UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JULIA CRISTINA NOVELETTO

**Síntese foto-assistida de nanopartículas de prata metálica em filmes híbridos
de Ormosil-fosfotungstato**

São Carlos
2017

JULIA CRISTINA NOVELETTO

Síntese foto-assistida de nanopartículas de prata metálica em filmes híbridos de Ormosil-fosfotungstato

Versão Corrigida
(original na unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

N937s Noveletto, Julia Cristina
Síntese foto-assistida de nanopartículas de prata
metálica em filmes híbridos de Ormosil-fosfotungstato.
/ Julia Cristina Noveletto; orientador Ubirajara
Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Nanopartículas de Prata. 2. Sol-Gel. 3.
Materiais Híbridos. 4. Filmes Finos. 5.
Polioxometalatos. 6. Fotocromismo. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **JULIA CRISTINA NOVELETTO**.

Título da dissertação: Síntese foto-assistida de nanopartículas de prata metálica em filmes híbridos de Ormosil-fosfotungstato".

Data da defesa: 19/05/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho**
(Orientador)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Profa. Dra. **Marian Rosaly Davolos**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP –
Araraquara)

Aprovada

Prof. Dr. **Miguel Jafelicci Junior**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP –
Araraquara)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

- À minha família, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo de, não somente o período de elaboração deste trabalho, como o de toda a minha vida.
- À Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do curso de mestrado, além de sua estrutura e recursos fornecidos.
- Ao Instituto de Química de São Carlos e ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela estrutura, recursos e equipamentos fornecidos.
- À fundação CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.
- Ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas e à Universidade Estadual Paulista de Rio Claro por colocar à disposição equipamentos e laboratório para a realização de experimentos.
- Aos meus amigos, que me incentivaram e me ajudaram a progredir até o fim deste trabalho, além de participarem também dos momentos de diversão. À todos os amigos, os dos barzinhos, cinema, mesas de RPG, boardgame e, principalmente, aos que sempre pedem batata frita no final da noite, meu mais sincero agradecimento.
- Aos meus amigos do Laboratório, o grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos, por todo o suporte, amizade, risadas e carinho durante todos os anos que estive lá. Agradeço também ao Guto que me ajudou em tudo que sempre precisei (na maioria das vezes). À Elizangela que sempre limpa a nossa bagunça e deixa o nosso local de trabalho limpinho e agradável como a nossa casa e ao Victor da pós-graduação que sempre resolve nossos problemas.

- Em especial ao Elias, por toda a paciência que teve de me ensinar desde as coisas mais básicas até as mais complexas, tanto na parte experimental quanto na parte intelectual, mesmo que para isto precisasse ser explicado mais de 3 vezes. Não haveria trabalho sem o seu apoio.
- Ao professor doutor Dario pela disponibilização de seu laboratórios e equipamentos além de muita ajuda na realização dos experimentos em Rio Claro.
- Finalmente ao Professor Doutor Ubirajara pelo acolhimento, amparo e liderança durante todo o meu trabalho, tanto em momentos bons quanto nos difíceis.

EPÍGRAFES

“A single dream is more powerful than a thousand realities.”

— **J. R. R. Tolkien**

“You never fail until you stop trying.”

— **Albert Einstein**

RESUMO

NOVELETTO, Julia Cristina. **Síntese foto-assistida de nanopartículas de prata metálica em filmes híbridos de Ormosil-fosfotungstato**. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Filmes híbridos fotoativos de Ormosil (*silicatos organicamente modificados*) contendo o polioxometalato de *Keggin* ácido fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) e cátions Ag^+ foram preparados por meio da rota sol-gel e deposição de filme por *dip-coating*. A caracterização por FTIR, Raman, XRF e DRX evidenciou a formação da matriz de organossilicato e o aprisionamento dos poliânions $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ e cátions Ag^+ . O comportamento fotocromico dos filmes de Ormosil-fosfotungstato baseiam-se na redução fotoinduzida do fosfotungstato por exposição à radiação UV, o que leva à formação de compostos coloridos de valência mista conhecidos como *heteropolyblues*. No entanto, a presença de cátions Ag^+ altera completamente o comportamento fotocromico destes filmes híbridos. Os poliânions de fosfotungstato fotorreduzidos são agentes redutores eficientes na redução dos cátions Ag^+ , resultando na formação *in-situ* de nanopartículas de prata metálica na matriz híbrida como evidenciado pela intensa banda plasmônica centrada em 390 nm no espectro eletrônico da amostra. A caracterização por Uv-vis e Espectroscopia de Absorção de Raios X próxima a Borda de Absorção (XANES) mostrou que a foto-redução pode ser revertida por tratamento térmico o que caracteriza um comportamento fotocromico reversível. O comportamento cinético da amostra foi analisado propondo mecanismos para as reações de redução e oxidação da prata, responsáveis pela alteração de coloração do material. O aprisionamento de compostos fotoativos em matrizes híbridas orgânico-inorgânico via sol-gel é uma estratégia interessante para a preparação de materiais fotocromicos com potenciais aplicações tecnológicas. A reversibilidade fotocromica destes materiais os torna bons candidatos para aplicação em sistemas de memória óptica, filtros óticos de passa-banda estreita, dispositivos de ótica não linear, sensores de radiação UV e revestimentos bactericidas.

Palavras-chave: Nanopartículas de Prata. Sol-gel. Materiais Híbridos. Filmes Finos. Polioxometalatos. Fotocromismo

ABSTRACT

NOVELETTO, Julia Cristina. **Photo-assisted synthesis of metallic silver nanoparticles in Ormosil-phosphotungstate hybrid films**. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Sol gel entrapment of photoactive compounds in organic-inorganic hybrid matrices is an interesting strategy for the preparation of photochromic materials with potential technological applications. In this study, we report the preparation of photoactive Ormosil (organically modified silicates) hybrid films containing the Keggin polyoxometalate phosphotungstate ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) and Ag^+ cations by sol-gel synthesis and dip coating deposition. The materials have been characterized by infrared absorption spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-ray Fluorescence (XRF), thus evidencing the formation of hybrid organosilicate matrix and the entrapment of the $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ polyanions and Ag^+ cations. The photochromic behavior of the Ormosil-phosphotungstate films is based on photoinduced reduction of phosphotungstate upon exposure to UV radiation, which leads to the formation of colored mixed valence compounds known as heteropolyblues. However, the presence of Ag^+ cations completely changes the photochromic behavior of these hybrid films. The photoreduced phosphotungstate polyanions rapidly promote the reduction of Ag^+ cations, resulting in the in-situ formation of silver metal nanoparticles (Ag^0) inside the hybrid matrix as evidenced by the intense plasmonic band centered at 390nm as shown by electronic, UV-vis, spectroscopy and its yellowish color. The Uv-vis and X-ray Near Edge Absorption Spectroscopy (XANES) characterization shown that this process is reversible and the yellowish color characteristic of the metallic silver nanoparticles disappears once the hybrid films are heated at 353 K. Thus, the coloration is achieved upon UV exposure and discoloration occurs upon simple heating. Therefore, the described photoactive properties, the prepared hybrid films have potential application in optical memory systems, single bandpass optical filters, non-linear optical devices, UV radiation sensors and bactericidal coatings.

Keywords: Silver nanoparticles. Sol-gel. Hybrid materials. Thin films. Polyoxometalates. Photochromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pintura antiga maia em que é utilizada o pigmento <i>Maya Blue</i>	21
Figura 2 – Classes e tipos de materiais híbridos.....	22
Figura 3 – Processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos.....	24
Figura 4 – Mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação através de catálise ácida para um alcóxido de silício.....	25
Figura 5 – Mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação através de catálise básica para um alcóxido de silício.....	25
Figura 6 – Possíveis rotas do processo sol-gel. Em verde, a rota utilizada nesta dissertação.....	26
Figura 7 – Método de formação de filmes por <i>spin-coating</i>	27
Figura 8 – Método de formação de filmes por <i>dip-coating</i>	28
Figura 9 – Espectro de absorção no UV-vis de uma espécie A (não colorida) e B (colorida – após irradiação).....	29
Figura 10 – Uma amostra de mineral contendo <i>Hackmanite</i> (de <i>Kangerlussaq, Ilimaussaq Complex, Greenland</i>) antes e após exposta a radiação UV (254 nm, 10 s, 3400 mW/cm ²).....	30
Figura 11 – Estrutura tipo <i>Keggin</i> do heteropoliânion [PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	31
Figura 12 – A Taça de Lycurgus vista em refletância (a) e transmitância (b).....	33
Figura 13 – Ilustração nanoesferas menor que o comprimento de onda da radiação incidente causando a oscilação dos elétrons livres em ressonâncias com a radiação, fenômeno é conhecido por Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR).....	34
Figura 14 – Esquema do processo de preparo dos filmes de Ormosil-fosfotungstato incorporados com Ag ⁺	40
Figura 15 – Esquema ilustrando as técnicas utilizadas e suas respectivas finalidades.....	42
Figura 16 – Lâmpada portátil <i>super-quiet</i> Hg-Xe 200W LC8 – 02A Hamamatsu e estufa a vácuo Marconi MA030/12. Abaixo distribuição espectral da lâmpada, na região UV e visível.....	43
Figura 17 – Laboratório nacional de Luz Síncrotron à esquerda. À direita, estrutura responsável pela porta amostra e detectores.....	46
Figura 18 – Foto e esquema da bancada ótica utilizada para a realização dos experimentos cinéticos.....	47
Figura 19 – Formação de um filme fino através do processo sol-gel combinado com o método de deposição <i>dip-coating</i>	49
Figura 20 – Estrutura α -Keggin de um polioxometalato genérico enfatizando os tipos de oxigênio presentes na estrutura.....	53
Figura 21 – Três Possíveis mecanismos e produtos provenientes da abertura do anel epóxido do precursor GLYMO.....	54
Figura 22 – Reação de dupla oxidação de um álcool qualquer levando a produção de aldeído e posteriormente ácido carboxílico.....	59
Figura 23 – Estrutura de um poliedro octamérico de silsesquixanos (POSS) formada durante o processo sol-gel (a), correlação de distâncias observadas na difração de raios-x obtida dos filmes (b) e domínios paracristalinos de POSS entra polioxanions de fosfotungstato (c).....	62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Número artigos publicados em periódicos com as palavras sol-gel, optics e coatings (esquerda) e sol-gel, coating e photonics (direita).....	19
Gráfico 2 – Número artigos publicados em periódicos científicos com as palavras-chave sol-gel, coating e photochrom*.....	20
Gráfico 3 – Espectros vibracionais de espalhamento Raman da amostra AG e HPW puro indicando as bandas princ.....	51
Gráfico 4 – Espectro vibracional de espalhamento Raman da amostra AG e HPW puro na região entre 980 e 1030 cm ⁻¹	52
Gráfico 5 – Espectro vibracional na região do Infravermelho em modo de absorbância para amostra híbrida de Ormosil-fosfotungstato dopado com cátions de Ag ⁺ . Em destaque as principais bandas do fosfotungstato.....	55
Gráfico 6 – Espectro de FTIR da amostra juntamente com o espectro teórico calculado a partir da somatória das bandas presentes na região de 850 a 1300 cm ⁻¹	56
Gráfico 7 – Espectro vibracional na região do Infravermelho em absorbância para amostra híbrida de Ormosil-fosfotungstato dopado com cátions de Ag ⁺ do material antes de qualquer tratamento e após 1, 3 e 5 ciclos. O espectro a) mostra a região entre 700 e 1300 cm ⁻¹ e b) é a região 2800 à 3700.....	58
Gráfico 8 – Espectros de RMN ¹³ C da amostra AG na região de 120 a -20 ppm e do precursor GLYMO.....	60
Gráfico 9 – Difractograma de raios X do filme híbrido de Ormosil-fosfotungstato incorporado com prata antes e após irradiação.....	61
Gráfico 10 – Espectro de absorção no ultravioleta da amostra AG antes e após irradiação.....	64
Gráfico 11 – (A) Espectros de absorbância de ultravioleta para uma amostra AG expostas a radiação UV em diversos tempos. (B) Gráfico expressando a diminuição da transmitância de acordo com o tempo de exposição das amostras à radiação UV.....	65
Gráfico 12 – Ciclos de irradiação e aquecimento para teste de reversibilidade do material.....	66
Gráfico 13 – Espectro de absorção de raios X para uma amostra sem tratamento, após irradiação e após tratamento térmico.....	68
Gráfico 14 – Curva de absorbância vs tempo para a formação das nanopartículas de prata a 60 C°.....	71
Gráfico 15 – Curvas cinéticas correspondentes à oxidação das nanopartículas de prata a 60°C em (A) exponencial, (B) linear. (C) Região linear 1 e (D) 2 e seus correspondentes fittings.....	73
Gráfico I – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 60 C°.....	86
Gráfico II – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 65 C°.....	86
Gráfico III – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 70 C°.....	87
Gráfico IV – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 75 C°.....	87
Gráfico V – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 80 C°.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição para todos os filmes preparados.....	39
Tabela 2 - Identificação e composição de todas as amostras.....	41
Tabela 3 - Porcentagem (m/m) obtida dos elementos W e Ag presentes nas duas analisadas.....	48
Tabela 4 – Constantes de velocidade para reação de oxidação das nanopartículas de prata em diferentes temperaturas.....	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Atribuição dos modos vibracionais e suas respectivas bandas para o espectro Raman da amostra AG1 e sal puro de HPW.....	53
Quadro 2 – Modos vibracionais e suas respectivas atribuições para o polioxometalato do tipo <i>Keggin</i> , fosfotungstato.....	57
Quadro 3 – Mecanismos propostos de redução das nanopartículas de prata.....	70
Quadro 4 – Conjunto de equações globais proposto de oxidação das nanopartículas de prata.....	73

LISTA DE SIGLAS

GLYMO – 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

HPOM – Heteropolioxometalato

HPW – Ácido 12-fosfotungstico ou 12-tungstofosfórico

LMCT – Transições eletrônicas do tipo Transferência de Carga Ligante-para-Metal - *Ligante-to-Metal Charge Transfer*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

NPAg – Nanopartículas de prata

POM – Polioxometalato

POSS – Silsesquioxanos Poliedrais Oligoméricos

SPR – Ressonância de Plasmon de Superfícies

TEOS – Tetraetilortossilicato

XANES – Espectroscopia de Absorção de Raios perto da Região de Borda de Absorção

XRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Materiais híbridos orgânicos e inorgânicos.....	21
2.2 Método sol-gel.....	23
2.3 Métodos de formação de filme.....	27
2.4 Fotocromismo.....	28
2.5 Nanopartículas de Prata.....	32
2.5.1 Reações de óxido-redução e síntese de nanopartículas de prata metálica.....	35
3 OBJETIVOS.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Reagentes e solventes.....	38
4.2 Pré-tratamento do substrato.....	38
4.3 Preparo dos filmes finos híbridos de Ormosil-fosfotungstato dopados com prata.....	38
4.4 Metodologias.....	42
4.4.1 Irradiação e Tratamento térmico.....	42
4.4.2 Fluorescência de Raio-X (XRF).....	43
4.4.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....	44
4.4.4 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (RMN).....	44
4.4.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio em modo interferométrico (FTIR).....	44
4.4.6 Difração de Raios X (DRX).....	45
4.4.7 Espectroscopia de Absorção de Raios-X no Ultravioleta- Visível.....	45
4.4.8 Espectroscopia de Absorção de Raios-X na Região em torno da Borda de Absorção (XANES).....	46
4.4.9 Experimentos Cinéticos <i>In Situ</i>	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48

5.1 Caracterização estrutural.....	48
5.1.1 Fluorescência de Raios-X.....	48
5.1.2 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....	51
5.1.3 Espectroscopia Vibracional de absorção na região do infravermelho médio em modo interferométrico (FTIR).....	55
5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (RMN).....	60
5.1.5 Difração de Raios-X.....	61
5.2 Fotocromismo.....	63
5.2.1 Formação das Nanopartículas de Prata.....	63
5.2.2 Reversibilidade do processo de formação da prata.....	65
5.2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X na Região em torno da Borda de Absorção (XANES).....	67
5.3 Cinética de reação.....	69
5.3.1 Formação (redução) das nanopartículas de prata.....	70
5.3.2 Oxidação das nanopartículas de prata.....	72
6 CONCLUSÃO.....	76
REFERÊNCIAS.....	77
APÊNDICE A.....	86

1 INTRODUÇÃO

O processo sol-gel vem sendo largamente utilizado na preparação de revestimentos de materiais cerâmicos e híbridos com algumas histórias de sucesso de indústrias que se especializaram no setor de revestimentos sol-gel e outras que incorporaram esta metodologia em seu portfólio, por exemplo, a Nanogate AG Coating Systems, a Denglas Technologies Inc. e a Chemat Group.¹ Muitas destas aplicações de revestimentos e monólitos envolvem ótica e fotônica em função da versatilidade de incorporar ou sintetizar os componentes óticamente ativos durante o processo sol-gel.²⁻⁴ O número de citações de artigos contendo as palavras sol-gel, *optic* e *coating* têm crescido segundo consulta ao Web of Science em 09 de janeiro de 2017, ver Gráfico 1.

Gráfico 1 – Número artigos publicados em periódicos com as palavras sol-gel, optics e coatings (esquerda) e sol-gel, coating e photonics (direita).

Fonte: Web of Science (Acessado em 2017)

O mesmo vem acontecendo com artigos em revistas científicas contendo as palavras-chave sol-gel, coating, photochromism e/ou photochromic como pode ser visto no Gráfico 2. O grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos tem trabalhado com o processo sol-gel a alguns anos. O estudo de precursores e

métodos de recobrimento levou a definição de amostras com concentrações e parâmetros definidos, sendo posteriormente utilizada pelos demais alunos. Os projetos seguintes contaram com a utilização do polioxometalato do tipo *Keggin*, ácido fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), e cátions alcalino terrosos, dando ao filme propriedade fotocromica e no caso de filmes com adição de prata, através de adsorção, comportamento bactericida.⁴⁻¹¹

Gráfico 2 – Número artigos publicados em periódicos científicos com as palavras-chave sol-gel, *coating* e *photochrom**.

Fonte: Web of Science (Acessado em 2017)

O interesse crescente neste método de preparação de revestimentos cerâmicos e híbridos se deve à simplicidade e versatilidade do processo sol-gel. Muitas metodologias de processamento podem ser aplicadas para a obtenção de filmes e monólitos, e uma vasta gama de precursores moleculares é hoje disponível comercialmente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais híbridos orgânicos e inorgânicos

Os materiais híbridos orgânicos e inorgânicos são conhecidos e utilizados há muito tempo pelo homem, porém ainda há muita discussão em torno de sua definição, podendo ter diferentes interpretações dependendo do contexto em que este termo híbrido é utilizado. O primeiro material híbrido feito pelo homem de que se tem conhecimento data da era pré-colombiana sendo ele um pigmento azul utilizado pelos maias em pinturas, como visto na Figura 1. O *Maya Blue* é um material híbrido orgânico-inorgânico de classe I que combina a cor de um pigmento orgânico, *Blue Indigo*, com as propriedades mecânicas do argilomineral fibroso *paligorsquita*. O resultado é um pigmento de coloração intensa capaz de durar milênios.¹²⁻¹⁴

Figura 1 – Pintura antiga maia em que é utilizada o pigmento *Maya Blue*.

Fonte: Google Imagens. (Acessado em 2017)

O termo materiais híbridos possui um significado abrangente, usado em

qualquer caso onde há uma interação entre componentes orgânicos e inorgânicos, mas a melhor definição a utilizar no contexto desta dissertação é:

“Um material híbrido é um material que inclui duas partes ligadas em escala molecular, sendo habitualmente uma parte orgânica e outra inorgânica.”^{12,15}

Os materiais híbridos são separados em duas classes, classe I e II (Figura 2). A classe I é composta por aqueles materiais que possuem interações intermoleculares entre os componentes orgânicos e inorgânicos, por exemplo as Forças de van der Waals, a ligação de hidrogênio ou mesmo as interações eletrostáticas fracas. A classe II dos materiais híbridos, possui materiais com fortes interações químicas entre seus componentes orgânicos e inorgânicos, como ligações covalentes. A utilização do método sol-gel para a síntese das amostras AG, tema desta dissertação, leva a um material constituído de uma matriz onde há ligações covalentes entre os compoenntes orgânicos e inorgânicos, portanto, um material classificado como classe II.¹⁵⁻¹⁷

Figura 2 – Classes e tipos de materiais híbridos.

Fonte: Kickelbick (2007)

Tendo esta definição em mente é preciso notar, que apesar de possuir uma linha tênue entre as definições, materiais híbridos e nanocompósitos não são a mesma coisa. Nanocompósitos é o termo utilizado quando uma das estruturas, sendo ela a orgânica ou inorgânica, possui tamanho nanométrico de 1 a 100 nm,¹⁵ ou seja, quando se tem unidades discretas nanoestruturadas como nanopartículas, *nanorods*, por exemplo. Já o termo materiais híbridos é utilizado quando as partes inorgânicas são formadas *in situ* utilizando precursores moleculares, tal qual ocorre durante o processo sol-gel. O material produzido neste projeto se encaixa na categoria de material híbrido e nanocompósito, pois foram utilizados precursores moleculares na síntese da amostra e após uma reação de redução obtém-se nanopartículas de prata dispersas em meio à matriz.

As propriedades finais do híbrido costumam ser diferentes daquelas dos materiais isolados, isto ocorre devido a um efeito sinérgico que causa a potencialização das propriedades dos materiais isolados.^{12,18} A facilidade de síntese e suas propriedades especiais, causaram o aumento do uso destes materiais e o desenvolvimento de várias estratégias de sínteses ao longo dos anos. Um esquema das rotas de sínteses mais comuns podem ser conferidas em Julián & Popall (2005).

2.2 Método sol-gel

O método Sol-gel é uma das estratégias de produção de materiais híbridos. Este processo vem sendo utilizado cada vez mais devido à facilidade e simplicidade para criar materiais híbridos a partir de precursores orgânicos e inorgânicos. O processo sol-gel consiste na preparação de um sol, ou seja, uma suspensão de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas em um meio líquido formando um fluído estável, o qual evolui para uma estrutura rígida capaz de aprisionar a fase líquida em seus interstícios, denominada gel.^{17,19,20} O processo de conversão do sol em gel é chamado de gelatinização, como visto na Figura 3.

A síntese via processo sol-gel pode ser comparada, para fins didáticos, a um

processo de polimerização, porém envolvendo a participação de compostos inorgânicos e/ou orgânicos. Existe o processo sol-gel solvolítico, aquele em que há participação do solvente durante a síntese, e o não-solvolítico, onde não há solvente presente. Dentre os solvolíticos, processos envolvendo a hidrólise são os mais largamente utilizados.

Figura 3 – Processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos.

Fonte: Hiratsuka et al (1995)

Podem ser utilizados diversos precursores neste método, entretanto sais inorgânicos e os alcóxidos de metais e não-metais estão entre os mais utilizados. O silício, por exemplo, é um elemento que aparece com regularidade em síntese de materiais híbridos via sol-gel, geralmente na forma de organossilanos. Os sólidos baseados em sílica formados via processo sol-gel possuem uma cinética lenta, necessitando o uso de catalisadores durante o processo de gelatinização. Anterior à formação do sol ocorrem a hidrólise do precursor molecular e as reações de condensação dos produtos da solvólise do precursor para a formação de cadeias poliméricas com diferente grau de ramificação.^{17,20}

Havendo a necessidade de catálise, é possível proceder de duas maneiras: utilizando ácido ou base de Arrhenius como catalisador.^{17,20,21} A reação de hidrólise consiste na formação de um silanol através da quebra de uma ligação Si-OR, onde R representa um grupamento orgânico, posteriormente ocorrendo a condensação de

dois silanóis, gerando uma ligação siloxano seguida da reticulação do material. As reações de hidrólise e condensação através de catálise ácida e básica estão expressas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figura 4 – Mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação através de catálise ácida para um alcóxido de silício.

Fonte: Ferreira Neto (2013)

Figura 5 – Mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação através de catálise básica para um alcóxido de silício.

Fonte: Ferreira Neto (2013)

O material feito neste projeto é denominado Ormosil, (do inglês *Organically Modified Silicates*) que possui boa estabilidade cinética e termodinâmica. Além de ser versátil e podendo ser aplicado em mais de uma área, o Ormosil pode ser produzido a partir de precursores organossilanos $R'_xSi(OR)_{4-x}$ e tetrafuncionais como o TEOS (Tetraetilortossilicato), facilmente encontrados no comércio.²²⁻²⁵

Sabendo como o processo sol-gel funciona quimicamente, ou seja, suas reações são químicas, é preciso notar que há também um processo físico para que uma solução sol chegue a um gel formando um filme fino. A rota com esferas verdes ilustrada na Figura 6, marca o procedimento utilizado nesta dissertação, que consiste na utilização do *coating* para a formação de um filme fino de xerogel.

Figura 6 – Possíveis rotas do processo sol-gel. Em verde, a rota utilizada nesta dissertação.

Fonte: Niederberger et al. (2009)

O *coating* é um processo, de revestimento de um substrato, que consiste na secagem do gel sob condições normais de temperatura e pressão formando um filme. O filme de Xerogel formado sobre o substrato resulta do encolhimento da rede do gel devido à pressão capilar gerada pela secagem por evaporação do líquido da

suspensão coloidal.²⁶

Os tipos de materiais que podem ser produzidos a partir do processo sol-gel são extremamente variados no que diz respeito à morfologia e textura, isto torna possível o uso desses materiais em diversas áreas de atuação, justificando mais uma vez o crescente uso dos materiais híbridos produzidos através desse método.

2.3 Métodos de formação de filme

Entre os procedimentos mais conhecidos e utilizados atualmente para deposição de filmes estão, o *spray-coating*, *spin-coating* e o *dip-coating*, sendo o último o procedimento de formação de filmes finos escolhido para esta dissertação.

O *spray-coating* consiste na aspersão do material sobre o substrato escolhido sendo necessária a formação de um aerossol. Há vários métodos que são utilizam aerossol, como *plasma spraying*, *cold spraying*, entre outros.^{27,28}

Já o *spin-coating* utiliza-se de um conceito mais simples para a formação de filmes finos. O equipamento utilizado neste método é capaz de prender o substrato à superfície de um eixo que possui velocidade de rotação controlada. Assim, ao gotejar a amostra sobre o substrato, a força centrífuga fará com que a suspensão coloidal gotejadase espalhe sobre toda a superfície homogeneamente. Um esquema do funcionamento do *spin-coating* é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Método de formação de filmes por *spin-coating*.

Fonte: Heo et al. (2014)

O *dip-coating* é um método muito utilizado para a síntese de materiais via processo sol-gel. Através dele, é possível controlar a espessura final do filme de

acordo com o número de imersões e emergências. A Figura 8 nos mostra um exemplo do que seria este processo.

Fonte: Raut et al. (2011)

O *dip-coating* é um método que consiste em um processo de imersão e emergência do substrato na suspensão por meio de um elevador de disco à velocidade constante. A espessura do filme formado depende da velocidade com que o substrato é retirado da solução e algumas propriedades do material, tais como: viscosidade e tensão superficial líquido-vapor. Outro parâmetro que afeta a espessura do filme formado é o número de imersões, ou seja, quantas vezes o processo é repetido. Ao se retirar o substrato, as espécies em suspensão ou em solução aderem por força capilar no substrato formando um filme concentrado da suspensão. Progressivamente, este filme se torna mais concentrado por meio da evaporação do solvente. Assim sendo, lentamente ocorre a agregação dos sólidos anteriormente em suspensão levando à gelatinização. Finalmente, com a evaporação de grande parte da fase líquida antes presente é obtido um gel seco ou um xerogel.^{26,29-32}

2.4 Fotocromismo

Na ciência há duas áreas específicas responsáveis pelo estudo da interação entre a matéria e a luz chamadas de fotoquímica e fotofísica, sendo a fotoquímica responsável por reações químicas envolvendo os estados excitados das moléculas

ou materiais e a fotofísica pelo estudo dos estados excitados dos sistemas químicos moleculares ou sólidos.³³

Há várias maneiras de criar estados excitados na matéria, entre elas estão a absorção de energia eletromagnética, atrito, entre outros.³⁴ Após atingir o estado excitado, o composto deve sofrer um processo de relaxamento que pode envolver emissão térmica, emissão radiativa (luminescência), transferência de energia para uma molécula vizinha, ou processo foto-redox. Uma vez no estado excitado, pode haver emissões térmicas que permitam acessar estados eletronicamente excitados de menor energia com tempo de vida suficientemente longo para que ocorram choques com substâncias químicas levando aos processos fotoquímicos. Tais mudanças interferem em diversas propriedades do material como índice de refração, solubilidade, viscosidade, constante dielétrica ou mudança de cor.^{24,35}

O Fotocromismo é um processo fotoquímico que transforma uma espécie química A em outra, denominada B, sendo que estas possuem cores diferentes. Essas mudanças podem envolver reações redox ou isomerizações, por exemplo. A Figura 9 mostra os espectros de duas espécies, A e B, onde A é substância em seu estado fundamental e, B após sofrer o processo fotoquímico.

Figura 9 – Espectro de absorção no UV-vis de uma espécie A (não colorida) e B (colorida – após irradiação).

Fonte: Próprio Autor.

Um exemplo natural de material fotocromico é a *Hackmanite*. Sendo uma

variação da *Sodalita*, a *Hackmanite* é um minério que possui um fotocromismo reversível quando exposta a luz solar, ou seja, ela tem a propriedade de alterar sua cor quando exposta a luz do sol e retornar a sua cor original quando em ambientes escuros.^{36–38} Há dois tipos de comportamentos fotocrômicos: o fotocromismo positivo é aquele onde espécies estáveis geralmente incolores adquirem coloração após serem irradiadas; e o fotocromismo negativo, onde ocorre o comportamento inverso, sendo a forma estável colorida e a irradiação torna-a incolor.^{24,35,39} Além de apresentar a propriedade raríssima em minérios de fotocromismo, a *Hackmanite* possui os dois comportamentos fotocrômicos, o positivo e o negativo, dependendo da sua origem geográfica.^{24,39} Na Figura 10 temos um exemplo de uma *Hackmanite* antes e após sua exposição ao ultravioleta.

Figura 10 – Uma amostra de mineral contendo *Hackmanite* (de *Kangerlussaq, Ilimaussaq Complex, Greenland*) antes e após exposta a radiação UV (254 nm, 10 s, 3400 mW/cm²).

Fonte: Armstrong (2006)

No caso da *Hackmanite* da Groenlândia e Quebec, o fotocromismo reversível é negativo, sendo que normalmente ela possui uma coloração rosa ou violeta e ao ser exposta a radiação ultravioleta passa a adquirir uma coloração branca. Já nos depósitos do Afeganistão e Birmânia o fotocromismo é positivo, sendo que o mineral de cor branca assume a coloração rosa ou violeta sobre a exposição da radiação ultravioleta. Este é um exemplo natural da existência do processo fotocrômico em materiais inorgânicos. O estudo fotocrômico de materiais

inorgânicos vem aumentando cada vez mais, apesar de serem minoria entre os quais apresentam tal propriedade. Dentro deste pequeno grupo, pode-se destacar os óxidos de metais de transição como o WO_3 e MoO_3 e os heteropolioxometalatos.^{40–43} O fotocromismo de ambos é reversível e está relacionado a processos de redução fotoinduzida e re-oxidação pelo ar. A complexa estrutura molecular dos heteropolioxometalatos é denominada de *Keggin*, ilustrada na Figura 11. Estes materiais tem a capacidade de aceitarem elétrons em sua estrutura sendo assim reduzidos, formando os chamados *heteropolyblues*. O caráter predominantemente não-ligante do LUMO (do inglês *Lower Unoccupied Molecular Orbitals*) possibilita a estes heteropoliânions não apenas receber elétrons, como também que esse processo seja reversível.^{44–46}

Figura 11 – Estrutura tipo *Keggin* do heteropoliânion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$.

Fonte: Giorgi Filho (2014)

O processo de fotorredução destes heteropoliânions podem também promover reações de redução em outros materiais, como por exemplo a redução de cátions metálicos levando a formação de nanopartículas.⁴⁷ Isso ocorre pois, durante a excitação do elétron ao $(\text{O}^{2-} \rightarrow \text{M}^{6+})$ LUMO, um par elétron-buraco é formado ($e^- \rightarrow h^+$), onde o elétron é deslocalizado sobre os átomos metálicos. Assim,

formalmente, no estado excitado temos a presença de um íon M^{+5} .⁴⁶ Este heteropolioxometalato no seu estado excitado possui alto potencial de oxidação, portanto, pode atuar como um efetivo agente redutor. Além disso, o mesmo poder de redução é visto no estado reduzido do heteropolioxometalato, o *heteropolyblue* ($[PM_{12}O_{40}]^{4-}$) e isso permite sua participação como agente redutor via duas reações. Assim, é possível utilizar o ácido fosfotungstico, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), excitado e/ou reduzido como agente redutor para formar nanopartículas de prata a partir da reação com cátions Ag^+ dentro de um filme fino de Ormosil através da irradiação com UV.

2.5 Nanopartículas de Prata

Nanopartículas de metais de transição são utilizadas desde tempos remotos em virtude de suas propriedades distintas dos demais materiais. Devido a seu tamanho extremamente pequeno, que varia de 5 a 100 nm, sua interação com fenômenos físicos e químicos torna-se diferente gerando propriedades que diferem das exibidas pelos demais materiais. A taça de *Lycurgus*, Figura 12, acredita-se ser o objeto mais antigo a utilizar nanotecnologia. Esta taça do período romano mostra aspectos extraordinários para um objeto tão antigo, o método de fabricação, o trabalho detalhista aplicado ao vidro e suas propriedades óticas são alguns dos motivos para tal afirmação. Sendo dicróica, a taça exibe uma color verde-amarelada quando a luz é refletida, Porém, quando a luz brilha através o vidro (transmitida) sua coloração passa a ser um vermelho intenso.^{48,49}

Isto foi possível graças a incorporação de nanopartículas Au-Ag na matriz do vidro, onde acredita-se que a prata seja responsável pela color esverdeada e o ouro pela vermelha. Apesar desta atribuição, as partes não podem ser vistas como coisas individuais, uma vez que a razão entre elas é de extrema importância para o comportamento exibido pela taça.^{48,49}

Figura 12 – A Taça de Lycurgus vista em refletância (a) e transmitância (b).

Fonte: The British Museum. (Acessado em 2017)

As propriedades óticas de materiais que contém nanopartículas são diferentes de materiais moleculares ou átomos de bulk. Além disso, elas dependem de alguns fatores específicos como forma e tamanho. No caso de materiais constituídos por nanopartículas de prata pura, sua forma esférica juntamente com pequenos tamanhos levam a um valor de extinção (absorbância + espalhamento) por volta de 400 nm no espectro UV-vis, o que as tornam responsáveis por exibir uma coloração amarela intensa.⁵⁰

Há duas possíveis teorias para explicar o processo de absorção de radiação eletromagnética por nanopartículas metálicas: a Teoria de Mie e a Teoria de Bandas, apoiadas na Física Clássica e Física Quântica, respectivamente. Drude foi responsável pela elaboração de uma explicação clássica para a condutividade e a Ressonância de plasmon em metais. A partir de tal explicação tem-se que os sólidos metálicos possuem átomos formando uma rede cristalina contendo os núcleos destes átomos metálicos nos sítios da rede cristalina com os respectivos elétrons internos localizados ao redor destes. Já os elétrons da camada de valência estão formando um coletivo antigamente denominado de “gás de elétrons”, ou atualmente como elétrons da banda de valência. Estes elétrons da banda de valência interagem facilmente com a radiação eletromagnética sendo assim polarizados e causando a absorção de energia.^{51,52} A polarização destes elétrons de valência ocorre devido a excitação coletiva dos mesmos e sua movimentação por conta da interação com a radiação eletromagnética. Este processo se denomina de Plasmons, fenômeno que

depende do metal e suas características, como citado anteriormente.⁵⁰ Na Figura 13 é possível ver a ilustração da interação entre uma radiação eletromagnética e nanoesferas.

Figura 13 – Ilustração nanoesferas menor que o comprimento de onda da radiação incidente causando a oscilação dos elétrons livres em ressonâncias com a radiação, fenômeno é conhecido por *Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)*.

Fonte: Rycenga et al. (2012)

O fenômeno de acoplamento da radiação eletromagnética com os dipolos ocasionados pelo movimento dos elétrons de valência, também descrito como a absorção da radiação necessária para excitar a polarização e vibração coletiva dos elétrons de valência do metal, é denominado de Polariton de Plasma ou Polariton de Plasma de Superfície, uma vez que ocorre em uma superfície metálica.

Quando se trata de partículas metálicas com dimensões inferiores a dezenas de nanômetros a probabilidade deste efeito de polarização dos elétrons de valência através de um campo elétrico de radiação eletromagnética acontecer aumenta significativamente, ou seja, ocorre um aumento na seção de choque eficaz do fenômeno. Este processo de absorção de radiação eletromagnética com alta seção de choque eficaz é chamado por alguns autores de processo de Efeito de Confinamento Dielétrico ou Ressonância de Mie.^{53,54} O físico Gustav Mie descreveu assim, o processo de espalhamento e absorção da radiação eletromagnética por pequenas partículas em um meio. O processo depende da constante dielétrica do metal e do meio que o cerca, bem como do tamanho destas partículas, como na Equação 1.^{50,55} A dependência da frequência do Plasmon de superfície com o raio da nanopartícula se deve em parte ao que se chamou de efeito de transbordamento (do Inglês *spill out*) da densidade eletrônica, ou seja, aos elétrons que se projetam no espaço para fora do limite físico do cristal do material metálico.

$$C_{ext} = \frac{24 \pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right] \text{ Equação 1}$$

Na equação 1, C_{ext} é a seção transversal de extinção (absorbância + espalhamento), R é o raio da nano partícula, λ o comprimento de onda e ϵ propriedade dielétrica do metal em sua parte real e imaginária e no meio.

Apesar do descoberto e descrito por Mie, para partículas de metais nobres há a necessidade de considerar o modelo quântico de estados de energia em sólidos, ou seja, a formação de bandas de níveis de energia em sólidos. Nos metais nobres, a banda **d** está muito próxima ao Nível de Fermi (E_F), nível ocupado mais energético do sistema. Desta forma, as irradiações de fótons com a energia apropriada levam a absorção da radiação, o que geram transições eletrônicas do tipo intervalências, manifestadas pela excitação de elétrons próximo ao nível de Fermi (E_F) e a energia dos níveis da borda superior da banda **d**. Estas transições de intervalências se acoplam à banda plasmônica resultando nos espectros eletrônicos dos coloides nanométricos de metais nobres.

2.5.1 Reações de óxido-redução e síntese de nanopartículas de prata metálica

É possível encontrar diversos métodos de preparação de nanopartículas como Fotoevaporação,⁵⁶ Mecanoquímica,⁵⁷ Síntese por Redução à Baixa Temperatura de Precursores Metálicos em Solução ou Suportados,⁵⁸⁻⁶⁰ Síntese por Redução à Alta Temperatura de Precursores Metálicos Suportados,⁶¹ Fotossíntese,^{62,63} entre outros. Porém, na maioria dos casos um conceito simples envolve o processo, o qual chamamos de reações de oxido-redução.

Reações de oxido-redução ou simplesmente “redox” são reações químicas em que ocorrem mudança do estado de oxidação de um átomo, íon ou composto devido a transferência de elétrons entre este e outras espécies presentes no

material. Em qualquer reação redox tem-se ambos os processos ocorrendo simultaneamente, onde uma espécie é oxidada devido à perda de um elétron, o qual é transferido a outra espécie, que passa a ser a espécie reduzida.⁶⁴

Sabe-se que o HPW funciona muito bem como um agente oxidante de compostos orgânicos, porém em alguns casos ele pode agir como agente redutor, como é o caso nesta dissertação. Esta propriedade possibilita o envolvimento deste polioxoanion em diversos materiais e em diferentes aplicações, já que há a possibilidade de atuação em ambas as reações de oxido-redução.

As reações parciais exibidas nas Equações 2 e 3 demonstram o processo de oxidação do polioxoanion de fosfotungstato e a redução de cátions prata com seus respectivos valores de energia potencial padrão de reação.⁶⁵

Ao somar os potenciais padrão de redução das duas reações obtemos um potencial padrão para a equação global de +0,578 volts. Utilizando assim a equação da energia livre em termos do potencial padrão de redução (Equação 4), obtemos um ΔG^0 negativo o que significa que a reação de redução da prata pelo ânion de fosfotungstato é espontânea. Sendo assim, o HPW pode funcionar como agente redutor dos cátions prata levando a formação de nanopartículas de prata metálica.

$$\Delta G^0 = -n.F.E^0 \quad \text{Equação 4}$$

Esta é uma abordagem simples que confirma a possibilidade do uso deste material para a redução fotocatalisada de nanopartículas de prata em um filme fino híbrido de ormosil contendo HPW e cátions de prata.

3 OBJETIVOS

Objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de filmes finos híbridos de Ormosil-fosfotungstato incorporados com cátions prata a partir do processo sol-gel combinado com o método *dip-coating* de deposição e o estudo de suas características estruturais e fotocromicas. Paralelamente, foi nosso objetivo observar a ação do fosfotungstato como catalisador do processo de redução dos cátions prata e estudar o comportamento reversível do fotocromismo apresentado pelo material. Por fim, porém não menos importante era nosso objetivo analisar o comportamento cinético dos processos de redução e oxidação das nanopartículas de prata nestes filmes finos híbridos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e solventes

Os seguintes reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio:

- Peróxido de hidrogênio 35% P.A (NEON)
- Hidróxido de Amônia 28-30% P.A. (NEON)
- Água Ultra-pura (Sistema de purificação Marconi)
- Etanol Absoluto (Panreac)
- Tetraetilortossilicato 98% (TEOS) (SIGMA-ALDRICH)
- 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano 98% (GLYMO) (ALDRICH)
- Ácido fosfotungstico (12-tungstosfórico) hidratado, (HPW) (SIGMA-ALDRICH)
- Ácido Nítrico 65% (QHEMIS)
- Nitrato de Prata 99% (SIGMA-ALDRICH)

4.2 Pré-tratamento do substrato

Foram utilizados dois tipos de substratos, lâminas de vidro para microscópio e lâminas de silício monocristalino, ambos limpos da mesma maneira. As placas previamente cortadas em tamanhos de 2 cm de altura por 1 cm de largura foram lavadas com água ultra-pura e detergente sendo submetida em seguida ao processo de limpeza químico conhecido como RCA (Radio Corporation America).⁶⁶ Este tratamento consiste em adicionar as placas a uma solução 1:1:5 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em ebulição durante duas horas, lavando-as em seguida com água ultra-pura e secando-as sob fluxo de nitrogênio.

4.3 Preparo dos filmes finos híbridos de Ormosil-fosfotungstato incorporados com prata

O método sol-gel foi escolhido para o preparo das amostras. Utilizou-se 25

ml de etanol, 10,5 mmols de TEOS, 6,8 mmols GLYMO, 0,75 mmols de HPW, 45 mmols de água ultra-pura e 0,2 mmols de nitrato de prata.

Primeiramente, é adicionado a um béquer (1) sob agitação 5 ml de etanol e 10,5 mmols de TEOS. Em um segundo béquer (2) são dissolvidos 0,75 mmols de HPW em 20 ml de etanol, após total diluição, a solução (2) é adicionado à solução sob agitação (1), totalizando os 25 ml de solvente necessários. Em seguida 6,8 mmols de GLYMO foram adicionados e o sol foi deixado sob agitação constante durante 5 minutos. Finalmente, a partir de uma solução aquosa de prata 2,43 mM foi adicionado 412 µl, quantidade necessária para a presença de 0,2 mmols de nitrato de prata e 45 mmols de água ultra-pura. O sol foi novamente deixado sob agitação constante durante 10 minutos antes de ser levado ao elevador de disco e seguir com o processo de formação do filme. A Figura 14 mostra um esquema para o processo de preparo dos filmes.

Seguindo ao elevador de disco Marconi MA-765, três placas de substratos são fixadas em 3 garras denominadas de a, b e c, juntamente com a solução sol a fim de completar o processo sol-gel, recobrindo assim o substrato e formando o filme. Para isto foi utilizado os parâmetros apresentados na Tabela 1. É importante ressaltar que a umidade controlada é extremamente importante perante a qualidade do filme, durante testes e síntese de várias amostras durante o período de projeto foi observado que a melhor taxa de umidade é de cerca de 30% ou menor.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição para todos os filmes preparados.

Velocidade/ (mm/s)	Número de imersões	Tempo de repouso após imersão/(s)	Tempo de repouso para secagem/(s)
150	20	0	10

Fonte: Próprio Autor.

Obs.: A velocidade de imersão e emersão é a mesma.

A concentração de prata foi decidida a partir de estudos preliminares realizados durante o projeto de iniciação científica, onde foi utilizada a resposta fotocromica das nanopartículas de prata como fator de escolha entre amostras,

sendo que aquela que apresentou a melhor resposta, AG 0,2 mmols de nitrato de prata, foi a escolhida.

Figura 14 – Esquema do processo de preparo dos filmes de Ormosil-fosfotungstato incorporados com Ag^+ .

Fonte: Próprio Autor.

Os demais reagentes foram otimizados em trabalhos anteriores por colegas de laboratório e, desde então, vem-se utilizando os reagentes nas mesmas quantidades e condições de síntese.⁷

Quatro amostras foram feitas no total, todas contendo a mesma quantidade de organossilanos, água e prata, sendo a única variável a concentração de HPW. Duas amostras “brancas” denominadas AGb, sem a presença de HPW foram sintetizadas, sendo diferenciadas somente através do processo de recobrimento do substrato onde AGb foi feita pelo método de *dip-coating* e AGbg através de gotejamento. As outras duas amostras, contendo HPW, também foram feitas pelos dois métodos de recobrimento sendo nomeadas de AG e AGg. Estas amostras são muito importantes para demonstrar como o HPW é extremamente necessário para o processo de incorporação e redução da prata no filme fino híbrido. A composição detalhada destas amostras está expressa na Tabela 2.

Tabela 2 - Identificação e composição de todas as amostras.

Nome das amostras	TEOS/ (mmol)	GLYMO/ (mmol)	HPW/ (mmol)	HNO ₃ / (mmol)	H ₂ O/ (mmol)	AgNO ₃ / (mmol)
AG	10,5	6,8	0,75	0	45	0,2
AGg	10,5	6,8	0,75	0	45	0,2
AGb	10,5	6,8	0	2,25	45	0,2
AGbg	10,5	6,8	0	2,25	45	0,2

Fonte: Próprio Autor.

Obs: O número de íons H⁺ é mantido constante em todas as amostras.

A utilização de um ácido é necessária no processo sol-gel, pois este age como catalisador das reações de hidrólise e condensação, assim o número de íons H⁺ no sistema devem ser mantidos constante para todas as amostras.

4.4 Metodologias

O estudo deste material foi dividido em três partes: caracterização estrutural do material; fotocromismo; e cinética de reação, envolvendo diferente métodos de análise. O esquema exibido na Figura 15 mostra os métodos utilizados em cada uma das três partes do projeto.

Figura 15 – Esquema ilustrando as técnicas utilizadas e suas respectivas finalidades.

Fonte: Próprio Autor.

4.4.1 Irradiação e Tratamento térmico

Para a irradiação das amostras foi utilizada a lâmpada portátil *super-quiet* Hg-Xe 200W (modelo LC8 – 02A, comprimento de onda na fixa de 240 a 400 nm, fabricada pela Hamamatsu) equipada com uma fibra ótica modelo A9739-06 com um diâmetro de 3,5 mm, a fim de direcionar a luz emitida, e para o aquecimento uma estufa a vácuo comum a 80°C sendo, na maioria das vezes, uma Marconi MA030/12. Estas aparelhagens foram utilizadas em todas as amostras e análises

em que se necessitou de irradiação e aquecimento. Em todas as análises as amostras foram irradiadas a uma distância de 7,3 cm da fibra ótica a um brilho de 4935 W.m^2 de UVA e $528,21 \text{ W.m}^2$ de UVB, com exceção dos experimentos cinéticos *in situ*, onde a distância amostra-fibra foi de 1,3 cm com um brilho de 1532 W.m^2 de UVA e $236,91 \text{ W.m}^2$ de UVB. Na Figura 16 temos os espectros de emissão da lâmpada, deve-se observar os espectros referente a lâmpada tipo -02A.

Figura 16 – Lâmpada portátil *super-quiet* Hg-Xe 200W LC8 – 02A Hamamatsu e estufa a vácuo Marconi MA030/12. Abaixo distribuição espectral da lâmpada, na região UV e visível.

Fonte: Hamamatsu (Acessado em 2017)

4.4.2 Fluorescência de Raios X (XRF)

As análises de composição elementar dos materiais foram realizadas em um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDXRF) de bancada modelo MiniPal4 (PANalytical), através da técnica de fluorescência de raios X. Estas foram utilizadas na determinação semi-quantitativa da porcentagem de tungstênio (massa/massa) e prata (massa/massa) nos filmes. A análise realizada na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) foram feitas utilizando o pacote de análise *Standardless Omnia* (método de análise que dispensa o uso de padrões pelo uso do algoritmo de Parâmetros Fundamentais) em medidas de 840 segundos de tempo de contagem. Foi utilizada uma fonte de raios X de ródio (Rh), operando com potência de 9 W, com voltagem máxima de 30 KV e corrente de 1 mA. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

4.4.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman da *Lambda Solutions Inc.* (EUA) modelo HR 800 com sistema de posicionamento da amostra LSI-XYZ equipado com lentes objetivas de aumento de 10X (Nikon Plan), com laser de He-Ne no comprimento de onda 632,81 nm na Central de Análises do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). A potência do laser foi ajustada para 17 mW, e os espectros apresentados resultam da média de 2 medidas sucessivas de 50 segundos cada no detector tipo CCD. Foram obtidos espectros para os pós de uma amostra AG e HPW hexahidratado puro.

4.4.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN)

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de polarização cruzada (CP) foi obtido a partir de uma análise de estado sólido (MAS) em um espectrômetro Agilent DD2 operando a 5,7 T equipado com uma sonda de 4 mm. Os experimentos de MAS (CP-MAS) de polarização cruzada de ^1H para ^{13}C foram realizados utilizando a duração típica de pulso $\pi/2$ para ^1H de 5,5 μs , tempo de contato de 1,0 e 40000 varreduras.

4.4.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio em modo interferométrico (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho interferométrico com transformada de Fourier, modelo IRAffinity-1S Shimadzu, na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Para isso, os filmes foram preparados sobre lâminas de silício monocristalino previamente limpos e tratados como descrito em 4.2. Os espectros foram obtidos com 256 varreduras acumuladas com resolução de 0,5 cm^{-1} entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , após uma purga de 5 minutos sob fluxo de nitrogênio seco

(industrial 99,9%) constante. Foram feitos os espectros de amostras sem tratamento e após diversos ciclos de irradiação e aquecimento. O software Winspec fornecido pelo professor Jean-Jacques Pireaux da Université de Namur na Bélgica foi utilizado para realizar o ajuste de curvas do Gráfico 6, mostrando assim todas as bandas convoluídas existentes naquela região.

4.4.6 Difração de Raios X (DRX)

Utilizando o difratômetro D8 Advance (Bruker Alemanha) na Central de Análises do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), operado em geometria de Bragg-Brentano. As condições usadas foram: fonte com corrente de 40 Ma, e voltagem de 40 kV; e radiação emitida com comprimento de onda de 0,154 nm (emissão Cu K α) com filtro de Ni metálico para filtrar a emissão de radiação Cu K β . As amostras em filme foram analisadas em ângulo rasante antes e após a irradiação.

4.4.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X no Ultravioleta-Visível

Para a análise do comportamento fotocromico dos filmes foi empregado o método de espectroscopia ótica de absorção na região do UV-Vis. Esta foi realizada em transmissão com um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Foram utilizadas nesta análise amostras sem tratamento, irradiadas e aquecidas (vide 3.4.1). Para os ciclos, as amostras foram submetidas a uma irradiação de 1 minuto a um brilho de 4935 W.m⁻² de UVA e 528,21 W.m⁻² de UVB. Quanto ao aquecimento, as amostras foram submetidas a 80°C durante 30 minutos.

4.4.8 Espectroscopia de Absorção de Raios X na Região em torno da Borda de Absorção (XANES)

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha XDS que conta com estação para medidas de *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES) sob o projeto de número XDS-18963. As medidas de XANES foram realizadas em um intervalo de energia de fóton incidente entre 25.400 a 25.650 eV, tanto para filmes não irradiados quanto para filmes irradiados e submetidos a tratamento térmico. Todas as medidas foram feitas em fluorescência através de quatro detectores estabelecidos a 90° da porta amostra, o qual, se localiza a 180° com feixe disponibilizado diretamente pelo anel. A Figura 17 mostra a esquerda o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e a direita a estrutura responsável pela porta amostra e detectores.

Figura 17 – Laboratório nacional de Luz Síncrotron à esquerda. À direita, estrutura responsável pela porta amostra e detectores.

Fonte: LNLS (Acessado em 2017)

4.4.9 Experimentos Cinéticos *In Situ*

Para as análises cinéticas *in situ* foi utilizada uma bancada ótica no Departamento de Física da Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho no Campus de Rio Claro no Grupo de Pesquisa em Novos Materiais. A medida cinética consistiu em determinar a constante cinética por meio de experimentos *in situ* medindo-se a intensidade de um laser sonda (atravessando a amostra) durante os

processos a serem analisados. Para que tal análise fosse possível, utilizou-se um laser de 405 nm (UNIPILASE), espelhos direcionadores de feixe, filtros para controle de saturação do detector, detector final e de referência (SR530 LOCK-IN AMPLIFIER STANDFORD), suporte de amostra com aquecimento controlado e polarizador para controle da passagem de feixe. Utilizou-se o programa LabView para a coleta dos dados de intensidade x tempo. As amostras foram submetidas a 5 diferentes temperaturas, 60, 65, 70, 75 e 80°C. Em temperatura constante a amostra foi irradiada, a uma distância amostra-fibra de 1,3 cm com um brilho de 1532 W.m^{-2} de UVA e $236,91 \text{ W.m}^{-2}$ de UVB, sendo em seguida deixada no escuro para que o processo de reversão fosse estudado. Com isso, pode-se obter os dados cinéticos para a reação de redução e oxidação da prata no material. A medida da atenuação da intensidade do feixe laser pela amostra indica a absorção de radiação pelas nanopartículas formadas no filme. Assim, a queda de intensidade é proporcional à quantidade de nanopartículas de Ag pela lei de Lambert-Beer. A Figura 18 mostra as fotos da bancada ótica e um esquema nomeando todos os componentes.

Figura 18 – Foto e esquema da bancada ótica utilizada para a realização dos experimentos cinéticos.

Fonte: Próprio Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural

5.1.1 Fluorescência de Raios-X

A técnica de fluorescência de Raios X é utilizada para a análise elementar quali e semi-quantitativa dos materiais. O método *standardless* empregado para a quantificação é composto de um algoritmo que estima os efeitos de matriz da amostra (auto absorção, espalhamento, entre outros).⁶⁷ Porém, permite apenas uma análise semi-quantitativa, ou seja, não pode ser utilizado para a determinação de valores exatos mas podem obter concentrações relativas ou realizar comparação entre dados determinando assim tendências. Essa técnica foi utilizada principalmente com o intuito de confirmar a presença e estimar a quantidade de prata e tungstênio na amostra AG, além da ausência de ambos na amostra AGb. A partir da confirmação da presença de tungstênio é possível inferir a incorporação do polioxoânion na amostra pela presença da linha de W no espectro de fluorescência, posteriormente, a presença do HPW será confirmada através das análises de FTIR, Raman.

Tabela 3 - Porcentagem (m/m) obtida dos elementos W e Ag presentes nas duas analisadas.

Amostra	HPW adicionado/(mmol)	HNO ₃ adicionado/(mmol)	W/(%m/m)	Ag/(%m/m)
AG	0,75	0	1,16±0,01	0,74±0,01
AGg	0,75	0	16,16±0,05	0,76±0,01
AGb	0	2,25	0,01±0,01	0,14±0,01
AGbg	0	2,25	0,01±0,01	0,56±0,01

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 3 mostra a porcentagem mássica de tungstênio e prata para cada uma das amostras sintetizadas. Nota-se que o HPW influencia diretamente na quantidade de íons Ag⁺ incorporada nos filmes finos feitos pelo método de imersão-

emersão (*dip-coating*), visto que na amostra AGb, onde o ácido adicionado foi o nítrico, não há uma incorporação significativa de prata, o que acontece na presença do HPW. Efeito similar foi notado anteriormente para incorporação de cátions alcalino-terrosos em filmes híbridos de ormosil-fosfotungstato.⁴ Este efeito foi explicado pela simples interação eletrostática entre os poliânions $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ e os cátions dopantes.

A hipótese mais provável é que durante o processo de *dip-coating* esse fenômeno ocorra devido a segregação do $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ e dos íons prata, formando assim nanoestruturas que, auxiliadas pelo GLYMO, sofrem difusão pelo sol se adsorvendo na interface sol-ar, sendo posteriormente coletadas e depositadas sobre o substrato,^{68,69} Como pode ser visto na Figura 19.

Figura 19 – Formação de um filme fino através do processo sol-gel combinado com o método de deposição *dip-coating*.

Fonte: Brinker et al. (1994)

Sendo assim, sem a existência de HPW na amostra os cátions Ag^+ tendem a permanecer em suspensão, o que leva a uma menor concentração na superfície,

região que será importante durante o recobrimento do substrato pelo método de imersão-emersão. Apesar desta teoria ser aceita, não existe até o momento, nenhuma confirmação experimental direta para esse efeito.

Além do efeito de incorporação da prata, o HPW expressa um importante papel sobre o efeito como fotocatalisador das nanopartículas de prata. Como será exposto no item 5.2.1 deste trabalho, uma amostra que não possui HPW não irá expressar comportamento fotocrômico, pois ao ser irradiada não haverá a redução dos cátions Ag^+ à nanopartículas de prata metálica. Para a realização de tais análises, foram produzidas as amostras por gotejamento para que possuíssem prata, uma vez que a solução foi fixada ao substrato de forma forçada. Com isso, temos duas amostras que possuem porcentagens próximas de prata, porém diferem na concentração de HPW, onde uma delas não possui o polioxiânion.

Ao comparar os resultados obtidos para as amostras AG e AGg vemos claramente que a porcentagem massa/massa de tungstênio é cerca de dez vezes maior para a amostra gotejada, diferente da porcentagem de prata, a qual é similar para as duas amostras. Este valor, apesar de exorbitante quando comparado com a outra amostra, é plausível de ocorrer. Fazendo um cálculo simples podemos estimar a massa total calculada pelo equipamento e assim descobrir qual seria a porcentagem máxima possível de tungstênio e prata que podem ser incorporados na amostra. Antes de mais nada, é preciso lembrar que elementos leves como carbono, oxigênio e hidrogênio não são detectados através deste método, por tanto as massas destes elementos devem ser desconsideradas.

Para obter a massa estimada total precisamos somar a massa proporcional ao número de moles utilizados de TEOS, GLYMO, HPW e Ag. Os organossilanos contribuem para a massa somente com o Si presente em sua fórmula, sendo a relação de 1:1 o valor calculando obtido para o TEOS (10,5 mmol) e o GLYMO (6,8 mmol) foram de 0,295 g e 0,1909 g respectivamente. Quanto ao PW_{12} , foi obtida uma massa de 1,678 g para os 0,75 mmols utilizados. Por último, temos uma massa de 0,022 g pertencente aos 0,2 mmols de prata. Logo, o valor de massa teórico total obtido pelo material é de 2,18 g, e as porcentagens máximas de tungstênio e prata

obtidas são de 75,69% e 1% respectivamente. Vemos então que o filme gotejado pode facilmente conter cerca de 16% de tungstênio em seu material, sendo que o valor máximo possível é bem maior que o obtido.

5.1.2 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que pode ser utilizada de forma complementar ao FTIR uma vez que essa também se trata de uma espectroscopia vibracional. Neste caso podemos utilizá-la para obter informações sobre o HPW e o GLYMO incorporados no filme fino. O Gráfico 3, juntamente com a Quadro 1, apresentam os espectros e atribuição de modos vibracionais de uma amostra AG e do fosfotungstato hexahidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Gráfico 3 – Espectros vibracionais de espalhamento Raman da amostra AG e HPW puro indicando as bandas principais.

Fonte: Próprio Autor.

Apesar de similares duas diferenças podem ser vistas entre o espectro da amostra AG e aquele do HPW cristalino. Primeiramente na região próxima a 200 cm^{-1} observa-se que a intensidade relativa de um dos picos é maior no espectro

Raman da amostra que no espectro do HPW cristalino e, em segundo lugar, como pode ser visto na Gráfico 4, há um deslocamento do pico referente ao modo vibracional $\nu_s(W-O_t)$ no espectro da amostra AG.

Gráfico 4 – Espectro vibracional de espalhamento Raman da amostra AG e HPW puro na região entre 980 e 1030 cm^{-1} .

Fonte: Próprio Autor.

O espectro vibracional de espalhamento Raman mostra que o HPW incorporado no material está íntegro, ou seja, o polioxiânion foi incorporado sem decomposição total ou parcial na matriz do material. Porém, é possível notar algumas pequenas diferenças entre os espectros da amostra e do sal de HPW. Estas pequenas diferenças são atribuídas ao fato de que o sal puro possui um ambiente químico ligeiramente diferente do HPW incorporado na amostra e não à sua degradação, uma vez que o espectro assume uma forma completamente diferente quando é degradado.⁵

Além da esfera de solvatação, a amostra de ormosil-fosfotungstato conta com a incorporação de íons Ag^+ à matriz causando diferentes interações, o que resulta em pequenas mudanças no espectro. Por exemplo, Rocchiccioli-Deltcheff e colaboradores atribuíram o deslocamento na posição 1004 cm^{-1} em função da interação entre o HPW e cátions do tipo tetra-alquilamônio ou seja, à polarização

exercida pelos cátions no polioxoânion.⁷⁰

Quadro 1 – Atribuição dos modos vibracionais e suas respectivas bandas para o espectro Raman da amostra AG1 e sal puro de HPW.

Deslocamento Raman/(cm ⁻¹)	Atribuição
1004	$\nu_s(W-O_t)$
993	$\nu_{as}(W-O_t)$
523	$\nu_s(W-O_{2cl}-W)$, $\delta(W-O_{2cl}-W)$
518	$\delta(W-O_{2cl}-W)$, $\delta(W-O_{2c2}-W)$
231	$\nu_s(W-O_{4c})$, $\delta(W-O_{2c2}-W)$
216	$\delta(O_{2cl}-W-O_t)$, $\delta(W-O_{2cl}-W)$

Fonte: Bridgeman (2003).

Assim sendo, esta banda é sensível ao ambiente externo ou camada de solvatação do polioxoânion. O deslocamento indicaria que o ambiente químico ao redor do polioxoânion não é o mesmo.⁷¹⁻⁷³ De fato, no cristal o polioxoânion está envolto numa rede de ligações de hidrogênio com os íons $[H_5O_2]^+$, ao passo que no ormosil devem haver moléculas de solvente, grupos funcionais interagindo com o fosfotungstato e/ou íons prata. A Figura 20 ilustra a estrutura de Keggin do HPW identificando os átomos presentes na mesma. As estruturas do tipo *Keggin* possuem 3 íons óxido não-equivalente, esses íons se encontram em diferentes posições dentro da molécula.

Figura 20 – Estrutura α -Keggin de um polioxometalato genérico enfatizando os tipos de oxigênio presentes na estrutura.

Fonte: Bridgeman (2003).

Além do HPW é possível obter informações sobre o precursor, o GLYMO. Sabemos que este reagente possui originalmente um grupo epóxi em sua extremidade, mas ao observar o espectro não encontramos a banda característica na região de 1256 cm^{-1} . Isso nos sugere que houve a abertura do grupamento epóxi durante o processo sol-gel.^{74,75} A Figura 21 mostra as 3 possíveis reações que levam à abertura do anel epóxido em materiais similares.

A primeira reação consiste na geração de dióis a partir da reação do GLYMO com a água do material em meio ácido. A segunda reação envolve a participação do solvente, no nosso caso etanol, formando um grupo éter e um grupo OH. A terceira e última reação de abertura do anel acontece de modo similar às demais, porém conta com a participação de outros grupos presente na estrutura gerando um oligômero ou polímero do tipo óxido de etileno.^{74,75}

Figura 21 – Três Possíveis mecanismos e produtos provenientes da abertura do anel epóxido do precursor GLYMO.

Fonte: Próprio Autor.

É importante ressaltar que o GLYMO possui um papel extremamente importante nos filmes finos estudados, sendo que sua presença permite a obtenção de filmes uniformes, lisos e sem trincas, além da sua contribuição para uma maior transparência e aumento da incorporação do polioxianion e do cátion prata.¹⁰

5.1.3 Espectroscopia Vibracional de absorção na região do infravermelho médio em modo interferométrico (FTIR)

A técnica de FTIR é uma das melhores opções quando se trata do estudo e avaliação da estrutura local de um material híbrido, sendo assim, ela foi utilizada para a confirmação da formação da matriz de Ormosil e da incorporação de Fosfotungstato na mesma, como pode ser visto no espectro do Gráfico 5. Infelizmente, essa técnica não é capaz de sinalizar a presença de íons prata ou prata metálica na amostra. A adição de cátions à matriz não causa mudança na frequência de vibração dos grupos funcionais da mesma, portanto os espectros da amostra dopadas e não dopadas com cátions são idênticos.⁶

Gráfico 5 – Espectro vibracional na região do Infravermelho em modo de absorbância para amostra híbrida de Ormosil-fosfotungstato incorporada com cátions de Ag^+ . Em destaque as principais bandas do fosfotungstato.

Fonte: Próprio Autor.

A banda localizada na região em torno de 3400 cm^{-1} é atribuída à deformação axial da ligação O-H,^{76–78} mostrando presença de grupos hidroxila proveniente tanto dos grupos silanóis, Si-OH e $\text{CH}_2\text{-OH}$ formados por meio da abertura dos grupos epóxidos presente no silano GLYMO quanto da água e do etanol utilizado como solvente.

Seguindo para o menor número de onda nota-se a presença dos grupos provenientes dos precursores utilizados, são eles: a metila, o metileno e em alguns casos o nitrato. As 3 bandas fracas em 2976 , 2935 e 2873 cm^{-1} , são atribuídas às deformações axial assimétrica da ligação C-H-CH_3 , deformação axial assimétrica da ligação C-H-CH_2 e deformação axial simétrica da ligação C-H no CH_3 respectivamente.^{76–78} A existência dessas bandas de grupo metila indicam que há etanol aprisionado no filme. Já a presença de grupos metileno pode ser atribuída à presença dos produtos de abertura do grupo oxirano, assim como do etanol utilizado como solvente. O metil pode ser proveniente também da presença de éter formado pela reação do GLYMO com etanol, contudo a ausência de bandas em torno de 1065 e 875 cm^{-1} nos permite descartar a hipótese da abertura do anel por meio da reação com o etanol.⁷⁹

As bandas atribuídas as ligações de silício que formam a matriz do material e as ligações do HPW incorporado aparecem na região entre 850 e 1300 cm^{-1} , porém estas não são as únicas bandas presentes. O Gráfico 6 mostra o espectro FTIR da amostra nesta região.

Gráfico 6 – Espectro FTIR da amostra juntamente com o espectro teórico calculado a partir da somatória das bandas presentes na região de 850 a 1300 cm^{-1} .

Fonte: Próprio Autor.

* As bandas representadas por números de 1 a 12 estão atribuídas no Quadro 2.

Simplificadamente a confirmação da formação de uma matriz tridimensional

de sílica é obtida por meio da presença de bandas características da ligação siloxano.^{78,80} Essas bandas, atribuídas aos grupos Si-O e Si-O-Si, apresentam-se sobrepostas as bandas do HPW na região entre 1200 e 1020 cm^{-1} causando assim uma assimetria no formato característico das mesmas. Quanto às bandas atribuídas ao HPW incorporado na matriz de sílica estão presentes na região entre 600 e 1400 cm^{-1} .⁸¹ Sendo o espectro obtido uma somatória das bandas existentes na região de 850 e 1300 cm^{-1} , ao simular quais seriam estas obtemos 12 bandas, ilustradas no Gráfico 6. O Quadro 2 apresenta a atribuição destas bandas e seus respectivos modos vibracionais. A existência de um número pequeno de bandas para uma estrutura molecular tão complexa se deve a alta simetria dos isômeros alfa destes polioxoânion como um todo, que possuem simetria T_d .⁸²

Quadro 2 – Modos vibracionais e suas respectivas atribuições para o polioxometalato do tipo *Keggin*, fosfotungstato.

Bandas	Número de Onda (cm^{-1})	Ligações atribuídas
1	895	ν_{as} W-O _{2c1} -W e ν_{as} W-O _{2c2} -W ⁸¹
2	940	ν_{s} Si-OH ⁸³
3	977	ν_{as} P-O e ν_{as} W-O _t ⁸¹
4	990	ν_{as} W-O _t , ν_{as} P-O,
5	1013	ν_{as} O-Si-O ^{78,80}
6	1053	ν_{as} Si-O-Si TO ⁸⁴
7	1080	ν_{as} P-O , ν_{as} W-O _t ν_{as} W-O _{2c2} -W ⁸¹
8	1106	ν_{as} C-O (COH) ^{79,85}
9	1134	ν_{as} C-O-C; ν_{as} C-C ^{79,85}
10	1159	ν_{as} Si-O-Si LO ⁸⁴
11	1180	H ₅ O ₂ ⁺ ⁸⁶
12	1204	ν_{as} Si-O ^{78,80}

Fonte: Próprio Autor.

Após elucidar as principais características do material, espectros FTIR foram

feitos após a irradiação do filme com uma lâmpada UV e após este ser submetido ao tratamento térmico. O intuito é verificar se ocorre degradação do material ou do polioxoânion durante ou após estes tratamentos. Os espectros FTIR obtidos podem ser vistos no Gráfico 7, onde após ampliação do espectro original temos a região entre 700 e 1300 cm^{-1} (A), responsável, como dito anteriormente, pelas ligações siloxano que compõem a matriz, bem como onde se encontram algumas das bandas do polioxoânion, e a região entre 2800 e 3700 cm^{-1} (B) responsável pelas ligações CH_x e OH.

Gráfico 7 – Espectro vibracional na região do Infravermelho em absorbância para amostra híbrida de Ormosil-fosfotungstato incorporada com cátions de Ag^+ do material antes de qualquer tratamento e após 1, 3 e 5 ciclos. O espectro a) mostra a região entre 700 e 1300 cm^{-1} e b) é a região 2800 à 3700.

Fonte: Próprio Autor.

O termo ciclos utilizado no Gráfico 7, item A e B acima e nas análise de Uv-Vis nos fala sobre amostras que passaram por irradiação e tratamento térmico, quanto maior o número de ciclos, significa que mais vezes a amostra passou por ambos os processos de maneira intercalada e consecutiva. É possível notar que as bandas permanecem centradas no mesmo número de onda e sem mudanças significativas mesmo após sofrer irradiação Uv e tratamento térmico, confirmando assim que o material não sofre danos ou degradação após ambos os processos. Porém, observa-se uma pequena variação na absorbância entre uma medida e outra. Isso acontece devido a formação da espécie duplamente reduzida dos heteropoliânions de *Keggin*.^{6,87-90} O motivo desta queda de intensidade ainda é

discutido,⁸⁷⁻⁹¹ mas é provável que esteja ligada ao fato da diminuição da variação do momento de dipolo das ligações W-O-W para o polioxoânion reduzido em relação à mesma espécie oxidada.⁹¹ Isso acontece, pois, o processo não é 100% reversível.

É possível notar uma diferença na banda referente ao O-H nos espectros apresentados no Gráfico 7 (B). Isso poderia ser ocasionado pela oxidação dos álcoois presente nos filmes pelo HPW durante a irradiação, porém não se observa traços dos produtos de oxidação. A Figura 22 mostra dois produtos de oxidação para um álcool primário onde vemos que primeiramente há a formação de um aldeído seguido pela formação de um ácido carboxílico pela segunda oxidação.

Figura 22 – Reação de dupla oxidação de um álcool qualquer levando a produção de aldeído e posteriormente ácido carboxílico.

Fonte: Próprio Autor.

Em ambos os produtos há a presença do grupamento carbonila, esse grupo possui uma banda intensa e característica na região de 1680 cm^{-1} .⁸⁰ Em nossos espectros não há presença de nenhuma banda nesta região, isso nos diz que a mudança ocorrida nas bandas de O-H não se deve a oxidação deste pelo HPW, pois não se observa seus produtos de oxidação na amostra. Sendo assim atribuímos essa pequena mudança no espectro a alguma mudança envolvendo a água presente nos filmes.

5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN)

O Gráfico 8 mostra o espectro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS da amostra AG em comparação com um espectro de uma amostra líquida de (3-glicidiloxipropil) trimetoxissilano (GLYMO). O espectro da amostra AG é composto por duas largas ressonâncias. A primeira, em cerca de 15 ppm, pode ser atribuída a espécies CH_2 e CH_3 , enquanto a segunda, em cerca de 68 ppm, pode ser atribuída aos carbonos (C) ligados a átomos de oxigênios (O). Notavelmente, não se observa qualquer sinal na região correspondente ao anel epóxido do GLYMO, que são observados em 51,2 ppm e 44,2 ppm (C_5 e C_6) no espectro correspondente a amostra de GLYMO pura. Assim, é possível concluir que, juntamente com os demais dados apresentados, o anel epóxido é aberto durante as reações sol-gel. A abertura do anel pode ocorrer por 3 meios sendo que dois deles poderiam ser confirmados através do RMN. Porém, infelizmente a amplitude das linhas observadas, em ~ 65 ppm referente a grupos diols formados através da reação com a água e ~ 80 ppm⁹² atribuído ao óxido de etileno proveniente da reação entre dois grupos epóxidos, não permite uma atribuição de qual processo está ocorrendo nesta amostra.

Gráfico 8 – Espectros de RMN ^{13}C da amostra AG na região de 120 a -20 ppm e do precursor GLYMO.

Fonte: Próprio Autor.

5.1.5 Difração de Raios X

A difração de raios X em ângulo rasante foi empregada para o estudo da cristalinidade da amostra. O método de ângulo rasante permite que filmes suportados sejam analisados com a mínima interferência do substrato no difratograma. O difratograma apresentado no Gráfico 9 mostra as curvas de espalhamento obtidas para uma amostra antes da irradiação e após a sua irradiação com UV.

Gráfico 9 – Difratograma de raios X do filme híbrido de Ormosil-fosfotungstato incorporado com prata antes e após irradiação.

Fonte: Próprio Autor.

Este é característico de uma amostra semi-cristalina que não contém picos estreitos de nenhuma fase cristalina do ácido fosfotungstico, o que denota sua alta dispersão na matriz híbrida de Ormosil. Os halos amorfos sobrepostos apresentados entre 20° e 30° estão relacionados a distâncias inter-atômicas de aproximadamente 0,45 nm e 0,3 nm, respectivamente. Estas distâncias estão provavelmente correlacionadas aos domínios paracristalinos de silicato, ou seja, ligações Si-O-Si que possuem ordem somente a curto e médio alcance.^{93,94} Outra região significativa do difratograma é abaixo de 10°, mais especificamente 6,4°, o que corresponde a

uma de correlação aproximada de 1,4 nm.

Este pico de difração tem sido atribuído a distância entre unidades discretas de poliedros octaméricos de silsesquixanos (Figura 23) em materiais similares de matriz do tipo Ormosil.^{9,94,95}

Outra explicação plausível para o pico em 6,4° é sua relação com a distância interlamelar das lamelas de silicato ligadas em ponte por modificadores orgânicos da matriz. A abertura do anel epóxido do organossilano GLYMO via reação com outra de suas moléculas pode ser a causa dessas pontes as quais são cadeias de oligo (óxido de etileno).⁷ Ambas as hipóteses são possíveis não podendo assim decidir entre ambas com os dados que temos até o momento.

Figura 23 – Estrutura de um poliedro octamérico de silsesquixanos (POSS) formada durante o processo sol-gel (a), correlação de distâncias observadas na difração de raios-x obtida dos filmes (b) e domínios paracristalinos de POSS entra polioxanions de fosfotungstato (c).

Fonte: Ferreira Neto (2015)

Obs.: Os grupos R também podem ser as cadeias de oligo (óxido de etileno), formada durante a abertura do anel epóxido.

Nota-se também que não há diferença entre os difratogramas da amostra antes e após ser irradiada, ou seja, não foi possível observar a formação de nanopartículas de prata metálica através desta análise. As ausências dos picos da prata metálica podem ocorrer por dois principais motivos. O primeiro seria a baixa concentração destas nanopartículas no material, tão baixa que seria inferior ao limite de detecção do aparelho, já a segunda leva em conta a organização do material, se estas nanopartículas forem amorfas elas não devem emitir seus picos estreitos e característicos no difratograma. Sabemos, no entanto, que somente nanopartículas altamente organizadas exibem o fenômeno plasmônico e possuem sua banda SPR, sendo assim sabemos que no caso deste material as nanopartículas não são amorfas pois possuem sua banda SPR bem característica na região de 400 nm no espectro UV. Podemos então, descartar a hipótese de que as nanopartículas sejam amorfas e por isso não exibem picos no difratograma da amostra AG, ficando com a justificativa de que a quantidade e tamanho das nanopartículas incorporadas no material não são suficientes para que ultrapasse o limite de detecção do aparelho.

5.2 Fotocromismo

5.2.1 Formação das Nanopartículas de Prata.

A formação de nanopartículas de prata foi confirmada através de análises de UV-vis, uma vez que as nanopartículas de prata possuem uma absorção características em torno de 400 nm.^{50,96} Os espectros obtido para a amostra AG é demonstrado pelo Gráfico 10, onde temos o espectro da amostra não irradiada e após sua irradiação. Vemos claramente que há uma banda intensa e estreita centrada na região de 400 nm, que como dito antes, pertence as nanopartículas geradas através da redução dos cátions presentes na matriz, e também se observa uma banda larga e bem menos intensa na região de 700 nm, atribuída à espécie *heteropolyblue*.⁹⁷

Gráfico 10 – Espectro de absorção no ultravioleta da amostra AG antes e após irradiação.

Fonte: Próprio Autor.

Estes dois dados são extremamente importantes, não apenas por demonstrar a formação das nanopartículas, mas por fornecer uma ideia de como elas são formadas. O *heteropolyblue* é o responsável por reduzir os cátions prata presentes na matriz através da transferência de elétrons via reação redox, sendo assim um agente redutor eficiente.^{98,99} Isso torna possível a proposta de um mecanismo para a reação de redução.

É importante lembrar que ao ter-se uma concentração finita de cátions prata disponíveis no material há uma máxima concentração de nanopartículas de prata que podem ser fotossintetizadas. O Gráfico 11 (A) mostra espectros de absorbância versos tempo de irradiação para uma amostra AG, como é possível notar, o comportamento tem uma tendência (B) que leva um momento onde a absorbância, ou seja, a concentração de nanopartículas de prata será máxima e fixa, independente da irradiação continuar por mais tempo.

Gráfico 11 – (A) Espectros de absorbância de ultravioleta para uma amostra AG expostas a radiação UV em diversos tempos. (B) Gráfico expressando a diminuição da transmitância de acordo com o tempo de exposição das amostras à radiação UV.

Fonte: Próprio Autor.

Apesar da variação de tempo de irradiação pode-se notar que não há grande variação dos valores de $\lambda_{\max}$ o que nos indica um fato muito importante. Como demonstrado na introdução, o valor de λ está diretamente ligado ao tamanho de raio da nanopartícula, que nesse caso deve ser aproximada como tendo formato circular.⁵⁰ Isto significa que a velocidade de nucleação de novas nanopartículas supera o crescimento das mesmas, pois se houvesse crescimento haveria um deslocamento de $\lambda_{\max}$ para maiores números de onda, o que não é observado. O aumento do número de núcleos é o responsável pelo aumento da absorbância por tempo de irradiação, uma vez que significa a formação de mais nanopartículas de prata metálica o leva a uma maior concentração da mesma. Este fato é importante de ser observado, pois partículas menores tendem a sofrer oxidação mais facilmente o que colabora para o processo de reversibilidade observado neste material.

5.2.2 Reversibilidade do processo de formação da prata.

Assim como observado em outro estudo¹⁰⁰ com amostras similares, nossos filmes exibem um comportamento reversível quando exposto ao aquecimento. Esse comportamento deve ser atribuído a oxidação das nanopartículas de prata

resultando em cátions prata “solvatados”, fato corroborado pelos dados de XANES que serão discutidos posteriormente. Dessa maneira, é possível criar um sistema cíclico onde os filmes finos híbridos são irradiados com UV sendo posteriormente aquecido a uma dada temperatura por um determinado tempo, seguido de irradiação, aquecimento e assim por diante.^{100,101} Devido a essa reversibilidade da redução/oxidação da prata o material assume uma característica única, em que é possível, sem causar danos, reduzir e oxidar as nanopartículas de prata diversas vezes. Isto faz com que o material possa ter diversas aplicações como em dispositivos de gravação ótica de informação ou adesivos de segurança para combater fraudes.¹⁰²

Gráfico 12 – Ciclos de irradiação e aquecimento para teste de reversibilidade do material.

Fonte: Próprio Autor.

O Gráfico 12 nos mostra 8 ciclos obtidos para nossas amostras, sendo os números inteiros valores de absorvância após irradiação e os meio valores a absorvância após aquecimento. Assim é possível observar o comportamento fotocromico destes filmes ao longo de várias exposições a irradiação e aquecimento. É valido notar que o ponto 0.5 equivale a absorvância dos filmes antes de sofrer qualquer processo, seja ele de exposição ao UV ou a aquecimento.

Nota-se também que a amostra responde com quase 100% de eficiência até o terceiro ciclo, obtendo valores semelhantes tanto após a irradiação como após o

aquecimento. Esse comportamento muda a partir do terceiro aquecimento onde um efeito memória pode ser observado, ou seja, há algumas nanopartículas de prata que não sofrem oxidação voltando a seu estado de cátion solvatado, deixando assim uma ligeira coloração amarelada no filme. É interessante observar que tal efeito acontece também a partir da quarta irradiação, porém ao contrário, havendo uma queda da absorbância após a irradiação. A explicação para esse fenômeno ainda está sendo investigada.

5.2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X na Região em torno da Borda de Absorção (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X na região em torno da borda de absorção (XANES) é uma ferramenta muito útil na investigação de metais em um *bulk* ou matriz, independentemente da existência ou não de ordem a longa distância. O que torna esta técnica tão peculiar e interessante é o fato dela ser elemento-seletiva e aplicável a materiais amorfos.¹⁰³ Na maioria dos casos, os espectros de absorção de raios-X podem ser relacionados ao estado de oxidação dos metais analisados, dando informações sobre possíveis arranjos químicos a curto alcance.^{103–106}

O Gráfico 13 apresenta os espectros de XANES na borda K para uma amostra AG em três diferentes situações. Primeiramente (em preto) há o espectro para a amostra sem tratamento, seguido pela amostra após ser irradiada (em vermelho) e amostra após ter sofrido tratamento térmico (em azul).

Essa sequência é a mesma utilizada nos testes de reversibilidade do processo de formação da prata. Com isso, além de demonstrar a formação de prata metálica e investigar seu ambiente químico no filme sem tratamento, é possível tirar maiores informações do porquê esse processo mostra certa reversibilidade. Os espectros podem ser divididos em duas regiões, borda e pós-borda. É nítido que os espectros da amostra sem tratamento e após tratamento térmico são similares,

indicando qualitativamente que em ambos os casos a prata se encontra em mesmo ambiente químico.

Gráfico 13 – Espectro de absorção de raios X para uma amostra sem tratamento, após irradiação e após tratamento térmico.

Fonte: Próprio Autor.

Analizando os espectros vemos um pico bem definido na região da borda 25.525 eV, e uma banda larga e menos intensa na região pós-borda 25.570 eV. Já o espectro pós irradiação apresenta o mesmo pico na região da borda em 25.525 eV, porém menos intenso e pouco mais alargado em comparação com os outros dois espectros, e na região pós-borda vemos duas bandas ao invés de uma sendo a segunda a mais intensa do espectro e a terceira a mais larga, em 25.560 e 25.590 eV, respectivamente. Os espectros da amostra sem tratamento e pós tratamento térmico são qualitativamente equivalentes a $\text{AgNO}_3_{\text{aq.}}$, ou seja, temos cátions Ag^+ hidratado em meio a matriz do material, e o espectro pós irradiação se mostra qualitativamente similar ao obtido para prata metálica, Ag^0 .^{105,107}

Com isso podemos compreender melhor a existência da propriedade de reversibilidade termicamente ativada do material e seu fotocromismo. O fato de não haver a produção de óxido após o aquecimento do material facilita muito a reversibilidade, uma vez que o óxido é uma espécie estável, tornando a síntese de prata metálica a partir delas muito complicada e energeticamente desfavorável. Com

isso podemos confirmar a formação da prata metálica em meio a matriz híbrida. Sendo assim podemos sugerir que o processo ocorra pela reação (Equação 5) expressa a seguir:

5.3 Cinética de reação

Os experimentos de cinética *in situ* obtém dados precisos e em tempo real. Porém, acompanhar uma reação para obter tais dados não é tão trivial quanto parece. Este material possui duas reações importantes, a redução de cátions Ag^+ a nanopartículas de prata metálica e a oxidação destas mesmas nanopartículas com a produção de cátions Ag^+ solvatados. Como se trata de dois processos diferentes com reações diferentes, os mesmos serão discutidos separadamente, mas antes há que se ver alguns elementos para a análise dos dados em ambos os casos.

Originalmente, tais dados foram obtidos em transmitância, pois trata-se de um equipamento ótico que mede: a intensidade do laser incidente (I_0); e após transpassar a amostra (I_t). Entretanto, a transmitância em si, não tem relação com a concentração das espécies medidas e para uma análise cinética devemos ter dados em função da concentração. Isso pode ser facilmente resolvido através do uso da Equação 6, que mostra a conversão de transmitância em absorbância:

$$A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Como sabe-se, a absorbância tem relação direta com a concentração de acordo com a lei de Beer-Lambert, portanto podemos utilizar os valores de absorbância obtidos nos gráficos de cinética resultando assim, em um comportamento similar ao esperado utilizando concentrações. É importante ressaltar

que durante todo o experimento foi acompanhado a saturação do detector usando-se de um osciloscópio, que não esteve acima do limite em nenhuma das medidas.

5.3.1 Formação (redução) das nanopartículas de prata

A formação das nanopartículas assistida pela irradiação ultravioleta é um processo de redução onde o HPW trabalha como catalisador. Apesar de ser um sistema extremamente complexo, podemos estabelecer dois mecanismos para esta reação. No mecanismo 1, apresentado no Quadro 3, temos uma reação onde a radiação ultravioleta causa a promoção de um elétron a um estado mais energético gerando o equivalente ao chamado par elétron-buraco ($e^- + h^+$) na linguagem de Física de Estado Sólido ou um íon molecular no estado excitado, numa linguagem mais química. A irradiação promove elétrons dos orbitais HOMO (predominantemente compostos por orbitais 2p do O^{2-}) para os orbitais LUMO (predominantemente os orbitais 5d do W).¹⁰⁸ Uma vez no estado excitado, o polioxometalato se torna um forte agente redutor, assim, o elétron no LUMO vai ser transferido para os cátions de prata formando átomos de prata que difundem e se aglomeraram formando as nanopartículas de prata. Por sua vez, o buraco resultante pode oxidar a água ou álcoois presentes no filme de xerogel híbrido.

Quadro 3 – Mecanismos propostos de redução das nanopartículas de prata.

Mecanismo 1	$PW_{12}O_{40}^{3-} \xrightarrow{h\nu} (e^- + h^+)$
	$Ag^+ + PW_{12}O_{40}^{3-*}(e^-) \rightarrow PW_{12}O_{40}^{3-} + Ag^0$
	$H_2O + PW_{12}O_{40}^{3-*}(h^+) \rightarrow PW_{12}O_{40}^{4-} + OH \cdot + H^+$
Mecanismo 2	$PW_{12}O_{40}^{3-} \xrightarrow{h\nu} (e^- + h^+)$
	$H_2O + PW_{12}O_{40}^{3-*}(h^+) \rightarrow PW_{12}O_{40}^{4-} + OH \cdot + H^+$
	$Ag^+ + PW_{12}O_{40}^{4-} \rightarrow PW_{12}O_{40}^{3-} + Ag^0$

Fonte: Próprio Autor.

Aqui deve-se lembrar que a ausência de bandas nos números de onda característicos dos aldeídos e ácidos carboxílicos, produtos da oxidação do álcool, nos leva a crer que o HPW excitado não está oxidando os álcoois presentes na matriz, portanto a reação de oxidação deve ocorrer apenas com a água.

Já no mecanismo 2, o ânion fosfotungstato é excitado e reage com um doador de elétrons e prótons no meio, por exemplo a água, sendo reduzido ao ser irradiado com a radiação ultravioleta. Posteriormente, o polioxoânions reduzidos reagem com os cátions prata formando as nanopartículas. Ambos os mecanismos são possíveis e provavelmente ocorrem simultaneamente. Os dados experimentais mostram para todas as temperaturas um comportamento similar, devido a isso, serão analisados somente os dados a 60 C°. Porém todos dos dados estão dispostos nos Apêndices A e B. O espectro da formação das nanopartículas de prata em absorbância pode ser visto no Gráfico 14.

Gráfico 14 –Curva de absorbância vs tempo para a formação das nanopartículas de prata a 60 C°

Fonte: Próprio Autor.

Ao ocorrer a redução dos cátions Ag^+ , observa-se um aumento aparentemente linear da absorbância com o decorrer do tempo de irradiação. Contudo, ao tentar ajustar uma função linear a este comportamento, não foi possível obter um ajuste adequado com uma reta. O fato de haver regiões não lineares exclui

a possibilidade de que este processo seja uma reação de ordem zero, entretanto a falta de comportamento exponencial elimina a hipótese de reação de primeira ordem. Uma cinética de ordem zero possui uma independência da constante de velocidade em relação as concentrações dos produtos de reação, o que não acontece neste caso, já que a prata necessita estar próxima ao HPW para que a reação de redução aconteça. Assim, tem-se ao menos a concentração de HPW influenciando na velocidade da reação.

Ajustes também foram feitos para a equação linear de segunda ordem que também não demonstrou nenhum resultado produtivo. Isso nos leva a crer que o processo cinético é mais complexo, necessitando da formulação de um modelo mais adequado a este caso, o que ainda precisa ser resolvido. Para resolver tal problema poderiam ser realizados novos testes de extinção visando intervalos definidos de tempo onde nota-se que há comportamentos lineares diferentes, como de 0 a 200, 200 a 275 e 275 a 350, e também técnicas como a voltametria cíclica.

5.3.2 Oxidação das nanopartículas de prata

A oxidação das nanopartículas de prata em cátions Ag^+ supostamente ocorre através da reação com o O_2 do ar. Com a presença de água e prótons (H^+) livre dentro do filme, tem-se um ambiente ácido. O fato de o pH do filme ser baixo influencia na reação de corrosão da prata, o que normalmente levaria a formação de óxido de prata, passa a formar os cátions de Ag^+ a partir da dissolução do óxido em meio ácido.¹⁰⁹ Assim, podemos propor um conjunto de equações globais para tal fenômeno de descoloramento, demonstrado no Quadro 4.

Estas reações somadas resultam em um valor de potencial padrão de reação negativo o que leva a uma energia livre de Gibbs positiva, ou seja, um processo não espontâneo. Isso de fato é verdadeiro, uma vez que este processo necessita de energia extra para que aconteça, o aquecimento é uma forma de fornecer energia para que essa reação ocorra.

Quadro 4 – Conjunto de equações globais proposto de oxidação das nanopartículas de prata.

Fonte: Próprio Autor.

O comportamento da absorbância por tempo obtido para esta reação pode ser visto no Gráfico 15 demonstrado abaixo. Nota-se claramente que se trata de um comportamento exponencial, o que geralmente está associado a uma reação de primeira ordem.

Gráfico 15 – Curvas cinéticas correspondentes à oxidação das nanopartículas de prata a 60°C em (A) exponencial, (B) linear. (C) Região linear 1 e (D) 2 e seus correspondentes fittings.

Fonte: Próprio Autor.

Este comportamento é representativo de todos os filmes, as outras curvas correspondentes aos outros filmes estudados estão no Apêndice A. Por ser uma exponencial, um dos tratamentos que pode ser aplicado é a sua linearização. A linearização pode dar informações extras, por isso foram feitos os fitting para ambos os casos.

A equação (7) de pseudo-primeira ordem se ajustou muito bem ao espectro obtendo um k_{obs} de $7.10^{-3} \pm 3,39.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. É necessário notar que a constante de velocidade k_{obs} é dependente da concentração do agente oxidante, a qual não é conhecida. O fato de ser uma pseudo-primeira ordem se aplica pois a concentração de um dos reagentes é muito maior que a do outro, no caso da amostra AG, a água se encontra em uma concentração muito maior que a de nanopartículas de prata que é de 0,7% da massa/massa do filme, podendo assim ser considerado uma constante.

$$y = y_0 \cdot e^{(-k_{obs} \cdot x)} \quad \text{Equação 7}$$

$$k_{obs} = [ox] \cdot k$$

Onde k é a constante de velocidade e $[ox]$ concentração do agente oxidante, neste caso a concentração de água no interior do filme de ormosil.

Ao linearizar as equações observa-se duas regiões bem distintas, a primeira de 0 a 500 e a segunda de 500 a 1200 segundos. Este período pode ser ajustado por duas retas, sendo que a primeira possui um r^2 de 0,997 e a outra de 0,981. Este valor diz o quão perto de uma reta verdadeira o ajuste se encontra. O fato de o valor de r^2 estar próximo o suficiente de um na segunda reta, deve-se a quantidade de ruído nesta parte do espectro. Através destas retas foram obtidos dois novos valores de k_{obs} , o primeiro $7.10^{-3} \pm 1.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e o segundo $1.10^{-3} \pm 9.10^{-6} \text{ s}^{-1}$. O primeiro valor é o mesmo obtido pelo ajuste da curva exponencial e em adicional um valor menor também foi obtido, isso sugere que mais de um processo está acontecendo. Devido a grandeza da constante, pode-se inferir que se tratam de dois processos químicos e não da difusão de algum componente, que para este caso seria próximo a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.¹¹⁰

As reações propostas são uma reação e uma diluição, com isso podemos inferir que a reação de formação de oxido ocorre mais rapidamente sendo seguido por um processo mais lento da dissolução deste no meio ácido, explicando assim ambas as constantes.

Aplicando o mesmo tratamento para os demais gráficos obtém-se uma série de valores de constantes de velocidade que dependem da temperatura. Estas constantes estão dispostas na tabela 4.

Tabela 4 – Constantes de velocidade para reação de oxidação das nanopartículas de prata em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k (s ⁻¹)
60	$7,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,4 \cdot 10^{-5}$
65	$1,0 \cdot 10^{-2} \pm 7,4 \cdot 10^{-5}$
70	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 8,9 \cdot 10^{-5}$
75	$1,7 \cdot 10^{-2} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$
80	$2,4 \cdot 10^{-2} \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Próprio Autor.

A partir destas constantes é possível, utilizando a lei de Arrhenius expressada pela equação 8, calcular a energia de ativação necessária para que esse processo ocorra.

$$E_a = RT \cdot \ln \left(\frac{k}{A} \right) \text{ Equação 8}$$

Onde E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases, T é a temperatura, k a constante de velocidade e A a constante de Arrhenius. Utilizando as temperaturas de 60 e 80 °C e suas constantes de velocidades correspondentes obtemos uma energia de ativação igual a $51 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6 CONCLUSÃO

Filmes finos de Ormosil-fosfotungstato incorporados com cátions Ag^+ foram sintetizados com sucesso e caracterizados utilizando diversas técnicas como UV-vis, FTIR, XANES, entre outras. O Raman, FTIR e DRX demonstraram que a matriz de sílica formada apresenta grupos funcionais orgânicos provenientes das reações de hidrólise e condensação via sol-gel dos precursores TEOS e GLYMO, além dos heteropolioxometalatos íntegros e cátions Ag^+ . O material apresenta comportamento fotocromico parcialmente reversível segundo os testes de ciclos de irradiação UV seguido de tratamento térmico à 80°C durante 30 minutos. O fenômeno fotocromico ocorre devido a presença do fofosfotungstato, o qual em sua forma excitada e reduzida (*heteropolyblue*) funciona como catalisador reduzindo os cátions Ag^+ em nanopartículas de prata metálica. Os experimentos de XANES, possibilitaram identificar o ambiente químico em torno dos cátions Ag^+ antes da irradiação, os quais se encontram solvatados pela água presente na matriz de sílica. Após a irradiação há a formação de nanopartículas de prata metálica as quais são oxidadas (cátions Ag^+ solvatados) quando submetidas ao aquecimento. A técnica de XANES demonstrou também que não há a formação de óxido de prata após o aquecimento do material devido a acidez do meio, favorecendo a dissociação do óxido levando a formação de cátions Ag^+ solvatados, colaborando assim para que o processo seja reversível. Através dos espectros de UV-vis, nota-se uma maior taxa de nucleação do que de crescimento das nanopartículas, o que também contribui para a reversibilidade do filme fino. A cinética de redução das nanopartículas mostrou-se não trivial. Não foi possível ajustar nenhuma das ordens mais simples (0, 1 e 2) de reação a este processo, o qual necessita de um planejamento cinético e mais experimentos a fim de descobrir seu real comportamento. O cinética de oxidação das nanopartículas foi ajustada a uma reação de pseudo-primeira ordem, o que complementa o mecanismo proposto para este processo. O valor da constante de velocidade k foi obtido em varias temperaturas possibilitando o cálculo da energia de ativação da reação através da lei de Arrhenius, $51\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

1. Global Industry Analysts Inc. Sol-Gel Products [Internet]. Market Research Report. 2015 [cited 2017 Apr 1]. Available from: <https://www.giiresearch.com/report/go289117-sol-gel-products.html>
2. Parhizkar M, Zhao Y, Xu Z, Gestos A, Xie Z, Liu Z, et al. Influence of non-hydrolyzable groups in silane precursor on pore dimension and photochromic properties of sol-gel silica embedded with a spirooxazine dye. *Fibers Polym* [Internet]. 2015 Nov 2;16(11):2318–24. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-015-5275-0>
3. Ye L, Zhang X, Zhang Y, Li Y, Zheng W, Jiang B. Three-layer tri-wavelength broadband antireflective coatings built from refractive indices controlled silica thin films. *J Sol-Gel Sci Technol* [Internet]. 2016 Oct 20;80(1):1–9. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-016-4051-y>
4. Ferreira Neto EP, Simões MB, Noveletto JC, Yabarrena JM, Ullah S, Rodrigues Filho UP. The Effect of Ormosil Matrix Composition and Alkaline Earth Metal Doping on the Photochromic Response of Ormosil-Phosphotungstate Films. *J Braz Chem Soc* [Internet]. 2015 [cited 2016 Aug 8];26(12):2598–606. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532015001202598&lng=en&nrm=iso&tlng=en
5. Leme PC. Filmes de nanopartículas de dióxido de titânio com undecatungstato de manganês (melamina) e sua reatividade frente à atrazina. Universidade de São Paulo; 2010.
6. Ferreira-Neto EP. Filmes híbridos fotocromáticos de Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} . Universidade de São Paulo; 2013.
7. Carvalho FLS de. Efeito da matriz no comportamento fotocromático de ormosils de fosfotungstato. Universidade de São Paulo; 2008.
8. de Oliveira M, Rodrigues-Filho UP, Schneider J. Thermal Transformations and Proton Species in 12-Phosphotungstic Acid Hexahydrate Studied by 1H and ^{31}P Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. *J Phys Chem C* [Internet]. 2014 Jun 5;118(22):11573–83. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp501887x>
9. Ferreira-Neto EP, Ullah S, de Carvalho FLS, de Souza AL, de Oliveira M, Schneider JF, et al. Preparation, characterization and photochromic behavior of phosphotungstic acid-ormosil nanocomposites. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2015 Mar;153:410–21. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025405841500036X>
10. Ferreira-Neto EP, Ullah S, Ysnaga OAE, Rodrigues-Filho UP. Zn^{2+} doped ormosil–phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. *J Sol-Gel Sci Technol* [Internet]. 2014 Nov 3;72(2):290–300. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-014-3404-7>
11. Ferreira-Neto EP, de Carvalho FLS, Ullah S, Zoldan VC, Pasa AA, de Souza AL, et al. Surface structure and reactivity study of phosphotungstic acid-nitrogenated ormosils. *J Sol-Gel Sci Technol* [Internet]. 2013 Jun 22;66(3):363–71. Available from:

<http://link.springer.com/10.1007/s10971-013-3018-5>

12. Sanchez C, Julián B, Belleville P, Popall M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J Mater Chem* [Internet]. 2005;15(35–36):3559. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b509097k>
13. Ouellet-Plamondon C, Aranda P, Favier A, Habert G, van Damme H, Ruiz-Hitzky E. The Maya blue nanostructured material concept applied to colouring geopolymers. *RSC Adv* [Internet]. 2015;5(120):98834–41. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA14076E>
14. Dejoie C, Martinetto P, Tamura N, Kunz M, Porcher F, Bordat P, et al. Crystal Structure of an Indigo@Silicalite Hybrid Related to the Ancient Maya Blue Pigment. *J Phys Chem C* [Internet]. 2014 Dec 4;118(48):28032–42. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp509969z>
15. Kickelbick G. Introduction to Hybrid Materials. In: Kickelbick G, editor. *Hybrid Materials Synthesis, Characterization, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH; 2007. p. 1–48.
16. Gómez-Romero P, Sanchez C. Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction. In: Gómez-Romero P, Sanchez C, editors. *Functional Hybrid Materials*. Weinheim: WILEY-VCH; 2004. p. 1–14.
17. Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. XIV. Academic press I, editor. Boston: Academic Press; 1990. 912 p.
18. Innocenzi P, Lebeau B. Organic–inorganic hybrid materials for non-linear optics. *J Mater Chem* [Internet]. 2005;15(35–36):3821. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b506028a>
19. Hiratsuka RS, Santilli CV, Pulcinelli SH. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Quim Nova* [Internet]. 1995;18(2):171–80. Available from: http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4794
20. Rahaman MN. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 2003. 875 p.
21. Pierre AC. Introduction to Sol-Gel Processing [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1998. (The Kluwer International Series in Sol-Gel Processing: Technology and Applications; vol. 1). Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-5659-6>
22. Avnir D. Organic Chemistry within Ceramic Matrixes: Doped Sol-Gel Materials. *Acc Chem Res* [Internet]. 1995 Aug;28(8):328–34. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00056a002>
23. Pagliaro M. *Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications* [Internet]. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2009. 208 p. Available from: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847557162>
24. Pardo R, Zayat M, Levy D. Photochromic organic–inorganic hybrid materials. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2011;40(2):672. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21229130>
25. Mackenzie JD. Structures and properties of Ormosils. *J Sol-Gel Sci Technol* [Internet]. 1994;2(1–3):81–6. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF00486217>
26. Morais EA de. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e

- filmes finos. [Internet]. Universidade de São Paulo; 2002. Available from: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25102005-103032/pt-br.php>
27. Pratap B, Bhatt V, Chaudhary V. A Review on Thermal Spray Coating. *Int J Sci Eng Res* [Internet]. 2015;6(5):53–61. Available from: <http://www.ijser.org/researchpaper%5CA-Review-on-Thermal-Spray-Coating.pdf>
 28. Moridi A, Guagliano M, Dao M. Cold spray coating : review of material systems and future perspectives. 2014;36(6):369–95.
 29. Niederberger M, Pinna N. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In: *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application* [Internet]. London: Springer-Verlag; 2009. p. 7–19. Available from: <http://www.springer.com/br/book/9781848826700>
 30. Jeffrey Brinker C, Hurd AJ. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *J Phys III* [Internet]. 1994 Jul;4(7):1231–42. Available from: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jp3:1994198>
 31. Scriven LE. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proc* [Internet]. 1988 Jan 25;121:717. Available from: http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400485180
 32. Raut HK, Ganesh VA, Nair AS, Ramakrishna S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2011;4(10):3779. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01297e>
 33. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”) [Internet]. 2nd ed. Wilkinson ADM and A, editor. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1997. Available from: <http://goldbook.iupac.org/index.html>
 34. Neumann MG, Quina FH. A fotoquímica no Brasil. *Quim Nova* [Internet]. 2002 May;25:32–8. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000800007&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
 35. Bouas-Laurent H, Dürr H. Organic photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* [Internet]. 2001 Jan 1;73(4):639–65. Available from: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2001.73.issue-4/pac200173040639/pac200173040639.xml>
 36. Sodalite Mineral Data. General Sodalite Information [Internet]. The Mineralogy Database. 2017 [cited 2017 Mar 31]. Available from: <http://webmineral.com/data/Sodalite.shtml#WIQOPxsrLDc>
 37. Mindata.org. Hackmanite [Internet]. Hudson Institute of Mineralogy. 2017 [cited 2017 Apr 1]. Available from: <https://www.mindat.org/min-1789.html>
 38. Arem J. Sodalite Value, Price, and Jewelry Information [Internet]. International Gem Society. 2017 [cited 2017 Mar 31]. Available from: <https://www.gemsociety.org/article/sodalite-jewelry-and-gemstone-information/>
 39. Armstrong JA, Weller MT. Structural observation of photochromism. *Chem Commun* [Internet]. 2006;4(10):1094–6. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b517715d>

40. Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chem Soc Rev* [Internet]. 1989;18(0):1. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/CS9891800001>
41. Giorgi Filho RC. Estudo da fotossensibilidade de materiais híbridos de sílica dopados com heteropoliânions de tungstênio. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; 2014.
42. HE T, YAO J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2006 Aug;51(6):810–79. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642505000708>
43. Colton RJ, Guzman AM, Rabalais JW. Photochromism and electrochromism in amorphous transition metal oxide films. *Acc Chem Res* [Internet]. 1978 Apr;11(4):170–6. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar50124a008>
44. Poblet JM, López X, Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2003;32(5):297–308. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B109928K>
45. Pope MT, Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew Chemie Int Ed English* [Internet]. 1991 Jan;30(1):34–48. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.199100341>
46. Yamase T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem Rev* [Internet]. 1998 Feb;98(1):307–26. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr9604043>
47. Bamoharram FF, Ahmadpour A, Heravi MM, Ayati A, Rashidi H, Tanhaei B. Recent Advances in Application of Polyoxometalates for the Synthesis of Nanoparticles. *Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem* [Internet]. 2012 Feb;42(2):209–30. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15533174.2011.609849>
48. Freestone I, Meeks N, Sax M, Higgitt C. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull* [Internet]. 2007 Dec;40(4):270–7. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF03215599>
49. The British Museum. Collection online: The lycurgus cup [Internet]. 2017 [cited 2017 Apr 1]. Available from: http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1
50. Rycenga M, Copley CM, Zeng J, Li W, Moran CH, Zhang Q, et al. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem Rev* [Internet]. 2011 Jun 8;111(6):3669–712. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr100275d>
51. Drude P. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. *Ann Phys* [Internet]. 1900;308(11):369–402. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19003081102>
52. Drude P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann Phys* [Internet]. 1900;306(3):566–613. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19003060312>
53. Perez A, Mélinon P, Lermé J, Brevet P-F. Agrégats et Colloïdes. In: *Les nanosciences*:

Nanotechnologies et nanophysique. Paris: Belin; 2004. p. 210–23.

54. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann Phys* [Internet]. 1908;330(3):377–445. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19083300302>
55. Horvath H. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* [Internet]. 2009 Jul;110(11):787–99. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022407309000715>
56. Ganeev RA, Baba M, Ryasnyansky AI, Suzuki M, Kuroda H. Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids. *Opt Commun* [Internet]. 2004 Oct;240(4–6):437–48. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030401804006625>
57. Lin H, Shao Q, Hu F, Wang H, Shao M. A direct detection of amino acids with surface-enhanced Raman scattering: Cu nanoparticle-coated copper vanadate nanoribbons from mechanochemistry. *Thin Solid Films* [Internet]. 2014 May;558:385–90. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.057>
58. Giallongo G, Rizzi GA, Weber V, Ennas G, Signorini R, Granozzi G. Green synthesis and electrophoretic deposition of Ag nanoparticles on SiO₂/Si(100). *Nanotechnology* [Internet]. 2013 Aug 30;24(34):345501. Available from: <http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=34/a=345501?key=crossref.e9217768e6ad75344dd6b1b323ec452b>
59. Malheiro AR, Varanda LC, Perez J, Villullas HM. The Aerosol OT + n -Butanol + n -Heptane + Water System: Phase Behavior, Structure Characterization, and Application to Pt 70 Fe 30 Nanoparticle Synthesis. *Langmuir* [Internet]. 2007 Oct;23(22):11015–20. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la702146q>
60. Boita J, Nicolao L, Alves MCM, Morais J. Observing Pt nanoparticle formation at the atomic level during polyol synthesis. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2014 Jul 10;16(33):17640. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP01925C>
61. Sun K, Marceau E, Che M. Evolution of nickel speciation during preparation of Ni–SiO₂ catalysts: effect of the number of chelating ligands in [Ni(en)_x(H₂O)_{6–2x}]²⁺ precursor complexes. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2006;8(14):1731. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b513319j>
62. Pearson A, Jani H, Kalantar-zadeh K, Bhargava SK, Bansal V. Gold Nanoparticle-Decorated Keggin Ions/TiO₂ Photococatalyst for Improved Solar Light Photocatalysis. *Langmuir* [Internet]. 2011 Jun 7;27(11):6661–7. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la2007765>
63. Mandal S, Rautaray D, Sastry M. Ag⁺–Keggin ion colloidal particles as novel templates for the growth of silver nanoparticle assemblies. *J Mater Chem* [Internet]. 2003;13(12):3002–5. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b307000j>
64. Atkins PW, Paula J de. Equilíbrio Químico. In: GEN, editor. *Físico Química*. 8th ed. São Paulo: LTC; 2008. p. 180–215.
65. Troupis A, Triantis TM, Gkika E, Hiskia A, Papaconstantinou E. Photocatalytic reductive–

oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2009 Feb;86(1–2):98–107. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337308002919>

66. Donley C, Dunphy D, Paine D, Carter C, Nebesny K, Lee P, et al. Characterization of Indium–Tin Oxide Interfaces Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Redox Processes of a Chemisorbed Probe Molecule: Effect of Surface Pretreatment Conditions. *Langmuir* [Internet]. 2002 Jan;18(2):450–7. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la011101t>
67. Ysnaga OAE. Métodos de análise de materiais híbridos: um estudo comparativo entre fluorescência de raios-x com detecção dispersiva em energia usando fonte tradicional e luz síncroton [Internet]. Universidade de São Paulo; 2015. Available from: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-17082015-135244/pt-br.php>
68. Esquivias L, editor. Advanced Materials from Gels, Proceedings of the Sixth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. *J Non Cryst Solids*. 1992;147–148:1–841.
69. Liang W, Huang C, Ma L. Controllable synthesis of polyoxometalates nanocubes and their specific interactions with prion proteins. *Sci China Ser B Chem* [Internet]. 2009 Dec 16;52(12):2156–60. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s11426-009-0151-7>
70. Rocchiccioli-Deltcheff C, Fournier M, Franck R, Thouvenot R. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure. *Inorg Chem* [Internet]. 1983 Jan;22(2):207–16. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00144a006>
71. Child WC, Begun GM, Smith DH. Raman spectroscopy of oxyanions in molten salts. Part 2.—Correlation of the symmetric stretching frequency with polarizing power and polarizability of the cation. *J Chem Soc, Faraday Trans 2* [Internet]. 1981;77(12):2237–47. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=F29817702237>
72. Grégoire B, Ruby C, Carteret C. Structural Cohesion of M II -M III Layered Double Hydroxides Crystals: Electrostatic Forces and Cationic Polarizing Power. *Cryst Growth Des* [Internet]. 2012 Sep 5;12(9):4324–33. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg3006053>
73. Windisch CF, Cox JL, Greenwell EN. A Raman spectroscopic study of the interaction of cesium ions with oxyanions in carbonate melts. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* [Internet]. 1997 Oct;53(12):1981–93. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142597001170>
74. Riegel B, Kiefer W, Hofacker S, Schottner G. FT-Raman Spectroscopic Investigations on the Organic Crosslinking in Hybrid Polymers. Part I: Model Reactions of Simple Epoxides. *Appl Spectrosc* [Internet]. 2000 Sep 1;54(9):1384–90. Available from: <http://asp.sagepub.com/lookup/doi/10.1366/0003702001951075>
75. Riegel B, Kiefer W, Hofacker S, Schottner G. FT-Raman Spectroscopic Investigations on the Organic Crosslinking in Hybrid Polymers Part II: Reactions of Epoxy Silanes. *J Sol-Gel Sci Technol* [Internet]. 2002;24(2):139–45. Available from: <http://link.springer.com/10.1023/A:1015299926438>
76. Silverstein RM, Webster FX. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons; 2005. 512 p.

77. Colthup NB, Daly LH, Stephen E. Wiberley. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy [Internet]. 3rd ed. San Diego: Academic Press; 1990. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080917405500016>
78. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies: tables and charts. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2004. 366 p.
79. Roeges NPG. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures. New York: John Wiley and Sons; 1994. 356 p.
80. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds [Internet]. 6th ed. Wiley-Interscience, editor. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2008. 419 p. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470405840>
81. Bridgeman AJ. Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions. Chem Phys [Internet]. 2003 Feb;287(1–2):55–69. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301010402009783>
82. Clavería-Cádiz F, Arratia-Pérez R, MacLeod-Carey D. Density functional study on Keggin heteropolyanions containing fifth period main group heteroatoms. Polyhedron [Internet]. 2016 Oct;117:478–86. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277538716302698>
83. Almeida RM, Guiton TA, Pantano CG. Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. J Non Cryst Solids [Internet]. 1990 May;121(1–3):193–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002230939090130E>
84. Matos MC, Ilharco LM, Almeida RM. The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy. J Non Cryst Solids [Internet]. 1992 Jan [cited 2017 Mar 31];147–148:232–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309305806222>
85. Rao CNR. Oxygenated organic compounds. In: Chemical applications of infrared spectroscopy. New York: Academic Press; 1963. p. 175–90.
86. Śmiechowski M, Stangret J. ATR FT-IR H₂O spectra of acidic aqueous solutions. Insights about proton hydration. J Mol Struct [Internet]. 2008 Apr;878(1–3):104–15. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286007005194>
87. Mandal KC, Ozanam F, Chazalviel J-N. In-situ infrared investigations of the electrochemistry of heteropolyacids at n-Ge electrodes. J Electroanal Chem [Internet]. 1992 Sep;336(1–2):153–70. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002207289280269A>
88. Teague CM, Li X, Biggin ME, Lee L, Kim J, Gewirth AA. Vibrational Spectroscopy of a Keggin Polyoxometalate on Metal Electrode Surfaces. J Phys Chem B [Internet]. 2004 Feb;108(6):1974–85. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp036533m>
89. Eguchi K, Toyozawa Y, Yamazoe N, Seiyama T. An infrared study on the reduction processes of dodecamolybdophosphates. J Catal [Internet]. 1983 Sep;83(1):32–41. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951783900271>
90. Fournier M, Rocchiccioli-Deltcheff C, Kazansky LP. Infrared spectroscopic evidence of bipolaron delocalization in reduced heterododecamolybdates. Chem Phys Lett [Internet]. 1994 Jun;223(4):297–300. Available from:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009261494004544>

91. Neier R, Trojanowski C, Mattes R. Reduced polyoxomolybdates with the Keggin and Dawson structures: preparation and crystal structures of two-electron reduced $[K(18\text{-crown-6})]_2[N(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 8\text{MeCN}$: 18-crown-6 and four-electron reduced $[NBu_4]_5[H_3S_2Mo_{18}O_{62}]\cdot 4M$. *J Chem Soc, Dalt Trans* [Internet]. 1995;(15):2521–8. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=DT9950002521>
92. Templin M, Wiesner U, Spiess HW. Multinuclear solid-state-NMR studies of hybrid organic-inorganic materials. *Adv Mater* [Internet]. 1997;9(10):814–7. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19970091011>
93. Kamiya K, Dohkai T, Wada M, Hashimoto T, Matsuoka J, Nasu H. X-ray diffraction of silica gels made by sol–gel method under different conditions. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 1998 Oct;240(1–3):202–11. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309398007017>
94. Rios X, Moriones P, Echeverría JC, Luquin A, Laguna M, Garrido JJ. Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesised in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2013 Aug;141(1):166–74. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.042>
95. Šurca Vuk A, Fir M, Ješe R, Vilčnik A, Orel B. Structural studies of sol–gel urea/polydimethylsiloxane barrier coatings and improvement of their corrosion inhibition by addition of various alkoxysilanes. *Prog Org Coatings* [Internet]. 2008 Jul;63(1):123–32. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944008001100>
96. Agnihotri S, Mukherji S, Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv* [Internet]. 2014;4(8):3974–83. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3RA44507K>
97. He T, Yao J. Photochromic materials based on tungsten oxide. *J Mater Chem* [Internet]. 2007;17(43):4547. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b709380b>
98. Ying JY, Zhang J, Ting BP. Methods and Compositions Comprising Polyoxometalates. United States of America; US 2011/0146449 A1, 2011. p. 14.
99. Shanmugam S, Viswanathan B, Varadarajan TK. Photochemically reduced polyoxometalate assisted generation of silver and gold nanoparticles in composite films: a single step route. *Nanoscale Res Lett* [Internet]. 2007 Mar 20;2(3):175–83. Available from: <http://www.nanoscalereslett.com/content/2/3/175>
100. Kawamura G, Sato S, Kogure T, Daiko Y, Muto H, Sakai M, et al. Photoinduced reduction and heat-induced oxidation of silver in transparent $\text{RSiO}_3/2$ and $\text{RSiO}_3/2\text{--TiO}_2$ films. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2010;12(25):6859. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20461248>
101. Ohko Y, Tatsuma T, Fujii T, Naoi K, Niwa C, Kubota Y, et al. Multicolour photochromism of TiO_2 films loaded with silver nanoparticles. *Nat Mater* [Internet]. 2003 Jan 15;2(1):29–31. Available from: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat796>
102. Klajn R, Wesson PJ, Bishop KJM, Grzybowski BA. Writing Self-Erasing Images using

- Metastable Nanoparticle "Inks." *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2009 Sep 7;48(38):7035–9. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200901119>
103. Henderson GS, de Groot FMF, Moulton BJA. X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy. *Rev Mineral Geochemistry* [Internet]. 2014 Jan 1;78(1):75–138. Available from: <http://rimg.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/rmg.2014.78.3>
 104. Parsons JG, Aldrich M V, Gardea-Torresdey JL. ENVIRONMENTAL AND BIOLOGICAL APPLICATIONS OF EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE (EXAFS) AND X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE (XANES) SPECTROSCOPIES. *Appl Spectrosc Rev* [Internet]. 2002 Jul 24;37(2):187–222. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/ASR-120006044>
 105. Itani H, Keil P, Lützenkirchen-Hecht D, Haake U, Bongard H, Dreier A, et al. XANES studies of the formation of Ag-nanoparticles in LbL deposited polyelectrolyte thin films. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2010 Dec;205(7):2113–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.104>
 106. Behrens P, Aßmann S, Bilow U, Linke C, Jansen M. Electronic Structure of Silver Oxides Investigated by AgL XANES Spectroscopy. *Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie* [Internet]. 1999 Jan;625(1):111–6. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-3749%28199901%29625%3A1%3C111%3A%3AAID-ZAAC111%3E3.0.CO%3B2-7>
 107. Nishimura S, Mott D, Takagaki A, Maenosono S, Ebitani K. Role of base in the formation of silver nanoparticles synthesized using sodium acrylate as a dual reducing and encapsulating agent. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2011;13(20):9335. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0cp02985h>
 108. López X, Maestre JM, Bo C, Poblet J-M. Electronic Properties of Polyoxometalates: A DFT Study of α / β -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ - Relative Stability (M = W, Mo and X a Main Group Element). *J Am Chem Soc* [Internet]. 2001 Oct;123(39):9571–6. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja010768z>
 109. Delahay P, Pourbaix M, Rysselberghe P Van. Potential-pH Diagram of Silver Construction of the Diagram—Its Applications to the Study of the Properties of the Metal, its Compounds, and its Corrosion. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1951;98(2):65. Available from: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2778107>
 110. Joly C, Goizet S, Schrotter JC, Sanchez J, Escoubes M. Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties. *J Memb Sci* [Internet]. 1997 Jul;130(1–2):63–74. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738897000082>

APÊNDICE A

Curvas de absorbância x tempo (redução e oxidação) obtido para a amostra AG em 5 temperaturas.

Gráfico I – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 60 C°

Gráfico II – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 65 C°

Gráfico III – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 70 C°

Gráfico IV – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 75 C°

Gráfico V – Formação (redução) (A) e oxidação (B) de NPAg a 80 C°