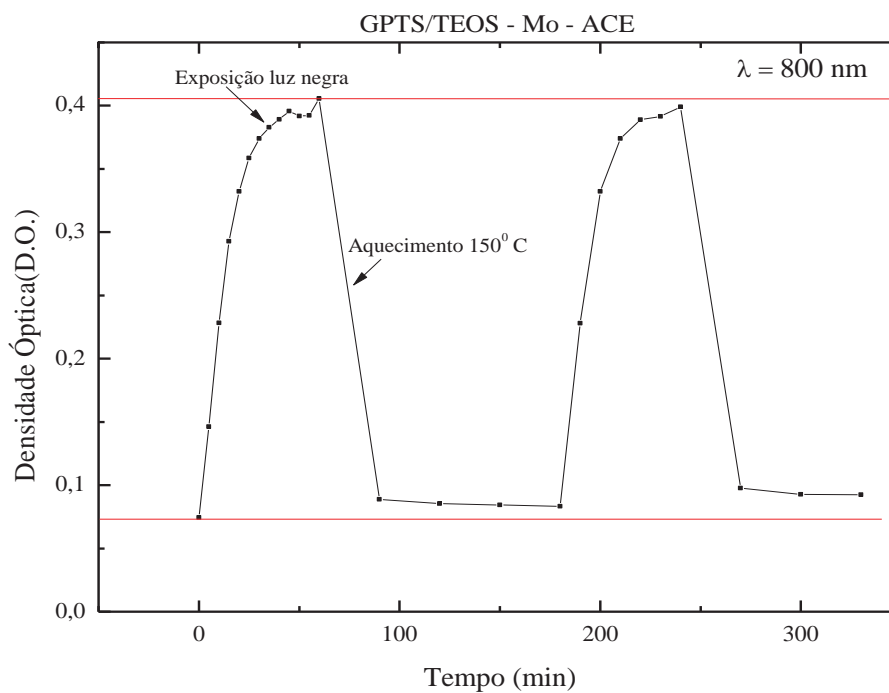


Figura 30 – Comportamento do máximo da banda de absorção (800 nm) em função do tempo para diversos tempos de exposição à luz negra e após tratamento térmico, A-218 (ACE).

A figura 31 apresenta a evolução da absorção da amostra no pico centrado em 800 nm em função do tempo para uma sequência de tratamentos ópticos e térmicos para A-219 (THF).

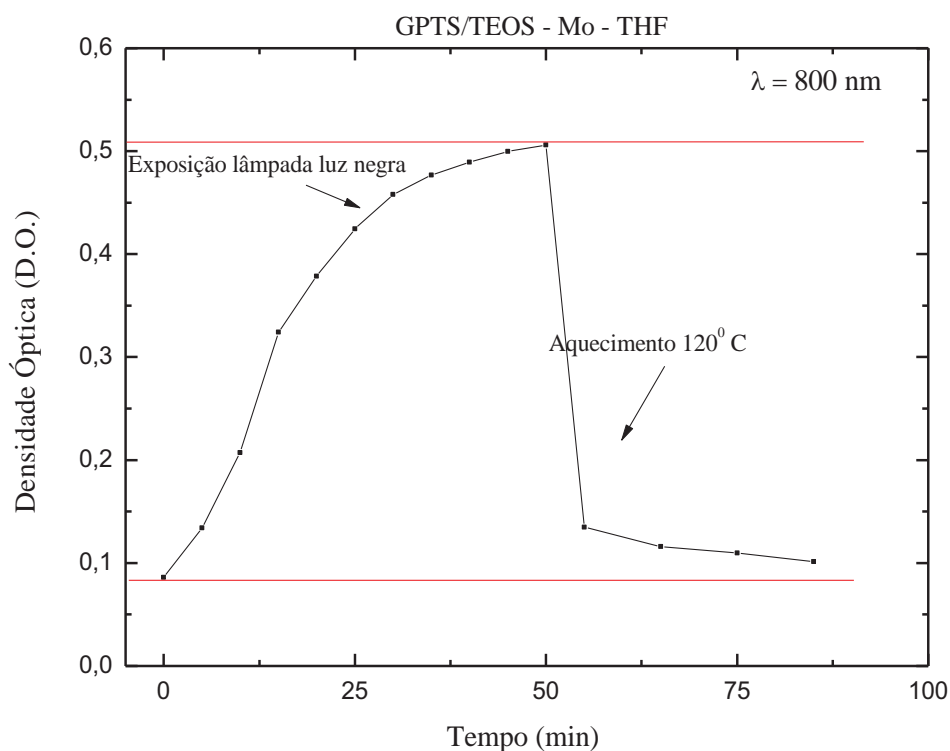


Figura 31 – Comportamento do máximo da banda de absorção (780 nm) em função do tempo para diversos tempos de exposição à luz negra e após tratamento térmico, A-219 (THF).

Em ambos os casos nota-se que o efeito fotocromico observado não é perfeitamente reversível.

6.5 – Birrefringência (Efeito Fotorrefrativo)

Utilizando o sistema descrito no item 4.4, não observamos o aparecimento de birrefringência em nossas amostras, A-218 (ACE) e A-219 (THF). Assim sendo, os centros de cor presentes em nossas amostras não sofrem nenhum tipo de alinhamento, mesmo quando excitados pela luz negra polarizada. Portanto as moléculas apenas sofrem reação de redução como previsto pela referência [58].

6.6 – Estudos da Constante de Tempo do Efeito Fotocrômico

Resultados preliminares observados no espectrofotômetro mostraram que o efeito fotocromico não é perfeitamente reversível. O estudo da reversibilidade do efeito fotocromico foi desenvolvido utilizando o sistema descrito no item 4.3 e determinando sucessivamente a amplitude do sinal óptico transmitido (absorção) e o tempo de vida do fotoescurecimento após sucessivos termoclareamentos.

A figura 32 apresenta os resultados obtidos juntamente com o ajuste exponencial para a amostra A-219 (THF) em seu estado original, após sua preparação sem qualquer tratamento para o termoclareamento. A constante de tempo medida para o fotoescurecimento a 40 °C foi de 443 s.

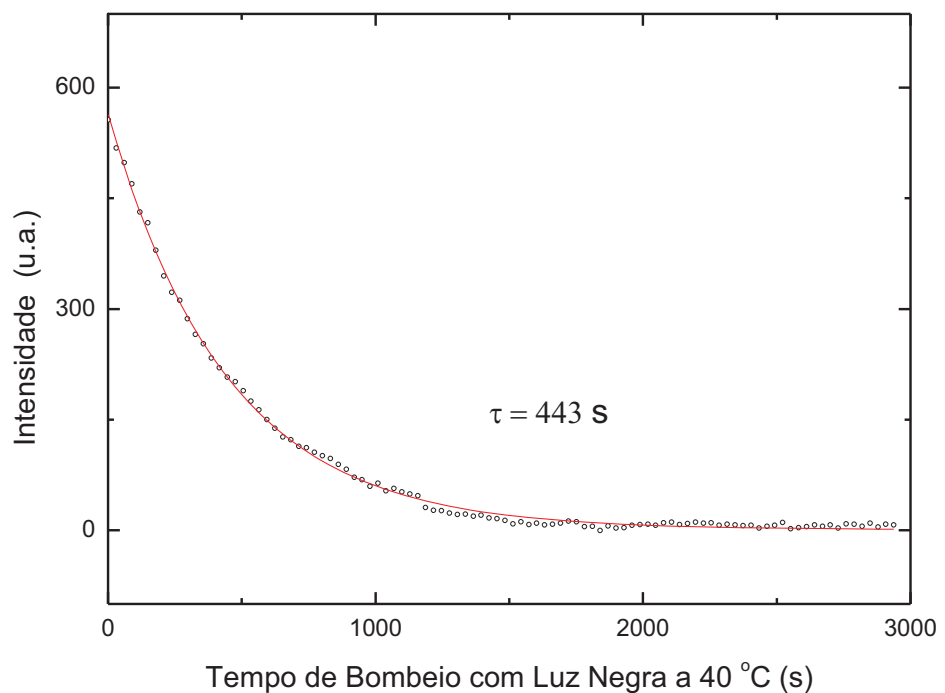


Figura 32 – Ajuste exponencial para o fotoescureciemnto de A-219 (THF) original.

$$y = y_0 + A * e^{-x/\tau} \quad (9)$$

Onde:

A – amplitude;

τ – constante de tempo.

Em seguida realizamos o termoclareamento da amostra mantendo-a a 120 °C por 5 minutos e, após esse período, nota-se que o termoclareamento não foi perfeitamente reversível. Uma observação mais detalhada somente pode ser feita após a amostra permanecer 60 min a 120 °C. A figura 33 apresenta os resultados obtidos para o fotoescurecimento, juntamente com o ajuste exponencial para a amostra após a permanência por 140 min a 120 °C. A constante de tempo medida para o efeito de fotoescurecimento a 40 °C, após o tratamento térmico, foi de 1747 s. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos para diversos tempos de tratamento a 120 °C com a constante de tempo do fotoescurecimento a 40 °C.

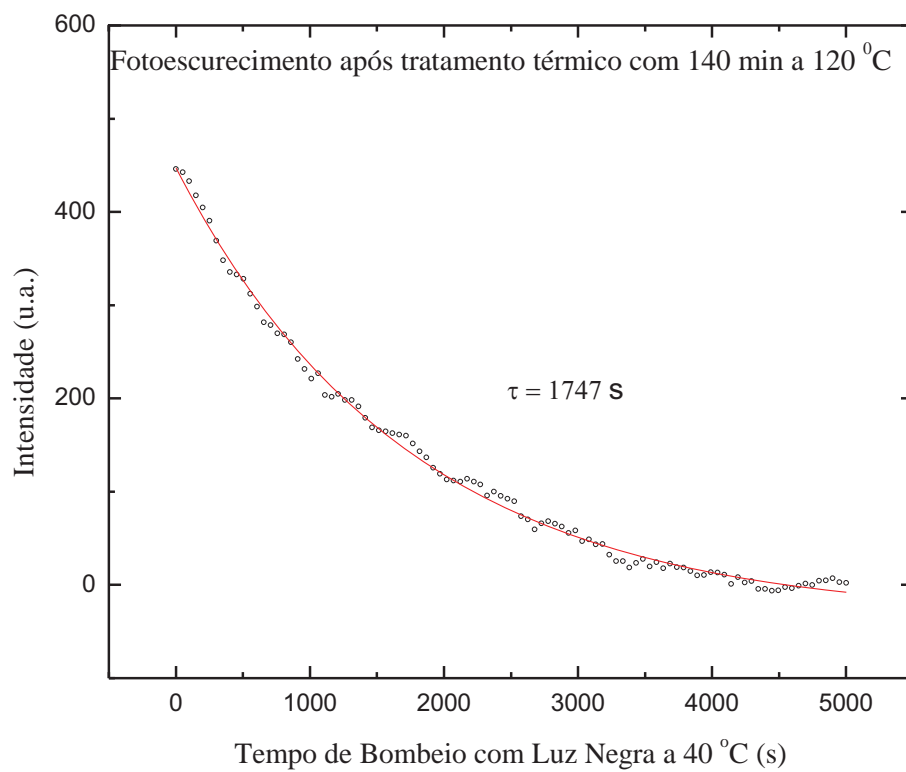


Figura 33 – Fotoescurecimento após tratamento térmico a 120 °C por 140 min de A-219 (THF).

Tempo de permanência a 120 °C (min)	Constante de tempo do fotoescurecimento a 40 °C
0	443
60	809
80	929
100	987
120	1176
140	1747

Tabela 4 – Resultados obtidos para diversos tempos de tratamento a 120 °C e a constante de tempo do fotoescurecimento a 40 °C para A-219 (THF).

Observa-se que após cada termoclareamento a 120 °C, há um aumento da constante de tempo do fotoescurecimento atingindo um fator 4 vezes maior após 140 minutos de permanência a 120 °C, enquanto que a amplitude do sinal (absorção) reduz somente em 15%.

A figura 34 mostra a evolução da constante de tempo da amostra A-219 (THF) em função do tempo de permanência em tratamento térmico.

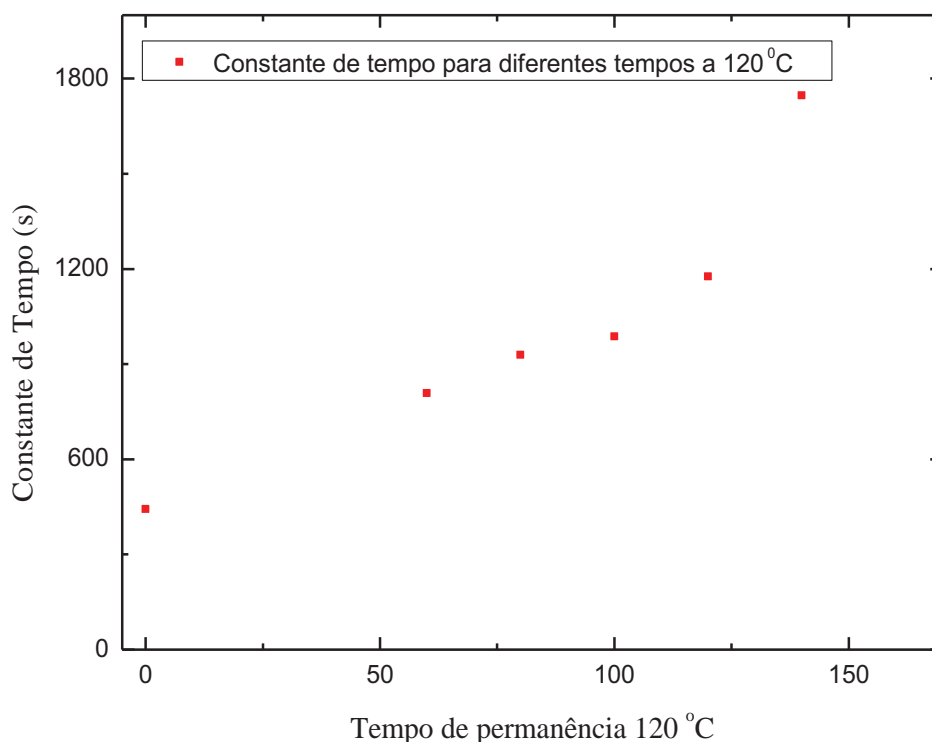


Figura 34 – Constante de tempo em função do tempo de permanência em tratamento térmico para A-219 (THF).

Verifica-se que a constante de tempo não é linear, implicando que o filme não apresenta efeito totalmente reversível. Portanto, o processo de fotoescurecimento seguido do tratamento de termoclareamento está degradando.

Para a amostra A-218 (ACE) não foi realizado tal medida, pois o tempo que leva de bombeio de luz negra, que é posterior ao tratamento térmico, é muito longo para o sistema óptico descrito no capítulo 4.3, o que torna impraticável a medida da constante de tempo.

7 – CONCLUSÃO

As amostras foram preparadas em forma de filmes, utilizando o processo Sol – Gel a partir dos precursores GPTS e TEOS hidrolisados simultaneamente sob condição de refluxo em pH ácido. A dopagem foi realizada com Ácido Molíbdico solvido em Acetonitrila e Tetrahydrofurano e efetuada a deposição dos filmes pela técnica dip-coating, com atmosfera e velocidade de imersão e emersão controladas em Glove Box. A secagem das amostras sendo realizada em estufa convencional a 80 °C por 24 horas foi o que as tornou bastante aderentes ao substrato, livres de trincas ou fraturas e com uma excelente qualidade óptica e resistência mecânica.

Após incidência de luz negra comercial de 15 W, com energia de exposição de 2,88 J/cm² (que influencia na saturação da densidade óptica alcançada pelos filmes), as amostras apresentaram efeito fotocromico não totalmente reversível, tornando-se de cor azulada bastante sensível a olho nu. Tal fato se deve à reação de redução do átomo de Molibdênio provocada pela radiação UV [65].

Foi possível observar que o efeito fotocromico, apresentado pela amostra preparada a partir do solvente THF (tetrahydrofurano), é maior em aproximadamente 20% que o apresentado pelas amostras preparadas a partir do solvente ACE (acetonitrila).

Não observamos qualquer birrefringência nas amostras, mesmo após serem fotoescurecidas com luz negra polarizada.

Em ambas as amostras o efeito fotocromico mostrou ser parcialmente reversível, fato somente observado após diversos ciclos de fotoescurecimento e termoclareamento, fato que o diferencia das amostras preparadas pela referência [55] onde a reversibilidade do processo só é observada após polarização eletroquímica. Após cada ciclo de fotoescurecimento e termoclareamento, verificamos que as amostras não retornam exatamente na sua cor original e que a constante de tempo do fotoescurecimento, para a amostra preparada a partir do tetrahydrofurano, aumenta gradativamente a cada ciclo,

atingindo o fator 4 vezes maior após 140 minutos de permanência a 120 °C, enquanto que intensidade do sinal transmitido (absorção) reduz somente 15%.

Esta variação na constante de tempo, a cada ciclo, em função da temperatura, em que o tempo de fotoescurecimento aumenta, indica uma degradação ou densificação na matriz orgânica dos filmes.

8 – BIBLIOGRAFIA

- [1] KLEIN, L. C. *Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty*. Noyes Publications: Park Ridge. NJ. 1988
- [2] SCHOTTNER, G. *Hybrid sol-gel derived polymers: Applications of multifunctional materials. Chemicals Materials*. v.13. n.10. p. 3422-3435. October 2001.
- [3] Hurd, C. B. *Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels*. Chem. Rev. v. 22 (3). p. 403 – 422. June 1938.
- [4] KISTLER, S. S. *Coherent Expanded-Aerogels*. J. Phys. Chem. v. 36 (1). p. 52 – 64. January 1932.
- [5] GEFFCKEN, W.; BERGER, E. *Anti-Reflective Coating*. German Patent 736 411. Maio 1939.
- [6] SCHROEDER, H. *Phys. Thin Films*. Academic Press: New York – London. v.5. p. 87 – 141. 1969.
- [7] DELL, R. M. In: *Reactivity of Solids*, -Anderson, J. S.; Roberts, M. W.; and Stone, F. S. eds. Chapman and Hall. N. Y. p. 553 – 566. 1972.
- [8] WOODHEAD, J. L. *Silicates Ind*. v. 37. p. 191 – 194. 1972.
- [9] DONATI, D. A. *Estudo do Processo Sol – Gel para a obtenção de Xerogéis e Aerogéis Monolíticos*. 2003. Tese Livre Docência. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP – Universidade Paulista Julio de Mesquita Filho. Rio Claro. SP. 2003.
- [10] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol – Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing*. San Diego. Academic Press, Inc. 1990.
- [11] JIRGENSONS, B.; STRAUMANIS, M. E. *Colloids Chemistry*. McMillan Co. New York, 1962.
- [12] WEISER, H. B.; MILLIGAN, W. O.; KRAEMER, E. *Advances in Colloids Science*. Interscience. New York, v. 1. p. 227 – 246. 1942.
- [13] ILER, R. K. *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*. Ithaca, N. Y.: Cornell Univ. Press, 1955.
- [14] ILER, R. K., *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties*, Wiley N. Y.: Cornell Univ. Press. 1979.

- [15] KAMYA, K., YOKO, T. *Synthesis of SiO₂ glass fibres from Si(OC₂H₅)-H₂O-C₂H₅OH-HCl solutions through Sol – Gel method.* J. Matter. Sci. v. 21. p.842-848, 1986.
- [16] CHANG, S. Y., RING, T. A. *Map of Sol – Gel times for three phase region Tetraethoxysilane, ethanol and water.* J. Non – Cryst. Solids. v. 147/148, p. 56-61. 1992.
- [17] 22. Schubert, U.; Hüsing, N. *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH: Weinheim. Alemanha. 1a ed. 2001. cap. 4.
- [18] AVNIR, D.; LEVY, D.; REISFELD, R. *The nature of silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G.* J. Phys. Chem. v.88. p. 5956-5958. 1984.
- [19] KAUFMAN, V. R.; LEVY, D.; AVNIR, D. *“A photophysical study of sol/gel transition in silica structural dynamics and oscillations, room – temperature, phosphorescence and photochromic gel glasses.* J. Non-Cryst. Solids. v. 82. p.103-109. 1986.
- [20] DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. *Linear and non linear optical properties of photochromic molecules and materials.* Chem. Rev. v.100. p. 1817-1845. 2000.
- [21] CHAPUT, F., RIEHL, D., LÉVY, Y., BOILOT, J. P. *Azo Oxide Gels for Optical Storage.* Chem. of Materials, v.5. p.5. 1993.
- [22] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. *A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores.* Química Nova, v.25, p. 05. 2002.
- [23] WU, C. H.; JENG, J. S.; CHIA, J. L.; DING, S. *Multi – nuclear liquid state NMR investigation of the effect of pH and addition of polyethylenoglycol on the long – term hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane.* J. of Colloid and Interface Science. Elsevier. v. 353 (1). p. 124 – 30. September 2010.
- [24] PAULA, A.; PEREIRA, V.; VASCONCELOS, W. L.; OREFICE, R. L. J. Non – Crystal Solid. v. 273. p. 180; 2000.
- [25] BRUS, J.; SPIRKOVA, M.; HLAVAT, D.; STRACHOTA, A. *Macromolecules.* v.37. p. 1346. 2004.
- [26] FUJIHARA, S.; KITTA, S. *Chem. Phys. Lett.* v. 397. p. 479. 2004.
- [27] KROS, A.; GERRISTEN, M.; SPARAKEL, V. S. I.; SOMMERDIJK, N. A. J. M.; JANSEN, J. A.; NOLTE, R. J. M. *Silica-based hybrid materials as biocompatible coatings for glucose sensors.* Sens. Actuators B; v.81. p. 68-75. 2001.
- [28] XIA, Y.; ROGERS, J. A.; PAUL, K. E.; WHITESIDES, G. M. *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures.* Chem. Rev. v. 99. p. 1823-1848. 1999.

- [29] BRINKER, C. J.; SHERER, W., G.; “*Sol – Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing*”; San Diego. Academic Press, Inc. 1990.
- [30] MARK, J. E. *Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics*. Polym. Eng. Science. v. 36 (24). p. 2905-2920. December 1996.
- [31] RIEGEL, B.; BLITTERSDOF, S.; KIEFER, W.; HOFACKER, S.; MÜLLER, M.; SCHOTTNER, G. *Kinetic investigations of hydrolysis and condensation of the glycidoxypropyltrimetoxysilane/aminoprpyltriethoxy-silane system by means of FT – Raman spectroscopy I*. Elsevier Science B. v. 226 (1-2). p. 76 – 84. May 1998.
- [32] PHILLIPP, G.; SCHMIDT, H. J. *Glasses and Glass Ceramics from Gels*. Non – Cryst. Solids. v. 63. p. 283 - 292. February 1984.
- [33] SCHMIDT, H.; SEIFERLING, B.; PHILLIP, G.; DEICHMANN, K. In: MACKENZIE, J. D.; ULRICH, D. R. (Eds.). *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. New York: Wiley. 1988 p. 652.
- [34] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.J. *Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure*. Non-Cryst. Solids. V. 70. p. 301. 1985.
- [35] SCHNEIDER, M.; HAGEN, J.; HAARER, D.; MÜLEN, K. *Novel Electroluminescent Devices Based on Perylene – Doped Sol – Gel Layers*. Advanced Materials. v.12. issue 5. p. 351 – 354. 2000.
- [36] KONDO, Y.; KUROIWA, Y.; SUGIMOTO, N.; MANABE, T.; ITO, S.; KOKIZAKI, T.; NAKAMURA, A. J. *Third-order optical non-linearities of CuCl-doped glasses in a near resonance region*. Non – Cryst. Solids. v.196. p. 90. 1996.
- [37] OHMURA, H.; NAKAMURA, A. *Quantum beats of confined exciton-LO phonon complexes in CuCl nanocrystals*. Phys. Rev. B. v. 59. issue. 19. p 12216. 1999.
- [38] SUYAL, G.; MENNING, M.; SCHIMDT, H. *Sol – Gel synthesis of cuprous halide nanoparticles in a glass matrix and their characterization*. J. Mater. Chem. v. 13. p. 1783 – 1788. 2003.
- [39] KIRUTHIKA, P.; SUBARSI, R.; JYOTHIRMAYI, A.; SARVANI, K.; HEBALKAR, N. Y. *Effect of plasma surface treatment on mechanical and corrosion protection properties of U.V. – curable Sol – Gel Based GPTS – ZrO₂ coatings on mild steel*. Surface and Coatings Technology; Academic Press Elsevier. v. 204; p.1270 – 1276. 2010.

- [40] LIU, Y.; SUN, D.; YOU, H.; CHUNG, J. S. *Corrosion resistance properties of organic – inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy*. Applied Surface Science; Academic Press Elsevier. v. 246. Issues. 1-3. p. 82 – 89. 2005.
- [41] STOOKEY, S. D. Ind. Eng. Chem. v. 45; p. 115. 1953
- [42] RADA, M.; MATIES, V.; CULEA, M.; RADA, S.; CULEA, E. *Dual role of the six – coordinated molybdenum and lead ions in novel photochromic properties of the molybdenum – lead – borate glasses*. Spectrochimica Acta A. v.75; p. 507 – 510. 2010.
- [43] AZENS, A.; GRANQVIST, C. G. Journal Appl. Electrochem. v. 7. p. 64. 2003.
- [44] WIGGINTON, M. Glass in Architecture. Phaidon. London. 1996.
- [45] AZENS, A.; AVENDANO, E.; BACKHOLM, J.; BERGGREN, L.; GUSTAVSSON, G.; KARMHAG, R.; NIKLASSON, G. A.; ROOS, A.; GRANDQVIST, C. G.; Mater. Sci. Eng B. v. 119; p. 214. 2005.
- [46] ARAUJO, R. *Inorganic photochromic systems*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. v. 297; p. 1 - 8. 1997.
- [47] BROWN, B. H.; SHAW, W. G. Rev. Pure Appl. Chem. v. 11: p. 1. 1961.
- [48] COHEN, S. D.; NEWMAN, G. A. J. Photogr. Sci.. v. 15: p. 290; 1967.
- [49] EXELBY, R.; GRINTER, R. Chem. Rev. v. 65: p. 247-60. 1965.
- [50] DEB, S. K.; CHOPOORIAN, J. A. J. Appl. Phys. v.37 (13). p. 4818. 1966.
- [51] KLEIN, L. C. (Ed.). *Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty*. Park Ridge. Noyes Publications: Park Ridge. NJ. 1988
- [52] Quevedo-Lopez, M. A.; Ramirez-Bon; R.; Orozco-Teran; R. A.; Mendoza-Gonzalez, O.; Zelaya-Angel, O. *Effect of a CdS interlayer in thermochromism and photochromism of MoO₃ thin films*. Thin Solid Films. v. 343-344. p. 1 - 655. April 1999.
- [53] He, T.; Ma, Y.; Cao, Y.; Jiang, P.; Zhang, X.; Yang, W.; Yao, J. *Enhancement effect of gold nanoparticles on the UV-light photochromism of MolybdenumTrioxide thin films*. Langmuir. V. 17. n. 26. p. 8024-8027. 2001.
- [54] OYERINDE, O. F.; WEEKS, C. L.; ANBAR, A. D.; SPIRO, T. G. *Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analisis*. Inorganica Chimica Acta. v.361; p. 1000 – 1007. 2008.
- [55] DEB, S. K.; CHOPOORIAN, J. A. *Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide*”; Journal of Applied Physics; v. 37. Issue 13. p. 4818-4825.1966.

- [56] ANDREEV, V. N.; NIKITIN, S. E.; KLIMOV, V. A.; KOZYREV, S. V.; LESHCHEV, D. V.; SHTEL'MAKH, K. F. Investigation of photochromic cluster system based on molybdenum oxides by ESR spectroscopy. *Physics of the Solid State*. V. 43, n. 4. p. 788-791. 2001.
- [57] PAK, V. N.; PTOTKINA, G. G.; SUKHANOV, S. V.; SHILOV, S. M. *Thermal oxidation and photochromic properties of Molybdenum-containing porous glasses obtained by molecular layering*. *Russian Journal of Applied Chemistry*. v. 77; n. 4. p. 538-542. 2004.
- [58] HE, T.; YAO, J. *Photochromism of molybdenum oxide*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*; v. 4 (2). p. 125-143. 2003.
- [59] SAKKA, S. *Handbook of Sol – Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. Cidade. Editora. v. 2. p. 359. 2004.
- [60] CORTÊS, A. D. S. *Síntese de filmes híbridos de Si/PMMA – DR1 por processo Sol - Gel e caracterização*. 2007. 82 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP – Universidade Paulista Julio de Mesquita Filho. Rio Claro. SP. 2007.
- [61] CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C. *Lei dos Processos de Absorção da Radiação*. Chemkeys. 1999.
- [62] SUYAL, G. *Synthesis of nanocomposite glass-like films containing semiconductor nanocrystals and noble bimetallic colloids by sol-gel route and their characterization*. 2002. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Naturais e Tecnologia III, Química, Farmacêutica e Ciência dos Materiais, Universidade do Sarre; (2002).
- [63] SAKKA, S. *Handbook of sol-gel science and technology: processing characterization and applications*. Kluwer Academic Publishers; v. 1. (2005)
- [64] BRAUGNER, M. L. *Espectroscopia de impedância em vidros $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$ ($M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce$) sem e com troca iônica $Ag^+_{Na^+}$* . 2011. 81 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP – Universidade Paulista Julio de Mesquita Filho. Rio Claro. SP. 2011.
- [65] IAMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. *Metal – Insulator transitions*. *Ver. Mod. Phys.*; V. 70. N. 4. P. 1039–1263. 1998.