

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

**Filmes híbridos fotocromicos de Ormosil-fosfotungstato dopados
com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}**

São Carlos
2013

ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

**Filmes híbridos fotocrômicos de Ormosil-fosfotungstato dopados
com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}**

Versão Original

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

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

Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

**São Carlos
2013**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E 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 preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Ferreira Neto, Elias Paiva
F383f Filmes híbridos fotocromômicos de Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺. / Elias Paiva Ferreira Neto; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Sol-gel. 2. Fotocromismo. 3. Materiais híbridos.
4. Polioxometalatos. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais:

À minha bondosa mãe, Marisa Fernandez, pelo amor e apoio incondicionais dedicados a mim durante toda a minha vida;

Ao meu falecido pai, Duvanier Paiva Ferreira, cuja ética, senso de dever e caráter sempre me inspirarão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a Vida e ao Universo.

Aos meus pais, Marisa e Duvanier, pelo apoio e amor incondicionais e pelos valores passados, que hoje constituem quem eu sou.

À minha querida namorada Juliana (Chatinha), por sempre estar ao meu lado, me amar, me apoiar e por ter sido compreensiva nas muitas vezes em que foi necessário eu trabalhar aos fins de semana.

Aos meus irmãos Igor e Pedro, por serem o que eu chamo de família.

Ao professor Ubirajara, pela orientação e amizade durante todo o caminho trilhado desde o primeiro ano de graduação em Química. Agradeço especialmente por sempre me incentivar a pensar e por sempre estar disposto a escutar com interesse minhas ideias, por mais absurdas que sejam.

À Escola de Engenharia de São Carlos e ao Instituto de Química de São Carlos, pela oportunidade de realização do projeto de mestrado.

Ao meu amigo Giorgio (Groselhinha) por todos os momentos de ócio criativo (ou não) e de discussões científicas (ou não), sempre acompanhados de muito café.

Ao meu amigo Sajjad por acompanhar de perto este trabalho, sempre pronto a me auxiliar e aconselhar.

À todos os amigos que encontrei em São Carlos, pela ótima companhia e grande amizade: Anderson (Dodói), Márcio, Glauco (Pombo), Guilherme (Vegetal), Isaías (Mineiro), Lucas Quintal (Psycho), Lucas Sponton (Puff), Luis Felipe (Pininho), Marcus Vinicius, Mateus (Arroiz), Giuliana, Maurício (Yena), Natan (Aborto), Michele, Pedro (Dorado), Pedro Martins (Taxinha), Maria Isabella, Ricardo Kita (Yoshi ou Sumidouro de Internet), Walter (Glô), dentre outros

Aos amigos de laboratório, pela ajuda e amizade (especialmente durante as noites em claro no LNLS): Prof. Hidetake, Guto ("Vai trabalhar Guto!"), Lidiane, Luciana, Kelen, Fábio, Daniel, Renato, Liliane, Orlando, Beatriz, Bruna e Júlia.

Ao Sensei Yashiro Yamamoto e aos amigos da Associação São Carlos de Kendo, que me ensinaram a vencer a mim mesmo diariamente, no Kendo e na vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton e seus funcionários, por nos possibilitar a realização dos experimentos de XANES e XRF.

A todos docentes e funcionários do Instituto de Química de São Carlos e da Escola de Engenharia de São Carlos que me auxiliaram na realização do projeto e no depósito da dissertação.

Muito obrigado a todos!

The chemists are a strange class of mortals, impelled by an almost insane impulse to seek their pleasures amid smoke and vapour, soot and flame, poisons and poverty; yet among all these evils I seem to live so sweetly that may I die if I were to change places with the Persian king.

Johann Joachim Becher

RESUMO

FERREIRA NETO, E.P. **Filmes híbridos fotocrômicos de Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}** . 83p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho materiais fotocrômicos foram preparados pela imobilização de um heteropolioxometalato do tipo Keggin, fosfotungstato $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (HPW) em uma matriz híbrida do tipo Ormosil (do inglês *Organically Modified Silicates*). Estudou-se o impacto da adição dos cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} sobre as propriedades dos filmes de Ormosil-Fosfotungstato. Os materiais foram preparados pelo método sol-gel e depositados na forma de filmes em diferentes substratos pela técnica de *dip-coating*. A formação da rede híbrida de organossilicato e a presença do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ com sua estrutura de Keggin intacta nos materiais foram comprovadas pelas técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR e Raman). Os difratogramas de raios-x das amostras de xerogéis demonstram que os materiais apresentam caráter semi-cristalino, sendo que um pico na região de $2\theta < 10$ sugere a formação de unidades discretas de octasilsesquioxanos e/ou lamelas de silicato. Estudos de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que a adição dos cátions durante a síntese induz a precipitação de nano-aglomerados constituídos de HPW e dos cátions dopantes. A análise do XANES na borda K do Zn sugere que os cátions dopantes Zn^{2+} estão associados aos heteropoliânions em aglomerados do sal $[Zn(OH_2)_6]_{x/2}H_{x-3}PW_{12}O_{40}$. A imobilização destes aglomerados na rede de organossilicato durante a deposição dos filmes acarreta na preparação de filmes com maior quantidade incorporada de fosfotungstato, como demonstrado pela análise de XRF. A formação dos aglomerados é favorecida pela presença dos cations maiores, sendo que a adição do Ba^{2+} , que possui o maior raio iônico dentre os cátions aqui estudados, permite a incorporação de quase sete vezes mais fosfotungstato no filme de Ormosil. Essa maior incorporação da espécie fotoativa nos filmes híbridos se reflete no aumento resposta fotocrômica dos filmes dopados de 35% (amostra dopada com Mg^{2+}) até 685% (amostra dopada com Ba^{2+}). Assim a adição dos cátions, sobretudo daqueles com maior raio iônico, durante a síntese sol-gel do

nanocompósito Ormosil-fosfotungstato representa uma estratégia simples e bastante reprodutível para a preparação de filmes com propriedades fotocromicas aprimoradas. A elevada resposta fotocromica dos filmes dopados os torna bons candidatos a serem aplicados como dosímetros colorimétricos da radiação UV.

Palavras-chave: Sol-gel. Fotocromismo. Materiais híbridos. Polioxometalatos.

ABSTRACT

FERREIRA NETO, E.P. **Ormosil-phosphotungstate hybrid photochromic films doped with the divalent cations Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}** . 83p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

In this study photochromic materials were prepared by the entrapment of the Keggin heteropolyoxometalate phosphotungstate $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (HPW) in a Ormosil (*Organically Modified Silicates*) hybrid matrix. We evaluated the impact of the addition of the divalent cations Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} on the properties of Ormosil-phosphotungstate films. The materials were prepared by sol-gel route and deposited as thin films on different substrates by dip coating method. The formation of the hybrid organosilicate network and the presence of the Keggin heteropolianions $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ were confirmed by FTIR and Raman vibrational spectroscopies. The x-ray diffractograms of the xerogels samples indicated that the materials present semi-crystalline behavior. A broad diffraction peak in the $2\theta < 10^\circ$ region points to the possible formation of octasilsesquioxane discrete units and/or silicate lamellae. Transmission electron microscopy studies revealed that the cations addition during the sol-gel synthesis induces the precipitation of nano-agglomerates composed of HPW and the doping cations. Zn K-edge XANES analysis suggests that the Zn^{2+} doping cations are associated to the heteropolianions forming $[Zn(OH_2)_6]_{x/2}H_{x-3}PW_{12}O_{40}$ salt agglomerates. The entrapment of these agglomerates in the organosilicate network during dip-coating deposition results in the preparation of films with enhanced incorporation of phosphotungstate, as demonstrated by XRF analysis. Ba^{2+} doping enhances in almost seven times the amount of incorporated phosphotungstate. This behavior is explained by the fact that as the solubility of polyoxometalate salts greatly decreases with the increase counter cation size, the formation of the agglomerates is favored in the presence of the larger cations (Sr^{2+} and Ba^{2+}). The enhanced incorporation of the photoactive specie reflects on the photochromic response of the doped hybrid films, which increases in the range of 35% (Mg^{2+} doped sample) to 685% (Ba^{2+} doped sample). Therefore, the addition of the cations during sol-gel synthesis of the Ormosil-phosphotungstate nanocomposite

represents a simple and reproducible strategy for the preparation of films with enhanced photochromic properties. These highly photochromic hybrid films are promising candidates for the design of practical UV-sensing devices and dosimeters.

Keywords: Sol-gel. Photochromism. Hybrid materials. Polioxometalates.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema ilustrativo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos.	21
Figura 2 - Esquema ilustrativo das rotas possíveis no processo sol-gel	23
Figura 3 - Mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação de um alcóxido de silício catalisada por ácidos e bases.	24
Figura 4 - Representação esquemática de classes de materiais híbridos.	26
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de um Ormosil.	27
Figura 6 - Espectros de absorção das formas A (sem cor) e B (colorida).	28
Figura 7 - Esquema do fotocromismo de um composto orgânico da classe dos espiropiranos.	29
Figura 8 - Representação esquemática da estrutura de heteropolioxoânions tipo Keggin, $XM_{12}O_{40}^{n-}$, enfatizando a posição dos íons O^{2-} , dos centro metálicos M (W, V, Mo), dos heteroátomos X (P, As, Sb, Fe, Cr, etc...) e das tríades M_3O_{13}	32
Figura 9 - Mecanismo de Yamase para a foto-redução de um polioxometalato de Keggin via formação de complexo de transferência de carga com um grupo alquilamônio.	33
Figura 10 - Fotocromismo positivo de um material do tipo Ormosil-fosfotungstato exposto a radiação UV do sol durante até 5 minutos (material preparado em nosso laboratório).	34
Figura 11 - Esquema ilustrativo do procedimento de preparação dos filmes de Ormosil-Fosfotungstato	39
Figura 12 - Aparato de sistema de irradiação Solar Light utilizado para estudo das propriedades fotocromicas dos filmes. O sistema é composto de fonte de energia (à direita), radiômetro (esquerda à frente) e lâmpada de arco de Xe (esquerda no fundo).	44
Figura 13 - Espectros de FTIR dos pós de xerogéis de Ormosil-Fosfotungstato.	45
Figura 14 - Estrutura do ânion α -Keggin enfatizando a tríade superior de formar a colocar em evidência os tipos de coordenação dos O^{2-}	47
Figura 15 - Espectros Raman (Laser $\lambda=750$ nm) do ácido fosfotungstico e de sua espécie lacunar undecatungstatofosfato.	48
Figura 16 - Espectros Raman (Laser $\lambda=750$ nm) dos pós de xerogéis de Ormosil-Fosfotungstato	49
Figura 17 - Imagens de TEM (modo varredura) em campo escuro de filmes de Ormosil-fosfotungstato (amostra não dopada e dopadas com Mg, Zn, Ca, Sr e Ba) depositados sobre mini telas de cobre ..	50
Figura 18 - Imagens de TEM (modo varredura) em campo escuro (esquerda) e campo claro (direita) de aglomerados presentes nas amostras de Ormosil-fosfotungstato dopados com Ba^{2+}	51
Figura 19 - Imagens de TEM (modo varredura) em campo escuro de aglomerados presentes nas amostras de Ormosil-fosfotungstato dopados com Zn^{2+}	52
Figura 20 - Espectro de fluorescência de raios-X (microanálise EDX) da região indicada do aglomerado presente na amostra de Ormosil-fosfotungstato dopado com Zn^{2+} (amostra Zn 1.0)	53
Figura 21 - Espectros de XANES da borda K do Zn dos compostos modelos de zinco obtidos em modo de transmissão. As cores destacam o tipo de sítio de coordenação do Zn nos compostos	54
Figura 22 - Espectros de XANES da borda K do Zn obtidos em modo de fluorescência do filme de Ormosil-HPW dopado com Zn^{2+} (amostra Zn 1.0), do filme de Ormosil-HCl dopado com Zn^{2+} (amostra ZnHCl) e do composto $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (obtido em modo de transmissão)	54
Figura 23 - Difratogramas de raios-X dos pós de xerogéis de Ormosil-fosfotungstato	56
Figura 24 - Representação esquemática de octasísesquioxanos mostrando as possíveis distâncias de correlação observadas nos difratogramas	57
Figura 25 - Representação esquemática da possível estruturação lamelar dos materiais Ormosil-fosfotungstato por conta da formação de cadeias de oligo(óxido de etileno)	58
Figura 26 - Mapeamentos de W e Zn da amostra Zn 1.0 por μ -XRF baseando-se na análise de intensidade das linhas de emissão W $L\alpha_1$ e Zn $K\alpha_1$. A intensidade da cor reflete a intensidade dos raios X emitidos pelo elemento, e, portanto, sua concentração	58
Figura 27 - a) Espectros de μ -XRF dos filmes de Ormosil-fosfotungstato não-dopado e dopado com Zn^{2+} e b) gráfico relacionando a área da linha de emissão $L\alpha_1$ do W em função da quantidade de Zn^{2+} adicionada durante a preparação da solução precursora do filme.	60
Figura 28 - Gráficos da concentração de tungstênio determinada por XRF em função do raio iônico (a) e em função da espessura da camada de hidratação dos cátions dopantes	64
Figura 29 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis de um filme de Ormosil-fosfotungstato (amostra não dopada) sobre quartzo antes (a) e após (b) a exposição por 10 minutos a radiação UV	66

Figura 30 - Espectros eletrônicos de absorção na região do visível de um filme de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro (amostra dopada com Zn ²⁺) após tempo crescente de exposição a radiação.....	67
Figura 31 - Espectros de FTIR de filme de Ormosil-Fosfotungstato (amostra dopada com Zn ²⁺) sobre Ge antes e após tempo crescente de exposição à radiação UV, bem como após total descoloração do filme. a) Faixa do espectro onde se podem observar as bandas	68
Figura 32 - Espectros eletrônicos de absorção na região do visível dos filmes de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro após 5 minutos de exposição a radiação UV	70
Figura 33 - Monitoramento da variação de absorbância (em 700 nm) dos filmes de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro em função do tempo de exposição a radiação UV.....	71
Figura 34 - Gráfico da variação de absorbância dos filmes após 5 minutos de irradiação UV em função da concentração de W determinada por XRF	72
Figura 35 - Fotografia dos filmes de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro após a exposição por 10 minutos ao sol.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros de deposição para todos os filmes preparados	38
Tabela 2 - Identificação de todas as amostras preparadas, com as respectivas composições	40
Tabela 3 - Resultados da determinação semi-quantitativa de tungstênio por XRF nos filmes de Ormosil-fosfotungstato e sílica-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes. Erro calculado para um limite de confiança de 95%. Dados de raio iônico dos cátions também são mostrados para correlação com os resultados	61
Tabela 4 - Resultados de variação de absorvância (em 700 nm) dos filmes de Ormosil-Fosfotungstato após 5 minutos de exposição à radiação UV, percentagem de aumento de absorvância em relação a amostra não dopada e resultados dos valores de absorvância divididos pelas respectivas concentrações de tungstênio determinadas por XRF	71

Lista de Abreviações

Abs – Absorbância

BuTS – 4-Butironitrilatrietóxissilano

EDX – *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*

FTIR – *Fourier Transform Infrared spectroscopy*

GLYMO – 3-Glicidóxi-propiltrimetóxissilano

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

HPOM – Heteropolioxometalato

HPW – Ácido 12-fosfotungstico ou 12-tungstofosfórico

LMCT – Transições eletrônicas do tipo *Ligand Metal Charge Transfer*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

POM – Polioxometalato

TEM – *Transmission Electron Microscopy*

TEOS – Tetraetilortossilicato

%T – Transmitância

%W – Porcentagem massa/massa de tungstênio

XRD – X-ray Diffraction

XRF – X-ray Fluorescence spectroscopy

XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure spectroscopy

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Processo Sol-Gel	21
1.2 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos	25
1.3 Fotocromismo	28
1.4 Fotocromismo de Heteropolioxometalatos do tipo Keggin	31
2 OBJETIVOS	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Reagentes e Solventes	36
3.2 Pré-Tratamento dos Substratos	36
3.3 Preparação dos filmes de Ormosil-Fosfotungstato dopados com cátions M^{2+} (M = Mg, Zn, Ca, Sr e Ba)	37
3.4 Caracterização dos Materiais	41
3.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR)	41
3.4.2 Espectroscopia Raman	41
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	41
3.4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X na Região em torno da Borda de Absorção (XANES)	42
3.4.5 Difração de Raio-X método pó (XRD)	42
3.4.6 Fluorescência de Raios-X (XRF)	42
3.5 Avaliação da resposta fotocromica após a exposição a radiação UV	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Caracterização dos materiais híbridos Ormosil-Fosfotungstato dopados com cátions divalentes	45
4.1.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR)	45

4.1.2 Espectroscopia Raman	47
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	49
4.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X na Região em torno da Borda de Absorção (XANES do inglês X-Ray Near-edge Absorption)	53
4.1.5 Difração de Raios-X (método de pó)	56
4.1.6 Fluorescência de Raios-X (XRF)	59
4.2 Propriedades Fotocrômicas dos materiais híbridos Ormosil-Fosfotungstato dopados com cátions divalentes	66
4.2.1 Comportamento Fotocrômico	66
4.2.2 Efeito da dopagem com cátions divalentes sobre a resposta fotocrômica	70
5 CONCLUSÕES	74
6 REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

1.1 Processo Sol-Gel

O termo sol-gel é utilizado para descrever a preparação de materiais cerâmicos por um processo que envolve a preparação de um sol, ou seja, uma suspensão coloidal de partículas, ou uma suspensão de cadeias poliméricas, que subsequentemente ligam-se entre si formando redes e constituindo um gel (processo de gelatinização do sol ou transição sol-gel) pelo encapsulamento da fase líquida em seus interstícios [1] A Figura 1 ilustra o processo de gelatinização.

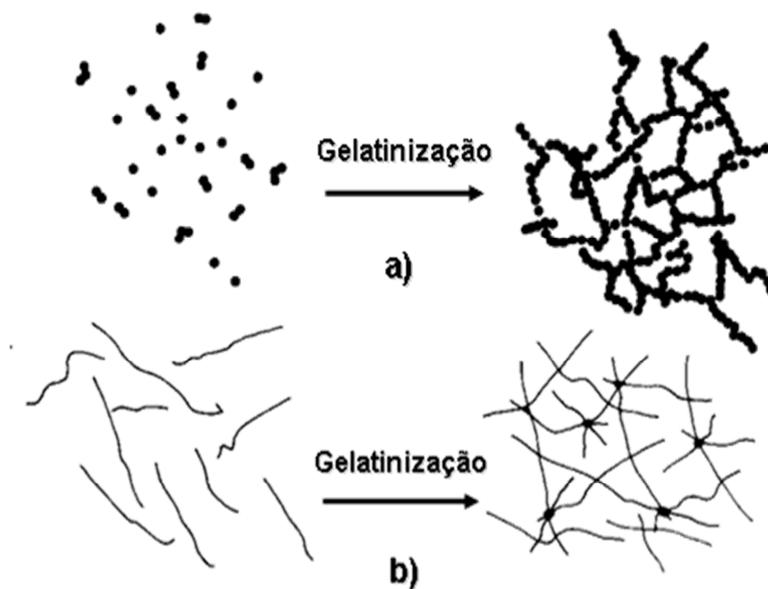


Figura 1 - Esquema ilustrativo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos. Adaptado de Hiratsuka *et al.* [2]

A obtenção de materiais a partir do gel se dá pela remoção do solvente. A secagem por evaporação resulta em aumento da pressão capilar, o que causa o colapso dos poros e conseqüente contração. Na equação 1 é dada a relação entre a pressão capilar (C_p), a tensão superficial na interface líquido-vapor (γ), o ângulo de contato estático (θ) e o raio do poro (a). Esta equação permite prever uma relação inversa entre a pressão capilar e o raio médio dos poros, assim, na medida que o gel é seco por evaporação tradicional há um aumento de C_p que favorece o colapso dos

poros e conseqüente queda de área superficial específica. Este gel seco é denominado xerogel e consiste em uma rede de ligações covalentes tridimensionais.

$$C_p = A \cdot \frac{2 \gamma \cos\theta}{a} \quad \text{Equação 1}$$

C_p = pressão capilar (psi)

$A = 145 \times 10^{-3}$ (constante para conversão para psi)

γ = tensão superficial (dyn/cm)

θ = ângulo de contato

a = raio de poro (micrometros)

Se a remoção da fase líquida for realizada sobre condições supercríticas há ausência da interface líquido-vapor e, portanto, da tensão superficial. Neste caso é possível remover o líquido de dentro do material sem causar danos à estrutura de poros delicada do material, sendo que desta forma são obtidos materiais pouco densos e altamente porosos, os aerogéis [1].

Cerâmicas densas ou vidros podem ser obtidos ao submeter os xerogéis a tratamento térmico. Além disso, uma das grandes vantagens do processo é o controle relativamente fácil sobre a morfologia, sendo possível a preparação de materiais com diferentes configurações, como monólitos, filmes, fibras, membranas e partículas uniformes [3] (Figura 2).

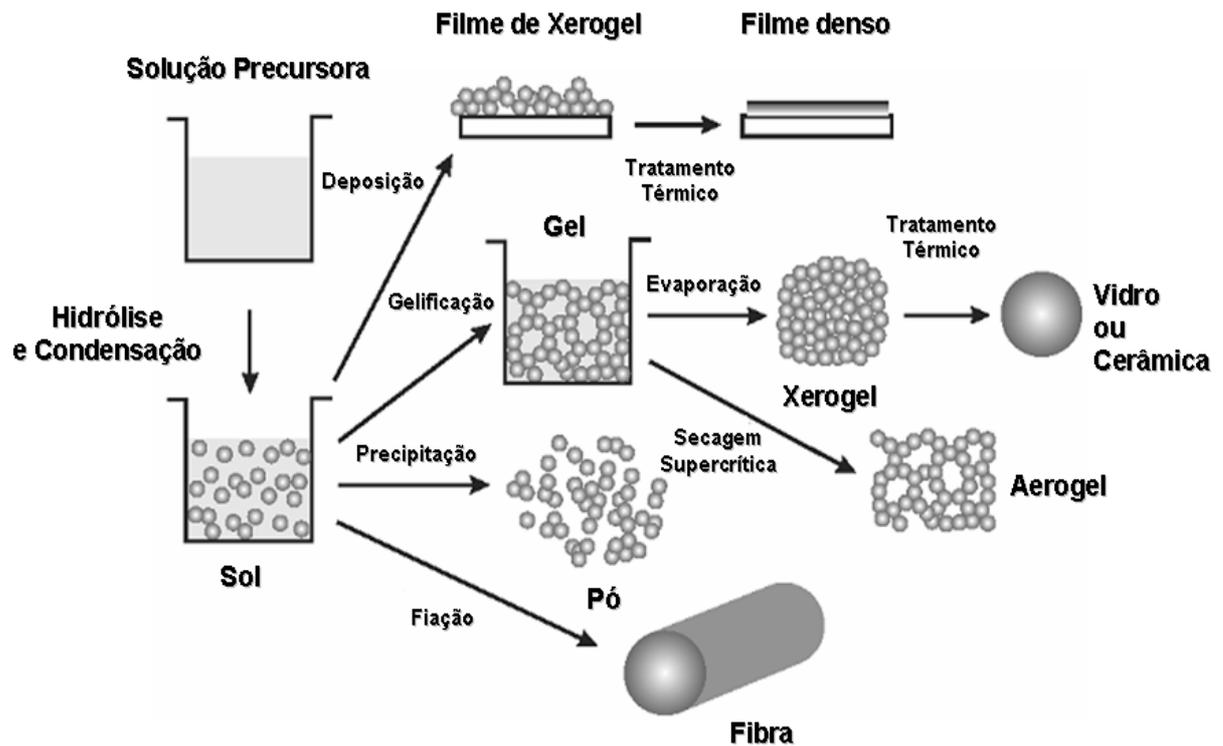
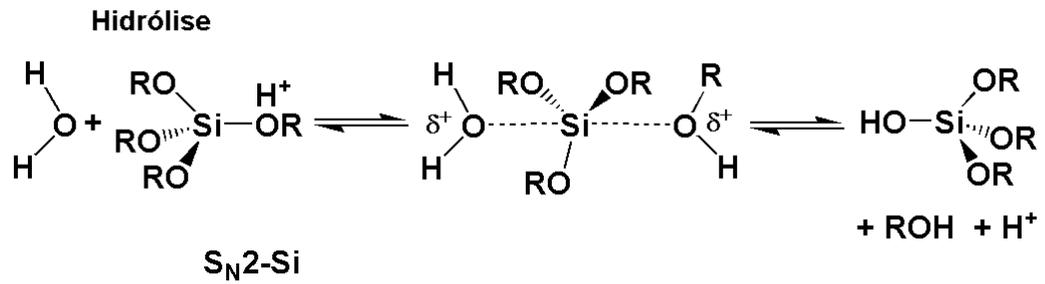


Figura 2 - Esquema ilustrativo das rotas possíveis no processo sol-gel. Adaptado de Niederberger *et al* [4]

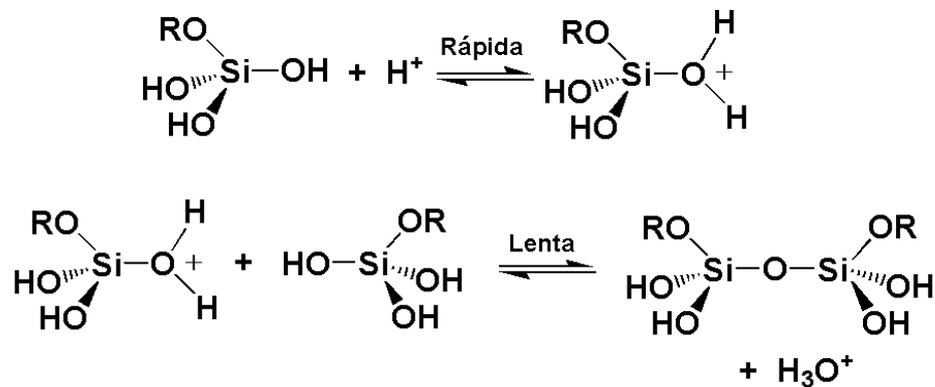
Os compostos precursores na formação do sol podem ser vários sais inorgânicos, entretanto os precursores mais utilizados em estudos envolvendo sol-gel são os alcóxidos de metais, de fórmula $M(OR)_n$ [3]. Estas espécies podem ser solubilizadas em solventes orgânicos, principalmente nos álcoois correspondentes R-OH. Com a adição de água a estas soluções, os alcóxidos são hidrolisados e se condensam, formando estruturas poliméricas compostas de ligações M-O-M. O processo envolve, portanto, reações de hidrólise e condensação [5]

Os sólidos baseados em sílica constituem a principal classe de materiais preparados pelo método sol-gel, sendo que grande parte da compreensão da química do processo advém de estudos das reações de gelificação dos alcóxidos de silício. Para estas espécies, as reações de hidrólise e condensação são relativamente lentas, sendo necessária a adição de catalisadores ácidos ou básicos. A Figura 3 apresenta os mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação de um alcóxido de silício, promovidas por catálise ácida e básica.

Catálise Ácida

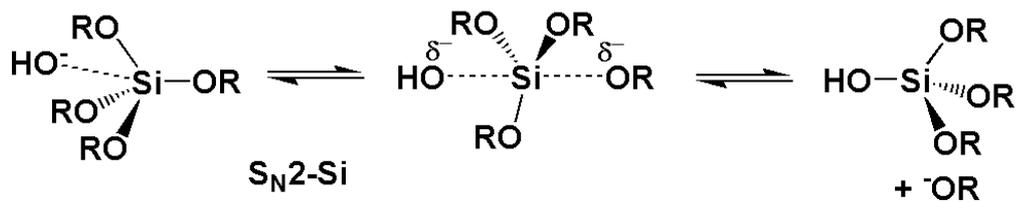


Condensação



Catálise Básica

Hidrólise



Condensação

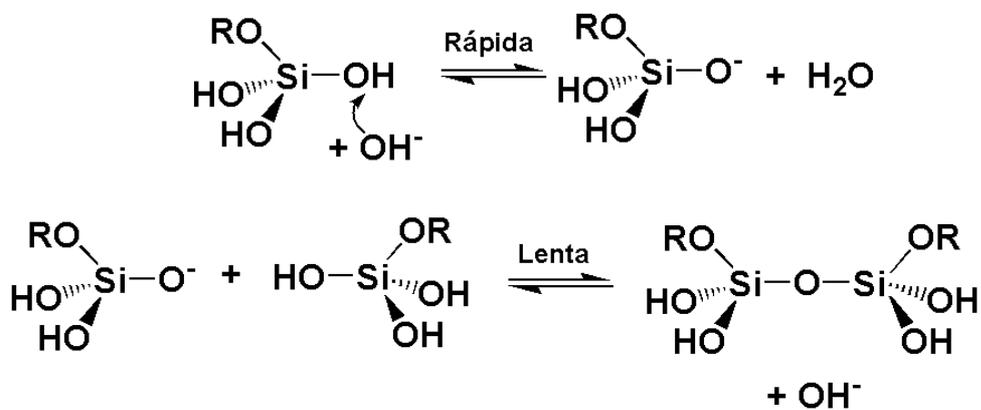


Figura 3 - Mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação de um alcóxido de silício catalisada por ácidos e bases.

O desenvolvimento do processo sol-gel e a compreensão de seus fundamentos possibilitaram o início de uma abordagem de controle molecular na preparação de materiais cerâmicos, classicamente preparados por rotas sintéticas no estado sólido que envolvem processos difusionais em altas temperaturas [4,6]. Dentre as possibilidades trazidas por essa abordagem, pode-se citar a viabilidade de incorporação de diversos compostos na matriz sólida, tendo em vista que as condições de síntese são brandas e, portanto, não acarretam degradação das moléculas incorporadas. Além disso, a utilização de precursores funcionalizados possibilita a imobilização covalente de espécies orgânicas ou biológicas a uma matriz inorgânica, dando origem a materiais híbridos orgânico-inorgânicos, cuja versatilidade e multifuncionalidade têm atraído o interesse dos pesquisadores [7-10].

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 o aprimoramento de tecnologias já existentes. Neste contexto, híbridos orgânico-inorgânicos são cada vez mais estudados, por conta de se tratarem de novos materiais multifuncionais que oferecem a possibilidade de ajustar suas propriedades pelo controle da morfologia dos seus componentes, da proporção entre os materiais inorgânicos e orgânicos, bem como da natureza química dos seus componentes [7].

Híbridos são preparados frequentemente pela rota sol-gel e são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, mesclando suas características inerentes de maneira sinérgica e dando origem a materiais com propriedades diferenciadas das dos componentes que lhe originaram [8,9]

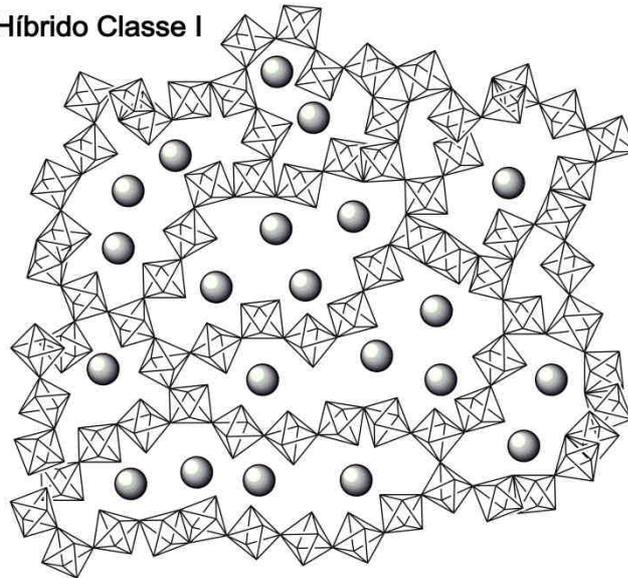
As propriedades finais dos materiais híbridos dependem não somente dos componentes orgânicos e inorgânicos, mas também da interface entre estes. Neste sentido, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são principalmente classificados em duas classes distintas [7-10].

-Classe I: Corresponde a sistemas híbridos em que as fases orgânica e inorgânica são ligadas por interações fracas, tais como as forças de van der Waals,

ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Esta classe consiste frequentemente de compostos orgânicos imobilizados em matrizes inorgânicas;

-Classe II: Corresponde a sistemas híbridos nos quais os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados por ligações químicas covalentes. Neste caso não há separação de fase, havendo a junção dos componentes orgânicos e inorgânicos a nível molecular.

Híbrido Classe I



Híbrido Classe II

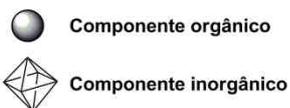
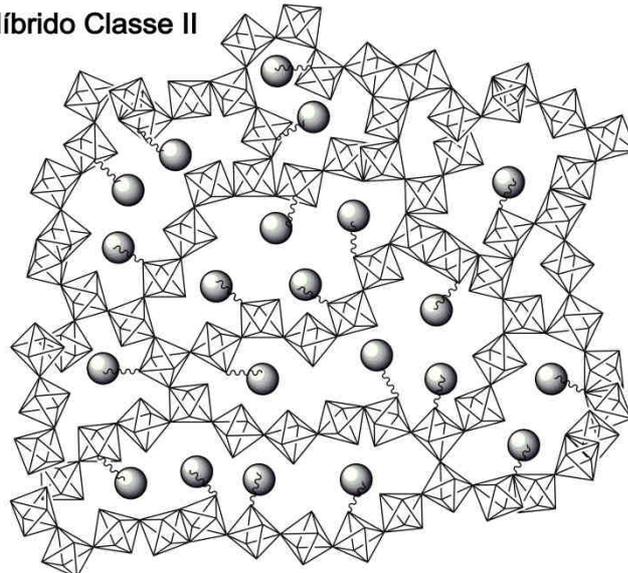


Figura 4 - Representação esquemática de classes de materiais híbridos.

Uma das opções para obtenção de um material híbrido de classe II é a síntese pelo método sol-gel utilizando precursores organossilanos $R'_xSi(OR)_{4-x}$. A introdução de um substituinte não hidrolisável no átomo de silício de um precursor alcóxido tem um efeito dramático no material obtido após a condensação dos monômeros hidrolisados [5]. Conhecidos como Ormosils (Organically Modified Silicates) [11], estes 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 [12]. A Figura 5 ilustra a estrutura esquemática de um tipo de Ormosil.

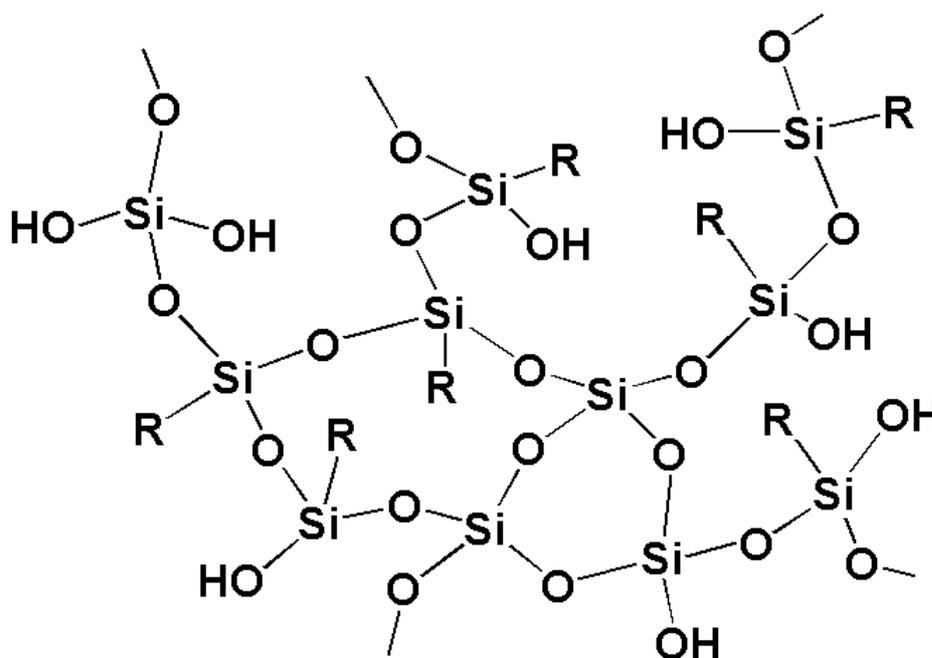


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de um Ormosil.

A preparação de Ormosils é, em geral, feita pela co-condensação de um precursor tetrafuncional, como o TEOS (Tetraetilortosilicato), e de um precursor trifuncional (organossilano). Uma grande gama de alcóxissilanos trifuncionais, $R'_3Si(OR)_3$, é hoje comercialmente disponível, sendo que estes compostos são amplamente empregados na funcionalização de superfícies de sílica [6]. Ao serem empregados no processo sol-gel, atuam como modificadores da matriz de sílica, influenciando sua porosidade, propriedades mecânicas e hidrofobicidade, além de poderem atribuir novas propriedades ao material. Isso permite o emprego dos

materiais do tipo Ormosil em campos como ótica, catálise, sensores, membranas, revestimentos, biomateriais, entre outros [10-13]

1.3 Fotocromismo

Fotocromismo é definido como o fenômeno de interconversão fotoinduzida de uma espécie química entre duas formas, A e B, sendo que estas espécies possuem espectros de absorção distintos. O processo de reconversão da forma B para a forma termodinamicamente mais estável A, pode ser promovido tanto termicamente (Fotocromismo tipo T), quanto fotoquimicamente (Fotocromismo tipo P), utilizando radiação de comprimento de onda diferente do incidido para induzir a primeira conversão [14]. Enquanto a maioria dos compostos fotocromicos apresenta uma forma estável incolor (ou levemente amarelada) que ao ser irradiada adquire coloração (Fotocromismo positivo), alguns poucos compostos apresentam a forma A colorida e a forma B incolor (Fotocromismo negativo, ou inverso) [14,15]. A Figura 6 ilustra o fenômeno de fotocromismo positivo.

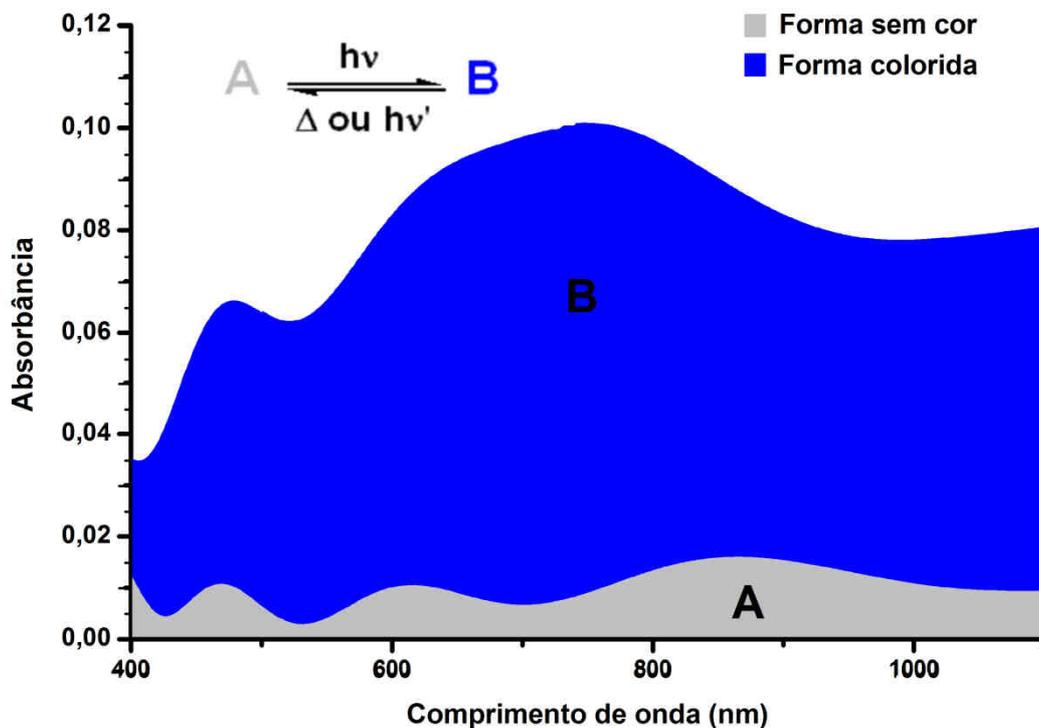


Figura 6 - Espectros de absorção das formas A (sem cor) e B (colorida).

A busca por novos materiais fotocromicos advém do potencial destes para muitas aplicações tecnológicas. Dentre estas aplicações pode-se citar dispositivos eletro-óticos, recobrimentos decorativos, janelas inteligentes e dosímetros de radiação UV [15-17]. Se levarmos em consideração que o processo de fotocromismo em geral acarreta em mudanças em propriedades físicas do material, como índice de refração, solubilidade, viscosidade e energia de superfície, a gama de aplicações cresce ainda mais [15].

Propriedades fotocromicas podem ser observadas em compostos orgânicos, em compostos inorgânicos e até mesmo em sistemas biológicos [15], como é o caso da rodopsina, proteína fotocromica envolvida no processo de percepção visual [18]. O número de moléculas orgânicas fotocromicas conhecidas é bastante elevado e grande desenvolvimento tem sido realizado na área dos materiais fotocromicos orgânicos. Dentre as principais classes de moléculas orgânicas fotocromicas destacam-se os diariletanos, naftopiranos, espiroxazinas, azobenzenos e espiropiranos (Figura 7) [14].

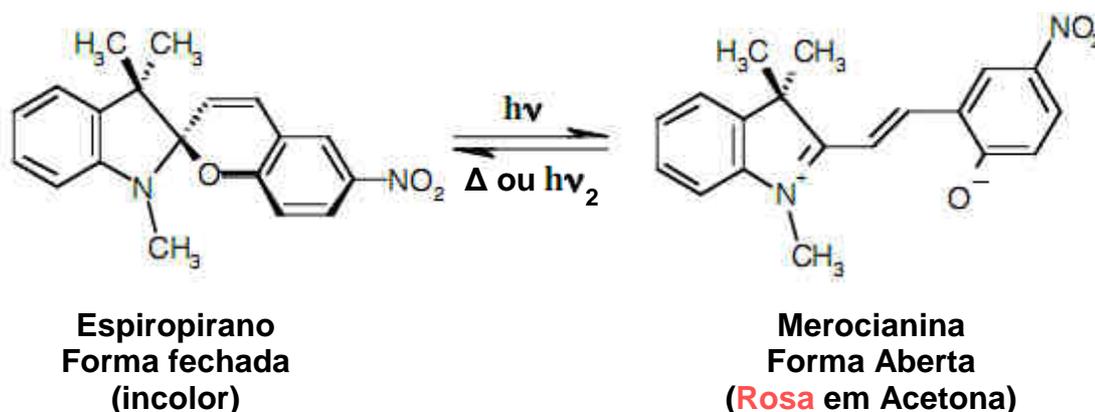


Figura 7 - Esquema do fotocromismo de um composto orgânico da classe dos espiropiranos. Adaptado de Pryszejn et al [19].

Apesar da maioria dos materiais fotocromicos desenvolvidos e estudados serem orgânicos, os materiais inorgânicos apresentam, muitas vezes, vantagens quanto à sua estabilidade, resistência química e mecânica [20]. Os sistemas fotocromicos inorgânicos mais frequentemente estudados baseiam-se em óxidos de metais de transição, sobretudo o WO_3 e o MoO_3 na forma de filmes finos ou de suspensões coloidais, que adquirem cor azulada com a incidência de radiação UV [20-23]. A versatilidade eletrônica destes materiais permitiu a fotossensibilização

também com luz visível, por meio de polarização catódica, e a preparação de sistemas compósitos inorgânicos (WO_3/MoO_3 , por exemplo) de elevada resposta fotocromica [23].

Os óxidos de metais de transição, entretanto, apresentam também dificuldades em relação à preparação de materiais fotocromicos viáveis para aplicação. Sistemas baseados somente em WO_3 , por exemplo, são pouco reversíveis. Após uma amostra do material ser descolorida termicamente, ela não pode ser colorida novamente pela incidência de radiação, tendo em vista que a resposta fotocromica neste caso está intimamente relacionada com a presença de vacâncias de O^{2-} , que decrescem em número com o tratamento térmico [20,23].

Uma das soluções encontradas para contornar o problema de fatigabilidade do WO_3 é a combinação deste, na forma de nanopartículas ou polioxometalatos (clusters), com moléculas orgânicas apropriadas, preparando materiais híbridos orgânico-inorgânicos cujo mecanismo fotocromico é distinto do observado para o óxido puro, envolvendo transferência de carga entre os componentes [23]. Além desse exemplo, diversos outros materiais fotocromicos híbridos foram estudados, tendo sido observado que a interação sinérgica entre os componentes orgânicos e inorgânicos resulta em materiais com propriedades aprimoradas e com maiores perspectivas de aplicação [24-28]. Dentre as estratégias utilizadas para a obtenção destes híbridos, pode-se citar a preparação de filmes pela técnica *Layer-by-Layer* [24], a incorporação da espécie fotoativa em matrizes poliméricas [25], ou em materiais orgânico-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel [26-28]. Esta última estratégia de obtenção de híbridos tem sido especialmente empregada, devido a sua versatilidade no que diz respeito à forma do material obtido. Além disso, o método sol-gel possibilita controle sobre as propriedades das moléculas fotocromicas ocluídas, pela variação da composição da matriz (natureza e quantidade dos grupos orgânicos) [15,20].

Neste trabalho materiais híbridos orgânico-inorgânicos do tipo Ormosil foram escolhidos como matriz para incorporação do heteropolioxometalato do tipo Keggin $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, visando a preparação de um material fotocromico.

1.4 Fotocromismo de Heteropolioxometalatos do tipo Keggin

Polioxometalatos (POMs) ou poliânions constituem uma classe de nanoclusters formados por oxigênio e metais de transição cujas variações em tamanho, composição e arquitetura molecular os têm destinados a propósitos os mais diversos. As principais aplicações desses compostos estão centradas em eletrônica molecular, dispositivos eletro-ópticos, ciência dos materiais e ciências biomédicas [29]. Os polioxometalatos são divididos em isopoliânions e heteropoliânions. Estes ânions podem ser representados pelas fórmulas gerais: $[M_mO_y]^{p-}$ para isopoliânions, e $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$) para heteropoliânions. Os íons metálicos majoritários, M, são chamados de *addenda* e são normalmente íons de Mo, V, Nb e W em função da capacidade destes íons apresentarem estados de oxidação elevados e formarem estruturas poliédricas com os íons O^{2-} . Grande parte das estruturas apresentam as espécies Mo(VI) e W(VI), tendo em vista que seus orbitais d vazios (configuração d^0) são especialmente acessíveis para a formação de ligações π metal-oxigênio [30]. Mais de 70 elementos foram observados como o heteroátomo X em heteropoliânions [31].

O primeiro polioxometalato reportado foi preparado em 1826 por *Berzelius*, que descreveu o precipitado amarelo produzido pela reação de um molibdato com ácido fosfórico, formando o heteropolioxometalato que hoje conhecemos como o fosfomolibdato $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ [31]. A estrutura de um composto bem similar, isto é $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde através de difração de raios-X, método de monocristal, por Keggin [32]. A complexidade e beleza desta nova estrutura fez com que o nome “Keggin” para esse politungstato e para as séries de poliânions com fórmula mínima $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ fosse adotada. Na fórmula, X pode ser B, Si, Ge, P^v, As^v, enquanto que M pode ser tanto molibdênio quanto tungstênio [33,34].

Dentre os heteropolioxometalatos a estrutura do tipo Keggin é a mais comum. A estrutura destes poliânions tem simetria global T_d com 12 octaedros MO_6 arranjados ao redor de um tetraedro central XO_4 . Os octaedros estão arranjados em quatro grupos de três octaedros constituindo, portanto, quatro grupos M_3O_{13} chamados de tríades. Estes grupos compartilham vértices entre si e com o tetraedro central. Há uma tríade na parte superior da estrutura e uma tríade na parte inferior,

enquanto o equador é ocupado com duas tríades unidas entre si e com as tríades superiores e inferiores. Há quatro tipos de íons óxidos na estrutura como mostrado na Figura 3. O íon O_a que faz a ponte entre o heteroelemento 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, e O_{2c2} que faz a ponte entre dois centros M de tríades distinta [33-35]. A estrutura é representada na Figura 8, abaixo.

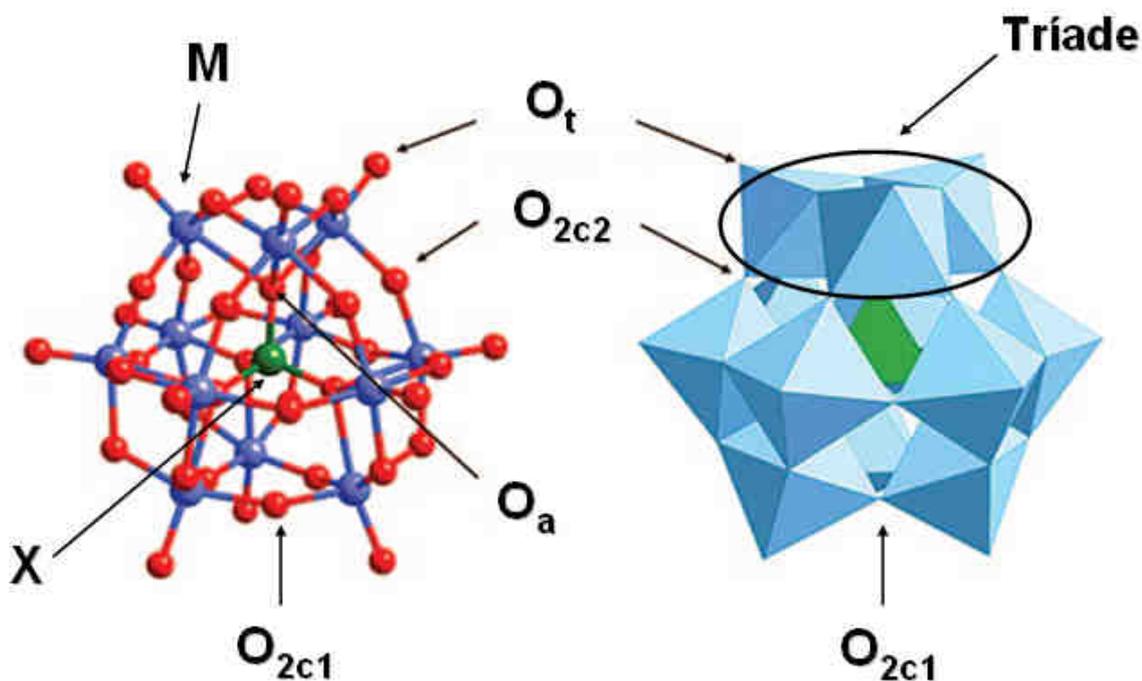


Figura 8 - Representação esquemática da estrutura de heteropolioxoânions tipo Keggin, $XM_{12}O_{40}^{n-}$, enfatizando a posição dos íons O^{2-} , dos centros metálicos M (W, V, Mo), dos heteroátomos X (P, As, Sb, Fe, Cr, etc...) e das tríades M_3O_{13} . Adaptado de Poblet et al. [36]

Dentre as principais características dos heteropolioxo-metalatos de Keggin, destacam-se suas capacidades de aceitarem elétrons e serem reduzidos, formando compostos de valência mista, os chamados heteropoliazuis (*heteropoly blue*). A alta afinidade eletrônica e o caráter predominantemente não-ligante do LUMO (combinação linear dos orbitais d_{xy} com alguma participação dos orbitais 2p dos íons O_t) dos HPOMs, fazem com que eles possam receber elétrons sem ter sua estrutura significativamente perturbada [36-39]. Uma vez reduzidos, estes compostos passam a apresentar bandas de transferência de carga intervalência metal-metal (IVCT) $M^{5+} \rightarrow M^{6+}$, cuja energia é compatível com a energia da luz vermelha do espectro eletromagnético conferindo, portanto, a cor azul aos HPOMs reduzidos [31].

Sabe-se ainda, que HPOMs podem ser foto-reduzidos após exposição a UV por meio da fotoexcitação das bandas LMCT ($O^{2-} \rightarrow M^{6+}$). Este processo de foto-redução resulta na formação dos *heteropoly blue*, o que é a base do comportamento fotocromico destes compostos. O processo fotocromico dos polioxometalatos está intimamente ligado à transferência de prótons de espécies vizinhas para a espécie reduzida, de forma a compensar as cargas negativas introduzidas pelo processo de redução. [23,31]. O estudo mais completo sobre o mecanismo associado ao comportamento fotocromico de POMs é o trabalho de Yamase acerca de sais de alquilamônio-POM [38]. De acordo com o modelo de Yamase, a excitação da banda da LMCT ($O^{2-} \rightarrow M^{6+}$) de um HPOM de Keggin leva à população do LUMO e formação do par elétron-buraco (e^-h^+). No estado excitado, o elétron promovido é delocalizado sobre os átomos de W da tríade M_3O_{13} , levando formalmente a formação de um íon M^{5+} . Na presença de um grupo orgânico com hidrogênios ácidos na vizinhança do POM (por exemplo, grupos alquilamônio), a foto-excitação leva a uma transferência do próton da molécula orgânica para os óxidos em ponte O_{2c1} ou O_{2c2} . Paralelamente, o buraco no orbital 2p do íon O_t interage com o par de elétrons não ligante da molécula orgânica para formar o complexo de transferência de carga meta-estável mostrado na Figura 9. A formação do complexo de transferência de carga inibe a recombinação e^-h^+ e leva à estabilização do *heteropolyblue*. 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 (Figura 9), como a oxidação do *heteropoly blue*. Se o potencial de oxidação do composto orgânico é suficientemente positivo no lugar dessa interação pode ocorrer a reação de foto-oxidação do composto orgânico e formação do *heteropolyblue*. [23,38,39]

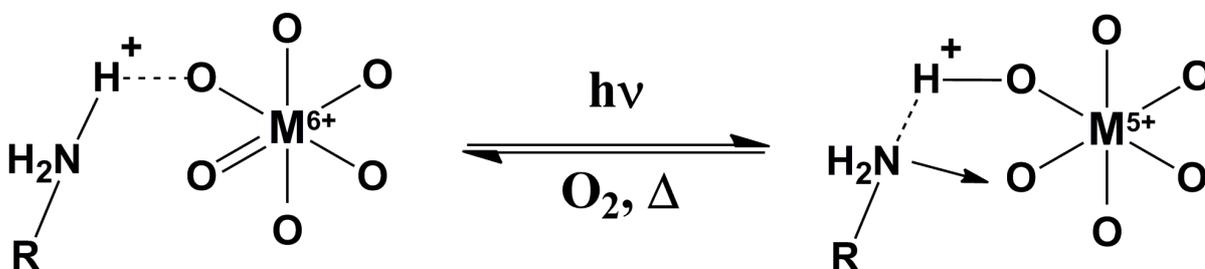


Figura 9 - Mecanismo de Yamase para a foto-redução de um polioxometalato de Keggin via formação de complexo de transferência de carga com um grupo alquilamônio.

A preparação de materiais fotocromicos baseados em heteropoliânions de Keggin quase sempre envolve a imobilização dos POMs em matrizes sólidas que possuam propriedades óticas, mecânicas e químicas adequadas. Como já discutido anteriormente, matrizes baseadas em materiais híbridos orgânico-inorgânicos são opções interessante para a imobilização de compostos fotoativos. Os polioxometalatos, em especial, podem ser facilmente incorporados em matrizes híbridas do tipo Ormosil preparadas via sol-gel e suas propriedades fotoativas podem ser sintonizadas através da cuidadosa formulação do material, como demonstrado pelo nosso [39-42] e outros grupos de pesquisa [28,43]. A Figura 10 ilustra o comportamento fotocromico de um nanocompósito de Ormosil dopado com o polioxometalato fosfotungstato ($H_3PW_{12}O_{40}$).

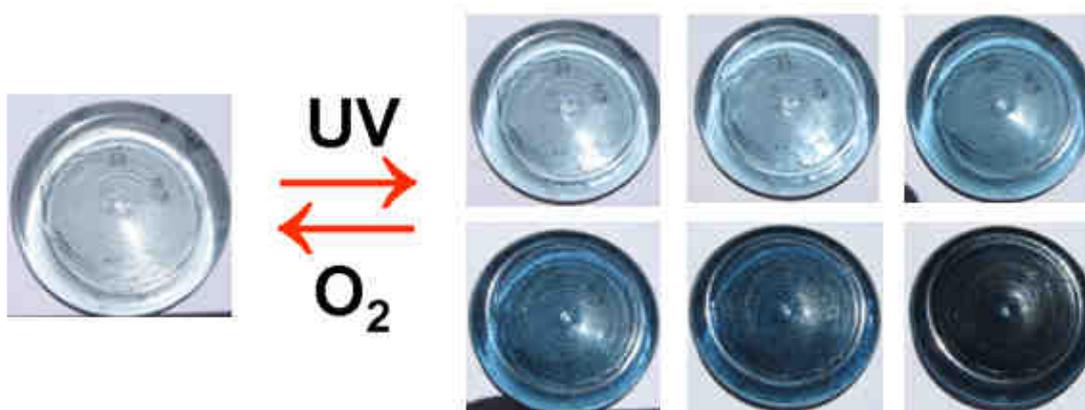


Figura 10 - Fotocromismo positivo de um material do tipo Ormosil-fosfotungstato exposto a radiação UV do sol durante até 5 minutos (material preparado em nosso laboratório).

Um estudo recente desenvolvido no nosso grupo evidenciou que a adição de ZnO ou $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ durante a síntese sol-gel dos materiais Ormosil-fosfotungstato resultava na obtenção de filmes com resposta fotocromica superior a dos filmes obtidos sem a adição destes compostos. Entretanto, não foi possível neste estudo esclarecer o papel destes aditivos na preparação dos filmes [44].

O trabalho apresentado nesta dissertação retoma esta questão em aberto, buscando compreender o papel dos cátions dopantes Zn^{2+} na preparação de filmes híbridos Ormosil-fosfotungstato, além de avaliar também o impacto da adição dos cátions divalentes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (família dos metais alcalino-terrosos). É importante salientar que a concentração destes metais divalentes é pequena quando comparada à quantidade de fosfotungstato ou à massa total do ormosil.

2 OBJETIVOS

-Preparar e caracterizar filmes fotocromicos híbridos do tipo Ormosil-fosfotungstato dopados com os metais divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} .

-Correlacionar características físicas e químicas dos materiais preparados com suas propriedades fotoativas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Solventes

Foram utilizados como adquiridos dos fornecedores os seguintes reagentes:

- Tetraetilortossilicato (TEOS) (ALDRICH)
- 3-Glicidóxi-propiltrimetóxi-silano (GLYMO) (ALDRICH)
- 4-Butironitrilatrietóxi-silano (BuTS) (ALDRICH)
- Ácido fosfotungstíco (12-tungstófosfórico) hidratado, (HPW) (ALDRICH)
- Nitrato de Zinco hexahidratado (ALDRICH)
- Cloreto de Bário dihidratado (Synth)
- Cloreto de Estrôncio hexahidratado (Synth)
- Cloreto de Cálcio dihidratado (Synth)
- Cloreto de Magnésio hexahidratado (Synth)
- Óxido de Zinco (ALDRICH)
- Carbonato Básico de Zinco (Synth)
- Ácido Clorídrico 37% (CHEMIS)
- Peróxido de Hidrogênio 29% (SYNTH)
- Hidróxido de Amônio 30% (QHEMIS)
- Brometo de Potássio grau espectroscópico (ALDRICH)
- Solvente: Etanol Absoluto PA 99,3 % (QHEMIS)

Os compostos $ZnWO_4$, Zn_2SiO_4 (compostos padrão para as medidas de XANES da borda K do zinco) e $K_7PW_{11}O_{39}$ (composto padrão para as medidas de Raman) foram sintetizados de acordo com procedimentos de síntese por precipitação ou sol-gel publicados na literatura [45-47]

3.2 Pré-Tratamento dos Substratos

Antes da adsorção dos filmes, os substratos de vidro, quartzo ou silício monocristalino foram limpos com água deionizada e detergente e, posteriormente, submetidos a um tratamento químico, adaptado do processo de limpeza conhecido como RCA (Radio Corporation of America) [48]. Tal tratamento consiste no

aquecimento das placas numa solução 1:1: 5 de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ por duas horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$, lavando-as em seguida com água destilada e secando-as sob fluxo de nitrogênio.

3.3 Preparação dos filmes de Ormosil-fosfotungstato dopados com cátions M^{2+} (M = Mg, Zn, Ca, Sr e Ba)

Os materiais híbridos foram preparados pela rota sol-gel, utilizando-se 50 mL de etanol como solvente, 9,0 mmol de TEOS, 1,5 mmol de BuTS, 6,8 mmol de Glymo e 45 mmol de água deionizada para a formação da rede tridimensional de Ormosi. No caso das amostras dopadas as quantidades necessárias dos dopantes foram dissolvidas em água, e estas soluções foram adicionadas a mistura reacional ao invés da adição de água deionizada pura. Para incorporar as propriedades fotocromicas aos materiais, além de propiciar a catálise ácida das reações de gelificação do sol, adicionou-se 0,75 mmol de HPW. O TEOS e a BuTS foram adicionados primeiro a um béquer de polipropileno, seguidos de metade do volume do solvente, tudo sobre agitação magnética constante. Adicionou-se então o HPW dissolvido na outra metade do volume de solvente. Em seguida adicionou-se o último precursor alcóxido, o GLYMO. Após 5 minutos de agitação magnética vigorosa adicionou-se a quantidade de água deionizada pura, ou das soluções dos cátions dopantes. Após outros 10 minutos, a solução foi utilizada para a deposição nos substratos de vidro, quartzo ou silício monocristalino, previamente limpos. Os filmes foram depositados por meio da técnica de *dip coating*, que envolve o uso de um elevador de discos para imersão e emersão da placa de vidro na solução por braço mecânico. O aparelho utilizado para a deposição foi um Elevador de disco Marconi MA-765. Após a finalização do processo, as amostras são colocadas em frascos, fechadas e armazenadas. A Figura 11 ilustra o procedimento completo de preparação e a Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição para todas as amostras produzidas.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição para todos os filmes preparados

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

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

Depois de utilizadas para preparação dos filmes, as misturas reacionais foram deixadas evaporando a temperatura ambiente. Após a evaporação completa do solvente obteve-se monólitos de xerogéis de Ormosil-fosfotungstato, que foram utilizados para na realização de algumas das caracterizações (FTIR, Raman e XRD)

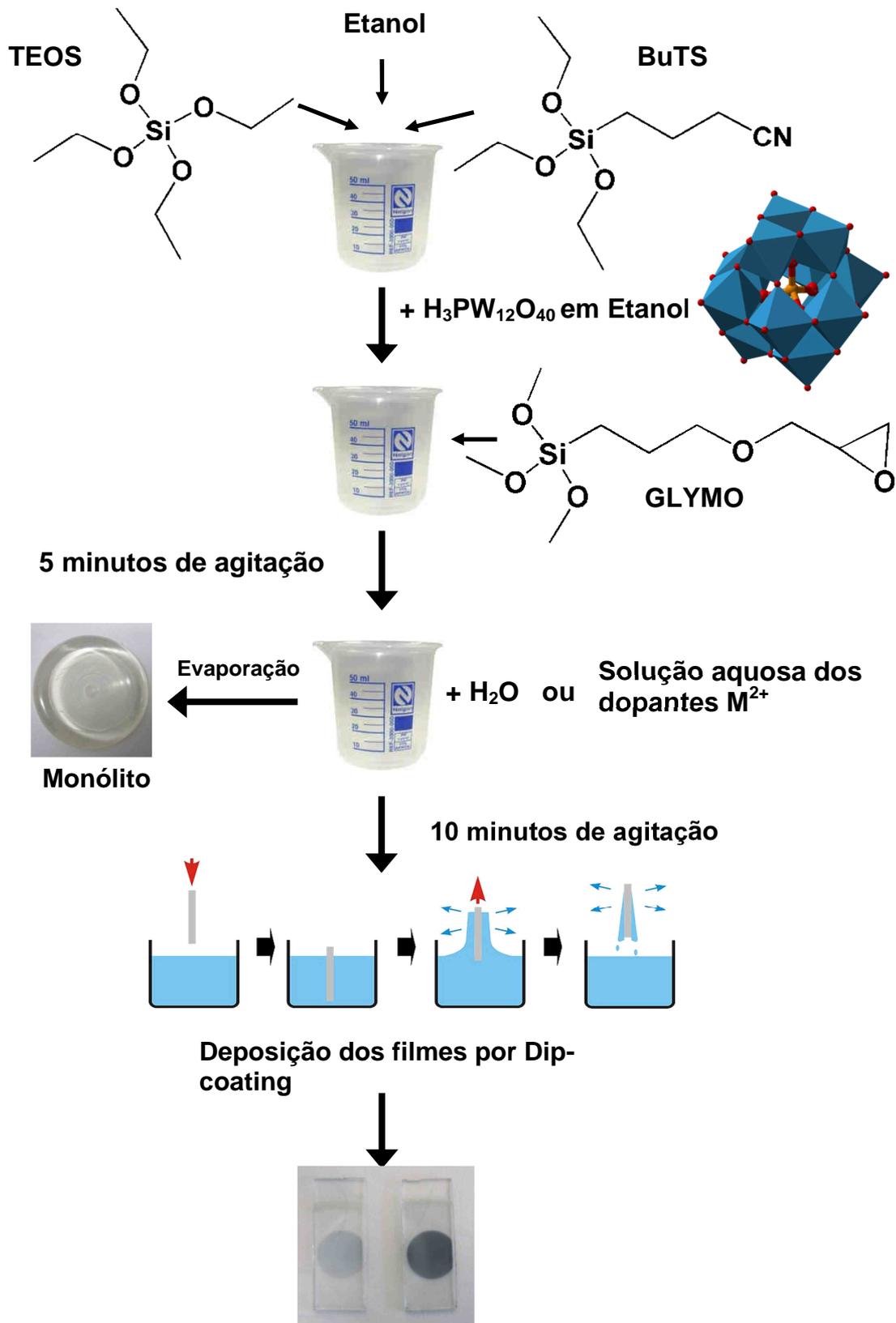


Figura 11 - Esquema ilustrativo do procedimento de preparação dos filmes de Ormosil-fosfotungstato

Além das amostras de Ormosil-fosfotungstato, prepararam-se também amostras referência sílica-fosfotungstato, nas quais o único precursor alcóxido empregado na síntese foi o TEOS, assim como amostras Ormosil-HCl, preparadas com HCl ao invés de HPW. A Tabela 2 apresenta a composição e os respectivos códigos de todas as amostras preparadas.

Tabela 2 - Identificação de todas as amostras preparadas, com as respectivas composições

Código da Amostra	TEOS mmol	BUTS mmol	Glymo mmol	H₂O mmol	HPW mmol	HCl mmol	Dopante mmol
Não dopada	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	----
Zn 0.25	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,05 Zn(NO ₃) ₂
Zn 0.5	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,1 Zn(NO ₃) ₂
Zn 1.0	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,2 Zn(NO ₃) ₂
ZnHCl	9,0	1,5	6,8	45	----	2,25	0,2 Zn(NO ₃) ₂
Mg 1.0	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,2 MgCl ₂
Ca 1.0	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,2 CaCl ₂
Sr 1.0	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,2 SrCl ₂
Ba 1.0	9,0	1,5	6,8	45	0,75	----	0,2 BaCl ₂
SiO ₂ -Não dopada	17,3	----	----	----	0,75	----	----
SiO ₂ -Zn 1.0	17,3	----	----	----	0,75	----	0,2 Zn(NO ₃) ₂
SiO ₂ -Mg 1.0	17,3	----	----	----	0,75	----	0,2 MgCl ₂
SiO ₂ -Ca 1.0	17,3	----	----	----	0,75	----	0,2 CaCl ₂
SiO ₂ -Sr 1.0	17,3	----	----	----	0,75	----	0,2 SrCl ₂
SiO ₂ -Ba 1.0	17,3	----	----	----	0,75	----	0,2 BaCl ₂

3.4 Caracterização dos Materiais

3.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR)

Para as análises de FTIR foi utilizado um Espectrofotômetro infravermelho interferométrico com transformada de Fourier, modelo MB-102 Bomem, na Central de Análises Químicas do IQSC/USP. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 3 mg do material (pós dos monólitos de Ormosil-fosfotungstato) e 100 mg de KBr, previamente seco em estufa. Foram também analisadas amostras de filmes sobre janelas de Ge monocristalino (UQG Optics, Reino Unido), antes e após tempos crescentes de exposição à radiação UV. Todos os espectros foram obtidos com 64 varreduras acumuladas com resolução de 4 cm^{-1} entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

3.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman da Lambda Solutions, comprimento de onda do laser: 750 nm, Inc. (LSI), com o programa LSI RamanSoft. A potência do laser foi ajustada para 100 mW, e os espectros apresentados resultam da média de 10 medidas sucessivas, cada uma delas com tempo de contagem do sinal de 15 segundos no detector tipo CCD. Além dos pós das amostras de Ormosil-fosfotungstato, foram obtidos também os espectros do ácido fosfotungstico puro e de seu lacunar undecatungstofosfato de póstássio.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Os estudos de TEM foram realizados em um microscópio eletrônico de transmissão modelo FEI TECNAI (G²F20) operado a 200 kV e equipado com um detector de Energia Dispersa de Raios-X. A preparação das amostras foi feita mergulhando por alguns segundos as telas de cobre recobertas com carbono (CFC-

200Cu, Electron Microscopy Sciences, USA) nas soluções de Ormosil-fosfotungstato.

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

Os experimentos de XANES da borda K do Zn (9.659 eV) foram realizados na linha XAFS2 [49] (proposta de pesquisa XAFS1-15185) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas), na qual é possível variar a energia do feixe incidente utilizando-se um monocromador de Si (111). Foram obtidos espectros de XANES de amostras de filmes depositados sobre silício monocristalino (111) em modo de fluorescência, além de espectros de compostos padrões (amostras dissolvidas em pastilhas de BN) em modo de transmissão. Os espectros foram coletados na faixa de energia entre 9.590 e 9.800 eV com passo de 0,5 eV.

3.4.5 Difração de Raio-X método pó (XRD)

Difratogramas de raio-x das amostras em pó dos materiais foram obtidos utilizando um Difratorômetro Rigaku Rotaflex RU-200, operado nas condições de corrente 30 mA, potência de 40 V e radiação incidente com comprimento de onda de 0,154 nm (emissão Cu K α), sendo que um filtro de Ni metálico foi empregado para filtrar a emissão Cu K β . Os difratogramas foram coletados na faixa de 3 a 80° em 2 θ , com passo de 0,02° de 2 θ .

3.4.6 Fluorescência de Raios-X (XRF)

As medidas de Micro-Fluorescência de Raios-X (μ -XRF) assistida por radiação Síncrotron foram conduzidas na linha XRF do LNLS (proposta de pesquisa XAFS1 – 14257). A configuração experimental para as medidas de μ -XRF nesta linha inclui um sistema de movimentação translacional constituído de três motores (para movimentação nas direções X, Y e Z). Um capilar cônico ultrafino permite condensar o feixe branco de radiação (intensidade na ordem de 10^9 - 10^{10}

fótons/segundo) em um micro-feixe de cerca de 20 μm de diâmetro. A estação experimental é também equipada com um detector de Energia Dispersa de Raios-X posicionado a 90° do feixe incidente, além de um microscópio para visualização da amostra [49]. O micro-feixe é focalizado nas amostras pela movimentação do motor na direção z, enquanto que os outros dois motores (direções x e y) permitem a aquisição de espectros em diferentes pontos das amostras. Os mapeamentos 2D de distribuição elementar dos filmes sobre vidro foram obtidos pela aquisição de 441 espectros (21 X 21) com tempo de contagem de 5 segundos em uma área 525 μm (pixels de 25 μm X 25 μm). Os dados foram tratados e convertidos nas imagens de mapeamento utilizando o software PyMCA versão 4.6.2.

Foram realizadas também análises em um espectrômetro de energia dispersiva de raios-x (EDXRF) de bancada modelo MiniPal4 (PANalytical). A determinação semi-quantitativa da percentagem de tungstênio (massa/massa) nos filmes foi feita utilizando o pacote de análise *standardless* Omnian (método de análise que dispensa o uso de padrões). Todas as medidas foram realizadas com 840 segundos de tempo de contagem e em triplicata.

3.5 Avaliação da resposta fotocromica após a exposição a radiação UV

As respostas fotocromicas dos filmes híbridos em função da exposição à radiação UV foram avaliadas irradiando as amostras com uma lâmpada de arco de Xe de 150 W (modelo 16S-150W, comprimento de onda de emissão na faixa entre 250 e 400 nm, fabricado pela Solar Light Company, Inc., Filadélfia, EUA) equipada com sistema automático de controle de dose UVA ou UVB e radiômetros digitais acoplados a detectores de radiação UVA e UVB certificados. A distância amostra-lâmpada foi mantida em 7,3 cm, sendo que a esta distância o diâmetro do feixe incidente era de 1 cm. A mudança de coloração das amostras após serem irradiadas foi monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na faixa do UV-vis, utilizando um espectrofotômetro Jasco V-630, da Central de Análises Químicas do IQSC/USP (CAQI). Foram coletados espectros das amostras no modo de transmitância (velocidade de varredura 400 nm/min, na faixa de 1100 nm a 300 nm.) e monitorou-se também a variação de absorbância em comprimento de onda fixo

(700 nm) antes e após tempo crescente de exposição à radiação UV (intensidade aproximadas UV-A = $6,0 \text{ J.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ e UV-B = $0,5 \text{ J.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$).



Figura 12 - Aparato de sistema de irradiação Solar Light utilizado para estudo das propriedades fotocromicas dos filmes. O sistema é composto de fonte de energia (à direita), radiômetro (esquerda à frente) e lâmpada de arco de Xe (esquerda no fundo).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais híbridos Ormosil-Fosfotungstato dopados com cátions divalentes

4.1.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio em modo Interferométrico (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi empregada para confirmar a formação da matriz de Ormosil, bem como identificar a presença do fosfotungstato aprisionado nesta. Os espectros vibracionais das amostras de Ormosil-Fosfotungstato dopadas com os diferentes cátions divalentes (Figura 13) são idênticos para todas as amostras, indicando que a adição dos cátions nos materiais não causa mudanças significativas na estrutura molecular da matriz híbrida ou do polixometalato.

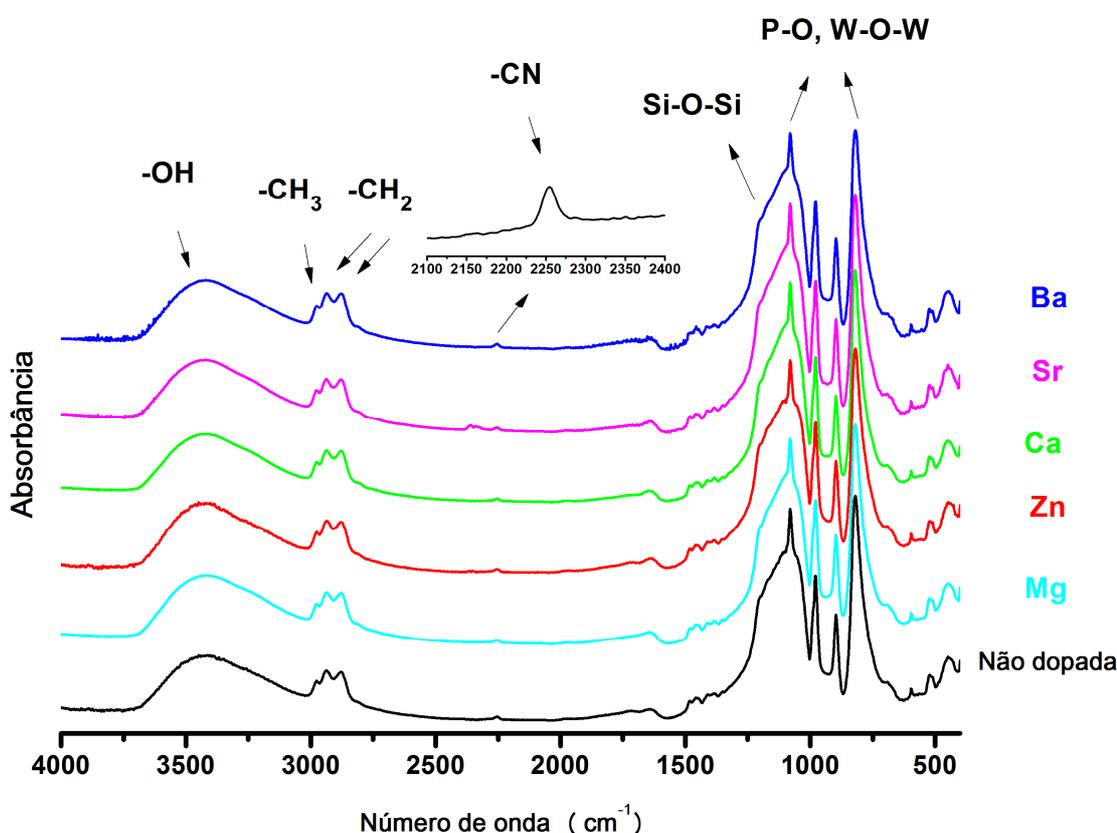


Figura 13- Espectros de FTIR dos pós de xerogéis de Ormosil-Fosfotungstato.

A presença de diversos grupos funcionais da rede de organossilicato pode ser confirmada pela identificação de seus modos vibracionais característicos nos espectros de FTIR listados a seguir:

-Grupos hidroxila (banda larga por volta de 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H) provenientes dos grupos silanóis Si-OH, da água presente na amostra ou de grupos $\text{CH}_2\text{-OH}$, originários da abertura do anel oxirana do silano GLYMO [40,51,52]

-Grupos metila e metileno (bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos metila e metileno) provenientes de etanol ainda aprisionado no material, bem como dos organossilanos ligados à rede de sílica [51,52];

-Grupo Nitrila (banda fraca em 2255 cm^{-1} , estiramento da ligação CN) que é incorporado a matriz inorgânica pelo uso do 4-Butironitrilatrietóxissilano (BuTS) na síntese [51,52];

-Grupos siloxanos (região de $1200\text{-}1020$, estiramentos das ligações Si-O e Si-O-Si) mostrando a formação da rede tridimensional do xerogel de sílica, gerada pelas reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício [6]

A presença do fosfotungstato nos materiais é confirmada pelo aparecimento de quatro bandas características da estrutura do heteropolioxometalato de Keggin na região de $1080\text{-}820\text{ cm}^{-1}$, associadas aos diferentes modos vibracionais de estiramento assimétrico (ν_{as}) das ligações W-O e P-O, segundo Bridgeman [53]: 1080 cm^{-1} (predominantemente atribuída ao modo ν_{as} P-O, com pequena contribuição dos modos ν_{as} W-O_t e ν_{as} W-O_{2c2}-W), 980 cm^{-1} (atribuída predominantemente ao modo ν_{as} W-O_t, com pequena contribuição do modo ν_{as} P-O, que aparece no espectro como um ombro em 990 cm^{-1}), 896 cm^{-1} (modos ν_{as} W-O_{2c1}-W e ν_{as} W-O_{2c2}-W), e em 820 cm^{-1} (modo ν_{as} W-O_{2c1}-W). Para maior clareza na visualização destes modos vibracionais, a Figura 14 apresenta a estrutura do ânion α -Keggin, identificando os tipos de íons óxido presentes na estrutura do polioxometalato.

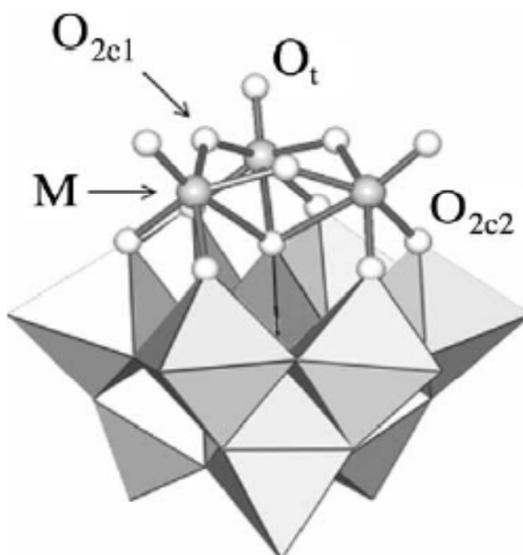


Figura 14 - Estrutura do ânion α -Keggin enfatizando a tríade superior de formar a colocar em evidência os tipos de coordenação dos O^{2-} . Adaptado de Bridgeman [53]

4.1.2 Espectroscopia Raman

O heteropoliânion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ pode sofrer hidrólise em $pH > 2$ formando espécies com vacâncias de íon W^{6+} , conhecidas como polioxometalatos lacunares [54]. Estas espécies são facilmente identificadas pela espectroscopia Raman [55]. Como exemplo disso, podemos observar a clara diferença entre os espectros do fosfotungstato de sua espécie lacunar principal, o undecatungstofosfato $PW_{11}O_{39}^{7-}$ (Figura 15). Observa-se que quando fosfotungstato sofre hidrólise, as bandas no espectro Raman em 1007 cm^{-1} e 989 cm^{-1} (atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação tungstênio-oxigênio terminal $\nu_s(W-O_t)$ e $\nu_{ass}(W-O_t)$,) se deslocam para menores comprimentos de onda.

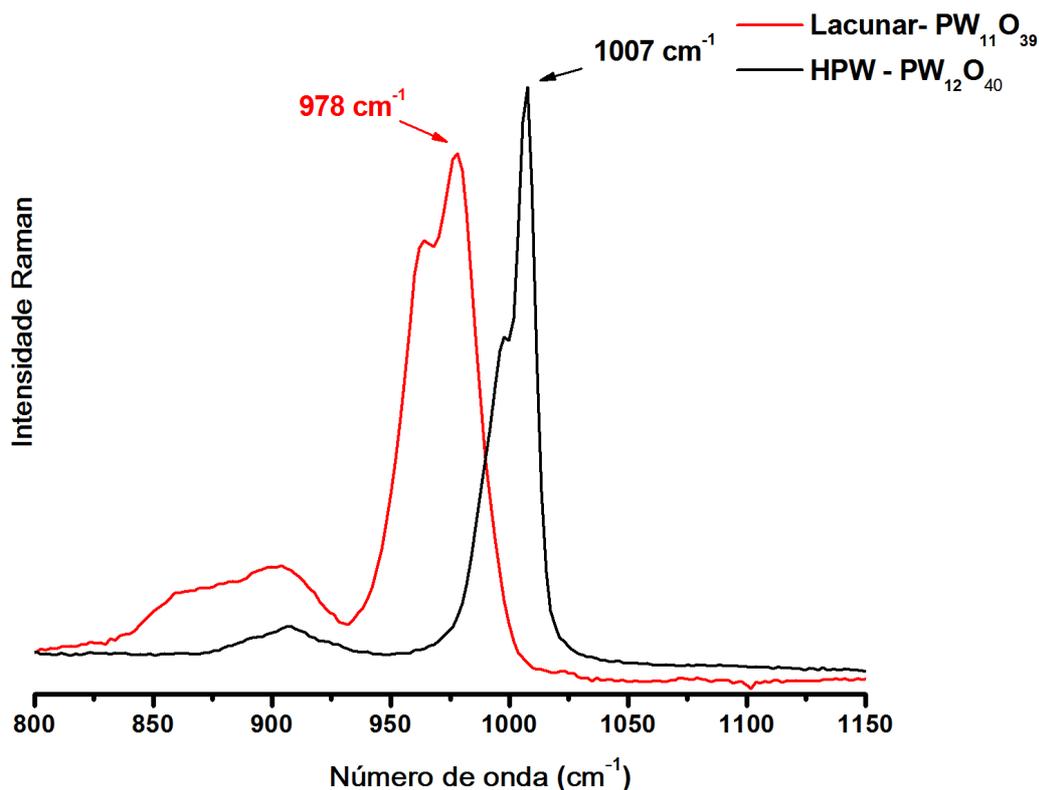


Figura 15 - Espectros Raman (Laser $\lambda=750$ nm) do ácido fosfotungstico e de sua espécie lacunar undecatungstofosfato.

Assim, visando complementar as informações providas pela análise de FTIR, empregamos a espectroscopia Raman para avaliar se a estrutura de Keggin do fosfotungstato continuava intacta após sua incorporação na matriz de Ormosil. Os espectros Raman das amostras de Ormosil-Fosfotungstato são apresentados na Figura 16, abaixo, e, assim como no FTIR, são idênticos para todas as amostras. Todos os espectros apresentam bandas por volta de 1002 cm^{-1} ($\nu_s\text{W-O}_t$) e 987 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{W-O}_t$), apenas ligeiramente deslocadas em comparação ao espectro do ácido fosfotungstico puro, possivelmente por conta de interações intermoleculares com a matriz ou pela esfera de solvatação diferenciada. Esse resultado comprova que o fosfotungstato retém sua estrutura de heteropolioxometalato de Keggin nos nossos materiais.

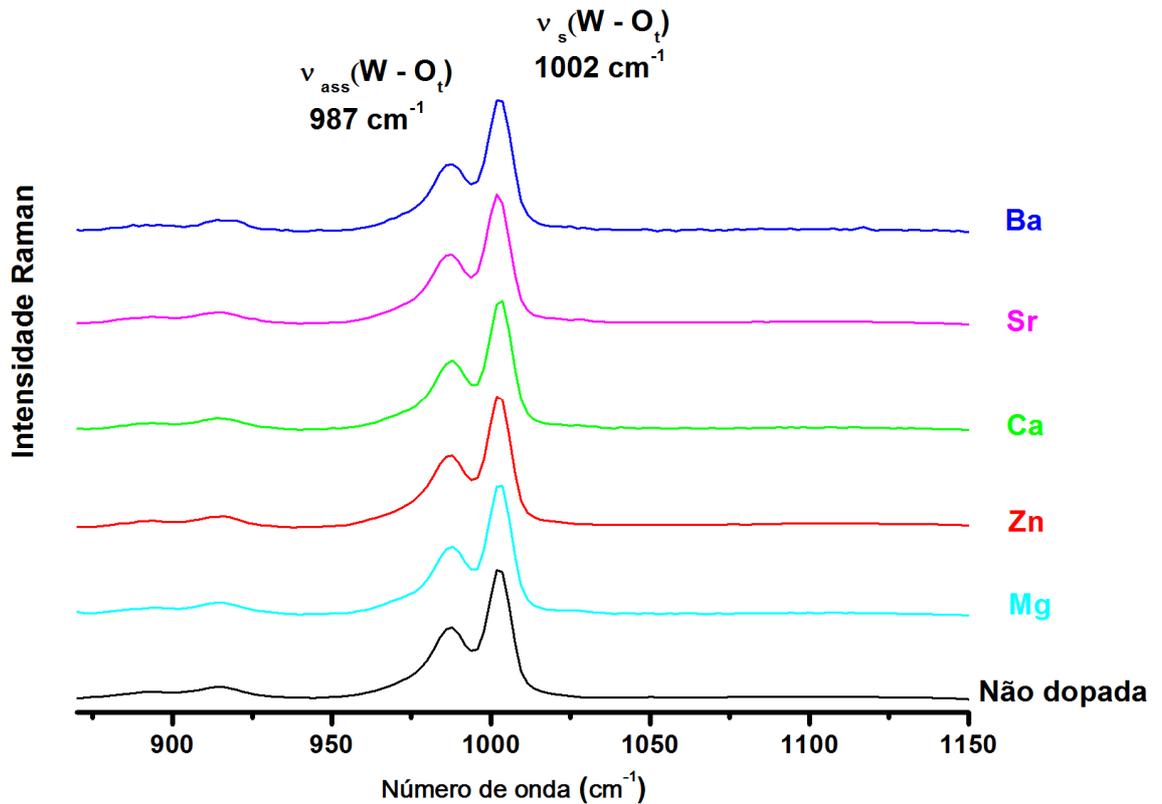


Figura 16 - Espectros Raman (Laser $\lambda=750 \text{ nm}$) dos pós de xerogéis de Ormosil-Fosfotungstato

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A morfologia e microestrutura dos materiais preparados foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As imagens em campo escuro apresentadas na Figura 17 demonstram claramente diferenças morfológicas entre a amostra não dopada e as dopadas com os metais divalentes.

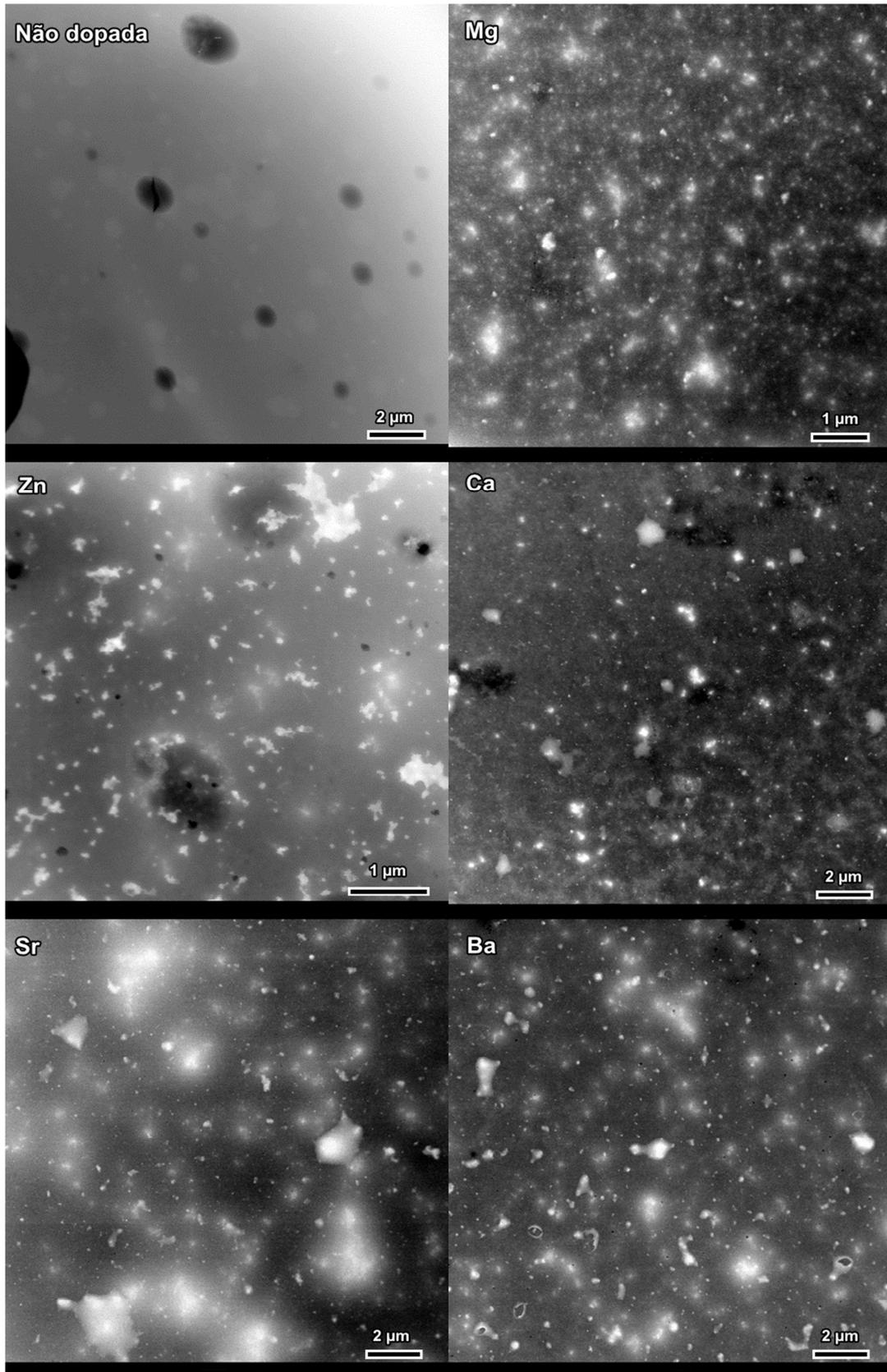


Figura 17 - Imagens de TEM (modo varredura) em campo escuro de filmes de Ormosil-fosfotungstato (amostra não dopada e dopadas com Mg, Zn, Ca, Sr e Ba) depositados sobre mini telas de cobre

As imagens das amostras dopadas evidenciam a presença de aglomerados de alta densidade eletrônica (regiões claras) dispersos em uma matriz homogênea (região escura), enquanto que na imagem da amostra não dopada os aglomerados não são observados. Em todas as amostras os aglomerados apresentam grande polidispersividade de tamanho, com diâmetros variando de 30 nm até 2 μm , entretanto, imagens de maior ampliação (Figura 18) mostram que os aglomerados maiores são na verdade constituídos de partículas menores (tamanho estimado de 30 nm) de formato esferoidal.

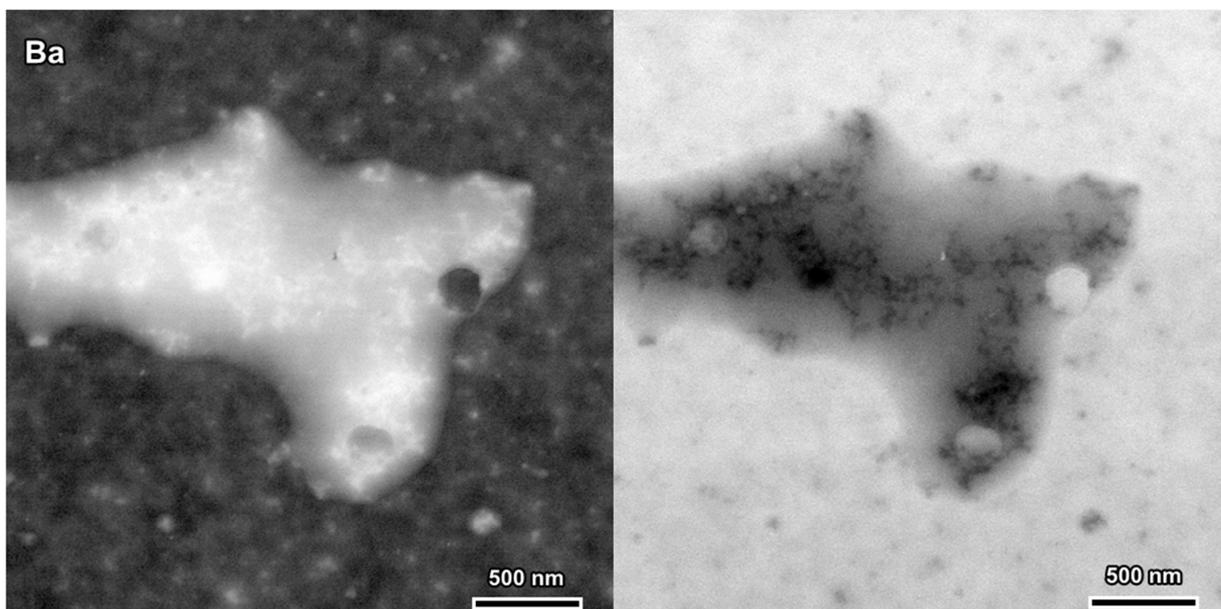


Figura 18 - Imagens de TEM (modo varredura) em campo escuro (esquerda) e campo claro (direita) de aglomerados presentes nas amostras de Ormosil-fosfotungstato dopados com Ba^{2+} .

Deve-se observar que para a maioria das amostras não foi possível obter imagens detalhadas das partículas menores que compõem os aglomerados, provavelmente por conta destas estarem envolvidas por uma camada espessa de organosilicato, que dificulta a passagem do feixe de elétrons. Apenas em uma das amostras analisadas de Ormosil-fostungstato dopado com Zn^{2+} foi possível a aquisição de imagens mais claras da estrutura destas partículas (Figura 19). Nestas imagens observa-se que as partículas são constituídas por partículas ainda menores de 4-6 nm de diâmetro, aparentemente separadas por mesoporos (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm). Este tipo de microestrutura é observado nos sais de

fosfotungstato $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ e $(NH_4)_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, que apresentam alta área superficial por conta de sua estrutura de micro e mesoporosa [56,57].

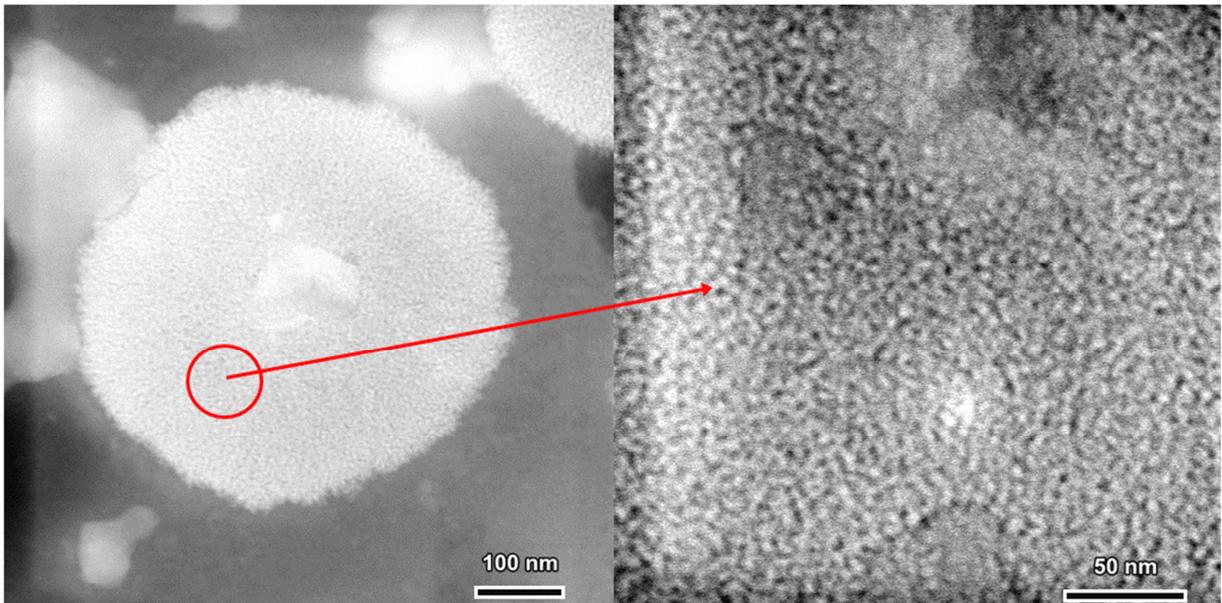


Figura 19 - Imagens de TEM (modo varredura) em campo escuro de aglomerados presentes nas amostras de Ormosil-fosfotungstato dopados com Zn^{2+} .

A microanálise EDX dos aglomerados da amostra dopada com Zn^{2+} revelou que estes são constituídos de HPW e de Zn (Figura 20). É interessante observar que o Zn foi detectado apenas nos aglomerados, junto ao fosfotungstato, indicando a existência de interação, provavelmente de natureza eletrostática, entre os cations dopantes e as moléculas de heteropoliânion. Portanto, é provável que ocorra a formação de um sal do tipo fosfotungstato de zinco, similar aos sais de Cs^+ e NH_4^+ citados anteriormente. Por outro lado, o fosfotungstato é detectado ao longo de toda a matriz, demonstrando a alta capacidade de dispersão do polioxometalato na rede de organossilicato. As proporções atômicas Zn:W determinadas por EDX nos aglomerados variaram entre 0,21 Zn:12 W e 0,76 Zn:12 W. Considerando que a composição geral para o fosfotungstato de zinco é $Zn_{x/2}H_{3-x}[PW_{12}O_{40}]$ ($0 < x < 3$), os resultados de EDX sugerem que os aglomerados são constituídos de sais de ácido fosfotungstico cujos prótons foram apenas parcialmente substituídos por cátions Zn^{2+} , sendo que a composição varia entre $Zn_{0,21}H_{2,58}[PW_{12}O_{40}]$ e $Zn_{0,76}H_{1,48}[PW_{12}O_{40}]$. Resultados semelhantes foram observados para as amostras dopadas com Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , entretanto os cátions Mg^{2+} não foram detectados por

EDX junto aos aglomerados, provavelmente devido ao alto limite de detecção da espectroscopia de fluorescência de raios-x aos elementos leves como o Mg [58]

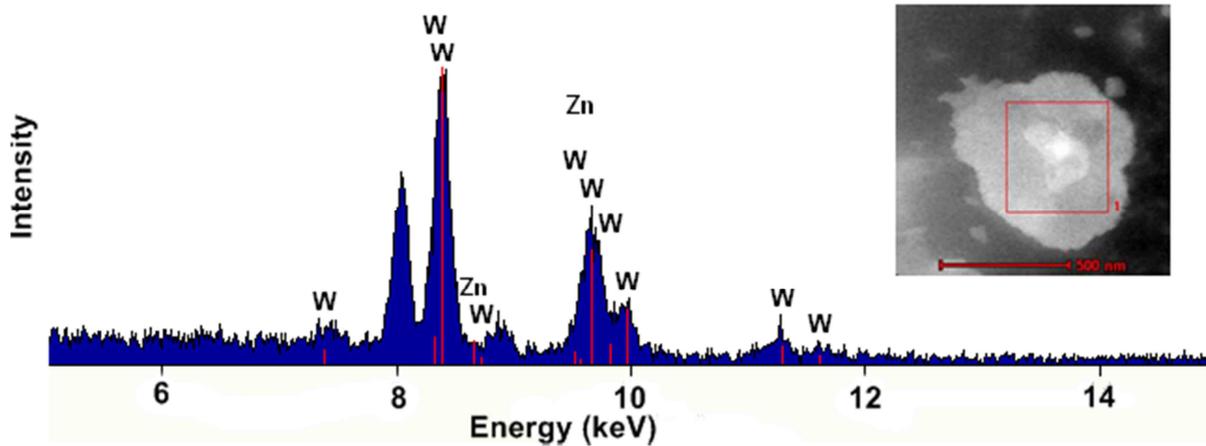


Figura 20 - Espectro de fluorescência de raios-X (microanálise EDX) da região indicada do aglomerado presente na amostra de Ormosil-fosfotungstato dopado com Zn^{2+} (amostra Zn 1.0)

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

A espectroscopia de absorção de raios-X é uma ferramenta interessante no estudo da estrutura local ou ambiente químico de elementos específicos contidos em um material. Uma vez que podemos escolher o comprimento de onda de raios-X para uma dada borda de absorção de um dado elemento químico, esta espectroscopia é muito seletiva. Sendo sensível apenas à estrutura local de primeiros e segundos vizinhos ela poder ser aplicada mesmo em materiais não-cristalinos. Portanto, essa técnica espectroscópica é bastante promissora para o estudo dos cátions metálicos dopantes em nossos filmes híbridos. A análise qualitativa do espectro XANES (do inglês X-Ray Absorption Near-edge Structure) pode prover informações acerca da geometria do sítio de coordenação do metal estudado. No caso específico do espectro XANES da borda K do Zn, pela posição, intensidade e forma de linha do espectro de absorção pode-se verificar se o Zn^{2+} está em sítios de coordenação octaédricos, tetraédricos ou se uma mistura dos dois tipos de sítios está presente [59-61]. Os espectros de XANES de diferentes compostos modelos contendo cátions zinco divalentes, apresentados na Figura 21,

ilustram claramente como o espectro de absorção muda significativamente com a mudança da estrutura local do Zn^{2+} .

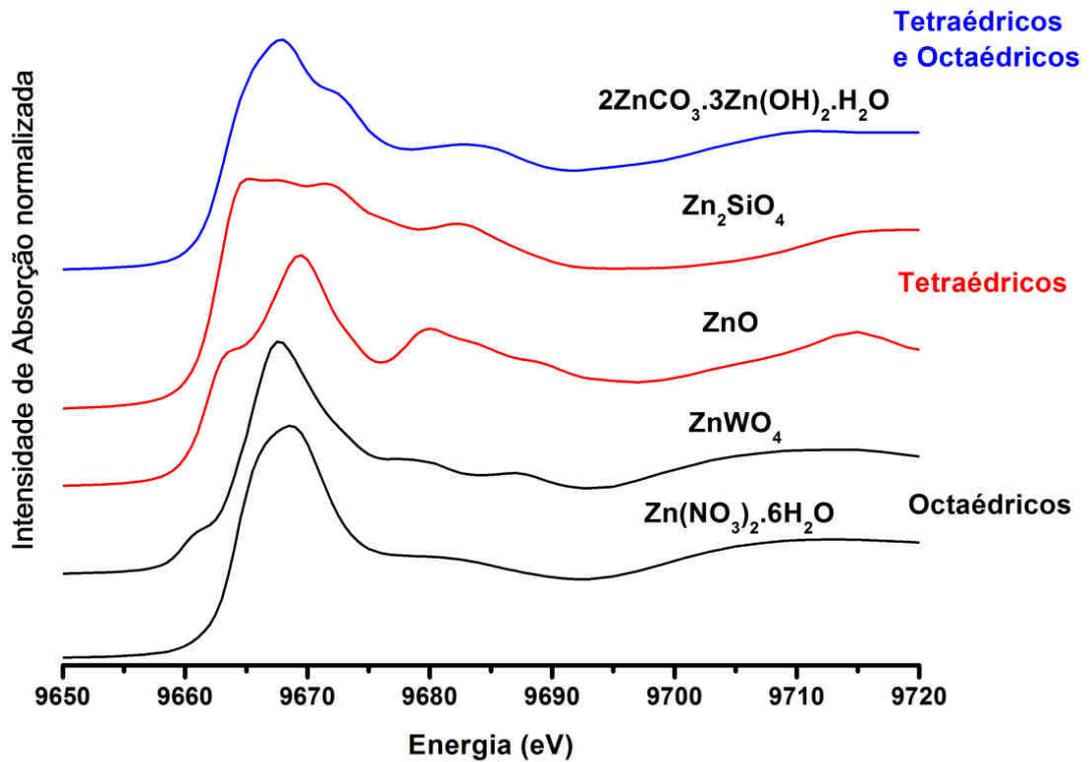


Figura 21 - Espectros de XANES da borda K do Zn dos compostos modelos de zinco obtidos em modo de transmissão. As cores destacam o tipo de sítio de coordenação do Zn nos compostos

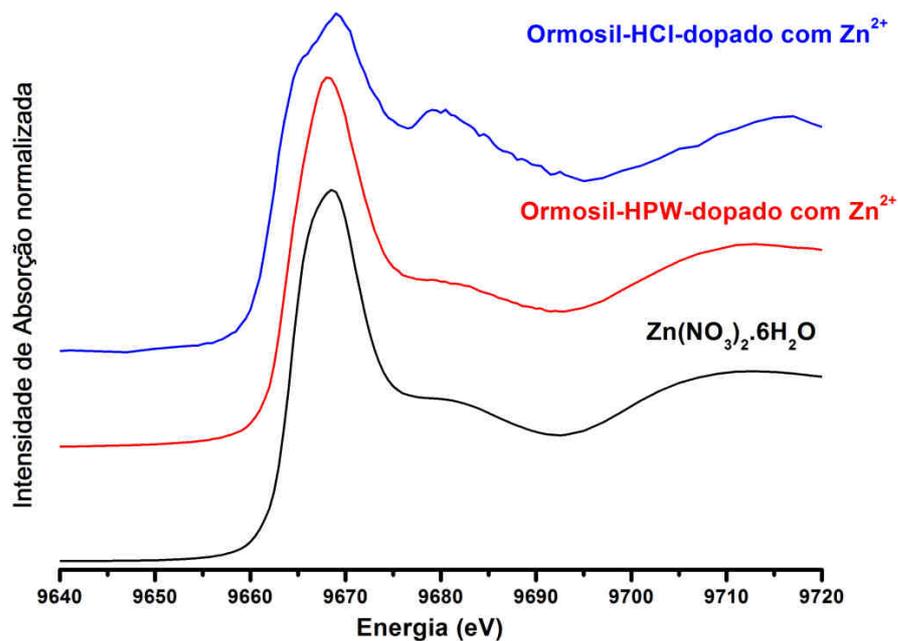


Figura 22 - Espectros de XANES da borda K do Zn obtidos em modo de fluorescência do filme de Ormosil-HPW dopado com Zn^{2+} (amostra Zn 1.0), do filme de Ormosil-HCl dopado com Zn^{2+} (amostra ZnHCl) e do composto $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (obtido em modo de transmissão)

O espectro XANES (Figura 22) obtidos em modo de fluorescência do filme de Ormosil-fosfotungstato dopado com Zn^{2+} (amostra Zn 1.0) exibe um pico bem definido e intenso por volta de 9.668 eV, seguido de um pico de baixa intensidade e bastante alargado por volta de 9.683 eV. Este padrão no espectro XANES é característico de um centro metálico Zn^{2+} coordenado a uma primeira de esfera de coordenação octaédrica, sendo especialmente observado em aqua-complexos de Zn^{2+} , tanto em solução quanto no estado sólido [59,62]. O espectro XANES do composto $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, em que o zinco está coordenado a seis moléculas de água em geometria octaédrica, é apresentado também na Figura 22 para comparação. A evidente similaridade entre os espectros do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e da amostra Zn 1.0 reforça a hipótese de formação do sal fosfotungstato de zinco, uma vez que em sais de polioxometalatos o cátion geralmente se encontra rodeado de moléculas de água à sua volta. [63-65]. Estudos estruturais de monocristais de fosfotungstato de magnésio revelaram que este sal é constituído dos heteropoliânions de Keggin e do complexo octaédrico $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ [66]. Tendo em vista que o raio iônico, o número de moléculas de água na camada de hidratação e a energia livre de Gibbs de hidratação dos íons Zn^{2+} e Mg^{2+} são quase os mesmos [67], nós acreditamos que o fosfotungstato de zinco deve apresentar estrutura similar a do fosfotungstato de magnésio. Portanto a provável composição dos aglomerados observados nas imagens de TEM é o sal $[Zn(OH_2)_6]_{x/2}H_{x-3}PW_{12}O_{40}$. É importante notar que quando o ácido fosfotungstico é substituído por ácido clorídrico na síntese dos materiais (amostra ZnHCl), o espectro XANES observado é totalmente distinto (Figura 22), apresentando picos aparentes em 9.665 eV (ombro), 9.669 eV e 9.679 eV, o que sugere que a estrutura local do Zn é realmente influenciada pela presença do fosfotungstato. Ademais, a análise dos espectros de XANES exclui a possibilidade de incorporação do Zn na rede de silicato, ambiente em que deveria apresentar coordenação tetraédrica, como observado comumente para vidros dopados com zinco ou silicatos de zinco cristalinos. [45, 60, 61]. Evidência disso é clara diferença entre os espectros XANES do padrão cristalino de ortosilicato de zinco Zn_2SiO_4 (Figura 21) e da amostra Zn 1.0 (Figura 22).

4.1.5 Difração de Raios-X (método de pó)

Para estudar a cristalinidade dos materiais preparados foram obtidos difratogramas de raios-x dos pós de Ormosil-fosfotungstato, apresentados na Figura 23. Todos os xerogéis possuem difratogramas característicos de materiais semicristalinos. Deve-se notar que não se observam os picos estreitos de difração de nenhuma das fases cristalinas do ácido fosfotungstico, o que reafirma sua alta dispersão na matriz de organosilicato. Uma vez que os sais de fosfotungstato com cátions divalentes são normalmente amorfos, não seria esperado observar picos de difração atribuídos aos aglomerados observados nas imagens de TEM [68]

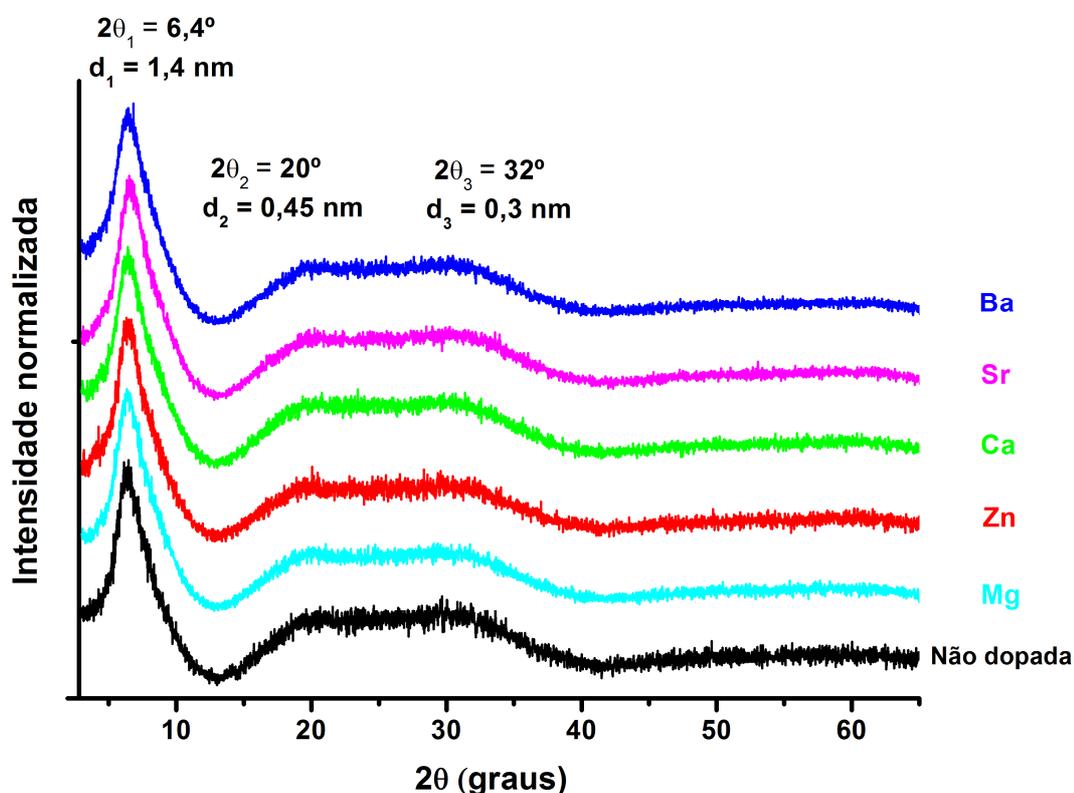


Figura 23 - Difratogramas de raios-X dos pós de xerogéis de Ormosil-fosfotungstato

Todos os difratogramas apresentam halos amorfos sobrepostos e com máximos por volta de 20° e 31,5° correlacionados a distâncias de espaçamento aproximadas de 0,45 nm e 0,3 nm, respectivamente. Provavelmente estas distâncias se referem a domínios paracristalinos de silicatos, ou seja, arranjos atômicos de ligações Si-O-Si com determinado grau de ordem a curto e médio alcance, porém com ausência de ordem a longo alcance [69, 70].

Outro pico que merece destaque aparece por volta de $6,4^\circ$ correspondendo à distância de correlação aproximada de 1,4 nm. Picos de difração na região de $2\theta < 10^\circ$ já foram observados em matrizes do tipo Ormosil, sendo atribuídos a distância entre unidades discretas de poliedros octaméricos de silsesquioxanos (Figura 23) [70,71]. Difractogramas bastante similares aos aqui apresentados foram observados por Perrin e colaboradores para amostras semi-cristalinas de octasilsesquioxanos substituídos nas extremidades com diferentes grupos alquílicos [72]. De maneira geral, Perrin observou difratogramas constituídos por um pico largo de difração em 8° e halos amorfos sobrepostos por volta de 20° e 27° . As distâncias de espaçamento de 1,3 nm (d_1), 0,5 nm (d_2) e 0,38 nm (d_3) foram atribuídas a distância entre duas unidades octaméricas, a distância da diagonal do cubo e a distância entre as faces Si_4O_4 da estrutura dos octasilsesquioxanos, respectivamente (Figura 24)

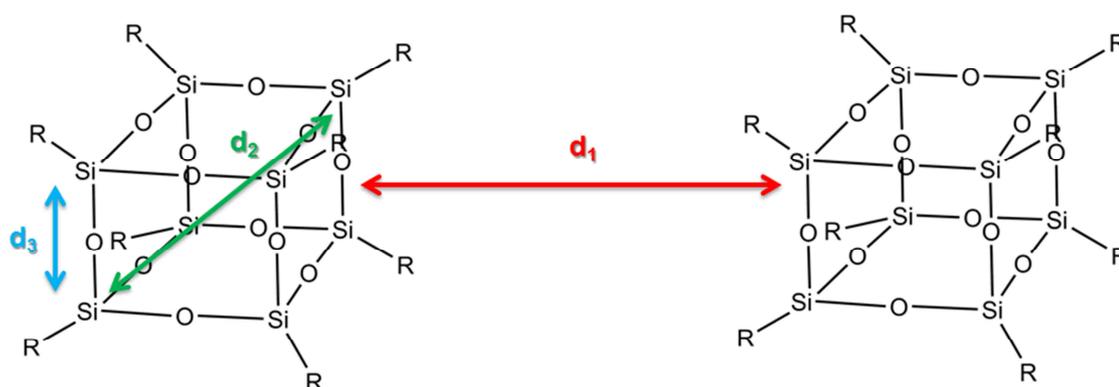


Figura 24 - Representação esquemática de octasilsesquioxanos mostrando as possíveis distâncias de correlação observadas nos difratogramas

Um estudo recente sobre xerogéis de Ormosils preparados pela hidrólise e condensação de TEOS com etiltrióxissilano (ETEOS) em meio ácido revelou que o aparecimento do pico na região $2\theta < 10^\circ$ estava diretamente relacionado com o aumento gradual da proporção ETEOS/TEOS, indicando que a formação dos domínios de octasilsesquioxanos é induzida pela presença de precursores organotrialcóxissilanos $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ [70]. Sabe-se que a condensação dos produtos de hidrólise do TEOS em meio ácido ocorre preferencialmente nas extremidades dos oligômeros, de forma que a condensação intermolecular é favorecida [3, 6]. Por outro lado, o aumento de impedimento estérico causado pela presença dos grupos

orgânicos R favorece reações intramoleculares e a formação de anéis de quatro membros e estruturas poliedrais de silsesquioxanos [70, 73]. Uma vez que os organosilanos empregados na síntese dos nossos materiais (GILYMO e BuTS) possuem grupos orgânicos mais volumosos que o grupo etil, a hipótese de formação de octasilsesquioxanos em nossos xerogéis é plausível.

Uma segunda possível explicação para o pico de difração em $6,4^\circ$ é que este pode estar relacionado à distância interlamelar de lamelas de silicato ligadas em ponte por modificadores orgânicos da matriz. A formação destas pontes poderia se dar pela abertura do anel epóxido do organosilano GLYMO via reação com outras moléculas de GLYMO, dando origem a cadeias de oligo(óxido de etileno). Essa hipótese é apoiada por estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C desenvolvidos anteriormente em nosso grupo, que apontaram a abertura de quase todos os anéis epóxidos das moléculas de GLYMO empregadas na síntese dos materiais híbridos Ormosil-fosfotungstato [40]. A Figura 25 apresenta um esquema simplificado desta possível estrutura de lamelar sílica nos materiais híbridos.

Os dados até o momento não permitem uma conclusão decisiva sobre este assunto.

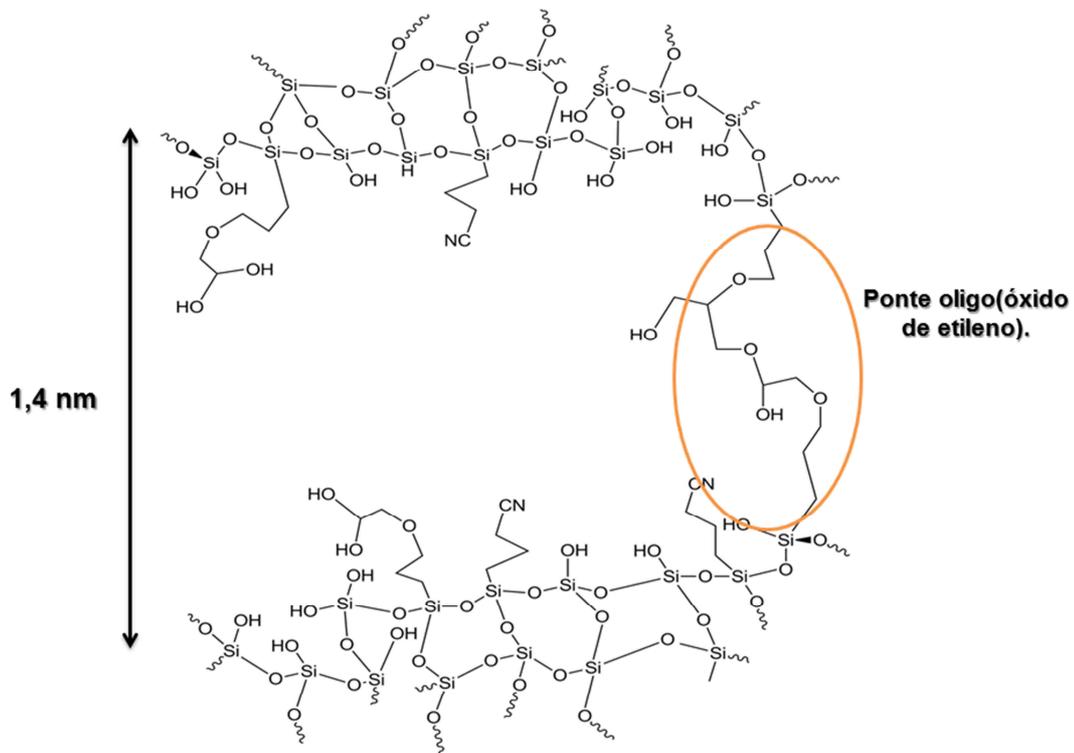


Figura 25 - Representação esquemática da possível estruturação lamelar dos materiais Ormosil-fosfotungstato por conta da formação de cadeias de oligo(óxido de etileno)

4.1.6 Fluorescência de Raios-X (XRF)

O estudo da composição elementar dos filmes híbridos preparados foi realizado empregando-se conjuntamente a técnica convencional de Fluorescência de Raios-X (XRF) e a técnica de micro-Fluorescência de Raios-X (μ -XRF) assistida por Radiação Síncroton. Esta última ainda permitiu mapear a distribuição elementar dos elementos. Os resultados são apresentados a seguir para a amostra de Ormosil-fosfotungstato dopado com Zn^{2+} .

Os mapeamentos de W e Zn para a amostra Zn 1.0 (filme sobre vidro) apresentados na Figura 26 demonstram claramente distribuições bastante homogêneas na escala microscópica. Além disso, a distribuição bidimensional de ambos os elementos se assemelha muito, mostrando que em ambas as escalas micrométrica (μ -XRF) e nanométrica (TEM) os cátions dopantes Zn^{2+} ocupam preferencialmente as vizinhanças ao redor dos ânions fosfotungstato.

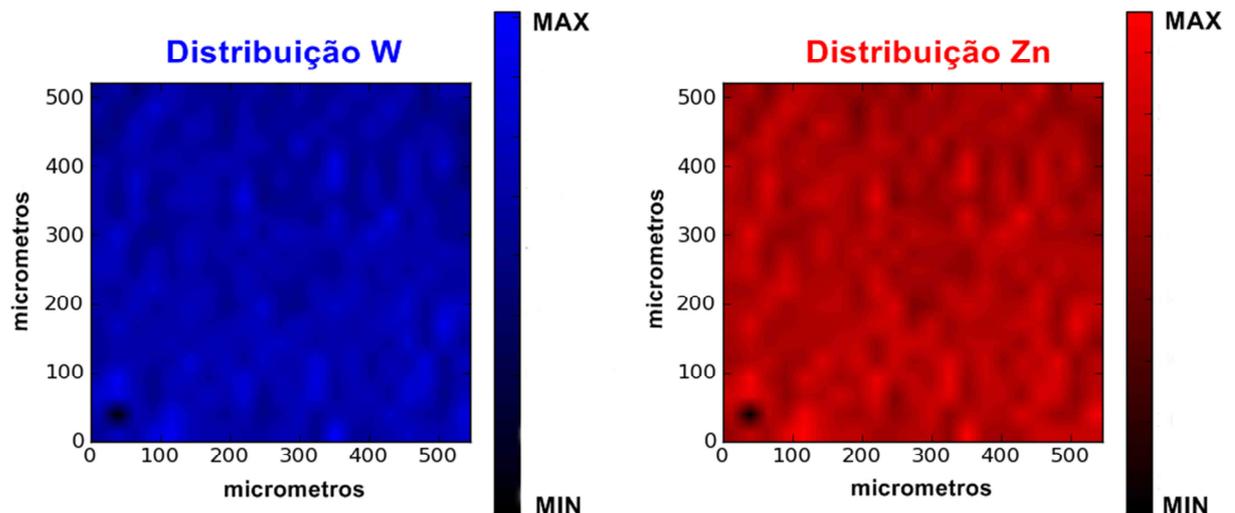


Figura 26 - Mapeamentos de W e Zn da amostra Zn 1.0 por μ -XRF baseando-se na análise de intensidade das linhas de emissão W $L\alpha_1$ e Zn $K\alpha_1$. A intensidade da cor reflete a intensidade dos raios X emitidos pelo elemento, e, portanto, sua concentração (veja escala de cor ao lado)

A análise de μ -XRF também revelou uma relação de dependência direta da quantidade de tungstênio incorporada nos filmes com a presença dos cátions dopantes. Isto é facilmente evidenciado ao observarmos o aumento linear da intensidade da linha de emissão $L\alpha_1$ do W em função do aumento da quantidade de Zn^{2+} adicionado durante a síntese (Figura 27).

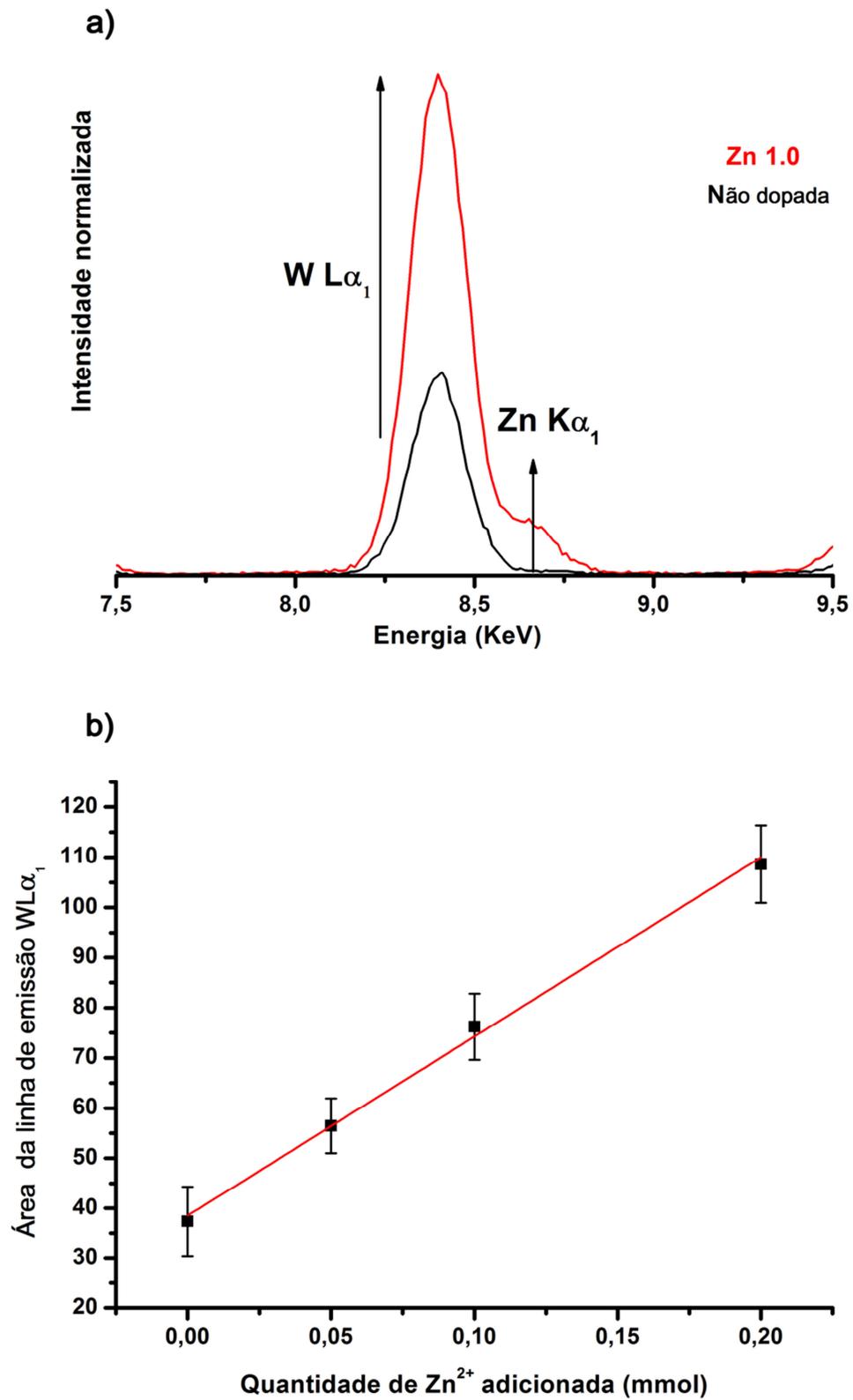


Figura 27 - a) Espectros de μ -XRF dos filmes de Ormosil-fosfotungstato não-dopado e dopado com Zn^{2+} e b) gráfico relacionando a área da linha de emissão $L\alpha_1$ do W em função da quantidade de Zn^{2+} adicionada durante a preparação da solução precursora do filme.

Para melhor compreender este comportamento, realizou-se a determinação semi-quantitativa de tungstênio em todos os filmes híbridos visando entender o efeito da adição de cada tipo de cátion. A influência da fase orgânica da matriz sobre este efeito também foi avaliada pela análise de filmes de sílica-fosfotungstato preparados da mesma maneira, mas utilizando apenas o TEOS como precursor de sílica. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da determinação semi-quantitativa de tungstênio por XRF nos filmes de Ormosil-fosfotungstato e sílica-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes. Erro calculado a para um limite de confiança de 95% *Dados de raio iônico [74] dos cátions também são mostrados para correlação com os resultados

Cátion dopante	Raio do cátion* (Å)	% W (m/m) filme Sílica-HPW	% W (m/m) filme Ormosil-HPW
Não dopada	-	0,35 ± 0,11	0,63 ± 0,08
Mg²⁺	0,72	0,25 ± 0,03	0,82 ± 0,06
Zn²⁺	0,74	0,25 ± 0,04	1,70 ± 0,04
Ca²⁺	1,12	0,23 ± 0,01	2,77 ± 0,31
Sr²⁺	1,26	0,24 ± 0,06	3,53 ± 0,16
Ba²⁺	1,42	0,24 ± 0,03	4,32 ± 0,24

Os resultados da análise de XRF evidenciam que a adição dos cátions alcalino-terrosos durante a síntese dos materiais híbridos possibilita a preparação de filmes por dip-coating com maior quantidade incorporada de fosfotungstato, assim como observado para o Zn²⁺. Outrossim, este efeito parece ser diretamente proporcional ao tamanho do cátion dopante, sendo que a adição do Ba²⁺, que possui o maior raio iônico dentre os cátions aqui estudados, permite a incorporação de quase sete vezes mais fosfotungstato no filme de Ormosil, em comparação a amostra não dopada.

Em vista dos resultados de caracterização por TEM e XANES, acreditamos que o efeito induzido pelos cátions de aumentar a quantidade de tungstênio incorporada nos filmes está relacionado à formação dos aglomerados de M²⁺-PW₁₂O₄₀. (M = Mg, Zn, Ca, Sr e Ba). Concomitantemente, estas partículas sólidas formadas na fase sol podem ser envolvidas na rede de organosesquioxano formadas na etapa de hidrólise e policondensação dos organossilanos. A superfície

revestida com organosesquioxanos destas partículas pode atuar de maneira a nuclear o crescimento de novas partículas de fosfotungstato de metais alcalino-terrosos. Por sua vez estas novas partículas propiciam a adsorção dos oligo- ou polisesquioxanos formados a partir dos silanos levando a um processo em cadeia até que a maioria do metal alcalino terroso seja consumido. Supondo que este mecanismo de interação permita que as partículas sólidas sejam aprisionadas na rede de organosilicato de maneira mais eficiente do que as moléculas isoladas de polioxometalato (altamente solúveis no meio etanólico empregado na síntese), a incorporação do fosfotungstato nos filmes seria proporcional à quantidade de partículas formadas.

A taxa de nucleação das partículas é tanto maior quanto mais insolúvel for o material formado [6], assim teoricamente a formação dos aglomerados de fosfotungstato é maximizada pela adição de cátions que interajam fortemente com os heteropoliânions, formando um sólido iônico com alta energia de rede (energia requerida para dissociar o sólido em constituintes gasosos) e baixa solubilidade. A tendência de polioxometalatos de formarem sais insolúveis com cátions maiores, como o K^+ e o Cs^+ , é bem conhecida e documentada na literatura [33,63,64]. Para compreender esta tendência devemos considerar que quanto maior o cátion, menor será a sua densidade de carga e que, portanto, menor será sua capacidade de interagir com as moléculas de um determinado solvente. Assim, cátions grandes em solução possuem esferas de solvatação menores do que cátions pequenos, assim como energias de solvatação menores (menos negativas) [67]. Estudos recentes demonstram que polioxometalatos se associam mais fortemente com os cátions maiores, justamente por conta das interações eletrostáticas serem favorecidas pela menor distância entre os poliânions e os cátions pouco solvatados e/ou pelo menor custo energético requerido para promover a dissociação parcial da camada de solvatação [75-77]. A tendência pode ser também correlacionada com a energia de formação de retículo cristalino usando a equação de Born-Landé [78].

$$E = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Equação 2}$$

E = Energia de rede de um sólido iônico

A = Constante de Madelung (relacionada com a simetria do cristal)

N = Número de Avogadro

Z⁺ = carga eletrostática do cátion

Z⁻ = carga eletrostática do ânion

e = carga elementar

ε₀ = permissividade no vácuo

r₀ = distância de equilíbrio cátion-ânion

n = Expoente de Born

Supondo que a todos os fosfotungstatos de metais divalentes possuam células unitárias de mesma simetria (uma aproximação considerável) o fator A (constante de Madelung) será constante, tendo o produto das cargas dos cátions e ânions constante, e supondo que a constante n seja igual para independente do cátion usado, a única variável da equação é r₀, ou seja a distância cátion-ânion de equilíbrio no cristal. Esta variável é dada pela soma dos raios do cátion e do ânion, e no nosso caso varia em função o raio do cátion, pois o ânion é sempre o fosfotungstato. Assim, é natural que com o aumento do raio do cátion divalente, ou seja, a diminuição do raio do cátion solvatado, a tendência à formação do par iônico e em seguida do precipitado seja maior, como observado experimentalmente.

Retomando a análise dos nossos resultados, podemos agora compreender a relação entre o tamanho do cátion dopante e o aumento da incorporação de fosfotungstato em nossos materiais. Acreditamos que quanto maior o raio cátion adicionado, maior a taxa de formação dos aglomerados de M²⁺-PW₁₂O₄₀, que ao serem aprisionados na matriz híbrida favorecem a concentração do fosfotungstato durante a deposição dos filmes. Os gráficos da Figura 28 demonstram comportamentos lineares do aumento da concentração de tungstênio em função do raio iônico (relação diretamente proporcional) e da espessura da camada de hidratação dos cátions divalentes (relação inversamente proporcional). Observa-se que apenas o filme dopado com Zn²⁺ apresenta comportamento anômalo, uma vez que sua concentração de tungstênio é duas vezes maior do que a dos materiais

dopados com Mg^{2+} , que possui tamanho similar ao do Zn^{2+} . É interessante citar que um estudo reportou que o Zn^{2+} possui alta afinidade de adsorção em trocadores iônicos baseados em sais insolúveis de heteropoliânions, o que sugere que a interação eletrostática $Zn^{2+} - PW_{12}O_{40}$ é de fato considerável, mesmo que o cátion seja altamente solvatado [79].

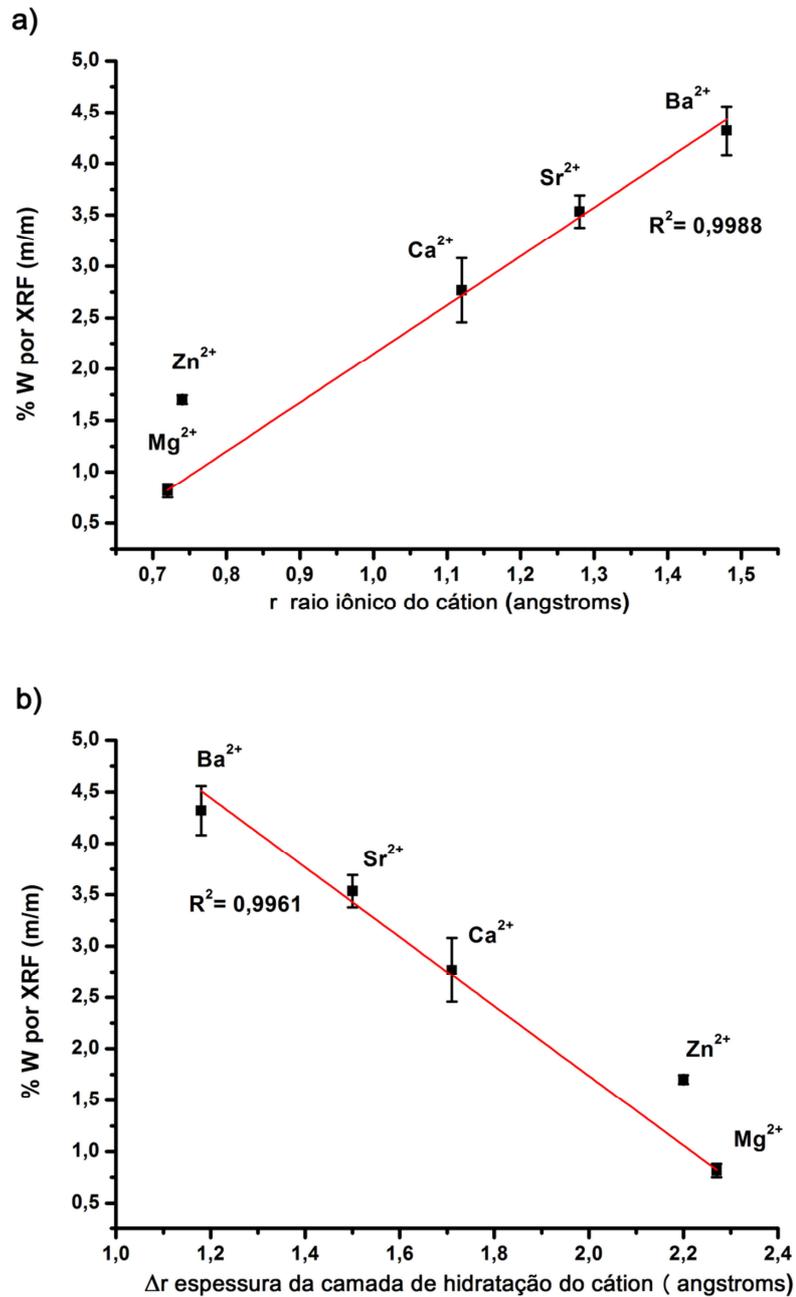


Figura 28 - Gráficos da concentração de tungstênio determinada por XRF em função do raio iônico (a) e em função da espessura da camada de hidratação dos cátions dopantes (dados das referências 67 e 74)

A segunda observação importante acerca dos resultados de XRF é que o efeito induzido pela dopagem com os cátions divalentes apenas é observado nos filmes híbridos, uma vez que a concentração de tungstênio nos filmes puramente inorgânicos sílica-fosfotungstato é aproximadamente a mesma independente da concentração ou tipo de cátion divalente dopante. Isto sugere que os organosilanos desempenham um papel fundamental no processo de formação dos filmes aqui estudados e especialmente no caso das amostras dopadas. Este papel desempenhado pelos organosilanos empregados na síntese dos materiais ainda não está claro. Entretanto, uma possível explicação é a de que os organosilanos atuem como surfactantes envolvendo as partículas de M^{2+} -fosfotungstato formadas, tornando as superfícies destas mais hidrofóbicas. Essa modificação superficial poderia levar a segregação das partículas para a interface líquido-ar (flotação), o que faria com que a interação desfavorável com o solvente polar (etanol) fosse minimizada [80]. Observa-se que organosilanos estão entre os surfactantes utilizados para promover a flotação de minerais em processos industriais de separação, processos estes que são baseados basicamente no mesmo fenômeno de segregação descrito acima [81]. Uma vez na superfície, as partículas de fosfotungstato seriam preferencialmente incorporadas nos filmes depositados por dip-coating, o que explicaria a necessidade da presença dos organosilanos para que seja observado o efeito de concentração induzido pela dopagem.

4.2 Propriedades Fotocrômicas dos materiais híbridos Ormosil-Fosfotungstato dopados com cátions divalentes

4.2.1 Comportamento Fotocrômico

Os filmes de Ormosil-fosfotungstato apresentam resposta fotocrômica, como esperado. Ao serem expostas a radiação UV, as amostras adquirem uma coloração azul devido a foto-redução do polioxometalato, promovida pela foto-excitação de sua banda de transição eletrônica de transferência de carga do tipo LMCT $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ centrada em 266 nm (região do UV-B). As espécies reduzidas são re-oxidadas pelo oxigênio no ar, fazendo com que os filmes voltem à cor original após determinado de tempo de descoloração (*bleaching time*) [31,38]. A Figura 29 apresenta os espectros eletrônicos de um filme híbrido (amostra não dopada) de Ormosil-fosfotungstato sobre quartzo antes e após a exposição por 10 minutos a radiação UV. Observa-se uma queda de absorbância da banda na região do UV, concomitante ao aparecimento de uma banda larga e assimétrica que se estende por toda a região do visível até o início da região do infravermelho próximo.

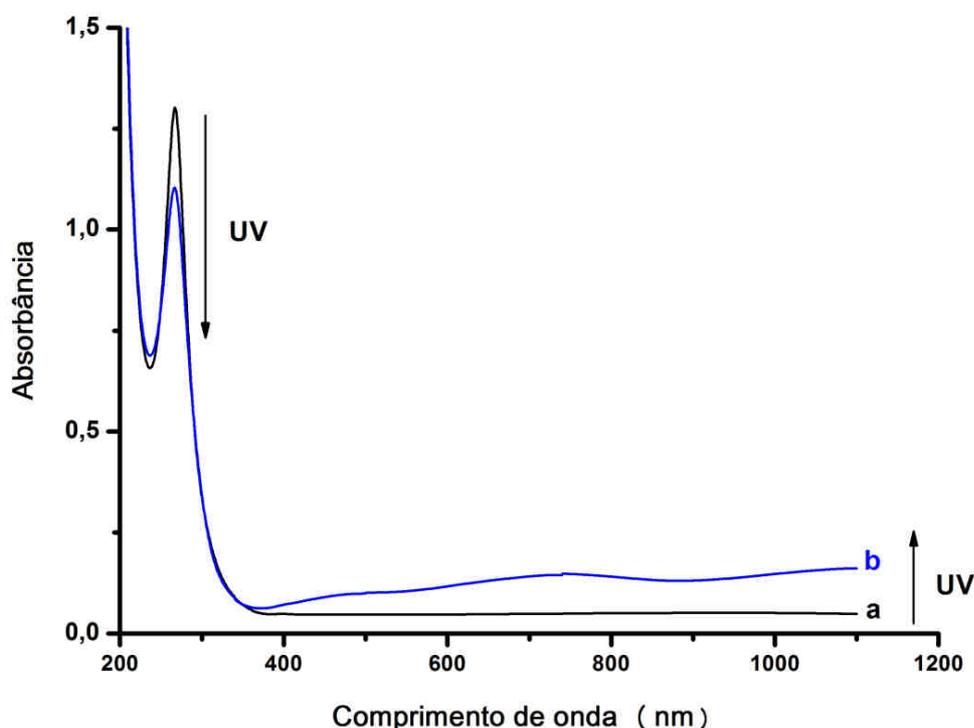


Figura 29 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis de um filme de Ormosil-fosfotungstato (amostra não dopada) sobre quartzo antes (a) e após (b) a exposição por 10 minutos a radiação UV

Essa banda de absorção na região do visível pode ser melhor visualizada nos espectros apresentados na Figura 30, abaixo. O espectro é na verdade, constituído por três bandas distintas, sendo estas bandas características do fosfotungstato reduzido (*heteropoly blue*). A banda por volta de 500 nm é proveniente de transições d-d da configuração d^1 dos íons W^{5+} , enquanto que a banda central por volta de 700 nm e a banda no infravermelho próximo (~ 1100 nm) estão associadas a transições eletrônicas de transferência de carga intervalência metal-metal $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ (Intervalence Charge Transfer, IVCT) [31,38]. Observa-se que com o aumento do tempo de exposição dos filmes a radiação UV, a banda central, que é a principal responsável pela coloração azul, desloca-se de 750 nm para 710 nm. Esse deslocamento hipsocrômico (indicado com uma seta diagonal na Figura 30) está relacionado à formação sucessiva de produtos da redução do $PW_{12}O_{40}^{-3}$ de um elétron ($PW_{12}O_{40}^{-4}$, absorção em 750 nm) e de dois elétrons ($PW_{12}O_{40}^{-5}$, absorção em 650 nm) [31]. De fato, um estudo recente de nosso grupo evidenciou por ajuste de curva a formação de ambas as espécies mono e bi-reduzidas em materiais fotocromicos Ormosil-fosfotungstato similares aos estudos neste trabalho [41].

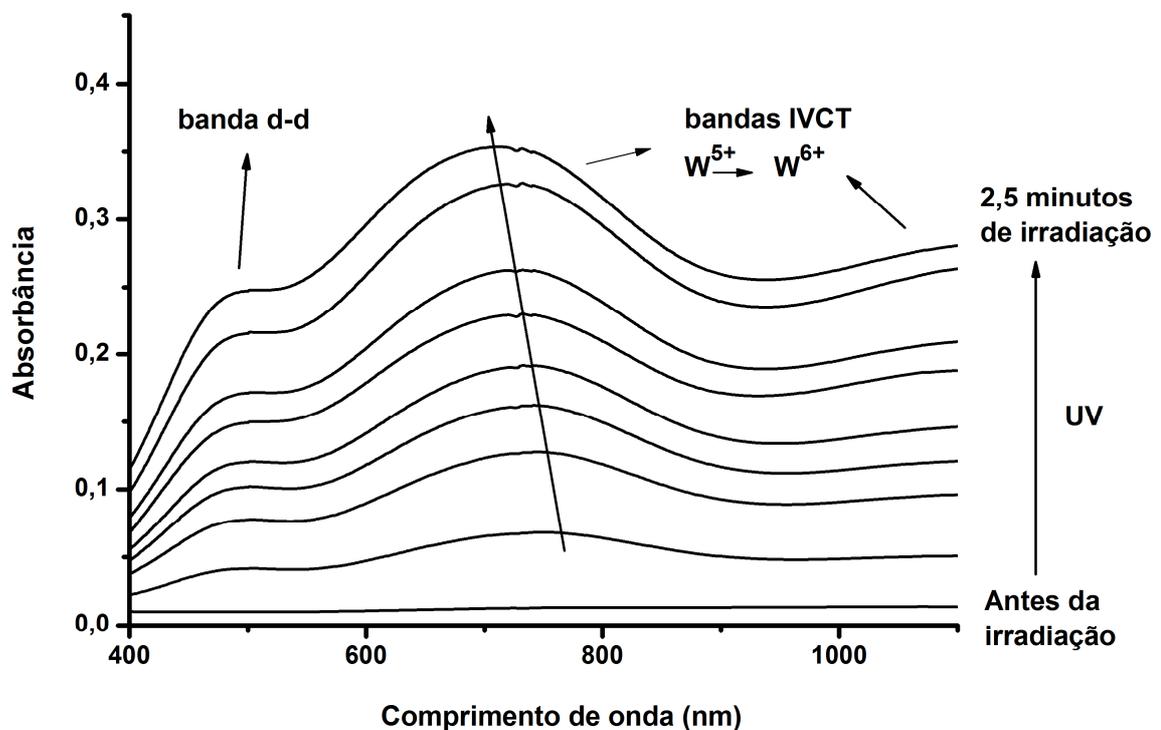


Figura 30 - Espectros eletrônicos de absorção na região do visível de um filme de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro (amostra dopada com Zn^{2+}) após tempo crescente de exposição a radiação

Espectros de FTIR de filmes sobre janelas de Ge foram obtidos após diferentes tempos de exposição à radiação UV, com o intuito de verificar se o processo fotocromico acarreta alguma alteração na estrutura química do material.

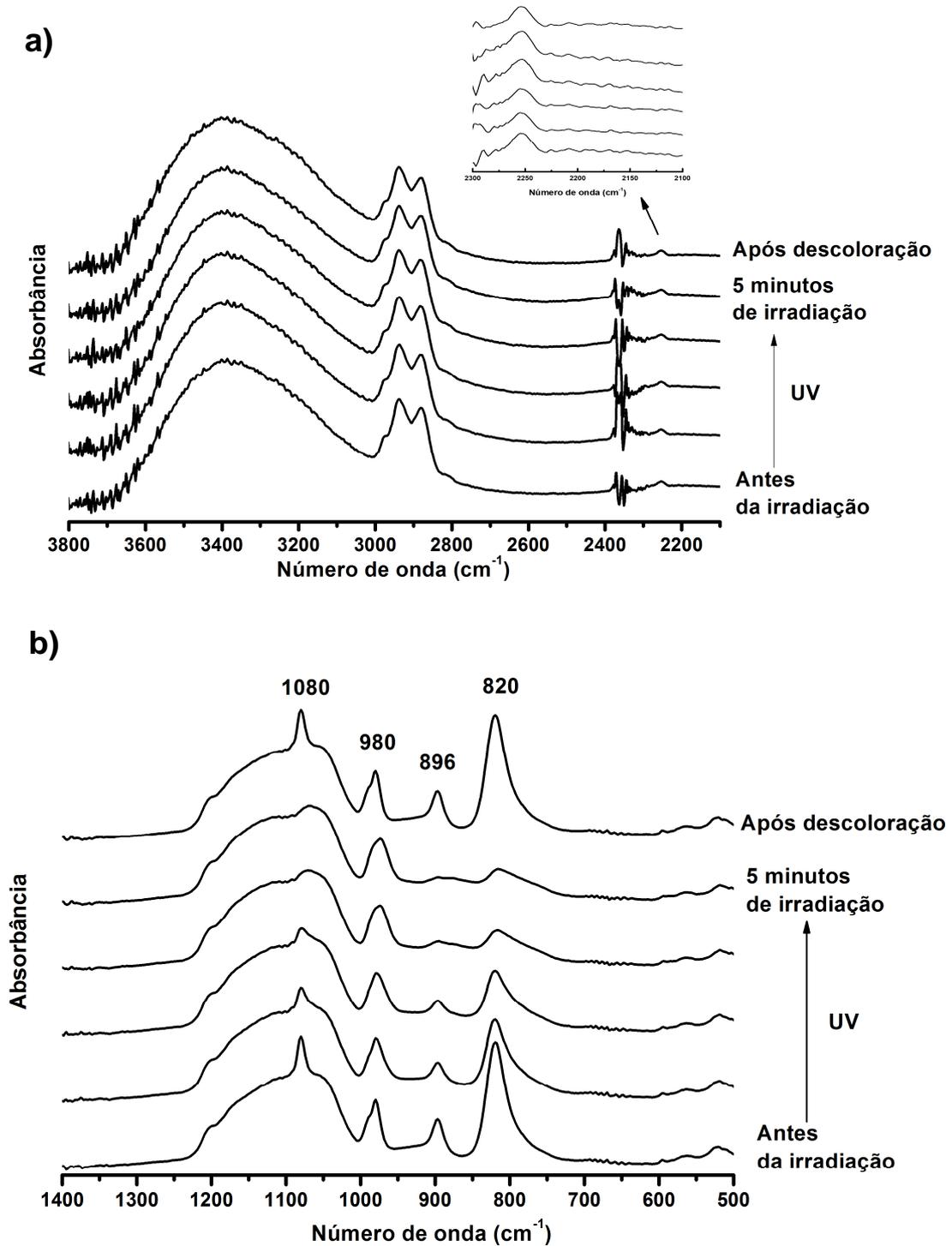


Figura 31 - Espectros de FTIR de filme de Ormosil-Fosfotungstato (amostra dopada com Zn^{2+}) sobre Ge antes e após tempo crescente de exposição à radiação UV, bem como após total descoloração do filme. a) Faixa do espectro onde se podem observar as bandas características do fosfotungstato

Observa-se que a exposição à radiação UV não resulta em qualquer modificação significativa dos modos vibracionais associados aos grupos hidroxila, metileno e nitrila (Figura 31.a). Isto indica que a parte orgânica da matriz de Ormosil possui boa foto-estabilidade e, portanto, é adequada para a aplicação em materiais fotocromicos. Além disso, este resultado sugere que o processo fotocromico em nossos materiais não está relacionado à oxidação dos grupos orgânicos, diferente do que é observado para nanocompósitos fotocromicos de poliacrilamida-fosfotungstato [25] e álcool polivinílico-fosfotungstato [82], nos quais o processo fotocromico é associado à oxidação da matriz pelos buracos h^+ gerados pela foto-excitação do polioxometalato. Por outro lado, profundas mudanças são observadas nas quatro bandas atribuídas aos modos vibracionais do fosfotungstato (Figura 31.b). Estas alterações são características da formação de produtos de redução de dois elétrons dos heteropoliânions de Keggin [83-87], o que confirma a formação do $PW_{12}O_{40}^{-5}$ em nossos materiais após a exposição à radiação UV, como já havia sido indicado pelo deslocamento hipsocromico da banda IVCT no espectro eletrônico. A redução do heteropoliânion resulta no deslocamento significativo da banda em 980 cm^{-1} (predominantemente atribuída ao modo $\nu_{as} W-O_t$) para 973 cm^{-1} , reflexo do enfraquecimento das ligações $W-O_t$ causado pela população do LUMO do fosfotungstato, que possui caráter anti-ligante em relação a ligação $W-O_t$ [36]. Observa-se também o alargamento e a queda da intensidade das demais bandas. A causa desta alteração não é clara e é motivo de discussão na literatura [83-87], no entanto é provável que esteja relacionada à queda da variação do momento de dipolo das ligações $W-O-W$ em função do processo de redução [87]. Por fim, deve-se citar que o espectro de FTIR após a descoloração do filme é idêntico ao espectro obtido antes da irradiação, mostrando que o processo de foto-redução é de fato totalmente reversível.

Sendo assim, é possível que o processo fotocromico nos nossos filmes híbridos esteja relacionado à formação de um complexo de transferência de carga entre o polioxometalato reduzido e espécies doadoras de elétrons/prótons da matriz híbrida, de maneira similar ao mecanismo proposto por Yamase em seu estudo sobre o fotocromismo de compostos de POMs e alquilamônio [38]. Com a foto-excitação da transição metal-ligante $O \rightarrow W$, doadores de elétrons na estrutura do Ormosil, como os grupos nitrila ou hidroxila, interagem estabilizando o buraco

gerado no LUMO, enquanto prótons, provenientes de moléculas de água, interagem com os elétrons excitados para o HOMO. Este tipo de intermediário já foi proposto em outros estudos sobre materiais fotocrômicos baseados em polioxometalatos [88-90].

4.2.2 Efeito da dopagem com cátions divalentes sobre a resposta fotocrômica

A resposta fotocrômica dos filmes híbridos dopados com cátions divalentes foi avaliada pelo monitoramento da variação de absorbância no visível. A Figura 32 apresenta a comparação dos espectros eletrônicos das amostras após 5 minutos de irradiação, enquanto o gráfico da Figura 33 apresenta a variação de absorbância em comprimento de onda fixo (700 nm) em função do tempo de irradiação. A comparação quantitativa destes dados é apresentada na Tabela 2

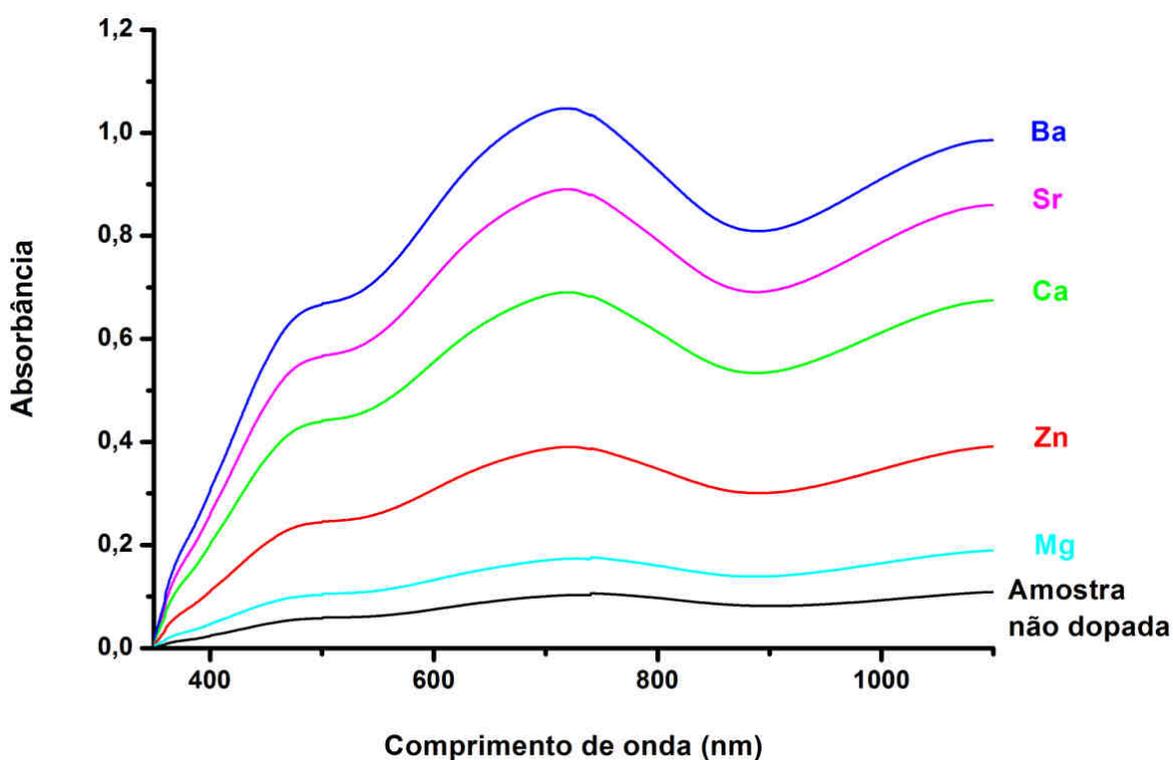


Figura 32 - Espectros eletrônicos de absorção na região do visível dos filmes de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro após 5 minutos de exposição a radiação UV

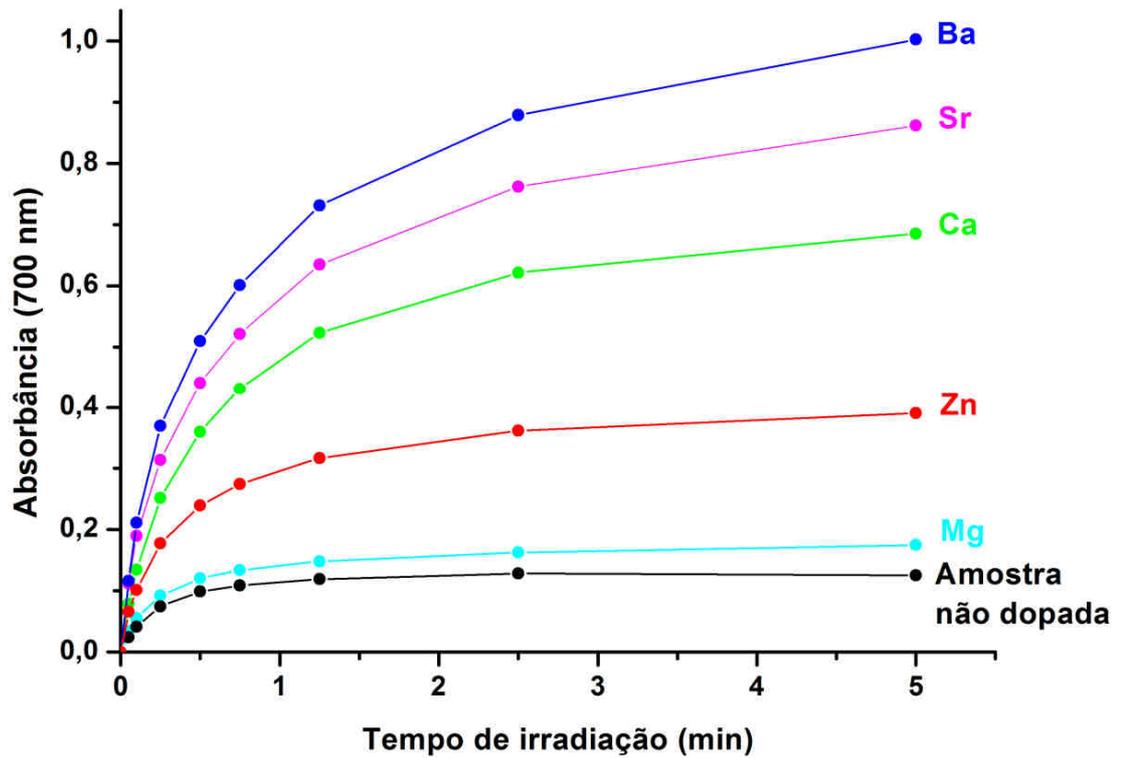


Figura 33 - Monitoramento da variação de absorbância (em 700 nm) dos filmes de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro em função do tempo de exposição a radiação UV.

Tabela 4 - Resultados de variação de absorbância (em 700 nm) dos filmes de Ormosil-Fosfotungstato após 5 minutos de exposição à radiação UV, percentagem de aumento de absorbância em relação a amostra não dopada e resultados dos valores de absorbância divididos pela respectivas concentrações de tungstênio determinadas por XRF

Amostra	Absorbância Máxima em 700 nm	% Aumento em Absorbância	Abs / %W
Não dopada	0,127 ± 0,012	-	0,202 ± 0,010
Mg 1.0	0,172 ± 0,006	35 %	0,211 ± 0,010
Zn 1.0	0,393 ± 0,013	209 %	0,231 ± 0,003
Ca 1.0	0,692 ± 0,037	445 %	0,250 ± 0,015
Sr 1.0	0,860 ± 0,010	577 %	0,243 ± 0,008
Ba 1.0	0,997 ± 0,015	685 %	0,236 ± 0,011

Os dados apresentados demonstram claramente que a dopagem dos materiais com os cátions divalentes propicia um aumento expressivo da resposta fotocromica dos filmes híbridos de Ormosil-fosfotungstato, sendo que o filme dopado com Ba^{2+} apresenta a maior variação de absorbância dentre as amostras estudadas. Uma vez que a resposta fotocromica é diretamente proporcional à concentração da espécie fotoativa nos filmes, fica claro que o aumento dessa propriedade nos filmes dopados está relacionado ao efeito induzido pelos cátions de maior incorporação do fosfotungstato nos filmes, como foi demonstrado pelo resultados de XRF. Ao construirmos um gráfico da variação de absorbância em função da concentração de tungstênio dos filmes (Figura 34, abaixo), observamos um correlação quase que linear. Além disso, ao normalizarmos os valores de variação de absorbância pela concentração de tungstênio respectiva de cada filme (Tabela 4) obtemos valores muito próximos para todas as amostras, o que sugere que de fato o aumento da resposta fotocromica deve-se unicamente a maior incorporação de fosfotungstato nos filmes dopados.

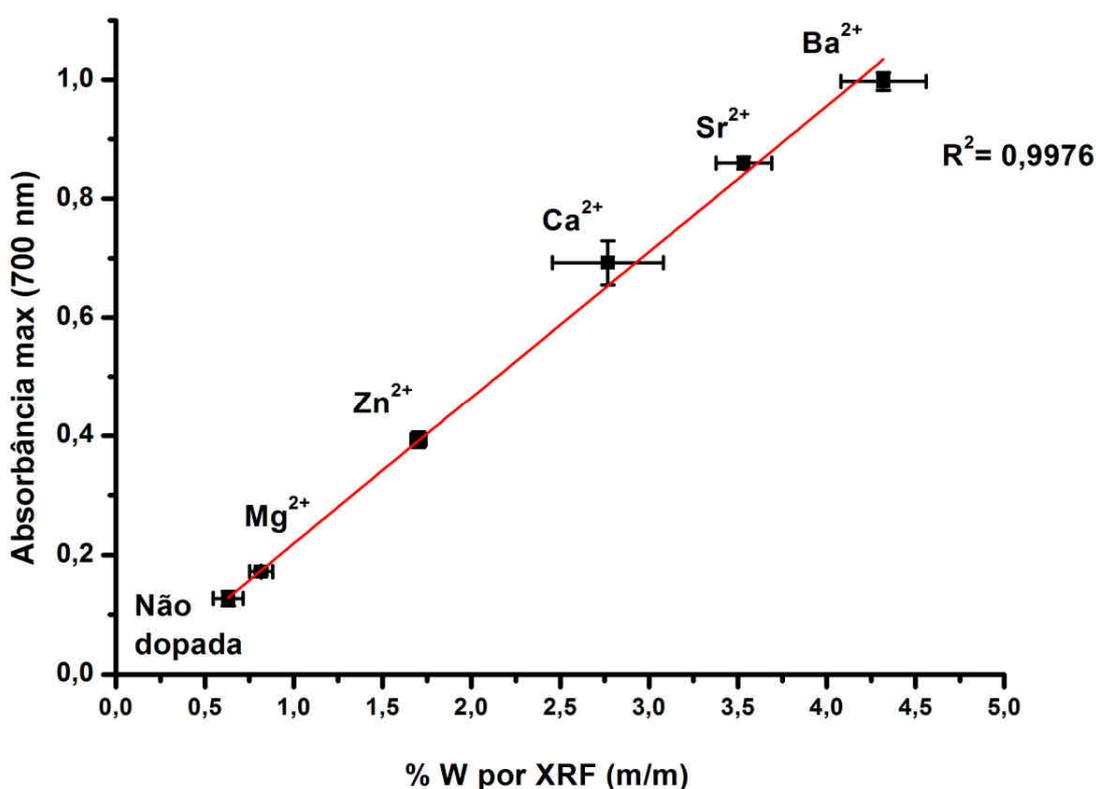


Figura 34 - Gráfico da variação de absorbância dos filmes após 5 minutos de irradiação UV em função da concentração de W determinada por XRF

Conclui-se que a adição dos cátions, sobretudo daqueles com maior raio iônico, durante a síntese sol-gel do nanocompósito Ormosil-fosfotungstato é uma estratégia simples e bastante reproduzível para a preparação de filmes com propriedades fotocromáticas aprimoradas. A elevada resposta fotocromática dos filmes dopados os torna bons candidatos a serem aplicados como dosímetros colorimétricos da radiação UV solar ou da radiação UV artificial empregada em processos laboratoriais ou industriais, como cura de resinas e fotolitografia. Como demonstração deste potencial, a Figura 35 apresenta uma fotografia dos filmes híbridos após a exposição por 10 minutos ao sol, na qual fica evidente a maior foto-sensibilidade dos filmes dopados.

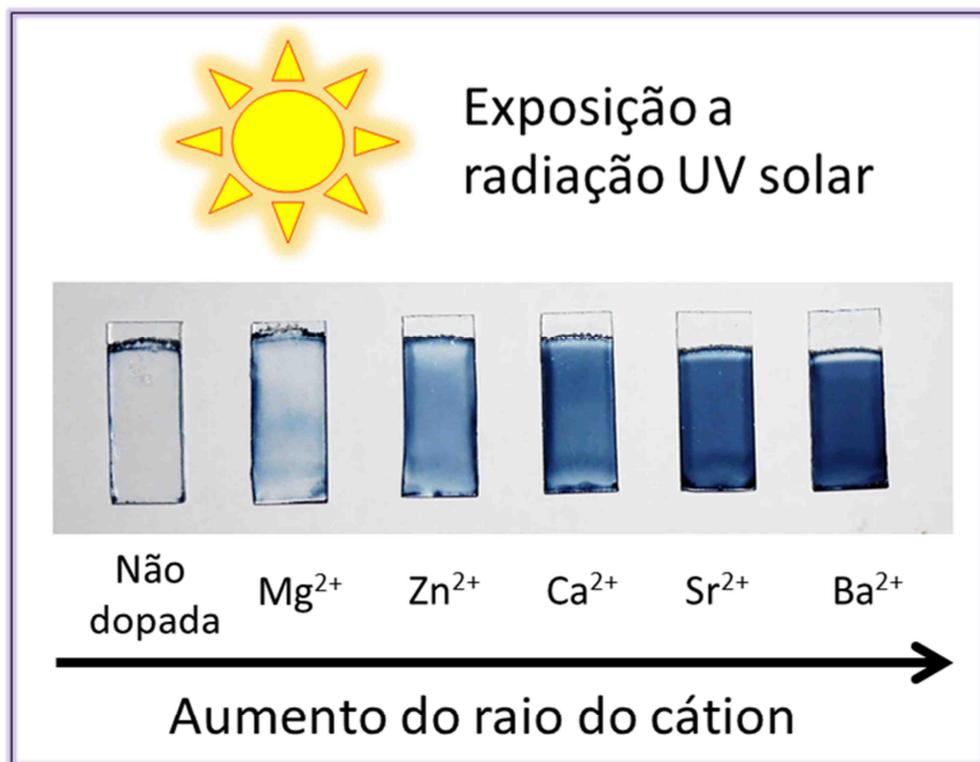


Figura 35 - Fotografia dos filmes de Ormosil-fosfotungstato sobre vidro após a exposição por 10 minutos ao sol.

5 CONCLUSÕES

Os filmes fotocromicos baseados em Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} foram preparados pela rota sol-gel e suas características estruturais foram estudadas empregando diferentes técnicas de espectroscopia e microscopia (FTIR, Raman, TEM, DRX, XANES e XRF). O estudo detalhado de caracterização indica que os materiais preparados são constituídos de redes híbridas de organosilicato nas quais estão imobilizadas partículas de $M_{x/2}H_{3-x}[PW_{12}O_{40}]$ ($M= Zn^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), partículas estas formadas devido à adição dos cátions dopantes. Com o aumento do raio iônico do cátion dopante (diminuição da camada de solvatação), é possível favorecer a formação dos aglomerados, sendo que a captura destes pela rede de organosilicato durante a deposição dos filmes possibilita a preparação de filmes com maior quantidade incorporada do polioxometalato. Essa estratégia de preparação resulta em filmes com aumento expressivo de resposta fotocromica (até 685% em comparação a amostra não dopada), o que torna estes materiais possíveis candidatos para a confecção de dosímetros pessoais de radiação UV de baixo custo. Além disso, o método de preparação descrito pode potencialmente ser empregado na preparação de nanocompósitos de polioxometalatos visando aplicações em outras áreas como fotocatalise, catalise heterogênea, sensores de gases, células fotovoltaicas, entre outros.

6 REFERÊNCIAS

- 1- RAMAHAM, M.N. Sol-gel processing. In: **Ceramic Processing and Sintering**. 2ª edição. Boca Raton, E.U.A: Taylor & Francis., 2003. cap. 5, p. 316-318.
- 2- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n. 2, p.171,1995.
- 3- BRINKER, C. J.; SCHERER G. W. **Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston ; London: Academic Press. 1990. 908 p.
- 4- NIEDERBERGER, M.; PINNA, N.; Aqueous and Non-Aqueous Sol-Gel Chemistry In: **Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents** London: Springer-Verlag, 2009, cap. 2, p. 7-18.
- 5- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process . **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990
- 6- WRIGHT, J. D. e N. A. J. M. SOMMERDIJK. **Sol-gel materials : chemistry and applications**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers. 2001, 125 p.
- 7- LIVAGE, J.;SANCHEZ, C.; BABONNEAU, F. ; Molecular Precursor Route to Inorganic Solids. In **Chemistry of Advanced Materials**, New York: Wiley-VCH Inc, 1998, cap. 9, p. 389-445
- 8- 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
- 9- 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 1926-1933, 2009
- 10-SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P,; POPALL, M,; NICOLE, I. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v 40, n. 3, p 696-753, 2011
- 11-AVNIR, D. Organic Chemistry Ceramic Matrices: Doped Sol-Gel Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, n. 8, p 328-334, 1995
- 12-PAGLIARO, M. **Silica-based Materials for Advanced Applications**. Cambridge: RSC Publishing. 2009, 192 p.

- 13-MACKENZIE, J.; BESCHER, E. Structures, Properties and Potential Applications of Ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, n. 1-3, p. 371–377, 1998.
- 14-BOUAS-LAURENT, H.; DÜRR, H. Organic Photochromism. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 639-665, 2001
- 15-PRADO, R.; ZAYAT, M.; LEVY, D. Photochromic organic-inorganic hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v 40, n. 3, p 672-687, 2011
- 16-IRIE, M. Diarylethenes for Memories and Switches **Chemical Reviews**, v. 100, n. 5, p. 1685-1716, 2000
- 17-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.
- 18-PIERONI, O.; FISSI, A.; POPOVA, G.; Photochromic Polypeptides. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 1, p. 81-123, 1998.
- 19-PRYPSZTEJN, H. E. ; NEGRI, M. An Experiment on Photochromism and Kinetic for the Undergraduate Laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n.5, p 645-648, 2001
- 20-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
- 21- COLTON, R. J.; GUZMAN, A. M.; RABALAIS, J. W. Photochromism and Electrochromism in Amorphous Transition Metal Oxide Films. **Accounts of Chemical Research**, v. 11, n.2, p 328-334, 1978
- 22-He, T.; Yao, J.; Photochromism of molybdenum oxide **Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 125-145, 200
- 23-He, T.; Yao, J.; Photochromic materials based on tungsten oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 43, p. 4547-4557, 2007
- 24-CHEN, Z.; YANG, Y.; QIU, J.; YAO, J. ; Fabrication of Photochromic WO₃/4,4'-BAMBp Superlattice Films. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 722-725, 2000

- 25-FENG, W.; DING, Y.; LIU, Y.; Lu, R. The photochromic process of polyoxometalate-based nanocomposite thin film by in situ AFM and spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics** v. 98, n. 2-3, p. 347-352, 2006
- 26-PRADO, R.; ZAYAT, M.; LEVY, D. The role of organic groups in ormosil matrices in the photochromism of naphthopyrans in sol-gel thin films **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2899-2903, 2003
- 27-CHENG, T.; LIN, T.; BRADY, R.; WANG, X. Photochromic Fabrics with Improved Durability and Photochromic Performance. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 5, 521-526, 2008
- 28-HUANG, Y.; PAN, Q. Y.; DONG, X. W.; CHENG, Z. X.; Synthesis and photochromism of a novel organic-inorganic hybrid film embedded with polyoxometalates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2-3, 431-436, 2006
- 29-KATSOULIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates, **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 359-387, 1998.
- 30-GOUZERH, P.; CHE, M.; From Scheele and Berzelius to Müller: polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches; **L'Actualité Chimique**, v. 9, n. 298, p. 1-14, 2006
- 31-PAPACONSTANTINO, E. Photochemistry of Polyoxometallates of Molybdenum and Tungsten and-or Vanadium, **Chemical Society Reviews**, v.18, n. 0 p.1-31. 1989.
- 32-KEGGIN, J. F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid., **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 144, n. 851, p.75-100. 1934.
- 33-POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Berlin: Springer-Verlag, 1983, 180 p.
- 34- JEANNIN, Y. The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure, **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 51-76, 1998.
- 35- GUO, Y. R., Q. J. PAN, et al. Ab initio studies on Keggin structure polyoxometalate α -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. **Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese**, v.24, n.10, p.1862-1864, 2003.

- 36- POBLET, J. M.; LÓPEZ, X.; BO, C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of Polyoxometalates. **Chemical Society Reviews** v. 32, n. 5, p.297-308, 2003.
- 37-POPE, M.T.; MULLER, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines **Angewandte Chemie International Edition in English** v. 30, n. 1, p. 34-48, 1991.
- 38-YAMASE, T. Photo- and-electrochromism of polyoxometalates and related materials, *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p.307-326, 1998.
- 39-RODRIGUES FILHO, U. P., **Filmes Híbridos e Metal-orgânicos**. Tese (Livre docência), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 40-CARVALHO, F. L. S., **Efeito da Matriz no Comportamento Fotocrômico de Ormosils de Fosfotungstato**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 41-DE OLIVEIRA, M., A. L. DE SOUZA, et al. Local Structure and Photochromic Response in Ormosils Containing Dodecatungstophosphoric Acid. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 4 p.953-963. 2011
- 42-FERREIRA NETO, E. P. et al. Surface structure and reactivity study of phosphotungstic acid-nitrogenated ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 66, n. 3, p. 363–371, 2013.
- 43-ZHANG, T. R. et al. Preparation of photochromic sol–gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 380–384, 2003.
- 44-FERREIRA NETO, E. P. **Preparação, Caracterização e Comportamento Fotocrômico de filmes híbridos de Ormosil-Fosfotungstato dopados com nanopartículas de ZnO** Monografia (Bacharelado em Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 45-OLIVEIRA, H. F. N. DE; TRINCA, R. B.; GUSHIKEM, Y. Síntese e estudo de ortossilicatos de zinco luminescentes com aplicação da técnica sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1346–1349, 2009.

- 46-KALINKO, A.; KUZMIN, A. Raman and photoluminescence spectroscopy of zinc tungstate powders. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 10, p. 1144–1147, 2009.
- 47-CONTANT, R. Relations entre les tungstophosphates apparentés à l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Synthèse et propriétés d'un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire. **Canadian journal of chemistry**, v. 65, n. 3, p. 574–582, 1987.
- 48-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. 450–457, 2001.
- 49-FABRIS, G. F. L., **Estudo da estrutura local da família RMn_2O_5 (R=Bi,Tb,Gd,Pr)**. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- 50-PÉREZ, C. A. et al. Synchrotron radiation X-Ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. **X-Ray Spectrometry**, v. 28, n. 5, p. 320–326, 1999.
- 51-SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a ed , New York: John Wiley and Sons, 2005. 512 p.
- 52-SOCRATES, G.; **Infrared characteristic group frequencies: tables and charts**. 3^a ed., New York: John Wiley and Sons, 2011. 512 p.
- 53-BRIDGEMAN, A. J. Density functional study of the vibrational frequencies of alpha Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, v. 287, n. 1, p. 55-69, 2003.
- 54-SMITH, B. J.; PATRICK V. A. Quantitative determination of aqueous dodecatungstophosphoric acid speciation by NMR spectroscopy, **Australian Journal of Chemistry**, v.57 , n. 3 , p. 261-268, 2004.
- 55-LICA, G.; BROWNE, K.; TONG, Y. Interactions between Keggin-Type Lacunary Polyoxometalates and Ag Nanoparticles: A Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopic Investigation. **Journal of Cluster Science**, v. 17, n. 2, p. 349–359, 2006.

- 56-OKUHARA, T. et al. Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis†. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 8, p. 2230–2238, 2000.
- 57-CHIKIN, A. et al. Mobility of protons in 12-phosphotungstic acid and its acid and neutral salts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 8, p. 2767–2775, 2012.
- 58-GOLDSTEIN, J. I. et AL **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists**. 2^a ed. New York: Plenum Press, 1994. 820 p.
- 59-WAYCHUNAS, G. A. et al. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite: II. XANES analysis and simulation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 5, p. 1031–1043, 2003.
- 60-MCKEOWN, D. A. et al. Local environment of Zn in zirconium borosilicate glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, n. 1-3, p. 155–162, 2000.
- 61-MOSS, R. M. et al. The effect of zinc and titanium on the structure of calcium–sodium phosphate based glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 25-27, p. 1319–1324, 2010.
- 62-MIYANAGA, T. et al. XANES of Aqua Complexes of 3d Transition Metal in Solid Solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 61, n. 9, p. 3199–3203, 1988.
- 63-HABER, J.; MATACHOWSKI, L.; MUCHA, D. New Evidence on the Structure of Potassium Salts of 12-Tungstophosphoric Acid, $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 19, p. 6695–6703, 2005.
- 64-DEC, S. F. et al. NMR Study of Proton Sites in Group I Salts of 12-Tungstophosphoric Acid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 21, p. 7720–7726, 2007.
- 65-DEC, S.; HERRING, A. Structure and dynamics of disodium hydrogen 12-tungstophosphoric acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 80401, n. 33, p. 12339–12351, 2004.
- 66-MIOÈ, U. Structure and proton conductivity in a magnesium salt of 12-tungstophosphoric acid. **Solid State Ionics**, v. 162-163, n. 9, p. 217–223, 2003.

- 67-MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995–2999, 1991.
- 68-MCGARVEY, G. B.; MOFFAT, J. B. The interaction of alkaline earth cations with metal-oxygen cluster compounds and the implications for their use as heterogeneous catalysts. **Catalysis Letters**, v. 16, n. 1-2, p. 173–180, 1992.
- 69-KAMIYA, K.; DOHKAI, T.; WADA, M. X-ray diffraction of silica gels made by sol–gel method under different conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 240, n. 1-3, p. 202–211, 1998.
- 70-RIOS, X. et al. Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesised in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 166–174, 2013.
- 71-ŠURCA VUK, A. et al. Structural studies of sol–gel urea/polydimethylsiloxane barrier coatings and improvement of their corrosion inhibition by addition of various alkoxy silanes. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 123–132, 2008.
- 72-XAVIER PERRIN, F.; VIET NGUYEN, T. B.; MARGAILLAN, A. Linear and branched alkyl substituted octakis(dimethylsiloxy) octasilsesquioxanes: WAXS and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 7, p. 1370–1382, 2011.
- 73-LOY, D. A. et al. Substituent Effects on the Sol–Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 12, p. 3624–3632, 2000.
- 74-WULFSBERG, G. **Principles of Descriptive Inorganic Chemistry**. Sausalito: University Science Books, 1991. 461 p.
- 75-GRIGORIEV, V. A et al. Role of alkali metal cation size in the energy and rate of electron transfer to solvent-separated 1:1 [(M⁺)(acceptor)] (M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺) ion pairs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 22, p. 5292–307, 2001.
- 76-WANG, Y. et al. Role of the alkali-metal cation size in the self-assembly of polyoxometalate-monolayer shells on gold nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 14, p. 7436–7438, 2012.

- 77-YIN, P.; LI, D.; LIU, T. Solution behaviors and self-assembly of polyoxometalates as models of macroions and amphiphilic polyoxometalate-organic hybrids as novel surfactants. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7368–7383, 2012.
- 78-HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity**. 4^a ed. New York: Haper Collins College Publishers, 1993. 964 p.
- 79-NEUDACHINA, L.; BARKOVSKII, V. Sorption mechanism of metal ions on the salts of heteropoly acids. **Russian Chemical Reviews**, v. 50, n. 9, p. 793–804, 1981.
- 80-ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5^a ed. New York: John Wiley and Sons, 1990. 777 p.
- 81-RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation Volume 2: Reagents and Mechanisms**. 2^a ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 744 p.
- 82-CARLS, J. C.; ARGITIS, P.; HELLER, A. Deep Ultraviolet Photoresist Based on Tungsten Polyoxometalates and Poly(Vinyl Alcohol) for Bilayer Photolithography. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 3, p. 786–793, 1 mar. 1992.
- 83-MANDAL, K. C.; OZANAM, F.; CHAZALVIEL, J.-N. In-situ infrared investigations of the electrochemistry of heteropolyacids at n-Ge electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 336, n. 1–2, p. 153–170, 1992.
- 84-FOURNIER, M.; ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; KAZANSKY, L. P. Infrared spectroscopic evidence of bipolaron delocalization in reduced heterododecamolybdates. **Chemical Physics Letters**, v. 223, n. 4, p. 297–300, 1994.
- 85-EGUCHI, K. et al. An infrared study on the reduction processes of dodecamolybdophosphates. **Journal of Catalysis**, v. 83, n. 1, p. 32–41, 1983.
- 86-TEAGUE, C. M. et al. Vibrational Spectroscopy of a Keggin Polyoxometalate on Metal Electrode Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 6, p. 1974–1985, 16 jan. 2004.
- 87-NEIER, R.; TROJANOWSKI, C.; MATTES, R. Reduced polyoxomolybdates with the Keggin and Dawson structures: preparation and crystal structures of

- two-electron reduced $[K(18\text{-crown-}6)]_2[N(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot [8\text{MeCN} \cdot 18\text{-crown-}6]$ and four-electron reduced $[\text{NBun}_4]_5[\text{H}_3\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 4\text{MeCN}]$ (18-crown-6 = 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane) **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 1, n. 15, p. 2521–2528, 1995. .
- 88-ZHONG, X. et al. Polyoxometalate cured epoxy resins with photochromic properties. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 16, p. 1683–1693, 2012.
- 89-HUANG, Y.; PAN, Q. Y.; DONG, X. W.; CHENG, Z. X.; Synthesis and photochromism of a novel organic–inorganic hybrid film embedded with polyoxometalates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2-3, 431-436, 2006
- 90-ZHANG, T. R. et al. Preparation of photochromic sol–gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 380–384, 2003.