

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o
texto completo desta dissertação será
disponibilizado somente a partir de
14/02/2021

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS ILHA SOLTEIRA**

BEATRIZ CALAZANS PERUSSI SUZUKI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(METACRILATO DE METILA) E ÓXIDO DE TITÂNIO**

ILHA SOLTEIRA

2020

BEATRIZ CALAZANS PERUSSI SUZUKI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(METACRILATO DE METILA) E ÓXIDO DE TITÂNIO**

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

Prof. Dr. Keizo Yukimito.

Orientador

ILHA SOLTEIRA

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S968p Suzuki, Beatriz Calazans Perussi.
Preparação e caracterização de compósitos de poli (metacrilato de metila) e
óxido de titânio / Beatriz Calazans Perussi Suzuki. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
56 f. : il.

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

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Pmma. 2. Óxido de titânio. 3. Casting.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI (METIL-METACRILATO) DOPADO COM ÓXIDO DE TITÂNIO

AUTORA: BEATRIZ CALAZANS PERUSSI SUZUKI

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

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

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE
Coordenação de Física / Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 14 de fevereiro de 2020

*Dedico essa dissertação à
minha avó e professora **Maria
Elisa de Souza Pinto Calazans**, a
melhor pessoa que já habitou
essa Terra. A qual amarei
eternamente.*

*"Faça o teu melhor, na
condição que você tem, enquanto
você não tem condições melhores
para fazer melhor ainda."*

Mário Sérgio Cortella

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar saúde, uma família e uma fé inabalável.

Agradeço ao meu marido Marcelo, que me apoiou o tempo todo, apesar de muitos dias difíceis, bem como a meu pai Gilberto, por ser a pessoa que mais esteve ao meu lado nessa jornada, e a Maria José, por ser a pessoa mais paciente do mundo e pelo seu amor incondicional.

Agradeço também à minha parceira de laboratório e amiga, Tamires Perego Mendonça, por estar ao meu lado sempre e me ajudar em tudo - sem ela eu não estaria onde estou hoje -, aos meus amigos Tascila, Pamela e Vinícius que adquiri durante essa jornada, os quais ajudaram sempre que podiam, aos meus colegas do Grupo de Vidros e Cerâmicas: Eduardo, Murilo, Thiago e, principalmente, Francini pelo auxílio, e aos grupos que auxiliaram no desenvolvimento das técnicas realizadas ao longo do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu pela orientação, a todos os professores que me deram aula e ajudaram de alguma maneira, ao meu médico Dr. José Carlos Della Marta, que sempre me motivou a não desistir dos meus objetivos, e ao meu Prof. Mestre João Paulo Gelamos, que foi meu orientador na graduação, me motivou a fazer Mestrado e também me ajudou nessa dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

As aplicações usando óxidos de metais de transição são cada vez mais estudadas. O óxido de titânio é um material de baixo custo, abundante na natureza e possui ótimas propriedades físico-químicas na área de fotocatalise e luminescência, podendo assim participar do processo de fotocromismo. O poli(metacrilato de metila) é um polímero rígido e transparente, com aplicações em diversos setores. Neste presente trabalho, ambos os materiais foram usados para produzir compósitos, tendo como matriz o poli(metilmetacrilato) introduzido ou o óxido de titânio (TiO_2). Os compósitos foram preparados por deposição (casting), segundo a metodologia desenvolvida anteriormente pelo Grupo de Vidros de Cerâmicos (GVC) da UNESP de Ilha Solteira. Foram produzidos compósitos com diferentes concentrações de TiO_2 (10%, 20%, 30% e 40%) em relação à massa do polímero. Caracterizações por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Difração de Raios X (DRX), Espectro de Luminescência e Termogravimetria (TG) foram realizadas. A partir das análises das micrografias, foi possível observar que os compósitos não apresentaram homogeneidade de acordo com a técnica de preparo usada. Pelas análises por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), foi possível detectar uma pequena quantidade do dopante disperso na matriz. A banda proibida (band gap) do material demonstrou uma diferença de valor com o aumento da concentração de TiO_2 . A partir das medidas de DRX, foi possível verificar que a matriz é predominantemente amorfa e que, com a adição do dopante, não houve formação de regiões cristalinas. Os resultados obtidos foram decorrentes das baixas concentrações de TiO_2 utilizadas ou então pela heterogeneidade da amostra. Os espectros de luminescência indicaram que o material apresentou uma capacidade de emissão e excitação favorável e que 20% de TiO_2 na matriz leva a uma melhora na luminescência, quando se compara com as demais concentrações de agente dopante que foram testadas. Com isso, conclui-se que à medida que se aumenta a porcentagem de TiO_2 há uma supressão do efeito luminescente. Já as análises termogravimétricas foram importantes para determinar a estabilidade térmica do material, uma vez que conhecer tal propriedade é de extrema importância para o processamento e aplicação desse tipo de material. Por fim, ressalta-se que foi possível obter compósitos de poli(metacrilato de metila) com TiO_2 e caracterizá-los quanto às suas propriedades físico-químicas, e que, embora tais compósitos não tenham apresentados um efeito fotocromico imediato, o presente estudo ajudará em trabalhos futuros, como por exemplo, na otimização do método que aqui foi proposto para a obtenção dos compósitos.

Palavras-chave: Polímeros. Deposição (*Casting*). Óxidos de metais de transição.

ABSTRACT

Applications that use transition metal oxides are increasingly studied. Titanium oxide is a low-cost material, abundant in nature, and has excellent physical-chemical characteristics in the area of photocatalysis and luminescence, thus being able to participate in the photochromism process. Poly (methyl methacrylate) is a rigid and transparent polymer, with applications in several sectors. In this work, both materials were used to produce compounds, having as matrix or introduced poly (methylemethacrylate) or titanium oxide (TiO₂). The compounds were prepared by deposition (casting), according to the method previously developed by the Ceramics Glass Group (GVC) at UNESP in Ilha Solteira. Compounds with different types of TiO₂ (10%, 20%, 30% and 40%) in relation to the polymer mass were used. Characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM), Ultraviolet and Visible (UV-Vis), X-Ray Diffraction (XRD), Luminescence Spectrum and Thermogravimetry (TG) were submitted. From the analysis of the micrographs, it was possible to observe that the compounds were not homogenized, according to the preparation technique used. The lamps analyzed by dispersive energy spectroscopy (EDS), were possible to detect a small amount of dispersed dopant in the matrix. A prohibited band (band gap) of the material showed a difference in value with the increase in the concentration of TiO₂. From the XRD measurements, it was possible to verify whether the matrix is predominantly amorphous and, with the addition of dopant, there was no training of crystalline regions. The results obtained were low in TiO₂ used or else due to the heterogeneity of the sample. The luminescence spectra indicates that the material has a favorable emission and excitation capacity, and 20% of TiO₂ in the matrix leads to an improvement in luminescence when compared with the other items of the agent that were tested. Thus, it is concluded that as the percentage of TiO₂ increases, it suppresses the luminescent effect. Since thermogravimetry was important to determine the thermal stability of the material, once you know the property it is extremely important for the processing and application of this type of material. Finally, it should be noted that it was possible to obtain poly (methyl methacrylate) composites doped with TiO₂ and including how much their chemical-physical products are, and that, although these compounds were not affected by the immediate photochromic effect, the present study will help in future work, for example, in the optimization of the method proposed here to use the compounds.

Keywords: Polymers. Casting. Oxides of transition metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Com o aumento do peso molecular, várias propriedades variam de forma caracteristicamente assintótica (CANEVAROLO, 2006).	19
Figura 2: Formula química do poli(metacrilato de metila) (AQUINO, 2005).	20
Figura 3: Iniciação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006).	21
Figura 4: Propagação. (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	22
Figura 5: Combinação (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	22
Figura 6: Desproporcionamento (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	23
Figura 7: Transferência (DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. 2006)	23
Figura 8: Representações esquemáticas de espaços de (a) anatase e (b) rutila (BRITO, 2016).	24
Figura 9 Transição direta permitida (a), transição direta proibida (b) e transição indireta permitida com um fônon dando uma assistência entre a BC e BV (c). E=energia, E_c = Banda de condução, E_v = Banda de valência, E_g = band gap e k = vetor de onda k . (LÓPEZ & GÓMEZ 2012).	28
Figura 10: Diagrama ilustrativo dos estados de energia de uma molécula, conhecido como diagrama de Jablonski (CONSTANTINE 2008).	29
Figura 11: Ilustração geral do método realizado para a obtenção dos compósitos.	32
Figura 12: PMMA-Puro/ PMMA-TiO ₂ 1/ PMMA-TiO ₂ 2/ PMMA-TiO ₂ 3 PMMA-TiO ₂ 4/ PMMA-TiO ₂ 5/ PMMA-TiO ₂ 6/ PMMA-TiO ₂ 7.	34
Figura 13: PMMA-puro. Imagem MEV poli(metacrilato de metila) puro.	37
Figura 14: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 10% de TiO ₂ .	38
Figura 15: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 20% de TiO ₂ .	38
Figura 16: Imagem MEV poli(metacrilato de metila) com 30% de TiO ₂ .	38
Figura 17: Imagem gerada pelo EDS.	40
Figura 18: Imagem gerada pelo EDS.	40
Figura 19: UV-Vis.	42
Figura 20: Gráfico do <i>band gap</i> calculado pelo método Tauc.	42
Figura 21: DRX da amostra de pó de TiO ₂ .	44
Figura 22: Amostras PMMA e TiO ₂ .	45
Figura 23: Gráfico TG PMMA puro.	47
Figura 24: Gráfico da TG PMMA com 10% de TiO ₂ .	48
Figura 25: Gráfico da TG PMMA com 40% de TiO ₂ .	48

Figura 26: Gráfico de Excitação.	50
Figura 27: Gráfico de Emissão.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Siglas e composição das amostras.....	33
Tabela 2: Elementos identificados no EDS.....	39
Tabela 3: Elementos identificados no EDS.....	40
Tabela 4: Energia de <i>band gap</i> das Amostra.....	43
Tabela 5: Espectro de Excitação de Luminescência.....	51
Tabela 6: Espectro de Emissão de Luminescência.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

TiO₂ - Óxido de titânio

GVC – Grupos de Vidros e Cerâmicas

UV - Ultravioleta

UV - VIS - Ultravioleta – Visível

eV - Unidade em massa (elétron-Volt)

Å - Angstrom

λ - Comprimento de onda

NPs - Nanopartículas

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia

DRX - Difração de Raios X

TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 POLÍMEROS	18
2.2 POLI(METACRILATO DE METILA) - PMMA.....	20
2.2.1 Preparação do metacrilato de metila – MMA	20
2.2.2 Polimerização do poli(metacrilato de metila)	21
2.3 ÓXIDO DE TITÂNIO	23
2.4 ESPECTROMETRIA UV-VIS	26
2.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	28
3. OBJETIVO GERAL	30
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAIS	31
4.2 MÉTODOS	31
4.2.1 Preparo dos compósitos de Poli(metacrilato de metila).....	31
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	34
5.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) E CÁLCULO DO <i>BAND GAP</i>	35
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	35
5.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	35
5.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
6.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia – EDS	39
6.2 ULTRAVIOLETA VISÍVEL	41

6.2.1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)	41
6.2.2 <i>Band gap</i>	43
6.3 DIFRATROMETRIA DE RAIOS X (DRX)	43
6.3.1 Difractometria de Raios X do Óxido de Titânio em pó.....	43
6.3.2 Difractograma de Raios X dos compósitos de PMMA com Óxido de Titânio....	44
6.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	46
6.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	49
6.5.1 Espectro de Excitação	49
6.5.2 Espectro de emissão	51
6 CONCLUSÃO.....	53

1. INTRODUÇÃO

O óxido de titânio (TiO_2) tem uma excelente durabilidade sendo muito utilizado na indústria de uma forma geral, como por exemplo, na produção de cosméticos e processamento de alimentos ambos devido ao TiO_2 ser um pigmento branco reflexivo com grande eficiência pois apresenta a propriedade de espalhamento de luz, trazendo mais brilho e tornando mais aparente quando se adiciona corante a nesse pigmento. O TiO_2 também está presente na área de construção, como na fabricação de telhados e tintas, pois dispersa a luz visível ou pode aumentar o brilho, tornando-os mais vistosos, e em revestimentos, aumentando a opacidade quando o TiO_2 é incorporado (GEISS et al., 2019), além de ser utilizado no setor de energia (transferência de calor), e também nas áreas médica e odontológica como uma espécie de cerâmica, onde o material apresenta grande resistência e poder antibacteriano (KATAL et al., 2019). Este elemento tem a vantagem de ser mais leve que o aço e mais resistente (TATA et al., 2019).

Metais de transição, nesse caso, os óxidos, (ZHANG et al., 2020) por exemplo: o Óxido de tungstênio (WO_3) e o Óxido de níquel (NiO), porém, algumas características desfavoráveis vêm impulsionando o estudo de outros óxidos nessa área por exemplo: o WO_3 , que é um material encontrado em pouca quantidade na natureza, apresenta também elevada densidade, o que aumenta o peso durante seu transporte, aumentando também o custo final do produto, levando a maiores impactos ambientais (JOOST et al., 2018). Já o NiO , apesar de estar mais presente na natureza, pode causar risco à saúde e ao meio ambiente. Sendo assim, o óxido atualmente mais estudado com intuito de substituí-los é o TiO_2 , um material ecologicamente correto, leve, não-tóxico e encontrado com abundância na natureza. Tais características aumentam o interesse do estudo a outro metal de transição no caso do TiO_2 , que podem apresentar similaridades, porém com menos contratempos (JOOST et al., 2018).

O TiO_2 é um metal de transição, semicondutor com boa estabilidade química e térmica (ZHENG et al., 2001). Apresenta também várias aplicações devido à alta resistência à corrosão (PEIWEN et al., 2019), e são utilizados para a fabricação de células solares, displays eletrocromáticos e baterias de íons de lítio (NAKATA & FUJISHINA, 2012).

Um efeito muito estudado e importante para fins de tecnologia ótica é o efeito conhecido como fotocromismo, que é a capacidade de um material de passar por uma transformação induzida e reversível. Assim como aquele mais estudado ou que apresenta característica mais relevante, nesse caso são os materiais orgânicos que geralmente são os mais estudados, como

os espiropiranos, diariletenos, onde suas características são para melhorar o efeito fotocromico (TOBALDI et al., 2019).

Matrizes poliméricas orgânicas como azobenzeno e espiropirano são muito estudadas devido à sua capacidade de articular/modular propriedades químicas e físicas para o uso em dispositivos com condutividade elétrica e índice de refração, ou seja, não só para o efeito fotocromico. Essas propriedades vêm da capacidade do material de, após uma irradiação de um comprimento de onda específico, sofrer fotoisomerização reversível entre dois isômeros (HASEGAWA et al., 2010). Entretanto, esses materiais possuem baixa estabilidade térmica/química e em alguns países, o seu uso é limitado em razão dos seus processos de preparo serem prejudiciais para o meio ambiente. Com isso, os estudos com materiais inorgânicos só aumentam. Tais materiais estão no grupo 4 (Rf, Hf, Zr e Ti) e grupo 5 (V, Nb, Ta e Db), (TiO_2), (V_2O_5), (Nb_2O_5), da tabela periódica (TOBALDI et al., 2019).

Por causa da capacidade de alguns polímeros em apresentar resposta ao fotocromismo, o estudo foi realizado em uma matriz polimérica não apenas composta por hidrocarbonetos, e sim um polímero sintético, conhecido por poli(metil-metacrilato) (PMMA). O PMMA é um material utilizado pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas (GVC), com a finalidade de testar propriedades ópticas, como o índice de refração, consequentemente gerando interesse para desenvolvimento de outros estudos.

Um dos polímeros feito de PMMA foi produzido por Rohm & Haas em 1928, conhecido na época por Acrilóide e Plexiglas®, usado principalmente em formulações para revestimentos superficiais e lacas, sendo comercializado junto a uma solução do polímero em solvente orgânico (CANEVAROLO 2006). Esse polímero apresenta características ópticas químicas e mecânicas como transparência, resistência à corrosão e fácil preparação. (TANGUDOM et al., 2018).

De acordo com Dacanin et al. (2012), o PMMA simboliza uma matriz adequada para a inclusão de cargas inorgânicas nanoscópicas, úteis graças às suas boas propriedades mecânicas, físicas e químicas, estabilidade térmica, resistência a intempéries, moldabilidade e formabilidade.

Nesta perspectiva, este estudo propôs a análise do possível efeito fotocromico de compósitos de PMMA e óxido de transição (TiO_2) e a caracterização quanto às suas propriedades físico-químicas. Objetivou-se também obter compósitos sem trincas e bolhas, em que as características do PMMA obtidas, como por exemplo, a transparência, fossem mantidas.

6 CONCLUSÃO

A técnica MEV mostrou que o material apresentou uma morfologia não possível de identificar se a amostra está homogênea por causa da baixa aproximação do MEV principalmente porque o material se deteriora. O EDS não conseguiu identificar os átomos como o esperado, ou por baixa quantidade ou pela quantidade de Au utilizada para a proteção da máquina.

As análises de espectroscopia de UV-Vis e energia de *band gap* mostraram que houve um pequeno aumento da banda de absorção óptica na região do ultravioleta. A transparência da amostra foi mantida, do ultravioleta ao infravermelho. Não houve mudança após a irradiação usando luz UV, ou seja, o pico próximo a 480 nm não foi observado. Isso pode ter ocorrido devido à falta de interação do óxido de titânio com a matriz.

O DRX comprovou a característica de baixa cristalinidade do poli(metacrilato de metila), e também que, apesar do TiO_2 puro em forma de pó apresentar cristalinidade, nas condições realizadas, pode não ter sido eficiente o bastante para a formação de fases cristalinas no compósito.

A partir das medidas de Termogravimetria foi possível verificar que o material apresentou boa estabilidade térmica, embora os filmes com dopante terem antecipado o primeiro evento térmico. Os outros dois mantiveram as condições típicas obtidas na matriz pura. Outra conclusão possível é que o primeiro evento térmico antecipou pela presença de água no compósito.

A fotoluminescência mostrou uma resposta satisfatória do material, apresentando eficiência fotoluminescente em todas as análises, tanto de excitação como de emissão, principalmente para o compósito com 20% (proporção mostrada anteriormente) de TiO_2 , condição em que a interação mostrou-se a melhor. Em porcentagens superiores, ocorreu a supressão da luminescência, que pode estar relacionada às colisões das moléculas excitadas ou à transferência de energia não radioativa, podendo ser originada de possíveis moléculas de água presente. Essas alterações indicam que uma mudança de estrutura foi obtida, uma vez que, como abordado nos resultados, houve deslocamento dos picos nos espectros de excitação e emissão de luminescência.

REFERÊNCIAS

- ANGOT, Stephanie et al. Living radical polymerization immobilized on Wang resins: synthesis and harvest of narrow polydispersity poly (methacrylate) s. **Macromolecules**, v. 34, n. 4, p. 768-774, 2001.
- AQUINO, Katia Aparecida da Silva. **Estabilização radiolítica do Poli (metacrilato de metila) industrial**. 2005.
- BARBOSA, E. A. Produção de filmes de PMMA dopados com Yb₂O₃ e Er₂O₃ e determinação do índice de refração linear. Unesp de Ilha Solteira, B238p, 77f:il. 2019.
- BRITO, Rafael da Costa. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO₂/SiO₂ E SiO₂/TiO₂ para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos**. 2016.
- BRYDSON, J. A.; **Livro: Plastics materials**. Butterworths, 7^a ed. 1999.
- CALLISTER, W. D. Jr.; **Livro: Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9^a ed. Rio de Janeiro: LTC. 2016.
- CANEVAROLO, S. V. Jr. **Livro: Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber. 2006.
- CHITNIS, Dipti; KALYANI, N. Thejo; DHOBLE, S. J. Comprehensive study on photophysical properties of Eu (TTA) 3bipy phosphor molecularly doped in PMMA and PS matrices. **Results in Physics**, v. 13, p. 102302, 2019.
- CONSTANTINE M. G.; **Livro: Química Orgânica Vol.3**, LTC, Rio de Janeiro. 2008.
- CRUZ, H. et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. **Journal of materials processing technology**, v. 178, n. 1-3, p. 128-134, 2006.
- DACANIN, Ljubica et al. PMMA/Zn 2 SiO 4: Eu 3+(Mn 2+) composites: preparation, optical, and thermal properties. **Journal of materials engineering and performance**, v. 21, n. 7, p. 1509-1513, 2012.
- DENG, Suqing et al. Synthesis and characterization of Y₂O₂S: Eu³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ hollow nanospheres via a template-free route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 542, p. 207-212, 2012.

DUVAL-TERRIÉ, Caroline; LEBRUN, Laurent. Polymerization and Characterization of PMMA. Polymer Chemistry Laboratory Experiments for Undergraduate Students. **Journal of chemical education**, v. 83, n. 3, p. 443, 2006.

GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GEISS, Otmar et al. Characterisation of food grade titania with respect to nanoparticle content in pristine additives and in their related food products. **Food Additives & Contaminants: Part A**, p. 1-15, 2019.

HAGE E. S.; JAMES D. C. **Livro: Química Analítica e Análise Quantitativa**. Editora Pearson Universidades; Edição: 1^a. 2011.

HAIHUI, Wang; YOU, Cong; WEISHEN, Yang. Partial oxidation of methane to syngas in tubular oxygen-permeable reactor. **Chinese Science Bulletin**, v. 47, n. 7, p. 534-537, 2002.

HE, Tao; YAO, Jian-Nian. Photochromism in transition-metal oxides. **Research on chemical intermediates**, v. 30, 2004

JOOST, Urmas et al. Reversible Photodoping of TiO₂ Nanoparticles for Photochromic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 24, p. 8968-8974, 2018.

KATAL, Reza et al. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, p. 123384, 2019.

LAKOW8CZ J. R.; **Livro: Principles of fluorescence spectroscopy**. Erd ed. New York: Springer. 2006.

LEE, W. B.; WU, S. Z.; SONG, M. S. Characterization of the orientation structure and distribution in rolled polypropylene. **Journal of materials engineering and performance**, v. 5, n. 5, p. 637-645, 1996.

LI, Ge et al. Visible-light photocatalytic activity of Fe and/or Ni doped ilmenite derived-titanium dioxide nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 19, n. 6, p. 3343-3355, 2019.

LÓPEZ, Rosendo; GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012.

LUCAS, E. F. Soares B. G. e Monteiro E. E. C. Livro: Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Editora: e-papers. Pg 231. 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher. 2004.

MENEGHETTI, Paulo; QUTUBUDDIN, Syed. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, n. 1-2, p. 74-77, 2006.

MICHLER, Goerg H. Microstructural construction of polymers with improved mechanical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, n. 10-11, p. 812-822, 1998.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

PEIWEN LV ; CHEN, Shan-Ci; HUANG, Feng. Controllable phase transformation of titanium dioxide for the high performance polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 192, p. 88-93, 2019.

RAHIMI, B. et al. Photodegradation process for the removal of acid orange 10 using titanium dioxide and bismuth vanadate from aqueous solution. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 5, n. 1, p. 43-60, 2019.

REGGENTE, Melania. **Design and advanced characterization of PMMA-coated Ti surfaces for biomedical applications**. Tese de Doutorado. 2017.

SCHIRALDI, Alberto; FESSAS, Dimitrios. Calorimetry and thermal analysis in food science. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 4, p. 2721-2732, 2019.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SILVA-WEISS, A. et al. Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods. **Food Engineering Reviews**, v. 5, n. 4, p. 200-216, 2013.

SMAGIN, V. P.; EREMINA, N. S.; LEONOV, M. S. Photoluminescence of ZnS: Cu in a Polymethyl Methacrylate Matrix. **Semiconductors**, v. 52, n. 8, p. 1022-1026, 2018.

SUGIYAMA, Kazumasa; TAKEUCHI, Yoshio. The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600 C. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 194, n. 1-4, p. 305-314, 1991.

TAUC, Jan. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.

TANGUDOM, Paveena et al. Material Formulations for AR/PMMA and AR-TiO₂/PMMA Blends and Effects of UV Radiation and Tio₂ Loading on Mechanical and Antibacterial Performances. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 18, p. 1963-1976, 2018.

TAȚA, Agnieszka et al. Peptides of human body fluids as sensors of corrosion of titanium to titanium dioxide. SERS application. **Applied Surface Science**, v. 473, p. 107-120, 2019.

TOBALDI, D. M. et al. Synergy of Neodymium and Copper for Fast and Reversible Visible-light Promoted Photochromism, and Photocatalysis, in Cu/Nd-TiO₂ Nanoparticles. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 5, p. 3237-3252, 2019.

TOBALDI, D. M. et al. Sensing properties and photochromism of Ag–TiO₂ nano-heterostructures. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 24, p. 9600-9613, 2016.

VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, M. N. Characteristics of fluorescence emission. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, v. 2, p. 56, 2001.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

XU, Wenying et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of metal complexes with the polymer supports. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 23, p. 4133-4141, 1994.

YASUMORI, Atsuo et al. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂-based multiple layer thin film prepared by sol–gel and reactive-sputtering methods. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1253-1257, 2001.

YAP, Y. L.; YOU, A. H.; TEO, L. L. Preparation and characterization studies of PMMA–PEO-blend solid polymer electrolytes with SiO₂ filler and plasticizer for lithium ion battery. **Ionics**, v. 25, n. 7, p. 3087-3098, 2019.

ZHANG, Liyuan et al. Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H₂TiO₃-lithium adsorbent. **Materials Letters**, v. 135, p. 206-209, 2014.

ZHANG, Mengmeng et al. Surface/interface engineering of noble-metals and transition metal-based compounds for electrocatalytic applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 38, p. 221-236, 2020.

ZHAO, Jianling et al. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434, p. 792-795, 2007.

ZHENG, Mao-Ping et al. Photochromism of titanium oxide sol and gel. **Journal of materials science letters**, v. 20, n. 6, p. 485-486, 2001.