

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

ELAINE ZIVIANI SCARPA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE
FILMES FINOS DE SÍLICA/ORGÂNICO DOPADOS
COM MOLIBDÊNIO**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO**

2018

Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ELAINE ZIVIANI SCARPA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE
FILMES FINOS DE SÍLICA/ORGÂNICO DOPADOS
COM MOLIBDÊNIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro–SP

2018

S286p Scarpa, Elaine Ziviani
Preparação e Caracterização Óptica de filmes finos de
sílica/orgânico dopados com Molibdênio / Elaine Ziviani
Scarpa. -- Rio Claro, 2018
53 f. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências
Exatas, Rio Claro
Orientador: Fabio Simões de Vicente

1. sol-gel. 2. filmes fotossensíveis. 3. sílica/orgânico. 4.
fotocromismo. 5. molibdênio. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca
do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos
pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ELAINE ZIVIANI SCARPA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES FINOS DE SÍLICA/ORGÂNICO DOPADOS COM MOLIBDÊNIO

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

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente
Departamento de Física, IGCE/UNESP, Rio Claro – SP.

Prof. Dr. Alexandre Mesquita
Departamento de Física, IGCE/UNESP, Rio Claro – SP.

Prof. Dr. Carlos Miranda Awano
Fundação Hermínio Ometto, Araras – SP.

Conceito: Aprovado

Rio Claro, 06 Dezembro de 2018.

Agradecimentos

A meu Papai (Deus), que me proporcionou saúde, sabedoria e força para vencer cada obstáculo desta fase de estudo.

A meu esposo Reginaldo por todo amor, carinho e apoio em todos os momentos, e principalmente pela compreensão nas horas de ausência.

As minhas filhas, Anny e Aimee, por serem meu porto seguro emocional.

A meus pais, Antonio e Aurea, pelas orações e apoio. Em especial minha mamãe que cuidou com muito carinho da Anny por todo tempo que precisei ausentar-me.

A meus irmãos, Vagner e Edvando, companheiros para a toda vida.

A meu orientador Prof. Fabio pela amizade, orientação e contribuições para melhor aprendizagem.

A todos os colegas de mestrado pelas horas de estudo e descontração.

Aos mestres do departamento que com grande amor e dedicação lecionaram as disciplinas e foram grandes amigos.

A todos os funcionários do departamento: secretária, auxiliares da limpeza, técnicos e seguranças, obrigada pelo carinho que dedicam a nós alunos.

As minhas amigas Denise, Aurilene (*teacher*), e Eliana pelas horas de conversas e apoio.

Aos amigos da FHO que sempre apoiaram, em especial: Talita Cruz, Tabata Vidal, José Ricardo, Gilson Coutinho e Huemerson Maceti.

As agências CNPq, Capes, Fapesp que financiam as pesquisas do departamento e possibilita o desenvolvimento de todos os projetos.

SUMÁRIO

Sumário.....	IV
Lista de Figuras	V
Lista de Tabelas	VI
Lista de Abreviaturas.....	VII
Resumo	VIII
Abstract.....	IX
1. Introdução.....	10
1.1. Motivação e Objetivos.....	11
1.2. O processo Sol-Gel.....	12
1.2.1. Uma breve história do processo Sol-Gel.....	12
1.2.2. Aspectos teóricos do processo Sol-Gel	13
1.2.3 O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício	15
1.2.4. Materiais híbridos orgânicos – inorgânicos (OIHM)	16
1.2.5. Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILS).....	17
1.3. Fotocromismo.....	18
1.3.1. Heteropolianions do tipo Keggin	18
1.3.2 O mecanismo fotocromico do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	20
2. Materiais e Metodologia de preparação das amostras	24
2.1. Materiais Utilizados	24
2.2 Síntese da matriz híbrida de sílica/orgânico.....	24
2.3. Dopagem da matriz híbrida de sílica/orgânico de GPTS/ TEOS com HPMo.....	25
2.4 Técnica aplicada à Deposição dos Filmes Finos	25
3. Conceitos básicos dos métodos de Caracterização Óptica	27
3.1. Aspectos Gerais.....	27
3.2 Espectroscopia de Absorção UV-VIS	28
3.3 Medidas de Transmitância em 780 nm em função da temperatura.....	31
4. Resultados.....	35
4.1. Absorção Óptica UV-VIS: fotoescurecimento em filmes finos	35
4.2 Medidas de transmitância em 780 nm em função da temperatura das amostras	39
4.3 Determinação das Energias de Ativação na oxidação das amostras	44
5. Conclusão	49
6. REFERÊNCIAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de obtenção de produtos obtidos através do processo sol-gel.	14
Figura 2 – Representação Estrutural da molécula do (a) tetraetilortosilicato (TEOS) e do (b) 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS).	18
Figura 4 – Estrutura de tetraedros do heteropoliácido de molibdênio do tipo Keggin ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).	20
Figura 5 – Espectros de densidade óptica de uma amostra fotocromica com espécies (A) forma transparente no visível e (B) forma colorida após foto-ativação ($h\nu$). Os espectros apresentados são referentes ao HPMo (amostra desenvolvida neste trabalho).	21
Figura 6 – Representação adaptada do processo de oxi-redução do heteropolianions [4].	22
Figura 7 – Equação de reação fotoquímica descrita por Miyazaki <i>et al.</i> do Mo^{6+} para o Mo^{5+} na presença de Cu^{2+} [14].	22
Figura 8 – Etapas da técnica “ <i>dip-coating</i> ” para fabricação dos filmes finos: A) Imersão, B) Deposição e Drenagem e C) Evaporação do Solvente.	26
Figura 9 – Espectro de emissão da lâmpada da luz UV (luz negra) que apresenta comprimento de onda de emissão em aproximadamente 375 nm [4].	27
Figura 10 – Representação da absorção de luz de uma amostra em função da distância percorrida pela luz no através da amostra, <i>Lei de Lambert–Beer</i>	28
Figura 11 – Esquema de funcionamento do espectrofotômetro de absorção óptica “Varian Cary 50”.	30
Figura 12 – Esquema da montagem experimental para medidas Transmitância em função do tempo para amostras fotossensíveis, através do monitoramento da intensidade I_t e I_0 de um feixe de prova de 780 nm.	32
Figura 13 – Filmes finos de ORMOSIL obtidos após deposição da matriz híbrida de sílica/orgânico dopada em laminas de vidro e secagem à 60°C/24 hs. (a) amostra HA, (b) amostra HAC, (c) amostra HT e (d) amostra HTC.	35
Figura 14 – Filmes finos de ORMOSIL dopado com HPMo depositado em substrato de vidro (amostras HA, HAC, HT, HTC). Filmes com tonalidade amarelada antes da exposição ao UV (acima). Filmes tonalidade azulada apresentaram o efeito fotocromico ativado após 30 minutos de radiação UV (abaixo).	36
Figura 15 – Espectros de absorção óptica UV-VIS mostrando a evolução das bandas de fotoescurecimento criadas com irradiação UV nos filmes finos a) HA e b) HAC. O efeito de clareamento (ausência da luz UV) em temperatura ambiente é mostrado em c) HA e d) HAC.	37
Figura 16 – Espectros de absorção óptica UV-VIS mostrando a evolução das bandas de fotoescurecimento criadas com irradiação UV nos filmes finos a) HT e b) HTC. O efeito de clareamento (ausência da luz UV) em temperatura ambiente é mostrado em c) HT e d) HTC.	38
Figura 18 – Amostra HAC, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.	41
Figura 19 – Amostra HT, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.	42
Figura 20 – Amostra HTC, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.	43
Figura 21 – Curvas de absorbância óptica em função do tempo das amostras HA (a esquerda) e HAC (a direita) em diferentes temperaturas.	45
Figura 22 – Curvas de absorbância óptica em função do tempo das amostras HT (a esquerda) e HTC (a direita) em diferentes temperaturas.	45
Figura 23 – Amostras HA e HAC: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxidação O-Mo para o clareamento térmico.	47
Figura 24 – Amostras HT e HTC: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxidação O-Mo para o clareamento térmico.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1—Reagentes e solventes utilizados para a fabricação das amostras.....	24
Tabela 2 – Composição das amostras sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS:HPMo obtidas com os solventes acetonitrila (ACN) e tetrahidrofurano (THF).....	25
Tabela 3 – Composição das amostras sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS:HPMo:CuCl obtidas com diferentes solventes e com adição de CuCl.....	25
Tabela 4 – Máximo da banda de densidade óptica, e o tempo de saturação no fotoescurecimento e no clareamento nas amostras HA e HAC.....	37
Tabela 5 – Máximo da banda de densidade óptica, e o tempo de saturação no fotoescurecimento e no clareamento nas amostras HT e HTC.....	38
Tabela 6 – Resultados das constantes de tempo de reação (τ_m) pelo cálculo da integral para as amostras HA, HAC, HT e HTC em diferentes temperaturas.	46
Tabela 7 – Resultados das Energias de Ativação (E_a) para as amostras HA, HAC, HT e HTC.	48

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN: Acetonitrila

CuCl: Cloreto de cobre

DO: Densidade óptica

GPTS: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

HA: Amostra com solvente acetonitrila

HAC: Amostra com solvente acetonitrila e adição de cloreto de cobre

HPAs : Heteropoliácido

HPMo: Ácido hidratado 12-fosfomolibdico

HPW: Ácido hidratado 12-fosfotúngstico

HT: Amostra com solvente tetrahidrofurano (THF)

HTC: Amostra com solvente tetrahidrofurano (THF) e adição de cloreto de cobre

IVCT: Bandas de transferência de carga de intervalência

LMCT: transferência de cargas ligante-metal (*“Ligand to metal charge transfer”*)

LUMO: *“Lowest unoccupied molecular orbital”*

Mo: Molibdênio

MoO₃: Óxido de molibdênio

O: Oxigênio

OIHM: Materiais híbridos orgânico/inorgânico

ORMOSIL: Silicatos organicamente modificados

P: Fósforo

TEOS: Tetraetilortosilicato

THF: Tetrahidrofurano

TMOS: Tetrametoxisilano

UV: Ultravioleta

VIS: Visível

WO₃: Óxido de tungstênio

RESUMO

Filmes fotocrômicos dopados com heteropoliânions de molibdênio apresentam interessantes propriedades ópticas e fotocatalíticas com aplicações em inúmeras áreas desde materiais para optoeletrônica até células de combustível e energia. Neste trabalho materiais híbridos de sílica/orgânico dopados com o ácido fosfomolibdico, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (HPMo) foram preparados na forma de filmes finos para estudo das propriedades ópticas e fotossensibilidade por exposição dos filmes finos a radiação ultravioleta. A matriz de sílica/orgânico no estado coloidal foi sintetizada através do processo sol-gel a partir da hidrólise ácida dos alcóxidos de silício 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS). A matriz de sílica/Orgânico foi dopada com HPMo dissolvido em acetonitrila (ACN) e tetrahidrofurano (THF) e um segundo conjunto de amostras dopada com HPMo:THF e HPMo:ACN com a adição de Cloreto de Cobre (CuCl). Filmes finos fotossensíveis foram preparados por deposição das matrizes coloidais de sílica/orgânico dopadas com HPMo:ACN e HPMo:THF (HA e HT) e dopadas com HPMo:ACN: CuCl e HPMo:THF: CuCl (HAC e HTC). Pela técnica de absorção óptica e/ou transmitância na região do UV/VIS foi possível estudar os processos fotossensíveis nestas amostras, como o surgimento de bandas de absorção na região UV-VIS após exposição das amostras a luz UV (fotoescurecimento por redução do $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+5}$) e a velocidade do processo (constantes de tempo) e sua reversibilidade (clareamento, $\text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{Mo}^{+6}$). Os conjuntos de amostras HA, HT, e HAC, HTC apresentaram intenso fotocromismo reversível, sendo que as amostras com adição de CuCl (HAC, HTC) apresentaram maior velocidade para o processo de clareamento comparado as amostras sem cobre. Medidas de transmitância *in situ* em 780 nm durante a exposição das amostras ao UV e após cessada a exposição ao UV com a amostra submetida a diferentes temperaturas durante o processo possibilitaram determinar as constantes de tempo do processo de clareamento que é ativado termicamente. A partir das constantes de tempo de clareamento para diferentes temperaturas determinamos a energia de ativação das diferentes composições de amostras. As amostras HA e HAC apresentaram energia de ativação de 24,9 KJ/mol e 20,7 KJ/mol, respectivamente, e as amostras HT e HTC apresentaram energia de ativação de 28,0 KJ/mol e 13,9 KJ/mol, respectivamente. Nos casos dos dois solventes utilizados com o molibdênio, as amostras com adição de cobre apresentaram menor energia de ativação do processo de clareamento.

Palavras chave: sol-gel, sílica/orgânico, filmes fotossensíveis, fotocromismo, molibdênio.

ABSTRACT

Photochromic films doped with molybdenum heteropolyanion present interesting optical and photocatalytic properties with applications in several areas such as optoelectronics, fuel cells and energy. In this work thin films of Silica/organic hybrid materials doped with phosphomolybdic acid $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (HPMo) were prepared for the study of the photosensitivity with exposition to UV light. Colloidal Silica/organic hybrid matrix was synthesized by sol-gel process via acid hydrolysis of 3-glycidoxypyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silicon alkoxides. The colloidal Silica/organic matrix was doped with HPMo dissolved into acetonitrile (ACN) and tetrahydrofuran (THF) and also HPMo in ACN and HPMo in THF with addition of copper chloride (CuCl). Photosensitive thin films were deposited by dip-coating from Silica/organic colloidal matrix doped with HPMo:ACN and HPMo:THF (HA e HT) and also HPMo:ACN:CuCl e HPMo:THF:CuCl (HAC e HTC). The photosensitivity of the samples was studied by UV-VIS optical absorption spectroscopy allowing indentifying the rising of absorption bands around 780 nm after UV irradiation of the films (photodarkening related to $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+5}$) and also the reversibility of the process without UV (bleaching due to $\text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{Mo}^{+6}$). Samples HA, HT, e HAC, HTC showed strong reversible photodarkening and the samples doped with copper (HAC, HTC) showed a faster bleaching process compared with samples without copper. Optical transmittance at 780 nm was measured in-situ during samples UV irradiation and also after UV irradiation at different samples temperature allowing determining the time constants of the bleaching process and also the activation energy for the different samples compositions. Film samples HA and HAC presented activation energy of 24,9 KJ/mol and 20,7 KJ/mol, respectively, and the film samples HT and HTC presented activation energy of 28,0 KJ/mol and 13,9 KJ/mol, respectively. In both cases of the two solvents used with molybdenum, the film samples with copper showed lower activation energy for the bleaching process.

Keywords: sol-gel, silica/organic, photosensitive films, photochromism, molybdenum.

1. INTRODUÇÃO

A produção de materiais vítreos e cerâmicos com propriedades diferenciadas tem sido alvo de estudos de vários pesquisadores nas últimas décadas. Nesse tema de pesquisa o processo sol-gel tem sido bastante empregado devido à versatilidade em produzir materiais multifuncionais e com o potencial de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos que apresentam novas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas favoráveis para a ciência e tecnologia [1,2]. Especificamente o processo sol-gel é utilizado na fabricação de materiais vítreos à temperatura ambiente, possibilitando a preparação de materiais híbridos multifuncionais devido à combinação de compostos orgânico-inorgânicos que podem estar ligados covalentemente ou não, permitindo produzir novos materiais com propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, diferenciadas [2,3].

Outra possibilidade na preparação de materiais híbridos é a dopagem com íons metálicos (molibdênio, cobre, ferro, cromo) e/ou com moléculas orgânicas (Rodaminas e Anilinas). Alguns íons metálicos apresentam a propriedade de fotocromismo reversível com grande potencial de aplicação, podendo ser utilizado para fabricação de mídia de armazenamento de informações, processamento de sinal óptico, janelas inteligentes e similares [4-7].

Avanços no estudo de materiais com óxidos metálicos de transição como o MoO_3 e o TiO_2 mostraram que esses materiais quando expostos a radiação eletromagnética apresentaram propriedades ópticas como por exemplo o fotocromismo [8,9]. Dados da literatura mostram que os óxidos MoO_3 , WO_3 , e os heteropoliânions do tipo Keggin, apresentam uma reversibilidade fotocromica bastante lenta, e densidade óptica baixa após a coloração, ainda assim, apresentam algumas aplicações na indústria [8].

A pesquisa apresentada neste trabalho se baseou num material híbrido de sílica/orgânico obtido através do processo sol-gel, produzido à base dos alcóxidos 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS), e dopada com HPMo dissolvido em duas variedades de solventes (tetrahidrofurano e acetonitrila), com interesse no estudo de outros materiais fotocromicos à base de heteropoliânions com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa sobre materiais híbridos com Mo e W [4,10].

Nesta busca de melhorias dos materiais fotocromicos foi verificado na pesquisa de Miyazaki *et al.*, que filmes finos com resina uretana dopados com MoO_3 , após receber radiação tiveram coloração alterada, e a reversibilidade ao estado inicial foi descrito como lento, entretanto a adição de íons de cobre possibilitou o controle da velocidade de clareamento dos filmes após irradiados com ultravioleta [14].

1.1. Motivação e Objetivos

Materiais híbridos de sílica/orgânico são bastante estudados devido à grande variedade de combinação dos alcóxidos de silício funcionalizados com moléculas funcionais orgânicas permitindo obtenção de matrizes de sílica/orgânico através do processo sol-gel, que tem sido alvo de estudos de muitos pesquisadores da área de novos materiais [11,12]. O processo sol-gel permite combinar os alcóxidos funcionalizados a temperatura ambiente via líquida e a incorporação de diversos dopantes, possibilitando obtenção de materiais com diversas propriedades ópticas e mecânicas [13].

No laboratório de novos materiais do Departamento de Física da Unesp, Campus de Rio Claro os pesquisadores têm se dedicado a produção de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos via sol-gel utilizando os alcóxidos TEOS associado ao GPTS e uma das pesquisas realizadas foi o estudo do efeito fotocromico desta matriz híbrida tendo como dopante o óxido de molibdênio (MoO_3) e o ácido fosfotúngstico (HPW) com excelentes resultados de fotocromismo porém com reversibilidade do processo (tempo de oxidação do metal) ainda lento [4,10]. O trabalho do pesquisador Miyazaki *et al.* [14], que utiliza uma resina natural como base para a matriz e óxido de molibdênio (MoO_3) mostrou que a adição de cobre causa aumento da velocidade de clareamento em filmes escurecidos por exposição ao UV, por facilitar o processo de oxi-redução do Molibdênio na matriz.

Desta forma, a utilização da adição de cobre nas amostras fotocromicas de sílica/orgânico dopadas com o ácido fosfomolibdico (HPMo) motivou a busca de estudo e melhorias do efeito fotocromico para o dopante HPMo na matriz hibrida de sílica/orgânico utilizada neste trabalho. Adicionalmente o ácido fosfomolibdico, tem grande potencial tecnológico, pois além de propriedades ópticas e elétricas apresenta propriedades catalíticas e fotocatalíticas [5-7].

O objetivo principal deste trabalho foi investigar as propriedades fotocromicas de filmes finos de uma matriz de sílica/orgânico dopada com molibdênio (HPMo), preparados por processo sol-gel a partir dos alcóxidos 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS). Para estudo do efeito fotocromico do molibdênio na matriz de sílica/orgânico, para dissolução do HPMo utilizamos os solventes tetrahidrofurano (THF) e a acetonitrila (ACN), bem como também a adição de íons de cobre na forma de solução de cloreto de cobre associado a solução de HPMo na solução precursora dos filmes finos.

1.2. O processo Sol-Gel

1.2.1. Uma breve história do processo Sol-Gel

Segundo o historiador Plínio, os povos fenícios desenvolveram a arte de obtenção de vidros por fusão. Vestígios encontrados no Egito de cerâmicas com coberturas de vidro produzidas com adição de cobre e cobalto proporcionando a tonalidade azulada. Na Síria por volta de 200 a.C foi desenvolvida a técnica de sopro para fabricação de peças ocas, como também a produção de peças para modelagem padronizada das peças vítreas. Porém, apenas em 100 d.C. na cidade de Alexandria, que a adição de óxido de manganês na composição possibilitou a fabricação de vidros transparentes [15].

Somente em 1846 surge o processo sol-gel como uma técnica totalmente química que permite produção de materiais vítreos com um grande diferencial dos processos anteriormente citados. Na época Ebelman sintetizou o primeiro alcóxido metálico de silício a partir do SiCl_4 e álcool, resultando num tetra-alcóxido de silício denominado tetraetilortosilicato (TEOS), e observou que em condições normais do ambiente, o alcóxido (TEOS) reagia com a água presente no meio, ou seja, ocorria a hidrólise, e o alcóxido lentamente convertia-se em gel vítreo imerso em uma fase líquida. Este processo foi chamado de processo sol-gel dos alcóxidos metálicos [11]. Graham, 1864, realizou a substituição da água presente nos géis de sílica por um solvente orgânico, e de suas observações criou a teoria de que os géis eram constituídos por uma rede sólida com poros comunicantes [16]. Após décadas, em 1938, Hurd demonstra que os géis de sílica consistiam em um esqueleto polimérico envolvido por uma fase líquida independente. Um ano depois a empresa Schott Glass desenvolve pela primeira vez industrialmente o processo sol-gel para preparação de filmes finos de óxidos sobre vidros [17].

Dentre os pesquisadores que contribuíram para o desenvolvimento da técnica, Kistler desenvolveu a técnica de secagem do aerogel, mostrando que a estrutura do gel permanecia intacta e altamente porosa [18]. Em meados da década de 80, Schmidt *et al.*, preparou géis inorgânicos dopados com polímeros orgânicos e copolímeros. Surgindo assim, um aumento expressivo de trabalhos publicados com o uso do processo sol-gel [19].

No Brasil pesquisas e desenvolvimento baseados no processo sol-gel iniciaram-se em meados de 1984 em alguns grupos de pesquisa de São Paulo. Em 1990, o Departamento de Física da UNESP/IGCE campus Rio Claro, obteve fomentos para implantação do Laboratório Novos Materiais, e tem desenvolvido diversos projetos no tema com aplicação em várias áreas científicas e tecnológicas [20,21].

O estudo do grupo de pesquisa é dedicado também a processos fundamentais como os processos de hidrólise e policondensação dos alcóxidos TEOS e TMOS, e gelificação. Dentre esses estudos, alguns parâmetros importantes foram modelados como a preparação de xerogéis, aerogéis monolíticos puros e dopados com íons metálicos (Cromo, Ferro, Cobre, Prata) íons terras raras (Érbio, Tértio, Európio, Itérbio), com corantes orgânicos laser como Rodaminas, entre outros [13,1,22].

1.2.2. Aspectos teóricos do processo Sol-Gel

O processo sol-gel parte de sínteses por rota líquida possibilitando a obtenção de materiais sólidos vítreos, vitrocerâmicos, e cerâmicos em temperaturas ambiente. Inicialmente após hidrólise de um alcóxido metálico forma-se uma suspensão coloidal estável de partículas sólidas (escala de $\sim 1 - 100$ nm) dispersas em meio líquido, que chamamos de *sol* (“*solids on liquids*”), e quando essa solução perde estabilidade forma-se uma estrutura gelatinosa imersa em um solvente, denominada *gel* [11,16, 19]. No *sol* as partículas são tão pequenas que a força gravitacional pode ser desprezada, e as interações resultantes entre elas são de curto alcance, semelhantes às forças de Van Der Waals, também há presença das forças elétricas devido às cargas na superfície das partículas.

O *gel* ocorre quando as conexões entre as partículas aumentam, devido uma desestabilização do meio tornando o material mais rígido, ou seja, ocorre a gelificação, onde teremos uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que separa a fase líquida nos seus interstícios. A medida que a reação de hidrólise acontece juntamente com a policondensação há aparecimento de partículas primárias e formação de clusters, que colidem entre si ligando um no outro até tomarem todo o *sol* e o aumento da conectividade entre elas temos o surgimento do *gel* [11,11, 19].

A secagem do *gel* pode ser realizada de formas diferentes, permitindo a obtenção de diversos tipos de materiais, conforme ilustrado na Figura 1:

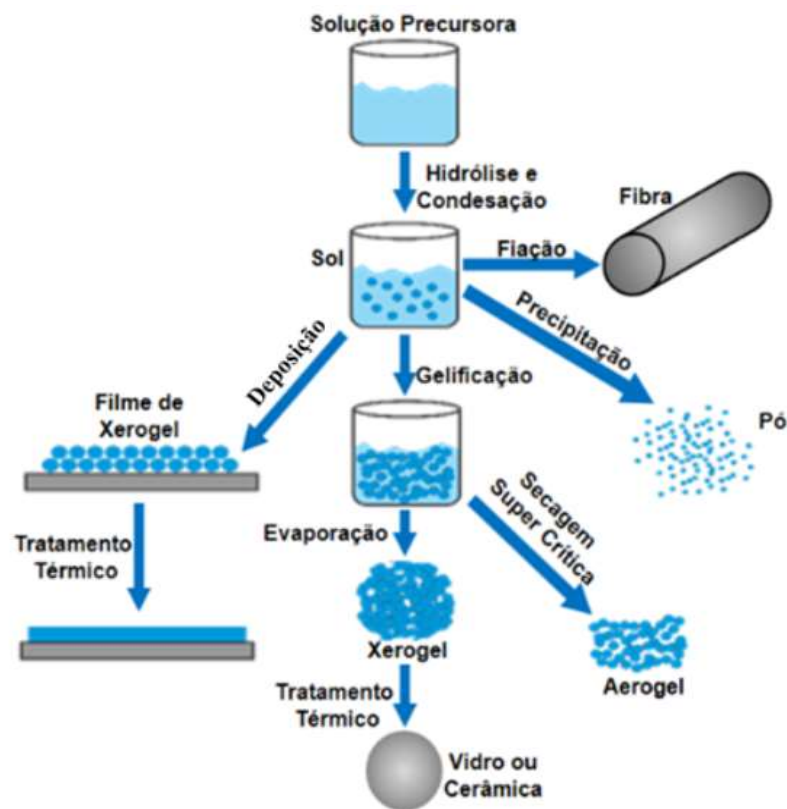


Figura 1 – Esquema de obtenção de produtos obtidos através do processo sol-gel.

Um sólido monolítico denominado Xerogel pode ser produzido pelo envelhecimento do gel com remoção da fase líquida remanescente da reação de hidrólise e policondensação por meios de processos convencionais em estufas com temperatura inferior a 300 °C [13].

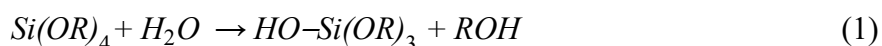
Um Aerogel pode ser obtido pelo envelhecimento do gel através da remoção da fase líquida por processo hipercrítico, com temperatura e pressão acima do ponto crítico do gás carbônico (CO₂) ($T = 31,5 \text{ °C}$ e $P = 74 \text{ kgf/cm}^2$). Nesta extração supercrítica não há interface líquido/vapor entre as fases na amostra, portanto, não há forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim quebras e outras variações estruturais causadas pelas forças capilares. A estrutura do gel úmido é praticamente mantida com a secagem supercrítica. Um Criogel pode ser obtido quando a fase líquida do gel é congelada e retirada por sublimação a vácuo [11,12,19].

1.2.3 O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício

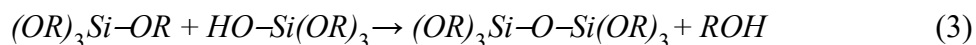
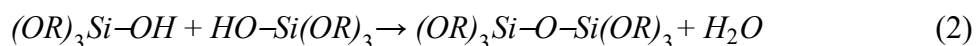
A adição de hidroxila (OH^-) em grupos alcanos (metil ou etil) produz álcool, ou seja, Metanol (CH_3OH) ou Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Um alcóxido é um ligante formado pela remoção de hidroxila do álcool formando um grupo metóxido ($-\text{OCH}_3$) ou etóxido ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). Um alcóxido metálico é formado pela adição de um metal (M) com um alcóxido, como por exemplo, $\text{M}(\text{OCH}_3)_n$ ou $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$, onde o n representa a valência do metal [11].

Os alcóxidos de silício são utilizados para preparação e obtenção de materiais a base de sílica. No processo, a cinética das reações será representada apenas pela concentração dos grupos funcionais, ou seja, neste momento iremos desprezar como eles se ligam com os átomos de Silício [11]. Para a reação ser completa temos três fases: a hidrólise, a condensação com formação de álcool e a condensação com formação de água.

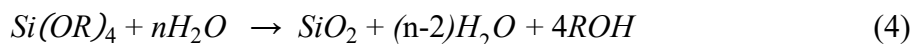
Na reação de hidrólise representada na Equação (1), a radical hidroxila (OH) liga-se diretamente com o metal, e apenas um radical alquil (R) é hidrolisado, originando um grupo chamado de silanol, ROH representa o álcool resultante da reação.



As outras duas reações de condensação representadas nas Equações (2) e (3) acontecem com o surgimento das moléculas hidrolisadas, e a partir do surgimento de moléculas parcialmente hidrolisadas. Podemos observar que dois grupos de silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), originados da reação de hidrólise, reagem entre si, resultando em um grupo siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), e também como produto dessas reações de condensação pode haver a formação de água (H_2O) ou álcool (ROH).



As reações descritas acima acontecem em cadeia, podendo ser chamadas de reação de policondensação, ocorrendo integralmente às substituições de todos os grupos de OR por OH, como produto das reações teremos a formação de uma solução coloidal (*sol*) representada na equação global (equação 4).



A hidrólise é um processo contínuo e à medida que há liberação de água ou álcool, assim teoricamente o suficiente para a reação global ser completa, e como produto final resultante ser apenas sílica, água e álcool [11]. Como os alcóxidos possuem baixa reatividade, há a necessidade também de um catalisador, ácido ou básico para aumentar a velocidade das reações de hidrólise e policondensação.

Quando comparado o processo sol-gel ao método convencional de fusão para obtenção de materiais vítreos e cerâmicos, os quais são obtidos em temperaturas elevadas, podemos elencar várias vantagens:

- Manuseio da matéria prima a temperatura ambiente;
- Possibilidade de obtenção de materiais de alta pureza;
- Preparo de vidros com inúmeras composições;
- Dopagem do material na fase líquida com materiais orgânicos e/ou inorgânicos;
- Facilidade no controle da espessura dos produtos finais como filmes finos, partículas finas e vidros monolíticos; e
- Processo econômico do ponto de vista energético.

1.2.4. Materiais híbridos orgânicos – inorgânicos (OIHM)

Materiais vítreos e cerâmicos são produzidos pelo homem a vários séculos com a utilização diversas técnicas como a calcinação e fusão, porém nas últimas décadas houve uma ampliação e diversificação dos processos, além da criação de novas vertentes de estudo para a produção destes materiais para aplicação em tecnologia. Com os recentes avanços na pesquisa novas composições de materiais híbridos surgem, permitindo composições com componentes orgânicos e/ou inorgânico ligados covalentemente na mesma matriz, então denominados de OIHM (“*Organic Inorganic Hybrid Materials*”) [11,13,1].

Estas novas composições são sintetizadas a nível molecular, em escala nanométrica, proporcionando a formação de materiais homogêneos. O processamento desses materiais é realizado em temperatura próximas do ambiente, utilizando como precursores alcóxidos metálicos, adicionados à polímeros orgânicos ou um alcóxido organicamente modificado denominado alcóxido metálico funcionalizado. As propriedades individuais dos constituintes orgânicos ou inorgânicos não são exatamente somadas, mas sim, um produto da sinergia entre os componentes, provenientes da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e da morfologia de domínios

Esta natureza permite classificar os materiais híbridos em classes:

- Classe I (modificadores de rede): nesta classe as ligações entre as moléculas dos constituintes inorgânicos e orgânicos há somente forças como Van der Waals ou pontes de hidrogênio. Geralmente compostos orgânicos na forma molecular ou polimérica são embutidos em uma matriz inorgânica e não sofre separação de fase.
- Classe II (formadores de rede) as ligações entre a parte orgânica e inorgânica são forças fortes como, por exemplo, ligações covalentes. O efeito potencializado dos componentes híbridos promove ao produto final propriedades relevantes para novas pesquisas. Como as fases têm dimensões moleculares singulares, a influência dessa interface é muito importante, pois se utiliza desta natureza para classificar os híbridos em diferentes classes.

1.2.5. Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILS)

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos denominados ORMOSIL (*“Organically Modified Silicates”*) nas últimas décadas tem conquistado mais espaço nas pesquisas e na aplicabilidade industrial devido sua variedade de alcóxidos de silício funcionalizado com moléculas orgânicas (epóxi, vinil, amina, fenil, etc) que permite a formação de diferentes materiais vítreos e cerâmicos. Os materiais em escala nanométrica podem ser divididos em três tipos, em função das dimensões da fase dispersa [1, 23, 24]:

- Tipo I (armadilhas orgânicas): isodimensionais, quando as três dimensões são da ordem de nanômetros (nanopartículas esféricas de sílica), polímeros orgânicos embutidos nos poros da matriz de sílica;
- Tipo II (impregnação orgânica): duas dimensões estão em escala nanométrica, ex.: nanotubos de carbono ou *“whiskers”* de celulose, utilizados para controle de porosidade em géis de sílica. Distribuição entre parte orgânica e inorgânica com ligações tipo pontes de hidrogênio evitam a separação de fases e promovem a transparência do compósito.
- Tipo III (orgânico-inorgânico quimicamente ligado): quando apenas uma fase dispersa está em escala nanométrica por exemplo sob a forma de lâminas ou nanopartículas, e a ligação entre a fase orgânica e inorgânica é do tipo ligação forte como ex. ligações covalentes, proporcionando uma melhora nas propriedades químicas do híbrido.

Neste trabalho utilizamos a matriz híbrida de sílica/orgânico derivada dos precursores alcóxidos 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e o tetraetilortosilicato (TEOS). Esses alcóxidos possuem uma combinação da sílica ligada covalentemente ao ligante orgânico, onde o produto final é um Ormosil do tipo III, que apresenta propriedades ópticas interessantes para o estudo aqui apresentado.

No TEOS o metal silício é ligado a quatro grupos de etilóxido, representado na Figura 2 (a), esse precursor é o mais utilizado no processo sol-gel por sua facilidade em formar ligações Si–O–Si que acontecem durante as reações de hidrólise e policondensação, proporcionando excelente resistência mecânica e química no material. O GPTS representado na Figura 2 (b) possui três grupos de alcóxidos em grupo orgânico funcional ligado ao metal silício [25].

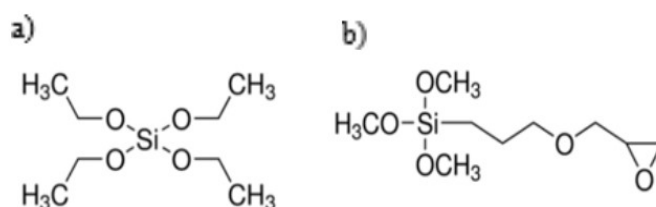


Figura 2 – Representação Estrutural da molécula do (a) tetraetilortosilicato (TEOS) e do (b) 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS).

1.3. Fotocromismo

1.3.1. Heteropolianions do tipo Keggin

Os heteropoliácidos (HPA) são um subconjunto dos polioxometalatos, um ácido muito forte de Bronsted, e excelente condutor de prótons que exhibe um comportamento de redução eletrônica reversível, devido sua facilidade de trocas de cargas elétricas. Também há relatos de sua utilização em processos eletroquímicos e eletrocatalíticos, mas sua aplicação em processos fotocromáticos se mostra pouco explorado [4, 6, 7].

Alguns materiais catalíticos estão sendo substituídos pelos HPAs por serem mais eficientes e menos corrosivos que os catalisadores ácidos tradicionais como por exemplo o p-toluenosulfônico e os sulfúricos. As vantagens dos HPAs devem-se a sua força ácida e a sua estabilidade térmica e que permite sua utilização em várias reações, tanto homogêneas como heterogeneas (líquido-sólido e gás-sólido) [26,27,28].

Os heteropolianions de Keggin são formados por metais de transição e oxigênios, cujas estruturas podem variar de tamanho e composição e em geral possuem uma fórmula

estrutural geral $[X_xM_mO_y]_q$, onde $m > x$, e o metal (M) pode ser Mo^{VI} ou W^{VI} , e o heteroátomo X poderá ser ocupado por P^V , As^V , Ge^{IV} , Si^{IV} , B^{III} , Fe^{III} , Co^{III} [4, 6].

O heteropoliácido de Molibdênio do tipo Keggin, $H_3PMo_{12}O_{40}$, possui uma estrutura global, sendo um tetraedro central (PO_4), rodeado por doze octaedros (MO_6), que juntos, formam quatro grupos de três octaedros (M_3O_{13}) representados na Figura 3. Na estrutura formam-se duas tríades, a superior e a inferior, que compartilham seus vértices com o tetraedro central e com as outras duas tríades formadas pelos seis octaedros da região central [6,8].

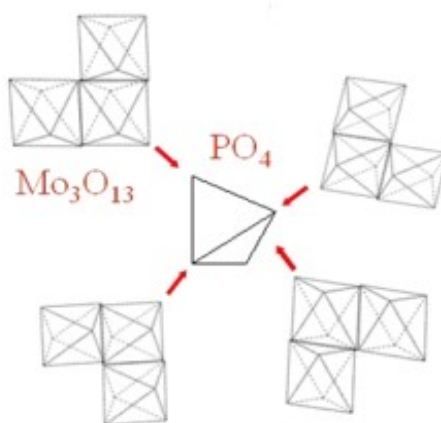


Figura 3 – Estrutura do heteropoliácido de Molibdênio, $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo).

Na Figura 4 estão representados os tetraedros (PO_4) formado por íons de oxigênio (O_a) que fazem pontes com o heteroátomo fósforo (P) e os octaedros das tríades, formados por oxigênios (O_t) nas extremidades e tendo a menor distância com o molibdênio (Mo). Existem também outros dois tipos de íons de oxigênio (O_{2c1}) que se ligam aos átomos do molibdênio da mesma tríade, e os íons de oxigênio (O_{2c2}) fazem ligações entre os átomos de molibdênio das tríades diferentes [4,29].

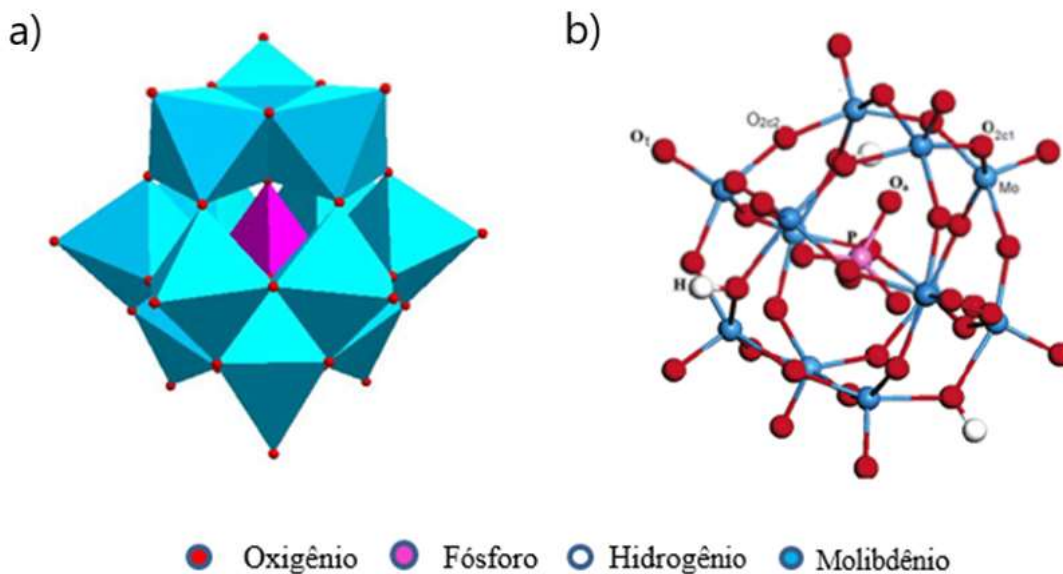


Figura 4 – Estrutura de tetraedros do heteropoliácido de molibdênio do tipo Keggin ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).

Uma característica importante dos HPAs do tipo Keggin é sua capacidade de aceitar ou liberar elétrons, formando compostos de valência-mistas, com propriedades que mudam a coloração do material sem alterações significativas na estrutura, resultando em algumas aplicações em dispositivos eletrocromicos e fotocromicos [4,29].

As aplicações em materiais fotossensíveis e fotocromicos são voltadas para a propriedade de absorção ou emissão espectral, como por exemplo, materiais de armazenamento de informações ópticas, sistemas ópticos de autenticação entre outros. Também sua aplicabilidade pode estar relacionada às mudanças físicas ou químicas, como índice de refração, constante dielétrica, condutividade elétrica, transição de fase, solubilidade, e a mais conhecida comercialmente é a aplicação em lentes fotocromicas [4, 6,30].

1.3.2 O mecanismo fotocromico do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

O fenômeno fotocromico reversível de um material químico como o HPMo ocorre quando um material recebe uma determinada energia ($h\nu$), mudando seu estado inicial (A) para o estado (B), demonstrando diferentes absorções espectrais, conforme a Figura 5. A fotoativação ocorre principalmente na região do ultravioleta (200-380nm), e o processo de retorno ao estado inicial (A) acontece na presença de oxigênio e ausência de luz e pode ser acelerado termicamente [4, 31].

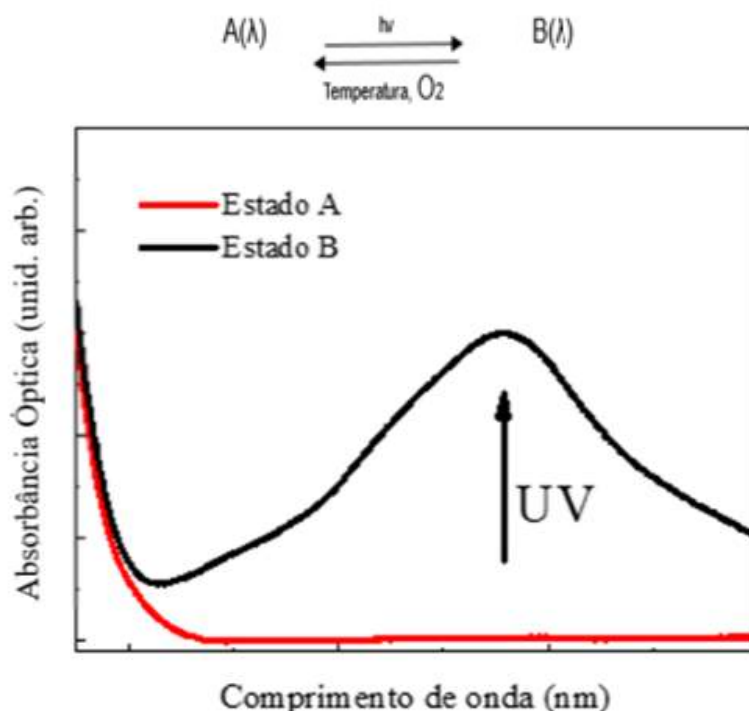


Figura 5 – Espectros de densidade óptica de uma amostra fotocromica com espécies (A) forma transparente no visível e (B) forma colorida após foto-ativação ($h\nu$). Os espectros apresentados são referentes ao HPMo (amostra desenvolvida neste trabalho).

A melhor característica dos polioxometalatos de valência mista é a possibilidade de coloração sem muitas alterações na estrutura, suas propriedades de oxi-redução e a capacidade de transferência ou armazenamento de prótons, aplicáveis em dispositivos fotocromicos e eletrocromicos [4, 32].

A alta afinidade eletrônica unida às propriedades não-ligantes do LUMO (“*lowest unoccupied molecular orbital*”), e combinação linear entre orbitais 2p do oxigênio (O_t) e os orbitais d_{xy} do molibdênio (Mo) possibilitam o recebimento de elétrons. Segundo Yamase *et al.* [30] o mecanismo fotocromico de uma amostra quando irradiada com UV ocorre por excitação das bandas de LMCT (“*Ligand to metal charge transfer*”) ($O^{2-} \rightarrow Mo^{+6}$) e essa energia proporciona uma promoção do LUMO, formando um par elétron-buraco, desta forma, sob energia da radiação o elétron salta posicionando-se sobre os átomos do Mo da tríade (Mo_3O_{13}), proporcionando a redução do metal ($Mo^{+6} \rightarrow Mo^{5+}$) [4, 6, 30, 32], O processo de redução do HPMo com irradiação UV é ilustrado na Figura 6.

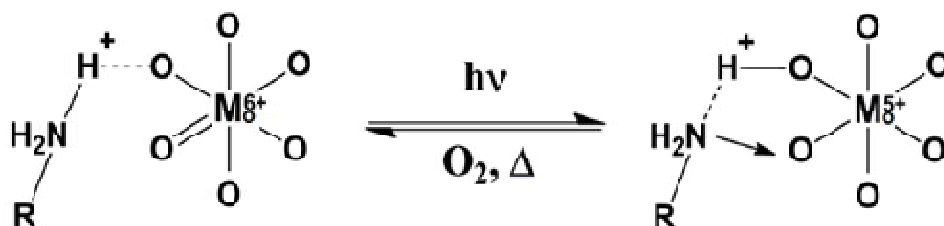


Figura 6 – Representação adaptada do processo de oxi-redução do heteropolianions [4]

Em conjunto, a excitação eletromagnética promove a transferência de próton da molécula orgânica para os óxidos em ponte (O_{2c1} ou O_{2c2}) com a formação complexa de transferência de carga metal-estável das moléculas orgânicas, ocorrendo a interação dos pares de elétrons não ligantes com o buraco do orbital 2p dos íons O_t . Uma vez que o metal (Mo) for reduzido ($Mo^{+5} \rightarrow Mo^{+6}$), o composto irá apresentar bandas de transferência de carga de intervalência (IVCT), originando um material de cor azulada [4,6,32].

A preparação de matrizes sólidas com propriedades ópticas, mecânicas e químicas são fundamentais para se obter materiais fotocrômicos à base de heteropolianions de Keggin. Essas matrizes preparadas com materiais híbridos orgânicos-inorgânicos possuem propriedades interessantes para a imobilização de compostos fotoativos, como o HPMo. O processo sol-gel utilizada para a preparação de matrizes híbridas do tipo Ormosil facilita a imobilização dos heteropolianions na solução de maneira que as propriedades sejam incorporadas [4,32,33].

Devido ao processo de oxidação ser lento para compostos com a presença do molibdênio, Miyazaki *et al.* produziu filmes finos utilizando como matriz uma resina de uretano dopada com óxido de molibdênio, e acrescentou íons de cobre, observando experimentalmente ser possível otimizar as trocas de carga no processo de oxidação do metal molibdênio, conforme representado na Figura 7, sendo que essa estratégia diminuiu o tempo de retorno do processo fotocrômico para o estado inicial [14].

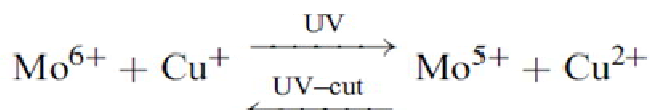


Figura 7 – Equação de reação fotoquímica descrita por Miyazaki *et al.* do Mo^{6+} para o Mo^{5+} na presença de Cu^{2+} [14].

Neste trabalho materiais híbridos de sílica/orgânico dopados com o ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) foram preparados na forma de filmes finos para estudo das propriedades fotossensíveis (fotocromismo) promovida por exposição dos filmes finos à radiação ultravioleta (UV). As amostras apresentaram fotoescurecimento intenso com exposição ao UV, cujo efeito mostrou-se reversível após cessada a exposição à radiação. O processo de fotocromismo e sua reversibilidade (clareamento) foi estudado nas diferentes composições de amostras na busca de otimização da reversibilidade do efeito fotossensível nestes materiais. Adicionalmente amostras de sílica/orgânico dopadas com HPMo com adição de baixa concentração de íons de cobre foram produzidas para estudo do efeito fotocromico e do processo de clareamento (reversibilidade) por determinação das constantes de tempo de clareamento das amostras em diferentes temperaturas permitindo cálculos de energia de ativação do processo de clareamento térmico.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados, solventes, reagentes, ácidos e dopantes estão listados na Tabela 1.

Tabela 1–Reagentes e solventes utilizados para a fabricação das amostras.

Fórmula	Material	Pureza	Fornecedor
SiC ₈ H ₂₀ O ₄	Tetraetilortosilicato – TEOS	98%	Sigma – Aldrich
C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano –GPTS	98%	Sigma – Aldrich
H ₂ O	Água deionizada	-	-
CH ₃ CH ₂ OH	Álcool Etílico Absoluto	99,9%	Labsynth
HNO ₃	Ácido Nítrico	63%	Tedia
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Ácido Fosfomolibdico	-	Sigma – Aldrich
C ₄ H ₈ O	Tetrahidrofurano – THF	99%	Tedia
C ₂ H ₃ N	Acetonitrila – ACN	99%	Sigma – Aldrich
Cu ₂ O	Óxido de Cobre	99%	Sigma – Aldrich
HCl	Ácido Clorídrico	37%	Tedia

2.2 Síntese da matriz híbrida de sílica/orgânico

A Síntese da matriz híbrida à base de GPTS/TEOS (1:1).

Em um erlenmeyer de 250 ml são adicionados os alcóxidos GPTS (62,5 ml) e o TEOS (62,5 ml), adicionando álcool etílico absoluto (75,0 ml), deixando essa solução em refluxo com agitação mecânica a 80 °C por 30 minutos para homogeneização. Decorrido os 30 minutos, é então, adicionado gota a gota 17,5 ml de uma solução preparada com ácido nítrico em água ionizada (0,1 M). A solução é mantida em refluxo sob agitação mecânica por 24 horas e a temperatura mantida em 80 °C para garantir a hidrólise completa dos reagentes.

Matriz híbrida de sílica/orgânico de GPTS/TEOS com adição de CuCl.

A síntese de nanopartículas de CuCl foi realizada a partir de uma suspensão de 0,6 g de Cu₂O em 0,7 mL de acetonitrila, tratada em banho ultrassônico por 5 minutos. Em outro bequer adicionou-se 17,5 mL da matriz híbrida coloidal à base de GPTS/TEOS acrescida de (7,5 mL) de etanol. A suspensão de Cu₂O em acetonitrila foi adicionada gota a gota na matriz híbrida e então acrescentados 3,0 mL de HCl (37%) gota a gota. Essa solução foi mantida por agitação mecânica por 48 horas para garantir a formação de CuCl em solução.

2.3. Dopagem da matriz híbrida de sílica/orgânico de GPTS/ TEOS com HPMo

A adição do HPMo na matriz híbrida de sílica/orgânico de GPTS/TEOS (1:1) foi realizada de forma simples por prévia dissolução do HPMo em um solvente. Trabalhos anteriores mostraram que a acetonitrila e o tetrahidrofurano são bons solventes para o HPMo, e além disso o fotocromismo do HPMo é diferente em cada solvente devido a maior polaridade do THF, por exemplo. Neste trabalho utilizamos a acetonitrila e o tetrahidrofurano como solventes para o HPMo.

As Tabelas 2 e 3 apresentam as quantidades de matriz de sílica/orgânico e solução dopante necessárias para preparação das amostras HA, HT, HAC e HTC.

Tabela 2 – Composição das amostras sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS:HPMo obtidas com os solventes acetonitrila (ACN) e tetrahidrofurano (THF).

Amostra	Matriz GPTS/TEOS (1:1)	Solução Dopante
HA	15,0 ml	0,5 g HPMo + 5 mL ACN
HT	15,0 ml	0,5 g HPMo + 5 mL THF

Tabela 3 – Composição das amostras sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS:HPMo:CuCl obtidas com diferentes solventes e com adição de CuCl.

Amostra	Matriz GPTS/TEOS:HPMo	Solução de CuCl
HAC	15,0 ml	1,0 ml
HTC	15,0 ml	1,0 ml

Após a adição das soluções com dopantes na matriz híbrida à base de GPTS/TEOS (1:1) as amostras denominadas HA, HT, HAC e HTC permaneceram em agitação mecânica por 40 minutos para a homogeneização. As soluções foram transferidas para cubetas de vidro para a fabricação dos filmes através da técnica de deposição “*dip-coating*”.

2.4 Técnica aplicada à Deposição dos Filmes Finos

Foram utilizadas como substrato para obtenção dos filmes lâminas de microscopia (25,4 x 76,2 mm/1 mm). A qualidade óptica dos filmes torna-se melhor com a limpeza das lâminas que foi realizada da seguinte maneira:

- Pré-lavagem com detergente e o enxágüe com água deionizada
- Imersão em solução de hidróxido de sódio (2M) em banho ultrassônico por 20 minutos;
- Novamente enxaguadas com água deionizada;

- Imersas em água deionizada em ebulição por 10 minutos, retiradas uma a uma e secas com jato de ar comprimido filtrado evitando manchas de secagem.

Utilizou-se a técnica “*dip-coating*” para a deposição da matriz nos substratos de vidro (laminas), utilizando uma câmara tipo “*glove box*”, que permite o controle da atmosfera, como também o controle da umidade do ar dentro da câmara. Para deposição dos filmes sobre as laminas foi utilizado um equipamento “*dip-coater*” (Construmaq) que permite controle via computador da velocidade de imersão/emersão do substrato na solução. Neste trabalho utilizamos velocidade de 10 mm/s para imersão e emersão. O processo de deposição é ilustrado na Figura 8.

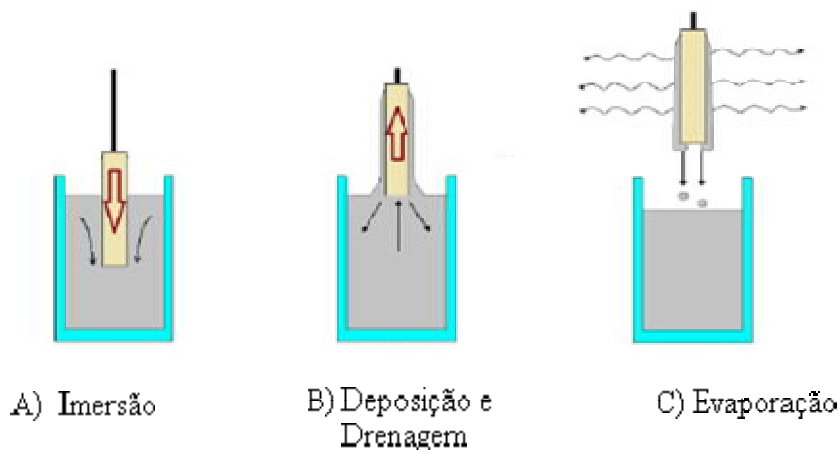


Figura 8 – Etapas da técnica “*dip-coating*” para fabricação dos filmes finos: A) Imersão, B) Deposição e Drenagem e C) Evaporação do Solvente.

O controle da velocidade de emersão do substrato na solução, controle da atmosfera, a viscosidade da solução, a densidade, a tensão superficial, como também o número de camadas depositadas são importantes parâmetros para obtenção de filmes finos com boa qualidade óptica, mecânica e química. Após secos os filmes finos são transferidos da câmara tipo “*glove-box*” para uma estufa a 60 °C/24 horas para secagem, concluindo a fabricação dos filmes finos obtidos a partir da matriz de sílica/orgânico dopadas com HPMo e CuCl, depositadas sobre lâminas de vidro.

3. CONCEITOS BÁSICOS DOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

3.1. Aspectos Gerais

Para estudo do fotocromismo (fotoescurecimento) das amostras por exposição à radiação UV, utilizou-se uma lâmpada comercial de luz negra com emissão UV de 40 W que possui espectro de emissão com comprimento de onda de 375 nm [4] como mostra figura 9.

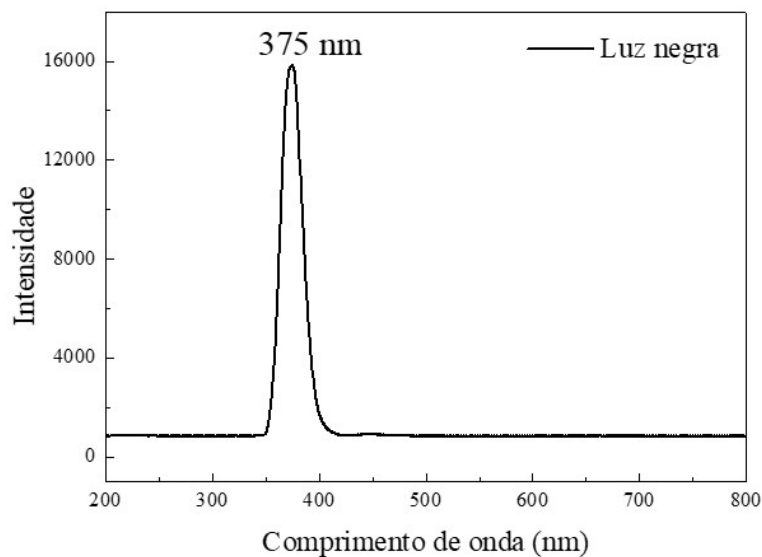


Figura 9 – Espectro de emissão da lâmpada da luz UV (luz negra) que apresenta comprimento de onda de emissão em aproximadamente 375 nm [4].

A radiação eletromagnética é caracterizada pelo seu comprimento da onda (λ) ou ainda pela energia (E), e a equação que mostra essa relação é dada pela equação 8, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e c é a velocidade da luz no vácuo.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

Como detalhado anteriormente o fotocromismo do HPMo na matriz de sílica/orgânico é devido à processos de excitação e transferência de carga dos íons molibdênio para a matriz e vice-versa, sendo estes processos ativados majoritariamente por radiação UV.

3.2 Espectroscopia de Absorção UV-VIS

A espectroscopia de absorção óptica UV-VIS é um dos métodos analíticos mais utilizados em laboratórios, seu uso se destaca em diversas áreas das ciências. Consiste em uma varredura óptica de um material e a determinação das regiões espectrais onde há absorção de fótons.

Cada material ou composto químico possui um espectro de absorção de luz específico nas regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) ou infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético e a técnica de absorção óptica UV-VIS região do espectro em torno de 200 a 800 nm. A absorção óptica também conhecida por absorção eletrônica ocorre devido a absorção de fótons pelo material onde elétrons são excitados de níveis de menor energia para níveis de maior energia, ou seja, os elétrons dos átomos e moléculas possuem níveis de energia específicos que somente irão absorver energias (fótons) que correspondam às energias das transições eletrônicas permitidas que são específicas da composição atômica/molecular de cada material.

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre uma substância podem ocorrer vários fenômenos físicos ou químicos, mas nesta seção abordaremos apenas a absorção de luz devido aos processos de transições eletrônicas.

A espectrofotometria ou espectroscopia de absorção óptica permite determinar a transmitância (ou absorbância) de luz que atravessa um material pela medida das intensidades de luz incidente e transmitida através de um material de espessura conhecida, como ilustra a Figura 10.

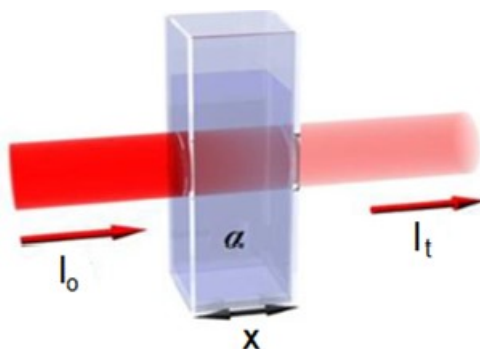


Figura 10 – Representação da absorção de luz de uma amostra em função da distância percorrida pela luz no através da amostra, *Lei de Lambert–Beer*.

A lei que relaciona a razão entre as intensidades de luz incidente e transmitida através de um material de espessura conhecida é a *Lei de Lambert–Beer* (equação 9) foi

fundamentada por Johann Heinrich Lambert (1760) e August Beer (1852) [33]. Esta lei define que a intensidade de luz monocromática transmitida através de um material de espessura conhecida tem um decaimento exponencial com o aumento da espessura do material de acordo com a equação 9:

$$I_t = I_0^{-\alpha x} \quad (9)$$

, onde I_t é a intensidade de luz transmitida, I_0 a intensidade incidente, x é a espessura do material e α é o coeficiente de absorção óptica do material.

Na Lei de Beer se um raio de luz monocromática atravessar a solução de uma substância capaz de absorver energia desse comprimento de onda (λ), parte da luz que incide sobre a solução é absorvida e não emerge do outro lado. Assim, a absorbância (ou densidade óptica) depende do comprimento de onda do feixe de bombardeio da amostra.

Equipamentos comerciais de espectroscopia de absorção óptica monitoram a absorbância ou densidade óptica em função do comprimento de onda da energia da radiação incidente. A absorbância ou densidade óptica é representada por (DO) e é definida de acordo com a Equação 10:

$$DO = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (10)$$

A partir do valor da densidade óptica é possível determinar o valor do coeficiente de absorção α utilizando a Equação (11).

$$\alpha = \frac{(2,303.DO)}{x} \quad (11)$$

As medidas de absorção óptica UV-VIS foram realizadas em um espectrofotômetro Varian (Cary 50). O funcionamento do espectrofotômetro de absorção óptica pode ser dividido em três partes (1,2 e 3) indicadas na Figura 11:

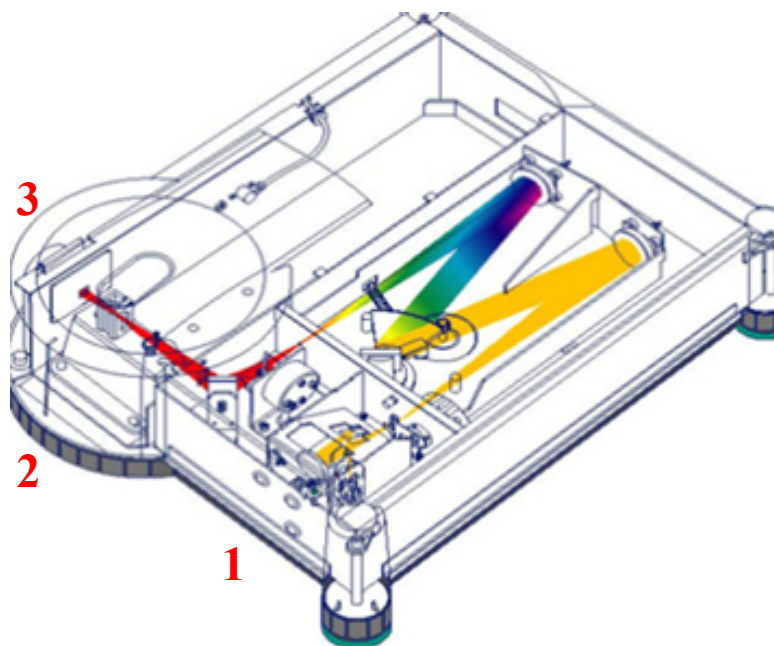


Figura 11 – Esquema de funcionamento do espectrofotômetro de absorção óptica “Varian Cary 50”.

1. Local onde ocorre a emissão do feixe de luz com intensidade I_0 e comprimento de onda bem definido. O feixe de luz é produzido por uma lâmpada de Xenônio, direcionada para uma rede de difração (monocromador) que separa a radiação eletromagnética com amplo espectro da fonte em um valor de comprimento de onda pré-estabelecido pelo operador.
2. Neste compartimento (câmara escura) onde é inserida a amostra ocorre a passagem do feixe de luz gerado pela amostra, quando posicionados em alinhamento com o detector.
3. Sensores detectam o feixe I_t , e transfere os dados para o computador, o qual possui um “*software*” que interpreta o feixe que não sofreu absorção ao passar pela substância presente na cubeta ou filme.

O equipamento pode realizar medidas de absorção óptica de 190 à 1100 nm. Antes de iniciar as medições com as amostras, há a necessidade de fazer uma medida de linha de base (sem amostra). Essa técnica permite identificar e quantificar a absorbância ($\log I_0/I_t$) de uma amostra na região UV-VIS-NIR. Neste trabalho pudemos identificar os espectros de absorção óptica das amostras e também as alterações causadas nos espectros pela exposição à radiação UV, como também identificar variações no espectro de absorção em função do tempo de exposição à radiação UV.

3.3 Medidas de Transmitância em 780 nm em função da temperatura

O efeito fotocrômico que ocorre quando o HPMo é irradiado com luz UV altera a coloração das amostras de cor clara amarelada para cor azul escura. Essa mudança na cor das amostras altera o espectro de absorção ótica pelo surgimento de uma banda de absorção intensa em torno de 780 nm no caso do íon Molibdênio (ver fig. 5). Dessa forma a medida da transmitância ou absorbância das amostras em 780 nm *in-situ* em função do tempo de irradiação com UV permite obter as taxas de fotoescurecimento. Após cessada a irradiação com UV, as amostras apresentam um efeito reversível de clareamento que também pode ser medido em função do tempo, permitindo assim obter os tempos (taxas) de clareamento, inclusive podemos medir as taxas de clareamento para diferentes temperaturas de 23 a 250 °C.

Neste trabalho obtivemos as curvas de fotoescurecimento e de clareamento em função do tempo para varias temperaturas da amostra, como detalhado a seguir. O equipamento utilizado (figura 12) permite medir intensidade de luz I_t e I_0 como definimos antes, em função do tempo neste caso específico em 780 nm, com aquecimento da amostra.

A Figura 12 esquematiza o funcionamento do equipamento onde temos um laser de prova de 780 nm, alinhado em relação à amostra e componentes como um modulador eletromecânico e detectores, além da fonte de irradiação UV e aquecedor.

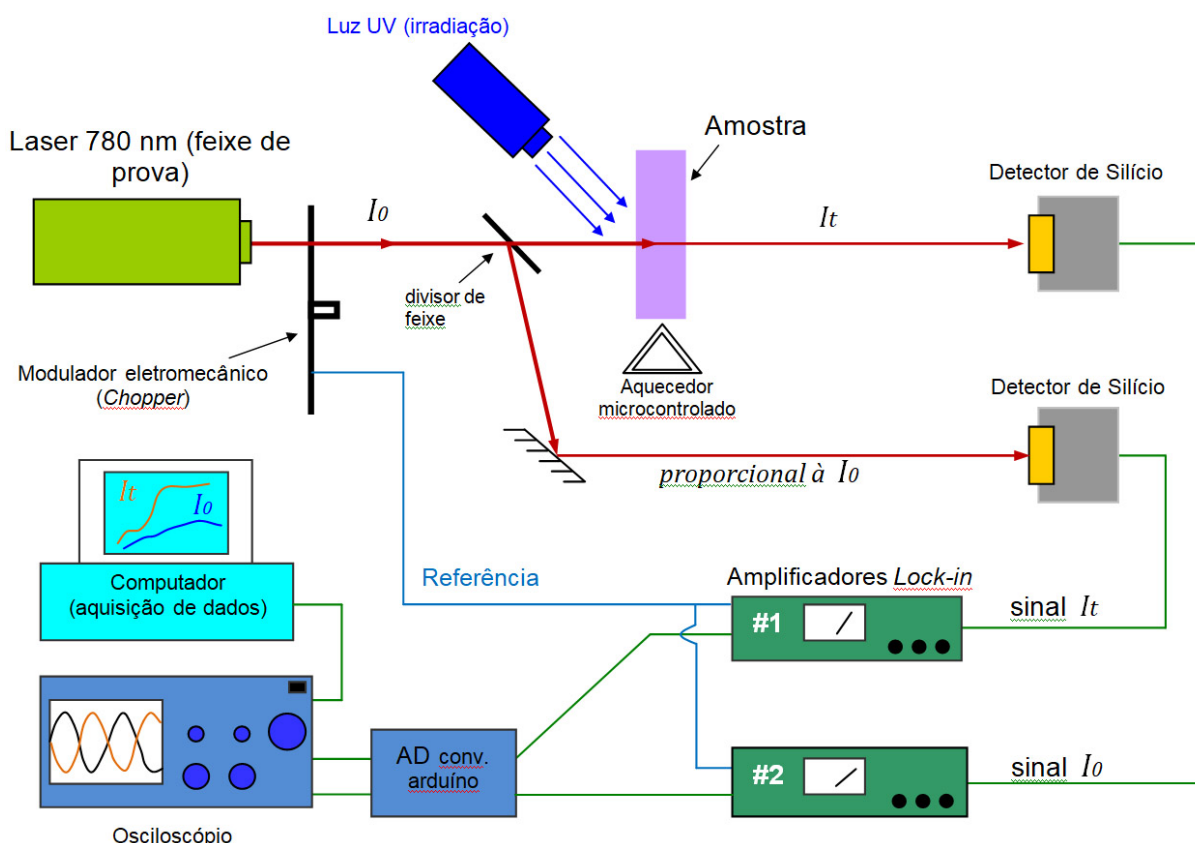


Figura 12 – Esquema da montagem experimental para medidas Transmitância em função do tempo para amostras fotossensíveis, através do monitoramento da intensidade I_t e I_o de um feixe de prova de 780 nm.

A amostra é acoplada ao mecanismo de aquecimento e alinhada a um laser de 780 nm. Dois detectores de silício captam o sinal transmitido pela amostra (I_t) e da referência do laser (I_o). Esses detectores foram conectados a dois amplificadores Lock-in para aumento do sinal. Os dados são coletados e enviados através de um conversor analógico-digital *Arduino Duemilanove* de 10 bits a um computador com “software” desenvolvido especificamente para o sistema que trata os dados e apresenta na forma gráfica

A lâmpada UV foi ajustada a uma distância de 2 cm da amostra e alinhada de forma que o feixe do laser passe através da amostra. O equipamento que controla a temperatura da amostra possui um sistema P.I.D. que pode operar até 400 °C, esse sistema possui um termopar tipo J (sensibilidade: -50 °C e 760 °C), também possui um suporte em forma de sanduíche para acoplar a amostra e permitir passagem de luz.

As medidas de fotocromismo (fotoescurecimento e clareamento) realizadas nas amostras são interessantes devido ao processo de fotoescurecimento variar com o tempo de irradiação UV e no processo de clareamento ao longo do tempo após cessada a luz UV.

O material fotossensível possui um determinado número de espécies fotossensíveis N_0 que é proporcional a concentração de íons de molibdênio na amostra, onde $N_1(t)$ é a concentração de espécies claras e $N_2(t)$ é a concentração de espécies escuras (fotoescurcidas por excitação UV) (equação 12).

$$N_0 = N_1(t) + N_2(t) \quad (12)$$

Esses processos de fotoescurcimento e clareamento podem ser quantificados através de medidas de transmitância em função do tempo, que são proporcionais as concentrações de espécies claras $N_1(t)$ e espécies escuras $N_2(t)$, como detalharemos a seguir.

Para a dedução da equação que mostra a variação do número de átomos de molibdênio reduzidos (Mo^{5+}), ou seja, o fotoescurcimento com a ação da radiação UV, assim como dedução da equação do processo inverso, o clareamento das espécies (oxidação dos átomos de molibdênio (Mo^{6+})), que ocorre na ausência de luz parte-se da Equação (12).

Na literatura encontramos registros do heteropoliácido silicotúngstico, o qual apresenta a uma reação de primeira ordem, desta forma, a solução das equações da taxa de concentrações das espécies é monoexponencial tanto para o processo de clareamento ($N_1(t)$), como para o de escurecimento das ($N_2(t)$) [34,35], descritos na Equação (13) e Equação (14), respectivamente:

$$N_1(t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{clareamento}) \quad (13)$$

$$N_2(t) = N_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{fotoescurcimento}) \quad (14)$$

Podemos, então, convencionar que os processos de clareamento e fotoescurcimento de um material apresentam taxas de reação (k) definidas como o inverso da constante de tempo, $\tau(s)$.

No caso de um material fotossensível, durante o fotoescurcimento o número de espécies absorvedoras, $N_2(t)$, varia no tempo por ação de uma excitação externa (irradiação UV) então podemos escrever que $N_2(t)$ é proporcional ao valor da transmitância, T , medida no instante de tempo t , de acordo com a lei *Beer*, descrito pela Equação (15),

$$T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\sigma \cdot x \cdot N_2(t)} \quad (15)$$

onde, I_0 e I_t são as intensidades do feixe incidente e transmitido respectivamente, através de uma amostra de espessura x , seção de choque de absorção σ , e número de espécies absorvedoras por volume $N_2(t)$. Dessa forma a transmitância, T , é expressa por uma exponencial dentro de outra exponencial como mostra a Equação (16):

$$T = e^{-\sigma \cdot x \cdot N_0 (1 - e^{-t/\tau})} \quad (16)$$

Aplicando o logaritmo na equação 16, temos que o $\ln$ da transmitância ($\ln T$) em função do tempo é do tipo exponencial simples (equação 17):

$$\ln T = -\sigma \cdot x \cdot N_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{ou} \quad \ln T = -A_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (17)$$

No tempo $t=0$ implica em todas espécies claras ($N_2(t)=0$) logo a transmitância deve ser 1 ($\ln 1=0$). No tempo $t=\infty$ de exposição ao UV, implica na maioria de espécies fotoescurecidas ($N_2(t)=N_0$) logo a transmitância deve ser menor que 1 quanto maior o tempo de exposição ao UV.

Com os dados das curvas de transmitância em 780 nm em função do tempo foi possível graficar as curvas de absorbância ($\log I_0/I_t$) em função do tempo para o clareamento térmico, e então determinar as constantes de tempo de reação (τ_m) pelo método da integral (equação 19).

$$\frac{\int I(t) \cdot t(dt)}{\int I(t) \cdot dt} = \tau \quad (19)$$

Com as constantes de tempo (τ) obtidas pelo método integral em diferentes temperaturas, foi possível expressar uma relação quantitativa de $1/\tau$ com a temperatura utilizando a equação de Arrhenius (equação 20). Assim é possível calcular a energia de ativação para a reação de clareamento, determinando o valor da constante de velocidade desta reação em várias temperaturas. Através do gráfico $\ln k$ versus $1/T$, a energia de ativação é o coeficiente angular da reta decrescente obtida,

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (20)$$

, onde E_a é a energia de ativação relacionada a oxidação do Mo^{5+} e k é o inverso da constante de tempo ($1/\tau_{\text{médio}}$) definida como taxa de reação.

4. RESULTADOS

4.1. Absorção Óptica UV-VIS: fotoescurecimento em filmes finos

Para a realização das medidas de absorção óptica UV-VIS foram preparados os filmes finos pela técnica *dip-coating*, descrito no item 3.4, e como produto final obtivemos os filmes HA, HAC, HT e HTC mostrados na Figura 13.

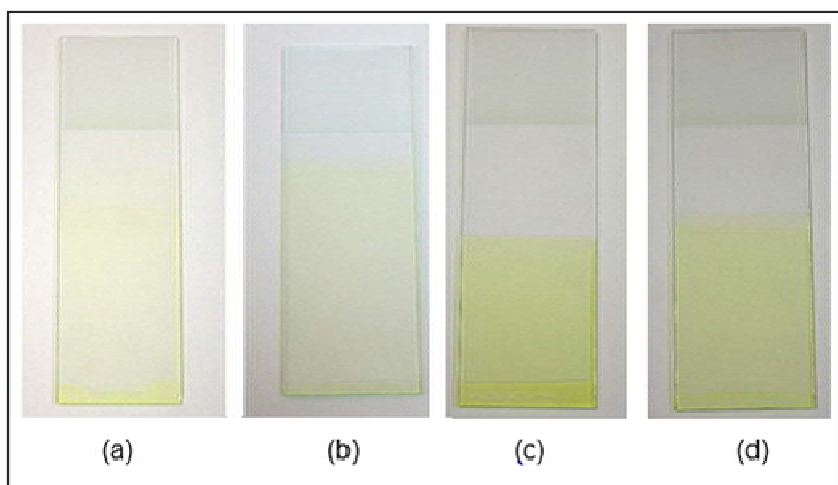


Figura 13 – Filmes finos de ORMOSIL obtidos após deposição da matriz híbrida de sílica/orgânico dopada em laminas de vidro e secagem à 60°C/24 hs. (a) amostra HA, (b) amostra HAC, (c) amostra HT e (d) amostra HTC.

Os filmes das diversas composições (HA, HAC, HT, e HTC) apresentaram superfície com excelente qualidade óptica. Nos primeiros testes os filmes foram expostos a irradiação UV até sua saturação do efeito fotocromico, o qual apresentou a coloração azulada intensa conforme mostra a Figura 14.

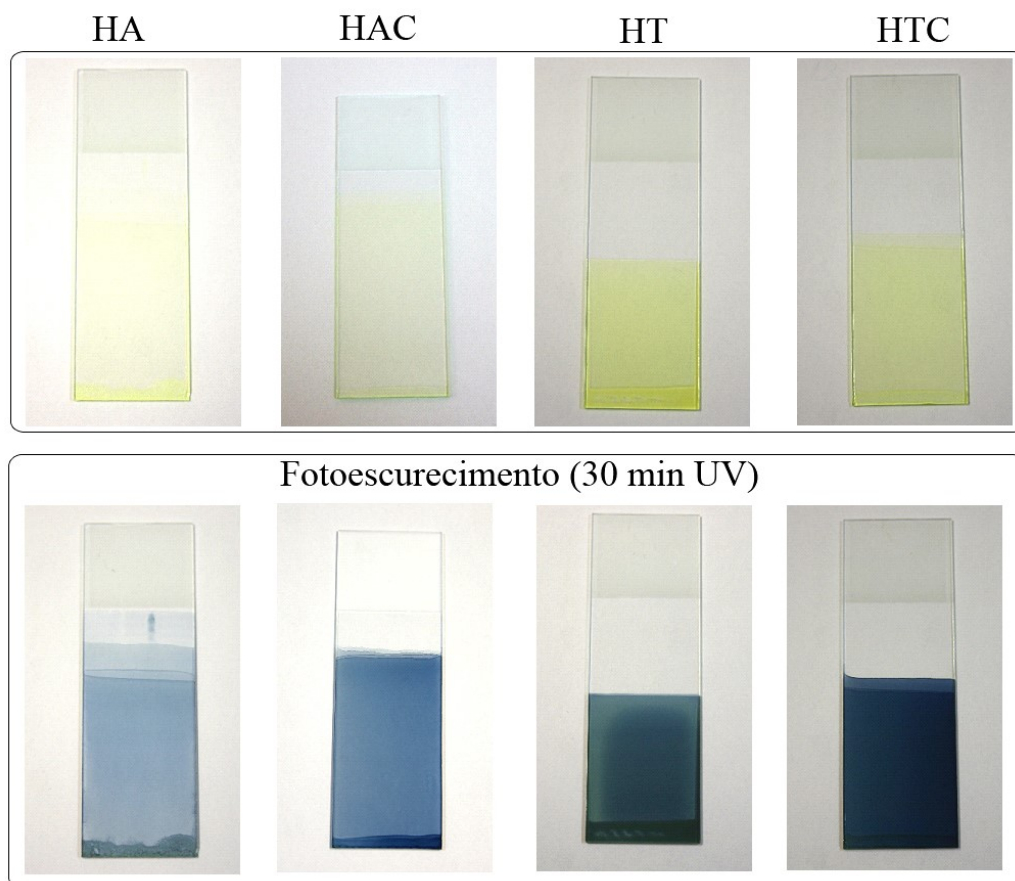


Figura 14 – Filmes finos de ORMOSIL dopado com HPMo depositado em substrato de vidro (amostras HA, HAC, HT, HTC). Filmes com tonalidade amarelada antes da exposição ao UV (acima). Filmes tonalidade azulada apresentaram o efeito fotocromico ativado após 30 minutos de radiação UV (abaixo).

Por medidas de absorção óptica UV-VIS foi possível identificar as alterações no espectro de absorção óptica e o surgimento de bandas de absorção devido ao fotocromismo. Foram realizadas medidas de absorção UV-Vis (350 nm a 1000 nm) para cada conjunto de amostras HA e HAC e conjunto HT e HTC, submetidas a diferentes tempos de irradiação UV e também após cessada a irradiação UV para observação do efeito de clareamento no escuro como representado nas Figuras 15 e 16.

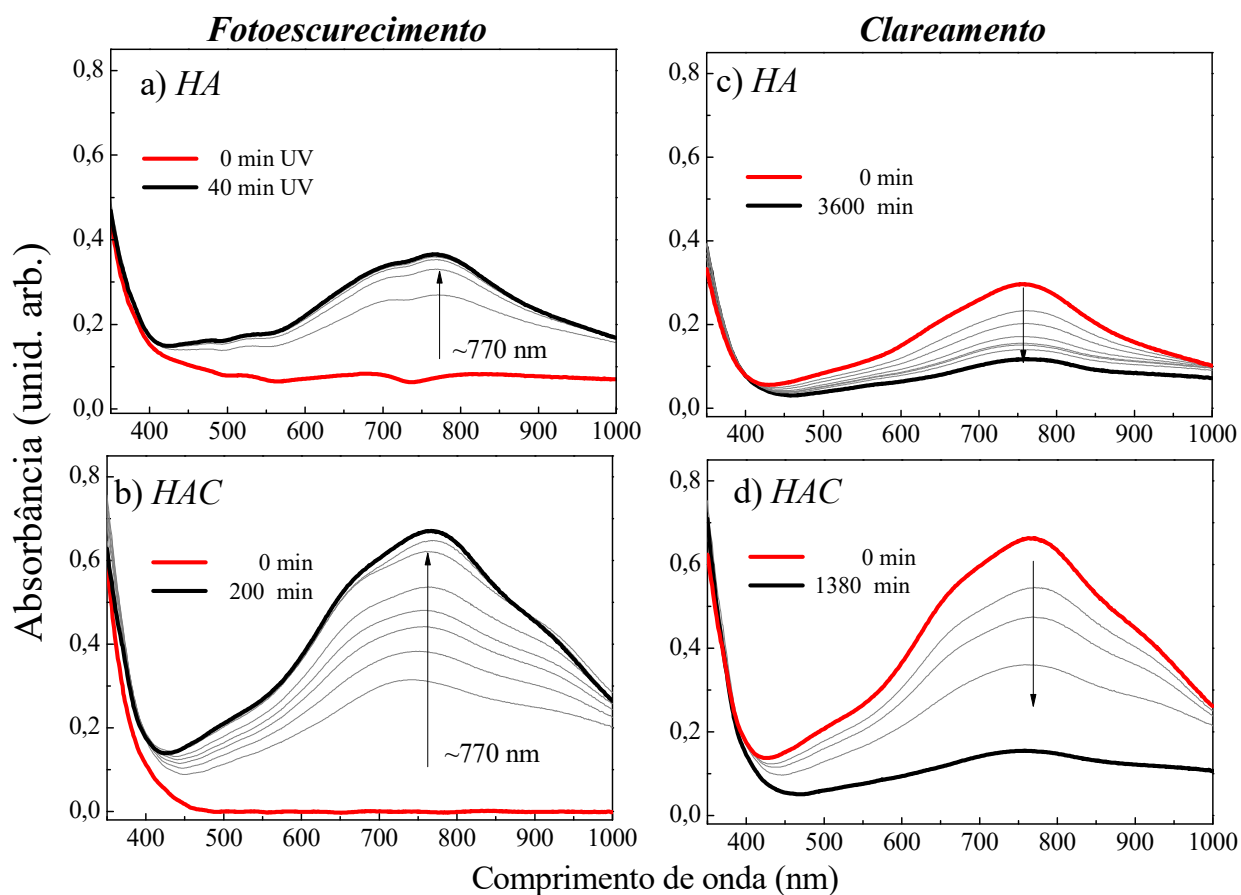


Figura 15 – Espectros de absorção óptica UV-VIS mostrando a evolução das bandas de fotoescurecimento criadas com irradiação UV nos filmes finos a) HA e b) HAC. O efeito de clareamento (ausência da luz UV) em temperatura ambiente é mostrado em c) HA e d) HAC.

As amostras HA, HAC apresentaram bandas de absorção óptica com máximos em aproximadamente 770 nm após exposição ao UV. A Tabela 4 mostra o tempo de saturação do fotoescurecimento e do processo de clareamento, como também o máximo valor de densidade óptica nas amostras HA e HAC.

Tabela 4 – Máximo da banda de densidade óptica, e o tempo de saturação no fotoescurecimento e no clareamento nas amostras HA e HAC.

Amostra	Densidade Óptica	Tempo de Saturação	Tempo de clareamento
HA	0,30	40 min	3600 min
HAC	0,67	200 min	1380 min

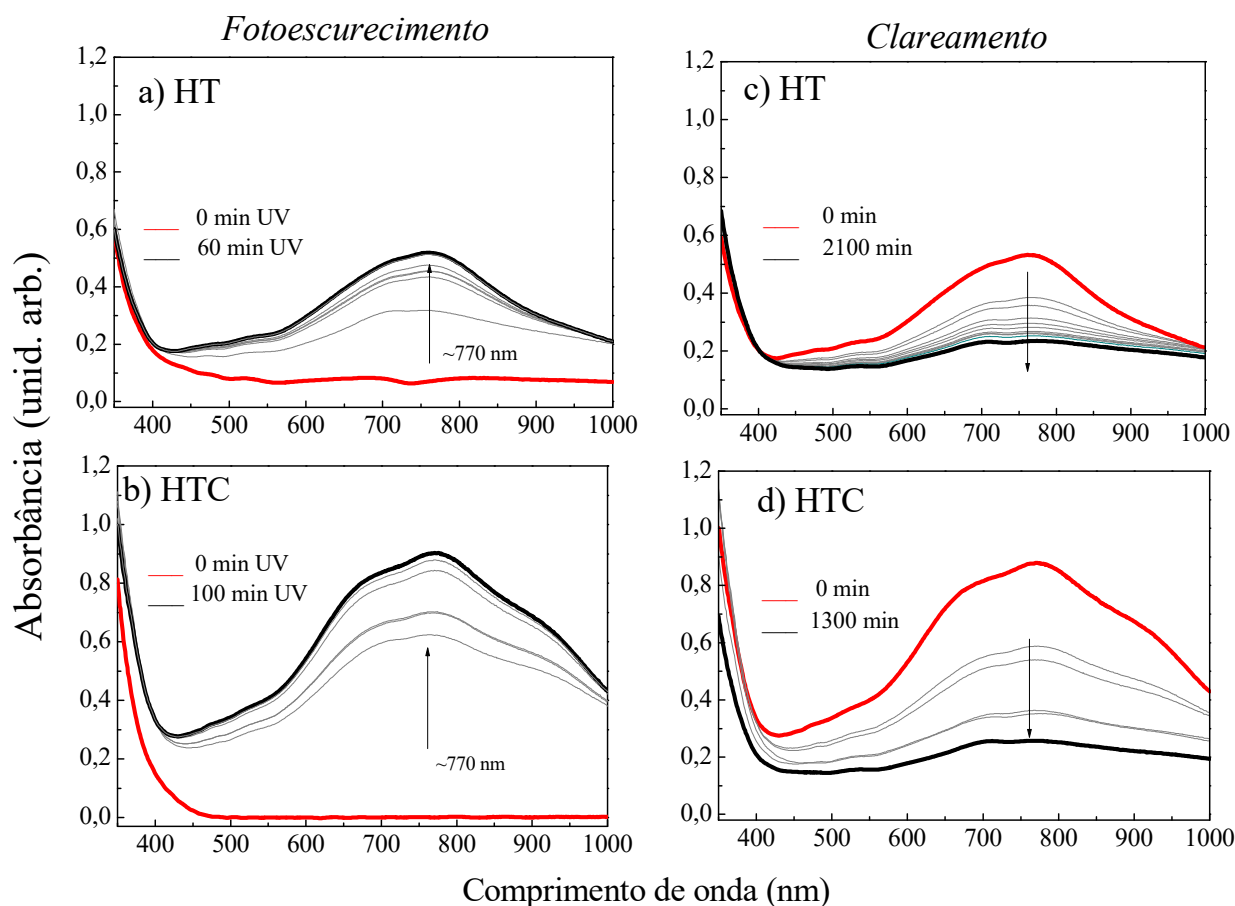


Figura 16 – Espectros de absorção óptica UV-VIS mostrando a evolução das bandas de fotoescurecimento criadas com irradiação UV nos filmes finos a) HT e b) HTC. O efeito de clareamento (ausência da luz UV) em temperatura ambiente é mostrado em c) HT e d) HTC.

A Tabela 5 mostra o tempo de saturação do fotoescurecimento e do processo de clareamento, como também o máximo valor de densidade óptica nas amostras HT e HTC, para bandas de absorção óptica com máximo em aproximadamente 770 nm após exposição ao UV.

Tabela 5 – Máximo da banda de densidade óptica, e o tempo de saturação no fotoescurecimento e no clareamento nas amostras HT e HTC.

Amostra	Densidade Óptica	Tempo de Saturação	Tempo de clareamento
HT	0,5	60 min	2100 min
HTC	0,9	100 min	1300 min

4.2 Medidas de transmitância em 780 nm em função da temperatura das amostras

Com as medidas de absorção óptica realizadas, foi possível identificar a principal banda de absorção óptica do molibdênio que é compreendida em uma faixa de 760 nm a 770 nm, assim segue a escolha do laser de prova de 780 nm com a finalidade de observarmos a transmitância nesta região, por medidas de transmitância versus tempo.

As amostras denominadas HA, HT, HAC e HTC foram submetidas à radiação ultravioleta (370 nm) para análise da Transmitância em um único comprimento de onda (780 nm) como já citado, para quantificar a variação da transmitância versus tempo de irradiação com UV, permitindo as medidas do fotocromismo *in-situ*. Além disso, esta medida permite monitorar o fotocromismo *in-situ* com as amostras submetidas à diferentes temperaturas, 23 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C e 110 °C, acompanhando a tomada dos dados. Estes dados permitirão determinar a constante de tempo de fotoescurecimento e clareamento e também determinar as energias de ativação para as amostras estudadas.

A seguir são apresentadas as figuras de medidas de transmitância óptica em 780 nm em função do tempo para diferentes temperaturas. As medidas de transmitância foram monitoradas durante a exposição das amostras ao UV (fotoescurecimento) e também após cessada a exposição ao UV (clareamento da amostra).

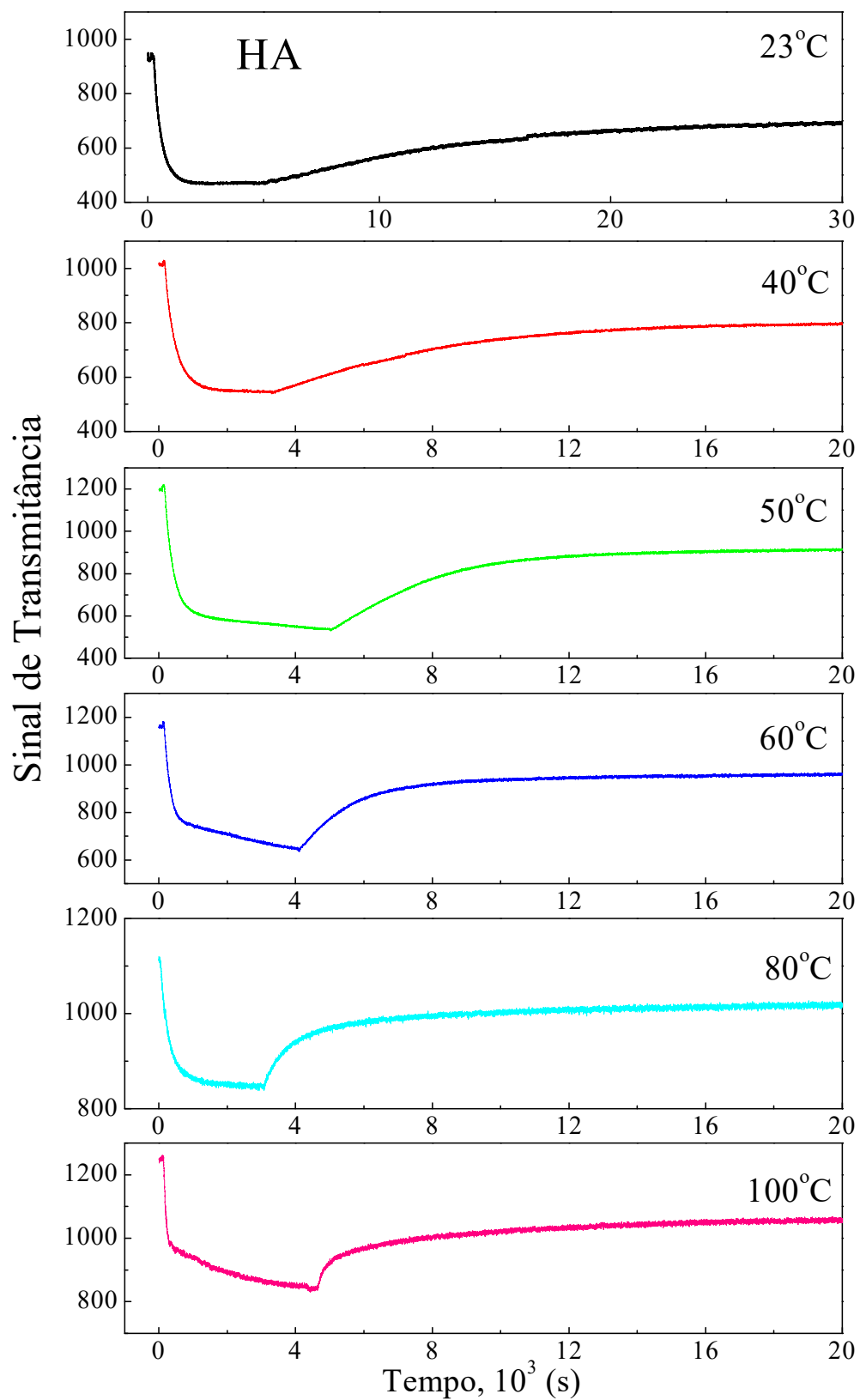


Figura17 – Amostra HA, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.

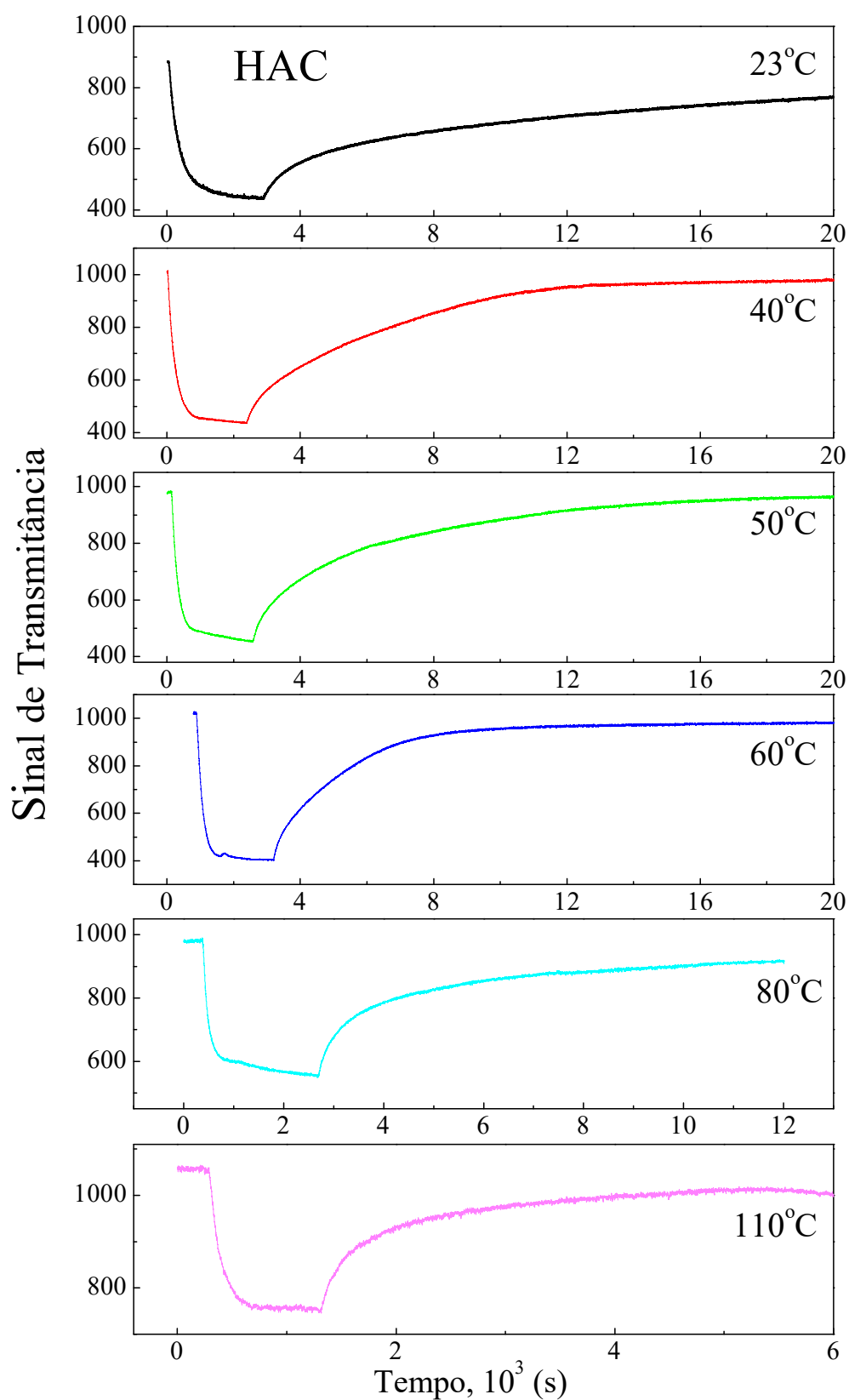


Figura18 – Amostra HAC, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.

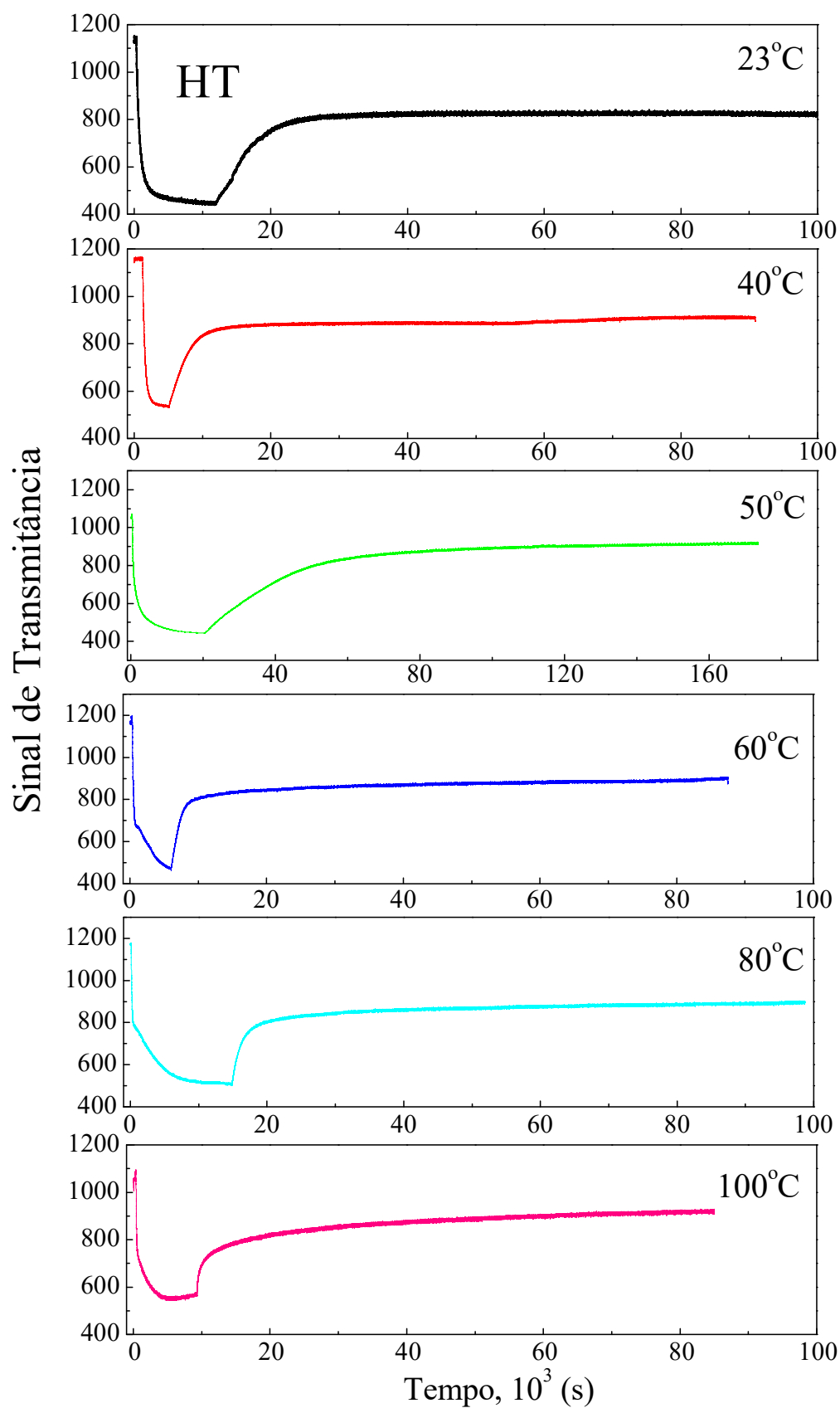


Figura19 – Amostra HT, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.

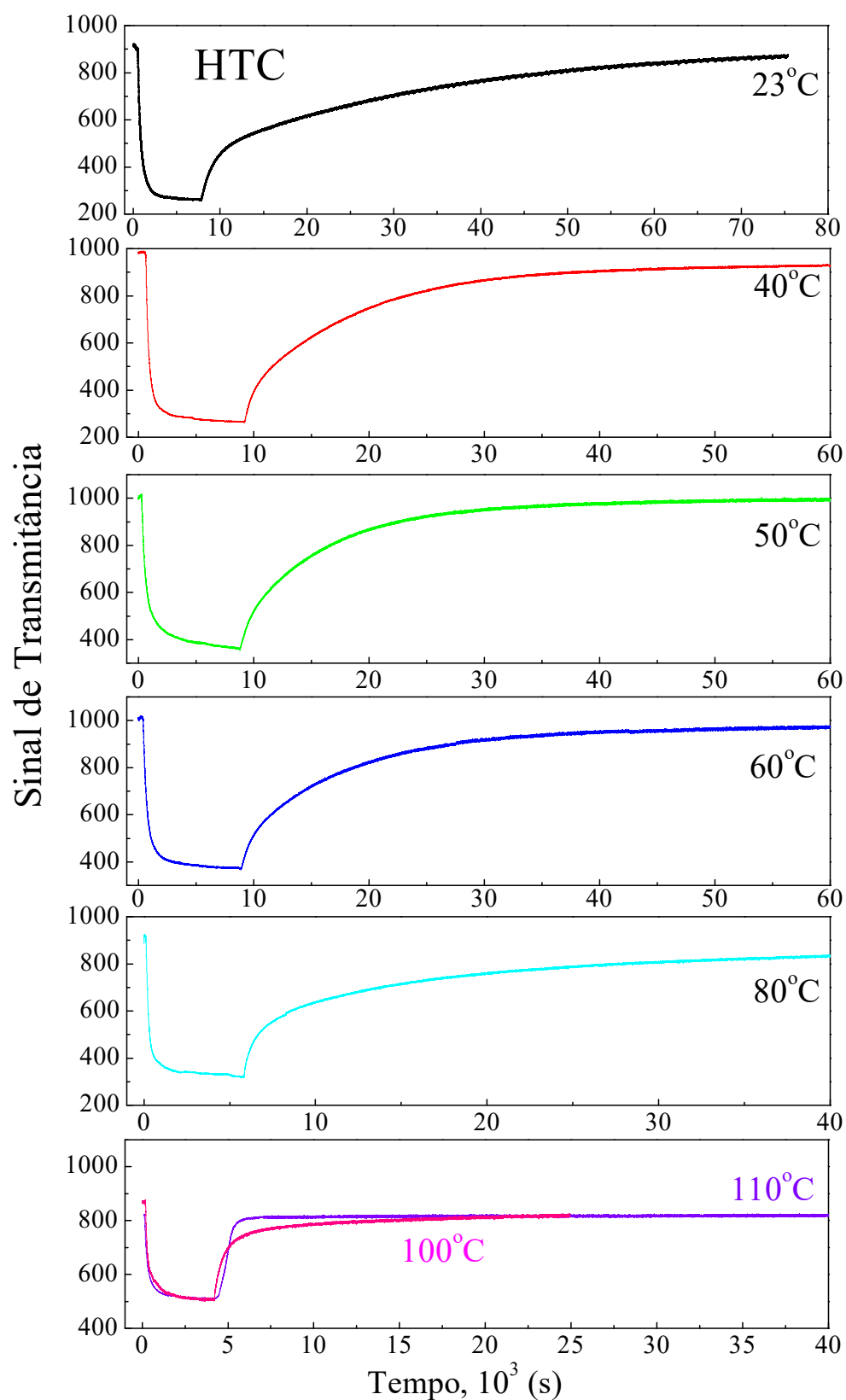


Figura 20 – Amostra HTC, medidas de transmitância do efeito fotocromico (escurecimento e clareamento) em função de diferentes temperaturas, com laser de prova em 780 nm.

A concentração N_0 das diferentes amostras é diretamente proporcional ao valor de transmitância, medida em função do tempo durante os dois processos: fotoescurecimento (promovido pela interação da radiação UV com a matéria) e o efeito de clareamento térmico ativado, ou seja, os átomos de Mo^{6+} são reduzidos para Mo^{5+} por excitação com os fótons de UV e o processo de oxidação Mo^{5+} para Mo^{6+} na ausência da luz e ativados termicamente.

Um aumento na temperatura proporciona um aumento da velocidade das reações, conforme é observado nas curvas de transmitâncias em função tempo (Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20), o tempo dos efeitos de fotoescurecimento e principalmente do clareamento (processo termo-ativado) fica menor quando em temperaturas maiores.

Então, para maiores temperaturas maior a energia disponível para ativar os processos, desta maneira há uma maior probabilidade de que as moléculas reagentes atinjam a energia necessária para atravessarem a barreira energética (energia de ativação). Também foi observado nas curvas de transmitância das amostras HAC e HTC, onde há presença do cloreto de cobre a reversibilidade do fotocromismo foi completa, o que não se observa nas curvas HA (Figuras 17) e HT (Figuras 19).

4.3 Determinação das Energias de Ativação na oxidação das amostras

A determinação da energia de ativação foi realizada através da integral das curvas de absorbância em função do tempo para cada amostra HA, HAC (Figura 21) e HT e HTC (Figura 22) do processo de oxidação do molibdênio (clareamento). Os resultados de constantes de tempo de reação (τ_m) obtidos pelo método da integral (eq. 19) foram organizados na Tabela 6.

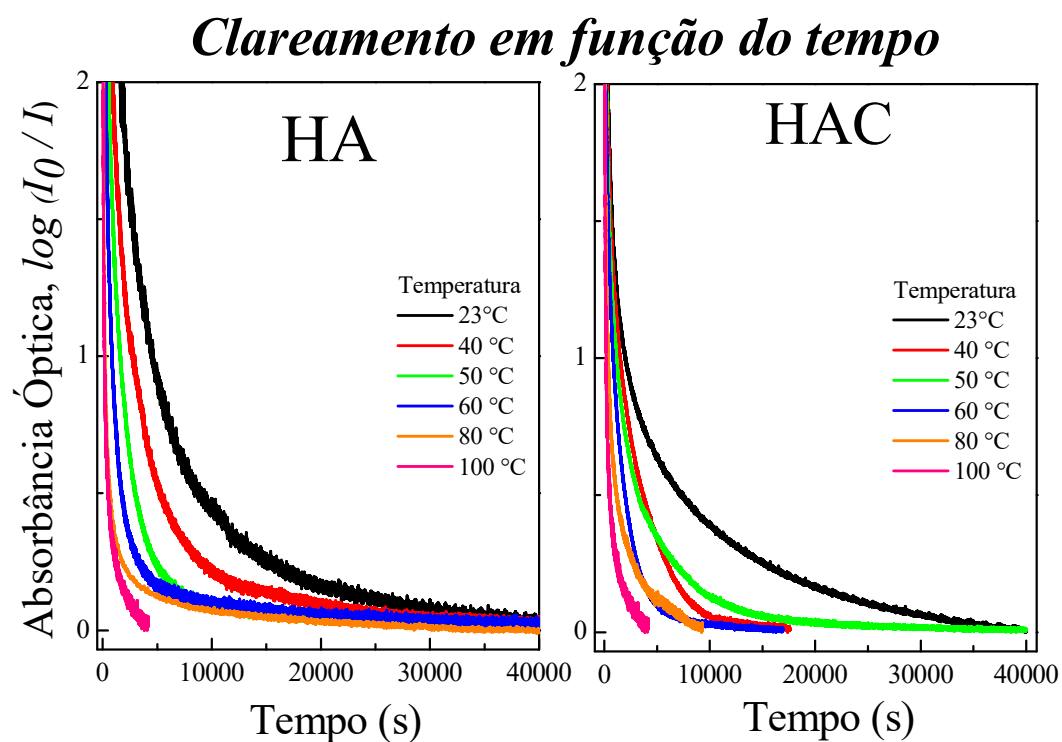


Figura 21 – Curvas de absorbância óptica em função do tempo das amostras HA (a esquerda) e HAC (a direita) em diferentes temperaturas.

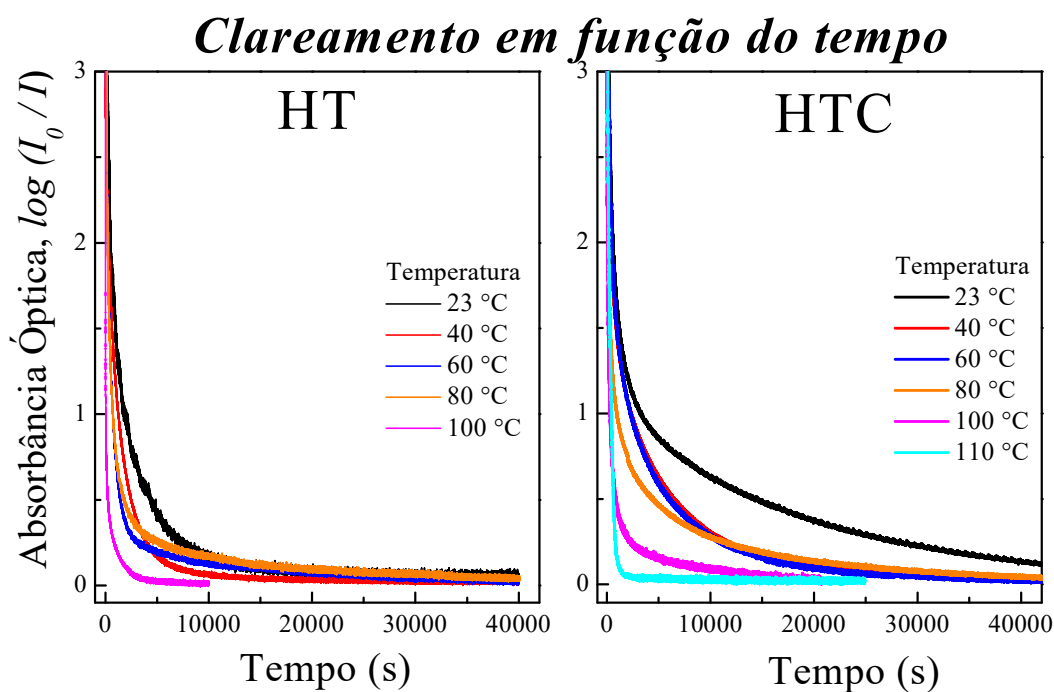


Figura 22 – Curvas de absorbância óptica em função do tempo das amostras HT (a esquerda) e HTC (a direita) em diferentes temperaturas.

Tabela 6 – Resultados das constantes de tempo de reação (τ_m) pelo cálculo da integral para as amostras HA, HAC, HT e HTC em diferentes temperaturas.

	24°C	40°C	50°C	60°C	80°C	100°C	110°C
HA	8500s	6527s	5699s	-	1995s	880s	-
HAC	7900s	2900s	-	2143s	1995s	881s	-
HT	7936s	5804s	-	2151s	-	867s	-
HTC	12178s	7787s	7496s	7229s	-	4873s	3900s

Partindo dos dados apresentados na Tabela 6, graficamos as curvas de $\ln(k)$ versus $1/T$ para cada amostra HA, HAC, HT e HTC (Figura 23 e Figura 24). E como mostrado anteriormente, utilizou-se a Equação (20) de Arrhenius para determinar a energia de ativação (E_a) do processo de oxidação do molibdênio. Para o clareamento térmico, consideramos que o processo depende da temperatura e da presença de oxigênio, pois no clareamento não há irradiação com UV, assim sendo os valores apresentados pelas constantes de tempo (τ_m), relacionam a velocidade do processo de clareamento (oxidação do Mo) com a temperatura. Tal processo pode ser ajustado com a equação de Arrhenius, citada anteriormente (equação 20) para determinar a Energia de Ativação na oxidação do molibdênio, onde a taxa de oxidação será indicada por k .

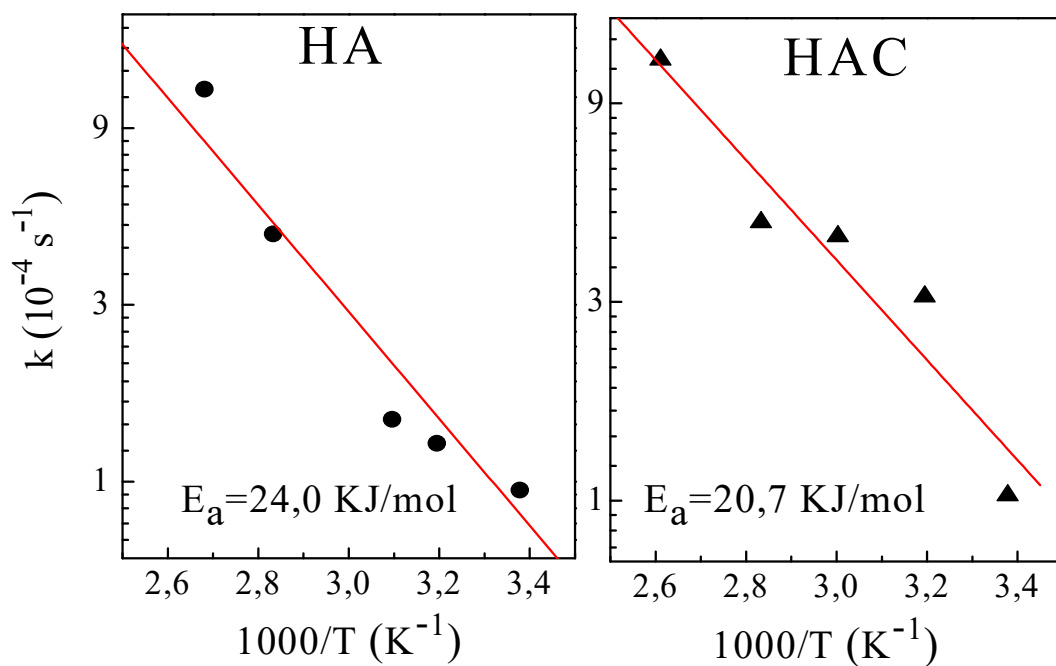


Figura 23 – Amostras HA e HAC: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxidação O-Mo para o clareamento térmico.

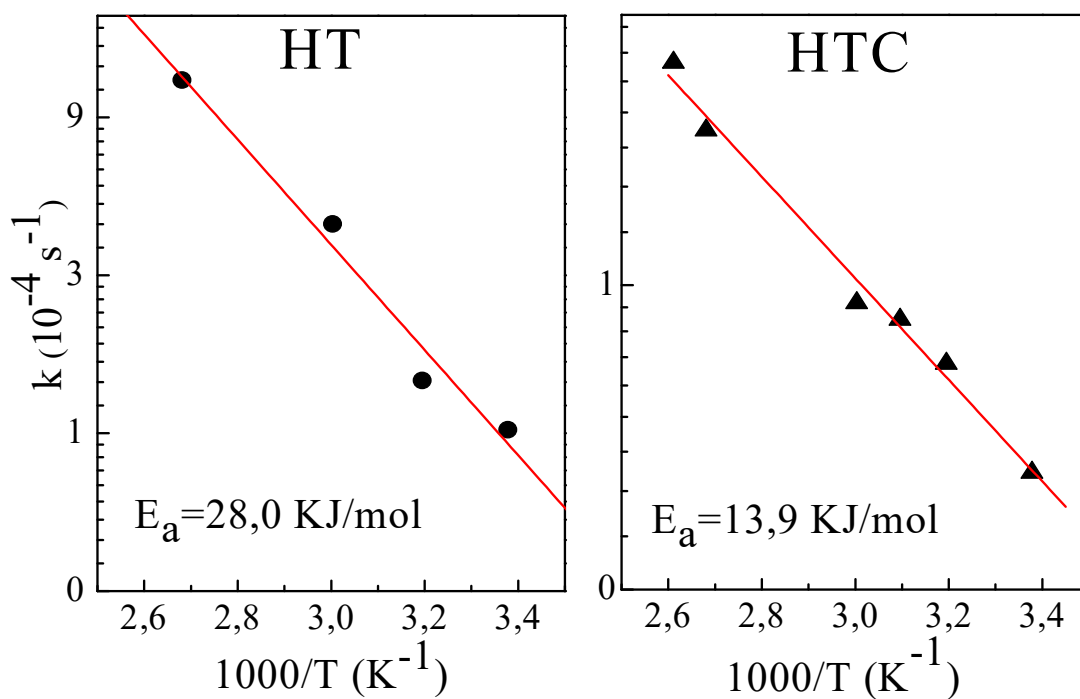


Figura 24 – Amostras HT e HTC: Determinação da Energia de Ativação do mecanismo de oxidação O-Mo para o clareamento térmico.

A energia de ativação foi calculada através do coeficiente angular das retas decrescentes formadas nas Figuras 23 e Figuras 24, sendo multiplicado pela constante universal dos gases (0,082 atm.l/K.mol). Dessa forma obtivemos os valores de energias de ativação apresentados na Tabela 7, para a cada amostra.

Tabela 7 – Resultados das Energias de Ativação (E_a) para as amostras HA, HAC, HT e HTC.

Amostra	HA	HAC	HT	HTC
Energia de Ativação (E_a)	24,0 KJ/mol	20,7 KJ/mol	28,0 KJ/mol	13,9 KJ/mol

5. CONCLUSÃO

Filmes finos de sílica/orgânico dopados com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ácido fosfomolibdico) foram obtidos a partir da matriz híbrida coloidal à base dos alcóxidos GPTS/TEOS preparada por sol-gel. As amostras de sílica/orgânico dopadas com molibdênio foram preparadas a partir de soluções de HPMo em acetonitrila e tetrahidrofurano (amostras HA e HT). Na busca de otimizar o efeito fotossensível do material, amostras de sílica/orgânico dopadas com molibdênio e cobre foram preparadas (HAC e HTC).

Os filmes dopados com HPMo apresentaram coloração azulada após irradiados com luz ultravioleta ($\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+5}$), esse efeito fotocromico (fotoescurecimento) notável é comparável ao escurecimento de lentes fotossensíveis. Após as amostras serem irradiadas com UV observou-se o surgimento de bandas de absorção óptica centralizadas em ~ 765 nm para amostras HA e HT, e bandas de absorção em ~ 770 nm para as amostras HAC e HTC.

Em relação ao fotoescurecimento as amostras com o solvente THF, apresentaram densidade óptica de 0,50 para a amostra HT e 0,90 para a amostra HTC. Enquanto, que com as amostras dissolvidas com Acetonitrila as densidades ópticas foram menores, 0,30 para a amostra HA e 0,67 para a amostra HAC.

Como reportado por Miyazaki, onde a adição de óxido cobre na solução dos filmes finos possibilitou melhorias nas trocas de cargas entre os componentes tornando o processo de clareamento fotocromico mais rápido, foi observado nesta pesquisa que a incorporação do CuCl mostrou-se eficiente, aumentando a velocidade de clareamento do efeito fotocromico nas amostras, permitindo reversibilidade total do efeito do estado B para A, como também um ganho na intensidade do tom azulado do HPMo (maior densidade óptica).

Medidas de transmitância *in-situ* em função do tempo (durante os processos de fotoescurecimento e clareamento) em diferentes temperaturas permitiram estudar os processos em função do tempo e temperatura, permitindo determinar a energia de ativação do processo de clareamento. As constantes de tempo médio (tempo de reação) foram calculadas pela integral das curvas de absorbância, assim verificando a dependência da taxa de reação de oxidação com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura menor o tempo para o ocorrer a oxidação ($\text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{Mo}^{+6}$) como observado também nos gráficos de sinal de transmitância x tempo.

Com o cálculo da energia de ativação para o processo de clareamento obteve-se valores significativos para as diferentes amostras, variando de 24,9 KJ/mol para HPMo dissolvido em Acetonitrila (HA) e 20,7 KJ/mol em solvente acetonitrila com adição de CuCl

(HAC), apresentando uma redução de 4,2 KJ/mol. Para os filmes com HPMo dissolvidos em THF a energia de ativação foi de 28,0 KJ/mol (HT) para 13,9 KJ/mol (HTC) em solvente tetrafurano com a adição de CuCl em uma redução significativa 14,1 KJ/mol.

Estudos futuros poderão incluir variação dos alcóxidos para obtenção de matrizes diferentes, ou mesmo variação do dopante como, por exemplo, o heteropoliânions de tungstênio com adição de CuCl para estudos do tempo de oxidação/redução na matriz híbrida.

6. REFERÊNCIAS

-
- [1] VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I.; “Hydrolysis Rates of TMOS Catalyzed by Oxalic Acid and Stimulated by Ultrasound”, *Jornal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 15, p. 5-11, 1999.
- [2] SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L.; “Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p. 696-753, 2011.
- [3] SCHOTTNER, G.; “Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials”, *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3422-3435, 2001
- [4] GIORGI, R. C.; “Estudo da fotossensibilidade de materiais híbridos de sílica dopados com heteropolianions de Tungstênio”, 2014. 68f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, 2014.
- [5] SCHOTTNER, G.; “Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials”, *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [6] POPE, M. T.; “Heteropoly and Isopoly oxometalates – Inorganic Chemistry Concepts”, Springer-Verlag, v. 8, 1983.
- [7] LIN, S.; ZAYAT, X.; LUO, M.; “A novel inorganic-organic hybrid compound constructed from copper (II) - monosubstituted polyoxometalates and poly (amidoamine)”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 13, p. 1585-1589, 2009.
- [8] YAO, J. N.; HASHIMOTO, K.; “Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO₃ thin film by visible light.”, *Nature*, v. 355, p. 624-626, 1992.
- [9] HIGHFILELD, J.; GRATZEL, M.; “Discovery of reversible photochromism in titanium dioxide using photoacoustic spectroscopy implications for the investigation of light-induced charge separation and surface redox processes in titanium dioxide”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, p. 464-467, 1988.
- [10] ROCHA, F. S. P.; “Efeito fotocromico em Ormosil's dopados com molibdênio preparados por síntese de Sol-Gel”, 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2012.
- [11] BRINKER, C.; SCHERER, G.; “Sol-Gel Science – The physics and chemistry of Sol-Gel processing”, Academic Press, 1ª ed., 1990.
- [12] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; “O Processo Sol-Gel: uma visão físico-química”, *Química Nova*, v.18, p. 171-180, 1995.
- [13] DONATTI, D. A.; RUIZ A. I.; VOLLET, D. R.; “A Kinetic Study of Drying of Teos-Derived Gels Under Nearly”, *Materials Research*, v. 2, p. 43-47, 1999.
- [14] MIYAZAKI, H.; ICHIOKA, H.; SUZUKI, H.; OTA, T.; “Controlling photochromic properties of molybdenum oxide”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 122, p. 83-85, 2014.
- [15] ALVES O.L., *A arte de fazer vidro*, Química Nov. , Edição Especial (2001) 13–24.

-
- [16] HENCH, L. L.; WEST, J. K.; "The Sol-Gel Process", Chem. Rev, v. 90, p. 33-72, 1990.
- [17] HURD, C. B.; LETTERON, H.A.; "Studies on Silicic Acid Gels", Journal of Physical Chemistry, v. 36, p.604-615, 1932.
- [18] KISTLER, S.S.; "Coherent Expanded-Aerogels", Journal of Physical Chemistry, v. 36, p. 52-64, 1932.
- [19] SAKKA, S.; "Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications", J. Am. Chem. Soc., v. 127, p 6135–6135, 2005.
- [20] COLLUCI, R.; QUADROS, M.H.; FERES, F.H.; MAIA, F. B.; VICENTE, F.S.; FARIA, G.C.; SANTOS, L.F.; GOZZI, G.; "Cross-linked PEDOT:PSS as na alternative for low-cost solution-processed eletronic devices", Synthetic Metals, v.241, 47-53, 2018.
- [21] FERMINO, T. Z.; AWANO, C. M.; MORENO, L. X.; VOLLET, D. R.; VICENTE, F. S.; "Structure and thermal stability in hydrophobic Pluronic F127-modified silica aerogels", Microporous and Mesoporous Materials, v. 267, 242–248, 2018.
- [22] ABEGÃO, L. M. G.; MANOEL, D. S.; OTUKA, A. J. G.; FERREIRA, P. H. D.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; BONI, L.; MENDONÇA, C. R.; VICENTE, F. S.; RODRIGUES JR., J. J.; ALENCAR, M. A. R. C.; "Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel", Laser Phys. Lett. 14, 06580, 6, 2017.
- [23] SCHUBERT, U.; HUSSING, N.; "Synthesis of inorganic materials", Wiley – VCH, Alemanha, 1. Ed, cap.4, 2001.
- [24] SCHOTTNER, G.; "Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials", Chemistry of Materials, v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [25] AWANO, C. M.; "Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas", 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, 2012.
- [26] KOZHEVNIKOV, I.V.; "Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine synthesis", Catal. Review – Science Engineering, v.37, n.3, p. 311-352, 1995.
- [27] CAVANI, F.; "Heteropoly compounds-based catalyst: a blend of acid and oxidizing properties", Catal. Today, v. 41, p. 73-83, 1998.
- [28] KOYANO, G.; UENO, K.; MISONO, M.; "Three types of acid catalysis in liquid phase of metal salts of 12-tugsphosphoric acid, $M_x^{n+}H_{3-nx}W_{12}O_{40}$ ", Appl. Catal. A: General, v. 181, p. 267-275, 1999.
- [29] CAVALEIRO, A.M.V.; KEGGIN, H.I.S.N.J.F.; SANTOS, J.A.; "No octogésimo aniversario da determinação da estrutura do ânion de Keggin", Química, v.130, p. 45-51, 2013.
- [30] YAMASE, T.; "Photo and Eletrochromism of polyoxometalates and related materials", Chem. Rev., v. 98, p. 307-325, 1998.
- [31] BOUAS-LAURENT, H.; DÜRR, H.; "Organic Photocromism (IUPAC Technical Report)", Pure App. Chem., v.73, p.639-665, 2001.

-
- [32] NETO, E. P. F. “*Filmes híbridos fotocrômicos de Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}* ” ; 2013, 83f. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, 2014.
- [33] CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C.; “*Lei dos processos de absorção da Radiação*”, Chemkeys, p. 1-5, 1999.
- [34] GALVAO, J. R.; SCARMINIO, J. “*Fotocromismo em Filmes Finos De Oxidos De Tungstênio De Diferentes Composições*”. NOVA QUIMICA, v. 26, n. 4, 2003
- [35] SAVINOV, E. N. et al. “*Evolution of Hydrogen from Aqueous Solutions Of 12-Silicon Tungsten Heteropolyacid*”. REACT. KINET. CATAL. LETT, v. 17, n. 3-4, p. 407-411, 1981.