Flávio Luiz Silva de Carvalho

Efeito da Matriz no Comportamento Fotocrômico de Ormosils de Fosfotungstato

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2008

Trabalho dedicado aos meus dois Pais: Francisco Luiz de Carvalho e Francisco das Chagas Evangelista à minha querida Mãe Carmelita Pereira de Carvalho e a toda minha família que com compreensão, sempre entenderam a minha ausência física e me incentivaram nesta jornada com muito amor.

Dedico

A Deus pelas infinitas graças recebidas durante toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pela amizade, confiança e orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto pelo carinho com que me recebeu.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP e ao Grupo de Química Inorgânica e Analítica pelo apoio oferecido.

Ao Prof. Dr. José Fabián Schneider do Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP pela realização dos experimentos de RMN no estado sólido.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio e ao Prof. Dr. Lino Misoguti do Instituto de Física de São Carlos – IFSC / USP pelos auxílios e discussões nos experimentos de fotocromismo.

Ao Prof. Dr. Pedro A. P. Nascente do Departamento de Engenharia de materiais – DEMa/UFSCar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Ednelson pelos serviços realizados na Oficina Mecânica.

Ao Edson pelos serviços realizados na Oficina de Vidro.

Aos técnicos: Márcio, Bento e Mauro pelas análises na Central de Análises Químicas Instrumentais - CAQI.

Aos meus amigos do laboratório: Adriano (Morte), Paulo (Paulô), Liliane (Palhacinha do Lab.), Juliana (Jú pinga), Lidiane (Malinha do Lab.), Rafael, Fernando (ET), Cesar (Buda), Donivaldo (Doni), Renata, e Sarah.

Aos meus amigos do grupo de Inorgânica e Analítica: Wendel, Alexandre (Itapira), Carlos (Cajuru), Eduardo (Duzão), Fernanda, (Barbie), Felipão.

Aos meus amigos-irmãos os quais convivi desde a graduação na UESPI e aqui em São Carlos na república Valdolândia, Zé Luiz, Valdemiro (Magão), Jairo (Tipão).

As minhas amigas da república das Gansas, Sabrina (mãezinha do Luigi), Evania (amigona), Sulamitha, Janete, Andreia, Tuani e Olivia (Bahiana).

Ao pessoal da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação e da Vigilância que sempre foram cordiais e dispostos a ajudar.

Aos amigos dos outros laboratórios do IQSC: Lenilson (Phob's), Hércules (Kiko), dentre outros mais.

Aos parentes e familiares que sempre ficaram na torcida.

A todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho.

A Deus pela oportunidade e por não me abandonar naqueles momentos: sofrido, chorado e sorrido...mais que foram necessários para a consolidação deste trabalho.

RESUMO

Esta dissertação versa sobre o estudo de filmes híbridos orgânicos-inorgânicos do tipo ormosil com heteropoliânions do tipo Keggin. O heteropoliânion usado nesse trabalho foi: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ enquanto o ormosil foi obtido a partir do processo sol-gel usando tetraetilortossilicato (TEOS) como agente formador da rede 3D de silicatos e organossilanos contendo grupos oxirana e grupos básicos de Lewis nitrogenados. Realizaram-se testes do uso de Poli (dimetilsiloxano), bis (3-aminopropil) terminados (PDMSa) como agentes modificadores nos filmes. Foram obtidos filmes autossuportados e suportados em lâminas de vidro aluminossilicato. O PDMSa e o silano contendo o grupo oxirana levaram a uma queda na rugosidade média quadrática dos filmes como demonstrado nas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Medidas de ângulos de contato estático da água sobre os filmes e de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X mostraram que há segregação do PDMSa ou do silano contendo o grupo oxirana na superfície dos filmes, entretanto os filmes com maior ângulo de contato são aqueles contendo PDMSa. Medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em Ângulo Mágico no Estado Sólido (RMN) mostraram que ormosis contendo silanos com grupo amino levam a parcial decomposição dos heteropoliânions, enquanto ormosis contendo silanos com o grupo nitrila resultam em menor taxa de decomposição. Nos ormosis contendo igual proporção em número de moles destes dois silanos observou-se que estes dois grupos devem estar muito próximos e interagindo entre si via ligação de hidrogênio o que resultou numa queda ainda maior da taxa de decomposição. Os ormosis com silanos dotados de grupos oxirana e nitrila apresentaram maior sensibilidade a radiação UV, ou seja, a maior variação de absorbância e menor tempo de retorno à cor original. Estes filmes mostraram reprodutibilidade e não perderam sua atividade fotocromica após serem submetidos a 10 ciclos sucessivos de irradiação com UV.

Os filmes mostraram resposta linear da função de refletância com a dose de radiação UVB na faixa de 0,80 até 69 MED. Desta forma nós demonstramos a possibilidade de se obter filmes fotocrômicos reprodutíveis e estáveis e como controlar sua sensibilidade usando o processo sol-gel.

ABSTRACT

This thesis aim to study the organic-inorganic hybrid films of the organosilanes with heteropolyanions of the Keggin type. The heteropolyanion used in this study was $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ while the ormosil was obtained by the sol-gel process using tetraethylortossilicate (TEOS) to build the 3D silicate network and organosilanes bearing the oxirane and Basic Lewis nitrogenated groups. Poly (dimethylsiloxane), terminated with (3-aminopropyl) groups, (PDMS_a) was essayed as modifiers agents in the film. The films were supported on aluminosilicate glass substrates and self-suported ones. PDMS_a or oxirane bearing silanes addition results on smoother filmes reporting lower mean square root roughness based on electron micrographies obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM). Water static contact angle measurements and X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) pointed out the surface segregation of the PDMS_a and oxirane bearing silane, however higher contact angles were observed for the PDMS_a based films. InfraRed Absorption Spectroscopy (IR) and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (MAS NMR) results demonstrate that in ormosis with silanes bearing amino groups there was phosphotungstic acid decomposition while in ormosis with nitrile groups such decomposition is much less pronounced. For mixed ormosis with even proportion of amino and nitrile bearing silanes those functional groups are close enough to interact through hydrogen bonding resulting on even lower decomposition of the Phosphotungstate oxocluster. Those films with nitrile functional groups showed higher photochromic activity and faster bleaching time. The films showed high reproducibility and did not loose their photochromic activity after ten cycles of UV irradiation. The films bearing nitrile functionality showed linear response of the reflectance function as a function of the irradiation dose between 0,80 and 69 MED. Therefore, it was demonstrated the possibility to use sol-gel process to obtain photochromic ormosis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Transição sol-gel: (a) formação do gel particulado e (b) formação do gel polimérico[ALFAYA 2002].	3
Figura 2	Equações esquemáticas da hidrólise e condensação no processo sol-gel.	4
Figura 3	Mecanismo proposto para as reações de catálise ácida e básica.	5
Figura 4	Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos.	9
Figura 5	Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero.	10
Figura 6	Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos.	10
Figura 7	Material híbrido com ligações covalentes entre as fases.	11
Figura 8	Material híbrido formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio.	12
Figura 9	Representação esquemática da interação entre sílica organofuncionalizada e cátions metálicos em solução.	13
Figura 10	Estrutura do polioxometalato do Keggin. Adaptado da referência do Jeannin 1998.	17
Figura 11	Estrutura do complexo de transferência de carga (i) formado. Adaptado da referência do Yamasa.	18

Figura 12	Espectro vibracional de absorção na região do IV das amostras de xerogel (1 e 2) sem e com tensoativo respectivamente, cuja formulação situa-se na Tabela 2.	35
Figura 13	Foto das amostras de ormosil com e sem PDMSa com respectivos ângulos de contato estático, mostrando a diferença de polaridade entre a gota água e a amostra.	37
Figura 14	Imagem obtida por MEV e perfil médio da altura (Z) dentro da região delimitada pelo retângulo mostrado na imagem da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW <i>sem tensoativo</i> .	38
Figura 15	Imagem obtida por MEV e perfil médio da altura (Z) dentro da região delimitada pelo retângulo mostrado na imagem da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW <i>com tensoativo</i> .	39
Figura 16	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de ormosil APTS/TEOS/HPW com e sem tensoativo PDMSa, 16a e 16b respectivamente, com aumento de 5000x.	40
Figura 17	Foto da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW/PDMSa opaco produzido pelo método de gotejamento.	41
Figura 18	Variação da intensidade da radiação em 635 nm originada num laser de estado sólido ($P = 5\text{mW}$) pela amostra na forma de um filme sobre vidro em função do tempo de irradiação da amostra com a lâmpada de Hg ($P = 80\text{W}$). Cada ponto no gráfico é uma média de 100 leituras feitas com intervalo de 10 ms.	42
Figura 19	Imagem de MEV das amostras 18 e 36 produzidas pelo método de imersão (<i>Dip Coating</i>), seus respectivos valores de rugosidade média quadrática $Sq=26,5$ para amostra 18 e $Sq=31,1$ para amostra 36, e seus perfis da distribuição de poros e grãos.	45
Figura 20	Foto da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW/GLYMO produzido pelo método de gotejamento e pelo método <i>Dip Coating</i> .	46

Figura 21	Imagem obtida por MEV e perfis da seção transversal (fratura) dos ormosis de APTS/TEOS/HPW/GLYMO (18) e ormosil de BUTs/TEOS/HPW/GLYMO (36) em que os filmes foram produzidos por imersão (<i>Dip Coating</i>).	49
Figura 22	Espectro long scan de XPS em dois pontos diferentes da superfície da amostra do filme APTS/GLYMO/TEOS 18 obtido por gotejamento, ângulo de coleta dos fotoelétrons de 90^0 com a superfície.	51
Figura 23	Espectro de alta resolução de XPS na região dos fotoelétrons provenientes do orbital 1s do nitrogênio. A amostra foi depositada por gotejamento sobre vidro a partir de sol de APTS/TEOS/GLYMO (18).	52
Figura 24	Espectro de alta resolução de XPS na região dos fotoelétrons do provenientes do orbital 4f do W. A amostra foi depositada por gotejamento sobre vidro a partir de sol de APTS/TEOS/GLYMO (18). Em azul está o dubleto atribuído ao W^{6+} e em azul o dubleto atribuído ao W^{5+} gerado por fotorredução do W^{6+} .	53
Figura 25	Espectros de absorção na região do infravermelho em modo de transmissão em pastilhas de KBr das amostras 18, 19, 35, 36 e 38 mostradas na Tabela 2.	55
Figura 26	Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras 18 e 19 (curvas vermelhas) e das amostras 35, 36 e 38 (curvas pretas) obtidas em modo de transmissão das pastilhas das amostradas diluídas em KBr na região de absorção do grupo funcional nitrila (CN).	56
Figura 27	Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras 18 e 19 (curvas vermelhas) e das amostras 35, 36 e 38 (curvas pretas) obtidas em modo de transmissão das pastilhas das amostradas diluídas em KBr na região de absorção dos grupos funcionais característicos da rede tridimensional de silicatos e do polioxoânion.	57
Figura 28	Espectros ^{13}C CP MAS das amostras de ormosil contendo GLYMO/TEOS/HCl, amostra Fábio Doro, HPW/APTS/GLYMO/TEOS, amostra 18, HPW/BuTS/GLYMO/TEOS, amostra 36 e HPW/APTS:BuTS 2:1/GLYMO/TEOS, amostra 38.	58
Figura 29	Ilustração esquemática da abertura do anel através do ataque nucleofílico das moléculas de água, metanol e GLYMO nos ORMOSILS. Metanol seria formado durante a hidrólise dos grupos alcoxi na molécula GLYMO.	59

Figura 30	Espectros ^{13}C CP MAS das amostras de ormosil contendo HPW/TEOS/APTS, HPW/APTS/GLYMO/TEOS, amostra 18, HPW/BuTS/GLYMO/TEOS, amostra 36 e HPW/APTS:BuTS 2:1/GLYMO/TEOS, amostra 38.	60
Figura 31	Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P em modo de polarização direta das amostras 18, 36 e 38, concentração 3 vezes maior que o padrão, antes de serem irradiadas.	61
Figura 32	Controlador de potência (esquerda), radiômetro (direita em primeiro plano) e "housing" da lâmpada de Xe (esquerda ao fundo em azul). Foto do porta-amostra (indicado pela seta branca) com amostra sendo irradiada, note no piso azulejado da capela o detector (objeto cilíndrico preto indicado pela seta amarelo canário) permitindo medir <i>on line</i> a dose recebida pela amostra. De fato a dose pode ser pré-programada de modo que um <i>shuter</i> interno interrompa o feixe quando o valor de dose pré-ajustado é atingido. O detector recebe 1/12 da dose da amostra nesta posição graças a um divisor de feixe situado próximo à amostra e logo depois do filtro de UVB indicado pela seta verde oliva na foto.	62
Figura 33	Fotos do filme TEOS/BUTs//HPW (36) antes e após irradiação com lâmpada de Xe SolarLight, dose UVA (1,31 e 0,82 mJ/cm ²).	63
Figura 34	Fotos dos filmes 18, 36 e 38 após irradiação com a lâmpada de Xe (UVA+UVB), dose de UVB programada no radiômetro PMA2100 para 36 MED.min ⁻¹ .	64
Figura 35	Espectros obtidos por reflectância especular das amostras depositadas por gotejamento e contendo apenas APTS (18), apenas BuTS (36) após a irradiação com lâmpada de Xe (UVA+UVB), dose UVB de 36 MED.min ⁻¹ .	64
Figura 36	Espectro eletrônico das amostras 18 e 36 sobre vidro, depositadas por gotejamento, após irradiação com lâmpada de Xe (UVB=36 MED.min ⁻¹) obtidos por refletância especular a 90° logo após a irradiação (t=0).	67
Figura 37	Espectros eletrônicos da amostra 18 e 36 depois de 4h30min de terem sido irradiados com lâmpada de Xe, dose UVB igual a 36MED.min ⁻¹ , ajustados com funções mistas Gaussianas-Lorentzianas (GL) usando o programa Winspec. Em preto temos a curva experimental e em vermelho a curva total ajustada mostrando a boa concordância entre a curva experimental e o ajuste. Foi usada uma linha reta para simular a linha base nos dois casos, esta linha base foi ajustada junto com as curvas GL.	68
Figura 38	Fotos das amostras 38 e 18 auto-suportadas após irradiação com UVA+UVB, dose UVB de 36 MED.min ⁻¹ . A amostra 18 foi trincada durante a manipulação.	69

Figura 39	Espectro eletrônico do monólito da amostra 18, antes de ser irradiada, e o monólito da amostra 38 após quatro dias de irradiação, UVB igual a 36 MED.min ⁻¹ , obtidos em modo de transmissão.	70
Figura 40	Foto da amostra 18 auto-suportado após 10min de exposição ao sol no telhado do Instituto de Química de São Carlos, 26 de maio de 2008, entre 13h02min (esquerda) e 13h12min (direita). Índice UV na cidade segundo CPTEC era de 6,0, a dose medida de radiação UVB foi de 0,170 MED ao final de 10min.	71
Figura 41	Fotos do monólito da amostra 18 após 1h de exposição à luz solar, dose UVB de 0,170 MED.	72
Figura 42	Foto do monólito de amostra 36 antes e depois da exposição por 10min à radiação solar, dose UVB de 0,142 MED.	72
Figura 43	Fotos das amostras de filmes de Ormosil 18, 36 e 38 depositados por gotejamento sobre vidro após 10 min de exposição à radiação solar, dose UVB de 0,200 MED.	73
Figura 44	Curvas médias, 3 medidas independentes, do comportamento da absorbância em 632nm dos filmes de Ormosil contendo TEOS/APTS/GLYMO (curva preta), TEOS/APTS/BuTS/GLYMO (curva verde) e TEOS/BuTS/GLYMO (curva vermelha) em função do tempo de irradiação com lâmpada de Hg, P=80W, irradiância = (1,35±0,25) mW.cm ⁻² UVA, T=(28±4) ⁰ C, UR= (35±5) %.	75
Figura 45	Variação de função de reflectância em função da dose de radiação ultravioleta da amostra 36 preparada pelo método de gotejamento.	77
Figura 46	Gráfico mostrando a reprodutibilidade do filme de ormosil 36, obtido por gotejamento, irradiado sucessivas vezes com 1,32MED de UVB.	78
Figura 47	Variação de função de refletância em função da dose de radiação ultravioleta da amostra 36 preparada pelo método de imersão (<i>Dip Coating</i>).	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química de superfície de sílica.	14
Tabela 2	Descrições das formulações de componentes testados para as formações de ORMOSILS fotocrômicos sobre vidro.	26
Tabela 3	Valores de ângulos de contato estático da água sobre ormosis APTS/TEOS/HPW com e sem PDMSa após tratamento térmico.	37
Tabela 4	Valores de variação percentual de transmitância ($\Delta\%T$), tempo de saturação de mudança de cor (t_{sat}) e transmitância inicial em 635 nm (T) em diferentes amostras possuindo ou não tensoativo PDMSa.	41
Tabela 5	Valores de ângulos de contato estático da água sobre ormosis APTS/TEOS/HPW/GLYMO e APTS/TEOS/HPW/PDMSa.	47
Tabela 6	Valores de ângulos de contato estático da água sobre ormosis APTS/TEOS/HPW/GLYMO (18), BUTs/TEOS/HPW/GLYMO (36) e APTS/BUTs/TEOS/HPW/GLYMO (38).	47

LISTA DE ABREVIATURAS

ORMOSILS	Silicatos organicamente modificados
TEOS	Tetraetilortosilicato
PDMSa	Aminado de polidimetilsiloxano
semi-IPN	Semi-interpenetrante
TMOS	Tetrametilortosilicato
APTS	Aminopropiltrietoxissilano
HPAs	Heteropoliácidos
POMs	Polioxometalatos
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
UVA	Ultra Violeta – A.
UVB	Ultra Violeta – B.
HPW	Ácido 12-tungstofosfórico
GLYMO	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
BUTs	4-(Triethoxysilyl)butyronitrile
DTGS	Sulfato de glicerina trideuterada
RMN MAS	Ressonância Magnética Nuclear- <i>magic angle spinning</i>
PD	Polarização direta
PC	Polarização cruzada
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

Sq	Valor da rugosidade média quadrática
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
1. Introdução.	1
1.1. Organossilanos.	1
1.2. Processo Sol-Gel.	2
1.3. Xerogéis e Ormosils.	6
1.4. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico e Alcóxidos.	7
1.5. Heteropoliânions do tipo Keggin.	16
1.6. Fotocromismo.	19
1.7. Radiação e Dosimetria UV.	20
2. Objetivo.	23
3. Parte Experimental.	24
3.1. Solventes, reagentes e gases.	24
3.2. Preparações de Xerogéis.	25
3.3. Métodos de Caracterização.	28
3.3.1. Caracterização Morfológica.	28
3.3.2. Caracterização Estrutural.	29
3.3.3. Caracterização da Superfície.	30
3.3.4. Avaliação do Comportamento Fotocrômico.	31
4 Resultados e Discussão.	34

4.1. Caracterização estrutural, morfológica e da superfície de ormosis, com e sem tensoativos, e suas respectivas avaliações fotocromicas.	34
4.2. Caracterização estrutural, morfológica e da superfície de ormosis com formulações diferentes, e suas respectivas avaliações do comportamento fotocromico.	44
4.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.	50
4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	54
4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C-^1H em modo de polarização cruzada.	58
4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P em modo de polarização direta.	61
4.2.5. Medidas de Fotocromismo.	62
4.2.5.1. Resposta dos Filmes à Radiação Solar.	70
4.2.5.2. Monitoramento da Resposta Fotocromica dos Filmes em Bancada Óptica com Lâmpada de Hg.	74
4.2.5.3. Variação da Resposta Fotocromica dos filmes em Função da Dose de Radiação Ultravioleta e sua Estabilidade.	76
5. Conclusões.	80
6. Referências Bibliográficas.	81

Os dados ora apresentados nesta dissertação fazem parte de um pedido de patente depositado no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) e portanto os direitos de utilização dos mesmos são de propriedade da Universidade de São Paulo, da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

1. Introdução.**1. 1. Organossilanos.**

Compostos organossilanos são amplamente usados como agentes promotores de adesão e selantes na indústria, e tem sido alvo freqüente de pesquisa, esses compostos são utilizados em grande escala como promotores de adesão entre polímeros orgânicos e substratos metálicos e também como modificadores de superfícies¹. A estrutura química dessa classe de compostos tem a seguinte fórmula geral:

Onde:

X- Grupo Hidrolisável

Y- Grupo Organofuncional

R- Cadeia Alquílica

Um método largamente utilizado na síntese de silanos como padrão tanto na indústria quanto nos laboratórios de pesquisa, é adição de hidretos de silício à olefinas substituídas, em alguns casos o acetileno é utilizado na rota sintética, conforme especificado pelas reações abaixo:

Uma propriedade característica que ocorre com todos os organossilanos, é a presença de grupo hidrolisáveis cinética e termodinamicamente lábeis que levam a produção de grupos silanóis, estes últimos por sua vez podem reagir posteriormente com silanóis pré-formados em outros organossilanos via reação de condensação dando origem a oligômeros de polissiloxanos unidos por ligações siloxano. Ambas as reações estão explicadas abaixo.

1.2. Processo Sol-Gel.

O processo sol-gel tem atraído grande interesse dos pesquisadores em função da sua facilidade de fabricação e flexibilidade no projeto de síntese, além de todo o processamento ocorrer a baixas temperaturas, favorecendo a possibilidade de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico, sem que haja decomposição do composto orgânico utilizado. O processo sol-gel pode facilmente ser reconhecido, pois se trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre à transição do sistema sol para o sistema gel.

O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias

poliméricas lineares². A Figura 1 abaixo exhibe os tipos de gelatinização que ocorre nesse processo.

Figura 1. Transição sol-gel: (a) formação do gel particulado e (b) formação do gel polimérico³.

O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente. A hidrólise de uma solução de tetralcoxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel. Após secagem do gel, um *xerogel* é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final⁴⁻⁶. Uma compreensão básica da

cinética e das reações envolvidas no processo de sol-gel é de primordial importância na preparação de materiais com características controladas.

Esse processo de reações de hidrólise e condensação pode ser ilustrado pela Figura 2 abaixo contendo as equações de 1 a 3.

Onde:

R = metil, etil, isopropil, propil.

Figura 2: Equações esquemáticas da hidrólise e condensação no processo sol-gel.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílico bimolecular no átomo de silício ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$). A reação de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido, gerada pela protonação do mesmo, confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor⁴⁻⁷. Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido⁴⁻⁷. Esses mecanismos citados podem ser visualizados na Figura 3.

CATÁLISE ÁCIDA

Hidrólise

Condensação

CATÁLISE BÁSICA

Condensação

Figura 3. Mecanismo proposto para as reações de catálise ácida e básica⁸.

1.3. Xerogéis e Ormosils.

Xerogéis são materiais obtidos a partir da secagem do gel preparado a partir do processo sol-gel onde as ligações se estendem pelo sólido formando uma rede de ligações covalentes tridimensionais⁹. Os xerogéis mais conhecidos são os feitos a partir de alcóxidos de silício por hidrólise em meio alcalino ou ácido¹⁰. Alternativamente outros materiais podem ser obtidos pela hidrólise de alcóxidos de outros elementos, por exemplo, o titânio, e/ou outros precursores que não alcóxidos, por exemplo, cloretos e oxicloretos de metais de transição¹¹. Xerogéis de metalatos, como o titanato de bário, ou óxidos misto como sílica e titânio podem ser obtidos pela hidrólise concomitante dos respectivos precursores. Xerogéis de sílica contendo organossilanos dão origem a uma classe de materiais híbrido inorgânico-orgânico chamados de ORMOSILS, *silicatos organicamente modificados*^{12, 13}. Estes materiais são extremamente versáteis e estáveis cinética e termodinamicamente podendo apresentar estabilidade frente a meios fortemente ácidos ou relativamente básicos e apresentando a porosidade necessária para ocluir enzimas, catalisadores, sondas fluorescentes, fármacos, ou compostos fotocrômicos¹⁴⁻¹⁶. A oclusão pode ou não alterar as propriedades dos compostos que estão ocluídos no xerogel, em especial a estabilidade química e térmica¹⁷.

De especial interesse para nosso projeto, é o artigo de Zayat¹⁸. Onde é descrito o estudo da oclusão de compostos fotocrômicos da classe de oxiranas que apresentaram um deslocamento batocrômico do máximo da banda de absorção e um aumento na velocidade de descoloração dos organosils com a queda da polaridade dos grupos orgânicos.

1.4. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico e Alcóxidos.

Materiais híbridos são materiais compósitos onde temos materiais inorgânicos e materiais orgânicos intimamente ligados. Na natureza encontramos materiais híbridos sintetizados em meio aquoso por automontagem. Por exemplo, o nacre (revestimento de pérolas) vem da mistura de proteínas e polissacarídeos com aragonita (CaCO_3), dispersa na forma de lamelas. Esta configuração dos componentes confere a estes materiais híbridas propriedades superiores aos dos materiais isoladamente¹⁹.

A indústria de tintas vem também há muitos anos, se utilizando da misturas de pigmentos inorgânicos em resinas orgânicas, ou seja, misturas de componentes orgânicos e inorgânicos, que nessa linha de aplicação resulta em um novo material híbrido com características desejadas²⁰.

Com a necessidade de materiais cada vez mais eficientes e versáteis se procura materiais que tenham propriedades combinadas que não são encontradas em materiais corriqueiramente usados, dentre estes, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela junção de componentes orgânicos e inorgânicos, onde estes estão constituindo uma nova alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Quando se procura algumas características desejadas somente em um único componente, estas na maioria das vezes não são encontradas e então se faz necessário combinar adequadamente alguns componentes, isto tem levado à descoberta de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única classe de materiais.

Os híbridos têm ganhado um grande interesse comercial, pois possuem características mecânicas, ópticas e térmicas, que se somam com a estabilidade térmica e química de materiais cerâmicos, juntamente com a processabilidade e flexibilidade dos compostos e

polímeros orgânicos. Um dos grandes avanços nessa área traz como destaque a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos².

Os materiais híbridos podem ser preparados de três maneiras: através de uma interação apenas física dos constituintes, por meio de ligações químicas, destacando-se ligações covalentes entre os seus componentes (orgânico e inorgânico) e através de uma terceira classe de materiais híbridos, onde esta se baseia na combinação dos dois tipos de interação descritos anteriormente.

Normalmente os híbridos apresentam propriedades complementares, fazendo com que exista um sinergismo entre a natureza química de seus componentes orgânicos e inorgânicos e também uma boa relação nos seus correspondentes domínios, com diz respeito a seus tamanhos e morfologia dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, pois a uma mistura a nível molecular de seus componentes, geralmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, a natureza química dos blocos que os formaram, são refletidas pelas propriedades desses materiais formados^{21, 22}.

As propriedades dos materiais híbridos dependem da natureza química de seus constituintes e é essa dependência que influencia na interface, e vem sendo utilizada para classificar os materiais híbridos em diferentes classes.

Na primeira classe os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas por rotas sintéticas diferenciadas, como podemos ver nos itens citados abaixo:

a) Podemos imaginar moléculas orgânicas, em que estas podem ser ocluídas em uma rede inorgânica através de uma mistura homogênea em solução com solventes semelhantes. À medida que o processo de policondensação do precursor inorgânico acontece, as moléculas orgânicas vão ficando aleatoriamente dispersas e na medida em que a fase gel vai se

processando, as moléculas orgânicas vão ficando aprisionadas na rede inorgânica até que o solvente evapore totalmente. Pesquisas voltadas a esse tipo de rota foram usadas imobilizando enzimas urease e invertase em uma rede polimérica composta pela mistura do tetraetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano utilizando como via reacional o processo sol-gel²³. Podemos idealizar o sistema através da Figura 4 ilustrativa abaixo.

Figura 4: Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos²⁹.

b) Monômeros orgânicos podem ser ocluídos em uma matriz que possua uma rede inorgânica e então, polimerizados, em processos iniciados por radiação Ultravioleta, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização²⁴. O polímero orgânico resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5: Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero²⁹.

c) Pela formação simultânea de duas redes independentes, que caracteriza uma típica rede polimérica interpenetrante, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases²⁰, de acordo com o ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos²⁹.

Um exemplo desse tipo de interação é descrito por Matejka e colaboradores, onde a rede polimérica interpenetrante é formada a partir da resina epóxi, parte orgânica, curada com

amina polifuncional e também pela parte inorgânica composta de sílica, formada via sol-gel, utilizando o silano tetraetoxissilano²⁵.

Na segunda classe os híbridos são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente. Em relação a essa classe pode ser citado o trabalho de Ballard e colaboradores, em que é utilizado óleo de soja como fase orgânica e misturas de óxidos de titânio e zircônio como fase inorgânica²⁶. Essas duas fases são interligadas por ligações covalentes que conferem ao componente do híbrido um efeito sinérgico, conferindo características como dureza, adesão, flexibilidade e resistência ao produto formado. O esquema da interação entre as fases dessa classe pode ser visualizado na Figura 7 abaixo.

Figura 7. Material híbrido com ligações covalentes entre as fases²⁹.

Já a terceira classe está baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas primeira e segunda classe. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcóxissilanos, $(\text{SiOR})_3$, hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc.), conforme esquematizado na Figura 8.

Figura 8. Material híbrido formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio²⁹.

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel. Os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções, onde se promovem as reações de hidrólise e condensação.

Em vista do grande potencial e caráter multidisciplinar, pesquisas voltadas a esta área vêm aumentando nos últimos anos e atraindo a atenção, tanto de pesquisadores acadêmicos, de diferentes áreas, como despertando o interesse para uso industrial.

O grande interesse nesta área de novos materiais multifuncionais se expandiu recentemente com a preparação dos ORMOSILS²⁷. Esses materiais podem ser adquiridos através da incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada através do processo sol-gel²⁸. Materiais preparados a partir do tetraetilortosilicato (TEOS) e do poli(dimetilsiloxano), PDMSa, enquadram-se nesta classificação²⁹. Estudos investigaram uma série de géis de ORMOSILS, com diferentes grupos alquilas, como metil, propil, fenil e octil, com o intuito de determinar o efeito desses grupos nas propriedades, tais como, área superficial, volume de poros, microporosidade e hidrofobicidade. Foi observado que a presença dos grupos orgânicos promoveu uma redução na conectividade da rede de siloxano e na tensão superficial, causando um aumento na microporosidade³⁰.

A síntese de ormosis pode ser feita também se utilizando de alguns alcóxidos do tipo $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ com $\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{C}_6\text{H}_5$, onde o R pode exercer influência no que diz respeito à porosidade do material formado. Um dos alcóxidos utilizados como precursor na organofuncionalização é o TEOS, e além dele outros alcóxidos também

são usados, tais como: $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-X}$, onde o X pode ser Cl, NH_2 , SH, Ph- NH_2 , $(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Tais alcóxidos podem atuar na modificação da superfície da sílica no sentido de se obter materiais seqüestrantes de metais em solução, onde tais materiais modificados através desse seqüestro podem atuar como catalisadores³¹⁻³³. Podemos ver na Figura 9 abaixo um esquema de uma interação entre um íon metálico e a superfície de uma sílica organofuncionalizada.

Em certos casos, para que haja uma compatibilização química melhorada entre a interface dos componentes orgânicos e inorgânicos são utilizados alguns alcoxi-silanos na superfície da sílica^{8, 34, 35}, como alguns silanos mostrados na Tabela 9.

Figura 9: Representação esquemática da interação entre sílica organofuncionalizada e cátions metálicos em solução³⁶.

Tabela 1: Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química de superfície de sílica.

<p>MPTMS (3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano)</p>	<p>SPTMS (sulfo-propil-trimetoxi-silano)</p>
<p>GPTMS (3-glicidiloxi-propil-trimetoxi-silano)</p>	<p>CTMS (cianato-propil-trimetoxi-silano)</p>
<p>APMS (amino-propil-trimetoxi-silano)</p>	<p>PPTMS (fenil-propil-trimetoxi-silano)</p>

Os alcoxi-silanos têm como forma geral $\text{Si}(\text{OR})_4$, onde o processo de hidrólise dos alcóxidos têm fundamental dependência com o tamanho de suas cadeias, que é determinada pelo natureza de seu radical R, pois quanto maior a cadeia, mais lenta é a reação de hidrólise, influenciando assim nas propriedades como: tamanho de grão e porosidade dos híbridos formados⁵. Existem alguns grupos que são corriqueiramente utilizados nos alcoxi-silanos como: metoxi (OCH_3), etoxi (OCH_2CH_3), n-propoxi ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) e sec-butoxi ($\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$). Os tetraortoalcóxidosilanos possuem dois compostos comuns, formados pelos grupos metoxi Tetrametilortosilicato (TMOS) e etoxi (TEOS), onde estes são

bastantes utilizados na obtenção de novos materiais, através do processo de hidrólise e policondensação que acontece no sistema sol-gel, pois através desse sistema pode-se trabalhar quimicamente no sentido de querer acoplar novos derivados funcionalizados que venham a formar novos materiais com determinadas características³⁷⁻⁴⁰.

Os alcóxidos têm sido utilizados na obtenção de híbridos de sílicas lamelares, estas por possuírem centros básicos, elas podem ser utilizadas com a finalidade de se extrair metais e ocorrendo também ao processo final da extração de metais para suas cavidades, a ocorrência de uma mudança estrutural e, por conseguinte a possibilidade de uma mudança em suas propriedades⁴¹.

Os alcóxidos podem ser bem explorados quando se tem um controle preparativo. Por exemplo, através de um controle preciso de pH, que na maioria das vezes pode ser controlado com adição de metais, aonde se chega a uma variação ou até a um controle da porosidade do produto e conseqüentemente também de sua área de superfície, trazendo para pesquisa uma mobilidade no procedimento preparativo do material formado de uma forma precisa⁴²⁻⁴⁵. A pilarização é um dos métodos de sínteses que é bastante utilizado na preparação de materiais híbridos, onde um dos alcóxidos bastante usados é o aminopropiltrietoxissilano (APTS), embora seja talvez possível também a realização desse método de síntese com alcóxi-silanos que possuem cadeias carbônicas ainda bem maiores. Esse método de síntese vem fazer com que ocorra uma hidrólise e uma conseqüente polimerização dos alcóxi-silanos envolvidos, dentro de alguns materiais lamelares⁴⁶⁻⁴⁹.

A sílica é constituída de ligações siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e de grupos silanóis em sua superfície, sendo base para formação de híbridos e também ela é corriqueiramente utilizada como suporte para diversos sistemas em diferentes ramos de aplicação. Uma de suas principais propriedades pesquisadas é quanto ao estudo de adsorção de moléculas ou íons em sua superfície⁵⁰⁻⁵⁶. A sílica gel é produzida a partir de alcóxidos e a

modificação de sua superfície nos possibilita uma variedade de estudos de pesquisa relacionando as suas propriedades e com isso nos abrangendo pra um grande campo de aplicações como em catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes. Essa modificação da superfície pode ser feita através de uma condensação dos alcóxidos de silício e/ou na preparação da sílica⁵⁷⁻⁶⁰.

1.5. Heteropoliânions do tipo Keggin.

Heteropoliácidos (HPAs) ou Polioxometalatos (POMs) constituem uma classe de nanoxoclusters formados por íon óxido e metais de transição cujas variações em tamanho, composição e arquitetura molecular os têm destinado a propósitos específicos. As principais aplicações desses compostos estão centradas em eletrônica molecular, dispositivos eletro-ópticos, catálise e em química medicinal⁶¹.

O primeiro poliânion foi preparado por Berzelius em 1826 e era um fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. A estrutura de um composto bem similar, isto é $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde através de difração de raios-X por Keggin. A partir de então se adotou o nome “Keggin” para esse politungstato e para as séries $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$. Na fórmula, X pode ser B, Si, Ge, P^v, As^v, enquanto que M pode ser tanto molibdênio quanto tungstênio^{62, 63}. A estrutura com simetria global T_d é baseada num tetraedro central XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 , arranjos em quatro grupos de três octaedros constituindo, portanto, quatro grupos M_3O_{13} . Estes grupos compartilham vértices entre si e com o tetraedro central, conforme na Figura 10.

Figura 10. Estrutura do polioxometalato do Keggin. Adaptado da referência do Jeannin 1998⁶³.

A característica desses poliânions em receberem um determinado número de elétrons sem perda da estrutura⁶⁴ faz deles importantes compostos no desenvolvimento de processos catalíticos⁶⁵, eletrocatalíticos⁶⁶, fotocromico e eletrocromicos⁶⁷ tanto quando estudados em solução ou incorporados numa matriz sólida.

O fotocromismo em heteropoliânions está intimamente ligado à presença de compostos orgânicos co-adjuvantes no processo, dentre eles as aminas são os mais utilizados. As aminas agem como contra-íons, pois formam sais de amônio ao serem protonadas pelos ácidos dos heteropoliânions, atuam como agente direcionador da estrutura dos filmes através da formação de pares iônicos e ligações de hidrogênio e exercem, segundo Yamase⁶⁸, um papel fundamental no processo fotoquímico responsável pelo fotocromismo. O estudo do fotocromismo de alguns compostos de alquilamônio e polioxometalatos revelou que a fotoexcitação das bandas LMCT ($O^{2-} \longrightarrow W^{6+}$) leva à formação de um complexo de transferência de carga meta-estável entre o polioxometalato reduzido e a amina via ligação de

hidrogênio. No complexo de transferência de carga as ligações N-H e M-O são decompostas e um elétron do átomo de oxigênio interage com um próton cedido pelo nitrogênio, enquanto um elétron de um átomo de oxigênio vizinho é transferido para um átomo metálico. O buraco (vacância) deixado no átomo de oxigênio como resultado da transição LMCT $O^{2-} \longrightarrow W^{6+}$, interage com elétrons não-ligantes do átomo de nitrogênio do grupo amino para dar origem a este complexo de transferência de carga i, no qual o elétron paramagnético do átomo de O é responsável pelo sinal na Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A Figura 11 abaixo ilustra o complexo de transferência de carga i.

Figura 11. Estrutura do complexo de transferência de carga (i) formado. Adaptado da referência do Yamasa⁶⁸.

Esse mecanismo exposto por Yamasa é perfeitamente aplicável para materiais irradiados contendo heteropoliânios do tipo Keggin. O processo de branqueamento que ocorre na presença de moléculas de oxigênio é causado pela reação inversa a que está acima, que é iniciada pela transferência de um elétron do átomo do M^V para molécula de oxigênio.

É a presença deste complexo de transferência de carga que leva a um fotocromismo reversível para o sistema. Desta forma, a obtenção de filmes com resposta fotocromica mais rápida e intensa, traduzida pela variação de absorbância na região visível do espectro, está relacionada com a escolha do melhor par polioxoânion-amina. Como comentado acima, a introdução de grupos orgânicos que não aminas também podem alterar o comportamento fotocromico como demonstrado por Zayat¹⁸.

1.6. Fotocromismo.

Fotocromismo refere-se a um fenômeno reversível de mudança de cor de um material sobre a exposição à radiação eletromagnética. Os materiais fotocromáticos tornam-se atrativos e promissores para uma variedade de aplicações, dentre elas podemos citar a sua aplicação em fitas pessoais para dosimetria e filmes para dispositivos ópticos.

O fotocromismo foi observado tanto em materiais orgânicos como também em materiais inorgânicos, mas inicialmente a maioria de materiais usados era orgânica, apesar de que os materiais inorgânicos têm algumas vantagens sobre os materiais orgânicos como: estabilidade térmica, resistência química, além de poderem ser facilmente moldados como filmes finos, revestimentos e outras formas. Na primeira metade do século XX a pesquisa sobre os materiais fotocromáticos inorgânicos estava principalmente focada em haletos de metais alcalinos terrosos, azidas de metais alcalinos, TiO_2 e sais de mercúrio.

O primeiro trabalho envolvendo fotocromismo de óxidos de metais de transição e polioxometalatos, especificamente MoO_3 e WO_3 foi o desenvolvido por Deb^{69, 70}. Algumas dificuldades encontradas por ele foi que espécies fotocromáticas inorgânicas isoladas exibem usualmente pobre reversibilidade (MoO_3 não pode ser fotocolorido novamente), possui uma baixa resposta fotocromática, a maioria dos óxidos de metais de transição quando irradiados exibem a mesma cor, possuem baixa estabilidade térmica, baixo tempo de resposta e alto custo de preparação.

Durante as últimas duas décadas, devido ao desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, materiais moleculares de grande potencial têm possibilitado a produção de materiais compósitos e híbridos. O intuito da formação dessa nova classe de materiais híbridos é a combinação de propriedades não disponíveis em quaisquer dos componentes isoladamente. No que se refere a materiais fotocromáticos a proposta é combinar essas

propriedades de modo sinérgico, principalmente para a melhoria dessa propriedade em polioxometalatos.

1.7. Radiação e Dosimetria UV.

A maior fonte de radiação ultravioleta na Terra é sem dúvida a radiação solar, na faixa Radiação Ultravioleta – A (UVA) e Radiação Ultravioleta – B (UVB), com 0,16 a 4,49 mW cm² de radiação atingindo a crosta terrestre em média num dia ensolarado. Diversas são as fontes artificiais emissoras de radiação UV, por exemplo, as lâmpadas fluorescentes brancas emitem até 4,8 e 9,4 mW cm⁻² de radiação UVA e UVB, respectivamente⁷¹. Dentre as fontes artificiais de emissão de radiação UV, os equipamentos de bronzamento artificial estão entre as mais ativas fontes de radiação UV, sendo que os mais recomendados são aqueles emissores de UVB⁷².

A exposição descuidada a radiação UV solar ou artificial pode causar vários danos à pele, tais como eritemas, queimaduras, e em casos mais comprometedores levar ao desenvolvimento de câncer de pele. Por exemplo, Van Weelden e colaboradores alertaram para o risco da radiação emitida por lâmpadas usadas em sistemas de bronzamento artificial⁷³. Dentre as patologias causadas por radiação UV devemos destacar as patologias oftalmológicas sendo que dentre elas a catarata é a patologia mais importante do ponto de vista de saúde pública^{74, 75}. Para ilustrar os danos causados à córnea por exposição à radiação UV emitida por fontes artificiais podemos citar um caso de perfuração de córnea de um paciente após 30 minutos de exposição aguda a fontes de UV em equipamentos de bronzamento artificial reportado por Funnell e colegas⁷⁶. O uso de equipamentos de bronzadores solares por jovens na procura de se enquadrar em modelos de beleza tem preocupado especialistas no mundo todo, que lançam alertas sobre os riscos destes

procedimentos e da exposição à radiação UV de jovens e adolescentes⁷⁷. No que concerne aos riscos do uso de bronzeadores artificiais um excelente artigo de revisão foi publicado por Levine, Sorace, Spencer e Siegel⁷⁸.

No que diz respeito a radiação solar, ainda é comum encontrarmos indivíduos que acreditam que apenas a exposição direta aos raios solares pode ser maléfica à saúde humana, entretanto, os raios UV são refletidos pelo solo, com eficiência variando de 1 a 5% (solo recoberto com grama), pela água com eficiência de 3 a 13%, pelo concreto e areia com eficiência de 7 a 18%, e pela neve com eficiência de 88%⁷⁹. Os raios UVB são mais refletidos do que raios UVA sendo, portanto, os principais causadores de patologias por irradiação indireta⁸⁰.

Tendo esclarecido os efeitos maléficos da exposição excessiva à radiação UV na saúde humana por fontes naturais e artificiais fica evidente a necessidade de desenvolvermos sistemas capazes de monitorá-la. A ciência que mede a intensidade de radiação eletromagnética, na faixa de 0,01 até 1000 μm , emitida por uma fonte ou a radiação eletromagnética refletida e emitida por uma superfície é a radiometria. Sendo que a intensidade de radiação eletromagnética emitida por uma fonte por área de superfície é chamada de irradiância (E), cuja unidade no Sistema Internacional é Wm^{-2} . A instrumentação para medir a irradiância é chamada de radiômetro o qual possui detectores de radiação acoplados, entretanto o nome mais usual para estes sistemas seja de dosímetros de radiação UV. Diversos radiômetros baseados em detectores fotovoltaicos são disponíveis, entretanto estes dispositivos têm custo elevado e são relativamente volumosos para serem utilizados como dosímetros pessoais, a fim de remediar esta situação vários esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver dosímetros de baixo custo usando fitas indicadoras de radiação UV⁸¹. Estes dosímetros são baseadas em reações de transferência eletrônicas foto-induzida⁸², polímeros foto-degradáveis⁸³ e compostos fotocromicos⁸⁴. Recentemente, Mills e

colaboradores⁸¹ desenvolveram um filme usando álcool poli(vinílico) dopado com benzilviologênio que apresenta boa perspectiva de uso como fita indicadora de radiação UV na faixa de irradiância entre 0,014 e 0,14 mW cm² (MILLS 2006). Outro dosímetro recentemente reportado e baseado em um sistema de fita indicadora foi proposto por Parisi e colaboradores, eles reportaram um sistema baseado em filmes finos de fenoxitiazina que mostraram boas resposta a radiação UVA solar⁸⁵.

2. Objetivos.

O objetivo principal deste trabalho de pesquisa é estudar como as interações intermoleculares e reações entre o agente fotocrômico, o ácido fosfotungstico e os grupos funcionais (oxirana, amino e nitrila) de organossilanos introduzidos no interior dos poros dos ORMOSILS podem influenciar sua resposta fotocrômica. Paralelamente estudou-se o efeito da formulação dos ORMOSILS sobre a morfologia, transmitância e molhabilidade dos ORMOSILS contendo ácido fosfotungstico.

3. Parte Experimental.

3.1. Solventes, reagentes e gases.

Os solventes, reagentes e gases utilizados neste trabalho foram de procedência das marcas abaixo relacionadas:

3-aminopropiltriethoxissilano (APTS) 99% (ALDRICH)

Acetona 99.5% (QHEMIS)

Ácido 12-tungstosfórico P.A. (HPW) (FLUKA)

Tetraetilortosilicato (TEOS) 98% (AVOCADO)

Ácido Sulfúrico 95-98% (QHEMIS)

Peróxido de Hidrogênio 29% (SYNTH)

Hidróxido de Amônio 28-30% (SYNTH)

Ácido Clorídrico 37% (QHEMIS)

Isopropanol 90-100% (MALLINCKRODT ChromAR HPLC)

3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GLYMO) (ALDRICH)

Poli (dimetilsiloxano), bis (3-aminopropil) terminados (PDMSa) (ALDRICH)

4-(Triethoxysilyl)butyronitrile 98% (BUTs) (ALDRICH)

Gás nitrogênio comercial (AGA)

3.2. Preparações de Xerogéis.

Antes de iniciar a etapa de produção dos filmes de xerogéis, foi preciso realizar um processo de pré-tratamento conhecido como RCA, conforme relatado em Donley⁸⁶, nas superfícies das placas de vidro de aproximadamente 3 cm² para que a adsorção dos filmes sobre as mesmas fosse mais efetiva. Esse pré-tratamento consiste no aquecimento das placas numa solução 1:1:5 (v/v/v) de NH₄OH/H₂O₂/H₂O por 30 minutos a 80 °C, lavando-as em seguida com água destilada abundantemente e secando-as sob fluxo de nitrogênio. Esta solução tem a finalidade de eliminar a matéria orgânica adsorvida por oxidação e lixiviação. Os filmes de xerogéis obtidos a partir do processo sol-gel, com suas respectivas formulações e o método de deposição estão descritos na Tabela 2.

Parte experimental

Tabela 2: Descrições das formulações de componentes testados para as formações de ORMOSILS fotocrômicos sobre vidro

Amostra	H ₂ O [mmol]	TEOS [mmol]	BUTcn [mmol]	APTS [mmol]	GLYMO (μL)	HPW [mmol]	Acetona (mL)	Método de formação	Nº de imersões	Tempo de imersão (seg)	PDMSa (μL)	Tempo (envelhecimento)	Tempo (aquecimento)
1	3	0,6		0,15		0,05	50	Got					100 ; 250
2	3	0,6		0,15		0,05	50	Got			10	2 dias	100 ; 250
2a	3	0,6		0,15		0,05	50	Got			20		
2b	3	0,6		0,15		0,05	50	Got			50		
3	1,8	0,36		0,09		0,03	50	Got					
4	1,8	0,36		0,09		0,03	50	Got			10	2 dias	
5	1,2	0,24		0,06		0,02	50	Got					
6	1,2	0,24		0,06		0,02	50	Got				2 dias	
15	1,8	0,36		0,09	30	0,03	50	Got					
16	1,8	0,28		0,09	10l	0,03	50	Got					
17	1,8	0,36		0,09	10	0,03	50	Got					
18	1,8	0,36		0,09	60	0,03	50	Got					
19	1,8	0,36		0,09	45	0,03	50	Got					
20	1,8	0,36		0,09	5	0,03	50	Got					
35	1,8	0,36	0,09	0	60	0,03	50	Got					
36	1,8	0,36	0,06	0	60	0,03	50	Got					
37	1,8	0,36	0,06	0,03	60	0,03	50	Got					
38	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50	Got					
I.a	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50	dip. 150 mm/s	1	0			
I.b	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50	dip. 150 mm/s	5	0			
I.c	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50	dip. 150 mm/s	8	0			
I.d	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50	dip. 150 mm/s	10	0			
I.e	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50	dip. 150 mm/s	20	0			
II.a	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50 ml	dip. 150 mm/s	5	0			
II.b	1,8	0,36	0,03	0,06	60	0,03	50 ml	dip. 150 mm/s	20	0			

Os mesmos foram preparados em béqueres de 80-100 ml, onde se adicionou o solvente, silanos, água e o HPW. As soluções foram agitadas até que se observasse a homogeneização total. O intuito na produção dos filmes era a obtenção de uma maior aderência ao substrato (vidro plano), e também filmes mais translúcidos e com melhor resposta fotocromica. Inicialmente, a razão dos componentes para cada composição foi variada bem como outros parâmetros: a) tratamento térmico, b) adição de tensoativos baseados em poli (dimetilsiloxano) com terminação em aminopropil (PDMSa) e c) tempo de envelhecimento. O tratamento térmico dos filmes consistia num aquecimento à vácuo em estufa modelo MA 030 onde se verificou a morfologia dos filmes em temperaturas de 100 e 250 °C em períodos de duas e quatro horas respectivamente.

O tensoativo a-PDMSa, com o volume variando de 10 a 20 µL, foi adicionado à solução inicial ou em uma alíquota da solução envelhecida contendo tetraetilortosilicato.

O envelhecimento consistiu em armazenar a solução de referida composição, imediatamente após seu preparo, em um recipiente de teflon e estocá-la em um freezer por 2 ou 3 dias para enfim começar a produção dos filmes.

O intuito do tratamento térmico foi de promover a formação de ligações siloxano, Si-O-Si, resultando na formação da estrutura 3D do filme de sílica.

A deposição das soluções sobre o substrato de vidro previamente limpo, para formação dos filmes de xerogéis se deu das seguintes maneiras:

- 1) Assim que a mistura dos componentes tornou-se homogênea em cada composição, a solução resultante foi simplesmente gotejada sobre a superfície do substrato de vidro de modo a ficar completamente espalhada sobre a mesma. Em seguida, permaneceu em atmosfera ambiente até que ocorresse evaporação total, originando o respectivo xerogel. Esse processo foi repetido cinco vezes para cada solução de amostra preparada.

2) Usou-se também o elevador de discos, **Dip Coating**, (Marconi, MA-765), um sistema usado para imersão de placas, onde alguns parâmetros foram variados, como: velocidade de imersão e submersão, número de imersões, tempo de imersão e tempo de secagem, procurando visualizar o impacto desses parâmetros nas propriedades morfológicas e fotocrômicas dos filmes, ou seja, obter filmes mais homogêneos e unifásicos visando com essas amostras, realizar experimentos fotocrômicos.

3.3. Métodos de Caracterização.

3.3.1. Caracterização Morfológica.

- **Microscopia Ótica.**

Após a mistura de todos os componentes para a preparação do sol, os filmes foram observados em um microscópio binocular estereoscópio XTB-1B (Coleman, aumento máximo de 40x), procurando observar se os filmes se apresentaram homogeneamente distribuídos sobre a superfície da placa e se havia a formação de poros e vesículas no filme. Os filmes mais homogêneos foram posteriormente inspecionados em um sistema de captura de imagens na microscopia ótica em um aparelho de marca *Leica modelo LEITZ DMRX* acoplado ao um microscópio *Moticam 1300*, que vai de 50-1000 vezes de aumento, utilizando-se do programa de captura *Motic Images Advanced 3.2*, trabalho este que foi realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura.**

Os filmes foram submetidos às análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em um Microscópio LEO modelo 440 da Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos, sendo esses filmes, por utilizarmos substrato não condutor (vidro), previamente metalizados com finas camadas de Au de 30 nm, através de um metalizador (BALTEC Méd 020) e micrografadas via detector de elétrons secundários, com tensão de 15,00 kV e pressão de 1 Pa (10^5 bar). As imagens obtidas foram analisadas utilizando o programa SPIP versão 2.34 em nosso laboratório com o objetivo de se avaliar de forma quantitativa características como distribuição de tamanho de poros, rugosidade e espessura dos filmes.

Inicialmente se estabeleceu o fator de conversão entre número de pixels na coordenada x e y em μm e em seguida a imagem era tratada usando-se as sub-rotinas do programa SPIP.

3.3.2. Caracterização Estrutural.

- **Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).**

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro MB-102, BOMEM, usando uma faixa varredura entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} , em temperatura ambiente. As amostras e o KBr foram secos e triturados separadamente em um almofariz de ágata e posteriormente foram feitas pastilhas em um pastilhador do tipo prensa hidráulica. Os espectros foram coletados em modo de transmitância usando um detector piroelétrico DTGS (sulfato de glicerina trideuterada). Tivemos com essa técnica a finalidade de confirmar a presença de grupos funcionais característicos de alguns compostos e investigar as interações entre eles nos ORMOSILS.

- **Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em ângulo Mágico no Estado Sólido.**

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) com rotação em ângulo mágico (RMN MAS do inglês *magic angle spinning*) no estado sólido foram realizados utilizando-se um espectrômetro Varian Unity INOVA de 400 MHz, com campo de 9,4 T. Os espectros de polarização direta (PD) de ^{31}P foram obtidos com uma sequência de pulsos com pulso de $\pi/2$ de duração de 4 μs , tempo de espera entre cada pulso de 100 s e rotação em ângulo mágico de 2 kHz. Os espectros de polarização cruzada (PC) ^1H - ^{13}C foram obtidos com pulso de $\pi/2$ com duração de 3,5 μs , tempo de contato de 1 ms, tempo de espera de 5 s e MAS de 5 KHz. O fato de se ter utilizado esta técnica em nosso trabalho, está no fato de podermos identificar o tipo de condensação dos tetraedros silício-oxigênio dos xerogéis produzidos.

3.3.3. Caracterização da Superfície.

- **Medida de Ângulo de Contato.**

O arranjo utilizado na determinação da molhabilidade de suas superfícies através de medidas de ângulos de contato consistiu de uma placa de vídeo e TV acoplada a um microcomputador, uma câmera digital CCD e um microscópio óptico monocular com capacidade de aumento de até 75 vezes. Uma gota de água de aproximadamente 1 μL foi colocada sobre o filme de xerogél pronto, que foi registrada pela câmara e teve seu valor de ângulo de contato determinado no mínimo em quatro regiões diferentes de cada amostra.

- **Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).**

Os filmes também foram caracterizados por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), espectrômetro *Kratos Analytical* (XSAM HS) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar, utilizando como fonte de radiação a linha $K\alpha$ do Alumínio com energia de excitação de 1486,6 eV e um ângulo de coleta de 90°. As informações que se desejou obter desta técnica são de natureza qualitativa (estado de oxidação dos elementos, vizinhança química) e semi-quantitativa (concentração relativa dos elementos segundo os diversos protocolos de preparação usados e a composição dos filmes). Paralelamente podemos esperar obter da técnica de XPS com resolução angular a distribuição do poliânion ao longo da profundidade das camadas mais externas dos filmes⁸⁷. Tal informação pode ser obtida a partir da dependência da razão atômica entre dois elementos na amostra em função do ângulo de coleta dos elétrons (take-off angle).

3.3.4. Avaliação do Comportamento Fotocrômico.

- **Bancada Óptica.**

Os xerogéis estudados nesse trabalho exibiram coloração azul quando submetidos à radiação ultravioleta. Assim, a eficiência da resposta fotocrômica ou seja, o tempo de resposta do filme, variação máxima de absorbância ou transmitância após irradiação e reversibilidade do processo fotocrômico em função da composição do filme foi avaliada. Três bancadas ópticas distintas para analisar o comportamento fotocrômico foram utilizadas. A triagem dos filmes foi feita utilizando-se uma lâmpada de mercúrio de iluminação pública, 80 W, e uma bancada óptica composta de feixe de prova de laser de diodo, 5 mW, comprimento de onda

em 635 nm, modelo HL6312G, fabricante OPNEXT JAPAN INCORPORATION, uma lente, um suporte de amostra do tipo pin hole, um espelho côncavo e um detector fotovoltaico conectado a um computador equipado com o software LabView que fez a leitura da mudança de absorbância on-line. Esta bancada óptica permitiu obter leituras de tempo de resposta (sensibilidade do filme) e variação máxima de absorbância ($\Delta A_{\text{máx}}$) rapidamente e a baixo custo. Este sistema foi montado em colaboração com o Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos, USP, sob a orientação do professor Doutor Lino Misoguti.

▪ **Medidas de Insolação.**

Uma vez que uma determinada formulação e procedimento resultaram em uma resposta satisfatória usando-se a lâmpada de mercúrio, passou-se para testes mais rigorosos numa bancada ótica usando-se um sistema simulador da luz solar baseado em uma lâmpada de arco de Xe de 150 W, diâmetro de feixe de 50 mm, faixa de comprimento de onda de 290-400nm, irradiância máxima de 750 W m^{-2} (modelo 16S-150 w, fabricado pela SolarLight Company, Inc., Philadelphia, EUA) equipado com sistema automático de controle de dose UVA ou UVB e radiômetros digitais acoplados a detectores de radiação UVA e UVB certificados, com a finalidade de verificar a resposta dos filmes a uma excitação simulando a radiação solar que seguem as especificações dadas por Gasparro e Brown para testes de relevância em fotobiologia⁸⁸ tendo em vista o objetivo de desenvolver futuramente um dosímetro pessoal para radiação UV solar.

Finalmente, para os filmes de resposta fotocromica mais reprodutível no que diz respeito a tempo de resposta à radiação UV, homogeneidade da cor, variação máxima de absorbância, reversibilidade e durabilidade foram feitas medidas do comportamento fotocromico através da submissão dos mesmos à radiação solar direta em vários locais e

estações do ano na cidade de São Carlos a fim de verificar a possibilidade de utilizá-los como base para dosímetros de radiação UV.

4 Resultados e Discussão.

4.1. Caracterização estrutural, morfológica e da superfície de ormosis, com e sem tensoativos, e suas respectivas avaliações fotocrômicas.

Procurando a obtenção de filmes com resposta fotocrômica mais rápida e intensa, traduzida pela variação percentual de absorbância na região visível do espectro ($\Delta\%A_{\text{máx}}$), procurou-se estudar o impacto da adição de compostos nitrogenados de alto e baixo peso molecular sobre a formulação da solução precursora de filme fotocrômico. Inicialmente, começamos a preparar filmes de xerogéis pela gelificação e sua posterior secagem para formar filmes de ormosil. As suspensões foram preparadas pela adição de quantidades variáveis de água, solvente não-aquoso, ácido fosfotungstico (HPW), 3-aminopropiltrimetóxisilano (APTS), tetraetilortossilicato (TEOS) e tensoativo derivado aminado de polidimetilsiloxano (PDMSa). Neste início procurou-se a preparação de alguns ORMOSILS a partir de diferentes formulações e sua caracterização estrutural, morfológica e fotocrômica.

Figura 12: Espectro vibracional de absorção na região do IV das amostras de xerogel (1 e 2) sem e com tensoativo respectivamente, cuja formulação situa-se na Tabela 2.

O espectro de absorção na região do infravermelho mostrado na Figura 12 nos trás informação da banda característica do grupo siloxano, SiOSi, em 1095 cm^{-1} caracterizando a formação de uma rede tridimensional do xerogel de sílica pela reação de condensação e olação de silanos e sesquisiloxanos formados após a hidrólise dos silanos TEOS e APTS. A presença de bandas em 1995 e 1632 cm^{-1} do grupo NH_3^+ comprovam a protonação do APTS, pelo HPW⁸⁹. A presença do HPW é confirmada pelas bandas 995 cm^{-1} e $808\text{-}885\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à deformação axial nos grupos W=O e W-O-W segundo Pope⁹⁰. A adição de PDMSa leva ao aparecimento de bandas Si-CH_3 em 1267 cm^{-1} características dos grupos laterais da cadeia de poli(dimetilsiloxano) no PDMSa confirmando a sua presença no ormosil após sua adição na etapa de formação de sol. A introdução de tensoativo leva a uma queda na intensidade dos picos do grupo NH_3^+ e do HPW e o surgimento do pico de deformação axial do grupo metila e Si-CH_3 . Este comportamento demonstra que o PDMSa deve estar atuando como uma matriz neste sistema nanocompósito, separando domínios formados por grãos de

ormosil APTS/TEOS/HPW. Talvez a mudança mais importante notada entre os dois espectros está na banda em cerca de 750 cm^{-1} previamente atribuída ao modo de deformação assimétrica do grupo W-O-W no HPW, esta banda é assimétrica e larga no ormosil sem PDMSa, enquanto é estreita e simétrica no ormosil PDMSa/APTS/TEOS/HPW. Esta diferença na forma desta banda pode indicar que o HPW interage mais fracamente com o ormosil após a adição do PDMSa, entenda-se por interação não apenas interações intermoleculares como ligações de Hidrogênio entre o APTS e o HPW, mas também reações químicas entre estas espécies.

As medidas de ângulo de contato estático da água sobre a superfície das amostras com e sem PDMSa podem ser visualizadas na Tabela 3, onde pode se observar um aumento no valor do ângulo de contato após a incorporação do PDMSa condizente com uma queda de energia superficial e polaridade da superfície. Sendo o PDMSa um composto predominantemente hidrofóbico em função do grande número de grupos metila na sua estrutura, este aumento de ângulo de contato estático indica que este migra para a superfície fazendo com que o filme se torne menos polar. O aquecimento leva a um posterior aumento nos valores de ângulo de contato, entretanto, a amostra com PDMSa atinge seu valor máximo após aquecimento à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto a amostra sem este composto atinge um valor máximo de ângulo de contato somente após o aquecimento à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto indica que o PDMSa encontrava-se distribuído não apenas na superfície, mas também no interior do material e com o aquecimento ele difunde para a superfície tornando-a mais hidrofóbica, ver Figura 13, e portanto aumentando o ângulo de contato da água com a superfície do filme de ormosil.

Figura 13: Foto das amostras de ormosil com e sem PDMSa com respectivos ângulos de contato estático, mostrando a diferença de polaridade entre a gota água e a amostra.

Tabela 3: Valores de ângulos de contato estático da água sobre ormosis APTS/TEOS/HPW com e sem PDMSa após tratamento térmico.

Amostra	T(°C)	Ângulo	T(°C)/t(h)	Ângulo	T(°C)/t(h)	Ângulo
Ormosil s/ PDMS _a	25	68,9°	100/2	72,9°	250/4	93,6°
Ormosil c/ PDMS _a		106,6°		112,8°		112,5°

A Figura 14 vem nos mostrar o tratamento da imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e um perfil da distribuição de poros e grãos da área selecionada da imagem da amostra de xerogel sem tensoativo, nos trazendo o valor de Sq, onde Sq é o valor da rugosidade média quadrática (Sq) obtida com o software SPIP da Image Metrology a partir da imagem de MEV.

Figura 14: Imagem obtida por MEV e perfil médio da altura (Z) dentro da região delimitada pelo retângulo mostrado na imagem da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW *sem tensoativo*.

Comparando os valor de Sq da amostra de xerogel sem tensoativo, $Sq = 44,5$, com os valores de Sq na Figura 15 para a amostra de ormosil com tensoativo, $Sq = 39$, podemos observar que a amostra de xerogel sem PDMSa apresentaram uma superfície mais rugosa, em concordância com as diferenças observadas entre os perfis de altura vistos nas Figuras 14 e 15.

Figura 15: Imagem obtida por MEV e perfil médio da altura (Z) dentro da região delimitada pelo retângulo mostrado na imagem da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW *com tensoativo*.

Observação idêntica pode ser obtida das imagens na Figura 16 onde mostramos imagens obtidas com ampliação de 5000 vezes, ou seja, a adição do PDMSa na formulação do ormosil leva a uma queda de rugosidade da superfície dos ORMOSILS. Esta queda de rugosidade pode ser justificada se o PDMSa difundir para a superfície do material formando um filme que num primeiro instante preenche os poros do material e com o aumento da sua fração molar leve ao recobrimento total da superfície com um filme liso de polidimetilsiloxano sobre o ormosil APTS/TEOS/HPW. A força motriz deste processo deve ser a diferença de tensão superficial entre o ormosil, polar, e o PDMSa, anfifílico. De fato, os

valores de ângulo de contato estático para a água sobre os dois ORMOSILS, Tabela 3, confirmam que a superfície ficou mais apolar com a introdução do ormosil corroborando a hipótese avançada anteriormente da difusão para a superfície do PDMSa, componente mais apolar da formulação. Observa-se que na Figura 16b quase não existem as grandes trincas observadas na Figura 16a, indicando que o PDMSa deve atuar diminuindo as tensões internas no material e ocupando espaços intergrãos, ou seja, atuando como elemento de liga.

Figura 16: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de ormosil APTS/TEOS/HPW com e sem tensoativo PDMSa, 16a e 16b respectivamente, com aumento de 5000x.

Tabela 4: Valores de variação percentual de transmitância ($\Delta\%T$), tempo de saturação de mudança de cor (t_{sat}) e transmitância inicial em 635 nm (T) em diferentes amostras possuindo ou não tensoativo PDMSa.

Amostra	Tensoativo(μL)	$\Delta\%$ T	t_{sat}/min	T
1	0	51	43	0,43
2a	20	46	56	0,44
2b	50	49	31	0,46

Na Tabela 4 observamos que os filmes obtidos sem PDMSa são irregulares e opacos, enquanto a adição de PDMSa leva a uma queda na rugosidade aparente sem entretanto resultar em filmes translúcidos à radiação visível como mostram os valores de transmitância inicial em 632nm (T) e a imagem na Figura 17. A partir da Figura 18 podemos obter os dados de $\Delta\%T$ e t_{sat} mostrados na Tabela 4.

Figura 17: Foto da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW/PDMSa opaco produzido pelo método de gotejamento.

Na Figura 18 vemos o comportamento da transmitância em 632 nm com o tempo para a amostra com 50 μL de PDMSa que pode ser ajustado como um decaimento exponencial, enquanto que para as outras duas amostras este comportamento com o tempo parece ser mais

complicado indicando uma mudança de mecanismo de formação de cor ainda não compreendida.

Figura 18: Variação da intensidade da radiação em 635 nm originada num laser de estado sólido ($P = 5 \text{ mW}$) pela amostra na forma de um filme sobre vidro em função do tempo de irradiação da amostra com a lâmpada de Hg ($P = 80 \text{ W}$). Cada ponto no gráfico é uma média de 100 leituras feitas com intervalo de 10 ms.

Os valores de $\Delta\%T$ para todos os filmes são satisfatórios e acima de 45% o que permite uma identificação visual fácil e desta forma credencia o filme de ormosil para uso em dosimetria pessoal. Paradoxalmente os filmes sem o derivado de PDMSa e com 50 μL apresentam valores ligeiramente maiores indicando um comportamento não-linear do fotocromismo com a concentração de PDMSa. Podemos tentar correlacionar este comportamento com os espectros vibracionais mostrados na Figura 12. Havíamos chamado a atenção para o estreitamento da banda em 750 cm^{-1} com a adição de poli(dimetilsiloxano) e

levantado a hipótese de uma queda de interação entre o PDMSa e o HPW para justificar este comportamento desta banda. Se o alargamento da banda no filme sem PDMSa pudesse ser explicado por uma reação entre o HPW e o APTS que resultasse em decomposição do HPW como levantado por Souza⁹¹ esperaríamos que a amostra com PDMSa tivesse o maior valor de $\Delta\%T$, e é exatamente o oposto que observamos. Desta forma, acreditamos que a explicação para uma $\Delta\%T$ maior seja o fato do PDMSa estar absorvendo parte da radiação UV.

O tempo de saturação das amostras, ver Tabela 4, apresenta o mesmo comportamento não-linear com a concentração de PDMSa. Este comportamento não-linear inibe qualquer explicação como formação de filtro óptico pelo PDMSa e reforça a interpretação baseada no perfil das curvas de decaimento da transmitância, Figura 18, de que diferentes mecanismos de formação da cor estão atuando e/ou diferentes pigmentos fotocrômicos estão envolvidos.

O tempo de retorno à cor inicial após a irradiação foi menor que 4 horas para os filmes com PDMSa e menor que 3 h para o filme sem PDMSa. Desta forma o fenômeno fotocrômico é reversível nos filmes aqui apresentados, mas tem uma cinética razoavelmente lenta. Da literatura sabemos que o retorno à cor inicial, descoloramento, se dá pela transferência de elétrons entre o oxigênio molecular e o complexo de transferência de carga formado entre o HPW reduzido e as aminas do filme. Desta forma a adição de PDMSa deve atuar formando uma barreira à difusão do oxigênio molecular do ar no interior do filme de xerogel. De dados anteriores sabemos que o PDMSa tende a segregar em grande parte e ocupar a superfície do filme formando uma película, sendo assim, esta deve ser responsável pelo aumento do percurso entre o oxigênio molecular e o HPW no interior do filme aumentando a constante de difusão e portanto o tempo de descoloramento. Em outros termos, a película de PDMSa funciona como uma barreira difusional.

4.2. Caracterização estrutural, morfológica e da superfície de ormosis com formulações diferentes, e suas respectivas avaliações do comportamento fotocromico.

Diante dos resultados obtidos com as amostras 1, 2, 2a, 2b, onde estas possuíam formulações diferentes, no que diz respeito ao acréscimo ou não de tensoativo PDMSa em diferentes quantidades, visando uma melhora no filme frente a sua morfologia e eficiência fotocromica, procuramos aperfeiçoar essas características, assim como, a adesão do filme ao substrato sua transparência no visível e sua resistência mecânica. Com isto em mente nós utilizamos uma formulação de base contendo APTS, TEOS, HPW juntamente com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GLYMO), nas formulações citadas na Tabela 2. Este silano substituiu o PDMSa em algumas formulações e nos levou a atingir nosso objetivo na melhora das características citadas anteriormente.

Dentre as formulações listadas na Tabela 2, temos as amostras de xerogéis 18 e 36, que são compostas com GLYMO em sua composição. Analisando as imagens de MEV, ver figura 19, e comparando com as imagens das amostras de xerogéis com e sem PDMSa juntamente com seus respectivos perfis e rugosidade média(Sq), pode-se perceber que há um diminuição no valor de Sq e uma mudança aparente no perfil traçado nas imagens. As amostras 18 e 36 contendo GLYMO/APTS e GLYMO/BuTS, onde BuTS indica butironitrilatrietóxissilano, são menos rugosas pois a rugosidade média quadrática nestas amostras é inferior a 39 que é o menor valor para amostras contendo PDMSa. Estas amostras com GLYMO na formulação são mais translúcidas.

Figura 19: Imagem de MEV das amostras 18 e 36 produzidas pelo método de imersão (*Dip Coating*), seus respectivos valores de rugosidade média quadrática $Sq=26,5$ para amostra 18 e $Sq=31,1$ para amostra 36, e seus perfis da distribuição de poros e grãos.

Os filmes utilizando GLYMO em sua composição obtiveram boa morfologia não só pela utilização do método de imersão, pois obtivemos outras amostras (18 e 36) com boa morfologia, no que diz respeito à translucidez e rugosidade, utilizando o método de gotejamento. Podemos ter essa visão quando comparamos a imagem na Figura 17 da amostra com PDMSa com as imagens situadas na Figura 20, que contém imagens da amostra 18 produzida pelo método de gotejamento e também por imersão (*Dip Coating*). Com isso podemos ver que a utilização do GLYMO nas composições das amostras, independente da técnica de preparo das amostras, confere ao filme boas características como: filmes mais regulares, menos rugosos e mais translúcidos a radiação visível.

Figura 20: Foto da amostra de ormosil APTS/TEOS/HPW/GLYMO produzido pelo método de gotejamento e pelo método *Dip Coating*.

As medidas de ângulo de contato estático com água nas amostras com GLYMO e com PDMSa podem ser visualizadas na Tabela 5, onde pode se observar um valor maior do ângulo de contato para amostras de ormosil com PDMSa. Sendo a função oxirana e éter mais polar que os grupos metila do PDMSa era esperado um valor de ângulo de contato menor para as amostras contendo GLYMO no lugar de PDMSa. Outro fator para a maior polaridade dos ormosis contendo GLYMO é a possibilidade de abertura do anel por ataque nucleofílico dos grupos -NH_2 catalisada pelos prótons liberados pelo HPW. Esta possibilidade será abordada quando discutirmos os dados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) em polarização cruzada de ^{13}C das amostras contendo GLYMO (ver item 4.2.3).

Tabela 5: Valores de ângulos de contato estático da água sobre ormosis APTS/TEOS/HPW/GLYMO e APTS/TEOS/HPW/PDMSa.

Amostra	T (°C)	Ângulo de contato
Ormosil c/ GLYMO	25	81,5°
Ormosil c/PDMSa		106,6°

Tabela 6: Valores de ângulos de contato estático da água sobre ormosis APTS/TEOS/HPW/GLYMO (18), BUTs/TEOS/HPW/GLYMO (36) e APTS/BUTs/TEOS/HPW/GLYMO (38).

Amostra	Formulação	Ângulo de contato
18	APTS/TEOS/HPW/GLYM	81,5
	O	
36	BUTs/TEOS/HPW/GLYM	80,0
	O	
38	APTS/BUTs/TEOS/HPW/ GLYMO	78,1

Observando a Figura 19, que contém imagem obtida por MEV e perfil médio da altura (Z) ao longo do retângulo demarcado na figura situado na imagem da amostra de ormosil 18 e 36 contendo GLYMO, produzidas pelo método de imersão (*Dip Coating*), e seus respectivos valores de Sq, podemos dizer que o filme da amostra 36 é mais rugoso comparado ao filme da amostra 18. Isso pode ser visto analisando os perfis médios de altura da região delimitada de cada amostra, pois percebe que a variação de altura de poros e grãos existentes no filme da

amostra 36 resulta em valores mais altos comparados ao da amostra 18. Isso pode ser explicado pelas diferentes rotas de estruturação do ormosis para as diferentes amostras.

As imagens dos perfis da seção transversal das amostras 18 e 36, com APTS e com BuTS respectivamente por MEV são mostrados na Figura 21. Analisando as imagens pode se perceber que os filmes possuem diferentes espessuras; ormosil 18 contendo APTS/TEOS/HPW/GLYMO com uma espessura (E) aparente igual a 5,6 μm e a amostra de ormosil contendo BUTs/TEOS/HPW/GLYMO com espessura igual a 13,2 μm . Podemos observar que os filmes são não possuem a mesma morfologia interna, enquanto o filme da amostra 36, contendo BUTs, apresenta uma estrutura assimétrica o filme feito com APTS (18) apresenta uma estrutura simétrica. O filme com APTS é constituído de grãos incrustados numa massa contínua. O filme com BUTs possui uma camada densa na parte superior e uma camada mais porosa no seu interior na direção da interface com o vidro. Doro⁹² havia notado a formação de grãos em filmes de TEOS/GLYMO anteriormente com morfologia similar ao observado para a amostra APTS/TEOS/GLYMO/HPW, mas não formulou nenhuma hipótese sobre sua causa. Acreditamos que as diferenças de morfologia observadas estejam correlacionadas às cinéticas de reações de formação de sesquisiloxanos (reações de condensação e olação de grupos silanóis) bem como às diferentes habilidades de interação intermolecular dos grupos nitrila e amina presentes nos sesquisiloxanos formados.

Figura 21: Imagem obtida por MEV e perfis da seção transversal (fratura) dos ormosis de APTS/TEOS/HPW/GLYMO (18) e ormosil de BUTs/TEOS/HPW/GLYMO (36) em que os filmes foram produzidos por imersão (*Dip Coating*).

Houve também, juntamente com as características morfológicas citadas anteriormente, uma melhora das propriedades ópticas dos ormosis com o uso do GLYMO. Com esses filmes foram feitas medidas de fotocromismo qualitativas usando doses de radiação ultravioleta A e B com uma lâmpada de xenônio como fonte de UV. Através destes testes qualitativos, selecionamos uma amostra de maior qualidade óptica e boa resposta fotocrômica para ensaios de comportamento fotocrômico quantitativos e dosimetria com a lâmpada de Xe, que poderemos ver mais a frente.

Posteriormente procurou-se realizar estudos do efeito da 4-butironitrilatrimetoxissilano (BuTs) juntamente com APTS, GLYMO, TEOS e HPW na qualidade óptica e no comportamento fotocrômico, variando as concentrações de APTS e BUTs nas formulações. Também foram feitas medidas de fotocromismo qualitativas usando doses de radiação ultravioleta A e B controladas por um radiômetro acoplado a uma lâmpada de arco voltaico de xenônio. Com isso, foi feito também estudos do comportamento óptico e fotocrômico destes filmes com BUTs comparados a filmes que não o possuía.

Os dados de dosimetria e fotocromismo das amostras citadas acima foram correlacionados com os dados estruturais dos filmes obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio X e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em ângulo mágico de ^{31}P e ^{13}C .

4.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.

Enquanto a RMN nos dá uma excelente visão do bulk do material e de alguns grupos superficiais, como os silanóis, a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) nos permite uma visão mais seletiva da estrutura da superfície do material, últimos 100Å até a superfície. Os estudos de XPS foram realizados com a intenção de caracterizar a composição da superfície e revelou dois aspectos importantes para as amostras contendo GLYMO e APTS, amostra 18 na Tabela 2. Pela ausência do pico fotoelétrico do N1s no espectro de *long scan* e no espectro de alta resolução na região característica dos fotoelétrons provenientes do orbital 1s do N nestas amostras, ver Figura 22 e 23, conclui-se que o APTS fica distribuído no interior (bulk) do material, enquanto o GLYMO e o TEOS originaram os grupos presentes parcialmente na superfície. Podemos observar que há grupos $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ na superfície do material pela presença dos picos fotoelétricos W 4f no espectro de *long scan* do material, Figura 24.

Figura 22: Espectro long scan de XPS em dois pontos diferentes da superfície da amostra do filme APTS/GLYMO/TEOS 18 obtido por gotejamento, ângulo de coleta dos fotoelétrons de 90° com a superfície.

Figura 23. Espectro de alta resolução de XPS na região dos fotoelétrons provenientes do orbital 1s do nitrogênio. A amostra foi depositada por gotejamento sobre vidro a partir de sol de APTS/TEOS/GLYMO (18).

O espectro de alta resolução na região do W 4f mostra um par de picos assimétricos, Figura 24. Este par de picos foi ajustado com dois pares de funções Gaussianas-Lorentzianas, sendo que o par de menor energia de ligação é atribuído ao pico do $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ formado na foto-redução do W pela radiação UV ambiente e/ou pela radiação X (a amostra sai da câmara de análise azulada onde o feixe incidiu). A presença de W e a ausência de N nos espectros de XPS, contradizendo com a presença de grupos $-\text{NH}_2$ por FTIR (ver figura), leva a postular uma estrutura de bi-camada para estes filmes; na superfície a amostra apresenta uma fase rica em GLYMO e TEOS com HPW e no interior teríamos uma fase mais rica em APTS e TEOS com HPW. Isto significa que o HPW estaria distribuído entre duas fases completamente

distintas e que sua atividade fotocrômica deve ser diferente nestas duas fases. A energia de ligação do pico fotoelétrico do $W4f_{7/2}$ está 0,5eV deslocada para maior energia de ligação quando comparado ao cristal de HPW⁹³.

Figura 24: Espectro de alta resolução de XPS na região dos fotoelétrons do provenientes do orbital 4f do W. A amostra foi depositada por gotejamento sobre vidro a partir de sol de APTS/TEOS/GLYMO (18). Em azul está o dubleto atribuído ao W^{6+} e em verde o dubleto atribuído ao W^{5+} gerado por fotorredução do W^{6+} .

Duas explicações são possíveis para este fenômeno: a) efeito de estado inicial e b) efeito de estado final. O efeito de estado final que causa deslocamento de picos é a energia de relaxação. A energia de relaxação sofre influência de parâmetros intra- e inter- moleculares como polarizabilidade molecular média e constante dielétrica média do meio. Da mesma forma, interações intermoleculares podem deslocar a energia de ligação por formação de ligações de hidrogênio, de fato, numa interação do tipo de ligação de hidrogênio o ânion fosfotungstato agiria como uma base de Lewis e teria parte de sua densidade eletrônica deslocada para o hidrogênio. No nosso caso quando comparamos o cristal de HPW e um

modelo de interação do fosfotungstato com grupos funcionais no interior dos poros do material híbrido nos parece pouco provável que o interior dos poros possa agir como um grupo de maior eletronegatividade que o íon H_5O_2^+ no cristal do HPW. Sendo assim, seria mais sensato atribuir este deslocamento a efeitos de estado final em função da mudança de constante dielétrica do meio quando comparamos o cristal de HPW e o fosfotungstato no interior do Ormosil com APTS, amostra 18 onde os dados são equípolentes com os dados já relatados na literatura⁹⁴.

4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Na Figura 25 apresentamos os espectros de absorção na região do Infravermelho (FTIR) para as amostras contendo GLYMO e APTS, amostra 18 e 19, e amostras contendo BUTs e GLYMO, amostras 35 e 36, e contendo APTS, BUTs e GLYMO, amostra 38.

Figura 25: Espectros de absorção na região do infravermelho em modo de transmissão em pastilhas de KBr das amostras 18, 19, 35, 36 e 38 mostradas na Tabela 2.

Todos os espectros são muito parecidos mostrando as vibrações características dos grupos funcionais esperados nas amostras. As diferenças mais marcantes são listadas a seguir:

a) Na região do modo de estiramento do grupo nitrila, ver Figura 26, podemos ver a presença de uma banda larga para as amostras 35, 36 e 38 identificando a presença da BuTS na estrutura destes Ormosil. Em que pese à influência indesejada da banda do CO_2 do ar nas proximidades da banda da nitrila, é possível se observar que a banda em 2255 cm^{-1} apresenta uma largura tanto maior quanto maior é a razão APTS: BUTs mostrando que estes dois grupos devem se distribuir homogeneamente no interior do Ormosil ocupando sítios vizinhos. Tal assertiva poderá ser corroborada por medidas de RMN em polarização cruzada de ^{13}C que contém BUTs e APTS em sua composição. A distribuição homogênea dos grupos nitrila e amino no interior do material é extremamente importante para que possamos estudar de maneira sistemática o efeito da capacidade de formação de pontes de hidrogênio e afinidade

protônica do grupo funcional nitrogenado sobre o comportamento fotocromico dos polioxoânions oclusos no Ormosil.

Figura 26: Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras 18 e 19 (curvas vermelhas) e das amostras 35, 36 e 38 (curvas pretas) obtidas em modo de transmissão das pastilhas das amostradas diluídas em KBr na região de absorção do grupo funcional nitrila (CN).

b) Na Figura 27 mostramos com maior detalhamento a região dos modos vibracionais do HPW, apenas as bandas características dos modos de acoplamento assimétrico ($\nu_{\text{ass}}(\text{PO}_4)+\nu_{\text{as}}\text{W-O}_t$), 1077cm^{-1} , e $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O-W})$, 821cm^{-1} , apresentaram deslocamentos para maior número de onda de 10 cm^{-1} provavelmente devido a mudança de ambiente químico do cristal com tetrabutilamônio para o interior do Ormosil.

c) Podemos observar que a banda em 821 cm^{-1} apresenta uma assimetria para o lado esquerdo no espectro da amostra 18, esta assimetria pode indicar que um componente minoritário seja formado a partir do HPW pela interação com os grupos amino. Este fato será investigado por RMN de ^{31}P das amostras numa próxima etapa do projeto.

d) Um componente em 947 cm^{-1} aparece nas amostras contendo APTS reforçando a hipótese de outras espécies formadas a partir do HPW.

e) Não observamos a banda do grupo oxirano do GLYMO, entretanto suas bandas mais intensas são em 1240 e 1120 cm^{-1} , Doro⁹² encontrou bandas nítidas em 1240 nos seus Ormosil. É difícil afirmar com certeza se estas bandas estão presentes ou não, pois, elas podem estar convoluídas com as bandas do grupo siloxano da rede 3D de silicatos.

Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras 18 e 19 (curvas vermelhas) e das amostras 35, 36 e 38 (curvas pretas) obtidas em modo de transmissão das pastilhas das amostradas diluídas em KBr na região de absorção dos grupos funcionais característicos da rede tridimensional de silicatos e do polioxoânion.

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C - ^1H em modo de polarização cruzada.

Figura 28: Espectros ^{13}C CP MAS das amostras de ormosil contendo GLYMO/TEOS/HCl, amostra Fábio Doro, HPW/APTS/GLYMO/TEOS, amostra 18, HPW/ BUTs/GLYMO/TEOS, amostra 36 e HPW/APTS: BUTs 2:1/GLYMO/TEOS, amostra 38.

Os espectros ^1H - ^{13}C CP MAS dos ORMOSILS 18, 36 e 38 são mostrados na figura 26, juntamente com o Ormosil preparado por Doro⁹². Os picos foram atribuídos na figura e as mudanças importantes do GLYMO-Ormosil para as demais amostras a ausência dos picos dos carbonos 5 e 6, característicos da estrutura do anel oxirano. Fica explícito, portanto que o anel oxirano foi aberto durante a formação do Ormosil, devido ao surgimento do pico em 64,4 ppm, atribuído à espécie C-OH. Um mecanismo proposto para o desaparecimento do pico referente ao anel oxirano é mostrado na Figura 29.

Figura 29: Ilustração esquemática da abertura do anel através do ataque nucleofílico das moléculas de água, metanol e GLYMO nos ORMOSILS. Metanol seria formado durante a hidrólise dos grupos alcoxi na molécula GLYMO.

Neste esquema, o ataque nucleofílico de outro grupo GLYMO, água ou molécula de metanol ao anel oxirano, resulta na abertura do anel e à formação do carbono 7 que está ligado a um grupo OH , responsável pelo novo pico a 64,4 ppm.

Comparando as amostras 18 e 38, nota-se o desaparecimento do grupo C-NH_2 no ormosil contendo os grupos amino e nitrila (amostra 38). Isto pode ser atribuído a uma interação intermolecular através de ligações de hidrogênio entre os grupos amino e nitrila, o que resultaria numa ampla distribuição de deslocamentos químicos, causando um alargamento. Esta interação via ligação de hidrogênio já foi mencionada para explicar o

alargamento da banda de estiramento de grupos nitrila no espectro de infra-vermelho da amostra 38. Na figura 28 é mostrado um espectro para um ormosil sem a molécula de GLYMO, mas com APTS e HPW. Este espectro mostra um pico a 43,6 ppm que pode ser atribuído à espécie C-NH_3^+ , que é formado durante a transferência do próton do HPW para o grupo amino.

Figura 30: Espectros ^{13}C CP MAS das amostras de ormosil contendo HPW/TEOS/APTS, HPW/APTS/GLYMO/TEOS, amostra 18, HPW/ BUTs/GLYMO/TEOS, amostra 36 e HPW/APTS: BUTs 2:1/GLYMO/TEOS, amostra 38.

4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P em modo de polarização direta.

Figura 31: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P em modo de polarização direta das amostras 18, 36 e 38, concentração 3 vezes maior que o padrão, antes de serem irradiadas.

Os espectros de RMN de ^{31}P mostrados na Figura 31, relacionado às amostras 18 e 36 apresentam linhas em torno de 0ppm que poderiam ser atribuídas a fosfatos livres formados pela decomposição total de uma parte da população dos fosfotungstatos no interior dos Osmosil. Na amostra 18, com APTS apenas, há ainda as linhas em -13,3 e -15,6 ppm que poderiam ser atribuídas a espécies lacunares de fosfotungstato onde houve perda de uma ou mais unidades W_xO_{3x} . Comportamento similar foi observado para amostras de Ormosil sem GLYMO^{ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.} (SOUZA 2005). No espectro da amostra 38 vemos que há um alargamento da linha do fosfotungstato em relação ao espectro da amostra 36 e uma

linha de baixa intensidade em torno de -2 ppm. Esta linha poderia ser atribuída a uma espécie HPO_4^{2-} e o alargamento poderia ser atribuído à ligeira variação de ambiente químico, sítio de ligação, do fosfotungstato no Ormosil misto APTS- BUTs, refletindo a diferente capacidade de interação via ligação de hidrogênio dos grupos nitrila e amina.

4.2.5. Medidas de Fotocromismo.

Na Figura 32 abaixo mostramos o arranjo experimental utilizado para os ensaios de irradiação com a lâmpada de Xe Solar Simulator.

Figura 32: Controlador de potência (esquerda), radiômetro (direita em primeiro plano) e "housing" da lâmpada de Xe (esquerda ao fundo em azul). Foto do porta-amostra (indicado pela seta branca) com amostra sendo irradiada, note no piso azulejado da capela o detector (objeto cilíndrico preto indicado pela seta amarelo canário) permitindo medir *on line* a dose recebida pela amostra. De fato a dose pode ser pré-programada de modo que um *shuter* interno interrompa o feixe quando o valor de dose pré-ajustado é atingido. O detector recebe 1/12 da dose da amostra nesta posição graças a um divisor de feixe situado próximo à amostra e logo depois do filtro de UVB indicado pela seta verde oliva na foto.

Os ensaios preliminares de irradiação com UVB das amostras com formulação TEOS/BUTs/GLYMO/HPW continham GLYMO na sua formulação, portanto mais transparentes e homogêneas que seus similares sem GLYMO, são mostradas na Figura 33.

Figura 33: Fotos do filme TEOS/BUTs/GLYMO/HPW (36) antes e após irradiação com lâmpada de Xe SolarLight, dose UVA (1,31 e 0,82 mJ/cm²).

As fotos permitem avaliar o potencial destas amostras como dosímetros pessoais de radiação UVA, resultados ainda melhores foram obtidos com radiação UVB com dose igual a 36 MED.min⁻¹ (MED= dose mínima de radiação UVB para formação de eritema = 21 mJ/cm² seguindo a padronização do fabricante da lâmpada).

O tempo de resposta destes materiais é mais bem avaliado em ensaios com bancada óptica e monitoramento *on line* da transmitância em 632 nm descritos no sub-capítulo a seguir. O tempo de descolaração do material é fortemente dependente dos teores de GLYMO e silano (APTS ou BUTs). A amostra da Figura 33 teve um tempo de retorno por volta de 3 dias.

Figura 34: Fotos dos filmes 18, 36 e 38 após irradiação com a lâmpada de Xe (UVA+UVB), dose de UVB programada no radiômetro PMA2100 para 36 MED.min⁻¹.

Figura 35: Espectros obtidos por reflectância especular das amostras depositadas por gotejamento e contendo apenas APTS (18), apenas BUTs (36) após a irradiação om lâmpada de Xe (UVA+UVB), dose UVB de 36 MED.min⁻¹.

Podemos observar na Figura 34 que a amostra 36, contendo BUTs no lugar de APTS na sua formulação, apresenta a cor mais intensa e isto pode estar corroborando com os dados obtidos por Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P em modo de polarização direta, ver item **4.2.4**, que nos traz informação em relação a decomposição do HPW frente a presença dos silanos BUTs e APTS. Os espectros de RMN de ^{31}P das amostras 18 e 36 apresentam linhas em torno de 0ppm que poderiam ser atribuídas a fosfatos livres resultantes pela ocorrência da decomposição total de uma parte dos fosfotungstatos no interior dos Osmosil. Na amostra 18 e 36 ocorre a decomposição do HPW resultando em menor quantidade efetiva de pigmento fotocromico e, portanto menor sensibilidade a dose de radiação UV. Já a baixa intensidade de cor da amostra 38 em relação às amostras 18 e 36 podem ser explicadas se usarmos a informação obtida por espectroscopia vibracional no item **4.2.2** que nos mostra que os grupos amino e nitrila presentes nessas amostras devem se distribuir homogeneamente no interior do Ormosil ocupando sítios vizinhos podendo até ocorrer interação via ligação de hidrogênio entre esses grupos. Essa baixa intensidade de cor da amostra 38 pode ser reforçada também pelos dados de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C - ^1H em modo de polarização cruzada, que nos mostra o desaparecimento do grupo C-NH₂ no espectro da amostra 38 em relação ao espectro da amostra 18 corroborando com os dados de infravermelho e com a comparação de intensidade da cor entre as três amostras analisadas na Figura 34 que mostram realmente que pode ocorrer uma interação entre os grupos amino do APTS e nitrila da BUTs. Com essa interação desses grupos entre si, imagina-se que ocorra menos interação desses grupos com o HPW resultando em uma cor menos intensa na amostra 38 comparada as amostras 18 e 36 irradiadas pela mesma quantidade de dose.

Ao compararmos os espectros da Figura 35, a amostra 36 possui valores de função de refletância superiores aos encontrados no espectro da amostra 18 concordando com as imagens da Figura 34, que mostra uma maior intensidade de cor para amostra 36. A amostra

18 têm o tempo de descoloramento mais lento, cerca de 3,5 dias contra 1,5 dias para as outras duas amostras. Este tempo mais longo pode estar relacionado à maior barreira difusional para o O₂, supressor da cor por oxidação do complexo de transferência de carga formado, ou pela menor constante de velocidade de transferência de carga entre o complexo APTS-[PW₁₂O₄₀]³⁻ e o O₂. Na Figura 21, observamos que a amostra 18 possui uma estrutura simétrica e densa, enquanto a amostra 36 possui uma morfologia assimétrica composta de uma camada superior densa e de uma camada inferior porosa. Esta morfologia mais densa do ormosil 18 pode ser responsável por uma barreira difusional para a passagem do O₂, portanto acarretar um aumento no tempo de retorno à cor original depois da irradiação com UV. Entretanto, não podemos destacar a influência da constante de transferência de elétrons no processo e estudos posteriores são necessários para uma explicação mais convincente.

Todos os espectros eletrônicos em modo de refletância foram ajustados com uma banda mais intensa centrada em torno de 740 nm com cerca de 42% e 29% da área total sob a curva de absorção na região visível do espectro eletromagnético, amostra 18 e 36 respectivamente, e quatro outras bandas, ver Figura 36. As bandas na amostra 18 apresentam um deslocamento hipsocrômico em relação ao espectro da amostra 36, além de um aumento de área relativa da segunda e terceira bandas e uma queda de área da quarta e quinta bandas.

Figura 36: Espectro eletrônico das amostras 18 e 36 sobre vidro, depositadas por gotejamento, após irradiação com lâmpada de Xe (UVB=36 MED.min⁻¹) obtidos por refletância especular a 90° logo após a irradiação (t=0).

A partir dos dados de Papacontantinou podemos atribuir as bandas abaixo de 700 nm a espécies de HPW duplamente reduzidas, $[PW_{12}O_{40}]^{5-}$, enquanto a espécie mono-reduzida seria responsável pela banda em 737 nm e as duas espécies contribuem para a banda acima de 900 nm. Desta forma, podemos tentativamente atribuir a diferença entre os espectros à população relativa das espécies mono- e duplamente reduzidas. Na amostra 18, contendo APTS como único silano nitrogenado, há maior população de espécies mono-reduzidas do que na amostra 36 logo após a irradiação.

Figura 37: Espectros eletrônicos da amostra 18 e 36 depois de 4 h 30 min de terem sido irradiados com lâmpada de Xe, dose UVB igual a $36 \text{ MED} \cdot \text{min}^{-1}$, ajustados com funções mistas Gaussianas-Lorentzianas (GL) usando o programa Winspec. Em preto temos a curva experimental e em vermelho a curva total ajustada mostrando a boa concordância entre a curva experimental e o ajuste. Foi usada uma linha reta para simular a linha base nos dois casos, esta linha base foi ajustada junto com as curvas GL.

Os espectros das amostras após 4 h de terem sido irradiadas não mostra esta mesma tendência, ver Figura 37. Os espectros das duas amostras é dominado pela banda em torno de 740 nm indicando que a espécie mono-reduzida é predominante. Esta maior reatividade da espécie duplamente reduzida, provavelmente frente ao O_2 , é esperada por argumentos termodinâmicos.

Figura 38: Fotos das amostras 38 e 18 auto-suportadas após irradiação com UVA+UVB, dose UVB de 36 MED.min^{-1} . A amostra 18 foi trincada durante a manipulação.

Na Figura 38 mostramos dois monólitos auto-suportado côncavos obtido a partir das formulações das amostras 18 e 38. Estes monólitos apresentam boa transparência no visível, Figura 25 (esquerda), e absorvem quase todo o UV. A formulação 18 resulta em materiais mais duros e quebradiços, ao passo, que a formulação 38 resulta em filmes mais moles e flexíveis. As duas amostras apresentam fotocromismo pronunciado, sendo que a formulação 18 apresenta tempo mais longo de descoloramento, repetindo o comportamento encontrado para os filmes sobre vidro.

Figura 39: Espectro eletrônico do monólito da amostra 18, antes de ser irradiada, e o monólito da amostra 38 após quatro dias de irradiação, UVB igual a 36 MED.min⁻¹, obtidos em modo de transmissão.

Na Figura 39 (direita) é mostrado o espectro da amostra 38 auto-suportada passados quatro dias da irradiação com lâmpada de Xe, dose UVB igual a 36 MED.min⁻¹. O espectro apresenta as mesmas bandas discutidas anteriormente e características das espécies mono- e duplamente reduzidas.

4.2.5.1. Resposta dos Filmes à Radiação Solar.

No dia 26 de maio realizamos um experimento com os filmes auto-suportados e irradiação solar, neste dia a índice UV na cidade de São Carlos era 6 segundo o Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Na Figura 40 é mostrada a foto da amostra 18 auto-suportada antes e após 10 min de insolação em torno de 13 h do dia 16 de maio de 2008 no Campus de São Carlos da USP, dose UVB igual a 0,177 MED, onde podemos ver a rápida resposta fotocromica do

material auto-suportado. Na Figura 39 são mostradas as fotos do material sobre diversos ângulos de vista após 1h da exposição à radiação solar. Nestas fotos podemos observar que todo o material mudou homogeneamente de cor. O mesmo foi observado para as outras amostras, mas a amostra 36 apresentou a maior variação de absorbância, ver Figura 42.

Figura 40: Foto da amostra 18 auto-suportado após 10min de exposição ao sol no telhado do Instituto de Química de São Carlos, 26 de maio de 2008, entre 13 h 02 min (esquerda) e 13h12min (direita). Índice UV na cidade segundo CPTEC era de 6,0, a dose medida de radiação UVB foi de 0,170 MED ao final de 10 min.

Figura 41: Fotos do monólito da amostra 18 após 1 h de exposição à luz solar, dose UVB de 0,170 MED.

Figura 42: Foto do monólito de amostra 36 antes e depois da exposição por 10 min à radiação solar, dose UVB de 0,142 MED.

Ormosil Fotocrômico

Figura 43: Fotos das amostras de filmes de Ormosil 18, 36 e 38 depositados por gotejamento sobre vidro após 10 min de exposição à radiação solar, dose UVB de 0,200 MED.

Na Figura 43 mostramos os filmes de Ormosil depositados por gotejamento sobre vidro com as formulações 18, 36 e 38. A mesma tendência observada para os monólitos é aqui observada, ou seja, quanto maior é o teor de BUTs mais sensível é o filme à radiação solar. Estes filmes apresentaram resposta praticamente instantânea à radiação e tem seu

descoloramento seguindo a tendência observada para a irradiação com lâmpada de Xe. Os espectros eletrônicos dos filmes após irradiação são similares àqueles obtidos com a lâmpada de Xe mostrando que o mecanismo atuante no processo fotocrômico é o mesmo com as duas fontes.

4.2.5.2. Monitoramento da Resposta Fotocrômica dos Filmes em Bancada Óptica com Lâmpada de Hg.

Nesta primeira etapa do projeto fizemos testes com várias formulações de silanos e TEOS visando obter filmes de baixa rugosidade, homogêneos (transparentes) e sensíveis à radiação UV. Para verificar a resposta fotocrômica dos filmes é que esta bancada foi projetada e construída, pois nos permite realizar experimentos no nosso laboratório de forma rotineira. Na Figura 44 mostramos o comportamento fotocrômico de três filmes com diferente formulação no que diz respeito aos organossilanos nitrogenados:

- a) Amostra 18, só contém APTS na razão de 1:4 (mol:mol) de APTS/TEOS e 3,6:2,4 (mol:mol) de TEOS:GLYMO.
- b) amostra 36, só contém BUTs na razão de 1:6 (mol:mol) de BUTs/TEOS e 3,6:2,4 (mol:mol) de TEOS:GLYMO.
- c) amostra 38, contém BUTs e APTS na razão 1:2 (mol:mol) de BUTs/APTS e 1:4 de (BUTs+APTS):TEOS e 3,6:2,4 (mol:mol) de TEOS:GLYMO.

Figura 44: Curvas médias, 3 medidas independentes, do comportamento da absorvância em 632nm dos filmes de Ormosil contendo TEOS/APTS/GLYMO (curva preta), TEOS/APTS/BUTs/GLYMO (curva verde) e TEOS/ BUTs/GLYMO (curva vermelha) em função do tempo de irradiação com lâmpada de Hg, $P=80W$, irradiância = $(1,35\pm0,25) \text{ mW.cm}^{-2}$ UVA, $T=(28\pm4) ^\circ\text{C}$, $UR= (35\pm5) \%$.

As respostas mostradas na Figura 44 não são significativamente diferentes, haja vista que todas as curvas estão dentro do erro experimental das medidas, faixa amarela na Figura 44. Todas as amostras apresentam uma variação de absorvância de $(0,5\pm0,1)$ em 632 nm. Tentativas de realizar estes experimentos com melhor controle de espessura, filmes obtidos por *Dip Coating*, foram fracassadas, pois os filmes muito finos sofriam influência do vidro. Foram ensaiadas amostras com até 20 ciclos de imersão e com soluções até 25 vezes mais concentradas sem melhor resultado. Visando resolver esta dificuldade experimental duas abordagens estão sendo planejadas: formação de filmes por *Dip Coating* sobre substratos

menos ativos como safira ou quartzo, e formação de filmes por *Spin Coating* que tendem a ser mais espessos.

4.2.5.3. Variação da Resposta Fotocrômica dos filmes em Função da Dose de Radiação Ultravioleta e sua Estabilidade.

Na Figura 45 podemos ver os dados relacionados a amostra 36 no método de preparação de filme por gotejamento, foram realizados testes de observação de variação de função de reflectância em função da dose de radiação ultravioleta, com isso observou-se uma linearidade de resposta na faixa de radiação que foi de 0,78 MED a 68,81 MED. Podemos observar para a relação de função de reflectância com a dose que ouvi uma boa resposta do filme à dose de radiação ultravioleta e isso pode ser comprovado pelo valor do coeficiente de regressão linear igual a 0,99274.

Figura 45: Variação de função de reflectância em função da dose de radiação ultravioleta da amostra 36 preparada pelo método de gotejamento.

No gráfico situado na Figura 46 abaixo para uma mesma amostra 36 preparada pelo método de gotejamento foram realizados vários ciclos de irradiação com a mesma dose e com isso foi observado que houve uma manutenção da resposta durante sete ciclos de dose igual 1,32 MED de radiação ultravioleta. O erro na medida é inferior a 10% mostrando boa reprodutibilidade no efeito fotocromico, fator fundamental para seu uso em dosimetria.

Figura 46: Gráfico mostrando a reprodutibilidade do filme de ormosil 36, obtido por gotejamento, irradiado sucessivas vezes com 1,32MED de UVB.

Na figura 47 podemos ver os dados relacionados à amostra 36.25X produzida pelo método de imersão (*Dip Coating*), foram realizados testes de observação de variação de função de reflectância em função da dose de radiação ultravioleta, com isso observaram-se uma não-linearidade de resposta na faixa de radiação que foi de 2,65 MED a 26,49 MED. Podemos pelo gráfico que a amostra mostra uma saturação rápida frente ao aumento de dose, isso pode ser explicado pelo fato das amostras feitas por *Dip Coating* produzir filmes menos espessos que as amostras produzidas por gotejamento levando a uma saturação bem mais rápida. Estes filmes seriam mais adequados com filmes para gravação de dados onde baixas doses são usadas ou em janelas inteligentes.

Figura 47: Variação de função de reflectância em função da dose de radiação ultravioleta da amostra 36 preparada pelo método de imersão (*Dip Coating*).

5. Conclusões.

Foi possível mostrar a viabilidade de produção de filmes fotocrômicos homogêneos e de boa qualidade óptica usando o processo sol-gel usando ácido fisoftungstico como pigmento fotocrômico e silanos nitrogenados. Os filmes são reprodutíveis e sensíveis apresentando perspectiva de utilização em fitas dosimétricas.

A adição do aminossilano polimérico PDMSa resultou em filmes mais homogêneos, entretanto ainda opacos, mas com boa resposta fotocrômica. Este polímero segrega para superfície conferindo para a superfície uma característica hidrofóbica.

O 3-glidiloxipropiltriethoxissilano, Glymo, substitui o PDMSa levando a filmes ainda mais homogêneos e de menor hidrofobicidade. Esta diferença de comportamento em relação ao PDMSa é atribuída a reação do anel oxirânico com os grupos nitrogenados dos outros silanos, ou seja, APTS e BUTs. Como no caso do PDMSa, o GLYMO ocupa a superfície.

Uma maior variação da absorbância após a irradiação foi obtida para os filmes com BuTS em relação aos filmes contendo apenas APTS ou uma mistura equimolar dos dois silanos.

6. Referências bibliográficas

- ¹ PLUEDDEMANN, E.P. **Silane Coupling Agents**. New York: Plenum Press, 1982. p. 29-45, v.1.
- ² HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171, 1995.
- ³ ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ⁴ BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, 1988.
- ⁵ BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. The physics and chemistry of sol-gel processing (Academic Press, Inc.: New York) **Sol-Gel Science**, 1990.
- ⁶ HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- ⁷ CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 35, p. 1420, 1996.
- ⁸ NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo Método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, p. 27-31, 2002.
- ⁹ IUPAC Compendium of Chemical Technology, 2nd ed, 1997.
- ¹⁰ PEETERS M.P.J., WAKELKAMP W.J.J., KENTGENS A.P.M. A ²⁹Si solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 189, p. 77-89, 1995.
- ¹¹ BABONNEAU, F.; THORNE, K.; MACKENZIE, J. D. Tetraethoxysilane copolymers: precursors for the Si-C-O system. **Chemistry of materials**, v. 1, p. 554-558, 1989.
- ¹² YOLDAS, B. E. Modification of polymer-gel structures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, p. 145-154, 1984.
- ¹³ SCHOLZE, H. J. New possibilities for variation of glass structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 669-680, 1985.
- ¹⁴ SANCHEZ, C., LEBEAU, B., CHAPUT, F., BOILOT, J.P. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 15, p. 1969-1994, 2003.
- ¹⁵ ROSENFELD, J.; BLUM, A.; POLAK, N.; ISRAELSON, O.; SCHUMANN, H.; AVNIR, D. Comparison between homogeneous and sol-gel-encapsulated rhodium-quaternary ammonium ion pair catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 107, p. 217-223, 1996.

- ¹⁶ KURUSU, Y.; NECKERS, D.C. Functionalization of silica gel: Application for the catalytic oxidation of alkanes. **Journal of Organic Chemistry**, v. 56, p. 1981-1983, 1991.
- ¹⁷ FRENKEL-ULLERAD, H.; AVNIR, D. Sol-Gel materials as efficient enzyme protectors: preserving the activity of phosphatases under extreme pH conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 8077-8081, 2005.
- ¹⁸ ZAYAT, M.; PARDO, R.; LEVY, D. The role of organic groups in ormosil matrices in the photochromism of naphthopyrans in sol-gel thin films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2899-2903, 2003.
- ¹⁹ DAGANI, R.; **Chem. Eng. News**, 1999. p. 7-25.
- ²⁰ JUDEINSTIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 511-525, 1996.
- ²¹ SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 1965, 1995.
- ²² SCHUBERT, U.; HUSING, N.; LORENZ, A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 2010-2027, 1995.
- ²³ Venton, D. L.; Gudipati, E.; *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1250, 117.
- ²⁴ LEVY, D.; EINHORN, S.; AVNIR, D. Applications of the sol-gel process for the preparation of photochromic information-recording materials: synthesis, properties, mechanisms. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 113, p. 137, 1989.
- ²⁵ Matejka, L.; Dušek, K.; Pleštil, J.; Kríř, J.; Lednický, F.; *Polymer* 1998, 40, 171.
- ²⁶ Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R.; Soucek, M. D.; *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 381.
- ²⁷ HU, Y.; CHUNG, Y. J.; MACKENZIE, J. D. Gelation kinetics of an organically modified silicate. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 6549-6554, 1993.
- ²⁸ Mackenzie, J. D.; Huang, Q.; Iwamoto, T.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1996, 7, 151.
- ²⁹ JOSÉ, N., M; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. . **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- ³⁰ Park, H. B.; Kim, J. K.; Nam, S. Y.; Lee, Y. M.; *J. Membr. Sci.* 2003, 220, 59.
- ³¹ BABONNEAU, F.; LEITE, L.; FONTLUPT, S. Structural characterization of organically-modified porous silicates synthesized using CTA⁺ surfactant and acidic conditions. **Journal of Material Chemistry**, v. 9, p. 175-178, 1999.

- ³² CESTARI, A. R.; AIROLDI, C. Diamine Immobilization on Silica Gel through the Sol-Gel Process and Increase in the Organic Chain by Using Glutaraldehyde followed by Ethylenediamine **Langmuir**, v. 13, p. 2681-2686, 1997.
- ³³ AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, p. 496-503, 2000.
- ³⁴ PHILIPSE, A. P.; VRIJ, A. Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 121-136, 1989.
- ³⁵ BOURGEAT-LAMI, E. Organic-inorganic nanostructured colloids. **Journal of Nanoscience Nanotechnology**, v. 2, p. 1-24, 2002.
- ³⁶ AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcóxidos precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- ³⁷ PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. A toxicity decrease on soil microbiota by applying the pesticide picloram anchored onto silica gel. **Green Chemistry** v. 4, p. 288-291, 2002.
- ³⁸ AIROLDI, C.; ARAKAKI, L. N. H. Two independent routes to synthesize identical silicas by grafting ethylenimine or 2-aminoethanethiol, their cation adsorbing abilities, and thermodynamic data. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 1-7, 2002.
- ³⁹ SILVA, C. R.; BACHMANN, S.; SCHEFER, R.R.; ALBERT, K.; JARDIM, I. C. S. F.; AIROLDI C. Preparation of a new 18C stationary phase containing embedded urea groups for use in high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A: Including Electrophoresis, Mass Spectrometry**, v. 948, p. 85-95, 2002.
- ⁴⁰ FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. New amino Inorganic Hybrids from talc silylation and copper adsorption process **Materil. Res. Bull.**, p. 36-277, 2001.
- ⁴¹ DE FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Effect of addition of divalent transition metal chlorides on the structure and thermal stability of lamellar silica synthesized by the neutral amine route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, p. 113-119, 2000.
- ⁴² Assink, R. A.; Kay, B. D.; *Colloids Surf.*, A 1993, 74, 1.
- ⁴³ Silva, C. R. da; Airoldi, C.; *J. Collolid. Interface Sci.* 1997, 195, 381.
- ⁴⁴ Cihlár, J.; *Colloids Surf.*, A 1993, 70, 239.
- ⁴⁵ Öye, G.; Libnau, F. O.; Sjöblom, J.; Friberg, S. E.; *Colloids Surf.*, A 1997, 123, 329.
- ⁴⁶ SHANGGUAN, W.; INOUE, K. Syntheses of silica-pillared layered titanium niobium oxide. **Chemical Communications**, p. 779-780, 1998.
- ⁴⁷ CASSAGNEAU, T.; JONES, D. J.; ROZIERE, J. Novel Inorganic Oxide Pillared γ -Zirconium Phosphate Formed by Intercalation of Octameric Siloxanes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 8678-8680, 1993.

- ⁴⁸ LI, L.; LIU, X.; GE, Y.; KLINOWSKI, J. Intercalation and Pillaring of Zirconium Bis(monohydrogenphosphate) with $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5910-5914, 1991.
- ⁴⁹ JIAO, X.; CHEN, D.; PANG, W.; XU, R.; YUE, Y. Solvothermal synthesis and characterization of silica-pillared titanium phosphate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2831-2834, 1998.
- ⁵⁰ FARIAS, R. F. DE; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, v. 23, p. 88-93, 2000.
- ⁵¹ MITCHELL, S. A.; **Chemistry and Industry**, p. 4-924, 1966.
- ⁵² ARMISTEAD, C. G.; TYLER, A. J.; HAMBLETON, F. H.; MITCHELL, S. A.; HOCKEY, J. A. J. The Surface Hydroxylation of Silica. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, p. 3947-3953, 1969.
- ⁵³ GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of MX_2 (M=Mn, Ni, Cu, Zn and Cd; X=Cl, Br and I) and FeCl_3 by modified silica surface with imidazolylpropyl group. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 107, p. 70, 1984.
- ⁵⁴ IAMAMOTO, Y.; PRADO, C. M. C.; SACCO, H. C.; CIUFFI, K. J.; ASSIS, M. D.; MAESTRIN, A. P. J.; MELO, A. J. B.; BAFFA, O.; NASCIMENTO. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 117, p. 259-271, 1997.
- ⁵⁵ JIN, T.; INOUE, S.; MACHIDA, K.; ADACHI, G. Luminescence properties of lanthanide complexes and their silica based composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 234-239, 1998.
- ⁵⁶ NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Propriedades fotofísicas de Eu^{3+} e Tb^{3+} imobilizados em sílica Gel funcionalizada com β -dicetonas. **Química Nova**, v. 23, p. 16-19, 2000.
- ⁵⁷ Wells, S.D.; Koopal, L.K.; de Keizer, A.; *Colloid Surf. A*. 2000, 166, 171.
- ⁵⁸ Markowitz, M. A.; Schoen, P. E.; Just, P.; Gaber, B. P.; *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 1999, 150, 85.
- ⁵⁹ Vrancken, K. C.; Van Der Voort, P.; Possemiers, K.; Vansant, E. F. *J. Colloid Interface Sci.* 1995, 174, 86.
- ⁶⁰ Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Calefi, P. S.; Serra, O. A.; *J. Non-Cryst. Solids* 1999, 147, 124.
- ⁶¹ KATSOULIS, D.E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 359-387, 1998.
- ⁶² POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Berlin, Springer-Verlag, 1983.
- ⁶³ JEANNIN, Y. P. The Nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 51-76, 1998.

- ⁶⁴ PAPAConstantinou, E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. **Chemical Society Reviews**, v. 18, p. 1-31, 1989.
- ⁶⁵ GUO, Y.; HU, C.; JIANG, S.; GUO, C.; YANG, Y.; WANG, E. Heterogeneous photodegradation of aqueous hydroxy butanedioic acid by microporous polyoxometalates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 9, 2002.
- ⁶⁶ SADAkANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical properties of polyoxometalates as Electrocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 219-237, 1998.
- ⁶⁷ HARRIS, J.J.; BRUENING, M.L. Electrochemical and in situ ellipsometric investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films. **Langmuir**, v. 16, p. 2006-2013, 2000.
- ⁶⁸ YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 307-325, 1998.
- ⁶⁹ YAO JN, HASHIMOTO K, Fujishima A. Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO₃ thin film by visible light. **Nature**, v. 355, p. 624-626, 1992.
- ⁷⁰ HIGHFIELD JG.; GRÄTZEL M. Discovery of reversible photochromism in titanium dioxide using photoacoustic spectroscopy implications for the investigation of light-induced charge separation and surface redox processes in titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 464-467, 1988.
- ⁷¹ HPA (2006) UVR from fluorescent lamps (online). Health Protection Agency, Centre for Radiation, Chemical and Environmental Hazards, Didcot, UK (portal): <http://www.hpa.org.uk/radiation/> understand/ radiation_topics/ ultraviolet/ uv_from_lamps.htm. Acessado em 27 de junho de 2006.
- ⁷² GANGE RW, Park YK, Auletta M, Kagetsu N, Blackett AD, Parrish JA. Action spectra for cutaneous responses to ultraviolet radiation. In: Gange RW, Urbach F, eds. The biological effects of UV A radiation. New York: Praeger. 1985, p. 57-67.
- ⁷³ VAN WEELDEN H, DE GRUIJL FR, VAN DER PUTTE SCJ, TOONSTRA I, VAN DER LEUN JC. The small cell variant of mycosis fungoides. A clinicopathological and antitumour electron microscopic study on 14 patients. **Archives of Dermatology Research**, v. 280, p. 300-307, 1988.
- ⁷⁴ YOUNG, R. W. **Optometric Vision Science**, v. 71, p. 125-144, 1994.
- ⁷⁵ WEST, S. K.; DUNCAN, B. MUNOZ, G. S. RUBIN, L. P. FRIED, K. BANDEEN-ROCHE, SCHEIN, O. D. Sunlight exposure and risk of lens opacities in a population-based study-The Salisbury Eye Evaluation Project. **Jama-Journal of American Medical Association**, v. 280, p. 714-718, 1998.
- ⁷⁶ Funnell, C.; Watson, K.; Stewart, O.; Dua, G. **Cornea**. v. 25(10), p. 1224-1226, 2006.

- ⁷⁷ POORSATTAR, S.P., HORNUNG, R.L. UV light abuse and high-risk tanning behavior among undergraduate college students. **Journal of American Academy of Dermatology**, v. 56 (3), p. 375-379, 2007.
- ⁷⁸ LEVINE, J.A., SORACE, M., SPENCER, J., SIEGEL, D.M., **Journal of American Academy of Dermatology**, v. 53, p. 1038-1044, 2005.
- ⁷⁹ FERREIRA, J.L.L. Proteção ocular da radiação solar. Portal da Oftalmologia. Site: <<http://www.portaldaretina.com.br/home/artigos.asp?cod=49>>. Acessado em 20 de setembro de 2007.
- ⁸⁰ PARISI, A.V., GREEN, A., KIMLIN, M.G. Diffuse uv solar radiation and implications for preventing human eye damage. **Photochemistry and Photobiology A**, v. 73(2), p. 135-139, 2001.
- ⁸¹ MILLS, A., MCFARLANE, M., SCHNEIDER, S. A viologen-based UV indicator and dosimeter. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 299-305, 2006.
- ⁸² TAKATO K, KABURAGI Y, KURIMURA Y, TOKITA S, NOGUCHI T, KANEKO M. Film device to visualize UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 163, p. 271-276, 2004.
- ⁸³ DAVIS A, DEANE GHW, DIFFEY BL. **Nature**, vol. 261, p.169–170, 1976.
- ⁸⁴ Trumble TM (1974) US Patent 3787687.
- ⁸⁵ PARISI, A.V., KIMLIN, M.G., TURNBULL, D.J., MACARANAS, J. Potential of phenothiazine as a thin film dosimeter for UVA exposures. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 4, p. 907-910, 2005.
- ⁸⁶ DONLEY, C.; DUNPHY, D.; PAINE, D.; CARTER, C.; NEBESNY, K.; LEE, P.; ALLOWAY, D.; ARMSTRONG, N.R. 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**, v. 18, p. 450-457, 2002.
- ⁸⁷ BEAMSON, G.; BRIGGS, D. **High Resolution of XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA 300 database**. New York, Wiley, 1992. p.227.
- ⁸⁸ Gasparro, F., Brown, D.B., *The Journal of Investigative Dermatology*, vol.114, p.613-615, 2000.
- ⁸⁹ Nakamoto, K., **In Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds**, 4rd ed. Willey, New York, 1986.
- ⁹⁰ POPE, E. J. A.; ASAMI, A.; MACKENZIE, J.D. Transparent silica gel-PMMA composites. **Journal of Materials Research**, v. 4, p. 1018-1026, 1989.
- ⁹¹ SOUZA, A.L., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Referências bibliográficas

⁹² DORO, F.G., Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2008, p. 251.

⁹³ DE OLIVEIRA, F.C., SCHNEIDER, J., SIERVO, A., LANDERS, R., PLEPIS, A.M.G., PIREAUX, J.-J., RODRIGUES-FILHO, U.P., **Surf.Interface.Anal.**, vol.34, p.580, 2002.

⁹⁴ ANDRESA, J.S. Formação e reatividade de filmes finos de macrocíclicos de ferro sobre silício monocristalino. **Tese de doutorado**, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.