UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LIDIANE PATRICIA GONÇALVES

Nanopartículas de dióxido de titânio como aditivos em materiais
híbridos orgânico-inorgânico fotocromicos baseados em
fosfotungstatos

São Carlos

2011

LIDIANE PATRICIA GONÇALVES

Nanopartículas de dióxido de titânio como aditivos em materiais
híbridos orgânico-inorgânico fotocrômicos baseados em
fosfotungstatos

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

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues
Filho

SÃO CARLOS

2011

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação - IFSC/USP

Gonçalves, Lidianne Patricia

Nanopartículas de dióxido de titânio como aditivos em materiais híbridos orgânico-inorgânico fotocromicos baseados em fosfotungstatos / Lidianne Patricia Gonçalves; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho. -- São Carlos, 2011.

137p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Trabalho dedicado aos meus pais: Carlos Nazareth Gonçalves e Fátima Pinheiro Gonçalves que sempre me incentivaram a estudar e buscar o melhor para minha vida, e durante essa jornada sempre me deram muito amor e carinho.

*Ao meu irmão Leandro e minha cunhada Elisana.
A minha avó Anna e minha tia “Marina” por todo carinho e apoio.*

E acima de tudo agradeço a Deus:

"Tudo posso naquele que me fortalece" (Filipenses 4:13)

AGRADECIMENTOS

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

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo – IQSC / USP.

Ao Programa de Pós-Graduação Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais (CEM).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa de Mestrado.

À Rede Capes Nano Biotecnologia..

Ao Sr. Ednelson pelos serviços realizados na Oficina Mecânica.

Ao Sr. Edson pelos serviços realizados na Oficina de Vidro.

À Sra. Maria Athayde pela auxílios prestados.

Ao Sr. José Augusto Baio pela ajuda com os espectros de UV-Vis.

Aos técnicos: Thiago Silva, Márcio de Paula pelas análises na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

Ao Sr. José Augusto Rocha, técnico responsável pelas análises de DRX no IFSC.

Ao Dr. José Javier Acuña da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Aos amigos do laboratório: Adriano (Drico), Paulo (Paulô), Liliane, Flávio (Baxinho), Rafael, Bia, Sajjad, Fábio, Bruna, Elias e em especial e Luciana, pela amizade e por me acompanhar nas várias madrugadas de trabalho no laboratório.

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: Natália, Silvia, Regina, Antônio (Nana) e principalmente ao André (Xú), pela companhia em alguns finais de semana no laboratório.

Aos amigos da República Aruêra; República 7 eh poko, Kendji, Pedro Henrique (Robocop), Priscila (Feia), João Otávio (Tavinho), Luciana (Xuxu), Deborah (Deh), Rafaela (Rafa), Daniela (Danizinha), Renata, Karla, César (Presunto), Ozzy, Luiz Felipe (Paquitão), Leonardo (Léo), Ricardo (Pimpão), Érik (Emo) e as meninas do Muay Thai pela amizade nos mais diversos momentos e pelas idas aos mais diversos lugares em busca de diversão e entretenimento, dentre outros mais que minha memória não me faz lembrar nesse momento.

A amiga Lukese pelos conselhos e pelo carinho imenso.

Ao professor Massami Yonashiro e Wania da Conceição Moreira pela amizade.

As amigas: Márcia, Carol e Wanessa que me ajudaram durante o mestrado com as dúvidas que eu tinha.

Ao Matheus (Teteco), por todo o tempo e apoio dedicado, e pela paciência pelos meus momentos de estresse e por ser alguém tão importante em minha vida.

Aos parentes que sempre ficaram na torcida e deram força.

A minha família, pelo amor dedicado.

A todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho, direta ou indiretamente.

A Deus pela oportunidade diária de aprendizado que é a dádiva da vida e pelas oportunidades que Ele permitiu que aparecessem.

A todos meu sincero: MUITO OBRIGADA!

Resumo

GONÇALVES, L.P. **Nanopartículas de dióxido de titânio como aditivos em materiais híbridos orgânico-inorgânico fotocromicos baseados em fosfotungstato** 2011. 136 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Nesse estudo procurou-se avaliar o impacto do aditivo dióxido de titânio, mistura anatase-rutila, no comportamento fotocromico de nanocompósitos baseados em materiais híbridos do tipo silicatos orgânicos (Ormosis) contendo ácido fosfotúngstico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. O material híbrido foi obtido via processo sol-gel tendo sido caracterizado quanto à sua morfologia por Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que mostrou que os filmes em geral são pouco rugosos e homogêneos. Estudos de Espectroscopia Vibracional (Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Raman) confirmaram a integridade do heteropoliânion fosfotungstato e a formação de uma rede tridimensional de silicatos, assim como, permitiram identificar a abertura do anel oxirano para formar um poli(óxido de etileno) ramificado, caracterizando a formação de um material híbrido classe II. A Espectroscopia de absorção na região do Ultra-violeta visível (UV-vis) ou espectroscopia eletrônica, além de confirmar a integridade química da espécie fosfotungstato, permitiu acompanhar a formação de heteropoliazuis mono- e duplamente reduzidos de maneira quantitativa. A cristalinidade dos materiais foi avaliada por Difração de raios-x (DRX) e mostrando que o sólido resultante é amorfo. Os estudos espectroscópicos permitiram inferir que a interação entre os polioxometalatos e as nanopartículas de TiO_2 deve ser fraca, entretanto, estudos posteriores são necessários para confirmar isto. A adição de nanopartículas leva a um material mais sensível à radiação UV, entretanto, não há uma correlação linear entre massa de nanopartículas adicionada e variação de absorbância devido à irradiação.

Palavras chaves: Dióxido de titânio, Materiais híbridos, Fotocromismo, Fosfotungstato.

Abstract

GONÇALVES, L.P. **Titanium dioxide nanoparticles as an additive for photochromic hybrid organic-inorganic materials based on phosphotungstate**. 2011. 136p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

In this study we evaluated the impact of the additive titanium dioxide, anatase-rutile mixture, Photochromic behavior of nanocomposite materials based on hybrid organic-type silicates (Ormosia) containing phosphotungstic acid, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. The hybrid material was obtained via sol-gel process has been characterized for their morphology by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), which showed that the films are often little rough and smooth. Studies of Vibrational Spectroscopy (Absorption Spectroscopy in the infrared and Raman) confirmed the integrity of phosphotungstic acid and the formation of a three-dimensional network of silicates, as well as the opening of the oxirane ring to form a poly(ethylene oxide) branched characterizing the formation of a hybrid class II material. The absorption spectroscopy in the region of Ultra-violet visible (UV-vis) to confirm the chemical integrity of phosphotungstate species, allowed us to track the formation of mono-and doubly heteropolyblues reduced quantitatively. The crystallinity of the materials was evaluated by x-ray diffraction (XRD) and showed us that the resulting solid is amorphous. The spectroscopic studies allowed us to infer that the interaction between polyoxometalates and TiO_2 nanoparticles should be weak, however, further studies are needed to confirm this. The addition of nanoparticles leads to a material more sensitive to UV radiation, however, there is not a linear correlation between mass of nanoparticles added and absorbance variation due to irradiation.

Keywords: Titanium dioxide, Hybrid materials, Photochromism, Phosphotungstate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Moléculas orgânicas imobilizadas em uma rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ⁵ .	31
Figura 2-	Figura 2: - Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero ⁵ .	32
Figura 3-	Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos ⁵	32
Figura 4-	Material híbrido com ligações covalentes entre as fases ⁵	33
Figura 5-	Material híbrido formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio ⁵	33
Figura 6-	Esquema de representação da interação entre sílica organofuncionalizada e cátions metálicos em solução	34
Figura 7-	Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química de superfície de sílica	35
Figura 8-	(A) Representação esquemática de um heteropoliânion do tipo Keggin; (b) Representação esquemática da estrutura do polioxoânio a-PW mostrando a posição do íons W6+ (M) e dos óxidos em ponte (O2c1 e O2c2) e dos íons óxido terminais (Ot); (c) representação esquemática do metal X e do O4c[].	37
Figura 9-	Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos	42
Figura 10-	Esquema de uma reação de olação envolvendo duas espécies de alcóxisilanos parcialmente hidrolisadas em meio ácido com a formação de espécie dimérica via ligação siloxano, Si-O-Si.	43
Figura 11-	Esquema ilustrativo do processo de gelatinização ⁵ .	43
Figura 12-	Diagrama esquemático representando os níveis de energia de TiO ₂ e WO ₃ ⁵⁶ .	46
Figura 13-	Tipos de radiações ultravioleta	47
Figura 14-	Esquema ilustrativo das etapas de formação de rutila e anatase a partir de precursores de [Ti(O)z(OH)x(OH2)6-x-z] ^{y-} . Figura adaptada de Joliviet ⁶⁸	49
Figura 15-	Diagrama de Fase P-T para o TiO ₂ segundo Nie et al	50
Figura 16-	Representações das estruturas cristalinas do TiO ₂ nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma cela unitária de dimensões, a = b = 4.587 Å, c = 2.953 Å, e a fase anatase, a = b = 3.782 Å, c = 9,502 Å	51
Figura 17-	(A) Diagrama esquemático da densidade de estados para a Rutila e Densidade de Estados (DOS) adaptado de Lin, Mo e Lin e (B) estrutura de bandas para a rutila de acordo com Migas	52
Figura 18-	Densidade de Estados para a anatase e a rutila adaptado de Chen e Mao	52
Figura 19-	Estrutura otimizada via cálculos de Dinâmica Molecular no modelo de Complexação em Múltiplos sítios de adsorção (MUSIC do inglês Multisite Complexation).. No modelo acima, os octaedros representam unidades de [TiO ₆] da rutila, as esferas amarelas representam átomos de oxigênio, quer da água, quer de grupos OH na superfície, as esferas verdes representam os átomos de H.	53
Figura 20-	Célula Unitária da Rutila mostrando em vermelho o plano (110).	55
Figura 21-	Esquema mostrando as etapas de (a) imersão, (b) adsorção, (c) emersão, (d) evaporação e drenagem do substrato na formação do filme	56

	via dip coating.	
Figura 22-	Esquema mostrando em detalhes o processo de formação de filme durante o estágio de emersão do substrato da solução/suspensão usada para depositar filmes através do processo de dip coating. O ponto $x = 0$ marca a linha de secagem do filme e $h(x)$ é a espessura do filme ¹¹³	57
Figura 23-	Ciclo fotocatalítico mostrando a atividade supressora de elétrons da banda de condução de NP de TiO_2 por polioxometalatos (POM) e a foto-oxidação de substratos orgânicos ¹²² .	60
Figura 24-	Micrografia eletrônica de transmissão da nanopartícula de dióxido de titânio	64
Figura 25-	Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo de observação de campo claro de aglomerado de nanopartículas de TiO_2 depositado por gotejamento sobre minitela de Cu revestida com carbono e filme de parlódio.	65
Figura 26-	Espectro Raman das Nanopartículas de TiO_2 sobre suporte de alumínio com $\lambda = 785\text{nm}$ e $P = 80.0\text{mW}$. As indicações em preto são as bandas referentes à anatase, e as em vermelho são bandas referentes à rutila.	65
Figura 27-	Difratograma de Raios X das nanopartículas de TiO_2 (anatase + rutila)	66
Figura 28-	Fluxograma de preparação dos filmes ormosis.	68
Figura 29-	Elevador de disco Marconi MA-765 utilizado para deposição dos filmes pela técnica de dip coating	69
Figura 30-	Esquema mostrando as etapas de (a) imersão, (b) adsorção, (c) emersão, (d) evaporação e drenagem do substrato na formação do filme via dip coating ¹¹⁵ .	69
Figura 31-	Aparato de Sistema simulador de luz solar Solar Light utilizado para irradiação dos filmes permitindo o estudo de suas propriedades fotocromicas	73
Figura 32-	Espectro UV-vis mostrando a região de análise.	74
Figura 33-	Esquema da montagem experimental usada para aquisição dos dados de Difração de Raios-X no X'Pert na École Polytechnique	76
Figura 34-	Espectrofotômetro Jasco V-630	77
Figura 35-	Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras das amostras sem nanopartículas, A2, A 3 e A8. (região de $400\text{cm}^{-1} - 1400\text{cm}^{-1}$)	80
Figura 36-	Detalhe do espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras sem nanopartículas, A2, A 3 e A8. (região de $400\text{cm}^{-1} - 3650\text{cm}^{-1}$).	80
Figura 37-	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho médio do HPW e das NP de TiO_2	81
Figura 38-	Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras A7 e A8 subtraídas da amostra Sem NP. O gráfico encontra-se normalizado e com a linha de base linear subtraída	82
Figura 39-	Espectro Raman das nanopartículas, do cristal de ácido fosfotungstico hidratado e dos ormosis A1 (10 μL de suspensão de NP adicionada) e A2 (20 μL de suspensão de nanopartículas adicionada) $P = 80\text{ mW}$, $\lambda = 785\text{nm}$	83
Figura 40-	Espectro Raman do ormosil sem NP e com a 2000 μL (A8) de suspensão de nanopartículas adicionada) $P = 80\text{ mW}$, $\lambda = 785\text{nm}$, com as atribuições	84
Figura 41-	Detalhes do espectro Raman dos ormosis sem NP, com NP e do cristal	85

	hidratado do ácido fosfotungstico	
Figura 42-	Proposta do mecanismo de abertura do anel oxirano no processo de formação do ormosil.	86
Figura 43-	Difratogramas de raios X do filme das nanopartículas sobre vidro obtidos com passo de 0,02o de 2 θ (superior), difratogramas de raios-X obtidos a partir da base de dados da American Mineralogist Society e graficado com a ajuda do software Mercury v.2.3 ® da Cambridge Crystallographic Data Center.	88
Figura 44-	Difratograma de Raios X dos pós dos ormosis A1, A2, A6	89
Figura 45-	Difratograma do filmes de nanopartículas de TiO ₂ (superior) e do ormosil A6 (inferior). No difratograma do ormosil há linhas gaussianas nas posições marcadas representando possíveis picos de difração e uma gaussiana larga em verde representando o halo do domínio não cristalino.	90
Figura 46-	Difratograma de Raios X dos pós dos ormosis sem nanopartículas, para os ormosis 18, 36 e 38	90
Figura 47-	Difratogramas de raios X do ormosil A7 antes do tratamento térmico, após tratamento à 50oC e 100oC.	91
Figura 48-	Tratamento térmico da amostra A8, com 50oC e 100oC.	92
Figura 49-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras Sem NP, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x	93
Figura 50-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A2, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x	93
Figura 51-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A7, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x	93
Figura 52-	Espectro de fluorescência de raios X por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro da amostras, a) Sem NP, b) A2 e c) A7 respectivamente. Todos os filmes sobre vidro aluminossilicato	94
Figura 53-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários do filme de ormosil A8, mostrando halos na superfície do material. A elipse marca um dos halos observados na superfície.	96
Figura 54-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários da amostra A8 sobre vidro de aluminossilicato por dip coating, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x. A seta marca um aglomerado na superfície do filme	96
Figura 55-	Espectro de fluorescência de raios X obtido por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro do filme do ormosil A8 sobre vidro aluminossilicato.	96
Figura 56-	Micrografia da seção transversal das amostras Sem NP, A2, A7 e A8* respectivamente.	98
Figura 57-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras Sem NP, N=5 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x	99
Figura 58-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A2, N=5 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x	99
Figura 59-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A7, N=5 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x	100
Figura 60-	Espectro de fluorescência de raios X obtido por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro do filme do ormosil a) Sem NP, b) A2 e c) A7, com N=5 imersões para todos, sobre vidro luminossilicato.	100

Figura 61-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários da amostra A8 sobre vidro de aluminossilicato por dip coating, 5 imersões, com ampliação de 100x	102
Figura 62-	Espectro de fluorescência de raios X obtido por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro do filme do ormosil A8 com N=5, sobre vidro aluminossilicato	102
Figura 63-	Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras a) Sem NP e A2, respectivamente e b) A7 e A8, respectivamente, com ampliação de 100x	103
Figura 64-	Espectro UV-vis em meio ácido para HPW, TiO ₂ e para suspensão de nanopartículas com HPW adsorvido, HPW/TiO ₂ .	105
Figura 65-	Espectros eletrônicos dos filmes ormosis feitos usando-se HCl no lugar de HPW para os ormosis A2 e A8 antes e após irradiar e A8 com 15,8 MED	105
Figura 66-	Espectro eletrônico na região do ultravioleta próximo dos filmes preparados por dip-coating das amostras sem NP e com 20μL de NP, ambas sobre quartzo	106
Figura 67-	Espectro eletrônico do filme do ormosil A2 sobre quartzo, antes e após irradiar com radiação UV, 15,8 MED	107
Figura 68-	Espectro eletrônico na região de 300-1100nm para as amostras para os filmes sobre quartzo dos ormosis sem Np, A2 e A7, irradiados com 15.8 MED.	108
Figura 69-	Fluxograma indicando a parte analisada nessa parte da análise	110
Figura 70-	Efeito da agitação nos filmes ormosis, a) Sem NPt1 e Sem NPt2, b) A7t1 e A7t2, subtraindo a linha de base, irradiando com 15,8 MED	111
Figura 71-	Efeito do tratamento térmico nos filmes, irradiando com 15,8 MED	112
Figura 72-	Efeito do tratamento térmico nos filmes, irradiando com 15,8 MED	113
Figura 73-	Variação da absorbância em função do número de doses incididas na amostra A7, contendo 1000μL de nanopartículas, irradiada com 10 MED e apresentando um intervalo de confiança médio de 0,0578. A barra foi calculada através do intervalo de confiança e foi adicionada utilizando o programa Oringin, versão 8.0.	115
Figura 74-	Variação da absorbância em função do número de doses incididas na amostra A7, contendo 1000μL de nanopartículas, irradiada com 10 MED e apresentando um intervalo de confiança médio de 0,0578. A barra foi calculada através do intervalo de confiança e foi adicionada utilizando o programa Oringin, versão 8.0.	115
Figura 75-	Efeito da adição de nanopartículas na absorbância após serem irradiadas com 15.8 MED.	116
Figura 76-	Gráfico da atividade fotocromica em função da dose de radiação ultravioleta para as amostras A2, A6, A7 e sem nanopartículas preparadas com 20 imersões	117
Figura 77-	Espectro eletrônico devido à fotorredução gradual do fosfotungstato, mostrando a formação sucessiva dos produtos de redução de um elétron (750 nm) e dois elétrons (650 nm) do PW123- 1x10 ⁻⁴ M em solução 2M de 2-propanol e 0,1M de HClO ₄ . Adaptado de Papacontantinou	119
Figura 78-	Comparação entre os espectros eletrônicos da amostra A7 (1000 μL de NP) e da amostra sem NP , irradiados com 25 MED. Espectros com linha base linear subtraída.	120

Figura 79-	Influência do tempo de contato para as amostras; (a) A1 e (b) A7, irradiadas com 15,8 MED nos tempos de 10min, 1h e 24h. Na legenda ni indica o ormosil não irradiado feito com tempo de contato de 10min, 1h, 24h	120
Figura 80-	Ciclo fotocatalítico mostrando a atividade supressora de elétrons da banda de condução de NP de TiO ₂ por adaptado de OZER e FERRY ¹¹² .	121
Figura 81-	Imagens obtidas durante a exposição de 0, 3 e 10 min de exposição ao sol, 13 MED de UVB	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Atribuição das bandas no espectro Raman das Nanopartículas	66
Tabela 2-	Relação das amostras com diferentes quantidades de nanopartículas.	67
Tabela 3-	Parâmetros de deposição para as amostras A1-A8 e SemNP, produzidas para avaliação do comportamento fotocromico	69
Tabela 4-	Tabela de composição dos filmes ormosis com seus respectivos componentes. * (apenas para alguns testes)	70
Tabela 5-	Composição dos filmes ormosis	70
Tabela 6-	Códigos dados para as amostras aquecidas durante a preparação da solução e das amostras tratadas termicamente	71
Tabela 7-	Listagem das bandas presentes nos espectros das amostras de ormosis com suas atribuições de acordo com os grupos funcionais responsáveis pelas vibrações	81
Tabela 8-	Atribuições das bandas presentes nas amostras analisadas por Espectroscopia Raman	84
Tabela 9-	Resultados de microanálise por microsona com detetor dispersivo em energia (EDX) para o centro da superfície das amostras Sem NP, A2 e A7. No cálculo das percentagens foi desconsiderado o C.	95
Tabela 10-	EDX da amostra A8	95
Tabela 11-	EDX seção transversal em dois pontos da amostra	99
Tabela 12-	EDX das amostras Sem NP, A2 e A7 com n=5 imersões	101
Tabela 13-	EDX da amostra A8, com n= 5 imersões	103
Tabela 14 -	Espessuras das amostras Sem NP, A2, A7 e A8	104
Tabela 15	Valores de absorvância dos filmes dos ormosis sem nanopartículas, A2 e A7*	114
Tabela 16	Resultados de absorvância máxima e comprimento de onda no centróide da banda de absorção de maior energia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) dos filmes de xerogéis contendo fosfotungstato, para as amostras A2, A6, A7 e Sem NP com N= 20 imersões e doses de UV-B de 0,5, 2, 5, 15.8 e 50 MED	118
Tabela 17	Absorvâncias máximas de duplicatas em vidros, considerando a influência da concentração de nanopartículas com o tempo de retorno a cor inicial e absorvância máxima	119

LISTA DE ABREVIACÕES

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
BuTS	4-(Triethoxisilil)butironitrila
DRX	Difração de raios-X
e-	Elétron
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
Glymo	3-glicidoxipropiltrietóxisilano
h+	Lacuna Fotogerada
HOMO	Orbital molecular ocupado com maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado com menor energia
HPA	Heteropoliácido
HPOMs	Heteropolioxometalatos
HPW	Ácido fosfotungstico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NP	Nanopartícula
Ormosil	Silicatos orgânicos
POM	Polioxometalatos
TEOS	Tetraetilortossilicato
TSPEN	N-(3-(trimetoxisilil)-propil)-etilenodiamine
UV-vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
UV-A	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 315-400 nanômetros
UV-B	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 280-315 nanômetros
UV-C	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 100-280 nanômetros

LMCT *Ligand-to-Metal Charge Transfer*

IVCT *Intervalence Charge Transfer*

MED *Minimum Erythema Dose*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
1.1 Organossilanos	29
1.2 Materiais Híbridos Orgânico- Inorgânicos	30
1.3 Heteropoliânion do tipo Keggin	36
1.4 Processo sol-gel	39
1.5 Fotocromismo	44
1.6 Radiação Ultra-Violeta e dosimetria	46
1.7 Nanopartículas de dióxido de titânio	48
1.7.1 Materiais Nanoestruturados de dióxido de Titânio	54
1.7.2 Filmes Finos de Dióxido de Titânio	55
1.7.3 Interação entre Polixometalatos e Dióxido de Titânio	58
2 PARTE EXPERIMENTAL	63
2.1 Reagentes e Solventes	63
2.2 Nanopartículas de Dióxido de Titânio	63
2.3 Gases Especiais	66
2.4 Pré-Tratamento dos Substratos	67
2.5 Preparação dos Filmes de Xerogéis de Ormosil contendo HPW e nanopartículas de TiO ₂	67
2.5.1 Efeito do Teor de Nanopartículas	70
2.5.2 Efeito da Temperatura na Etapa de Homogeneização das Nanopartículas (Aq)	71
2.5.3 Efeito da Espessura dos Filmes	71
2.5.4 Efeito do Tratamento Térmico dos Filmes Formados	71
3 MÉTODOS	73
3.1 Avaliação da Atividade Fotocrômica	73
3.2 Caracterização dos filmes	73
3.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho em modo de Transmitância (FTIR)	73
3.2.2 Espectroscopia Raman	75
3.2.3 Difração de Raio -X (DRX)	75
3.2.4 Espectroscopia eletrônica	76
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1 Espectroscopia Vibracional	79
4.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	79
4.1.1.1 Espectros obtidos usando como referência a pastilha de KBr pura	79
<u>4.1.1.2</u> Espectros obtidos usando como branco a pastilha do ormosil sem Nanopartículas de TiO ₂	81
4.1.2 Espectroscopia Raman	82
4.2 DRX (Difração de Raio X, método pó)	86
4.2.1 Difratogramas dos Ormosis	88
4.2.2 Tratamento Térmico das amostras	91
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	92
4.3.1 Análise superficial dos filmes ormosis com 20 imersões (N=20)	93
4.3.2.1 Análise da espessura dos filmes ormosis com N = 20 imersões	98
4.3.2 Análise superficial dos filmes ormosis com N= 5 imersões	99
4.3.2.1 Análise da espessura dos filmes ormosis com N = 5 imersões	109

4.4	Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-Visível.....	104
4.4.1	Filmes ormosis com HCL na ausência de HPW	105
4.4.2	Transições Eletrônicas em filmes não irradiados sobre quartzo	106
4.4.2.1	Espectro dos Materiais em quartzo Irradiados.....	107
4.4.3	Estudo dos Parâmetros de Processo e Formulação sobre o Fotocromismo...	109
4.4.3.1	Parâmetros de Processo	110
4.4.3.1.1	Efeito da Agitação e do Aquecimento na Preparação.....	110
4.4.3.1.2	Efeito do tratamento térmico da solução	112
4.4.4	Ensaio de Reprodutibilidade da Resposta Fotocrômica	113
4.4.4.1	Estabilidade da Resposta Fotocrômica frente a Repetidos Ciclos de Irradiação.....	115
4.4.5	Influência da concentração de nanopartículas	116
4.4.6	Estudo do Tempo de Retorno à cor Original.....	119
4.4.7	Influência do tempo de contato entre o HPW e as Nanopartículas de TiO₂...	120
4.4.8	Medidas de insolação	122
5	CONCLUSÕES	123
	Referências	124

1 INTRODUÇÃO

1. 1 Organossilanos

Organossilanos são compostos onde há uma ligação de um átomo de silício a um grupo funcional orgânico qualquer. Estes compostos podem formar moléculas simples ou macromoléculas. O silício, em contraste ao carbono, forma compostos onde a ligação simples predomina, possivelmente em função do maior raio do orbital 3p em relação ao orbital 2p e do mais covalente do silício. Interessam-nos especialmente nesta dissertação os compostos de baixa massa molar bifuncionais. Dentre as funções de interesse estão grupos de saída eficientes como alcóxidos e halogenetos que podem ser facilmente substituídos. Esta classe de compostos organossilanos são usados amplamente como agentes promotores de adesão e acoplamento, e têm crescido na pesquisa científica por serem 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:

X- Grupo Hidrolisável

Y- Grupo Organofuncional

R- Cadeia Alquílica

Esses compostos apresentam uma propriedade característica que é a presença de grupos hidrolisáveis cinética e termodinamicamente lábeis, levando a produção de grupos silanóis, grupos que por sua vez podem reagir posteriormente com silanóis pré-formados em outros organossilanos via reação de condensação via oxalação ou olação dando origem a oligômeros de polissiloxanos unidos por ligações siloxano. O mecanismo das reações é mostrado abaixo.

Os oligômeros continuam reagindo via condensação e formando redes tridimensionais de silicato que formam partículas de sílicas organomodificadas.

Estes grupos silanóis formados, também podem reagir com grupos –OH nas superfícies de diversas cerâmicas como, por exemplo, as sílicas em suas diversas fases e os aluminossilatos como as argilas e as zeólitas².

O interesse nesse estudo é na reação de policondensação para a formação de redes tridimensionais de silicatos envolvendo organossilanos nitrogenados e tetraetilortossilicato.

1.2 Materiais Híbridos Orgânico- Inorgânicos

O constante avanço tecnológico está intimamente relacionado com a pesquisa de novos materiais cujas propriedades específicas permitam aplicações inovadoras e a otimização de tecnologias já existentes, constituindo a área conhecida como Química de Materiais. Sendo assim, uma linha de pesquisa cada vez mais estudada refere-se aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, que são materiais preparados através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para produção de novos materiais multifuncionais com uma ampla faixa de aplicações. Esses materiais são combinações no qual temos materiais inorgânicos e materiais orgânicos estão ligados a nível molecular. Um exemplo encontrado na natureza é o nacre (revestimento de pérolas), que é sintetizado em meio aquoso por automontagem. O nacre vem da mistura de proteínas e polissacarídeos com aragonita (CaCO_3), dispersa na forma de lamelas. Essa configuração dos componentes confere a esses materiais híbridos propriedades superiores aos dos materiais isoladamente².

Híbridos orgânico-inorgânicos são homogêneos, pois a mistura ocorre a nível molecular de seus componentes, geralmente em escala nanométrica e, embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, a natureza química dos blocos que os formaram são refletidas pelas propriedades desses materiais formados^{3,4}.

Existem três maneiras de preparar materiais híbridos: 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 ocorre combinação dos dois tipos de interação descritos anteriormente. Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa e através disso classificam-se os materiais híbridos em diferentes classes, sendo elas⁵:

Na primeira classe os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de ligações de hidrogênio, força de Van der Waals ou ligações iônicas por rotas sintéticas diferenciadas, como verifica-se nos itens citados abaixo:

a) Corresponde à sistemas híbridos em que as fases orgânicas e inorgânicas são ligadas por interações fracas, tais como as forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Esta classe consiste principalmente em compostos orgânicos imobilizados em matrizes inorgânicas, ou seja, as moléculas orgânicas ficam aprisionadas na rede inorgânica até que o solvente evapore totalmente. Esse processo pode ser ilustrado na figura abaixo:

Figura 1- Moléculas orgânicas imobilizadas em uma rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos⁵.

b) Monômeros orgânicos podem ser ocluídos em uma matriz que possua uma rede inorgânica e então, são polimerizados, em processos iniciados por radiação Ultravioleta, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização⁶. Dessa maneira, o polímero orgânico resultante fica entrelaçado na rede inorgânica, gerando assim uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica, como ilustrado na figura abaixo:

Figura 2 - Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero⁵.

- c) Ocorre através da formação simultânea de duas redes independentes, caracterizando uma típica rede polimérica interpenetrante a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases, representado abaixo:

Figura 3 - Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos⁵.

Enquanto na primeira classe os compostos orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas, na segunda classe os componentes orgânicos e inorgânicos se ligam de forma covalente ou iônico-covalente, conforme a figura abaixo:

Figura 4 - Material híbrido com ligações covalentes entre as fases⁵.

Existe também a terceira classe, que está baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas primeira e segunda classe. Podemos citar como exemplo deste híbrido, 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 5.

Figura 5 - Material híbrido formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio⁵.

Esse tipo de material é preparado freqüentemente pela rota sol-gel e suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros orgânicos, são especialmente interessantes para aplicações comerciais^{5,7}. Os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções, onde se promovem as reações de hidrólise e condensação.

Devido a esse caráter multidisciplinar, as pesquisas voltadas a esta área vêm aumentando 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 *ORMOSILS*, *silicatos organicamente modificados*⁸. Esses materiais são extremamente versáteis e estáveis cinética e termodinamicamente, podendo apresentar estabilidade frente a meios fortemente

ácidos e relativamente básicos além de possuírem a porosidade necessária para oclusão de enzimas, catalisadores, sondas fluorescentes, fármacos, e compostos fotocromáticos^{3-5,8}.

Podemos adquirir esses materiais através da incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada através do processo sol-gel⁹. A síntese de ormosils também pode ser feita 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 $-\text{C}_6\text{H}_5$, no qual R pode influenciar em relação a porosidade do material formado. O tetraetilortosilicato (TEOS) é um dos alcóxidos utilizados como precursor na organofuncionalização mais usados, outros que também são bastante usados são: $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-X}$, onde o X pode ser Cl, NH_2 , SH, Ph- NH_2 , $(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Os alcóxidos podem atuar na modificação da superfície da sílica no sentido de se obter materiais seqüestrantes de metais em solução, no qual materiais modificados através desse seqüestro podem atuar como catalisadores^{10,11,12}. Na figura 6, o esquema mostra uma interação entre um íon metálico e a superfície de uma sílica organofuncionalizada.

Em alguns 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^{13,14}, na figura 7 um esquema de interação.

Figura 6 - Esquema de representação da interação entre sílica organofuncionalizada e cátions metálicos em solução¹⁵.

Figura 7 - Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química de superfície de sílica¹⁶.

A forma geral dos alcoxi-silanos é $\text{Si}(\text{OR})_4$ e o processo de hidrólise dos alcóxidos têm fundamental dependência com o tamanho de suas cadeias, que é determinada pela natureza de seu grupo R, isso porque quanto maior for a cadeia, mais lenta é a reação de hidrólise e, dessa maneira, influencia propriedades como: o tamanho de grão e a porosidade dos híbridos formados¹⁷. Alguns grupos são bastante utilizados nos alcoxi-silanos são: metoxi (OCH_3), etoxi (OCH_2CH_3), n-propoxi ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) e sec-butoxi ($\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$). Temos também os tetraortoalcóxidosilanos que possuem dois compostos comuns, formados pelos grupos metoxi (TMOS) e etoxi (TEOS) e, como dito anteriormente são utilizados na obtenção de novos materiais através do processo de hidrólise e policondensação que acontece na rota sol-gel. Através desse sistema pode-se trabalhar quimicamente no sentido de acoplar novos derivados funcionalizados que venham a formar novos materiais com determinadas características^{18,19,20}.

Sabe-se que a sílica é constituída de ligações siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e que em sua superfície é constituída de grupos silanóis, sendo base para formação de híbridos e corriqueiramente utilizada como suporte para diversos sistemas em diferentes ramos de aplicação. Existem várias pesquisas quanto ao estudo de adsorção de moléculas ou íons em sua superfície²¹. A sílica gel é produzida a partir de alcóxidos e a modificação de sua superfície possibilita uma variedade de estudos de pesquisa relacionando as suas propriedades

e com isso abrangendo para um grande campo de aplicações como em catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes. Para modificar a superfície realiza-se uma condensação dos alcóxidos de silício e/ou modificá-la na preparação da sílica²².

1.3 Heteropoliânion do tipo Keggin

Heteropoliácidos (HPAs) são poliânions formados pela junção de íons óxidos ou sulfetos e por metais de transição contendo no centro da sua estrutura oxoânions de não-metais, por exemplo boratos e silicatos. Nesta dissertação nosso interesse está voltado aos polioxometalatos (POMs) de heteropoliácidos do tipo Keggin. Estes compostos constituem uma classe de compostos que podem ser considerados como nanoclusters, ou seja, moléculas de alta nuclearidade com dimensões entre 1 e 50nm. Esses compostos são de grande interesse em diversas áreas, tais como: eletrônica molecular, dispositivo eletro-óptico, catálise e química medicinal²³.

Em 1826, Berzelius preparou o primeiro polioxometalato, o fosfomolibdato cuja fórmula é $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Cerca de 100 anos mais tarde, Keggin descobriu a estrutura de um composto similar por difração de raios X. Essa nova estrutura se mostrou tão complexa que o nome “Keggin” foi dado para séries $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ para esse poliânion descoberto. Nessa série de polioxometalatos o X pode ser B, Si, Ge, P^v, As^v, enquanto que M pode ser tanto molibdênio, vanádio e/ou tungstênio^{24,25}. Os heteropolioxometalatos de Keggin não são os únicos, existem também os heteropolioxometalatos do tipo Wells-Dawson, α - $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{q-}$, e Preyssler, $[(\text{Y})\text{X}_5\text{M}_{30}\text{O}_{110}]^{u-}$ onde Y= metal alcalino. Uma importante característica desses poliânions é poder receber um número elevado de elétrons preservando sua estrutura²⁶; esta característica os torna importantes no desenvolvimento de processos catalíticos envolvendo a oxidação de substratos²⁷, eletrocatalíticos²⁸, fotocrômico e eletrocromicos²⁹ onde a redução do poliânion é um passo necessário.

Os heteropoliânions do tipo Keggin apresentam vários isômeros, entretanto dois isômeros são mais estáveis. Estes isômeros de maior estabilidade são o isômero α e o isômero β , sendo que isomerismo foi reportado pela primeira vez em 1864 por Jean Charles Galissard de Marignac. Nos compostos do tipo Keggin, a estrutura mais comum tem simetria global T_d com 12 octaedros MO_6 arranjados ao redor de um tetraedro central XO_4 , estes isômeros são chamados de **isômeros α** . Esses octaedros se arranjam em quatro grupos de três octaedros e

constituem, dessa maneira, quatro grupos M_3O_{13} chamados de tríades. Estes grupos compartilham vértices entre si e com o tetraedro central. Na parte superior da estrutura e na parte inferior existe uma tríade, enquanto o equador é ocupado com duas tríades unidas entre si e com as tríades superiores e inferiores via pontes $\alpha-O^{2-}$. Analisando a estrutura da Figura 1 nota-se a existência de quatro tipos de íons óxidos, são eles:

- O_a que faz a ponte entre o heteropolielemento X e os octaedros,
- O_t que está no ápice externo dos octaedros da superfície do heteropolioxoânion e cuja distância de ligação com M é mais curta,
- O_{2c1} que faz a ponte entre dois centros M na mesma tríade,
- O_{2c2} que faz a ponte entre dois centros M de tríades distintas.

Figura 8 - (A) Representação esquemática de um heteropoliânion do tipo Keggin; (b) Representação esquemática da estrutura do polioxoânion a-PW mostrando a posição do íons W^{6+} (M) e dos óxidos em ponte (O_{2c1} e O_{2c2}) e dos íons óxidos terminais (O_t); (c) representação esquemática do metal X e do O_{4c}³⁰.

O HPW, ou ácido fosfotungstico, pode ser encontrado em quatro tipos de graus de hidratação e em todas elas os polioxoânions estão interligados entre si por uma rede de ligações de hidrogênio que é interligada via íons $[H_5O_2^+]$. Desta forma, estes íons interagem através de moléculas de água com os íons óxido da superfície dos polioxometalatos usando as

ligações de hidrogênio. Nas ligações de hidrogênio, os polioxoânions atuam como doadores de densidade eletrônica, portanto há um fluxo de densidade eletrônica do polioxoânion para os íons $[\text{H}_5\text{O}_2^+]$.

Este trabalho baseia-se no dodecatungstato ou fosfotungstato, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Este polioxiânion tem sido alvo de estudos recentes envolvendo sua incorporação desses em matrizes híbridas orgânica-inorgânica através do processo sol-gel. Duas características importantes desse polioxoânion para este trabalho são seu fotocromismo e seu eletrocromismo. Ou seja, a capacidade de ao receber um determinado número de elétrons, originar espécies com coloração azul ou coloração marrom.

O fosfotungstato ao ser irradiado com luz ultravioleta em torno de 260nm é levado a um estado eletrônico excitado em função de uma transição eletrônica de transferência de carga $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(5d)$, envolvendo os orbitais de fronteira do heteropoliânion³¹. Este estado excitado do tipo LMCT possui alto potencial de redução, portanto é um excelente agente oxidante, podendo facilmente oxidar substratos orgânicos^{32,33}. O fosfotungstato reduzido apresenta cor azulada, sendo chamado de heteropoliazul. O espectro eletrônico deste composto apresenta duas bandas distintas, sendo uma em torno de 450-500nm e se trata de uma banda d-d de baixa intensidade e a outra que varia de 620-750nm. Essa última banda, mais visível nesse trabalho, se trata de uma banda de transferência de carga de intervalência (IVCT do inglês *Intervalence charge transfer*) $\text{M}^{6+} \leftrightarrow \text{M}^{5+}$ na região do infravermelho próximo³⁴. Quando ocorre a redução com dois elétrons a banda mais intensa fica na região entre 450 e 550nm.

Essa cor azulada na presença de oxigênio desaparece, sendo o tempo de descoloração dependente do tempo que a amostra foi irradiada, ou da composição/espessura do filme podendo demorar até 15 horas. Esse processo dependente quase que exclusivamente da presença do oxigênio e não de um mecanismo de auto-oxirredução e isso foi comprovado através do armazenamento do filme irradiado em atmosfera inerte, no qual o descoloramento ocorreu em tempo mais lento^{35,36}.

O mecanismo proposto por Yamase³⁷ para explicar o fotocromismo dos sais de alquilamônios de polioxometalatos, descreve que na etapa imediatamente anterior a oxidação do substrato orgânico pelo estado excitado do fosfotungstato há a formação de um complexo ativado de transferência de carga entre o íon alquilamônio e o fosfotungstato no estado excitado. Este complexo envolve a transferência de prótons do alquilamônio e o fosfotungstato.

É a presença deste complexo de transferência de carga que leva a um fotocromismo reversível para o sistema, visto que possibilita tanto a redução do poliânion (Equação 3, como a oxidação do heteropoliazul (*heteropoly blue*) (Equação 4).

Esse mecanismo proposto por Yamase é aplicável para heteropolianions do tipo Keggin, e o processo de branqueamento ocorre pela reação inversa, iniciando-se pela transferência de um elétron do átomo M^{V} para a molécula de oxigênio.

1.4 Processo sol-gel

O processo sol-gel é um processo de obtenção de materiais inorgânicos (cerâmicas ou vítreas) ou híbridos orgânico-inorgânicos na forma de pós a baixa temperatura. Neste processo ocorrem reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de uma suspensão coloidal. As grandes vantagens deste processo na obtenção de cerâmicas são o controle a nível molecular do processo e o baixo consumo de energia.³⁸

A utilização do processo sol-gel teve início após a Segunda Guerra Mundial, com o desenvolvimento de pastilhas nucleares. Dois pesquisadores, Ebelman e Graham observaram a hidrólise do tetraetilortossilicato, $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$, e estudando essa reação perceberam que em meio ácido produzia um material parecido com o vidro. Contudo, o tempo de secagem era muito longo e devido à existência de fraturas no material, o interesse tecnológico ligado ao processo, na época, foi pequeno. Em 1920, os químicos retornaram o assunto, devido à possibilidade de formação de estruturas complexas, como o fenômeno dos anéis de Liesegang (sendo estes formados pela precipitação periódica), e o crescimento de cristais chegando a

géis³⁹. Os anéis de Liesegang são círculos concêntricos que ao difundirem-se formam figuras de interferência e são característicos de sistemas complexos oscilantes. Em 1939 o método sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass, foi usado para deposição de camadas de óxidos sobre vidros. E nessa mesma época, Kistler mostrou que a estrutura do gel não colapsa quando a secagem é efetuada em condições planejadas⁴⁰. Esse método se popularizou na comunidade de cerâmicas por Roy et al^{41,42,43}, pois eles reconheceram o grande potencial do processo, obtendo altos níveis de homogeneidade em géis coloidais, e no período de 1950 a 1960 obtendo cerâmicas formadas a partir de óxidos de Al, Si, Ti, Zr e muitos outros metais que não eram usados tradicionalmente na obtenção de cerâmicas³⁹.

O primeiro trabalho sobre a química da sílica foi desenvolvido por Ralph K. Iler, que foi o responsável pelo desenvolvimento do pó de sílica gel³⁹. Dislich⁴⁴ mostrou a viabilidade de preparar vidros com vários componentes, controlando a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante transição sol-gel⁴⁴, no final dos anos 60. No final dos anos 70 muitos grupos aplicaram o processo sol-gel na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como moldes para a fabricação de fibras óticas, enquanto outro grupo, no Japão o professor Sakka⁴⁵, mostrou a possibilidade de preparar fibras diretamente a partir de géis⁴⁵. Nos anos 80 foram preparados materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas⁴⁶ com o grupo do professor Schmidt.

O termo sol-gel é utilizado para descrever a preparação de materiais por um processo que envolve a preparação de um sol. Esta suspensão coloidal de partículas em um líquido com a perda de líquido e aumento do tamanho das partículas sofre gelatinização formando o gel. Nesta gelatinização as partículas se interconectam formando redes e constituindo um gel. Na sequência, o pó na forma de xerogel é obtido com a remoção total do líquido⁴⁷. O processo sol-gel é facilmente reconhecido, pois se trata da rota de qualquer síntese em que em um determinado momento ocorre a transição do sistema *sol* para o sistema *gel*.

O termo sol se refere a uma dispersão de partículas coloidais (geralmente entre 1 e 100nm) estáveis em um fluido, enquanto o termo gel se refere a um sistema que é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Dessa maneira esses géis coloidais são resultado da agregação de partículas primárias e só pode ocorrer através da alteração das condições físico-químicas da solução, e os géis poliméricos são preparados a

partir de soluções que promovem as reações de polimerização no qual a gelatinização só irá ocorrer com as cadeias poliméricas lineares.

O processo sol-gel, quanto, aos compostos precursores usados pode ser dividido em:

a) rota via sais simples: utiliza os precursores na forma de cloretos, nitratos, oxicloretos, oxissulfatos e sulfatos de metais,

b) rota via compostos metalorgânicos: utiliza os precursores na forma de alcóxidos, acetilacetatonatos entre outros.

De especial interesse nesta dissertação são os alcóxidos. Estes compostos metalorgânicos são formados por um grupo (RO^- onde R pode ser uma alquila ou uma arila). Dentre os alcóxidos, os mais comuns são os metoxi-, etoxi-, propóxi-, isopropoxi- e butoxi. Usualmente, estes compostos podem ser produzidos pelas seguintes reações⁴⁸:

a) $\text{M} + x \text{ROH} \rightarrow \text{M(OR)}_x + (x/2) \text{H}_2$ para metais eletropositivos como os alcalinos e alcalino-terrosos

b) $\text{MCl}_4 + 4 \text{NaOR} \rightarrow \text{M(OR)}_4 + 4 \text{NaCl}$ para metais em alto estado de oxidação, entretanto Zr, Hf e Ta formam alcóxidos heteropolimetálicos como $\text{NaZr}_2(\text{OR})_9$

c) $\text{MCl}_4 + 4 \text{NH}_3 + 4 \text{ROH} \rightarrow \text{M(OR)}_4 + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$ para $\text{M} = \text{Zr, Hf, Si, Ta}$.

d) $(\text{pyH})_2 [\text{MCl}_6] + 6 \text{ROH} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow \text{M(OR)}_4 + 2\text{py} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$

Os alcóxidos de metais e semi-metals são precursores versáteis na síntese de pós cerâmicos e materiais híbridos⁴⁹. No caso da síntese da sílica, o alcóxido mais usado é o tetraetilortossilicato, entretanto, há trabalhos onde se usam alcóxidos heteroléticos visando controlar a reatividade dos mesmos e assim controlar a textura dos pós e monólitos obtidos a partir da sua hidrólise⁵⁰.

Hidrólise é a palavra chave na compreensão do papel destes alcóxidos como precursores de óxidos no processo sol-gel. Na figura 9 é mostrado um mecanismo geral para a reação de hidrólise de alcóxidos de silício.

Figura 9 - Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos⁵¹.

O silício ligado aos átomos de oxigênio do grupo alcóxido adquire uma carga parcial positiva tornando-o um centro para de ataque nucleofílico. Na presença de água, esta atua como nucleófilo atacando o centro eletrofílico nucleofílico. Um dos grupos alcóxidos abandona a esfera de coordenação do silício na forma de um álcool, enquanto à esfera de coordenação do silício acrescenta um grupo hidroxila formando um grupo silanol, -Si-OH. Em meio ácido, usado nesta dissertação, e na presença de água a Figura 9, mostra que o íon hidrônio atua como ácido de Brønsted transferindo um próton para o grupo alcóxi que descoordena, cedendo seu lugar na esfera de coordenação para a água, base conjugada do íon hidrônio. Pode-se ver na figura 9 que a reação é bimolecular via mecanismo SN_2 -Si, ou seja, temos a formação de um silício pentacoordenado que foi recentemente isolado por Kobayashi et al⁵².

Logo após a hidrólise parcial as espécies $(RO)_{4-x}Si(OH)_x$ entram em equilíbrio com os alcóxidos. Estas espécies parcialmente hidrolisadas podem evoluir para o $Si(OH)_4$ ou reagir entre si formando espécies diméricas e oligoméricas³⁸ via reações de olação em meio ácido mostrado na Figura 10.

Após sucessivas reações de oxidação formam-se espécies poliméricas, sendo que em meio ácido se formam preferencialmente oligômeros e cadeias lineares menos ramificadas e de menor massa molecular⁵³. A condensação destes oligômeros e cadeias de baixa massa molar leva a formação de redes e partículas de diâmetro médio em torno de 50Å.

O processo de gelificação ocorre quando a rede de ligações entrecruzadas entre as partículas em solução atinge todo o volume reacional aprisionando o líquido no seu interior formando um material viscoelástico³⁸.

Figura 10 - Esquema de uma reação de olação envolvendo duas espécies de alcóxisilanos parcialmente hidrolisadas em meio ácido com a formação de espécie dimérica via ligação siloxano, Si-O-Si.

Figura 11 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização⁴⁶.

O processo sol-gel apresenta algumas vantagens, como:

-As reações de gelificação são processadas a temperaturas baixas, o que permite a inserção de diversos compostos na matriz sólida formada, como biomoléculas, que são de difícil incorporação por métodos que utilizem temperaturas mais elevadas⁷.

-Possibilita a obtenção de materiais sob diferentes configurações, obtidas diretamente do estado de gel, como monólitos, filmes, fibras e partículas⁴⁸.

O processo sol-gel por acontecer em temperaturas muito baixas, permite que materiais inorgânicos ou orgânicos sejam agregados à rede do óxido ainda na etapa de hidrólise ou nas etapas de formação do sol ou gelificação formando **nanocompósitos**. A incorporação de materiais orgânicos leva a formação de materiais chamados de híbridos, sendo que os materiais orgânicos podem estar unidos à rede de silicatos via interações intermoleculares dando origem aos materiais híbridos classe I ou ligados covalentemente originando os materiais híbridos classe II. Os silicatos orgânicos ou Ormosis são materiais híbridos classe II, onde o material orgânico está quimicamente ligado à rede de silicatos, sendo a classe de materiais de interesse desta dissertação⁵⁴.

1.5 Fotocromismo

A palavra fotocromismo deriva das palavras gregas phos (φως), photos (φωτο) e khroma(χρῶμα) cuja tradução literal é luz e cor. Portanto, este fenômeno se refere à mudança de cor do material induzida pela irradiação do mesmo. O material pode mudar de cor reversivelmente com a irradiação com vários tipos de radiação: eletromagnética: Ultravioleta, infravermelha ou visível. O procedimento reverso pode ocorrer pela exposição à luz em frequência diferente da usada, por polarização da amostra, oxidação química ou aquecimento da amostra⁵⁵. Materiais fotocrômicos têm grande potencial de aplicação em:

- a) eletrônica molecular⁵⁶
- b) dispositivos eletro-óptico⁵⁷
- c) ciência dos materiais, devido ao baixo custo e facilidade que os materiais podem ser preparados⁵⁷
- d) materiais de proteção⁵⁶, como por exemplo lentes fotocrômicas⁵⁷
- e) dosimetria⁵⁷, utilizada, por exemplo, como fita indicadora de radiação UV⁵⁸
- e) janelas inteligentes^{61,59}

O primeiro processo fotocromico observado em compostos orgânicos e inorgânicos remonta ao século XIX⁵⁶. Na primeira metade do século XX a pesquisa sobre os materiais fotocromicos inorgânicos fotossensíveis estava focada em halogenetos de metais alcalinos, halogenetos de metais alcalinos terrosos, azidas de metais alcalinos, TiO_2 e sais de mercúrio, principalmente⁵⁶. O primeiro trabalho envolvendo fotocromismo de óxido de metais de transição e polioxometalatos, especialmente MoO_3 e WO_3 , foi desenvolvido por Deb⁶⁰. Ele demonstrou que espécies fotocromicas inorgânicas isoladas exibem usualmente pouca reversibilidade (MoO_3 não pode ser colorido novamente com radiação após já ter voltado a cor inicial), baixa resposta fotocromica, que a maioria dos metais de transição quando irradiados exibem a mesma cor, apresentando baixa estabilidade térmica, baixo tempo de resposta e alto custo de preparação. Sabendo disso, o intuito é de preparar materiais combinando suas propriedades, pois estes materiais combinados apresentam características melhores que quando isolados, pois a intenção é misturar as propriedades dos compostos inorgânicos e orgânicos, obtendo dessa maneira características não encontradas nesses materiais quando isolados⁶².

Durante as últimas décadas, materiais em escala nanométrica tem tido grande destaque, e com isso materiais moleculares com grande potencial tem possibilitado a produção de compósitos e híbridos. A formação de nanocompósitos onde os materiais componentes estão eletricamente conectados via interações interfaciais fortes como as ligações químicas e acabam por potencializar as propriedades fotocromicas, resultando em materiais mais reversíveis, robustos e sensíveis. A escolha dos materiais a serem combinados depende da energia relativa das bandas de condução e valência dos materiais, do sentido e da altura da barreira Schotky entre eles e da química interfacial, ou seja, da formação de ligações químicas na interface. Um bom exemplo de materiais nanocompósitos fotocromicos é o par WO_3/MoO_3 , e o par WO_3/TiO_2 ⁵⁶.

Figura 12 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia de TiO_2 e WO_3 ⁵⁶.

A figura 12 nos mostra que a posição relativa da banda de valência e da banda de condução do WO_3 são inferiores aos de TiO_2 ⁵⁶, e quando combinadas em conjunto uma heterojunção ocorre, uma interface entre WO_3 e TiO_2 . Tanto WO_3 , quanto TiO_2 podem gerar elétrons e buracos na presença de radiação UV. Se os elétrons fotogerados forem provenientes do TiO_2 , eles são injetados na banda de condução do WO_3 , ao passo que os buracos provenientes do WO_3 se movem para a banda de valência de TiO_2 .

1.6 Radiação Ultra-Violeta e dosimetria

A maior fonte de radiação ultra violeta na Terra é sem dúvida a radiação solar, que libera radiação ultravioleta UVA, UVB e UVC, também temos fontes artificiais de emissão de raios ultra violeta, tais como lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de Xenônio entre outras. Abaixo uma figura ilustrando algumas fontes de emissão de raios ultravioleta:

Figura 13 - Tipos de fontes de radiações ultravioleta ⁶¹.

A radiação UV apresenta efeitos adversos ao nosso organismo, sendo eles envelhecimento precoce da pele, cataratas, câncer de pele entre outros. A exposição descuidada a radiação UV solar ou artificial causa vários danos a pele, como os citados acima. Van Weelden et al alertaram o risco da radiação emitida em lâmpadas usadas em sistemas de bronzeamento artificial que são cada vez mais procuradas por jovens e pessoas que procuram se enquadrar em modelos de beleza ¹⁶.

O sol emite um amplo espectro de radiação eletromagnética, sendo a maior parte nociva aos seres vivos. Contudo, citaremos aqui somente as radiações ultravioletas, que se dividem em 3 tipos: UVA(320-400nm); UVB(290-320nm) e UVC(100-280nm). A radiação UVC é a mais perigosa, contudo os raios desse tipo de radiação são bloqueados pela camada de ozônio, chegando à Terra em uma quantidade mínima. O que diferencia uma radiação da outra, além do comprimento de onda é o tipo de malefício que causa. A radiação UVA é, portanto a radiação responsável pela vermelhidão da pele causada pela exposição prolongada ao sol, sendo um dos principais causadores do câncer de pele. Enquanto a radiação UVB causa queimaduras e carcinomas^{16, 62}.

Sabendo dos danos causados pelos raios solares foram desenvolvidos fotoprotetores, que são compostos com função de proteger seres humanos dos raios solares. Existem dois tipos de fotoprotetores:

- fotoprotetores físicos: que atuam como barreira mecânica, refletindo a luz solar, tais como o óxido de zinco de o dióxido de titânio;

- fotoprotetores químicos: que absorvem seletivamente a radiação UV e permitem a transmissão de luz visível⁶³.

Em função dos malefícios causados pelas radiações UltraVioleta, torna-se necessário desenvolvimento de vários métodos a fim de minimizar estes efeitos. Dentre estes, nos interessa o desenvolvimento de dosímetros, que são dispositivos que fornecem uma medida pessoal da quantidade de radiação UV que se recebe, sendo necessário o desenvolvimento de um indicador de baixo custo que mude de cor quando exposto a radiação UV, como por exemplo, um cartão desenvolvido pelo Instituto de Química da USP, que recebeu o prêmio NanoEurope, em 2006^{64,65}. Este sistema foi baseado em filmes contendo nanopartículas de dióxido de titânio e compostos de coordenação d tipo Werner de polipiridínicos de ferro.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa depositou um pedido de patente no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) para formulações fotocromicas⁶⁶. Esta dissertação é um desdobramento natural deste trabalho, onde procurar-se explorar a melhor maneira de usar o aditivo nanopartículas de dióxido de titânio para ampliar a resposta fotocromica de formulações fotoativas contendo ácido fosfotungstico.

1.7 Nanopartículas de dióxido de titânio

Dentre os diversos processos de preparação, o dióxido de titânio é comumente formado pelas reações de hidrólise de precursores contendo o Ti^{4+} como alcóxidos, acetilacetonatos, oxisulfatos e nitratos. A rota de síntese em meio aquoso passa pela hidrólise dos sais e subsequente reações de olação, oxalação e policondensação conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema ilustrativo das etapas de formação de rutila e anatase a partir de precursores de $[Ti(O)_z(OH)_x(OH_2)_{6-x-z}]^{y-}$. Figura adaptada de Joliviet⁶⁷.

O meio fortemente ácido e a temperatura elevada parecem favorecer a formação de rutila⁶⁸. A Figura anterior permite vislumbrar ao menos duas fases cristalinas distintas para o TiO_2 , entretanto, outras formas alotrópicas são conhecidas além da rutila e da anatase representadas^{68, 69, 70}. Porém, as mais comuns são a anatase e a rutila. As outras fases são a brookita e a fase $\alpha-PbO_2$ da titânia – ou fase TiO_2 II. Na figura 15 é mostrado o diagrama de fases P-T para o TiO_2 com as duas formas alotrópicas mais comuns mais a fase TiO_2 II.

Figura 15 - Diagrama de Fase P-T para o TiO_2 segundo Nie et al⁷¹

As células unitárias destas duas formas alotrópicas estão representadas na figura 16. A rutila pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$, enquanto a anatase pertence ao grupo $P4_1/amd$. Evarestov, estimou que a fase rutila é mais estável a baixa temperatura, entretanto, a diferença de energia é de apenas 0,05eV entre as duas fases mais comuns.

Figura 16 - Representações das estruturas cristalinas do TiO_2 nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma célula unitária de dimensões, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, e a fase anatase, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$.⁷²

Entre essas três formas, a rutila é a fase termodinamicamente mais estável, sendo aplicada em tintas, cosméticos, fotocatalise e suporte em sistema catalítico para catálise heterogênea^{50,73}. Já a anatase por possuir dureza superior ao vidro e índice de refração elevado (2,4) é preferida para aplicações eletroquímicas⁷⁴.

O diagrama de densidade de estados do TiO_2 em suas diversas fases cristalinas é mostrado de maneira esquemática na Figura 17. A partir deste diagrama e da configuração eletrônica do íon Ti^{+4} pode-se inferir que as bandas t_{2g} (não-ligante) compõem majoritariamente a banda de condução do óxido, enquanto a banda de valência é majoritariamente composta pelos orbitais $2p$ do O^{2-} .

Figura 17 - (A) Diagrama esquemático da densidade de estados para a Rutila⁷⁵ e Densidade de Estados (DOS) adaptado de Lin, Mo e Lin⁷⁶ e (B) estrutura de bandas para a rutila de acordo com Migas⁷⁷.

Figura 18 - Densidade de Estados para a anatase e a rutila adaptado de Chen e Mao⁷⁸.

A energia da banda proibida da anatase, *band gap*, é de 3,2 eV⁷⁹, enquanto a rutila tem um valor de 3,0 eV. Uma energia da banda proibida tão alta torna as excitações de transições eletrônicas interbandas acessíveis apenas com fótons de alta energia, ou seja, na região do ultravioleta. Como o uso de um fotocatalisador do tipo semiconductor extrínseco é dependente

da excitação destas transições interbandas, é desejável que esforços sejam realizados no sentido de expandir a região de absorção do TiO_2 , de maneira que possamos aproveitar a região visível do espectro solar para fotocatalise. Neste sentido, esforços são realizados no sentido de: a) trabalhar com nanoestruturas, b) usar fotosensibilizadores e c) introduzir dopantes na estrutura do TiO_2 .

Dopantes e defeitos na rede cristalina alteram a estrutura de bandas e introduzem estados eletrônicos na banda proibida. Tais mudanças na estrutura eletrônica do material acabam introduzindo novas transições eletrônicas, portanto, bandas no espectro eletrônico que podem ser irradiadas e cujos estados excitados podem ser utilizados para fotocatalise^{80, 81}.

Fotosensibilizadores são utilizados para transferência fotoinduzida de elétrons do agente sensibilizador para a banda de condução do TiO_2 .

O uso de nanoestruturas permite ajustar a energia da banda proibida pelo efeito quântico de tamanho⁸².

Sendo um óxido anfótero, o TiO_2 apresenta um equilíbrio ácido-base de Bronsted na sua superfície em meio aquoso. O resultado é que a superfície apresenta uma carga superficial líquida dependente da força iônica e do pH do meio. O pH onde a carga superficial líquida é igual a zero é chamado de ponto de carga zero⁸³. As duas formas alotrópicas mais comuns do TiO_2 apresentam valores de ponto de carga zero estatisticamente iguais segundo Komulski, $(5,88 \pm 0,98)$ para a anatase e $(5,36 \pm 0,83)$ para a rutila.

Figura 19 - Estrutura otimizada via cálculos de Dinâmica Molecular no modelo de Complexação em Múltiplos sítios de adsorção (MUSIC do inglês Multisite Complexation).. No modelo acima, os octaedros representam unidades de $[\text{TiO}_6]$ da rutila, as esferas amarelas representam átomos de oxigênio, quer da água, quer de grupos OH na superfície, as esferas verdes representam os átomos de H^+ ⁸⁴.

O ponto de carga zero do TiO_2 influencia a adsorção de íons a partir de solução aquosa no dióxido de titânio. Cátions adsorvem com maior facilidade em pH acima do ponto de carga zero, enquanto ânions adsorvem com maior facilidade abaixo do ponto de carga zero. O dióxido de titânio é um material usado em várias aplicações, tais como em células solares, camadas ópticas, eletrônica⁸⁵ (como em nanotubos⁸⁶), além do seu uso tradicional como pigmento branco.

1.7.1 Materiais Nanoestruturados de dióxido de Titânio

Materiais nanoestruturados vêm despertando um enorme interesse científico e tecnológico⁸⁷. Dentre os materiais nanoestruturados ou nanoestruturas, as nanopartículas aparecem como um dos mais largamente estudados e utilizados. Estas são utilizadas em diversas aplicações como suspensões ou filmes. O grande interesse nas nanoestruturas advém da possibilidade de:

- a) Controle da estrutura eletrônica pelo efeito quântico de tamanho⁸⁸,
- b) Alta energia superficial,
- c) Alta razão entre o número de átomos na superfície e o número de átomos no volume⁸⁹.

A síntese de nanopartículas pode ser realizada via diversos procedimentos, com destaque para os métodos nanotecnológicos *bottom-up*, ou seja, via reações químicas quer em fase gasosa, quer em soluções^{89, 90}. No que diz respeito à produção de óxidos *bottom-up*, dois dos métodos de maior aceitação é o processo sol-gel^{91, 92} cujos princípios já foram detalhados anteriormente e o de técnicas hidrotérmicas e solvotérmicas⁹³. Nos dois casos um precursor sofre hidrólise e condensação para gerar os óxidos em suspensão coloidal, entretanto, no segundo se utiliza pressão e temperatura maiores para direcionar a síntese.

No que diz respeito à preparação de nanopartículas de TiO_2 , o grande desafio é a obtenção de nanoestruturas que apresentem uma única fase cristalina⁹⁴. Recentemente, Reyes-Coronado et al reportaram sucesso na obtenção de nanopartículas de rutila, anatase e brookita isoladamente a partir de uma única rota sintética⁹⁵.

Nanoestruturas de TiO_2 apresentam-se na forma de anatase, rutila e brookita. Na figura 20 mostra-se a célula unitária da rutila.

Figura 20 - Célula Unitária da Rutila mostrando em vermelho o plano (110)⁹⁶.

1.7.2 Filmes Finos de Dióxido de Titânio

Filmes finos de TiO_2 podem ser preparados por diversos métodos, a seguir listamos alguns dos mais usados:

- a) *dip coating*,
- b) *spin-coating*,
- c) condensação em um gás inerte⁹⁷,
- d) deposição via plasma reativo⁹⁸,
- e) combustão em solução⁹⁹,
- f) deposição a partir de reação química em fase gasosa (*Chemical Vapour Deposition*)¹⁰⁰ e,
- g) deposição a partir de aerosol¹⁰¹.

Nesta dissertação utilizou-se o método de *dip-coating* que consiste na imersão com velocidade controlada do substrato numa suspensão ou solução contendo os materiais que se deseja obter o filme, alternativamente, uma solução contendo os precursores do(s) material(is)

de interesse. Na Figura 21 é mostrado um esquema das etapas de imersão, adsorção, emersão, evaporação e drenagem do substrato na formação do filme via *dip coating*.

Figura 21 - Esquema mostrando as etapas de (a) imersão, (b) adsorção, (c) emersão, (d) evaporação e drenagem do substrato na formação do filme via *dip coating*¹⁰².

No processo de *dip-coating*, o solvente está sob contínua evaporação na linha de secagem, assim como sendo drenado pela ação da gravidade resultando na formação de uma interface suspensão-ar curvada na sua extremidade superior que termina numa linha de secagem, marcada como $x=0$ na Figura 22. Quando a velocidade de emersão do substrato se iguala à velocidade de recuo da linha de secagem, o estado estacionário é atingido. Para soluções contendo etanol e água, este estado estacionário é atingido após alguns segundos. Quando a viscosidade do líquido e a velocidade de emersão são baixas a espessura do filme pode ser descrita, segundo Landau e Levich^{103, 104} como:

$$h = \frac{0.94(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \sqrt{\rho g}}$$

η = viscosidade do fluido; γ_{LV} = tensão superficial do fluido; ρ = massa específica do fluido; (5)
 g = aceleração da gravidade; U_0 = velocidade de emersão do substrato

Figura 22- Esquema mostrando em detalhes o processo de formação de filme durante o estágio de emersão do substrato da solução/suspensão usada para depositar filmes através do processo de *dip coating*. O ponto $x = 0$ marca a linha de secagem do filme e $h(x)$ é a espessura do filme¹⁰⁴.

Gasemi et al usaram a equação de Landau-Levich para estimar a espessura dos filmes de TiO_2 crescidos por dip-coating e obtiveram boa concordância dos dados experimentais com o modelo teórico de Landau-Levich¹⁰⁵. Neste mesmo estudo, eles concluíram que a secagem dos filmes em atmosfera saturada com etanol inibia a formação de fissuras na superfície dos filmes, pois, retardava a velocidade de evaporação do solvente residual dos filmes.

Desta forma, a concentração dos componentes em solução, a temperatura, a taxa de evaporação do(s) líquido(s) e a velocidade de emersão do substrato têm um papel relevante na espessura do filme final obtido e devem ser controlados.

1.7.3 Interação entre Polioxometalatos e Dióxido de Titânio

Papaconstaninou foi um dos primeiros a chamar a atenção para o comportamento fotoquímico similar entre os polioxometalatos e os óxidos semicondutores¹⁰⁶ como o dióxido de titânio, de fato, os polioxometalatos podem ser considerados como *quantum dots* dos seus respectivos óxidos. Assim sendo, o heteropolimetalato do tipo Keggin fosfotungstato seria o *quantum dot* do óxido misto de tungstênio e fósforo. A similaridade do comportamento espectroscópico e fotoquímico destes compostos advém do paralelo entre a estrutura eletrônica nos dois compostos, obviamente. Assim, os orbitais de fronteira, ao redor do HOMO e do LUMO, do fosfotungstato têm energia e composição similar ao que se encontra nos orbitais da banda de valência e da banda de condução dos óxidos semicondutores binários como o TiO₂.

Poucos são os estudos de adsorção de polioxometalatos sobre titânia onde se procurou caracterizar o modo de interação entre o ácido fosfotungstico e a titânia. A seguir relata-se alguns dos resultados obtidos por estes estudos:

Luo et al¹⁰⁷ usaram o ácido fosfotungstico como estrutura template para direcionar a formação de titânia mesoporosa, e não observaram picos no espectro vibracional nem na difração de raios X que indicassem a presença do fosfotungstato após a lavagem da titânia mesoporosa. A ausência dos picos pode indicar que a interação entre a titânia e o fosfotungstato seja via fisissorção ou troca iônica, ver equação abaixo:

Hagfeldt et al prepararam eletrodos de F-SnO₂ revestidos com filme de nanopartículas de anatase. Ácido fosfotungstico foi adsorvido sobre o filme por imersão dos filmes em solução ácida do polioxometalato. Os voltamogramas obtidos mostram picos faradaicos alargados na região da redução do fosfotungstato, indicando que sítios de adsorção com energias de adsorção diferentes existem no filme de anatase. Ciclagem contínua do potencial entre os eletrodos leva a perda de carga faradaica, mostrando que o fosfotungstato se dissolve durante a ciclagem de potencial em função da baixa energia de adsorção do fosfotungstato sobre anatase.

Pizzio et al¹⁰⁸ prepararam titânias mesoporosas em solução etanólica de uréia na presença de ácido fosfotungstico. Nestes materiais foram observados os picos dos modos vibracionais característicos do ácido fosfotungstico. Este deslocamento, de 10 cm^{-1} , foi interpretado como sendo um indicativo da interação do fosfotungstato com a titânia. Entretanto, nenhum esclarecimento foi dado sobre a natureza exata da interação.

Xu et al^{109, 110} prepararam filmes multicamadas via deposição camada por camada eletrostática (ELBL do inglês *Electrostatic Layer-by-Layer*) de TiO_2 e polioxometalatos. Apesar dos filmes terem sido caracterizados por espectroscopia eletrônica e vibracional, nenhum comentário foi feito sobre o modo de interação entre o polioxometalato e o TiO_2 .

Fosfotungstos e Dióxido de titânio possuem foto-atividade em grande parte via produção de radicais hidroxila pela ação da lacuna sobre grupos -OH da superfície do óxido ou água adsorvida¹⁰⁸. Ao usar duas substâncias geradoras de radicais hidroxilas, pretende-se pela interação entre eles aumentar a sensibilidade aos raios ultravioleta. Esta ampliação se deve a capacidade do fosfotungstato de inibir a recombinação do par elétron-lacuna no semicondutor irradiado pela transferência do elétron da Banda de Condução para o LUMO do fosfotungstato gerando o $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ heteropolyblue, potencializando o fotocromismo do corante fotocromico - o fosfotungstato. Assim, pelo controle da interação entre o fosfotungstato e do TiO_2 , bem como pelo controle da energia da borda da banda de condução do semicondutor, pode-se projetar sistemas que serão materiais fotocromicos fotocatalíticos mais eficientes. Ozer e Ferry¹¹¹ estudaram a atividade fotocatalítica de polioxometalatos ($\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ e $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$) adsorvidos sobre nanopartículas de TiO_2 (mistura anatase:rutila 80:20, diâmetro médio de partículas de 30 nm) na fotodegradação de 1,2-diclorobenzeno (DCB). Sendo a fotocatalise produzida pela lacuna na banda de valência do TiO_2 irradiado, e beneficiada pela transferência do elétron da banda de condução do TiO_2 para o fosfotungstato. Os autores mostraram que a facilidade com que o elétron é transferido para uma série de polioxometalatos pode ser racionalizada em termos da energia livre de Gibbs da transferência de elétrons da banda de condução das NPs de TiO_2 para os polioxometalatos. Esta ΔG é calculada pela equação 8:

$$\Delta G = -F(E^0(\text{POM}) - E^0(\epsilon_{\text{BC}}\text{TiO}_2)) \quad (8)$$

Na equação 8, F é a constante de Faraday, $E^0(\text{POM})$ é o primeiro potencial de redução do polioxometalato, e $E^0(\epsilon_{\text{BC}}\text{TiO}_2)$ é o potencial de redução do elétron na banda de condução

da nanopartícula de TiO_2 . Enquanto, $\Delta G_{\text{decatungstato}}$ é de 81 kJ.mol^{-1} o ΔG_{PW} é de $-39,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Esta dependência com o ΔG mostra que o mecanismo envolvido passa pela supressão dos elétrons da BC do TiO_2 pelos POMs. Majima et al¹¹² evidenciaram a transferência de elétrons foto-estimulada entre o $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ adsorvido e nanopartículas de TiO_2 . O experimento mostrou que ao se aplicar um pulso de laser ($\lambda=536\text{nm}$) ocorre a transferência de um elétron da banda de condução do TiO_2 para o $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ com a conseqüente redução do mesmo, formação do heteropoliazul $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Aplicando-se um pulso de laser ($\lambda=355\text{nm}$) após $10\mu\text{s}$ do primeiro pulso conduziu-se o $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ para o estado excitado que por sua vez transferiu um elétron para a banda de condução do TiO_2 .

Figura 23 – Figura adaptada mostrando o ciclo fotocatalítico mostrando a atividade supressora de elétrons da banda de condução de NP e TiO_2 por polioxometalatos (POM) e a foto-oxidação de substratos orgânicos¹¹².

A beleza da reação mostrada na figura 23 é que ela nos permite projetar uma série de sistemas compósitos POM/ TiO_2 com diferentes capacidades fotocromicas e fotocatalíticas variando-se o $\Delta\text{HOMO-LUMO}$ do POM ou a energia da transição eletrônica do semiconductor. O segundo termo da equação pode ser ajustado com a composição do semiconductor¹¹³, o tamanho e a forma da partícula^{114, 115, 116, 117, 118}, a densidade de nanopartículas¹²³, a dopagem dos semicondutores¹¹⁹, formação de semicondutores ternários ou compósitos de semicondutores¹²⁰ e o pH do meio para óxidos semicondutores anfóteros. O aumento do gap com o tamanho da nanopartícula de $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ foi recentemente demonstrado por Ohno et al com partículas entre 8 e 15 nm, assim o uso de partículas core-shell do tipo $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ de diâmetros inferiores a 10nm deve levar a uma maior eficiência fotocatalítica e fotocromica.

Colomban et al¹²¹ estudaram o efeito sinérgico do sistema fosfotungstato-TiO₂ em filmes de xerogel de titânia mesoporosa e ácido fosfotungstico. Estudos de espectroscopia vibracional não mostraram nenhum deslocamento de bandas que indicasse uma forte interação entre o fosfotungstato e a titânia, entretanto, uma remarcável aumento da resposta fotocromica foi observado. A foto-atividade do filme foi, em parte, atribuída a foto-oxidação de alcoóis no interior do xerogel gerando aldeídos.

Sendo assim, nos parece promissor estudar o efeito da adição de nanopartículas de titânia na resposta fotocromica de fosfotungstatos encapsulados em matrizes híbridas classe II do tipo silicatos orgânicos.

Objetivo:

Estudar o efeito da adição de nanopartículas de titânia no comportamento fotocromico de ormosis contendo ácido fosfotungstico.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e Solventes

Foram utilizados os seguintes reagentes durante esse período:

- Tetraetóxido de silício (IV) ou Tetraetilortossilicato 98% (TEOS) (ALDRICH)
- 3-Glicidóxi-propiltrimetóxisilano (GLYMO) (ALDRICH)
- 4-(trietoxisilil)-butironitrila (BUTS)
- Ácido fosfotúngstico P.A (HPW) (ALDRICH)
- Ácido Clorídrico 37% (QUEMIS)
- Peróxido de Hidrogênio 29% (Synth)
- Hidróxido de Amônio 30% (Synth)
- Brometo de Potássio, grau espectroscópico (ALDRICH)
- Suspensão 10% de Nanopartículas de TiO_2 (mistura anatase e rutila) (ALDRICH)
- Solventes: Acetona PA 99,5%, Álcool etílico Absoluto PA 99,3% (QUEMIS)

Os reagentes e solventes foram utilizados como adquiridos dos fornecedores, exceto o KBr que foi seco antes do seu uso em estufa a vácuo à 100°C.

Observação: Todos os silanos devem ser armazenados em dessecadores à vácuo para evitar a sua hidrólise. O Peróxido de Hidrogênio deve ser armazenado em geladeira.

2.2 Nanopartículas de Dióxido de Titânio

Em todo o trabalho foi utilizada uma suspensão de nanopartículas de TiO_2 0,1% em água deionizada (pH = 7,9), preparada a partir de uma suspensão 10% (massa: volume) de nanopartículas de TiO_2 (ALDRICH). A suspensão contém uma mistura de anatase e rutila com partículas de diâmetro médio de 50 nm segundo laudo de análise do fornecedor.

As nanopartículas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão pelo Dr. José Javier Acuña da Universidade Federal de Santa Catarina.

Inicialmente as nanopartículas foram dispersas por dip coating sobre SiO_2/Si (100), estas amostras foram preparadas pela graduanda Bruna Ferreira Gomes do IQSC/USP. O Dr. Javier obteve uma seção transversal do filme por ultramicrotomia e as fatias foram depositadas sobre minitela de Cobre recoberta com carbono e parlódio. A imagem de duas nanopartículas isoladas sobre SiO_2/Si (100) é mostrada na figura 24. A partícula maior apresenta diâmetro de aproximadamente 60 nm.

Figura 24 - Micrografia eletrônica de transmissão da nanopartícula de dióxido de titânio.

Na figura 25 é mostrado um aglomerado de nanopartículas de TiO_2 depositado a partir da suspensão por gotejamento sobre uma minitela de Cu revestida com carbono e filme de parlódio

Figura 25 - Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo de observação de campo claro de aglomerado de nanopartículas de TiO_2 depositado por gotejamento sobre minitela de Cu revestida com carbono e filme de parlódio.

Analizando as figura 25 realizou-se a uma média do aglomerado de nanopartículas com auxílio do programa ImageTOOL. Realizou-se a medida de 15 regiões encontrando o maior tamanho de 66,67nm e o menor de 16,32nm, com média de 30,66nm das nanopartículas.

O espectro Raman das nanopartículas secas, Figura 26, mostra os picos característicos de anatase e rutila como mostrado na figura abaixo.

Figura 26 - Espectro Raman das Nanopartículas de TiO_2 sobre suporte de alumínio com $\lambda = 785\text{nm}$ e $P = 80.0\text{mW}$. As indicações em preto são as bandas referentes à anatase, e as em vermelho são bandas referentes à rutila.

Tabela 1 - Atribuição das bandas no espectro Raman das Nanopartículas^{122,123}

	Transições	Deslocamento Raman (cm^{-1})
Anatase	B_{1g}	395
Anatase	A_{1g}/B_{1g}	512
Anatase	E_g	635
Rutila	E_g	442
Rutila	A_{1g}	635

A difração de Raios X das amostras de nanopartículas obtidas no Instituto de Física de São Carlos é mostrada na Figura 27. Nela mostra-se o ácido fosfotungstico com as nanopartículas e a suspensão de nanopartículas, contendo anatase e rutila.

Figura 27 - Difratograma de Raios X das nanopartículas de TiO₂ (anatase + rutila).

2.3 Gases Especiais

Durante os trabalhos foi utilizado o nitrogênio comercial da marca Linde, pureza de 99,9%.

2.4 Pré-Tratamento dos Substratos

Os substratos de vidro, da marca Bioslide, tamanho 25.4x76. 2mm (1"x3"), cortados em tamanhos de 25.4x10mm aproximadamente, foram inicialmente lavados com água e detergente [Seven Gel, neutro. Validade (05.11)] e logo em seguida submetidos a um tratamento conhecido como solução RCA¹²⁴. Esse tratamento consiste no aquecimento das placas com uma solução 1:1: 5 de NH₄OH/H₂O₂/H₂O por 30 minutos a 80 °C, lavando-as em seguida com água destilada e as secando sob fluxo de nitrogênio. Após a secagem os substratos são armazenados em frascos de vidro previamente limpos e tampados para evitar a contaminação.

2.5 Preparação dos Filmes de Xerogéis de Ormosil contendo HPW e nanopartículas de TiO₂

Inicialmente em um bécker de plástico, de capacidade 50mL, adicionou-se TEOS (9 mmol), BuTS (1,5 mmol), seguidos de metade do solvente (sendo esse 5mL de acetona PA e 45mL de Etanol PA) em agitação constante. Em seguida adicionou HPW (0,75 mmol), o restante do solvente, H₂O (45 mmol) e GLYMO (13,5 mmol). Deixou-se agitando com agitação magnética lenta, barras magnéticas de poli (tetrafluoretileno), por 10 minutos e adicionou-se a suspensão de nanopartículas de TiO₂, 0,1 % m: v. Foram adicionados volumes diferentes da suspensão conforme descrito na tabela 2 em uma única vez.

Tabela 2 - Relação das amostras com diferentes quantidades de nanopartículas.

Nome da amostra	V _{NP} (μL) ¹
Sem NP	-
A1	10
A2	20
A3	30
A4	50
A5	100
A6	200
A7	1000
A8*	2000

A adição da H_2O levará a hidrólise dos silanos que será responsável pela formação da rede tridimensional de silicatos do ormosil. Enquanto, o HPW sofrerá dissociação liberando íon hidrônio que atuam como catalisador ácido da hidrólise e das reações de condensação dos grupos silanóis dos silanos hidrolisados e dos sesquisiloxanos formados a partir da condensação dos primeiros. O ânion fosfotungstato, formado na dissociação do ácido fosfotungstico, será o pigmento fotocromico.

Figura 28 - Fluxograma de preparação dos filmes ormosils.

Os filmes foram depositados através da técnica de *dip coating*, que consiste no uso de um elevador de discos para imersão e emersão da placa de vidro (ou outro substrato) na solução por braço mecânico. Com esse equipamento é possível controlar as velocidades de imersão, emersão, tempo de repouso do substrato na solução e tempo de secagem ao ar do filme antes de imergi-lo novamente. Após a finalização do processo, as amostras são colocadas nos frascos porta-amostra, fechadas, armazenadas e devidamente etiquetadas.

Tabela 3 - Parâmetros de deposição para as amostras A1-A8 e SemNP, produzidas para avaliação do comportamento fotocromico.

Velocidade de imersão e emersão (mm/s)	Número de Imersões	Tempo de Imersão (s)	Tempo de Repouso para secagem
150 mm/s	5	10 s	10 s
150 mm/s	20	10 s	10 s

Abaixo uma figura ilustrando o equipamento utilizado e o procedimento que acontece para deposição dos filmes.

Figura 29 - Elevador de disco Marconi MA-765 utilizado para deposição dos filmes pela técnica de dip coating.

Figura 30 - Esquema mostrando as etapas de (a) imersão, (b) adsorção, (c) emersão, (d) evaporação e drenagem do substrato na formação do filme via dip coating¹¹⁵.

2.5.1 Efeito do Teor de Nanopartículas

O impacto da concentração de nanopartículas adicionadas na etapa de preparação dos filmes foi avaliado variando-se o volume de suspensão de nanopartículas de acordo com a tabela 4.

Tabela 4 - Tabela de composição dos filmes ormosis com seus respectivos componentes. * (apenas para alguns testes)

Nome da amostra	TEOS (mmol)	BUTS (mmol)	HPW (mmol)	H ₂ O (mmol)	Glymo (mmol)	V _{NP} (μL) ¹
Sem NP	9	1,5	0,75	45	13,5	-
A1	9	1,5	0,75	45	13,5	10
A2	9	1,5	0,75	45	13,5	20
A3	9	1,5	0,75	45	13,5	30
A4	9	1,5	0,75	45	13,5	50
A5	9	1,5	0,75	45	13,5	100
A6	9	1,5	0,75	45	13,5	200
A7	9	1,5	0,75	45	13,5	1000
A8*	9	1,5	0,75	45	13,5	2000

¹ V_{NP} = volume de suspensão de nanopartículas de TiO₂ adicionado.

Foram feitos filmes variando o volume de suspensão de nanopartículas de TiO₂ adicionados, sendo essa suspensão 0,1% de nanopartículas de TiO₂ em água deionizada; A1: 10 μL, A2: 20 μL, A3: 30μL; A4: 50 μL, A5: 100 μL, A6: 200 μL, A7: 1000 μL, A8: 2000 μL e também uma amostra sem adição de Nanopartículas, nomeada de SemNP.

Tabela 5 - Composição dos filmes ormosils com N=20 imersões

Amostra	Volume adicionado (L)	Massa no volume adicionado(g)	Massa em ppm
Sem NP	-		
A2	20x10 ⁻⁶	2x10 ⁻⁵	2,142
A6	200x10 ⁻⁶	2x10 ⁻⁴	21,42
A7	1000x10 ⁻⁶	1x10 ⁻³	107,1
A8	2000x10 ⁻⁶	2x10 ⁻³	214,2

2.5.2 Efeito da Temperatura na Etapa de Homogeneização das Nanopartículas (Aq)

No intuito de verificar se a interação do ácido fosfotungstico com as nanopartículas de TiO_2 é favorecida com aumento de temperatura durante a etapa de mistura dos reagentes, foi preparada uma segunda série de amostras na qual se aqueceu a solução após a adição de GLYMO a 50 °C durante 10 minutos e em seguida adicionou-se as nanopartículas. Foram preparadas as amostras SemNP, A2 e A7.

Tabela 6 - Códigos dados para as amostras aquecidas durante a preparação da solução e das amostras tratadas termicamente.

Sigla	Descrição
SemNP (aq)	Amostra aquecida na preparação do filme
AnAq	Amostra aquecida na preparação do filme
Ant1	Amostra tratada termicamente a 50°C
Ant2	Amostra tratada termicamente a 100°C

* No qual n se refere à quantidade de nanopartículas adicionada.

2.5.3 Efeito da Espessura dos Filmes

Avaliou-se o impacto da espessura dos filmes no comportamento fotocromico. Com esta finalidade foram feitos filmes com 5 imersões no dip-coating e também com 20 imersões.

2.5.4 Efeito do Tratamento Térmico dos Filmes Formados

O impacto do tratamento térmico dos filmes sobre a resposta fotocromica dos mesmos foi avaliado. Os filmes foram aquecidos durante 1h com 50°C e 100°C ao ar em estufa modelo 402130, Fabricante Qualxtron. As amostras estavam colocadas em um cadinho para uma maior superfície de contato. Os filmes ensaiados foram A7 e A8, que são filmes que apresentam maior volume de nanopartículas adicionadas. Estes filmes receberam os códigos A7t1, A7t2 e A8t1 e A8t2 para as amostras A7 e A8 a 50 e 100°C, respectivamente.

3 MÉTODOS

3.1 Avaliação da Atividade Fotocrômica

Para estudarmos as propriedades fotocrômicas dos filmes utilizamos um sistema simulador da luz solar. Esse sistema é baseado em uma lâmpada de arco de Xenônio (Xe) de 150W, com diâmetro de feixe de 50 mm, faixa de comprimento de onda de emissão entre 290- 400 nm, irradiância máxima de 750W.m^{-2} . O modelo da lâmpada utilizada é o 16S-150W (fabricado pela Solar Light Company, Inc., Filadélfia, EUA). Esta lâmpada está equipada com radiômetro e sistema automático de controle de dose UVA ou UVB com detectores de radiação UVA (modelo PMA 2100, versão 1.19) e UVB (modelo UVB_PSC Detector PMA2105) certificados.

Figura 31 - Aparato de Sistema simulador de luz solar Solar Light utilizado para irradiação dos filmes permitindo o estudo de suas propriedades fotocrômicas.

Os filmes depositados sobre vidro ou quartzo são colocados a aproximadamente 7 cm da fenda de saída da lâmpada presos a um braço de alumínio, ver figura 31, dentro de uma capela.

Ao irradiar as amostras ocorre uma mudança de coloração. A mudança de coloração das amostras foi monitorada visualmente e por espectroscopia eletrônica, pela variação de absorbância na faixa do visível. Com esta finalidade, foi utilizado o Espectrofotômetro Jasco V-630 da Central de Análises Químicas do IQSC/USP (CAQI), obtendo os espectros no modo de transmissão.

Figura 32 - Espectro UV-vis mostrando a região de análise.

3.2 Caracterização dos filmes

Os pós dos ormosis obtidos após secagem dos géis ao ar em frascos de polipropileno tampados com filme de poli (cloreto de vinila) foram caracterizados por:

3.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho em modo de Transmitância (FTIR)

Utilizou-se para as análises de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho no modo de Transmitância usando um Espectrofotômetro Infravermelho interferométrico (FTIR), modelo MB-102 (Bomem, Canadá), da Central de Análises Químicas do IQSC/USP. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 2% das amostras na forma de ormosil em 100mg de KBr (grau espectroscópico), previamente seco

em estufa a 100°C durante 30 minutos. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras acumuladas. A resolução usada foi de 4cm⁻¹ na faixa de número de onda entre 4000cm⁻¹ e 400cm⁻¹.

Foram feitos dois tipos de branco, no primeiro caso o branco era somente a pastilha com KBr e no outro caso utilizou-se como branco uma pastilha de KBr da amostra (massa de amostra e massa de KBr) com o filme ormosil sem adição de nanopartículas de titânio, nesse caso analisou-se somente 3 tipos de amostras com diferentes concentrações de nanopartículas, sendo elas a amostra sem Nanopartículas, A2, A3 e A8.

3.2.2 Espectroscopia Raman

O espectrômetro utilizado para a medida de espectroscopia Raman foi o RP-785 da LambdaSolutions, Inc., EUA. O espectrômetro estava acoplado via fibra óptica a uma plataforma de aquisição Raman que simula um microscópio óptico, Nikon L-150, Laser diodo, no qual o diâmetro do feixe do laser é 0,2mm. O comprimento de onda utilizado foi de 785 nm e a potência do laser foi ajustada para 80mW, foram adquiridos 5 espectros com tempo de aquisição de 60s. Os dados foram coletados pelo programa LSI RamanSoft. As amostras na forma de pós puros foram colocadas em um porta-amostra de alumínio. Antes de cada medida, o foco foi ajustado manualmente sobre cada amostra.

3.2.3 Difração de Raio -X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos em um difratômetro X'Pert Powder (PanAnalytical, Holanda) usando um detector de aquisição rápida bidimensional X'Celerator, $\lambda = 1,54056\text{\AA}$, potência de 40V e corrente 40mA, com passo de 0,02° e tempo de coleta em cada passo de 100s. Foi utilizado uma fenda Soller de 0,02 radianos, uma fenda divergente de 1/2°, uma fenda anti-difusão do feixe de 1°. Os dados foram coletados no *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée* da *École Polytechnique*.

Figura 33 - Esquema da montagem experimental usada para aquisição dos dados de Difração de Raios-X no X'Pert na École Polytechnique .

Analisou-se com essa técnica:

- Efeito da adição da quantidade de nanopartículas
- Efeito de tratamento térmico da solução com nanopartículas

Os filmes secos ao ar dos ormosis sobre vidro ou quartzo foram caracterizados por:

3.2.4 Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos obtidos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético foram coletados utilizando um Espectrofotômetro Jasco V-630, da Central de Análises Químicas do IQSC/USP (CAQI). (velocidade varredura: 400 nm/min,) como dito anteriormente. Todos os espectros foram coletados à atmosfera e temperatura ambientes com as placas de vidro contendo os filmes na posição vertical. Como branco foi utilizado uma placa de vidro limpa no mesmo dia via procedimento RCA adaptado do mesmo lote de lâminas de vidro aluminossilicato usado como suporte para os filmes (marca das lâminas Bioslide 25,4 x 76,2mm, lote CAT. NO. 7102).

Figura 34 - Espectrofotômetro Jasco V-630

Através da espectroscopia eletrônica de ultravioleta visível analisamos:

- Efeito da adição de HCl substituindo o HPW
- Efeito da adição da quantidade de nanopartículas
- Efeito da agitação na solução
- Efeito de tratamento térmico da solução com nanopartículas
- Efeito de tratamento térmico no filme
- Efeito do número de imersões no tempo de retorno e Absorbância máxima

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para estudar a morfologia da amostra e sua textura, foram realizados experimentos de Microscopia Eletrônica de Varredura em um Microscópio LEO modelo 440 da Central de Análises Químicas (CAQI) do IQSC/USP.

Os filmes sobre vidro foram previamente metalizados com finas camadas de Carbono de 10 nm, depositadas através de um metalizador (BALTEC Méd 020). As imagens foram obtidas com o microscópio operando com tensão de 15,00 kV e pressão de 1 Pascal (10-5 bar). Escolheu-se carbono devido ao pico de interferência do Au, que interfere na detecção do Tungstênio que são valores muito próximos. As micrografias foram obtidas usando-se um detector de elétrons secundários. As análises químicas por microsonda foram realizadas com um detector de raios X, focalizando o centro da imagem, no qual os parâmetros foram:

potência do feixe: 11kV; ampliação da análise: 500x; área da análise: $664\mu^2$; tempo de coleta de sinal: 130s. O mapeamento de distribuição dos elementos sobre a superfície de amostras selecionadas foi em função do teor de nanopartículas em função da melhor resposta fotocrômica foi realizado com o mesmo detector.

As amostras foram montadas em porta-amostra de alumínio horizontais de 1 cm de diâmetro para observação da superfície, e a micrografia da seção transversal foi feita colocando-se as amostras novamente em um suporte com inclinação de 45° , permitindo que a lateral fosse analisada. Seções transversais (fraturas) foram obtidas pelo corte com ponta de diamante sob nitrogênio líquido do filme sobre vidro.

As medidas de espessura foram feitas usando-se o software Scanning Probe Image Processor (SPIP) a partir das imagens topográficas obtidas com o detector de elétrons secundários. Neste caso, foram comparadas amostras de filmes crescidos com 5 imersões sucessivas na solução de deposição e com 20 imersões.

Cada análise química e medida de espessura foram realizadas no centro da superfície do filme e lateral da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia Vibracional

4.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

4.1.1.1 Espectros obtidos usando como referência a pastilha de KBr pura

A partir dos espectros vibracionais da figura 35 podem-se verificar vibrações características de modos vibracionais dos grupos funcionais esperados na composição dos Ormosil-fosfotungstatos. Começa-se destacando a região característica do HPW. O cluster fosfotungstato apresenta banda entre 1078 e 1082 cm^{-1} atribuída ao acoplamento assimétrico dos modos $\nu_{\text{ass}}\text{P-O}$ e $\nu_{\text{as}}\text{W-O}_t + \nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_{2\text{c}2}-\text{W})$, entre 979 e 982 cm^{-1} atribuída ao acoplamento simétrico dos modos $\nu_{\text{ass}}(\text{P-O})$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_t)$, entre 892 e 897 cm^{-1} atribuída aos modos $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_{2\text{c}1}-\text{W})$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_{2\text{c}2}-\text{W})$, e entre 814 e 819 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_{2\text{c}1}-\text{W})$ ¹²⁵.

A seguir serão atribuídas as bandas presentes nos ormosis que não estão correlacionadas às bandas do fosfotungstato, e mostradas na figura 36. Destaca-se inicialmente uma banda larga em 3400 cm^{-1} que é decorrente da deformação axial da ligação -OH, proveniente dos grupos silanóis Si-OH, dos grupos hidroxila de álcool formado na hidrólise dos silanos ou proveniente da abertura do anel oxirano ou de água presente na amostra. Também vemos bandas pouco intensas em bandas em 2975 cm^{-1} , 2943 cm^{-1} e 2879 cm^{-1} que são bandas de deformações axiais das ligações C-H dos grupos metileno na estrutura dos organosilanos, uma banda muito fraca em torno de 2255 cm^{-1} , atribuída à deformação axial do grupo nitrila da 4-(trietoxisilil)-butironitrila¹²⁶. Uma banda característica dos materiais a base de silicatos é a banda referente aos grupos siloxanos (região de 1200-1020, estiramentos dos grupos Si-O e Si-O-Si). A presença desta banda no espectro nos permite confirmar a formação da rede tridimensional de sílica, gerada pelas reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício.^{127, 127}.

É importante ressaltar que a banda entre 1078 e 1082 têm a contribuição das bandas ν_{ass} (Si-O-Si) dos anéis de 4 e 6 membros do silicato¹²⁸, da banda ν_{sym} (C-O-C) da rede de poli(óxido de etileno)^{129, 130} formado pela abertura do anel oxirano do Glymo, que é mostrado na figura 42. Portanto, a análise da banda em 1082 fica comprometida pela presença de vários grupos que se encontram nesta região.

Figura 35 - Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras sem nanopartículas, A2, A 3 e A8. (região de 400cm^{-1} – 1400cm^{-1}).

Verificando os espectros não é possível notar um deslocamento ou mudança nas formas da banda, indicando que a introdução das NP não afeta significativamente a estrutura química do filme. Isso será comprovado pela espectroscopia Raman. No que diz respeito à interação fosfotungstato-nanopartículas os resultados obtidos estão em concordância com Sun et al¹²⁰.

Figura 36 - Detalhe do espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras sem nanopartículas, A2, A 3 e A8. (região de 400cm^{-1} – 3650cm^{-1}).

Tabela 7- Listagem das bandas presentes nos espectros das amostras de ormosis com suas atribuições de acordo com os grupos funcionais responsáveis pelas vibrações.

Número de Onda(cm^{-1})	Atribuição
3550-3200	$\square$ (O-H)
3400	deformação axial da ligação –OH)
2976 - 2879	deformações axiais das ligações C-H
2255 cm^{-1}	deformação axial da ligação –CN
1200-1020	Si-O e Si-O-Si
1076	$\square$ (PO_4)+ $\square$ (W-Ot)
980-820	W=O e W-O-W

4.1.1.2 Espectros obtidos usando como branco a pastilha do ormosil sem Nanopartículas de TiO_2

Figura 37 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho médio do HPW e das NP de TiO_2 .

A figura 37 mostra os espectros das pastilhas em KBr do HPW e das NP de TiO_2 , conforme espectro acima coletado com 2mg de amostra para 100mg de KBr, previamente seco.

Para verificar a presença de nanopartículas nos filmes realizou-se a subtração dos espectros normalizados dos ormosis A7 (e A8), contendo 1000e 2000 μL das suspensões (10^{-4} g/L e 2×10^{-4} g/L) % (m:v) de TiO_2 , com o espectro do ormosil com HPW e sem nanopartículas. Na Figura 38 são mostrados os espectros resultantes deste processo na região abaixo dos modos vibracionais do TiO_2 .

Figura 38 - Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras A7 e A8 subtraídas da amostra Sem NP. O gráfico encontra-se normalizado e com a linha de base linear subtraída.

Comparando-se o espectro obtido usando como branco a pastilha de KBr com o ormosil sem NP verifica-se a presença de bandas em 812, 898 e 975 cm^{-1} tanto para o ormosil A7 quanto para o A8. O aparecimento destas bandas nos espectros indica que estas não estavam presentes na amostra de ormosil com HPW, mas sem nanopartículas. Ou seja, através deste simples procedimento colocamos em evidência bandas que caracterizam a interação entre o ácido fosfotúngstico e as nanopartículas, já que estas não apresentam bandas na região em discussão, veja espectro em vermelho na Figura 37. As bandas do HPW na figura 35 encontram-se em 819, 892 e 980, enquanto na Figura 38 elas estão deslocadas de +7, +6 e +5 cm^{-1} . Este pequeno deslocamento indica que a interação entre o fosfotungstato e o ormosil contendo as nanopartículas é fraca, possivelmente via forças intermoleculares ou ligação iônica entre a nanopartícula e o fosfotungstato. Isso está de acordo com a literatura, pois Pízzio et al¹⁰⁹ mostram que um deslocamento de 10 cm^{-1} é interpretado como sendo uma interação do fosfotungstato com o dióxido de titânio.

4.1.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman das nanopartículas, do cristal de ácido fosfotungstico hidratado e dos ormosis A1 (10 μL de suspensão de NP adicionada) e A2 (20 μL de suspensão

de nanopartículas adicionada) são mostrados na Figura 39. Comparando-se o espectro das nanopartículas com aquele dos ormosis contendo nanopartículas, observa-se que as bandas das nanopartículas estão ausentes do espectro do ormosil, provavelmente a ausência destas bandas esteja relacionada à baixa concentração destas no ormosil.

Figura 39 - Espectro Raman das nanopartículas, do cristal de ácido fosfotungstico hidratado e dos ormosis A1 (10µL de suspensão de NP adicionada) e A2 (20µL de suspensão de nanopartículas adicionada) P= 80 mW, $\lambda = 785\text{nm}$.

Os espectros dos ormosis com NP são iguais, portanto, na Figura 40 mostram-se apenas os espectros para o ormosil sem NP e o ormosil A6 (200µL de suspensão de NP). Na figura estão colocadas as principais atribuições das bandas, assim como na tabela 8.

Tabela 8 - Atribuições das bandas presentes nas amostras analisadas por Espectroscopia Raman¹³¹.

Deslocamento Raman(cm^{-1})	Atribuições
157	$\delta(\text{O-W-O})$; $\delta(\text{W-O-W})$
231	$\delta(\text{O}_{2c1}\text{-W-O}_t)$; $\delta(\text{W-O}_{2c1}\text{-W})$
337	$\delta(\text{W-O}_{2c1}\text{-W})$; $\delta(\text{W-O}_{2c2}\text{-W})$; $\delta(\text{O-P-O})$
371	$\delta(\text{W-O}_{2c1}\text{-W}) + \delta\text{NCC}(\text{BUTS})$
475	$\delta(\text{W-O}_{2c1}\text{-W})$; $\delta(\text{W-O}_{2c2}\text{-W})$; $\delta(\text{O-P-O})$
520	$\delta_s(\text{W-O-W})$; $\delta(\text{W-O-W})$
900	$\rho_{\text{CH}_2}(\text{CH}_2\text{-OH})$
920	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$; $\nu_{\text{as}}(\text{W-O-W}) + \delta_{\text{as}}\text{Oxiranil}$
990	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$
1006	$\nu_s(\text{W-O}_t)$
1251	$\Phi\text{ Oxiranila}$
1410	τ_{CH_2}
1454	$\delta_{\text{CH}_2}(\text{CH}_2\text{-OH})$; $\delta_{\text{OH}} + \delta_{\text{CH}_2}(\text{CH}_2\text{-OH})$

Figura 40 - Espectro Raman do ormosil sem NP e com a 2000 μL (A8) de suspensão de nanopartículas adicionada) P= 80 mW, $\lambda = 785\text{nm}$, com as atribuições.

Analisando-se os espectros podemos verificar que as bandas características do ácido fosfotungstico estão presentes em 1002 cm^{-1} , 989 cm^{-1} , 918 cm^{-1} ; 898 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 373 cm^{-1} ; 231 cm^{-1} , 213 cm^{-1} e 157 cm^{-1} . Essas bandas foram atribuídas por Brigdman da seguinte forma: as bandas em 1002 e 989 cm^{-1} (atribuídas aos modos ν_s (W-O_t) e ν_{as} (W-O_t), respectivamente) são bandas referentes às deformações axiais dos oxigênios terminais, já a banda em 517 cm^{-1} (ν_s (W-O-W); (W-O-W)) foi atribuída a deformação angular dos óxidos em ponte do tipo 2c1. Este grupo funcional é muito importante por atuar como centro básico de Lewis e interagir com o meio que cerca os fosfotungstatos enquanto a banda em 373 cm^{-1} poderia ser atribuída ao modo ρ (W-OH₂), do mesmo tungstato ou do H₂WO₄ ¹³².

Figura 41 - Detalhes do espectro Raman dos ormosis sem NP, com NP e do cristal hidratado do ácido fosfotungstico.

Na figura 41 são apresentados em detalhes os espectros dos ormosis sem NP, com NP e do ácido fosfotungstico. Comparando-se os espectros observa-se que as bandas dos grupos funcionais do fosfotungstato não sofreram alteração, exceção feita à banda em torno de 991 cm^{-1} que aumentou de intensidade em relação à mesma banda no HPW cristalino. Um aumento de intensidade pode refletir um aumento de intensidade do campo elétrico ao redor do fosfotungstato, uma mudança de ionicidade da ligação ou a presença de outra espécie com

para identificar mudanças na cristalinidade dos ormosis em função da quantidade de nanopartículas nos filmes e do tratamento térmico dos mesmos.

Na Figura 43 é mostrado o difratograma de raios X das nanopartículas de TiO_2 na forma de filme espesso sobre placa de vidro. O filme foi depositado conforme descrito na parte experimental. A ausência de picos largos caracteriza o filme como sendo constituído de material cristalino. A presença dos diversos picos permitidos por simetria mostra que esta amostra é policristalina e que todos os planos nos grãos estão orientados aleatoriamente, como esperado. Os picos em $25,3^\circ$, $27,8^\circ$, $48,0^\circ$ que foram atribuídos às difrações dos planos (101), (004) e (200) da anatase e os picos $27,4^\circ$, $36,1^\circ$, $41,2^\circ$ atribuídos aos planos (110), (101) e (111) da rutila. Enquanto, os picos da rutila estão exatamente nos ângulos de Bragg esperados, os da anatase se encontram $0,1^\circ$ deslocados. Este pequeno deslocamento pode significar que há uma pequena tensão na estrutura da anatase na nanopartícula. A partir da equação de Spurr¹³³ pode-se obter a percentagem de rutila na amostra.

$$F_R = \frac{1}{1 + 0,8 \left(\frac{1}{\left[\frac{I_A(101)}{I_R(110)} \right]} \right)} \quad (8)$$

FR é a fração mássica de rutila na mistura, $I_A(101)$ é a intensidade do pico de difração do plano (101) da anatase e $I_R(110)$ é a intensidade do pico (110) da rutila. Substituindo-se os valores de intensidade dos picos obtemos que a suspensão de nanopartículas contém cerca de 20% em massa de rutila e 80% em massa de anatase.

Figura 43 - Difratomogramas de raios X do filme das nanopartículas sobre vidro obtidos com passo de $0,02^\circ$ de 2θ (superior), difratogramas de raios-X obtidos a partir da base de dados da American Mineralogist Society e graficado com a ajuda do software Mercury v.2.3 [®] da Cambridge Crystallographic Data Center.

4.2.1 Difratomogramas dos Ormosis

Os difratogramas de raios X dos ormosis mostrados na Figura 44 têm um perfil de material semicristalino. Isto fica mais evidente quando fazemos um ajuste de curva do difratograma, ver Figura 45, onde é possível localizar picos mais intensos em $6,3^\circ$, $8,9^\circ$, $19,1^\circ$ e $32,4^\circ$, sendo que os dois últimos estão convoluídos com um halo amorfo centrado em $25,4^\circ$. Na Figura 45, também, é reproduzido na parte superior da figura o difratograma do filme de nanopartículas de TiO_2 . Comparando-se a posição dos picos do difratograma do filme de nanopartículas e do ormosil pode-se afirmar que os mesmos não podem ser atribuídos às nanopartículas em nenhuma das fases presentes no filme de NP nem à fase brookita (cujos picos de difração mais intensos estão em $25,4^\circ$, $25,7^\circ$, $30,8^\circ$, $36,3^\circ$). Nota-se no difratograma dos ormosil A6 que os picos difração são muito largos, denotando a presença de nanocristalitos ou um material que ainda está se cristalizando. Nos ormosis sem nanopartículas, também, é possível se ver o pico em $6,3^\circ$, ver Figura 46, corroborando nossa conclusão de que este pico não possa ser atribuído às NP de TiO_2 . O difratograma de pó do xerogel de sílica com HPW não apresenta os picos de difração observados para os ormosis, e o mesmo acontece para ormosis contendo Glymo e HPW ou para ormosis contendo apenas

um dos silanos e HPW. Portanto, estes picos indicam a formação de uma nova fase relacionada aos silicatos e aos grupos orgânicos. A natureza desta nova nanoestrutura ainda está sendo investigada. Baseado na razão entre a área dos picos de difração e da área do halo amorfo no ormosil A6 tem-se uma cristalinidade de cerca de 60%. Este valor é aproximadamente o mesmo para os outros ormosis. Procurando compreender melhor a estrutura responsável pelos picos de difração observados nos ormosis, analisou-se a razão entre a área total dos picos em $6,3^\circ$ e $8,9^\circ$ e a área total dos picos acima de 15° . Esta razão é diferente para cada ormosil estudado, mostrando que a estrutura responsável pelo pico em baixos ângulos não está associada com aquela responsável pelos picos acima de 15° . Portanto, os picos seriam originários de duas nanoestruturas diferentes.

Figura 44 - Difratoograma de Raios X dos pós dos ormosis A1, A2, A6.

Figura 45 - Difratoograma do filmes de nanopartículas de TiO_2 (superior) e do ormosil A6 (inferior). No difratograma do ormosil há linhas gaussianas nas posições marcadas representando possíveis picos de difração e uma gaussiana larga em verde representando o halo do domínio não cristalino.

Figura 46 - Difratoograma de Raios X dos pós dos ormosis sem nanopartículas, para os ormosis 18, 36 e 38.

4.2.2 Tratamento Térmico das amostras

Na Figura 47 são mostrados os difratogramas do ormosil contendo 1000 μ L antes do aquecimento, após 1h de aquecimento à 50°C e após 1h de aquecimento à 100°C. Observa-se que de modo geral não há grandes mudanças no difratograma com o aquecimento, mesmo, se estes tratamentos induzem a uma perda de atividade fotocrômica. Pode-se concluir, portanto, que tal perda de atividade não está relacionada à mudança de cristalinidade do material. Entretanto, há um aumento da intensidade relativa dos picos largos acima de 10° em relação ao pico em 6°. Este aumento preferencial dos picos de maior ângulo de Bragg indica que estes últimos não estão relacionados à fase (domínio) responsável pelo pico em menor ângulo, como havíamos comentado anteriormente. Nota-se ainda que a área do componente gaussiano que simula o halo amorfo cai de 38% para 23 %, comparando o difratograma do ormosil A7 sem tratamento térmico e tratado à 100° C. Portanto, há um ligeiro aumento de cristalinidade com o aquecimento brando.

Figura 47 - Difratogramas de raios X do ormosil A7 antes do tratamento térmico, após tratamento à 50°C e 100°C.

Figura 48 - Tratamento térmico da amostra A8, com 50°C e 100°C .

Na Figura 48 são mostrados os difratogramas do ormosil A8 contendo $2000\mu\text{L}$ antes do aquecimento, após 1h de aquecimento a 50°C e 100°C . Observa-se uma queda na intensidade do componente gaussiano em 32° com o aquecimento, mas não há mudança na área do halo amorfo.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para verificar a morfologia superficial (textura) dos filmes ormosis em função da adição de nanopartículas obtiveram-se micrografias por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Observou-se a superfície dos filmes e as seções transversais. Foram comparadas amostras com dois números de imersão (N), 5 e 20 imersões em função de resultados obtidos anteriormente no grupo.

4.3.1 Análise superficial dos filmes ormosis com 20 imersões (N=20)

Figura 49 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras Sem NP, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x

Figura 50 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A2, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x

Figura 51 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A7, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x

Analisando-se as micrografias obtidas pelo MEV nas Figuras 49, 50 e 51, pode-se concluir que os filmes Sem NP, A2 e A7 apresentam uma superfície com baixa rugosidade, compacta e homogênea. Os filmes não apresentam rugosidade aparente, elevações no filme ou partículas não dissolvidas. A análise por microsonda e o mapeamento da distribuição ao longo da superfície do elemento tungstênio nas regiões centrais dos ormosis são mostradas na Figura 52.

Figura 52 - Espectro de fluorescência de raios X por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro da amostras: a) Sem NP, b) A2 e c) A7 respectivamente. Todos os filmes sobre vidro aluminossilicato.

Examinando os mapeamentos de W na Figura 52 observa-se uma distribuição homogênea deste elemento ao longo da superfície, cabe lembrar que a microssonda detecta

elementos a uma profundidade de até 1 μ m, portanto, o termo **superfície** aqui deve ser visto com cuidado.

Através dos espectros mostrados na Figura 52, os elementos Si, O, W, foram analisados, análise semiquantitativa, e os resultados são descritos na tabela 9:

Tabela 9 - Resultados de microanálise por microsonda com detetor dispersivo em energia (EDX) para o centro da superfície das amostras Sem NP, A2 e A7. No cálculo das percentagens foi desconsiderado o C.

Amostra	Oxigênio(%)	Silício(%)	Tungstênio(%)	Erro Para W(%)	Titânio(%)
Sem NP	52.2	35.7	12.2	1.49	-
A2	52.0	35.4	15.9	1.95	ND
A7	51.2	36.1	12.8	1.52	ND

Com a técnica de microanálise foi possível verificar a presença de Oxigênio, Silício e Tungstênio, contudo não foi possível detectar a presença de Titânio nas amostras. Isto indica que a quantidade/concentração de NP das amostras A2 e A7 são inferiores ao limite de detecção do método e/ou as NPs se concentram no interior dos ormosis. O teor de W nos ormosis varia entre (12,15 $\pm$ 1,49) e (15,91 $\pm$ 1,95) %, portanto muito próximos. Nota-se, entretanto a tendência para aumento do teor de W com o aumento do teor de NP adicionada, indicando uma associação entre estes dois compostos.

Amostra A8 - 2000 μ L de nanopartículas de TiO₂

A micrografia da amostra A8 é distinta da morfologia dos outros ormosis, O aumento no volume de suspensão de NP entre o ormosil A7 (1000 μ L) e o ormosil A8 (2000 μ L) levou ao aparecimento de halos que estão distribuídos em alguns pontos da amostra, ver elipse vermelha na Figura 53. As imagens na Figura 54 com maior aumento mostram regiões lisas entre os halos, com certo decaimento em torno do ponto branco, seguido de uma elevação, formando o halo, onde podemos observar protuberâncias atribuídos a segregação de aglomerados nos filmes A8. Inicialmente, acreditava-se que os aglomerados pudessem ser de TiO₂, assim sendo, realizaram-se análise via microsonda das regiões em volta dos aglomerados e nos aglomerados. O espectro de fluorescência identificou a presença dos mesmos elementos nas duas regiões da amostra, Figura 53, são eles o Si, o O e o W. Não foi possível detectar o Ti provavelmente devido a sua baixa concentração. Os resultados da análise semi-quantitativa das duas regiões neste ormosil mostra valores estatisticamente idênticos entre si e aos obtidos para o ormosil A7, tabela 9.

Figura 53 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários do filme de ormosil A8, mostrando halos na superfície do material. A elipse marca um dos halos observados na superfície.

Figura 54- Micrografia obtida com detector de elétrons secundários da amostra A8 sobre vidro de aluminossilicato por dip coating, N=20 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x. A seta marca um aglomerado na superfície do filme.

Figura 55 - Espectro de fluorescência de raios X obtido por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro do filme do ormosil A8 sobre vidro aluminossilicato.

Na Figura 55, o mapeamento do elemento W na superfície do filme de ormosil A8 mostrou que este está distribuído homogeneamente, a exemplo do que acontece com os outros ormosis. Do espectro de fluorescência de raios X da figura 55, identificamos no filme os elementos O, Si e W, como nos outros ormosis não foi possível identificar o TiO_2 . Na tabela 10 são mostrados os percentuais de W, Si e O neste ormosil na região lisa da superfície, como na região onde se encontra os halos (aglomerados). Nas duas regiões os valores são estatisticamente iguais aos encontrados para o ormosil A7. Portanto, ao contrário do que observamos anteriormente, ao dobrarmos o volume de suspensão de NP adicionado entre os ormosis A7 e A8, não há aumento de teor de W como observado entre A2 e A7.

Tabela 10 - EDX da amostra A8

A8_região	Silício	Tungstênio (%)	Oxigênio (%)	Carbono(%)	Erro Para W(%)	Titânio(%)
Centro	32.3	16.3	51.4	-	1.99	ND
Halos	26.0	17.8	34.5	23,0	2.01	ND

Analisando-se a micrografia da figura 53, com ampliação de 500x, é possível verificar que o filme A8 apresenta concavidades arredondadas contendo partículas segregadas no seu centro. Estas têm dimensões irregulares e estão distribuídas sobre a superfície de maneira heterogênea. Com auxílio do programa IMAGETOOL® mediu-se 10 desses halos, encontrando como média 38,0 μm e um desvio padrão de 12,8 μm . Analisou-se através de EDX o interior dos halos, tentando verificar se o mesmo poderia ser uma nanopartícula de Dióxido de Titânio, como foi mostrado na tabela 10. Como se pode ver, os mesmos não correspondem a regiões mais ricas em TiO_2 , embora só ocorram quando na preparação usa-se um volume maior de suspensão de nanopartículas.

4.3.2.1 Análise da espessura dos filmes ormosis com N = 20 imersões

Figura 56 - Micrografia da seção transversal das amostras Sem NP, A2, A7 e A8* respectivamente.

- Amostra A8 redimensionada para a vertical para melhor comparação.

As micrografias acima são referentes às amostras sem Np, A2, A7 e A8 respectivamente. Através das mesmas percebe-se uma espessura variando de 2,79 μ até o valor máximo de 3,49 μ . Realizou-se também EDX em dois pontos dos filmes, para conseguir visualizar com mais facilidade o filme do vidro, as tabelas mostram os respectivos valores para o tungstênio nos pontos 1 e 2, que estão mostrados em todas as micrografias anteriores.

Tabela 11 - EXD seção transversal em dois pontos da amostra. (* valor não detectado pelo equipamento)

Amostra	Ponto 1 (W%)	Ponto 2 (W%)
Sem NP	2,68	-1,66*
A2	4,49	-1,93*
A7	4,44	-2,09*
A8	2,55	-0,76*

Os pontos analisados foram necessários para encontrar uma suposta espessura do filme, como os mesmos são irregulares os valores de espessura variam, contudo essa variação é pequena. A quantidade de tungstênio nas amostras também varia, pois durante o corte para verificação da seção transversal o filme pode se destacar, quebrar, ou perder algumas regiões, e como a análise é pontual os valores de tungstênio variam de ponto para ponto, não variando mais que 5% nas amostras.

4.3.2 Analise superficial dos filmes ormosis com N= 5 imersões

Figura 57 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras Sem NP, N=5 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x

Figura 58 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A2, N=5 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x

Figura 59 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras A7, N=5 imersões, com ampliação de 50.000x e 10.000x

Analisando-se as micrografias obtidas pelo MEV nas micrografias 57,58 e 59 em dois tipos de ampliações, foi possível verificar que a morfologia dos filmes Sem NP, A2 e A7 apresentaram-se de forma geral com aspecto liso, compacto e homogêneo, não apresentando rugosidade aparente, elevações no filme ou partículas não dissolvidas assim como os filmes com número de imersão igual a 20. A análise de EDX e mapeamento das regiões centrais de cada amostra são mostrados abaixo.

(a)

(b)

continua

Figura 60 - Espectro de fluorescência de raios X obtido por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro do filme do ormosil a) Sem NP, b) A2 e c) A7, com N=5 imersões para todos, sobre vidro aluminossilicato.

Analisando-se as micrografias acima se percebe o mesmo comportamento que as micrografias com um número maior de imersões. As três amostras analisadas apresentam-se lisas, homogêneas, compactas e sem partículas não dissolvidas.

Tabela 12 -EDX das amostras Sem NP, A2 e A7 com n=5 imersões.

Amostras	Oxigênio (%)	Silício (%)	Tungstênio(%)	Erro W(%)	Titânio(%)
Sem NP (SNP)	54,20	39,29	6,51	0,73	ND
A2	54,52	39,15	6,33	0,71	ND
A7	53,75	37,97	8,28	0,79	ND

Comparando os valores de tungstênio para os filmes com diferentes números de imersão, nota-se que os filmes com N=20 apresentam uma maior concentração de tungstênio. A dependência da concentração de W com o número de camadas é esperado, entretanto, esperava-se que ao quadruplicar o número de imersões (N= 5 para N= 20, onde N é o número de imersões) houvesse um aumento proporcional na concentração de W. O aumento observado na concentração de W ao se quadruplicar o número de imersões foi de apenas três vezes, indicando que provavelmente algumas camadas não se aderiram completamente, ou então que durante esse procedimento (dura cerca de 1h) ocorre precipitação de HPW, resultando em uma diminuição do mesmo na solução e como consequência tem-se essa camada na ordem de 3x maior.

Figura 61 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários da amostra A8 sobre vidro de aluminossilicato por dip coating, 5 imersões, com ampliação de 100x.

Assim como na amostra com 20 imersões ($N=20$), nota-se uma aparência diferente na amostra A8 com 5 imersões ($N=5$). A superfície destes filmes obtidos com 5 imersões é bastante rugosa formada por concavidades interpenetrantes dando origem uma rede de concavidades interconectadas.

Na figura 62 é mostrado o espectro de fluorescência de raios X e o mapeamento de W na superfície do filme de ormosil A8. A partir desta figura podemos concluir que a composição qualitativa é a homogeneidade da distribuição do W são as mesmas que no Ormosil 8 feito a partir de 20 imersões. Entretanto, a análise das protuberâncias, regiões mais claras na Figura 61, pode-se concluir que nestes locais a um ligeiro acúmulo de W em relação às concavidades. Portanto, seguindo a heterogeneidade morfológica da superfície, temos uma heterogeneidade química com o W se acumulando mais em algumas regiões da superfície.

Figura 62 - Espectro de fluorescência de raios X obtido por microsonda e Mapeamento para o elemento W no centro do filme do ormosil A8 com $N=5$, sobre vidro aluminossilicato.

Tabela 13 - EDX da mostra A8, com n= 5 imersões

A8	Silício (%)	Tungstênio (%)	Oxigênio (%)	Erro de W(%)	Titânio(%)
Centro	33,62	13,48	52,89	1,60	ND
Pontos brancos	18,75	18,71	33,38	2,02	ND

4.3.2.1 Análise da espessura dos filmes ormosis com N = 5 imersões

Analisando-se as seções transversais dos filmes com 5 imersões, foi possível verificar a espessura de apenas alguns filmes:

Figura 63 - Micrografia obtida com detector de elétrons secundários das amostras a) Sem NP e A2, respectivamente e b) A7 e A8, respectivamente, com ampliação de 100x.

Abaixo a tabela com os valores de espessuras encontrados nas amostras:

Tabela 14 - Espessuras das amostras Sem NP, A2, A7 e A8.

Nome da Amostra	Espessura (μm)
Sem NP	1,65
A2	1,32
A7	1,03
A8	1,47

Assim como nos filmes com N=20, fez-se EDX pontuais para encontrar uma suposta espessura do filme, como os mesmos são irregulares os valores de espessura variam, contudo essa variação é pequena. A quantidade de tungstênio nas amostras também varia, pois durante o corte para verificação da seção transversal o filme pode se destacar, quebrar, ou perder algumas regiões, e como a análise é pontual os valores de tungstênio variam de ponto para ponto, não variando mais que 5% nas amostras, assim como nas outras amostras.

Através das análises obtidas, percebem-se uma maior espessura para os filmes N=20 imersões, o que já era esperado, pois uma camada supostamente se adere totalmente a outra camada, e sendo assim 20 camadas sobrepostas serão mais espessas que apenas 5 camadas sobrepostas. Entretanto, ao se quadruplicar o número de imersões, não se quadruplica a espessura dos filmes.

4.4 Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-Visível

Na Figura 64 mostram-se os espectros eletrônicos da solução para 1 mM de HPW em meio ácido (linha verde), para a suspensão aquosa de nanopartículas de TiO_2 (linha vermelha) e para a suspensão de nanopartículas com HPW adsorvido, HPW/ TiO_2 . O espectro da solução de HPW apresenta a banda típica da transição de transferência de carga ligante-metal $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(5d)$ em torno de 260nm^{134} . Já o espectro da suspensão de nanopartículas apresenta bandas de baixa absorbância em torno de 267 nm e 343 nm. Estes valores são condizentes com os valores encontrados por Oskam et al¹⁰⁶ para as transições interbandas na anatase e na rutila, respectivamente, assim como, o perfil de linha encontrado na Figura 64 seria plausível de ser obtido pela combinação linear dos espectros da anatase e da rutila obtidos por Oskam.

O espectro da suspensão de HPW adsorvido em NP de TiO_2 apresenta bandas de absorção em torno de 260 nm, o que corresponde a banda de absorção referente ao HPW, nota-se que este pico é mais estreito quando comparado com o espectro do HPW em meio ácido, este estreitamento do pico deve refletir uma pequena mudança na estrutura eletrônica do polioxometalato em função da sua adsorção sobre o TiO_2 .

Figura 64 - Espectro UV-vis em meio ácido para HPW, TiO_2 e para suspensão de nanopartículas com HPW adsorvido, HPW/ TiO_2 .

4.4.1 Filmes ormosis com HCL na ausência de HPW

Figura 65 - Espectros eletrônicos dos filmes ormosis feitos usando-se HCl no lugar de HPW para os ormosis A2 e A8 antes e após irradiar e A8 com 15,8 MED.

Analisando os espectros da Figura 65 se verifica que:

- a) A concentração de nanopartículas nos filmes é muito baixa para que se consiga observar as bandas das mesmas;
- b) Os ormosis **irradiados** que não contém HPW não apresentaram bandas de absorção na região do **visível**, mesmo quando os mesmos têm na sua formulação nanopartículas de TiO_2 .

Baseado no item **b** pode-se afirmar que a resposta fotocromica à radiação UV é função do ácido fosfotungstico e sua associação com o dióxido de titânio apenas.

4.4.2 Transições Eletrônicas em filmes não irradiados sobre quartzo

Inicialmente fizeram-se filmes sobre quartzo a fim de verificar a banda LMCT $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(3d)$ do fosfotungstato e a banda intervalência do TiO_2 . Realizou-se a medida com filme ormosil sem nanopartículas e com o filme ormosil contendo nanopartículas de TiO_2 .

Figura 66 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta próximo dos filmes preparados por *dip-coating* das amostras sem NP e com 20μL de NP, ambas sobre quartzo.

No espectro da figura 66 nota-se uma banda de absorção cujo máximo fica em torno de 267nm. Essa banda é característica da transição de transferência de carga ligante-metal no fosfotungstato. Nota-se que não existe deslocamento de banda, ou mudança no perfil da linha, o que pode significar que a estrutura eletrônica e molecular do fosfotungstato não é significativamente alterada pela presença das nanopartículas e pela sua dispersão no interior do ormosil. Assim, os dados de espectroscopia eletrônica são concordantes com os dados de espectroscopia vibracional mostrando que a interação entre o TiO_2 e o fosfotungstato é fraca o suficiente para não perturbar a estrutura eletrônica do fosfotungstato. É importante ressaltar que a transição interbanda do TiO_2 não foi localizada. Apenas a região do ultravioleta é mostrada, pois, nem o TiO_2 , nem o HPW, na sua forma oxidada, apresentam bandas no visível.

4.4.2.1 Espectro dos Materiais em quartzo Irrradiados

Figura 67 - Espectro eletrônico do filme do ormosil A2 sobre quartzo, antes e após irradiar com radiação UV, 15,8 MED.

O comportamento fotocromico dos ormosis foi monitorado coletando-se o espectro eletrônico dos filmes sobre quartzo e vidro após irradiação com diferentes doses de UV. As amostras foram irradiadas com o auxílio de uma lâmpada de arco de Xe descrita na seção experimental que mimetiza a luz solar.

A figura 67 mostra os espectros do ormosil A2 antes e após a irradiação. Observa-se uma queda na intensidade da banda LMCT no UV e um aumento das bandas IVCT na região da luz visível, bandas estas responsáveis pela coloração da amostra. Este comportamento, também é observado para as amostras sem NP e indica a transformação da espécie $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ para as espécies reduzidas $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ e $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, provavelmente, envolvendo a oxidação da água e dos grupos - OH terminais do poli (óxido de etileno) ramificado formado pela abertura do anel oxirano-epóxido. Este grupo foi observado no espectro vibracional das amostras e/ou formação de complexos de transferência de carga do tipo reportados por Yamase³⁷.

Na figura 68 são mostrados os espectros na região do visível dos filmes com duas concentrações de NP diferentes- 20 e 100 μL (A2 e A7, respectivamente) e sem NP após irradiação com 15,8 MED. Nesta figura é possível ver com maior detalhe as bandas IVCT dos fosfotungstatos fotorreduzidos.

Figura 68 - Espectro eletrônico na região de 300-1100nm para as amostras para os filmes sobre quartzo dos ormosis sem Np, A2 e A7, irradiados com 15.8 MED.

Verifica-se no espectro das amostras irradiadas, Figura 68, o aparecimento de bandas na região da luz visível em c.a. de 497 e 731nm, além de uma banda que está centrada no infravermelho próximo a exemplo do que foi observado para xerogéis fotocromicos baseados em HPW com silanos nitrogenados com e sem Glymo¹³⁵. A banda em torno de 731nm é a banda de maior intensidade, característica dos fosfotungstatos monoreduzidos, enquanto a de menos intensidade é atribuída à espécie reduzida com dois elétrons como está indicado na figura acima. Assim como no espectro da Figura 68, verifica-se o mesmo perfil das bandas para todas as amostras, portanto, a introdução das mesmas não favorece uma das espécies fotorreduzidas em oposição ao que foi observado quando se comparou os espectros dos ormosis irradiados contendo 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) ou N-(3-(trimetoxissilil)-propil)-etilenodiamina (TSPEN)⁵.

Comparando-se os valores máximos de absorbância das bandas na região do visível, lidos em cerca de 731nm, nota-se um aumento de absorbância na região do visível para as amostras contendo nanopartículas. A amostra com 20 μ L de NP teve um aumento de 37% na absorbância, enquanto a amostra com 1000 μ L teve um aumento de 255%. É importante

lembrar, que filmes de ormosil sem HPW, mas com NP e os silanos na sua composição não apresentaram qualquer absorbância no visível após irradiação, veja Figura 65. Portanto, fica claramente demonstrado o efeito benéfico da adição de NP no comportamento fotocromico dos filmes.

Este aumento na atividade fotocromica pode ser atribuído à transferência foto-induzida de elétrons da banda de condução das nanopartículas semicondutoras de TiO_2 para o fosfotungstato adsorvido, aumentando a concentração da espécie reduzida, o *heterepolyblue*, responsável pela coloração azul observada após as amostras serem expostas a radiação UV.

4.4.3 Estudo dos Parâmetros de Processo e Formulação sobre o Fotocromismo

A espectroscopia eletrônica na região do Visível permitiu a análise de vários parâmetros de processo e formulação na resposta fotocromica dos ormosis que serão discutidos a seguir. Para efetiva comparação entre o comportamento fotocromico das diferentes amostras, as linhas de base foram subtraídas para todas as análises conforme procedimento descrito na parte experimental desta Dissertação. Nesta parte do trabalho, todos os filmes foram depositados sobre vidro aluminossilicato.

4.4.3.1 Parâmetros de Processo

4.4.3.1.1 Efeito da Agitação e do Aquecimento na Preparação

Figura 69 - Fluxograma indicando a parte analisada nessa parte da análise.

Em primeiro lugar, foi analisado o efeito do tempo de agitação da solução logo após a adição da suspensão das nanopartículas. É importante ressaltar que antes da adição das nanopartículas, todas as outras etapas de adição dos diversos componentes foram feitas sob agitação para homogeneizar a solução. Com este procedimento pretendia-se verificar se a homogeneização das nanopartículas era um parâmetro importante para a resposta fotocromica na escala utilizada em nossos estudos.

Inicialmente, realizou-se um teste onde a adição da suspensão das nanopartículas foi feita com agitação curta de 1min concomitante à adição, num segundo teste, foi feito um filme onde foi feita a agitação concomitante à adição da suspensão das nanopartículas e durante 10 min após a adição. Os filmes produzidos por este procedimento passarão a ser referidos como AXt1 e AXt2 (O X deve ser 1, 2 correspondeu ao tempo de agitação, sendo 1min e 10 min respectivamente).

(a)

(b)

Figura 70 - Efeito da agitação nos filmes ormosis, a) Sem NPt1 e Sem NPt2, b) A7t1 e A7t2, subtraindo a linha de base, irradiando com 15,8 MED.

Na Figura 70 mostram-se os espectros dos filmes sem nanopartículas (SNPt1 e SNPt10) e com o teor de nanopartículas correspondente a 1000 μ L (A7t1 e A7t10) após irradiação com 15,8 MED. Observa-se, que mesmo para os filmes SNP a agitação é um parâmetro importante, pois há um aumento de 229 % na absorbância dos filmes pela simples agitação prolongada. Este efeito deve estar relacionado à viscosidade das soluções, pois, estão

concentradas nos silanos. Analisando os filmes com 1000 μ L de nanopartículas verifica-se também um aumento de 75% de absorbância, mesmo sendo um aumento menor que as amostras sem nanopartículas, pode-se concluir que simplesmente agitando os filmes por 10 minutos tem-se uma melhor resposta fotocromica resultando numa maior absorbância.

4.4.3.1.2 Efeito do tratamento térmico da solução

Analizou-se também o efeito de aquecimento da solução, aquecendo-se a mesma cerca de 70°C até a ebulição da solução, e assim adicionando-se as nanopartículas de titânio. Analisaram-se duas amostras, uma com uma quantidade pequena de nanopartículas e uma amostra com quantidade superior de nanopartículas. Deve-se considerar-se que os procedimentos para ambas as amostras foram os mesmos e todos em constante agitação para que os componentes fossem homogeneizados. Nessa parte do procedimento aqueceu-se a solução ANTES da adição de nanopartículas e não houve aquecimento na adição de nanopartículas. Levando em consideração o resultado da agitação, nos dois casos após a adição de NP deixou-se a solução agitando por 10 minutos antes de realizar o procedimento através de dip-coating.

Figura 71 - Efeito do tratamento térmico nos filmes, irradiando com 15,8 MED

Figura 72 - Efeito do tratamento térmico nos filmes, irradiando com 15,8 MED

Analisando os espectros acima, pode-se verificar que tanto a amostra com uma quantidade pequena de nanopartículas, quanto a amostra com uma quantidade superior tiveram o mesmo resultado. Em ambos os casos não houve deslocamento ou mudança na forma de linha dos espectros, e em ambos os casos observou-se uma maior absorância para as amostras que não sofreram aquecimento, quando irradiadas com 15.8 MED.

A perda de resposta fotocromica com o aquecimento indica que moléculas voláteis são responsáveis pela resposta fotocromica destes filmes. Em função da baixa temperatura usada nos estudos acredita-se que estas moléculas sejam de solvente, etanol liberado na hidrólise dos silanos ou mesmo água. A perda de acetona foi descartada pela ausência das bandas de carbonila no espectro de absorção na região do infravermelho destes ormosis, portanto, etanol e água parecem ser as espécies oxidadas pelos fosfotungstatos no seu estado excitado LMCT. Estudos posteriores, registrando a resposta fotocromica em função da umidade relativa do ar para estas amostras se fazem necessários para esclarecer o papel da água neste processo.

4.4.4 Ensaios de Reprodutibilidade da Resposta Fotocromica

Para algumas amostras selecionadas em função da sua resposta fotocromica foram feitas duplicatas, a fim de saber se as amostras são reprodutíveis, abaixo os espectros das amostras que foram analisadas.

Na tabela 15 mostramos os valores de absorvância medidos após irradiação para duplicatas dos filmes irradiados com dose de 15,8 MED. As diferenças entre as duplicatas são maiores que 20% em todas as amostras analisadas.

Tabela 15 - Valores de absorvância dos filmes dos ormosis sem nanopartículas, A2 e A7*.

*Valores de absorvância obtidos do espectro eletrônico após irradiação com 15,8 MED para filmes preparados a partir da mesma solução.

Amostra	A1	A2	Desvio percentual
Sem NP	0,089	0,1027	15
A2	0,1274	0,1311	2,9
A7	0,3118	0,4937	37

Analisando os valores mostrados na Tabela 15, observa-se que a amostra A7 é a menos reprodutível. Isso pode ocorrer por se tratar de suspensão de nanopartículas, a dispersão de nanopartículas pode se agregar mais em algumas regiões da amostra, ou então pode ter ocorrido uma precipitação de nanopartículas devido ao tempo do processo. Portanto, um método de dispersão mais eficiente seria necessário, por exemplo, o uso de banho ultrassônico ou sonda ultrassônica para o preparo destas amostras com alto teor de nanopartículas. Em paralelo, o uso de um sistema de agitação acoplado ao sistema de deposição ajude a melhorar a reprodutibilidade destes ormosis.

4.4.4.1 Estabilidade da Resposta Fotocrômica frente a Repetidos Ciclos de Irradiação

- Ormosil A2: 20 μ L de Nanopartícula

Figura 73 - Variação da absorbância em função do número de doses incididas na amostra A2, contendo 20 μ L de nanopartículas, irradiada com 15,8 MED e apresentando um intervalo de confiança médio de 0,0578. A barra foi calculada através do intervalo de confiança e foi adicionada utilizando o programa Oringin, versão 8.0.

- Ormosil A7: 1000 μ L de Nanopartícula

Figura 74 - Variação da absorbância em função do número de doses incididas na amostra A7, contendo 1000 μ L de nanopartículas, irradiada com 15,8 MED e apresentando um intervalo de confiança médio de 0,0578. A barra foi calculada através do intervalo de confiança e foi adicionada utilizando o programa Oringin, versão 8.0.

Os testes de reprodutibilidade de resposta fotocromica foram realizados apenas com os Ormosis A1 e A7, pois, acredita-se que eles possam representar o comportamento dos outros ormosis. Através dos dados das figuras 73 e 73 observam-se que os ormosis apresentaram um decaimento de absorbância nos primeiros ciclos, a partir da décima irradiação as amostras tendem a ficar mais estáveis, com uma absorbância de 0,11 e 0,16 para as amostra com 20 μ L e 1000 μ L, respectivamente. O ormosil com 1000 μ L teve uma menor variação de absorbância entre as triplicatas, sendo mais reprodutível do que o ormosil contendo **20 μ L**, este apresentou uma maior diferença entre as triplicatas com um desvio padrão de 0,08 e para a amostra com 1000 μ L o desvio foi de 0,006.

4.4.5 Influência da concentração de nanopartículas

Para a comparação entre as atividades fotocromicas das amostras contendo NP e a amostra não contendo, retirou-se a linha base dos espectros das amostras e mediu-se a diferença de absorbância, como é mostrado na figura abaixo:

Figura 75 - Efeito da adição de nanopartículas na absorbância após serem irradiadas com 15.8 MED.

Inicialmente avaliou-se a resposta fotocromica pelo valor de absorbância máxima na região do UV dos filmes em função das doses de UV-B para ormosis com diferentes concentrações de nanopartículas, Figura 75. Analisando os conjuntos dos espectros percebem-

se as bandas características dos produtos da redução do fosfotungstato em torno de 485 e 730 nm, também observa-se que com o aumento do teor de nanopartículas há um aumento da absorbância. Além disso, como era esperada, a variação de absorbância na região visível do espectro aumentou com o aumento da dose de radiação UV-B recebida, conforme mostra a figura 76.

Figura 76 - Gráfico da atividade fotocromica em função da dose de radiação ultravioleta para as amostras A2, A6, A7 e sem nanopartículas preparadas com 20 imersões.

A partir dos dados de comprimento de onda na banda mais intensa dos espectros das amostras ($\lambda_{\text{máx}}$), segundo a tabela 1, podemos observar que para amostra sem NP e A2 não há deslocamento em função do aumento da dose UV, enquanto, para os ormosis A6 há um deslocamento batocrômico de 20nm e para o ormosil A8 há um deslocamento hipsocrômico de 29nm. O deslocamento batocrômico indica um aumento na população da espécie monoreduzida de fosfotungstato, enquanto, o inverso é verdadeiro para o deslocamento hipsocrômico. Infelizmente, até o momento não temos uma explicação para explicar estes diferentes comportamentos entre os ormosis. A figura 77 ilustra a fotorredução gradual do fosfotungstato²⁶.

Além disso, a relação dose/atividade fotocromica se mostra bastante linear para estas amostras, sendo que até a dose de 50 MED observou-se saturação frente ao aumento da dose. Na tabela 16 estão listados os parâmetros característicos dos espectros eletrônicos.

Tabela 16 - Resultados de absorbância máxima e comprimento de onda no centróide da banda de absorção de maior energia ($\lambda_{\text{máx}}$) dos filmes de xerogéis contendo fosfotungstato, para as amostras A2, A6, A7 e Sem NP com N= 20 imersões e doses de UV-B de 0,5, 2, 5, 15.8 e 50 MED.

Amostra (N=20)	0,5 MED	2 MED	5 MED	15.8 MED	50 MED
	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$
A2	Abs =0,044 $\lambda_{\text{máx}} =740$	Abs =0,0999 $\lambda_{\text{máx}} =740$	Abs = 0,114 $\lambda_{\text{máx}} =743$	Abs =0,128 $\lambda_{\text{máx}} =743$	Abs =0,135 $\lambda_{\text{máx}} =734$
A6	Abs =0,025 $\lambda_{\text{máx}} =711$	Abs =0,118 $\lambda_{\text{máx}} =731$	Abs =0,136 $\lambda_{\text{máx}} =731$	Abs =0,270 $\lambda_{\text{máx}} =733$	Abs =0,310 $\lambda_{\text{máx}} =733$
A7	Abs 0,042 $\lambda_{\text{máx}} =749$	Abs =0,120 $\lambda_{\text{máx}} =738,8$	Abs =0,179 $\lambda_{\text{máx}} =736$	Abs =0,284 $\lambda_{\text{máx}} =728$	Abs =0,320 $\lambda_{\text{máx}} =720$
SEM NP	Abs =0,039 $\lambda_{\text{máx}} =751$	Abs =0,049 $\lambda_{\text{máx}} =751$	Abs =0,078 $\lambda_{\text{máx}} =755$	Abs =0,080 $\lambda_{\text{máx}} =751$	Abs =0,089 $\lambda_{\text{máx}} =749$

Figura 77 - Espectro eletrônico devido à fotorredução gradual do fosfotungstato, mostrando a formação sucessiva dos produtos de redução de um elétron (750 nm) e dois elétrons (650 nm) do PW123-1x10⁻⁴ M em solução 2M de 2-propanol e 0,1M de HClO₄. Adaptado de Papacontantinou²⁶.

Analisando a absorbância destas bandas nos espectros da figura 75, fica evidente que todas as amostras contendo nanopartículas de TiO₂ (espectros em linhas coloridas) apresentaram maior atividade fotocromica que a amostra sem nanopartículas (espectro em linha preta). O efeito é ainda mais evidente se visualizarmos apenas os espectros da amostra sem NP e da amostra A7 que apresentou a maior variação de absorbância (aumento de 254 %, Figura 78).

Figura 78 - Comparação entre os espectros eletrônicos da amostra A7 (1000 μ L de NP) e da amostra sem NP, irradiados com 25 MED. Espectros com linha base linear subtraída.

4.4.6 Estudo do Tempo de Retorno à cor Original

Uma importante característica dos materiais fotocrômicos reversíveis é o tempo de retorno a sua cor original, depois da irradiação. Este estudo foi realizado irradiando a amostra com uma dose de 15,8 MED e cronometrando o tempo que a amostra leva para retornar a sua cor original visualmente.

Tabela 17 – Absorvâncias máximas de duplicatas em vidros, considerando a influência da concentração de nanopartículas com o tempo de retorno a cor inicial e absorvância máxima.

*Tempo de retorno trata-se do tempo necessário para a amostra perder toda a coloração azulada visualmente

Amostra	Tempo de retorno(min)*
Sem Nanopartículas	10
A1	8
A2	12
A3	10
A4	9
A5	9
A6	14
A7	18
A8	16

4.4.7 Influência do tempo de contato entre o HPW e as Nanopartículas de TiO_2

Foram realizadas medidas em relação à influência do tempo de contato (agitação) para as amostras A1 e A7 com 10min, 1h e 24h de agitação, irradiadas com 15,8 MED. A figura 79 apresenta os resultados de absorção para as amostras A1 e A7, respectivamente. Na legenda das figuras **ni** indica o ormosil não irradiado feito com os mesmos tempos de contato das amostras, 10min, 1h e 24h, optou-se por não mostrar este espectro de UV, pois para todas as medidas realizadas obtivemos a mesma curva com mínimas variações.

A influência do tempo de contato (adsorção) entre as nanopartículas em suspensão ácida aquosa e a solução de ácido fosfotungstico na etapa anterior a adição desta mistura sobre a solução dos silanos foi analisada. Os resultados obtidos para os filmes dos ormosis sobre vidro são mostrados na figura 79. A partir dos espectros desta figura, podemos concluir que tempos de contato muito longos entre a nanopartícula e o ácido fosfotúngstico levam a degradação da resposta fotocromica por **mecanismo ainda sob investigação**.

(a)

continua

Continuação

(b)

Figura 79 - Influência do tempo de contato para as amostras; (a) A1 e (b) A7, irradiadas com 15,8 MED nos tempos de 10min, 1h e 24h. Na legenda *ni* indica o ormosil não irradiado feito com tempo de contato de 10min, 1h, 24h.

O esquema mostrado na figura 80 é uma proposta para o mecanismo responsável pelo efeito positivo da adição de NPs nos ormosis fotocromicos contendo ácido fosfotungstico com HPW.

Figura 80 - Ciclo fotocatalítico mostrando a atividade supressora de elétrons da banda de condução de NP de TiO_2 por adaptado de OZER e FERRY¹¹².

O aumento da absorvância no visível após irradiação se deve ao papel de agente redutor do HPW exercido pelo TiO_2 irradiado com luz UV. Ao ser excitado com UV, o elétron da banda de condução do semiconductor transfere é transferido para o LUMO do HPW que é reduzido e apresenta neste estado as bandas IVCT no visível. O O_2 ao permear pelos

poros do sólido oxida o polioxoânion reduzido, provavelmente gerando íon superóxido ou água oxigenada que após posterior redução forma água. Água que é fundamental no processo de formação do fosfotungstato reduzido e na eliminação das lacunas no semiconductor. O papel da água e de compostos orgânicos na regeneração do TiO_2 é ilustrado na Figura 80, onde se vê a sigla Org. Assim, no ciclo fotocatalítico estas espécies atuam cedendo elétrons para o TiO_2 .

4.4.8 Medidas de insolação

No dia 23 de novembro de 2010, por volta das 12h30, realizou-se medida de insolação da amostra, na parte externa do Instituto de Química de São Carlos, na USP, deixando-a exposta a luz solar durante 10 minutos, obtive-se uma imagem antes e depois da exposição ao sol.

Figura 81 - Imagens obtidas durante a exposição de 0, 3 e 10 min de exposição ao sol, 13 MED de UVB.

5 CONCLUSÕES

Os estudos realizados durante este trabalho permitiram mostrar o efeito positivo da adição de nanopartículas de TiO_2 , mistura de anatase e rutila, na resposta fotocromica de ormosis fotocromicos contendo ácido fosfotungstico. O aumento da sensibilidade dos filmes à radiação UV não é linear com a concentração de nanopartículas adicionadas. O tratamento térmico dos filmes leva a sua desativação, sem que haja mudança significativa de composição e cristalinidade, estando provavelmente ligado à perda de água pelo filme. Também, pode-se verificar que o aumento de sensibilidade do filme depende do tempo de adsorção do ácido fosfotungstico sobre a TiO_2 , evidenciando que tempos muito longos levam a perda de resposta fotocromica.

REFERÊNCIAS

-
- 1 PLUEDDMANN, E.P. **Silane coupling agents**. New York: Plenum Press, 1982. v.1. p.29-45.
 - 2 CUSANOVICH, M.A. Book review the chemistry of silica. **Journal of Chemical Education**, v.57, n.11, p.A324, 1980.
 - 3 SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n.12, p. 1965, 1995.
 - 4 SCHUBERT,U.; HUSING,N.; LORENZ,A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. **Chemistry of Materials**, v.7,n.11 , p.20101-2027,1995.
 - 5 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.
 - 6 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, n. 2 , p. 137, 1989.
 - 7 BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v.32, n. 7, p. 3, 2002.
 - 8 HU,Y.; CHUNG, Y.J.; MACKENZIE,J.D. Gelation kinetics of an organically modified silicate. **Journal of Materials Science**, v. 28, n.24, p. 6549-6554, 1993.
 - 9 MACKENZIE, J. D.; HUANG, Q.; IWAMOTO, T. Mechanical properties of Ormosils .**Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.7, n.3, p. 151-161, 1996.
 - 10 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, n.1 , p. 175-178, 1999.
 - 11 CESTARI, A. R.; AIROLDI, C. Diamine immobilization on sílica gel through the sol-gel process and increase in the organic chain by using glutaraldehyde followed by ethylenediamine. **Langmuir**, v. 14, n. 10,p.2681-2686, 1997.

12 AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v.23, n.4, p. 496-503, 2000.

13 PHILIPSE, A.O.; VRIJ, A. Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.128, n.1, p.121-136. 1989.

14 BOURGEAT-LAMI. Organic-inorganic nanostructured colloids. **Journal of Nanoscience Nanotechnology**, v.2, n.1, p. 1-24, 2002.

15 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, n.1, p. 84-88, 2004.

16 CARVALHO, F.L.S. **Efeito da matriz no comportamento fotocromico de ormosils fosfotungstato**. 2008. 80p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos –SP, 2008.

17 BRINKER, C, J.; SCHERER G, W. **Sol-gel Science - the physics and chemistry of sol-gel processing**, San Diego, California: Academic Press,1990. p.154-158.

18 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, n.3, p. 288-291, 2002.

19 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, n.1, p. 1-7, 2002.

20 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**, v. 948, n.1, p. 85-95, 2002.

21 FARIAS, R. F. de; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 88-93, 2000.

22 NASSAR, E. J.; NERI, C. R.; CALEFI, P. S.; SERRA, O. Functionalized silica synthesized by sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.247,n. 1 ,p.124-128, 1999.

-
- 23 KATSOULIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, n.1, p. 359-387, 1998.
- 24 JEANNIN, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates; how to connect a name and a structure. **Chemical Reviews**, v.98, n.1, p. 51-76, 1998.
- 25 POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. v.8. p.180.
- 26 PAPACONSTATINOU, E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. **Chemical Society Reviews**, v.18, n.1, p.1-31, 1989.
- 27 GUO, Y. et al. Heterogeneous photodegradation of aqueous hydroxyl butanedioic acid by microporous polyoxometalates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, n.1, p. 9, 2002.
- 28 SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, n.1, p. 219-237, 1998.
- 29 JEREMY, J. H.; BRUENING, M. L. Electrochemical and in situ ellipsometric investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films. **Langmuir**, v. 16, n.1, p. 2006-2012, 2000.
- 30 BROWN, G. M. et al. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}^{2+})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$ - true structure of Keggin pentahydrate from single-crystal X-Ray and Neutron-Diffraction Data. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 33, n.1, p.1038-1046.1977.
- 31 LÓPEZ, X. et al. Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ - relative stability (M = W, Mo and X a main group element). **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 39, p. 9571-9576, 2001.
- 32 IOANNIDIS, A.; PAPACONSTANTINOU, E. Photocatalytic generation of hydrogen by 1:12 heteropolytungstates with concomitant oxidation of organic compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n.3, p. 441-443, 1985.
- 33 GUO, Y.; HU, C.; Heterogeneous photocatalysis by solid polyoxometalates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, n.1, p. 136-148, 2007.

34, VARGA JUNIOR, M. G.; PAPACONSTANTINOU, E.; POPE, T. M. Heteropoly blues. iv. spectroscopic and magnetic properties of some reduced polytungstates. **Inorganic Chemistry**, v. 9, n.3, p.662-667, 1970.

35 FENG, W. et al. Sonochemical preparation of photochromic nanocomposite thin film based on polyoxometalates well dispersed in polyacrilamide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 169, n.1, p.1-5, 2002.

36 ZHANG, T. R. et al. Preparation of photochromic sol-gel composites films containing dodecaphosphotungstic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v.78, n.2, p.380-384, 2003.

37 YAMASE, T. Photo and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v.98, n.1, p.307-325, 1998.

38 BRINKER, C.J. et al. **Strutucture of sol-gel-derived inorganic polymers: silicates and borates**. In: ZELDIN, Martel; WYNE, K.J.; ALLOCK, Harriy R.(Ed.). Inorganic and organomettalic polymers. Albuquerque: American Chemical Society, 1988. cap. 6, p.314-321. (ACS Symposium Series 360).

39 HENCH, L. L.; WEST, J. K. Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n.1, p.124-127, 1990.

40 KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels and jellies. **Nature**, v. 127, n.3211, p. 741, 1931.

41 ROY, D. M.; ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. **American Mineral**, v. 39, n.1, p. 957, 1954.

42 ROY, R. Studies of silica-structure phases: I, GaPO_4 , GaAsO_4 , and GaSbO_4 . **Journal American. Ceramic. Society**, v. 39, n.8, p. 330–336. 1956.

43 ROY, R. Gel route to homogeneous glass preparation. **Journal American Ceramic. Society**, v.52, n.1, p.344, 1969.

44 MCCARTHY, G.J.; ROY. R. Gel route to homogeneous glass preparation: II. gelling and desiccation. **Journal American Ceramic Society**, v. 54, n.2, p.639-640, 1971.

45 KLEIN, L. C. Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes. New Jersey: Noyes Publications, 1989. v.1, p.309.

46 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel; uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n.2, p. 171, 1995.

47 RAHAMAM, M.N. Ceramic processing and sintering. New York: Taylor & Francis, 2003. p. 243-245.

48 BRADLEY, D.C. Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. **Chemistry Reviews**, v. 89, n.6, p. 1317-1322, 1989.

49 SOLER-ILLIA, G. J. et al. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemistry Reviews**, v. 102, n.11, p. 4093–4138, 2002.

50 CAO, B.; ZHANG, Z.; ZHU, C. Synthesis and hydrolysis of hybridized silicon Alkoxide: $\text{Si}(\text{OEt})_x(\text{OBut})_{4-x}$. part II: hydrolysis of the $\text{Si}(\text{OEt})_x(\text{OBut})_{4-x}$. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.10, n.3, p. 247–253, 1997.

51 SALIBA, L. F. Interação do complexo luminescente $[\text{Eu}(\text{tta})_3]$ com sílica mesoporosa, 2009. 47p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais, Área Física da Matéria Condensada) - UNESP, Ilha Solteira –SP, 2009.

52 KOBAYASHI, J.; KAWAGUCHI, K.; KAWASHIMA, T. Water-coordinated neutral silane complex: a frozen intermediate of hydrolysis of alkoxy silanes. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, n.1, p. 16318-16319, 2004.

53 JOLIVET, J. P. De La solution à l'Oxyde: condenstations de cations em solution aqueouse. Paris : Interédition e CNR Éditions, 1994. cap. 4, p. 120.

54 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.

55 HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v.51, n.6, p. 810–879, 2006.

56 KATSOULIS, D.E. A Survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v.98, n.1, p.359-388, 1998.

57 OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, A. C.; OLIVEIRA, F. C. A radiação ultravioleta e as lentes fotocromicas. **Arquivos Brasileira de Oftalmologia**, v.64,n.2, p.163-5, 2001.

58 MILLS, A.; MCFARLANE, M.;SCHNEIDER, S. A viologen-based UV indicator and dosimeter, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n.2, p. 299-305, 2006.

59 PELOW, M. Smart windows block heat not light. **Nature News**. Disponível em: <<http://www.nature.com/news/2004/040809/full/news040809-2.html> > Acesso em: 14/11/2010.

60 POPE, E. J. A.; ASAMI, M.; MACKENZIE, J. D.: Transparent silica gel-PMMA composites. **Journal of Materials Science**, v.4, n.1, p.1018-1026, 1989.

61 CAVICCHIOLI, A.; ROLF GUTZ, G. I. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

62 CENTRO DE TREINAMENTO E ESTUDOS BOTIKA. **Fotoprotetores**. Disponível em:<<http://www.ativosdermatologicos.com.br/site/informe/mostra.php?id=10>>. Acesso em: novembro de 2010.

63 COSTA, J.E.; LACAZ, E. **Fotoprotetores**. Disponível em: <http://www.nexusediciones.com/pdf/mc2001_3/mc-29-3-001.pdf>. Acesso em : novembro de 2010.

64 SBBtiotec. **Dosímetro desenvolvido no IQ mede nível de exposição aos raios UV**. Disponível em: <<http://www.sbbiotech.org.br/portal/biotecnologia/noticias/dosimetro-desenvolvido-no-iq-mede-nivel-de-exposicao-aos-raios-uv.htm>> Acesso em: 15/11/2010.

65 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. K. Araki.; H. Toma.; J. A. Bonacin. **Dosímetro de luz ultravioleta baseado em junções supramoleculares TiO₂/corante e processo de obtenção do mesmo**. PI0702995-0 A2, 2007.

66 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Fundação De Amparo À Pesquisa Do Estado de São Paulo - FAPESP (BR/SP). U.P. **Rodrigues Filho**.; J.F. Schneider.; F.L.S. Carvalho.; A.L.

SOUZA. **Formulação fotocrômica, elementos ópticos fotocrômicos e processo de preparo dos mesmos.** PI0805132-1 A2, 2008.

67 JOLIVIET, J.P. De la solution a l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse et chimie de surfaces des oxydes. Paris: Interéditions e CNRS Éditions, 1994. p. 101.

68 BERSANI, D.; ANTONIOLI, G.; LOTTICI, P.; P.; LOPEZ, T. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.232,n.1, p.175, 1998.

69 SCHIAVELLO, M. Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreactors. fundamentals and developments. London: Springer, 1985. p.631.

70 SCHIAVELLO, M. Photocatalysis and environment: trends and applications. Boston : Kluwer Academic Publishers, 1998.

71 NIE, X.; ZHUO, S.; MAENG, G.; SOHLBERG, K. Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. **International Journal of Photoenergy**. v.2009,

72 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n.5, p. 53-229, 2003.

73 PARRA, S.; STANCA,S.E.; GUASAQUILLO,I.; THAMPI, K.R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n.1, p. 107-116, 2004.

74 BRAGG, W. L. Atomic structure of minerals. London : Humphrey Milford, Oxford University Press, 1937. p. 292.

75 HOFFMAN, R. Solids and surfaces: a chemist's view of bonding in extended structures. New York: Wiley-VCH, 1989.

76 LIN, L.B.; MO, S.D.; LIN, D.L. Electronic structure of rutile (TiO₂). **Physical Chemistry Solids**, v.54, n.8, p. 907-912. 1993.

77 MIGAS, D.B. et al. Effects of morphology on stability, electronic, and optical properties of rutile TiO₂ nanowires. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp106117y> >. Acesso em: novembro de 2010.

78 CHEN, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Review**, v.107, n.7, p 2891–2959, 2007.

79 ZHANG, Y.H.; RELLER, A. Phase transformation and grain growth of doped nanosized titania. **Materials Science and Engineering**, v. 19,n.2, p. 323–326, 2002.

80 OSORIO-GUILLÉN, J.; LANY, S.; ZUNGER, A. Atomic control of conductivity versus ferromagnetism in wide-gap oxides via selective doping: V, Nb, Ta in anatase TiO₂. **Physical Review Letters**, v.100, n.1, p.601. 2008.

81. ZAVODINSKY, V. G.; CHIBISOV, A. N. Influence of impurities on the stability and electronic states of titanium dioxide in the form of anatase. **Physics of the Solid State**, v.51, n.3, p.507–513. 2009.

82 RIEGEL, G.; BOLTON, J.R. Photocatalytic efficiency variability in TiO₂ particles. **Journal of Physical Chemistry**, v.99, n.12, p. 4215-4224, 1995.

⁸³ KOSMULSKI, M. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.99, n.1, p. 255–264, 2002.

84 MACHESKAY, M.L. et al. Surface protonation at the rutile (110) interface: explicit incorporation of solvation structure within the refined MUSIC Model Framework. **Langmuir**, v. 24, n.1, p. 12331-12339, 2008.

85 COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ . **Cerâmica**, v.52, n.1, p.255-259, 2006.

86 LINO, A. A. **Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de dióxido de titânio por primeiros princípios**. 2007. 61p. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física – Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte, 2007.

87 QIN, X.Y.; ZHANG, X.R.; CHENG, G.S.; ZHANG, L.D. The elastic properties of nanostructured Ag measured by laser ultrasonic technique. **Nanostructured Materials**, v. 10, n.1, p. 661-672, 1998.

88 YANG, P. **Nanocrystals in the chemistry of nanostructured materials**. Singapura: World Scientific Publishing, 2005. p. 127-145.

89 PEREZ, A.; MÉLION, P.; LERMÉ, J.; BREVET, P. F. **Agregáts et Colloïdes in les nanosciences et naotechnologie et nanophysiques.** In: LAHMANI, M.; DUPAS, C.; HOUDY, P.(Ed). Paris: Éditions Bélin , 2004. cap 7. p.170-245.

90 TOMITA, K.; Day, D.; PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. **Environmentally benign approach to synthesis of titanium-based oxides by use of water-soluble titanium complex in chemical processing of ceramics.** In: LEE B.; KOMARNENI, S . (Ed). Boca Raton : Taylor & Francis, 2005. cap. 5, p. 139-160.

91 AKHTAR, M. K.; VEMURY, S.; PRATSINIS, S. E. The role of electrolytes during aerosol synthesis of TiO₂. **Nanostructured Materials.** v.4,n.5, p.537-544,1994.

92 BU, S.J. et al. Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process. **Ceramic Society.** v. 25, n.5, p. 673, 2005.

93 SOMYA, S.; ROY, R.; KOMARNENI, S. **Hydrothermal synthesis of ceramic oxide powder in chemical processing of Ceramics.** In: BUTRAND, L.; KOMARNENI, S. (Ed). Boca Raton : Taylor & Francis, 2005. cap. 1, p. 3-21.

94 ETACHERI, V. et al. **Highly visible light active TiO₂-xNx heterojunction photocatalysts.** Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm903260f> >. Acesso em: novembro de 2010.

95 REYES-CORONADO, et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology.** v.19 , n. 14, p. 145605, 2008.

96 MEAGHER, E P.; LAGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO, polymofphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. **The Canadian Mineralogist.** v.17, n.1, p.77-85. 1979.

97 HAHN, H.; AVERBACK, R.S.; High temperature mechanical properties of nanostructured ceramics. **Nanostructured Materials,** v.6, n. 4, p. 95-100, 1992.

98 HUANG, H.; YAO, X. Preparation and characterization of rutile TiO₂ thin films by mist plasma evaporation. **Surface and Coatings Technology,** v.191,n.1, p.54-58. 2005.

99 TONIOLO, J.C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução.**2004. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,RS, 2004.

100 GAUTHIER, V. et al. Growth and characterization of AP-MOCVD iron doped titanium dioxide thin films. **Thin Solid Films**, v.34, n.1-2, p.175-182. 1999.

101 TERWILLINGER, C.D.; CHIANG, Y.M. Characterization of chemically- and physically-derived nanophase titanium dioxide. **Nanostructured Materials**, v.2, n.1, p.37-45. 1993.

102 WIKIMEDIA COMMUNS. **Image of sol gel/dip-coating**. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg>. Acesso em: 12/10/2010.

103 BRINKER, C.J. et al. Review of sol-gel thin film formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147&148, n.1, p. 424-436, 1992.

104 LANDAU, L.D.; LEVICH, B.G.; Dragging of a liquid by a moving plate. **Acta Physiochim.** v.17, n.1, p.42-54. 1942.

105 BARATI, N. et al. Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating. **Applied Surface Science**, v. 255, n.20, p. 8328–8333, 2009.

106 HISKIA, A.; MYLONAS, A.; PAPACONSTANTINO, E. Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles. **Chemical Society Review**, v.30,n.1, p.62–69, 2001.

107 HUANG, D.; WANG, Y.J.; YANG, L.M.; LUO, G.S. Direct synthesis of mesoporous TiO₂ modified with phosphotungstic acid under template-free condition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. 1-3, p. 301–306, 2006.

108 FUCHS, V. M.; SOTO, E.L.; BLANCO, M.N.; PIZZIO, L.R. Direct modification with tungstophosphoric acid of mesoporous titania synthesized by urea-templated sol-gel reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.327, n.2, p. 403–411, 2008.

109 SUN, Z. et al. Enhanced photoelectrochemical performance of nanocomposite film fabricated by self-assembly of titanium dioxide and polyoxometalates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, n.11, p. 5211–5216, 2010.

110 LIU, S. et al. Electrochromic multilayer films with enhanced stability based on polyoxometalate and TiO₂. **Materials Chemistry and Physics C**, v.116, n.1, p. 88–93, 2009.

-
- 111** OZER, R. R.; FERRY, J. L. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 15, p.3242-3246, 2001.
- 112** TACHIKAWA, T. et al. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v.111, n.14, p.5259-5275, 2007.
- 113** EFROS, A. L.; ROSEN, M. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: effect of band coupling. **Physical Review B**, v.58 , n.11,p.7120-7135, 1998.
- 114** BRUS, L. Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, v.90, n.12, p.2555-2560, 1986.
- 115** MONTICONE, S. et al. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?, **Applied Surface Science**,v.162-163, n. 1, p.565-570, 2000.
- 116** SOGANCI, I. M. et al. **Size effect in optical activation of TiO₂ nanoparticles in photocatalytic process.** Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=4054301>> Acesso em: novembro de 2010.
- 117** YU, H. T; BROCK, S. L. Effects of nanoparticle shape on the morphology and properties of porous CdSe assemblies (aerogels). **ACS Nano**, v.2, n. 8, p.1563-1570. 2008.
- 118** OHNO, T. et al. Control of the quantum size effect of TiO₂-SiO₂ hybrid. **Materials Letters**, v. 63 , n. 20, p. 1737–1739 , 2009.
- 119** STEWART, S. J. et al. **Influence of N-doping on the structure and electronic properties of titania nanoparticle photocatalysts**, v.110, n. 33, p.16482-16486. 2006.
- 120** JESSER, W. A.; SCHAMP, C. T. Nanoparticle semiconductor compositions in the miscibility gap. **Physica Status Solid C - Current Topics in Solid State Physics**, v.5, n.2, p.539-544, 2008.

-
- 121** . STANGAR, U.L; OREL, B.; RÉGIS, A.; COLOBAN, Ph. Chromogenic WPA/TiO₂ hybrid gels and films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** , v. 8, n.1, p. 965-971, 1997.
- 122** OSAKA ,T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n.6, p. 321-324, 1978.
- 123** AITA, C. R. Raman scattering by thin film nanomosaic rutile TiO₂, **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 21, p. 213112 - 213112-3 , 2007.
- 124** DONLEY, C. et al. Characterization of Indium–Tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: effect of surface pretreatment conditions. **Langmuir**, v. 18, n.2, p.450, 2002.
- 125** BRIDGEMAN, A. J. Density functional study of the vibrational frequencies of alpha Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, v. 287, n. 1, p. 55-69, 2003.
- 126** SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J.. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7^a ed ,Rio de Janeiro: LTC, 2007. cap. 2 ,p. 70-117.
- 127** NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman of inorganic and coordination compounds**. New York: Willey,1986.
- 128** FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M.; Chemical tailoring of porous silica xerogels: local structure by vibrational spectroscopy. **Chemical a European Journal**, v. 10, n.2, p. 392-398, 2004.
- 129** PEREIRA, R. P. et al. Poly(ethylene oxide): electronic structure, energetics, and vibrational spectrum. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.34, p.12677-12684, 2004.
- 130** BOWER , D. I.; MADDAMS, W. F. **The vibrational spectroscopy of polymers**. New York :Cambridge University Press, 1989. p .326 .
- 131** COLTHUP, N. B.; LAWRENCE, H.; WIBERLEY, S, E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. New York: Academic Press, 1964. p .511.

132 INGHAM, B.; CHONG, S. V.; TALLON, J. L. Layered tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid materials: an infrared and Raman study. **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.11, p. 4936-4940, 2005.

133 ETACHERI, V. et al. Highly visible light active TiO₂-xNx heterojunction photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v.22, n.13, p. 3843–3853, 2010.

134 LÓPEZ X.; MAESTRE, J. M.; BO, C.; POBLET, J.M. Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ relative stability (M) W, Mo and X a Main Group Element). **American Chemical Society** , v. 123,n.1, p. 9571-9576, 2001.

135 OLIVEIRA JUNIOR, O. M.; SOUZA, A. L.; SHNEIDER, J.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Local structure and photochromic response in ormosils containing dodecatungstophosphoric Acid. **Chemistry of Materials**, In press.