

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP**

**“Júlio de Mesquita Filho”**

**Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT**

**Priscila Aléssio**

**POLIURETANA CONTENDO CORANTE AZÓICO E ESPAÇADOR TIPO *BIS*-  
CARBONATO COMO MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DE FILMES  
NANOESTRUTURADOS**

**Presidente Prudente**

**Agosto de 2008**

**Priscila Aléssio**

**POLIURETANA CONTENDO CORANTE AZÓICO E ESPAÇADOR TIPO *BIS*-  
CARBONATO COMO MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DE FILMES  
NANOESTRUTURADOS**

**Dissertação apresentada como requisito à  
obtenção do título de Mestre à Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -  
Programa de Pós-graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais sob a orientação do  
Prof. Dr. Eduardo René Pérez González.**

**Presidente Prudente**

**2008**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que me deram a vida, e não só isso, também carinho, apoio, boa educação e bom exemplo; por me ensinarem a viver e dessa forma proporcionarem este momento, meu maior agradecimento.

Ao meu orientador Eduardo, pela paciência, pela disponibilidade em orientar uma física, pela dedicação e entusiasmo com a realização deste trabalho e pela grande amizade que se formou.

Aos professores do DFQB e da POSMAT que acompanharam desde o início a realização deste trabalho, em especial ao professor Aldo pela amizade e ao professor Sílvio, meu primeiro orientador na IC.

Aos professores que constituem a banca, Prof. Dr. Aldo, Prof. Dr. Zucolotto e em especial o Prof. Dr. Carlos F.O. Graeff pela disponibilidade tanto na qualificação quanto na defesa e pelas sugestões.

Aos colegas e amigos de departamento, Diogo, Pedro, Felipe, Zanfa, Cléber, Airton, Andréia, Melina, Wanessa, Rebeca, Deuber, Dete, Marcinha entre outros igualmente importantes, pelos cafés, horas de conversa, de discussão de resultados, churrascos, trucos, bares, risadas... e ao Makoto que me auxiliou nos meus primeiros “nanopassos”.

Às meninas de casa, Dri e Lili pelas loucuras, muitas risadas, conversas sérias, entre tantas coisas...

A Juvanir e Andressa, secretárias atenciosas, por facilitarem as burocracias com tanta solicitude.

Ao meu irmão, que me ajudou muito, com incentivos e carinho.

E por último, mas não menos importante, agradeço ao Casé... sem ter como enumerar... por tudo...

À CAPES pelo auxílio financeiro.

*O mais importante da vida não é saberes onde estás,  
mas sim para onde vais.*

*Goethe*

ALÉSSIO, P. **Poliuretana contendo corante azóico e espaçador tipo *bis*-carbonato como material para fabricação de filmes nanoestruturados.** 2008. 89f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

## RESUMO

Na presente dissertação de mestrado apresentam-se estudos de um material polimérico do tipo poli(azo)uretana, chamada aqui de PAzoU, obtida a partir da reação de azocorante com o *bis*-carbonato cíclico de di-glicidiléter-*bis*-fenol A. A reação do azocorante possuindo dois agrupamentos  $-NH_2$  livres com o *bis*-carbonato conduz à formação da PAzoU, a qual foi caracterizada por ressonância magnética nuclear de carbono 13 ( $^{13}C$  RMN) em solução e na forma de pó e cromatografia de permeação por gel (GPC). Vale ressaltar a importância ecológica e industrial deste processo, uma vez que a poliuretana resultante é livre de isocianato (NIPU, do inglês *non-isocyanate polyurethane*) e foi obtida a partir da captura e ativação do  $CO_2$ . Uma vez caracterizado o polímero, filmes nanoestruturados foram fabricados com o objetivo principal de se investigar a estruturação em nível molecular do polímero nos filmes finos. Tal estruturação, além das características físicas e químicas do material em si, é um fator fundamental nas propriedades óticas e elétricas do filme. A importância do estudo destes materiais na forma de filmes finos justifica-se porque a maioria dos dispositivos eletrônicos de materiais orgânicos é fabricada tendo o filme fino como elemento transdutor de sinal. Três diferentes tipos de filmes finos foram estudados: filmes de Langmuir, filmes de Langmuir-Blodgett (LB) e filmes evaporados (ou PVD, do inglês *physical vapor deposition*). Os filmes de Langmuir, estudados na forma de monocamadas na interface ar/água, foram caracterizados por isotermas de pressão de superfície vs área molecular média (isotermas  $\Pi$ -A) variando-se diferentes parâmetros: solventes para a dissolução do polímero, testes de estabilidade, curvas de histereses, velocidade de compressão

das moléculas e fabricação de filmes mistos utilizando-se ácido esteárico (AE). Em seguida, os filmes de Langmuir foram transferidos sobre substratos sólidos formando os filmes LB, os quais foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia eletrônica via absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional via espalhamento Raman e absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopias ótica e de força atômica (AFM) e espectroscopia de impedância. Com a técnica de FTIR foi possível investigar as interações entre o polímero e o ácido esteárico quando formados os filmes LB mistos. Além disso, o micro-Raman possibilitou analisar a morfologia do filme relacionando informações ópticas e químicas em escala nanométrica. A morfologia do filme em escala nanométrica foi investigada utilizando AFM e a espectroscopia de impedância foi utilizada para estudar comportamento elétrico dos filmes em diferentes temperaturas. A técnica de UV-Vis foi utilizada para acompanhar o crescimento do filme, assim como investigar a existência de agregados (J e H) e de isômeros conformacionais (*cis* e *trans*) tanto no filme LB como na solução. Os filmes PVD foram fabricados pela técnica de deposição térmica a vácuo e investigados para obter informações sobre a organização molecular, isomerização *cis-trans* e a formação de agregados tipo J ou H. A estabilidade térmica da PAzoU foi confirmada através de análises termogravimétricas e também convencionalmente por espectroscopias de absorção FTIR e UV-Vis. A presença de agregados do tipo J pode ser bem definida nos espectros de absorção do UV-Vis para a PAzoU em solução e em filme PVD. Contudo, a absorção do espectro da solução indica o domínio de isômeros *trans*, enquanto que no filme PVD predominam os isômeros *cis*, o que é um resultado inesperado. Os espectros de FTIR revelam uma distribuição aleatória das moléculas de PAzoU no filme PVD, ou seja, não apresenta organização molecular. A morfologia do filme foi investigada por microscopia óptica e AFM. A luminescência do filme foi medida em função da temperatura. Um aumento atípico na intensidade da fluorescência foi observado em +150°C

após um decréscimo iniciado a  $-150^{\circ}\text{C}$ , que parece estar relacionado com a reorganização no filme PVD, produzindo uma nova fase estrutural.

**Palavras-chave:** técnica de Langmuir, filmes nanoestruturados, poli(azo)uretana, captura de  $\text{CO}_2$ , NIPU, micro-Raman, microscopia, espectroscopia UV-Vis, FTIR

ALÉSSIO, P. **Poliuretana contendo corante azóico e espaçador tipo *bis*-carbonato como material para fabricação de filmes nanoestruturados.** 2008. 89f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

#### **ABSTRACT**

This work is related to the results of the study of a polymeric material in a form of ultrathin films. The studied polymer is a poly(azo)urethane, named PAzoU, obtained by the copolymerization of a diazo(4-aminomethyl-benzylamine) with the cyclic *bis*-carbonate of diglicidylether-*bis*-phenol A. The final polyurethane is a NIPU, non-isocyanate polyurethane material being remarkable the ecological and industrial role of materials obtained from CO<sub>2</sub> capture and activation. The PAzoU was characterized by carbon 13 nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C NMR) in solution and in solid state, and by gel permeation chromatography (GPC). Once the polymer was characterized, nanostructured films were fabricated for investigating the polymer structuration at molecular level. Such structuration, in addition to the physical and chemical characteristics of the material itself, plays an important role on the film optical and electrical properties. In fact, most of the organic electronic devices are fabricated with the signal transducer element as a thin film. This justifies the importance of the study of the polymeric materials in the thin film form. The films have been studied in the monomolecular form by the Langmuir technique on the air/water interface. The PAzoU has been characterized by isotherms of surface pressure vs mean molecular area (Π-A isotherm). The influence of the solvent has been investigated and *N,N*-dimethylformamide (DMF) was chosen as the most appropriate for Π-A isotherm experiments. Hence, other experiments were carried out using DMF as solvent: stability tests, hysteresis curves, compression speed of the molecules, and mixed films produced using stearic acid (SA). Afterwards the Langmuir films were transferred onto solid substrate forming Langmuir-Blodgett (LB) films, which were



characterized through electronic absorption spectroscopy (UV-Vis), vibrational spectroscopy by Raman scattering and Fourier transformed infrared absorption (FTIR), optical and atomic force (AFM) microscopes, and impedance spectroscopy. UV-Vis technique was used for monitoring the film growth as well as to investigate the aggregates (J and H) and isomer conformations (*cis* and *trans*) existence in film and in solution. With FTIR it was possible to explore possible interactions between PAzoU and SA when forming mixed films. Micro-Raman allowed the morphological analyses of the film combining both optical and chemical information. The film morphology at micro and nanometric scales was also investigated using optical and AFM microscopes, and the impedance spectroscopy was used to study the electric behavior of the films at different temperatures. PVD films were fabricated using the thermal deposition in vacuum technique and investigated to extract information on molecular organization, *cis* or *trans* isomerization and the formation of J or H aggregates. The thermal stability of the PAzoU molecule was confirmed by thermogravimetric analysis (TG) and established by FTIR and UV-Vis absorption spectroscopies. The presence of J-aggregates can be distinguished in the UV-Vis absorption spectra of the PAzoU in solution and in PVD films. However, the solution spectrum seems to correspond to *trans* isomers, while that of the PVD film to *cis* isomers, which is an unexpected result. FTIR spectra revealed a random distribution of the PAzoU molecules in the PVD films. The film morphology was investigated by optical microscopy with micrometer resolution, and at the nanometer scale with AFM. Film luminescence was measured over a wide range of temperature. An unusual increase of fluorescence intensity was observed at +150°C after a monotonic decrease from -150°C, which seems to be related to a reorganization in the PVD film producing a new structural phase.

**Key words:** Langmuir technique, nanostructured films, poly(azo)urethane, CO<sub>2</sub> capture, NIPU, micro-Raman, Microscopy, UV-Vis spectroscopy, FTIR.

## ÍNDICE

<b>APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 Poliuretanas.....	16
1.2 Azobenzenos.....	17
1.3 Agregados J e H.....	20
1.4 Filmes de Langmuir .....	22
1.5 Filmes Langmuir-Blodgett.....	28
1.6 Filmes PVD.....	32
1.7 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	35
1.8 Espalhamento Raman .....	35
1.9 Espectroscopias de absorção no UV-Vis e fluorescência.....	37
1.10 Espectroscopia de impedância .....	38
1.11 Microscopia de força atômica (AFM).....	41
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>43</b>
2.1 Preparação do polímero .....	43
2.2 Filmes de Langmuir .....	44
2.3 Filmes Langmuir-Blodgett.....	45
2.4 Filmes PVD.....	46
2.5 Técnicas de caracterização .....	47
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
3.1 Filmes de Langmuir .....	49
3.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) .....	55
3.3 Filmes Evaporados (PVD).....	67
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Representação do processo de isomerização <i>trans-cis-trans</i> para azobenzenos. ....	18
<b>Figura 2:</b> Espectros de absorção para os isômeros (---) <i>cis</i> ( <i>Z</i> ) e(—) <i>trans</i> ( <i>E</i> ) da molécula de azobenzeno em solução de EtOH [SEKKAT 2002]......	19
<b>Figura 3:</b> Representação dos deslocamentos energéticos para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental ( $E_f$ ) para o estado excitado ( $E_e$ ). .....	22
<b>Figura 4:</b> Modelo de uma molécula anfipática e isoterma esquemática mostrando as três fases de compressão até a formação do filme de Langmuir. ....	23
<b>Figura 5:</b> Desenho esquemático da cuba de Langmuir. ....	24
<b>Figura 6:</b> Desenho esquemático da placa do sensor de Wilhelmy. ....	25
<b>Figura 7:</b> Forças atuando sobre a placa de Wilhelmy. ....	26
<b>Figura 8:</b> Representação da transferência acumulada, <i>transfer</i> e pressão de superfície, que são parâmetros envolvidos durante a fabricação de um filme LB. ....	29
<b>Figura 9:</b> Tipos de deposição dos filmes LB. ....	32
<b>Figura 10:</b> Desenho esquemático do processo de evaporação térmica a vácuo. ....	34
<b>Figura 11:</b> Diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia. ....	38
<b>Figura 12:</b> Circuito equivalente de um eletrodo metálico coberto com material fracamente condutor, imerso em um eletrólito. ....	39
<b>Figura 13:</b> Curvas teóricas de $C$ ( $^{\circ}$ ) e $G/\omega$ ( $*$ ) para o circuito equivalente esquematizado na Figura 12. ....	40
<b>Figura 14:</b> Esquema de síntese da PAzoU estudada. ....	44
<b>Figura 15:</b> Isotermas $\Pi$ -A da PAzoU dissolvida em diferentes solventes e as estruturas moleculares dos solventes utilizados. ....	49
<b>Figura 16:</b> Teste de estabilidade da PAzoU em DMF. ....	50
<b>Figura 17:</b> Isoterma $\Pi$ -A até o colapso do filme e dois ciclos de compressão/expansão. ....	51

<b>Figura 18:</b> Isoterma $\Pi$ -A registrada para diferentes velocidades de compressão. ....	52
<b>Figura 19:</b> (a) Espectro de absorção no UV-Vis (normalizados) para a solução de PAzoU em diferentes solventes. (b) Espectro de absorção no UV-Vis (normalizados) para os filmes <i>cast</i> de PAzoU dissolvida em diferentes solventes.....	53
<b>Figura 20:</b> Isotermas $\Pi$ -A para monocamadas mistas de PAzoU/AE (diferentes % massa: 25, 50, e 75). O <i>inset</i> mostra a absorbância em 400 nm para 12-camadas de LB PAzoU/AE (25, 50, e 75 % em massa).....	54
<b>Figura 21:</b> Espectro de absorção no UV-Vis do filme LB e da solução em DMF de PAzoU. O <i>inset</i> mostra a absorbância em 400 nm vs o número de camadas. ....	55
<b>Figura 22:</b> Espectro de absorção no UV-Vis do filme LB PAzoU/AE 50/50. O <i>inset</i> mostra a absorbância em 400 nm vs o número de camadas.....	56
<b>Figura 23:</b> Espectro de FTIR para os filmes <i>cast</i> de AE, PAzoU, PAzoU/AE em diferentes % massa e para LB PAzoU/AE 50/50. ....	58
<b>Figura 24:</b> Imagem óptica em 2D (50x) para LB PAzoU/AE (25, 50, e 75%) 24-camadas. Os <i>insets</i> apresentam as imagens em 3D. ....	60
<b>Figura 25:</b> Mapeamento Raman de área 40 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$ . Um espectro Raman é mostrado no topo. ....	61
<b>Figura 26:</b> Imagens de AFM para filmes LB PAzoU/AE (25, 50, e 75%) 24-camadas em 2D (embaixo – imagem de fase) e em 3D (no topo – imagem topográfica). ....	62
<b>Figura 27:</b> Análise de espessura através de imagens de AFM para o filme LB PAzoU/AE 50/50 com 24 camadas e seu perfil ao longo de um sulco feito no filme. Abaixo, um esquema da provável separação de fase PAzoU/AE. ....	63
<b>Figura 28:</b> (a) Dados de capacitância vs frequência para cada unidade sensorial em 20°C. (b) Valores de capacitância em 10 kHz em 10, 15, 20, 25, e 30°C (água destilada). (c) Valores de capacitância em 1 kHz em 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, e 50°C (água ultrapura) (18.2 M $\Omega$ .cm).....	65
<b>Figura 29:</b> PCA para todas as unidades sensoriais em 10 kHz em água destilada.....	66
<b>Figura 30:</b> (a) Análise de TG (DTG) da PAzoU na forma de pó e (b) FTIR antes e após o processo térmico à 190°C por 15 minutos. ....	67

- Figura 31:** Espectros de absorção no UV-Vis (normalizados) para a PAzoU em solução de DMF usando o pó antes e após o aquecimento até 190°C por 15 minutos. O *inset* mostra os espectros de UV-Vis (normalizados) da PAzoU na forma de pastilha de KBr antes e após o aquecimento até 190°C por 15 minutos. .... 68
- Figura 32:** Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes PVD de PAzoU com 11, 23, 30, 46, 60, 102 e 121 nm e PAzoU em solução de DMF (espectro normalizado). O *inset* mostra a absorbância do filme em 275 nm vs a espessura do filme. .... 69
- Figura 33:** Medida de DSC do pó da PazoU ..... 71
- Figura 34:** Espectros Raman obtidos com laser em 785 nm para a PAzoU na forma de filme PVD (121 nm) e na forma de pó. .... 72
- Figura 35:** Espectros de FTIR para a PAzoU na forma de filme PVD (121 nm) nos modos de transmissão e reflexão e na forma de pastilha de KBr no modo transmissão. O *inset* mostra os espectros na região de maiores números de onda..... 74
- Figura 36:** (a) Imagens ópticas em 2D e 3D (programa image@) obtidas utilizando uma objetiva de 50X para o filme PVD (121 nm); (b) Mapeamentos Raman obtidos utilizando a banda em 1116 cm<sup>-1</sup> dos espectros coletados ponto-a-ponto ao longo de uma área de 50 µm x 50 µm com passo de 5 µm para o filme PVD (121 nm). 76
- Figura 37:** Imagens topográficas de AFM em 2D e 3D para os filmes PVDs evaporados (a) em 1 etapa e (b) em 4 etapas; (c) espectro de absorção no UV-Vis para os filmes PVDs mostrados em (a) e (b). .... 77
- Figura 38:** Detalhes dos agregados mostrados pelas imagens topográficas de AFM para o filme PVD evaporado em 4 etapas. .... 78
- Figura 39:** Espectros de fluorescência do filme PVD (90 nm) para as temperaturas de 0°C, -50°C, -100°C, -150°C, +100°C e +150°C. O *inset* mostra a relação da intensidade da fluorescência com a temperatura. .... 80

## Índice de Tabelas

<b>Tabela I:</b> Atribuição das bandas de FTIR características dos filmes de PAzoU e ácido esteárico. ....	59
<b>Tabela II:</b> Atribuições das bandas de Raman (Figura 34) e FTIR (Figura 35) para a PAzoU na forma de pó e de filme PVD. ....	73

## APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa na área de Química Orgânica envolvendo captura e ativação da molécula de CO<sub>2</sub> e preparação e caracterização estrutural de novos materiais orgânicos a partir da utilização do CO<sub>2</sub> como material de partida. Para a realização deste trabalho foi utilizado um material polimérico do tipo poliuretana sintetizado a partir da reação de copolimerização (policondensação) de aminometil-benzilaminas, previamente acopladas com sais de benzenodiazônio (azocorantes), com um *bis*-carbonato cíclico monomérico preparado através da fixação e inserção da molécula de CO<sub>2</sub> em epóxidos. A maior motivação para o estudo de materiais poliméricos é o interesse em suas propriedades físico-químicas intrínsecas que podem ser utilizadas para diversas aplicações potenciais. Em particular, as poliuretanas têm atraído especial interesse desde a década de 1930 [CHATTOPADHYAY 2007]. Essa atenção direcionada para poliuretanas é devido a sua ampla seletividade de materiais monoméricos a partir de uma vasta lista de macrodióis, diisocianatos e cadeias extensas. Em adição, a variedade de possíveis grupos entre as ligações uretânicas pode dar origem aos mais diversos produtos [CHATTOPADHYAY 2007; RASPOET 1998].

A química envolvida na síntese de uma poliuretana baseia-se nas reações do grupo isocianato que são extremamente reativos e facilmente convertidos em grupos uretânicos sem a formação de subprodutos, sendo, porém, altamente tóxicos e reativos, podendo gerar danos à saúde [MRÁZ, 2004]. Atualmente, as poliuretanas obtidas sem utilização de isocianatos, NIPUs, constituem um exemplo de metodologias limpas e entre estas pode ser citada a síntese utilizando carbonatos orgânicos como intermediários [FIGOVSKY 2004; FIGOVSKY 2005; TAMAMI 2004]. Poliuretanas com diversas modificações estruturais, tais como a presença de moléculas de azocorantes, podem mostrar variadas características em termos de temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), resistência mecânica, absorção ótica no visível, solubilidade, ponto

de fusão, entre outros. Tais características podem permitir a fabricação de filmes nanoestruturados visando a utilização destes filmes em aplicações óticas como birrefringência, memória ótica, grades de relevo e ótica não linear [BANG 2007; CONSTANTINO 2001; NATHANSON 2002; ZHANG 2007].

Nesta monografia apresentamos o estudo de uma poliuretana com o grupo azobenzênico incorporado sem a utilização dos isocianatos, ou seja, uma maneira ecologicamente limpa de sintetizar poliuretanas. Este material foi estudado na forma de filmes nanoestruturados fabricados pelas técnicas de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) e evaporação à vácuo (PVD), os quais foram caracterizados estruturalmente. Tais estudos visam contribuir para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas destes materiais em dispositivos óticos e sensores, abrangendo aspectos de grande interesse para físicos, químicos e engenheiros. O futuro destes novos materiais, principalmente no que se refere aos orgânicos como uma alternativa ou complemento aos inorgânicos, é bastante promissor.

A monografia está dividida em quatro capítulos, sendo que no capítulo I (Introdução) são apresentadas informações sobre os materiais utilizados (poliuretanas e azocorantes), assim como a descrição de cada técnica utilizada para a fabricação (filmes de Langmuir, filmes LB e filmes PVD) e caracterização (FTIR, micro-Raman, UV-Vis, fluorescência, impedância e AFM) dos filmes finos. O capítulo II (Procedimentos Experimentais) descreve a síntese do polímero (PAzoU) e as técnicas de fabricação e caracterização dos filmes. O capítulo III (Resultados e Discussão) apresenta os resultados obtidos e a discussão destes. As considerações finais referentes ao trabalho são apresentadas no capítulo IV (Considerações Finais).



# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Poliuretanas

Materiais poliméricos são atualmente muito estudados por serem bem conhecidos e amplamente utilizados em diferentes campos. Polímeros são utilizados para a produção de materiais compósitos, membranas, fibras, espumas e filmes, sendo encontrada ainda uma grande variedade de aplicações em materiais biodegradáveis e biomédicos devido a sua excepcional combinação de propriedades físicas e químicas atreladas a biocompatibilidade. As propriedades dos materiais poliméricos como massa molar, solubilidade, propriedades térmicas e mecânicas, além de propriedades de superfície entre outras, influenciam fortemente as aplicações específicas que este poderá ter [KRÓL 2007].

As poliuretanas se destacam entre os materiais poliméricos, atraindo especial atenção desde 1937 quando foi descoberta por Otto Bayer e colaboradores do I.G. Farbenindustrie, Alemanha, em resposta a uma competição estimulada pela E.I. DuPont [CHATTOPADHYAY 2007]. Essa atenção direcionada para as poliuretanas é devido a sua versatilidade na seleção de materiais monoméricos a partir de uma vasta lista de macrodióis, diisocianatos e cadeias extensas, além da variedade de possíveis grupos presentes entre as ligações uretânicas, os quais podem dar origem aos mais diversos produtos, resultando em uma ampla gama de aplicações [RASPOET 1998].

As poliuretanas podem ser utilizadas como revestimentos de superfície, espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros, adesivos, assim como em pesquisas no desenvolvimento de plásticos biodegradáveis e também para diversas aplicações biomédicas [HOWARD 2002; JAMES 2006; XUE 2003; ZHENG 2005;]. Trabalhos recentes mostram também que a fabricação de nanocompósitos de cerâmica [CORCIONE 2008], nanotubos de

carbono, nanopartículas metálicas [MOROI 2008; TJONG 2006], entre outras, utilizando poliuretanas como matrizes polimérica vem se mostrando bastante atrativa.

Nos processos convencionais de síntese de poliuretanas, a química envolvida é centrada nas reações dos isocianatos. Contudo, as poliuretanas podem ser obtidas ainda através de matérias-primas naturais como lignina, amido, óleo de rícino, celulose, entre outras [KRÓL 2007], e através de carbonatos cíclicos, amins primárias e resinas epóxi, ou seja, síntese sem utilização de isocianatos, resultando em uma NIPU [patente FIGOVSKY; FIGOVSKY 2004; FIGOVSKY 2005]. A importância de estudos da síntese e propriedades de NIPUs está relacionada principalmente com a diminuição da utilização de isocianatos, compostos altamente reativos e tóxicos. Os isocianatos são produzidos a partir do fosgênio (cloreto de carbonila,  $\text{COCl}_2$ ), composto usado como arma química por causar, entre outros sintomas, irritabilidade pulmonar [MRÁZ 2004].

## 1.2 Azobenzenos

Azo compostos são compostos orgânicos nitrogenados, caracterizados pela ligação  $\text{N}=\text{N}$  e de fórmula geral  $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ , onde R e R' podem ser o mesmo ou diferentes grupos. Existem famílias de azo compostos orgânicos, inorgânicos e metal-orgânicos. Os grupos azo mais conhecidos e estudados, que representam cerca de 60% dos corantes comercializados no mundo, são os que possuem um anel benzênico ligado em cada nitrogênio, assim chamados azobenzenos, podendo ou não apresentar grupos substituintes [KUMAR 1992].

Os azobenzenos são compostos químicos muito interessantes para pesquisas, pois, por um lado são conhecidos de longa data e por outro continuam produzindo fenômenos muitas vezes ainda não explicados [NATHANSON 2002]. Esta molécula foi descrita pela primeira vez como *gelblich-rothe krystallinische blättchen* (do alemão, lâminas cristalinas

amarelo-avermelhadas) em 1856 por Alfred Noble no trabalho “Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins” publicado na revista *Annalen der Chemie und Pharmacie* [NOBLE 1856]. Desde então, o composto passou a ser estudado e posteriormente produzido industrialmente a partir de 1861 para explorar suas propriedades de coloração, sendo por isso denominado corante.

De acordo com o método descrito por Noble, que é similar aos métodos modernos, o procedimento para obtenção do azobenzeno consiste na redução do nitrozobenzeno por ferro na presença de ácido acético [NOBLE 1856]. Existem outros métodos para a síntese do azobenzeno como redução de nitrobenzênio amálgama de sódio, com sulfetos alcalinos, com celulose, e por redução catalítica. Outros mecanismos são a condensação, como a condensação de nitrobenzênio e acetato de anilina que gera azobenzênio como produto, e a diazotação, reação entre um composto di-azoaromático e um componente de acoplamento como aminas aromáticas e naftols [KUMAR 1992].

A propriedade mais interessante dos azobenzenos foi observada somente em 1937 por Hartley durante estudos de solubilidade dos azobenzenos. Ele observou mudanças em algumas propriedades como a solubilidade, a temperatura de fusão e o momento de dipolo do azobenzênio quando exposto à luz do sol. Como conclusão de seu trabalho, a forma *cis* (*Z*) do azobenzênio foi proposta, assim como o processo de foto-isomerização [HARTLEY 1937]. A conversão do isômero *trans* em *cis* do azobenzênio ocorre como ilustrado na Figura 1.

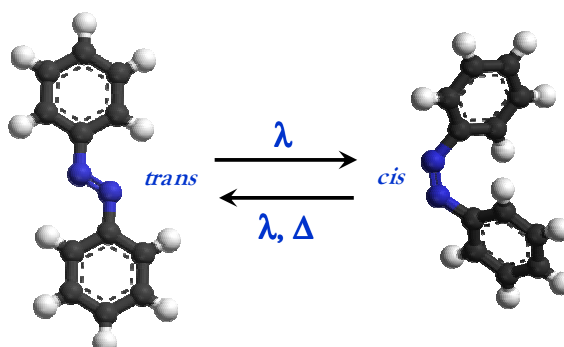
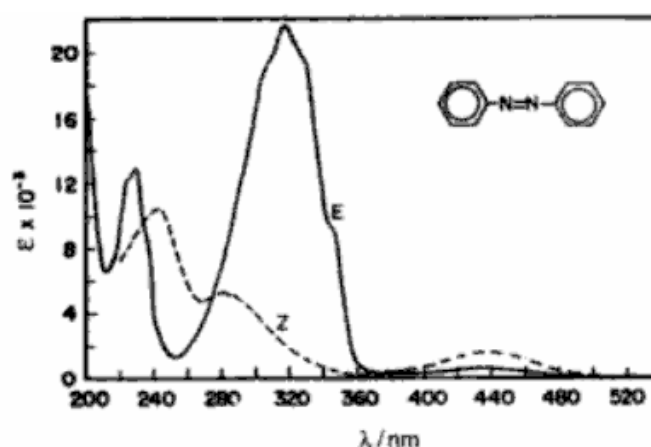


Figura 1: Representação do processo de isomerização *trans-cis-trans* para azobenzenos.

Os isômeros podem ser trocados através da inversão ou rotação da ligação N=N com comprimento de onda particular. A luz ultravioleta corresponde a energia da transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  (estado S2) para conversão de *trans* (*E*) para *cis* (*Z*) e luz azul é equivalente para a transição  $n-\pi^*$  (estado S1) na a isomerização *cis-trans*. Por várias razões o isômero *cis* é menos estável do que o isômero *trans*. Um dos motivos é que o isômero *cis* tem uma conformação distorcida e é menos deslocalizada do que a conformação *trans*. Dessa forma, o *cis*-azobenzeno poderá relaxar termicamente para a forma *trans* via isomerização *cis-trans*. O isômero *trans* é mais estável por aproximadamente 50 kJ/mol e a barreira para a fotoisomerização é de aproximadamente 200 kJ/mol [CHATTOPADHYAY 2007; GAO 2007; NATHANSON 2002; SEKKAT 2002].

Os isômeros *trans* e *cis* possuem momentos de dipolo 0,5 D e 3,1 D, respectivamente, e tamanho de molécula 1,00 nm e 0,56 nm, respectivamente, além de diferentes espectros de absorção. Os espectros de absorção no UV-Vis para o *cis* e o *trans* azobenzenos em solução de etanol (EtOH) são mostrados na Figura 2 retirada do livro “Photoreactive Organic Thin Films” [SEKKAT 2002].



**Figura 2:** Espectros de absorção para os isômeros (---) *cis* (*Z*) e (—) *trans* (*E*) da molécula de azobenzeno em solução de EtOH [SEKKAT 2002].

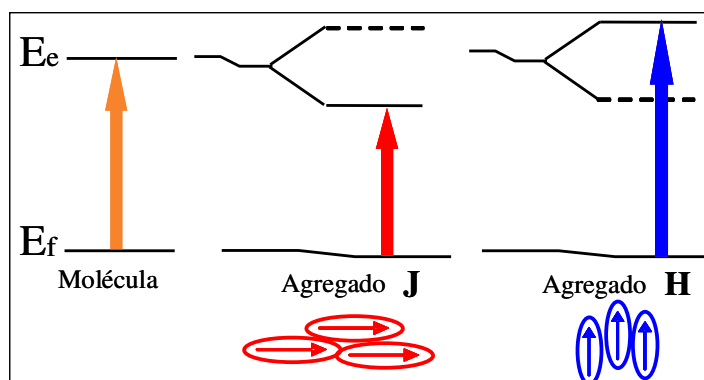
No espectro do *trans* (*E*) azobenzeno, pode-se ver uma banda de baixa energia e intensidade fraca na região entre 400 e 500 nm correspondente a transição  $n-\pi^*$ . Duas intensas bandas  $\pi-\pi^*$  aparecem em ~320 e 230 nm, sendo a banda em 320 nm mais intensa do que a em 230 nm. No espectro do *cis* (*Z*) azobenzeno, a banda correspondente à transição  $n-\pi^*$  aparece com uma intensidade bem maior do que na forma *trans*. Outra diferença é que a banda em 275 nm é neste caso a mais intensa transição  $\pi-\pi^*$  e não possui um máximo bem definido, indicando uma não-planaridade da molécula. Modificações químicas na estrutura dos azobenzenos como a inserção de grupos substituintes alteram as bandas de absorção eletrônica do material e podem até causar a inversão de suas posições relativas [KUMAR 1992; SEKKAT 2002].

A propriedade de isomerização dos azobenzenos (e derivados) é intrigante e os polímeros que contêm cromóforos azobenzênicos (azopolímeros) podem ter diversas aplicações como em dispositivos de armazenamento óptico [CONSTANTINO 2001; OLIVEIRA Jr. 2005], formação de grades de relevo, dispositivos emissores de luz, hologramas, e ainda indução de alinhamento em cristais líquidos, que estão direta ou indiretamente relacionadas com a isomerização reversível foto-induzida *trans-cis* e termicamente induzida *cis-trans* [BANG 2007; CHE 2005; CONSTANTINO 2001; NATHANSON 2002; MOHR 1998; ZHANG 2007; ZUCOLOTTO 2003]. Em geral azopolímeros também são usados para outras aplicações como sensores ópticos [GRAFE 2006], de sabor [RIUL Jr. 2002], de pH [UZNANSKI 2002] e de temperatura [ALÉSSIO 2008].

### 1.3 Agregados J e H

O processo espontâneo de moléculas se agruparem em agregados supramoleculares tem atraído grande interesse devido ao seu envolvimento em uma ampla

variedade de processos fundamentais [ZOLLINGER 2003]. Os processos de agregação de corantes em solução se dão devido a interações não-covalentes entre duas ou mais moléculas de corante ou entre corantes e outras moléculas dispersas (metais, íons, misturas, aditivos) [OUYANG 2007]. A agregação de corantes em solução aquosa é de extrema importância em química biológica, de colóide, fotográfica e analítica. Corantes azóicos são bem conhecidos por formarem dímeros ou agregados com alto ordenamento em solução aquosa, dependendo da estrutura do corante e das propriedades do meio, e / ou a presença de moléculas padrão, como polímeros, proteínas e surfactantes. A agregação de corantes é acompanhada pelas mudanças no espectro de absorção ou de fluorescência em comparação com as moléculas monoméricas individuais [RAMAMURTHY 1991]. Segundo a teoria de Kasha, J-ou-H-agregados podem ser formados em função do ângulo ( $\alpha$ ) entre os dipolos eletrônicos e o eixo molecular do agregado. J-agregados de corantes se caracterizam por um intenso deslocamento para o vermelho em comparação com a banda de absorção do monômero. Os monômeros acoplados na forma de J-agregados poderiam produzir geometrias de empilhamento lado a lado ou face a face deslocado, causando um deslocamento energético batocrômico (para menores energias – para o vermelho). Em contrapartida, os espectros de absorção de H-agregados são deslocados hipsocrômicamente (deslocamento para maiores energias - para o azul) e geralmente são observados amplos deslocamentos, nos quais as moléculas agregadas são dispostas de forma paralela [RAMAMURTHY 1991; KOBAYASHI 1996]. Na Figura 3 é mostrado uma representação dos deslocamentos energéticos para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental ( $E_f$ ) para o estado excitado ( $E_e$ ).



**Figura 3:** Representação dos deslocamentos energéticos para os agregados moleculares J e H para a transição eletrônica do estado fundamental ( $E_f$ ) para o estado excitado ( $E_e$ ).

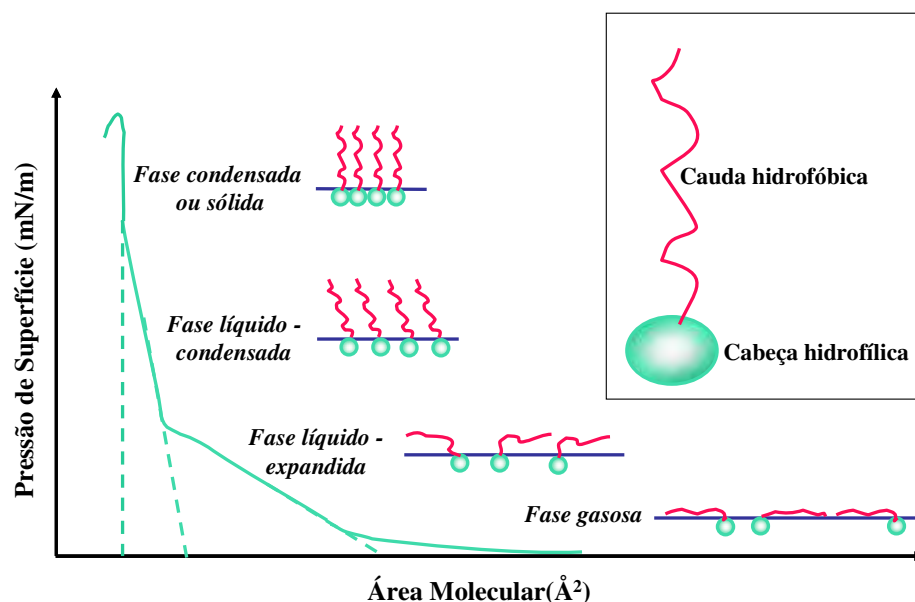
#### 1.4 Filmes de Langmuir

Uma película muito fina (filme) pode se formar pelo rápido espalhamento de uma gota de óleo na superfície da água. A primeira aplicação deste fenômeno, conhecido antes mesmo da era cristã, foi em uma antiga técnica de impressão japonesa chamada *suminagashi* [OLIVEIRA Jr. 1990, PETTY 1996]. Em 1917 ocorre um grande avanço no estudo desse fenômeno. Irving Langmuir, trabalhando nos laboratórios da empresa General Electric (Estados Unidos), reuniu dados experimentais e teóricos descrevendo importantes características e propriedades dos filmes monomoleculares [OLIVEIRA Jr. 1990, PETTY 1996]. Tais estudos deram início à área de filmes de Langmuir e LB.

A formação de filmes monomoleculares e insolúveis na superfície da água ocorre tradicionalmente para as chamadas moléculas anfipáticas ou anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem uma extremidade atraída pela água (hidrofílica) e outra repelida (hidrofóbica). Na fabricação do filme monomolecular utiliza-se uma solução que é obtida dissolvendo-se um composto adequado em um solvente orgânico bastante volátil. A solução é espalhada sobre uma superfície líquida ultrapura com uma micropipeta e esparrama-se espontaneamente. O filme que se obtém após a evaporação do solvente é denominado filme de Langmuir, o qual é comprimido por barreiras móveis que forçam as moléculas a se orientarem de forma que seus eixos fiquem

perpendiculares à superfície da água para moléculas anfifílicas simples. Três fases distintas caracterizam a compressão do filme: fase gasosa, na qual as moléculas não interagem entre si; fase líquida, em que as moléculas já apresentam uma interação, e a fase condensada, com as moléculas dispostas de forma condensada formando um filme de espessura monomolecular. Se o filme for comprimido além deste ponto, as moléculas podem agrupar-se desordenadamente umas sobre as outras provocando o colapso do filme, como ocorre para as moléculas tipicamente anfifílicas (Figura 4), ou fazê-la de modo mais organizado estruturando-se em multicamadas, como ocorre para moléculas mais complexas como ligninas [BARROS 1999] e polímeros [CONSTANTINO 1999; RIUL Jr, 1998].

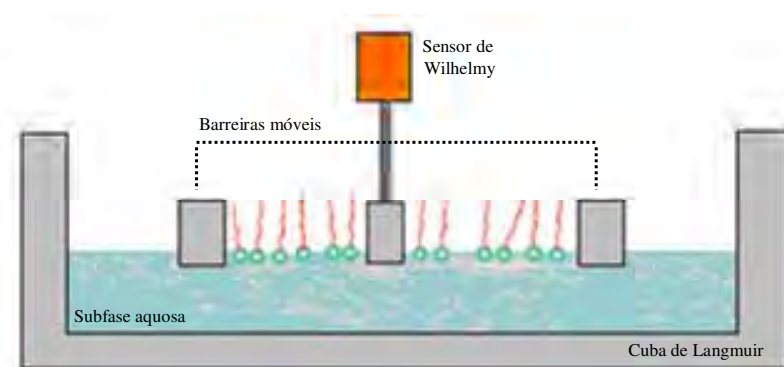
Esse arranjo regular das moléculas orientadas sobre a subfase é característica de compostos simples, como no caso dos ácidos graxos. Nos materiais com moléculas maiores e mais complexas, nem sempre as três fases podem ser identificadas de maneira bem distinta, como é o caso dos filmes de polímeros apresentados nessa dissertação.



**Figura 4:** Modelo de uma molécula anfifílica e isoterma esquemática mostrando as três fases de compressão até a formação do filme de Langmuir.



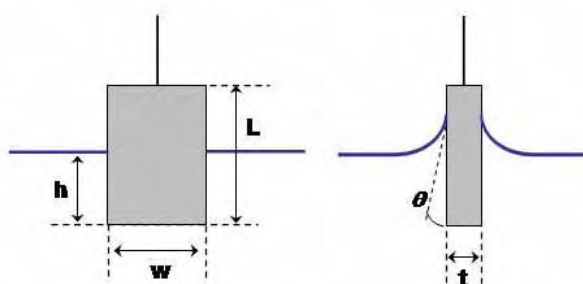
Na fabricação de filmes finos utiliza-se um sistema experimental conhecido como cuba de Langmuir (Figura 5), constituída basicamente por uma cuba de teflon onde é vertida a subfase líquida ultrapura. A importância do teflon é que, por ser inerte, não reage quimicamente com a solução espalhada nem com a subfase. A cuba possui ainda barreiras móveis para a compressão do filme cuja velocidade pode ser controlada, um sensor para determinar a pressão de superfície e um braço mecânico empregado na deposição do filme sobre um substrato sólido. Este trabalho deve ser realizado em uma sala cujo número de partículas em suspensão no ar deve ser minimizado e a temperatura controlada. No nosso caso, os filmes de Langmuir foram fabricados em uma cuba de Langmuir KSV modelo 2000, alojada em uma estrutura de plástico para melhor limpeza e proteção.



**Figura 5:** Desenho esquemático da cuba de Langmuir.

As medidas de pressão de superfície de filmes de Langmuir podem ser utilizadas para obter informações quanto à estruturação da monocamada. Durante a compressão, transições de fase também podem ser identificadas e relacionadas às reorientações moleculares. No caso da pressão de superfície, a medida apresenta variação na tensão superficial da água ultrapura pela presença da monocamada. Esse comportamento é descrito detalhadamente pelo método de Wilhelmy.

O método de Wilhelmy [TIPLER 2000; KSV; <http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/blodgett.html>] utilizado para medir a pressão superficial fornece um valor absoluto e possui uma sensibilidade de  $5 \cdot 10^{-3}$  mN/m. Devido a influência de flutuações da subfase ou deslocamentos de ar próximos ao sensor, variações da ordem de 0,5 mN/m são desprezadas. O sensor de Wilhelmy fica parcialmente imerso na subfase, suspenso por um fio muito fino e preso a uma eletrobalança. A Figura 6 mostra um desenho esquemático da placa de platina (ou papel de filtro) que compõe o sensor de Wilhelmy. Durante a compressão das moléculas na interface água/ar a pressão de superfície e a área molecular média são monitoradas continuamente. No método de Wilhelmy para a medida da pressão de superfície mede-se a variação na tensão superficial da água em virtude da presença da monocamada. Em última análise mede-se a variação na força de tração que sustenta a placa de platina (ou papel de filtro) que está parcialmente imersa na subfase. À medida que a monocamada é formada, muda-se a tensão superficial da subfase (antes água pura, depois água pura + monocamada) e, conseqüentemente, muda-se a tração do fio. Esta variação na força de tração relaciona-se com a variação na tensão superficial da subfase e com a geometria da placa. O tratamento físico deste problema é apresentado abaixo.



**Figura 6:** Desenho esquemático da placa do sensor de Wilhelmy.

O sensor de Wilhelmy normalmente contém uma placa de espessura muito pequena que é mantida parcialmente imersa na subfase e ligada ao sensor propriamente dito por um fio bem fino e este sensor registra a tração presente no fio. Sabe-se que a pressão de

superfície ( $\pi$ ) é calculada como a diferença entre a tensão superficial da água pura e a tensão superficial da água pura + monocamada.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma, \text{ onde}$$

$\gamma_0$  : tensão superficial da água pura

$\gamma$  : tensão superficial da água pura + monocamada

As forças que agem sobre a placa são marcadas na Figura 7 e referem-se à gravidade e à tensão superficial (forças descendentes) e ao empuxo (relacionada com o volume de água deslocado pela placa) e a tração sofrida pelo fio (forças ascendentes).



**Figura 7:** Forças atuando sobre a placa de Wilhelmy.

Para uma placa retangular como a utilizada na cuba KSV 2000 determina-se a tração sofrida pelo fio com as equações descritas a seguir, sendo:

T: tração no fio;

E: empuxo;

$P_{\text{placa}}$ : peso da placa;

w: largura da placa;

L: altura da placa;

t: espessura da placa;

g: aceleração da gravidade;

$\rho_{\text{placa}}$ : densidade da placa;

$\rho_{\text{liq}}$ : densidade do líquido;

$T_s$ : força gerada na placa pela tensão superficial do líquido;

$D$ : perímetro da placa;

$\theta$ : o ângulo de contato água/placa;

$V_{liq.desl.}$ : volume do líquido deslocado;

$V_{placa}$ : volume da placa;

$h$ : altura da porção da placa que se encontra submersa;

$\gamma_{liq}$ : tensão superficial do líquido.

Sabendo que:

$$E = \rho_{liq} \cdot g \cdot V_{liq.desl.} \quad \text{onde} \quad V_{liq.desl.} = w \cdot h \cdot t$$

$$P_{placa} = m_{placa} \cdot g \quad \text{onde} \quad m_{placa} = \rho_{placa} \cdot V_{placa} \quad \text{e} \quad V_{placa} = w \cdot L \cdot t$$

$$T_s = \gamma_{liq} \cdot D \cdot \cos \theta \quad (\theta = \text{ângulo de contato})$$

O ângulo  $\theta$  é assumido como zero, pois quando o menisco da água toca a placa na Figura 5 forma-se uma curva bem acentuada, sendo que sua parte final (parte que está em contato direto com a placa) encontra-se tangenciando a placa. Dizemos que a subfase “molha” a placa do sensor.

Sendo assim, temos:

$$T = P + T_s - E$$

$$T = g \cdot \rho_{placa} \cdot (w \cdot L \cdot t) + \gamma_{liq} \cdot 2(w + t) - \rho_{liq} \cdot g \cdot (w \cdot t \cdot h)$$

Como o peso da placa ( $P$ ) e o empuxo ( $E$ ) são forças constantes, pois são dependentes da massa da placa, aceleração da gravidade, densidade do líquido (água) e volume de água deslocado pela placa, a variação da força de tração no filme com e sem a monocamada na subfase aquosa é dada por:

$T_a$ : tração no fio para a placa parcialmente imersa na água pura

$T_{a+m}$ : tração no fio para a placa parcialmente imersa na água pura + monocamada.

$$\begin{aligned}\Delta T &= T_a - T_{a+m} \\ \Delta T &= \gamma_0 2(w+t) - \gamma 2(w+t) \\ \Delta T &= 2(w+t) \cdot (\gamma_0 - \gamma) \\ \Delta \gamma &= \frac{\Delta T}{2(w+t)}\end{aligned}$$

Portanto,  $\Delta \gamma = \gamma_0 - \gamma = \pi = \frac{\Delta T}{2(t+w)}$ , ou seja, a medida da pressão de superfície

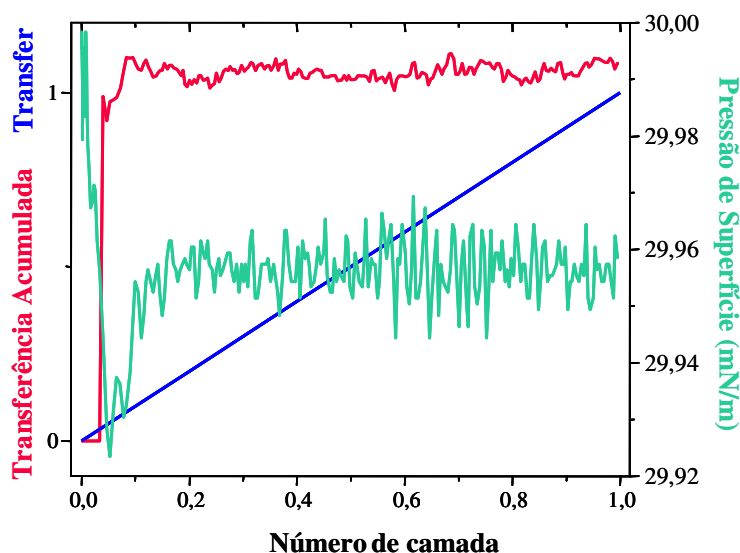
via sensor de Wilhelmy envolve a variação na tração do fio devido a presença da monocamada e da geometria da placa (basicamente a largura, uma vez que  $w \gg t$ ).

### 1.5 Filmes Langmuir-Blodgett

A técnica de fabricação de filmes de Langmuir foi aperfeiçoada por sua assistente, Katharine Blodgett, nos anos de 1930 [BLODGETT 1935], permitindo dessa forma a deposição sucessiva de monocamadas sobre um mesmo substrato sólido. Em homenagem aos dois cientistas, tais filmes receberam o nome de filmes Langmuir-Blodgett (LB). As principais características dos filmes são a alta precisão de espessura, que pode ser controlada até a ordem de ângstrons, o elevado ordenamento molecular e a uniformidade da superfície [OLIVEIRA Jr. 1990; PETTY 1996].

O aparato experimental utilizado na fabricação de filmes LB é o mesmo que para os filmes de Langmuir, a cuba de Langmuir. Uma boa deposição depende da natureza das moléculas empregadas, da estabilidade do filme de Langmuir e dos parâmetros envolvidos no processo de deposição, tais como as velocidades do braço mecânico de imersão e retirada do substrato da subfase, a pressão para manter a monocamada no estado condensado e a própria rigidez da monocamada. O caráter hidrofóbico ou hidrofílico do substrato também é importante, pois a presença de um menisco orientado no mesmo sentido de movimento do substrato facilita a deposição. A garantia desta deposição de filmes é determinada a partir de

quatro parâmetros que vão sendo registrados instantaneamente durante o experimento na tela do computador acoplado a cuba [KSV; CONSTANTINO 1999] (Figura 8):



**Figura 8:** Representação da transferência acumulada, *transfer* e pressão de superfície, que são parâmetros envolvidos durante a fabricação de um filme LB.

- Pressão de superfície ( $\Pi$ ): deve manter-se constante durante a deposição (refere-se a um valor de pressão da fase condensada do filme de Langmuir). Isto faz com que as barreiras que comprimem o filme de Langmuir tenham que se mover ao longo da deposição para mantê-lo sempre na fase condensada com as moléculas empacotadas.

- Razão de transferência ou TR (do *inglês transfer ratio*): razão entre a área varrida pelas barreiras e a área de substrato utilizada na deposição. É esperado que o valor da TR seja próximo de 1 para uma boa deposição, ou seja, que todo filme retirado da superfície da água tenha sido transferido para o substrato. O movimento do braço mecânico responsável pela imersão e retirada do substrato da subfase é dividido em iguais intervalos de tempo determinados pelo pesquisador. A TR é dada pelo valor médio da transferência em cada intervalo e é calculada por um programa computacional durante a fabricação do filme LB. Apesar de o gráfico ser apresentado na tela do computador ao longo da deposição, o valor

médio só pode ser registrado ao final de cada camada depositada, o que não permite ao pesquisador atuar durante a deposição para mantê-lo próximo do valor desejado. Porém, só o valor da TR não é necessário para garantir uma transferência homogênea, pois se pode depositar mais filme em uma determinada região do substrato e menos em outra, mas na média tem-se um valor de  $TR \sim 1$ . Portanto, outros parâmetros são acompanhados, como os descritos abaixo.

- Transferência acumulada (do inglês *cumulative transfer*): também se dá pela razão entre área varrida pelas barreiras e a área de substrato utilizada na deposição. Porém, neste caso o cálculo é executado e apresentado na tela do computador em tempo real, permitindo ao pesquisador a possibilidade de mantê-lo próximo do valor unitário variando alguns parâmetros. A velocidade do braço mecânico é o parâmetro principal a ser otimizado: valores maiores tendem a induzir uma menor taxa de transferência e vice-versa. Porém, estas variações devem ser feitas de forma adequada, principalmente o aumento de velocidade, pois pode levar a uma queda irreversível da taxa de transferência e aí se perde a deposição e o experimento todo. Tão importante como saber quando e de quanto variar a velocidade do braço mecânico é iniciar a deposição com um valor de velocidade próximo do adequado, pois isto implicará em uma necessidade menor de se ajustar a velocidade do braço mecânico ao longo da deposição. Encontrado este valor, a tendência é diminuí-lo ao início de cada nova camada a ser depositada, principalmente para as 5 primeiras camadas. De modo geral, aqueles que iniciam na técnica LB elegem um valor de velocidade para imersão e retirada do substrato, o mantêm ao longo de toda deposição e atentam apenas para o valor de TR ao final de cada camada depositada. Isto pode até ser suficiente para as moléculas anfifílicas do tipo cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica, que são tradicionalmente utilizadas, mas não o é para as moléculas mais complexas.

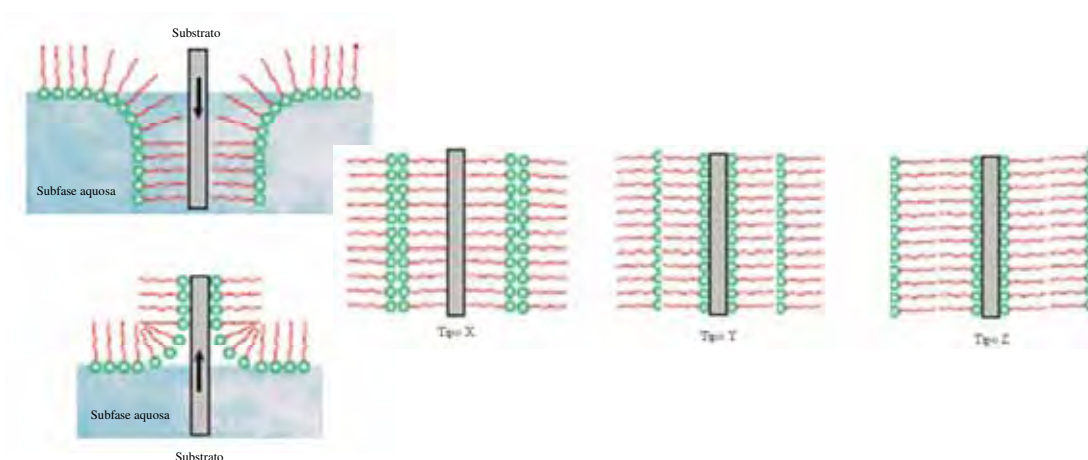
- *Transfer*: está relacionado com a uniformidade do movimento das barreiras para manter a pressão constante e, por consequência, com a uniformidade da deposição, variando linearmente em uma escala arbitrária de 0 a 1 no caso ideal.

Uma variação de 0,5 mN/m na pressão de compressão do filme e de cerca de 10% para os demais parâmetros são indicativos de uma ótima deposição, ou seja, as monocamadas depositaram-se de forma homogênea sobre o substrato.

Existem dois métodos para a deposição dos filmes LB, o horizontal, que recebe o nome de Langmuir-Schaefer (LS), e o vertical. Nos filmes LS o substrato é abaixado até tocar a monocamada e em seguida suspenso, sendo mais utilizado na deposição de filmes muito rígidos. Este método tem a desvantagem de não se saber quanto de filme foi depositado. Na vertical o substrato é imerso na subfase e depois retirado, ou vice-versa, podendo-se modificar as formas de deposição dos filmes. Estas variações dependem do caráter hidrofóbico/hidrofílico do substrato em relação à sua imersão ou emersão [CONSTANTINO 1999].

É energeticamente favorável à deposição que o sentido do movimento do substrato seja o mesmo do menisco formado pela água no próprio substrato. Se o substrato for hidrofóbico o menisco será dirigido para baixo, favorecendo a deposição durante a imersão; caso o substrato seja hidrofílico o menisco será para cima, favorecendo a deposição durante a emersão. Podem-se obter, de acordo com a forma de deposição, três tipos de filmes LB, denominados filmes tipo X, Y ou Z (Figura 9). O tipo Y implica na deposição de uma camada a cada imersão e retirada do substrato. No tipo Z as camadas são depositadas somente nas retiradas do substrato, enquanto que no tipo X as camadas são depositadas somente nas imersões [CONSTANTINO 1999].





**Figura 9:** Tipos de deposição dos filmes LB.

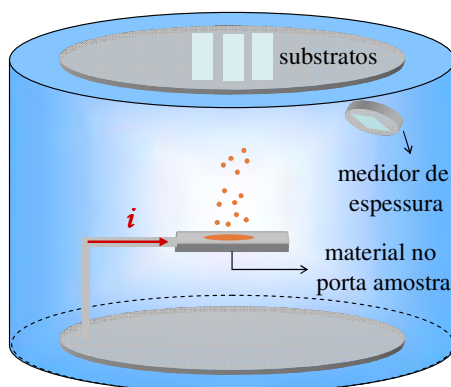
É na pesquisa básica que esta técnica de fabricação de filmes possui seu maior espectro de aplicações. É evidente a sua contribuição no estudo e desenvolvimento de novos materiais orgânicos. Várias técnicas de caracterização, como espectroscopia (raios-X, ultravioleta ou infravermelho, fluorescência, impedância), espalhamento Raman, microscopia óptica, eletrônica ou de força atômica, entre outras, podem ser usadas nos estudos de filmes finos LB [OLIVEIRA Jr. 1990; PETTY 1996].

### 1.6 Filmes PVD

O termo *physical vapor deposition* aparece originalmente em no livro “Vapor deposition” escrito por CF Powell, JH Oxley e JM Blocher Jr, mas antes disso, em 1838, Michael Faraday usou a técnica PVD para depositar revestimentos. Há várias técnicas de deposição física a vácuo (PVD), entre elas a evaporação térmica, magnéton *sputtering* e deposição por laser pulsado são as mais frequentemente usadas. [ELSHABINI-RIAD 1998] A técnica de evaporação térmica a vácuo tem sido amplamente aplicada para produzir filmes finos de moléculas pequenas [ANTUNES 2001; GAFFO 2002] e materiais poliméricos quando estes não são solúveis em solventes orgânicos [SILVA 2003; GRITSENKO 2003;

FURUKAWA 2003]. Quando crescemos um filme por evaporação, os átomos ou moléculas da substância que constitui o filme são removidas de uma fonte sólida ou líquida inserida em uma câmara de vácuo e depositadas sobre uma superfície sólida, onde as moléculas são adsorvidas para formar o filme. Calor ou bombardeamento com partículas energéticas como elétrons, átomos, íons ou fótons podem ser usados para remover os átomos ou moléculas a partir de sua fonte original e o fluxo de evaporação pode ser também controlado pela temperatura [ELSHABINI-RIAD 1998].

A técnica de evaporação térmica consiste basicamente em se aquecer um porta-amostra (cadinho) a uma temperatura conhecida para sublimar o material a ser estudado em uma câmara de vácuo, que facilita a sublimação. Substratos de interesse são colocados em posição a receber o material sublimado, formando os filmes finos. O controle da espessura do filme e do fluxo de evaporação do material são importantes parâmetros para a fabricação de filmes homogêneos. A relativa alta temperatura de sublimação dos polímeros é uma restrição para a técnica de evaporação e cuidados adicionais devem ser tomados para descartar uma possível degradação térmica molecular. A Figura 10 ilustra o processo de fabricação do filme PVD por evaporação térmica a vácuo. A estrutura do filme e a forma do crescimento (“layer-by-layer” ou “nucleação e crescimento”) são determinadas pelas condições de deposição como a temperatura do substrato e o fluxo e energia dos átomos ou moléculas chegando ao substrato para formar o filme [GRITSENKO 2003; FURUKAWA 2003; ELSHABINI-RIAD 1998].



**Figura 10:** Desenho esquemático do processo de evaporação térmica a vácuo.

Existe uma extensa literatura estudando os efeitos das condições de evaporação na estrutura do filme. *Nozaki et al* [NOZAKI 2007] usa em seu trabalho a técnica de evaporação considerando várias condições de evaporação, incluindo o tipo de substrato, para estudar a orientação molecular de n-alcenos. A influência das condições de deposição na estrutura do filme e na orientação molecular foi também estudada para o poli(di-metil-silano) por *Furukawa et al*[FURUKAWA 2003]. A morfologia da superfície de filmes finos PVD de pentaceno foram investigadas através de AFM por *Itoh et al*. [ITOH 2007] Grades ópticas gravadas com resolução especial submicrométrica foram investigadas por *Miniewicz et al* [MINIEWICZ, 2004] para um material fotocromico contendo moléculas de corante (DR1) depositado à vácuo em substrato de vidro com organização. No trabalho desenvolvido por *Mattheus et al*, [MATTHEUS 2004] o uso de filmes PVD de cloro[subftalocianinato]boro(III) e seus derivados perfluorinados em dispositivos OFET são discutidos. As mudanças na morfologia da superfície, induzidas por irradiação de laser de argônio (514 nm), em filmes de corante (DR13) preparados pela técnica de evaporação foram investigados por AFM por *Silva et al* [SILVA 2003].

### 1.7 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Na espectroscopia de infravermelho (IR) ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula. Ou seja, o efeito é ressonante, sendo os modos vibracionais ativados desde que haja uma variação do momento de dipolo na molécula pela radiação incidente. Considerando uma descrição clássica, a equação

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right|_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right|_0 \delta Q^2 + \dots$$

traz as diferentes contribuições ao momento de dipolo

da molécula quando irradiada pelo feixe incidente de IR. O primeiro termo ( $\mu_0$ ) refere-se ao momento de dipolo permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu'$ ) é o responsável pela absorção da radiação IR e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu''$ ) é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de FTIR. [ATKINS 1999; SKOOG 2002] Como a técnica de FTIR envolve as transições de energias associadas aos níveis vibracionais, ela permite identificar a presença de grupos químicos, fundamental na avaliação dos polímeros sintetizados, além de inferir sobre possíveis alterações químicas nos materiais devido ao processo de fabricação do filme (temperatura, solventes, etc) ou tratamentos posteriores a que os filmes podem ser submetidos.

### 1.8 Espalhamento Raman

O efeito Raman refere-se ao espalhamento inelástico da luz e, assim como a espectroscopia IR, relaciona-se aos modos vibracionais da molécula, porém com um mecanismo físico diferente. Dessa forma, podemos dizer que o espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são técnicas complementares [AROCA 2006; SALA 1996]. No espalhamento Raman a radiação incidente é espalhada pela molécula com

uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, de forma que a diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do infravermelho, devendo envolver este processo uma variação da polarizabilidade da molécula pela radiação incidente [AROCA 2006; SALA 1996]. Seguindo o modelo clássico, o espalhamento Raman está intimamente relacionado com o momento de dipolo ( $p$ ) induzido pela radiação incidente segundo o produto escalar  $p = \alpha \bullet E$ , sendo  $E$  o campo elétrico da radiação incidente e  $\alpha$  a polarizabilidade molecular (as notações vetoriais e tensoriais foram evitadas por simplificação). A polarizabilidade  $\alpha$  é dada pela equação

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right|_0 \delta Q^2 + \dots, \text{ sendo que o primeiro termo } (\alpha_0) \text{ refere-se à}$$

polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais =  $\alpha'$ ) é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\alpha''$ ) é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de Raman.

Ainda no caso Raman, outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia vibracional. No caso contrário, ou seja, quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman Stokes [AROCA 2006; SALA 1996]. O espalhamento Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes a temperatura ambiente, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia vibracional. No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas já situadas em um estado vibracional excitado, cuja população é menor que no estado fundamental a

temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor. Quando a energia da radiação incidente coincide com uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de  $10^6$ ) [AROCA 2006; SALA 1996]. A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade do laser ( $I_{laser}$ ), da frequência do laser incidente ( $\nu$ ) e da polarizabilidade da molécula segundo a equação

$$I_{Raman} = I_{laser} \cdot \nu^4_{laser} \cdot \alpha^2.$$

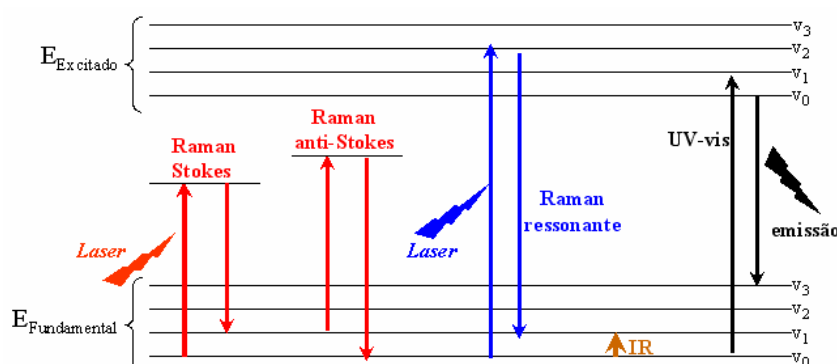
### 1.9 Espectroscopias de absorção no UV-Vis e fluorescência

As espectroscopias de UV-Vis e fluorescência envolvem transições eletrônicas relacionadas à absorção e emissão, respectivamente, de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, podendo alcançar ainda o ultravioleta próximo ou o infravermelho próximo. A frequência da radiação absorvida é uma medida da energia requerida para a transição eletrônica, enquanto a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. A espectroscopia de absorção no UV-Vis nos permite obter informações sobre as transições eletrônicas das moléculas do material. Essa técnica é usada também para determinar de um modo quantitativo a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação, ou acompanhar o crescimento dos filmes finos fabricados [SKOOG 2002].

Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental. Porém, algumas moléculas quando absorvem energias mais intensas podem dissipar apenas parte desta energia na forma de calor e voltar ao estado fundamental emitindo fótons de energia menor que aquela da radiação absorvida. Este mecanismo de emissão de fótons tem algumas variantes e é chamado de fluorescência quando o decaimento da molécula

ocorre a partir do estado excitado singlete (elétrons emparelhados) de menor energia. Neste caso, a frequência da radiação emitida independe da frequência da radiação absorvida, porém a intensidade da radiação emitida é proporcional à intensidade da radiação absorvida (número de fótons absorvidos). A fluorescência é um processo relativamente rápido, ocorrendo cerca de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  s após a absorção [ATKINS 1999; SKOOG 2002].

Complementarmente, a Figura 11 traz um diagrama de energia simplificado de uma molécula para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) que resume, dentro de um modelo quântico, as respectivas transições eletrônicas via absorção UV-Vis e relaxação via emissão de luz e transições vibracionais tanto via absorção IR como espalhamento Raman [ATKINS 1999; SKOOG 2002].

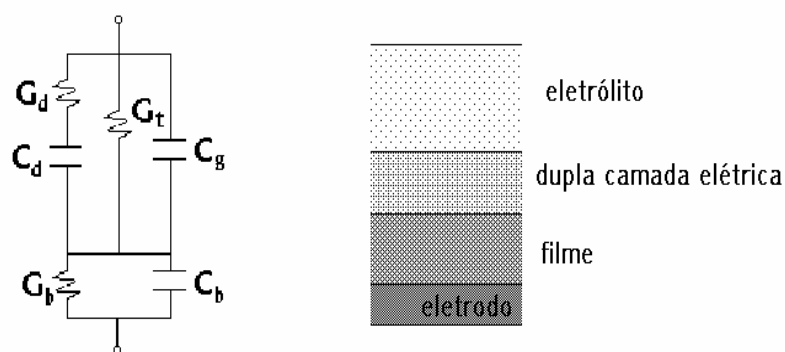


**Figura 11:** Diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

### 1.10 Espectroscopia de impedância

A análise via espectroscopia de impedância é uma ferramenta poderosa para investigar interações entre analitos e os materiais que constituem as unidades sensoriais [MACDONALD 1987]. A técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente em se fazer medidas utilizando-se uma tensão alternada *ac* na entrada do circuito em estudo (unidades sensoriais no nosso caso) para se obter valores de capacitância e condutância como

resposta [MACDONALD 1987]. A varredura de impedância ocorre para uma faixa de frequência relativamente ampla (geralmente entre 1 Hz e 1 MHz), em que a condutância pode ser facilmente convertida em perda dielétrica ( $G/w$ ), permitindo a detecção de dispersões características dos materiais que recobrem os eletrodos interdigitados (filmes LB ou PVD no nosso caso), consequência de variações provocadas pelas substâncias adsorvidas nestes materiais [RIUL Jr. 2003]. Taylor e MacDonald [TAYLOR 1987] apresentam um circuito elétrico equivalente que descreve as características elétricas de um sistema muito similar ao que estamos estudando, ou seja, um eletrodo metálico coberto com um material fracamente condutor imerso em um eletrólito, representado esquematicamente na Figura 12.

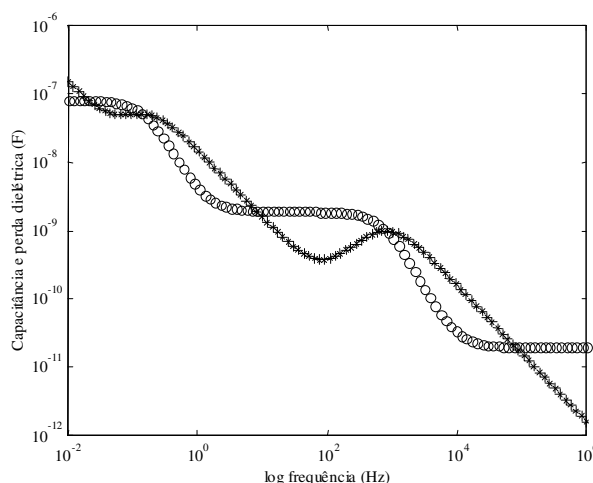


**Figura 12:** Circuito equivalente de um eletrodo metálico coberto com material fracamente condutor, imerso em um eletrólito.

Neste circuito equivalente, a presença do filme que recobre os eletrodos é feita através da combinação em paralelo de  $C_b$  e  $G_b$ . Estes dois componentes estão em série com a impedância do eletrólito, composta por três componentes: a capacitância geométrica do arranjo de eletrodos utilizados imersos em um eletrólito ( $C_g$ ); da dupla camada elétrica ( $C_d$ ) que surge devido à adsorção espontânea de íons sobre a interface eletrodos/eletrólito, que é carregada através da condutância da solução ( $G_d$ ); e da condutância total do eletrólito representada por  $(G_d + G_t)$ .  $G_t$  neste caso permite a transferência de carga através da interface



filme/eletrólito [TAYLOR 1987] A Figura 13 é uma simulação da dependência global da capacitância ( $C$ ) e perda dielétrica ( $G/\omega$ ) em uma ampla faixa de frequência do circuito equivalente apresentado na Figura 12.



**Figura 13:** Curvas teóricas de  $C$  (°) e  $G/\omega$  (\*) para o circuito equivalente esquematizado na Figura 12.

Nas curvas ilustradas na Figura 13, a região de baixas frequências (<50 Hz) é dominada pelos efeitos de dupla camada elétrica, enquanto que os efeitos do filme cobrindo os eletrodos aparecem na região entre  $10^2$  Hz e  $10^4$  Hz. Em frequências acima de  $10^5$  Hz a impedância do sistema é dominada pela capacitância geométrica da configuração de eletrodos adotada. As medidas *ac* evitam ainda o deslocamento unilateral de espécies químicas ionizadas no interior do filme, o que poderia alterar irreversivelmente suas propriedades elétricas, sendo, portanto um processo de análise repetitivo e não destrutivo. Outra vantagem oferecida pelas medidas *ac* é o pouco tempo necessário para a variação de parâmetros experimentais [RIUL Jr. 2002].

O estudo e interpretação dos resultados obtidos através da técnica de impedância envolvem a análise de um grande número de variáveis. Desta forma, o emprego de métodos multivariados, tais como a Análise de Componentes Principais (PCA), destaca-se como uma

importante ferramenta complementar para o tratamento e análise dos dados obtidos. A PCA é uma técnica analítica que transforma um grupo de variáveis correlacionadas em um grupo de variáveis não correlacionadas. Estabelece, com base em uma matriz de semelhança (correlações, variâncias-covariâncias, ou até mesmo de similaridades), um conjunto de eixos (componentes ou fatores) perpendiculares. Cada componente corresponde a um autovetor dessa matriz. Assim, com base em uma matriz de correlação entre  $m$  variáveis, serão calculados  $m$  autovetores (= eixos fatoriais) de comprimento  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$  decrescente em razão da sua contribuição à variância total dos dados. Esses comprimentos correspondem aos  $m$  autovalores (= raízes latentes) da matriz. Desse modo, o primeiro eixo da PCA, sobre o qual serão ordenadas as amostras, representará a maior parte da variação dos dados. O resultado disso é um sistema reduzido de coordenadas, proporcionando informações sobre as semelhanças das amostras. [JOHNSON 1982.] Deve ser enfatizado que a PCA nem sempre reduz um grande número de variáveis originais a um pequeno número de variáveis transformadas. De fato, se as variáveis originais não são correlacionadas, a PCA não produz efeito algum. Os melhores resultados são obtidos quando as variáveis originais são altamente correlacionadas, positivamente ou negativamente. Nesse caso, por exemplo, 20 ou 30 variáveis originais podem perfeitamente ser representadas por duas ou três componentes principais, deixando clara a existência de grande redundância nas variáveis originais, sendo que muitas destas medem características similares.

### **1.11 Microscopia de força atômica (AFM)**

A técnica de AFM mede as interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. Tais interações se dão a partir de forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo do tipo de material e da distância entre a ponta e a amostra. Na escala de frações de ângstrons prevalecem as forças eletrostáticas (coulombianas) de

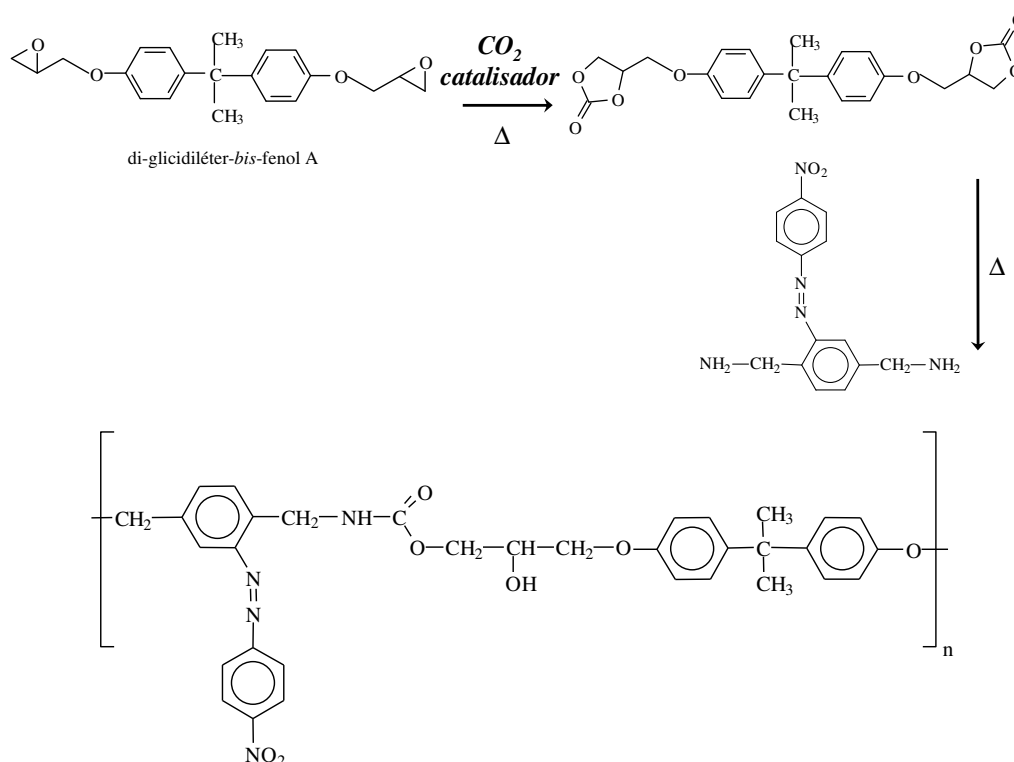
repulsão, enquanto que em nível de ângstrons as forças de atração de Van der Waals passam a predominar. Dessa forma, as imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM são relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulômbica (AFM - modo contato), força de van der Waals (AFM modo não contato e contato intermitente) [HERMANN 1997]. A técnica de AFM fornece, entre outras informações, a topografia da superfície do filme com seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do filme. As medidas de AFM são feitas localmente, varrendo áreas de centenas de ângstrons quadrados e não requer que a superfície estudada seja condutora eletricamente, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações.

## CAPÍTULO II

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 2.1 Preparação do polímero

A preparação do polímero foi realizada seguindo o método desenvolvido por alunas da Iniciação Científica do Curso de Química da FCT/UNESP (Daniele Marcondes Ferreira e Pâmela Felipe Guebara) as quais desenvolveram os seus Projetos de Pesquisa sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo R. Pérez González que coordena o Projeto de Auxílio a Pesquisa – Jovem Pesquisador em Centro Emergente da FAPESP intitulado “Estudo da Fixação e Ativação da Molécula de Dióxido de Carbono com Bases Nitrogenadas”. Utilizou-se para tal processo um sistema que consiste em um balão de três bocas aquecido num banho de glicerina provido de um termômetro e um condensador de refluxo contendo na sua extremidade superior um tubo secante com cloreto de cálcio. Adicionou-se o solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF), iniciando em seguida a purgação de nitrogênio para expulsar o oxigênio e evitar a oxidação dos reagentes na temperatura de trabalho. Adicionou-se um equivalente do azocorante (diamina diazotada) e um equivalente de *bis*-carbonato cíclico de DGEBA. A reação de polimerização foi realizada em atmosfera de nitrogênio mantendo a solução aquecida a 90°C por 48 h. Após o resfriamento da mistura de reação, filtrou-se o material em funil de vidro (contendo fibra de vidro). Lavou-se o polímero por mais duas vezes com solvente gelado no funil e deixou-se secar por sucção. Na Figura 14 mostra-se o esquema geral de síntese de poliuretanas contendo o azocorante e o grupo espaçador.



**Figura 14:** Esquema de síntese da PAzoU estudada.

## 2.2 Filmes de Langmuir

Para a fabricação e estudos dos filmes de Langmuir, o polímero foi dissolvido em diferentes solventes, sendo DMF, tetrahydrofurano (THF) e clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), e as soluções foram cuidadosamente espalhadas na superfície da subfase de água ultrapura mantida em 20°C, a qual é obtida em um sistema Millipore modelo Simplicity (18.2 MΩ.cm e tensão superficial de (71.5±0.5) mN/m em 20°C). Depois de 20 minutos, necessários para a evaporação do solvente, a compressão simétrica das moléculas se inicia com uma velocidade das barreiras de 10 mm/min. Diferentes velocidades de compressão das barreiras, 10, 50, 100 e 180 mm/min, foram aplicadas para a formação do filme de Langmuir usando a solução de DMF e mantendo a subfase em 20°C. Testes de estabilidade do polímero foram realizados utilizando a solução em DMF, velocidade de compressão de 10 mm/min e temperatura da

subfase de 20°C. Filmes de Langmuir foram produzidos pela mistura de PAzoU e ácido esteárico (AE) com diferentes porcentagens em massa (PAzoU/AE: 25/75, 50/50, 75/25) em solução de DMF (soluções de 0,2 mg/ml), velocidade de compressão de 10 mm/min e temperatura da subfase de 20°C.

### 2.3 Filmes Langmuir-Blodgett

O filme de Langmuir de PAzoU (em solução de DMF) foi transferido para substrato sólido de quartzo com uma pressão de superfície constante de 8 mN/m (fase condensada dos filmes de Langmuir) e utilizando uma deposição do tipo Z, definida na seção 1.5. A velocidade de imersão e retirada do substrato preso ao braço mecânico variou em torno de 5 a 20 mm/min alcançando uma razão de transferência bem próxima de um durante as cinco primeiras camadas. A velocidade do substrato decresceu constantemente com o número de camadas, chegando a 0,5 mm/min para a 15<sup>a</sup> camada. Nestas camadas a razão de transferência também foi decrescendo e ficou em torno de 0,2 para as últimas, indicando que o crescimento homogêneo do filme fora comprometido. Espectros de UV-Vis foram obtidos para 5, 10, 15 e 21 camadas. No caso dos filmes mistos de PAzoU/AE os espectros de UV-Vis obtidos para 5, 11, 17, 23, 31, 36, 41 e 51. Para as análises de FTIR foi fabricado um filme LB de PAzoU/AE 50/50 com 51 camadas, além de filmes *cast* de PAzoU, AE e três proporções de filmes mistos. A técnica de *cast* consiste apenas no espalhamento de gotas da solução do material sobre um substrato sólido. Para as análises de Raman, foi fabricado um filme LB de PAzoU/AE 50/50 com 24 camadas em substrato de espelho de prata (100 nm). Para as análises de AFM foram fabricados filmes LB nas três proporções PAzoU/AE (75/25, 50/50, 25/75) com 24 camadas sobre substrato de vidro. Para as medidas de espectroscopia de impedância foram depositadas cinco camadas de filme LB de PAzoU, AE e três proporções

de filmes LB mistos, sendo que um eletrodo permanece sem filme para comparação, sendo um total de seis eletrodos.

## 2.4 Filmes PVD

Os filmes PVD de PAzoU foram depositados sobre diferentes substratos sólidos (ZnSe, espelho de prata, quartzo e vidro), dependendo da característica requerida pela técnica de caracterização, utilizando uma evaporadora Boc Edwards modelo 306. Uma corrente constante de aproximadamente 1,9 A foi aplicada em um cadinho de Ta dentro de uma câmara de vácuo. As condições de pressão na câmara de vácuo foi de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr e o cadinho de Ta alcançou aproximadamente 190°C, determinado usando um termopar conectado ao cadinho. A espessura do filme em massa foi monitorada por uma balança de cristal de quartzo acoplada à evaporadora.

Os filmes PVD foram evaporados por três diferentes formas: (a) 45 nm depositados em "1 estágio", (b) 45 nm depositados em "4 estágios" de aproximadamente 12 nm, (c) 121 nm depositados em 6 estágios de aproximadamente 15 nm e um de 45nm e (d) 90 nm depositados em 4 estágios de aproximadamente 12 nm e 1 estágio de 45 nm. A taxa de evaporação foi cerca de 0,5 nm/s para cada etapa de 15 nm (= filme de "4 etapas") e de aproximadamente 6 nm/s para a etapa única de 45 nm (= filme de "1 etapa"). Espectros de UV-Vis foram obtidos para o filme PVD com 11, 23, 30, 46, 60, 101 e 121 nm de espessura depositados em substrato de quartzo. Para a caracterização via FTIR foi utilizado o filme PVD (c) sobre ZnSe e espelho de Ag usando os modos de transmissão e reflexão e uma pastilha de PAzoU em matriz de KBr no modo transmissão. Para as análises de Raman, foi utilizado o filme PVD (c) sobre substrato de espelho de prata (100 nm) e ainda o pó da PAzoU. Para as análises de microscopia óptica e mapeamento Raman foram utilizados filmes PVD (c) sobre substrato de vidro e espelho de Ag, respectivamente. Para as análises de AFM foram

utilizados os filmes (a) e (b) sobre substrato de vidro. Para as análises de fluorescência foi utilizado o filme PVD (d) sobre substrato de espelho de Ag.

## 2.5 Técnicas de caracterização

As medidas de TG foram realizadas usando um equipamento NETZSCH modelo 209 em atmosfera de N<sub>2</sub> de 25 até 950°C utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min. Adicionalmente, a PAzoU na forma de pó foi aquecida até 190°C em atmosfera de N<sub>2</sub> e mantida nesta temperatura por 15 minutos, sendo um tempo aproximadamente 3 vezes maior do que o requerido para fabricar um filme PVD, e medidas de FTIR e UV-Vis foram realizadas antes e após esse procedimento.

As medidas de DSC foram realizadas utilizando-se um equipamento NETZSCH modelo 204, no modo dinâmico sobre atmosfera de N<sub>2</sub>, com uma razão de aquecimento de 10°C/min e 5,0 mg de amostra, sendo que primeiramente uma isoterma de 20 min foi realizada em 110°C.

As medidas de absorção no UV-Vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50. Os espectros de FTIR foram coletados com 128 scans, resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e usando um detector de sulfato de triglicina (DTGS) que é um sistema piroelétrico operando à temperatura ambiente. As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo Vector 22 e os espectros foram obtidos em temperatura ambiente com 128 varreduras (scans), resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> usando um detector DTGS. Os espectros de reflexão foram obtidos com um ângulo de incidência de 80° usando um acessório Bruker A518/Q.

As imagens de microscopia óptica foram realizadas usando um microscópio óptico Leica acoplado ao espectrógrafo Renishaw in-Via. Os espectros de Raman foram obtidos utilizando um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, acoplado a um microscópio Leica com lente objetiva de 50X, o que possibilita a coleta de espectros de áreas



de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^2$ , laser em 785 nm, grade de 1200 linhas/mm e um detector CCD. Mapeamentos Raman foram feitos colocando o filme (LB ou PVD) sobre uma plataforma motorizada em XYZ com passo mínimo de  $0.1 \mu\text{m}$ . A aquisição e análises dos dados foram realizadas utilizando o programa WiRE para Windows. As imagens de AFM foram coletadas no modo *tapping* usando um Digital Instrument, modelo Nanoscope IV, com ponta de silício e constante de mola de  $0,12 \text{ N/m}$ .

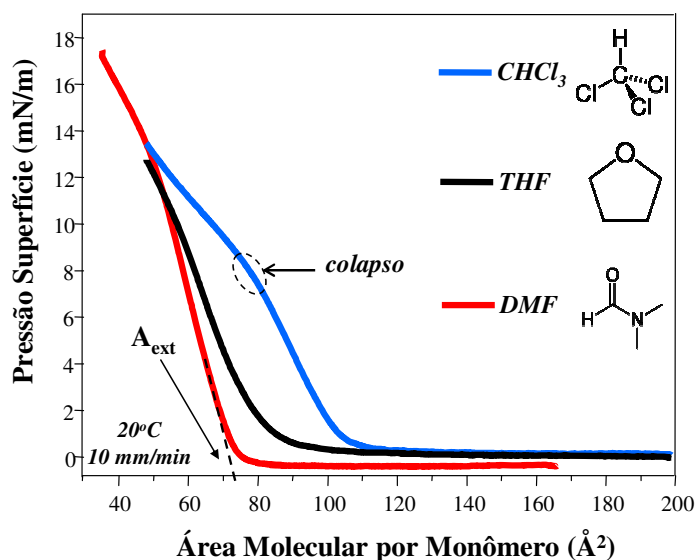
A espectroscopia de impedância (capacitância e resistência) foi realizada utilizando um analisador Solartron, modelo 1260A. A faixa de frequência utilizada foi de 1 Hz até 1 MHz e imergindo as unidades sensoriais em água destilada e ultrapura mantidas em diferentes temperaturas. As unidades sensoriais são eletrodos interdigitados de Au recobertos por 5 camadas de filme LB (PAzoU, AE, e PAzoU/AE com 75/25, 50/50, e 25/75 % em massa). Os eletrodos interdigitados de Au contêm 50 pares de dígitos com  $10 \mu\text{m}$  de largura,  $0.5 \text{ mm}$  de comprimento e  $100 \text{ nm}$  de espessura cada, que são espaçados  $10 \mu\text{m}$  um do outro. As análises de PCA foram realizadas por uma rotina utilizando o programa C-Builder desenvolvida pelos alunos Bruno B. Bergamo e Flávio P.A. Cabral sob a orientação do Prof. José A. Giacometti [CABRAL 2008].

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Filmes de Langmuir

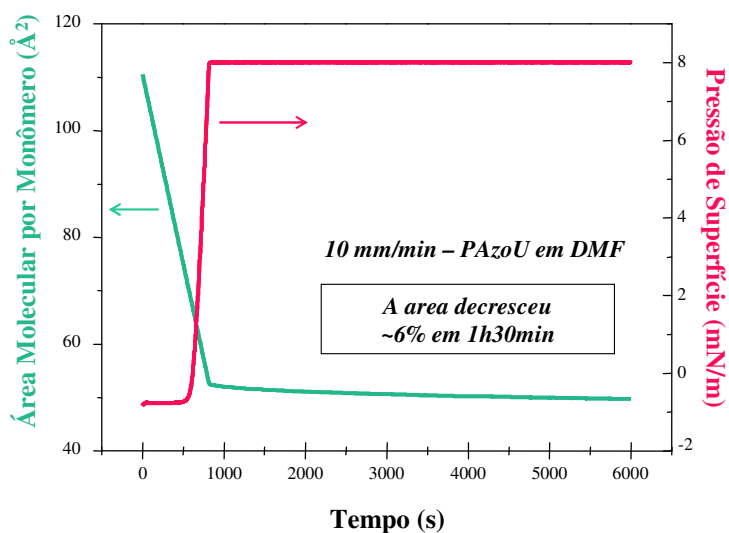
A fabricação de filmes LB de alta qualidade em termos de espessura, morfologia e arquitetura em nível molecular depende das propriedades dos filmes de Langmuir formados na superfície da subfase de água. Com este objetivo, uma seqüência de experimentos foi realizada para caracterizar os filmes de Langmuir através das isotermas  $\Pi$ -A. A Figura 15 apresenta as isotermas  $\Pi$ -A registradas para os filmes de Langmuir de PAzoU usando diferentes solventes: DMF,  $\text{CHCl}_3$  e THF.



**Figura 15:** Isotermas  $\Pi$ -A da PAzoU dissolvida em diferentes solventes e as estruturas moleculares dos solventes utilizados.

Pode ser observado que a área molecular média por monômero decresce com o aumento da polaridade do solvente utilizado. Isto pode ser explicado considerando que solventes mais polares podem arrastar as moléculas de PAzoU para a subfase de água e/ou mudam a conformação do polímero [HARBRON 2007], fazendo com que neste caso, por exemplo, ele se enovele mais. A área molecular média foi obtida pela extrapolação para  $\Pi=0$

da porção da isoterma que corresponde à fase condensada do filme ( $A_{ext}$  na Figura 15). Contudo, testes de estabilidade revelaram que os filmes de Langmuir de PAzoU são muito estáveis na subfase de água como mostra a Figura 16.

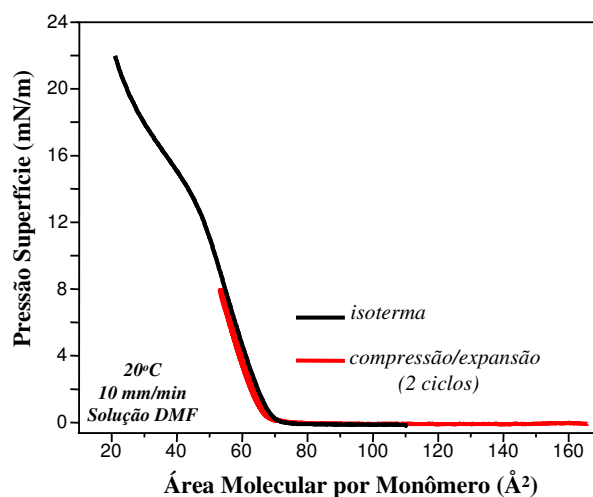


**Figura 16:** Teste de estabilidade da PAzoU em DMF.

O teste de estabilidade consiste basicamente na compressão do filme de Langmuir até uma pressão de superfície definida contida na fase condensada (8,0 mN/m neste caso) e registro do movimento das barreiras para manter a pressão de superfície constante durante um certo período de tempo. Maior estabilidade é atribuída a monocamadas que apresentam menores decréscimos na área para certo período de tempo. Isto é observado na Figura 16, em que um decréscimo de área menor que 6% ocorreu para um período de 1,5 horas, tempo maior do que o necessário para realizar uma isoterma  $\Pi$ -A para a PAzoU. Conseqüentemente, o menor valor de área extrapolada encontrada para DMF, seguida pelo THF e  $\text{CHCl}_3$ , pode estar relacionado com as diferentes conformações que as cadeias do polímero (PAzoU) alcançam quando dissolvidas por estes solventes e espalhadas na interface ar/água. Neste caso, a taxa de evaporação do solvente não deve exercer forte influência, ainda mais se levando em consideração que uma monocamada com menor área molecular média e alta estabilidade foi

obtida para o solvente menos volátil utilizado (DMF). No caso da PAzoU em DMF, a menor área extrapolada sugere que as cadeias podem ficar mais empacotadas quando dissolvidas em DMF. Adicionalmente, a alta pressão de colapso apresentada pela PAzoU em DMF corrobora a idéia de que as moléculas podem alcançar um alto empacotamento para esta conformação. A pressão de colapso é definida quando a razão  $\frac{\partial \Pi}{\partial A}|_T$  decresce (ver Figura 15) indicando uma possível superposição das moléculas para formar múltiplas camadas na subfase da água. Isso é observado para materiais que possuem estruturas moleculares mais complexas do que os convencionais ácidos graxos que são moléculas padrão usadas na técnica de Langmuir. [DHANABALAN 1998; BARROS 1999].

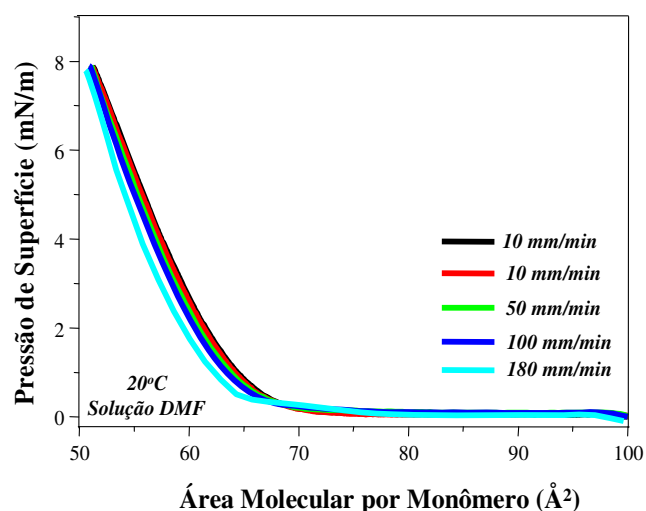
A ausência de histerese quando o filme de Langmuir é submetido a um ciclo de compressão/expansão é uma outra evidência da estabilidade da PAzoU na subfase de água. A Figura 17 mostra uma isoterma  $\Pi$ -A registrada até o filme de Langmuir atingir o colapso e outra para dois ciclos consecutivos de compressão/expansão para a PAzoU dissolvida em DMF.



**Figura 17:** Isoterma  $\Pi$ -A até o colapso do filme e dois ciclos de compressão/expansão.

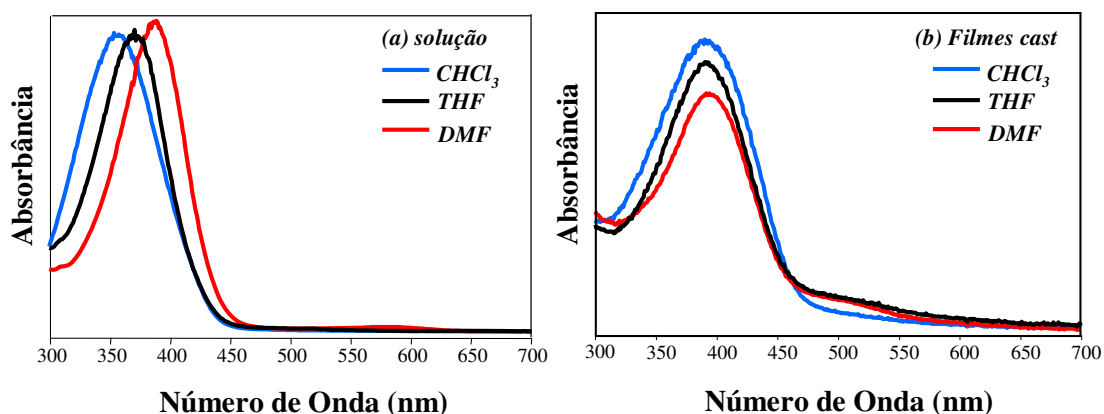
O limite da pressão de superfície foi fixado em 8,0 mN/m durante o ciclo de compressão/expansão para evitar o colapso do filme. Usualmente, se algumas moléculas interagem umas com as outras durante a compressão formando agregados (domínios) ou são arrastadas para a subfase de água, a histerese é observada durante a expansão [OLIVEIRA Jr. 1994]. Adicionalmente, um filme de Langmuir instável produz um deslocamento da isoterma  $\Pi$ -A para menores áreas para consecutivos ciclos de compressão/expansão dado que as moléculas podem estar sendo continuamente empacotadas e/ou perdidas para a subfase, o que não é o caso aqui.

A alta estabilidade dos filmes de Langmuir de PAzoU na subfase de água é observada uma vez mais pela reprodutibilidade das isotermas  $\Pi$ -A quando o mesmo filme é comprimido para diferentes velocidades das barreiras. A Figura 18 mostra as isotermas  $\Pi$ -A para a PAzoU em DMF comprimida consecutivamente com 10, 50, 100 e 180 mm/min. No caso de filmes instáveis, um deslocamento da isoterma  $\Pi$ -A para menores áreas seria observado para menores velocidades de compressão, pois as moléculas estariam por mais tempo sob constante rearranjo na interface ar/água e/ou sendo carregadas para a subfase da água sob estas condições [CONSTANTINO 1998].



**Figura 18:** Isoterma  $\Pi$ -A registrada para diferentes velocidades de compressão.

A hipótese das diferentes conformações assumidas pela PAzoU quando dissolvida em diferentes solventes foi verificada coletando-se espectros de absorção no UV-Vis para as soluções de PAzoU em  $\text{CHCl}_3$ , THF e DMF, os quais são vistos na Figura 19a.

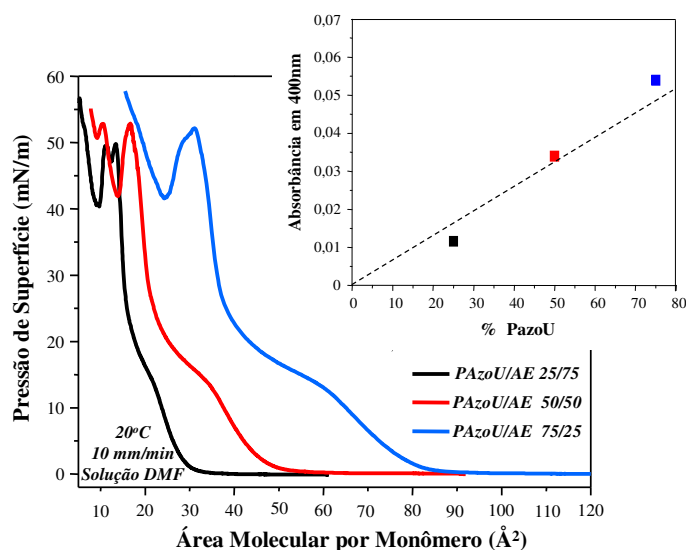


**Figura 19:** (a) Espectro de absorção no UV-Vis (normalizados) para a solução de PAzoU em diferentes solventes. (b) Espectro de absorção no UV-Vis (normalizados) para os filmes *cast* de PAzoU dissolvida em diferentes solventes.

As diferenças observadas nos espectros de absorção no UV-Vis (comprimento de onda do máximo da banda de absorção) para as soluções de PAzoU sugerem que o solvente desempenha uma importante função na estabilização da conformação preferencial das moléculas de PAzoU em solução. Esse deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimento de onda (menor energia) é um forte indício da formação de agregados do tipo J. Complementarmente, espectros de absorção UV-Vis para filmes *cast* produzidos usando as soluções de  $\text{CHCl}_3$ , THF e DMF foram obtidos (Figura 19b). Pode-se observar que o máximo de absorção ocorre para o mesmo comprimento de onda para todos os filmes *cast*. Desta forma, as diferenças encontradas nas isotermas  $\Pi$ -A (Figura 15) necessariamente devem ser relacionadas com a conformação das cadeias poliméricas na solução espalhada.

Apesar da alta estabilidade dos filmes de Langmuir de PAzoU e de sua isoterma  $\Pi$ -A ser bem definida, a fabricação de filmes LB ficou restrita a poucas camadas, o que será discutido na seção 3.2. Conseqüentemente, para fabricar filmes LB espessos foi necessário

usar filmes de Langmuir mistos, para os quais o material investigado é misturado com um ácido graxo [CONSTANTINO 1998; DHANABALAN 1998]. Desta forma, faz-se necessário um estudo dos filmes de Langmuir mistos. As isotermas  $\Pi$ -A registradas para os filmes de Langmuir mistos de PAzoU/ácido esteárico (PAzoU/AE), em diferentes porcentagens de massa (75/25, 50/50 e 25/75), são mostrados na Figura 20.



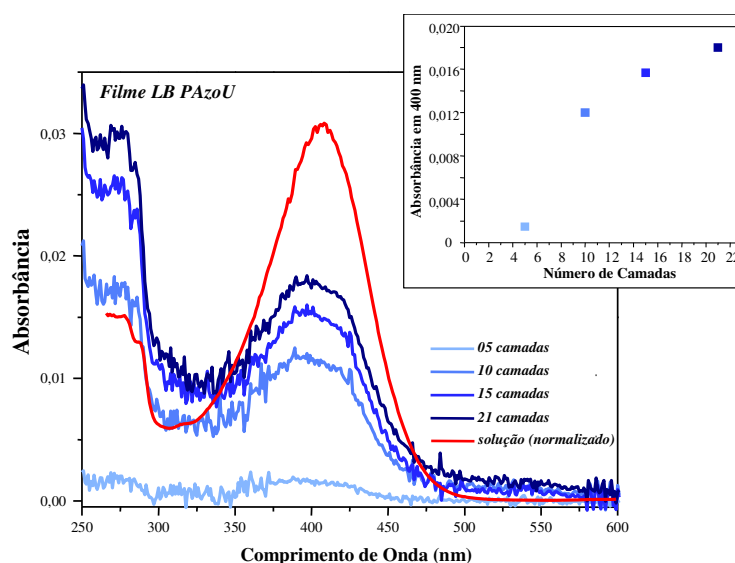
**Figura 20:** Isotermas  $\Pi$ -A para monocamadas mistas de PAzoU/AE (diferentes % massa: 25, 50, e 75). O *inset* mostra a absorvância em 400 nm para 12-camadas de LB PAzoU/AE (25, 50, e 75 % em massa).

O deslocamento das isotermas  $\Pi$ -A para maiores áreas é devido a maior porcentagem de PAzoU nos filmes de Langmuir mistos já que a área molecular média foi calculada baseada no número de moléculas de ácido esteárico espalhadas na subfase de água. A presença de duas inclinações nas isotermas  $\Pi$ -A sugere que as moléculas de PAzoU e de ácido esteárico estão formando domínios separados. A primeira inclinação (maiores áreas) se refere à fase condensada das moléculas de PAzoU, enquanto que a segunda (menores áreas) se refere à fase condensada das moléculas de ácido esteárico. O *inset* na Figura 20 mostra a absorvância em 400 nm para 12 camadas dos filmes LB mistos com diferentes proporções PAzoU/AE. Isto revela que a porcentagem em massa de PAzoU em relação ao ácido esteárico

(25, 50 e 75%) usada para preparar as soluções é mantida na composição dos filmes LB, ou seja, a porcentagem de PAzoU nos filmes de Langmuir mistos é correspondente com a porcentagem encontrada nos filmes LB.

### 3.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

O crescimento dos filmes LB contendo apenas PAzoU foi monitorado usando espectroscopia de absorção no UV-Vis. Os espectros de absorção no UV-Vis registrados para diferentes números de camadas depositadas em substrato de quartzo são apresentados na Figura 21. O *inset* na Figura 21 mostra a absorbância em 400 nm vs o número de camadas depositadas (5, 10, 15 e 21 camadas LB).



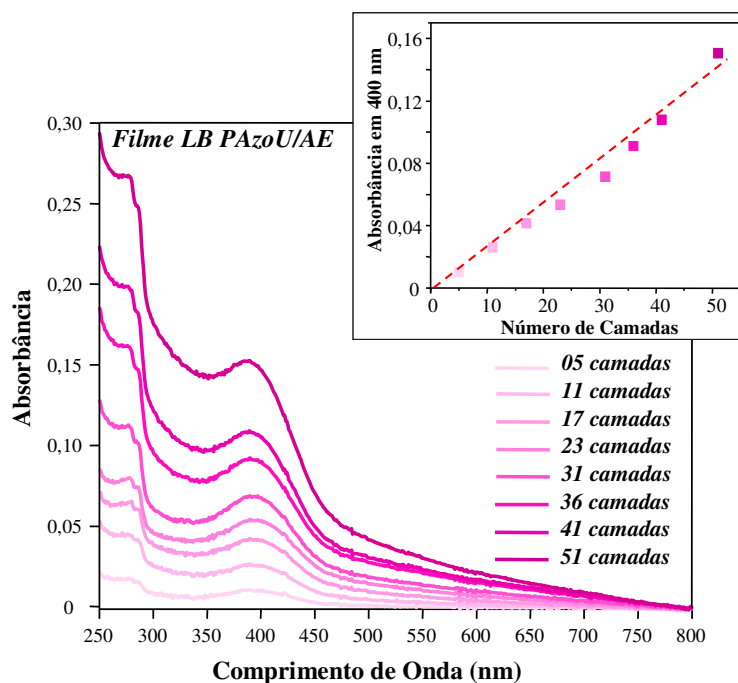
**Figura 21:** Espectro de absorção no UV-Vis do filme LB e da solução em DMF de PAzoU. O *inset* mostra a absorbância em 400 nm vs o número de camadas.

Pode ser observado que a quantidade de material transferido da superfície da água para o substrato cresce com o número de camadas depositadas. Porém, tal crescimento não é linear e tende a um platô a partir da 22<sup>a</sup> camada. Na Figura 21, pode-se ainda comparar os espectros obtidos para a solução de PAzoU em DMF e o filme LB fabricado utilizando tal solução. Nessa comparação observa-se que as intensidades relativas das bandas em 275 e



400 nm diferem entre si. Como a absorção destas bandas é atribuída a transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$  dos grupos azo nas formas *cis* e *trans*, respectivamente, [KUMAR 1992, SEKKAT 2002], pode-se supor que na solução a quantidade de isômeros *trans* é maior do que a de isômeros *cis* enquanto que para o filme LB a quantidade de isômeros *cis* é maior. Por outro lado, o comprimento de onda dos máximos das bandas de absorção para a solução e o filme LB são coincidentes, o que revela que nos filmes LB e na solução há o predomínio do mesmo tipo de agregados, tipo J neste caso conforme determinado anteriormente (Figura 19a).

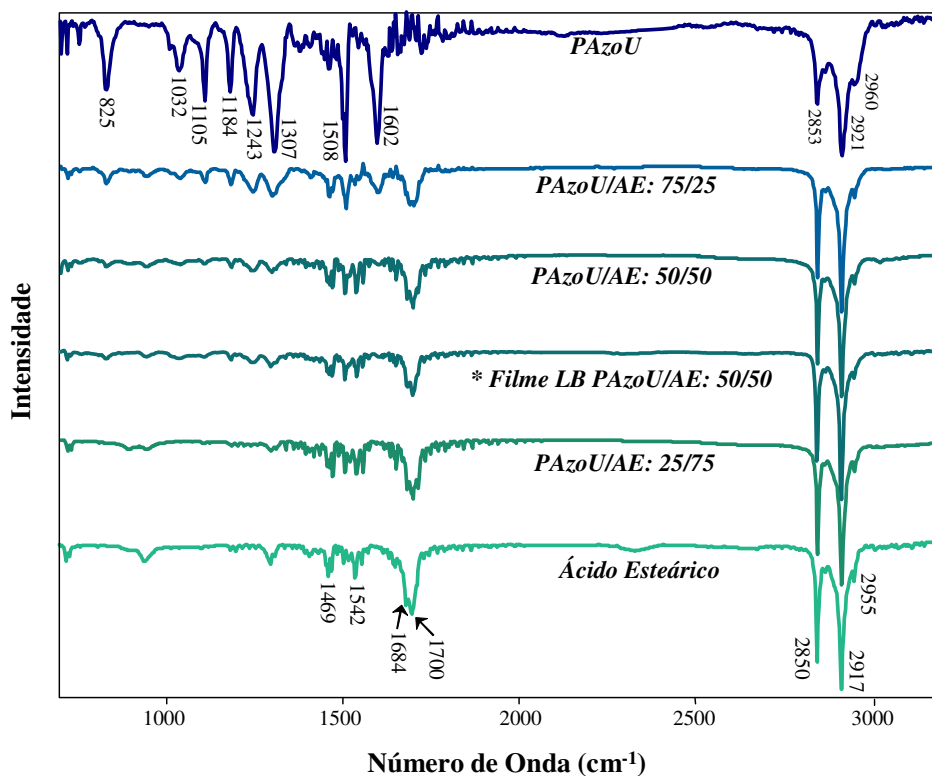
Diante da impossibilidade de se crescer filmes LB mais espessos contendo apenas PAzoU, a opção foi tentar crescer filmes LB a partir da mistura PAzoU/AE. A Figura 22 mostra os espectros de absorção UV-Vis obtidos para filmes LB PAzoU/AE 50/50 crescidos até 51 camadas, cuja absorção deve-se ao PAzoU já que o ácido esteárico não absorve neste intervalo. O *inset* da Figura 22 mostra um aumento linear da intensidade de absorbância em 400 nm vs o número de camadas LB.



**Figura 22:** Espectro de absorção no UV-Vis do filme LB PAzoU/AE 50/50. O *inset* mostra a absorbância em 400 nm vs o número de camadas.

Notavelmente, um valor próximo de 1,0 foi observado para a taxa de transferência ao final de cada camada depositada enquanto que a curva de transferência acumulada foi mantida próxima de 1,0 ao longo da deposição de cada camada. Isto mostra que não somente uma quantidade similar de material foi transferida, mas também que o material foi transferido homogeneamente para o substrato em cada camada depositada. Deposições de filmes LB PAzoU/AE 75/25 e 25/75 também foram realizadas. Para a maior concentração de PAzoU as condições de deposição se aproximam daquelas encontradas para os filmes LB contendo apenas PAzoU, ou seja, são desfavoráveis. Para a menor concentração de PAzoU a qualidade do filme é tão boa quanto aquela observada para a proporção 50/50. Portanto, optou-se por trabalhar com 50/50 pela maior quantidade de polímero presente.

A interação entre a PAzoU e o ácido esteárico foi estudada usando espectroscopia vibracional via absorção no infravermelho (FTIR) e espalhamento Raman tanto para filmes LB mistos como para filmes *cast*. Os espectros de FTIR obtidos para os filmes *cast* de ácido esteárico, de PAzoU, e misturas de PAzoU/AE em diferentes proporções, assim como o espectro de FTIR para o filme LB PAzoU/AE 50/50, são mostrados na Figura 23.



**Figura 23:** Espectro de FTIR para os filmes *cast* de AE, PAzoU, PAzoU/AE em diferentes % massa e para LB PAzoU/AE 50/50.

O centro das principais bandas de caracterização vibracional observados nos espectros de FTIR dos filmes *cast* de PAzoU e de ácido esteárico mostrados na Figura 23 em números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) estão listados na Tabela I juntamente com suas atribuições [LIN-VIEN 1991; LAMBERT 1998; TEIXEIRA 2007]. As atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR da PAzoU foram complementados por cálculos teóricos utilizando Gaussian 98 (DFT, B3LYP 6-31G) para o monômero.

**Tabela I:** Atribuição das bandas de FTIR características dos filmes de PAzoU e ácido esteárico.

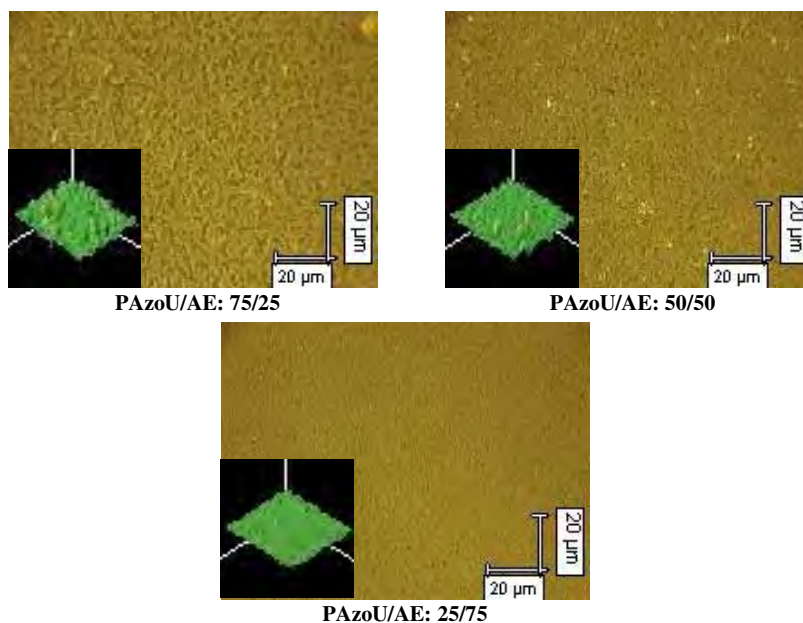
PAzoU (cm <sup>-1</sup> )	Ácido esteárico (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
825		aromático-NO <sub>2</sub> <i>scissors</i>
1032		ν O-CH <sub>2</sub>
1105		CH <i>wagging</i>
1184		δ angular no plano CH anel
1243		δ angular NH + estiramento (C=O)-O
1307		δ angular CH <sub>2</sub> + CH-OH
	1469	ν simétrico OCO
1508		estiramento anel
	1542	ν anti-simétrico OCO
1602		ν anel + δ angular NH
	1684	ν carbonila
	1700	ν carbonila
	2850	ν simétrico CH <sub>2</sub>
2853		ν simétrico CH anel
	2917	ν anti-simétrico CH <sub>2</sub>
2921		ν CH (anel)
	2955	ν CH <sub>3</sub>
2960		ν CH <sub>3</sub>

ν: estiramento; δ: deformação

Os filmes *cast* foram formados usando DMF como solvente, uma vez que este foi usado para produzir os filmes de Langmuir e LB. Pode-se observar, comparando-se as intensidades relativas das bandas, que os espectros dos filmes mistos produzidos tanto por *cast* ou LB são compostos por uma simples superposição dos espectros dos materiais puros (PAzoU e ácido esteárico). Isto revela a ausência de interações fortes entre esses materiais, o que está em acordo com o que foi observado para os filmes mistos de Langmuir (Figura 17). Interações intermoleculares podem afetar a intensidade relativa ou a frequência das bandas vibracionais relacionadas com os grupos químicos envolvidos na interação. No caso de interações químicas fortes, além dos efeitos citados, novas bandas podem ser observadas relacionadas diretamente com as novas ligações químicas.

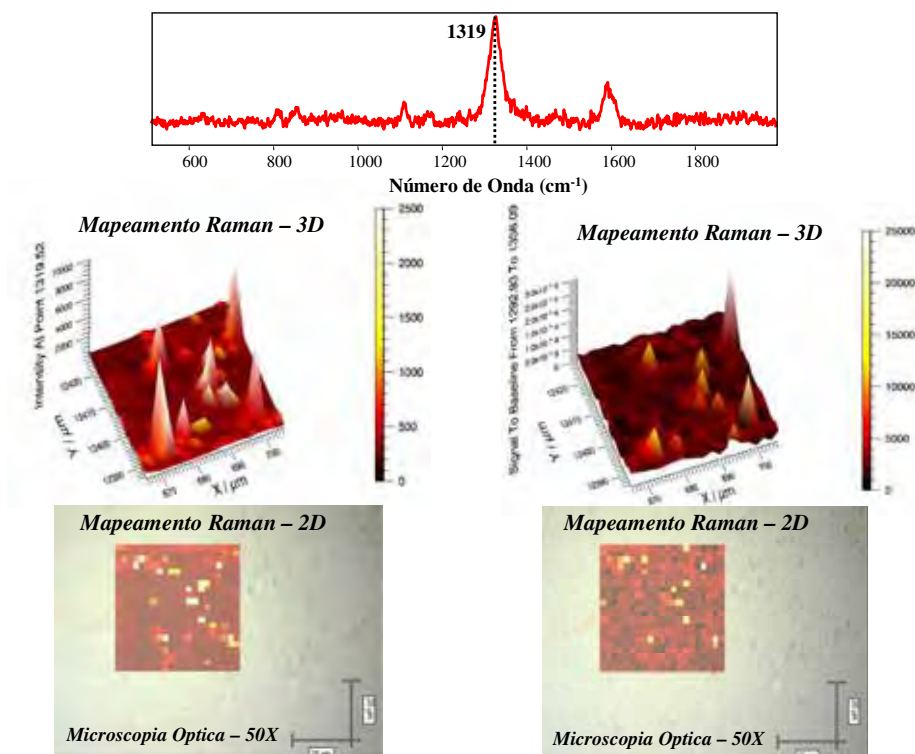
A morfologia em escala micrométrica dos filmes LB de PAzoU/AE foram examinadas com um microscópio óptico. A Figura 24 mostra imagens ópticas em 2-

dimensões obtidas usando uma lente objetiva de 50X, enquanto o *inset* apresenta imagens em 3-dimensões obtidas através do programa de análise de imagens Image Pró-Plus.



**Figura 24:** Imagem óptica em 2D (50x) para LB PAzoU/AE (25, 50, e 75%) 24-camadas. Os *insets* apresentam as imagens em 3D.

Pode ser observado que a homogeneidade da superfície decresce com o aumento da porcentagem de PAzoU. Esta investigação foi complementada utilizando a técnica de mapeamento micro-Raman, que permite a coleta de espectros de áreas de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^2$  pelo acoplamento do espectrógrafo Raman e o microscópio óptico, combinando informações química e morfológica em escala micrométrica. A Figura 25 mostra os mapeamentos Raman que foram construídos utilizando espectros coletados ponto-a-ponto ao longo de uma área de  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  com passo de  $2 \mu\text{m}$ . Um dos espectros obtidos é mostrado no topo da Figura 25.



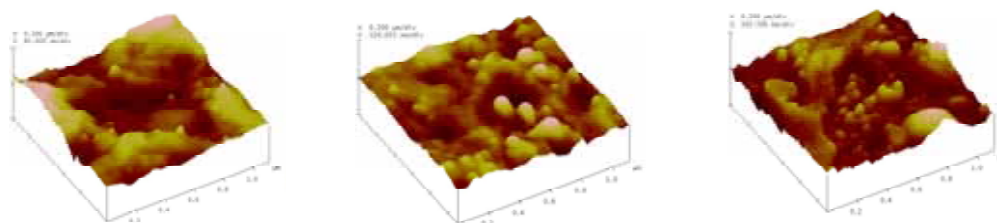
**Figura 25:** Mapeamento Raman de área  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ . Um espectro Raman é mostrado no topo.

Esses mapeamentos Raman mostram a distribuição da banda em  $1319\ \text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do grupo  $-\text{NO}_2$  [CONSTANTINO 2001 (a)], onde os pontos mais claros se referem a maiores intensidades do sinal. Dois mapeamentos foram construídos considerando a banda com centro em  $1319\ \text{cm}^{-1}$ . Um considera a intensidade da banda em  $1319\ \text{cm}^{-1}$ , nomeado *intensity at point*, e o outro a área da banda centrada em  $1319\ \text{cm}^{-1}$  com correção de linha de base, nomeado *signal to baseline*, sendo que este último elimina a interferência do espalhamento de fundo (*background*). Os mapeamentos Raman são mostrados em 2 e 3 dimensões. Pode ser observado que em certos pontos a intensidade da banda é muito alta, revelando a presença de domínios de PAzoU, enquanto em outros pontos essa intensidade é muito diminuída, revelando a presença de domínios de ácido esteárico, uma vez que este material não contém banda em  $1319\ \text{cm}^{-1}$ . É importante ressaltar que a intensidade do sinal Raman não é afetado pelo espalhamento de fundo, uma vez que a

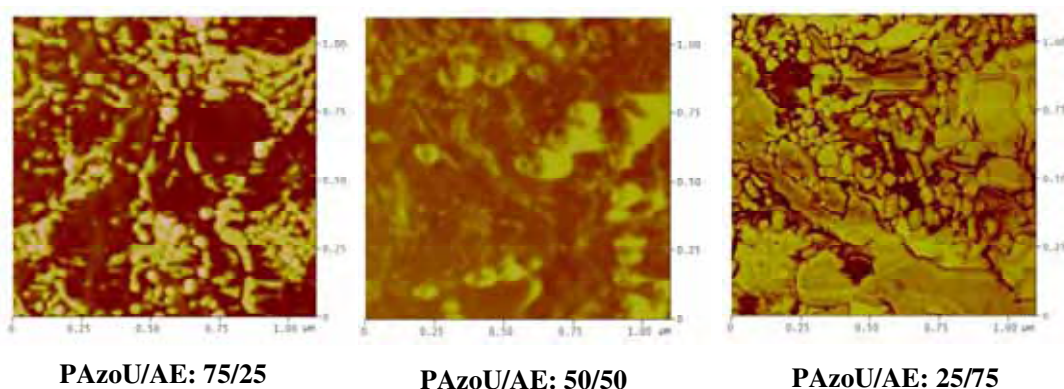
distribuição de pontos claros e escuros encontrados no mapeamento *signal to baseline* está em boa concordância com a distribuição encontrada para o mapeamento *intensity at point*, o que sugere que a superfície dos filmes é bastante regular em escala microscópica.

Em escala nanoscópica, a Figura 26 apresenta imagens topográficas de AFM em 3 dimensões no topo e imagens de fase em duas dimensões abaixo.

### *Imagens Topográficas*



### *Imagens de Fase*

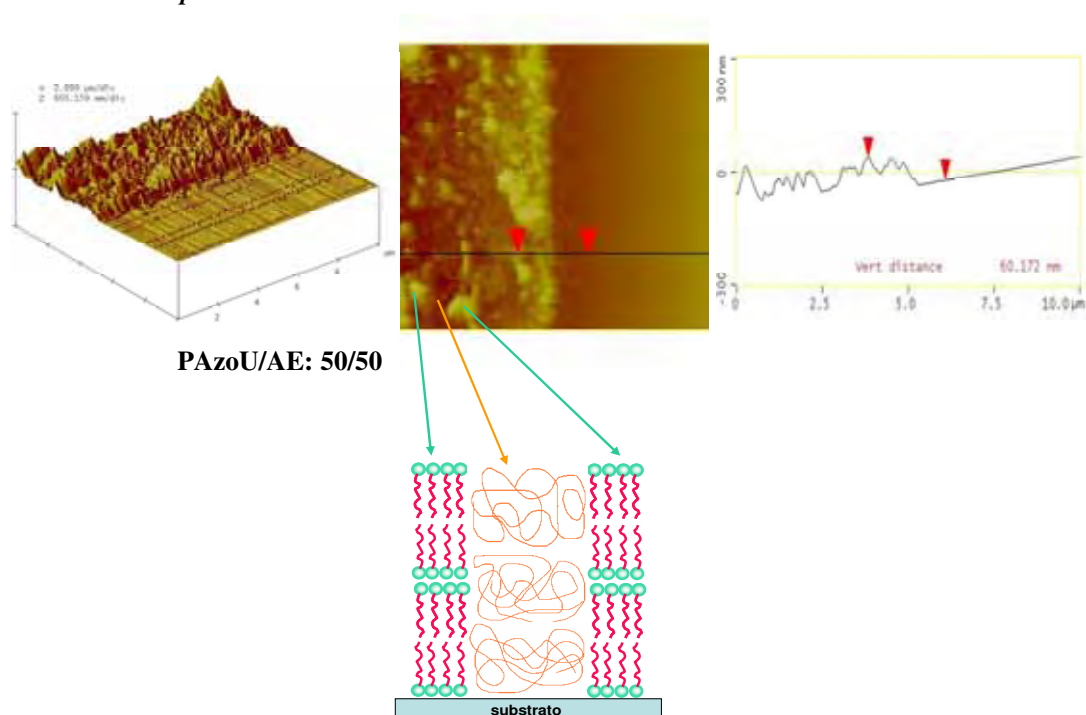


**Figura 26:** Imagens de AFM para filmes LB PAzoU/AE (25, 50, e 75%) 24-camadas em 2D (embaixo – imagem de fase) e em 3D (no topo – imagem topográfica).

Essas imagens mostram que a PAzoU e o ácido esteárico apresentam uma separação de fase também em escala nanométrica, sustentando a ausência de interação química entre ambos os materiais, como sugerido pelos espectros de FTIR e a separação de fase observada pela microscopia óptica e os resultados de micro-Raman em escala micrométrica. As regiões escuras mostradas nas imagens de fase devem estar associadas ao polímero (PAzoU), já que ao aumentar a porcentagem de polímero a quantidade de pontos

escuros também aumenta. A rugosidade média encontrada para os três filmes LB mistos ficaram em aproximadamente 9,0 nm, independente da porcentagem de PAzoU no filme, o que está em acordo com a baixa intensidade do espalhamento de fundo do sinal Raman. Esse valor de rugosidade é significativo para determinar a espessura média dos filmes LB mistos, como mostrado na Figura 27 para o filme LB PAzoU/AE 50/50.

### *Análise de Espessura*



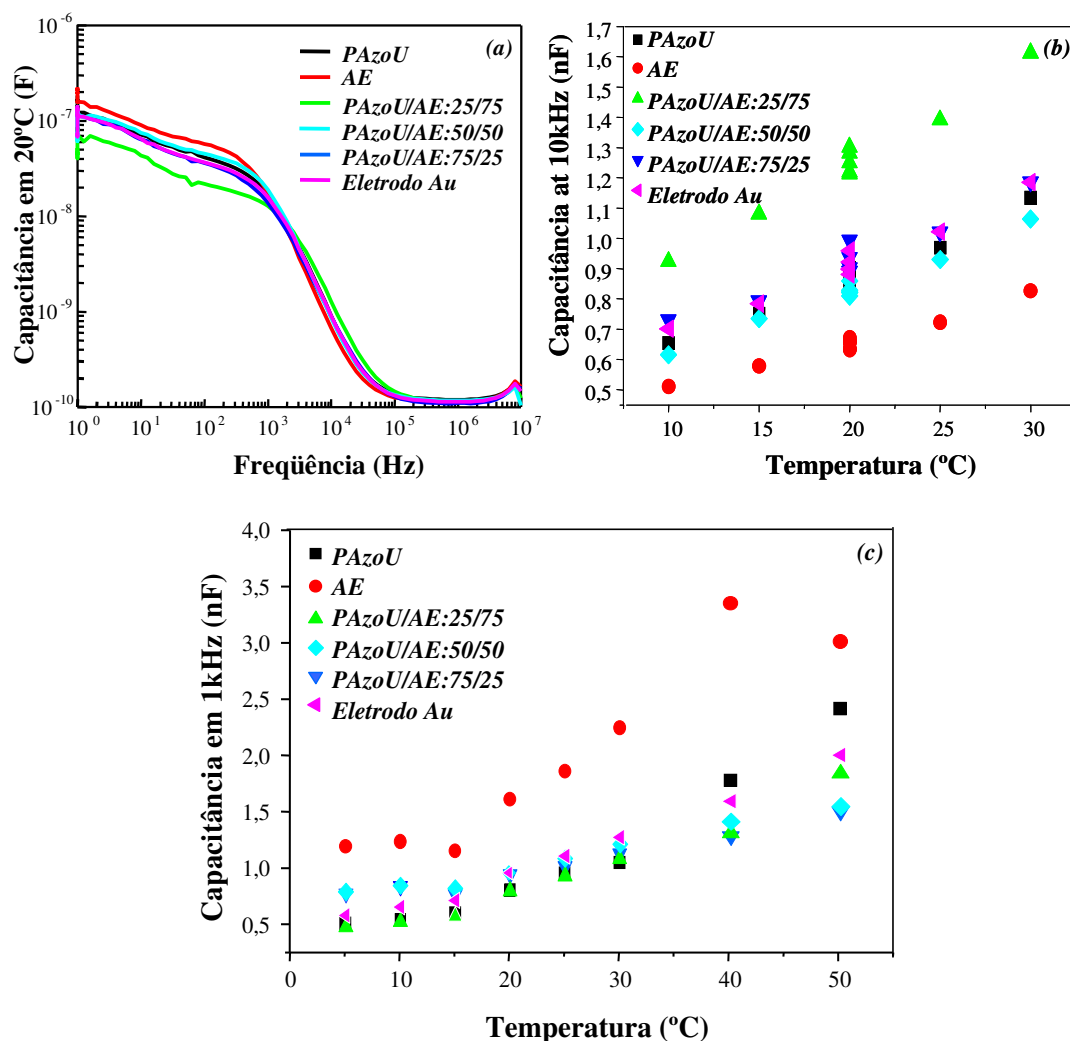
**Figura 27:** Análise de espessura através de imagens de AFM para o filme LB PAzoU/AE 50/50 com 24 camadas e seu perfil ao longo de um sulco feito no filme. Abaixo, um esquema da provável separação de fase PAzoU/AE.

Os três filmes LB mostrados na Figura 26 possuem 24 camadas, o que implicaria em uma espessura de 60 nm se somente o ácido esteárico fosse depositado, uma vez que a altura do ácido esteárico é de 2,5 nm [CONSTANTINO 1998]. A espessura média determinada por AFM para estes filmes LB mistos ficou em torno de 60 nm (Figura 27), o que é consistente com a separação de fase em escala nanométrica entre o PAzoU e o ácido esteárico. Caso o polímero fosse disperso entre as camadas do ácido esteárico, por exemplo,



então espessuras maiores deveriam ser medidas por AFM. O termo espessura “média” tem sido usado aqui considerando que a rugosidade média encontrada fica em aproximadamente 15% da espessura média. Na Figura 27, uma possível arquitetura molecular é sugerida para o filme LB PAzoU/AE, tomando como base a separação de fase observada em níveis micrométrico e nanométrico e a espessura média do filme. Sabendo que o filme possui 24 camadas LB de moléculas de PAzoU e AE, que a espessura do filme fica em torno de 60 nm, e que este é o valor da espessura de 24 moléculas de AE, podemos sugerir a arquitetura com separação de fase apresentada.

As isotermas  $\Pi$ -A dos filmes de Langmuir de PAzoU revelaram uma alta sensibilidade do polímero à temperatura da subfase de água. Para testar as variações potenciais dos filmes LB com a temperatura (para potenciais aplicações em sensores), 5 camadas de filme LB foram depositadas em eletrodos interdigitados de Au. Em alguns trabalhos na literatura foi mostrada a alta sensibilidade que pode ser alcançada pela combinação da espectroscopia de impedância e filmes ultrafinos depositados em eletrodos interdigitados em análises líquidas [FERREIRA 2003 (a)]. No total, 6 unidades sensoriais foram fabricadas: eletrodo sem cobertura, filmes LB contendo somente ácido esteárico ou PAzoU, e 3 filmes LB de PAzoU/AE (25/75, 50/50, 75/25). As unidades sensoriais foram mergulhadas em água destilada em diferentes temperaturas e caracterizadas por medidas de espectroscopia de impedância em uma faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz. A Figura 28a mostra as capacitâncias registradas para todas as unidades sensoriais em 20°C. A mesma tendência foi observada para outras temperaturas (10, 15, 25 e 30°C).

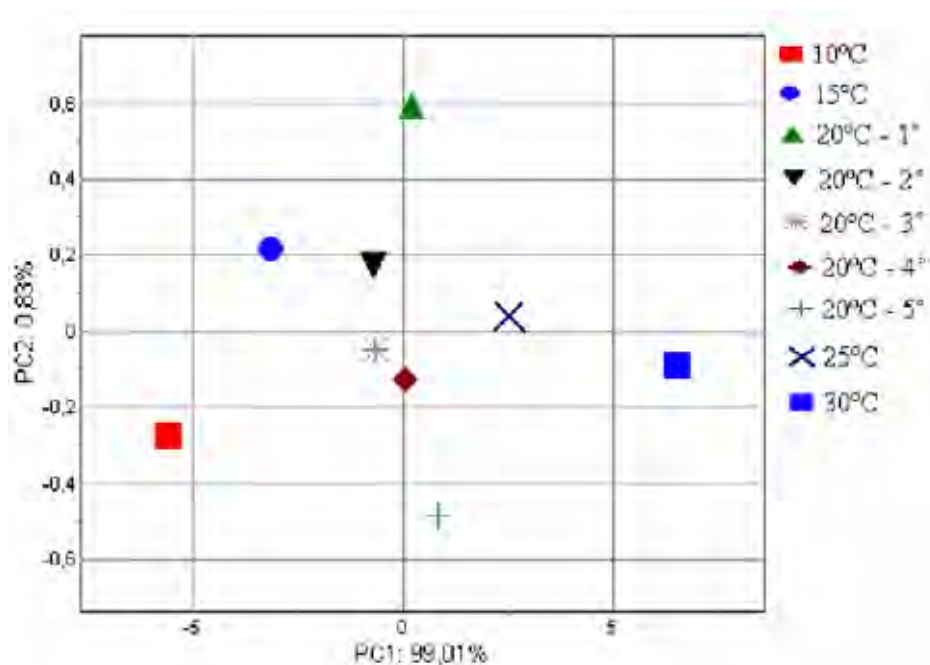


**Figura 28:** (a) Dados de capacitância vs frequência para cada unidade sensorial em 20°C. (b) Valores de capacitância em 10 kHz em 10, 15, 20, 25, e 30°C (água destilada). (c) Valores de capacitância em 1 kHz em 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, e 50°C (água ultrapura) (18.2 M $\Omega$ .cm).

Suaves mudanças no sistema líquido são fortemente capturadas pela resposta elétrica dos filmes LB, em concordância com o modelo proposto por Taylor e MacDonald [TAYLOR 1987] apresentado na seção 1.8. A Figura 28b apresenta a dependência linear da medida de capacitância com a variação da temperatura para valores de capacitância em 10 KHz. Uma tendência similar foi observada para os valores de capacitância registrados em 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50°C usando água ultrapura Millipore (18.2 M $\Omega$ .cm) como mostrado na Figura 28c. Este é um importante resultado sendo que a reprodutibilidade em água

ultrapura é mais difícil de ser obtida comparada com a água destilada. A frequência para a qual são lidos os valores de capacitância é selecionada considerando a maior variação da capacitância com o aumento da temperatura da água.

A PCA foi usada para correlacionar estatisticamente essas amostras. Neste trabalho, a PCA foi usada para correlacionar estágios de variação de temperatura seguindo a seqüência 20°C → 15°C → 20°C → 10°C → 20°C → 25°C → 20°C → 30°C → 20°C, como mostrado na Figura 29.

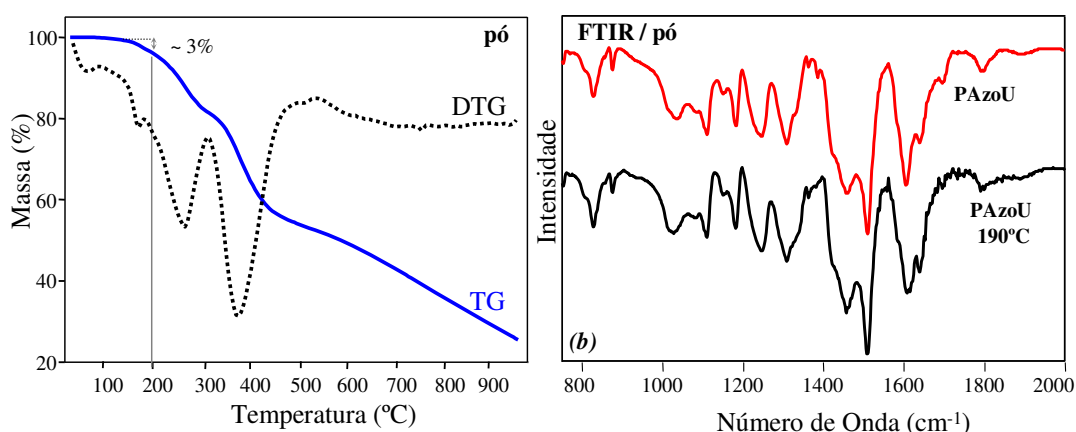


**Figura 29:** PCA para todas as unidades sensoriais em 10 kHz em água destilada.

A correlação pode ser observada projetando os dados para o eixo PC1. Existe uma tendência em PC1 de ir para a direita quando a temperatura é aumentada. Apesar de menores parâmetros experimentais não controlados, como a difusão do gás a partir do ambiente, isso é importante também para ressaltar em PC2 um deslocamento temporal dos dados em 20°C.

### 3.3 Filmes Evaporados (PVD)

No processo de fabricação por deposição física a vácuo de filmes finos evaporados termicamente, o cadinho pode atingir altas temperaturas, o que pode levar a degradação térmica dos materiais orgânicos, afetando a qualidade dos filmes PVD. Análises térmicas foram realizadas para investigar o comportamento da PAzoU quando submetida a aquecimento. Os resultados das análises de TG da PAzoU com a derivada da curva (DTG) assim como medidas de FTIR realizadas antes e após o processo térmico à 190°C por 15 minutos são mostrados na Figura 30 (a) e (b) respectivamente.

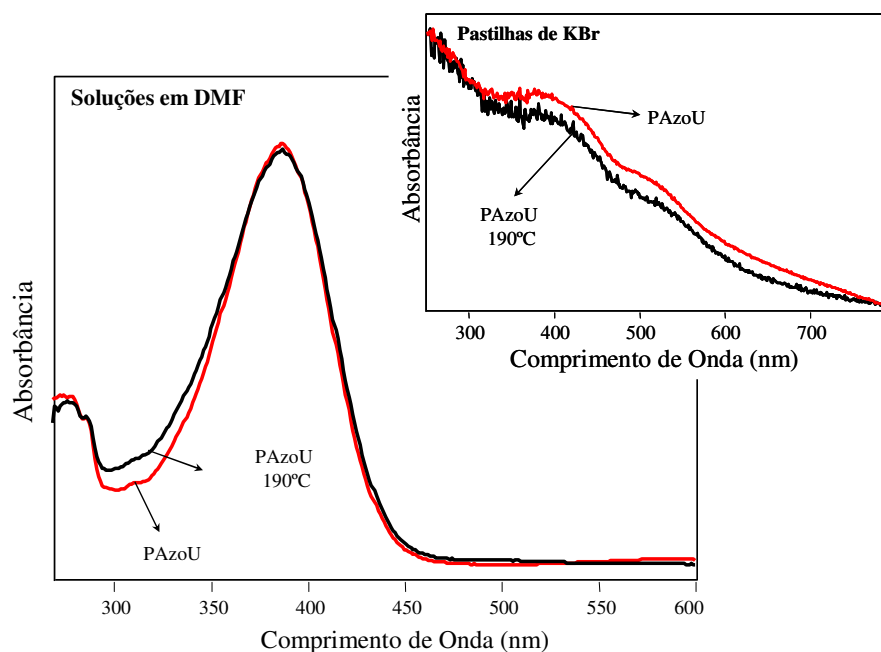


**Figura 30:** (a) Análise de TG (DTG) da PAzoU na forma de pó e (b) FTIR antes e após o processo térmico à 190°C por 15 minutos.

Os resultados de TG (DTG) (Figura 30a) sugerem que a PAzoU é termicamente estável até a temperatura alcançada pelo cadinho de Ta (~190°C) no processo de fabricação do filme. A perda de massa até a temperatura de 200°C é de aproximadamente 3%, sendo atribuída a presença de umidade e de solventes residuais provenientes da síntese. A integridade da estrutura química da molécula de PAzoU foi confirmada por análises de espectroscopia no IR e UV-Vis. A Figura 30b mostra os espectros de FTIR obtidos para o pó de PAzoU antes e após ser submetido a um processo térmico onde foi mantido a 190°C por 15 minutos sobre atmosfera de nitrogênio. Este tempo foi determinado considerando que o tempo

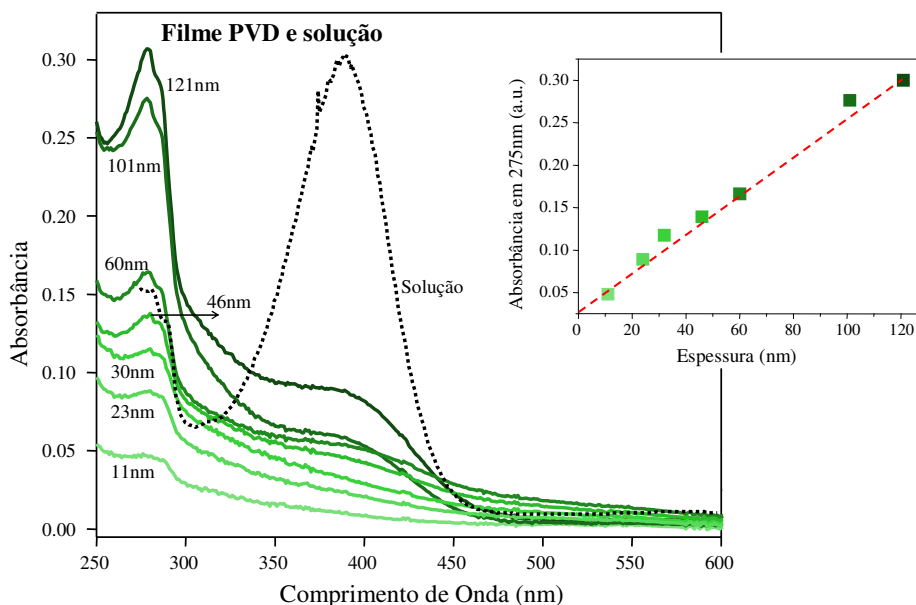
requerido para fabricar um filme PVD não excede os 5 minutos. Os espectros de FTIR, sem dúvida, indicam a integridade da estrutura molecular da PAzoU após o aquecimento.

Adicionalmente, a estabilidade térmica do grupo azo, que é uma importante parte da molécula de PAzoU considerando as possíveis aplicações, é demonstrada na Figura 31, a qual mostra os espectros de absorção no UV-Vis para a PAzoU na forma de solução em DMF (0,2 mg/ml) e na forma de pó em pastilhas de KBr (*inset*). Essas amostras foram produzidas usando o pó de PAzoU antes e após o processo térmico descrito anteriormente e é mostrado claramente que o grupo azo não é afetado pelo processo térmico.



**Figura 31:** Espectros de absorção no UV-Vis (normalizados) para a PAzoU em solução de DMF usando o pó antes e após o aquecimento até 190°C por 15 minutos. O *inset* mostra os espectros de UV-Vis (normalizados) da PAzoU na forma de pastilha de KBr antes e após o aquecimento até 190°C por 15 minutos.

O crescimento do filme PVD foi monitorado utilizando-se espectroscopia de absorção no UV-Vis, sendo os espectros mostrados na Figura 32. O *inset* apresenta a relação entre a absorbância em 275 nm *vs* a espessura do filme (11, 23, 30, 46, 60, 101, e 121 nm) de PAzoU depositado em substratos de quartzo.

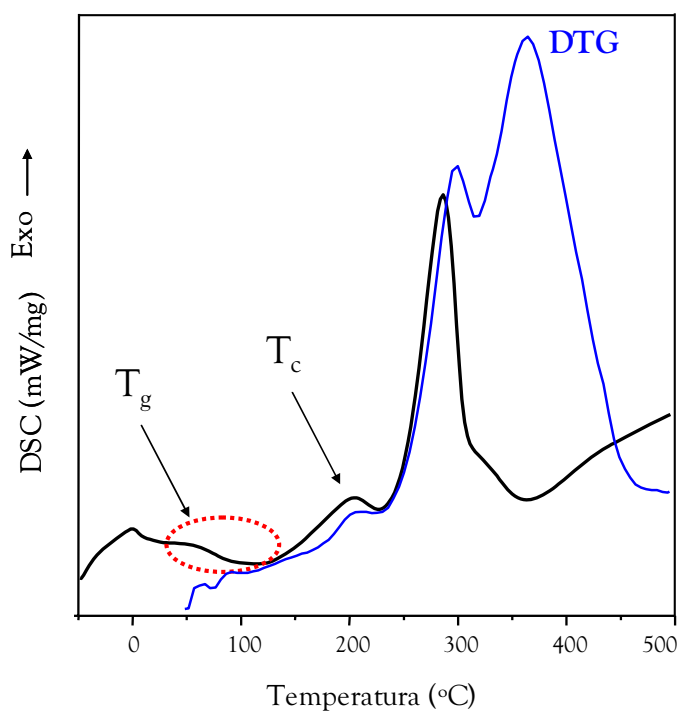


**Figura 32:** Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes PVD de PAzoU com 11, 23, 30, 46, 60, 102 e 121 nm e PAzoU em solução de DMF (espectro normalizado). O *inset* mostra a absorbância do filme em 275 nm vs a espessura do filme.

Pode ser visto no *inset* que a absorbância em 275 nm atribuída ao grupo azo [LAMBERT 1998] cresce linearmente com a espessura dentro do intervalo aqui estudado, o que mostra que a quantidade de material depositado sobre o substrato cresce linearmente, permitindo concluir que a formação de filmes com espessura controlada em escala nanométrica foi possível. Além disso, a concordância dos máximos de absorção encontrado nos espectros de UV-Vis da solução e do filme PVD indica que a PAzoU deve formar o mesmo tipo de agregados em ambos os sistemas [NITHYANANDHAN 2004]. Conforme discutido para os filmes LB e solução na seção 3.2, tais agregados são do tipo J [NITHYANANDHAN 2004; RAMAMURTHY 1991]. Porém, novamente é peculiar é a inversão das intensidades relativas para as bandas de absorção em 275 e 400 nm comparando os espectros de UV-Vis da solução e do filme (Figura 32). A banda em 275 nm (4,52 eV) é atribuído à transição  $\pi-\pi^*$  do *cis*-azobenzeno enquanto a banda em 400 nm (3,19 eV) é atribuído à transição  $\pi-\pi^*$  do *trans*-azobenzeno [TAKAHASHI 2006]. Por conseguinte, pode-

se novamente supor que isômeros *cis* estão presentes em maior quantidade nos filmes PVD, independente da espessura do filme, enquanto que os isômeros *trans* dominam a solução. Isto deve estar relacionado com o fato de que na solução as moléculas têm uma maior mobilidade, levando preferencialmente à conformação de menor energia (isômeros *trans*). Por outro lado, as moléculas de PAzoU são forçadas a juntar-se umas às outras quando alcançam o substrato sólido após a evaporação térmica, sendo a conformação preferencial a de isômeros *cis*. Esta tendência pode estar relacionada a interações entre as ligações de hidrogênio entre uretana – N(H)COO- grupos que estão mais próximos no isômero *cis* e um  $\pi$ - $\pi$  *stacking*” entre os anéis aromáticos sobrepostos [OBATA 2001]. Estes efeitos estabilizantes são muito importantes no empacotamento molecular [DESIRAJU 1991]. Apesar do fato de que o isômero *trans* ser encontrado para ser o mais estável (maior conjugação- $\pi$ ) para a conformação de moléculas diazo, a configuração *cis* tem sido também observada e relacionada com uma repulsão espacial menor [CHOI 2007].

Uma medida complementar de DSC do pó de PAzoU também foi realizada como descrito na seção 2.5 e está mostrada na Figura 33. A medida de DSC revela uma importante transição de fase começando em torno da mesma temperatura alcançada pelo cadinho de Ta da evaporadora (190°C). Esta transição pode estar relacionada com alguma cristalinidade da amostra, sendo descartada a possibilidade de alguma degradação. Isto porque a temperatura de degradação obtida através da curva de DTG está de acordo com a transição que é iniciada em torno de 240°C na curva de DSC. Esta transição que indica a degradação do material está relacionada com a degradação oxidativa das unidades de azobenzeno presentes no polímero [ref]. Outra informação que pode ser obtida através da curva de DSC é a temperatura de transição vítrea da PazoU que se iniciou em torno de 50°C ( $T_{\text{onset}}$ ).



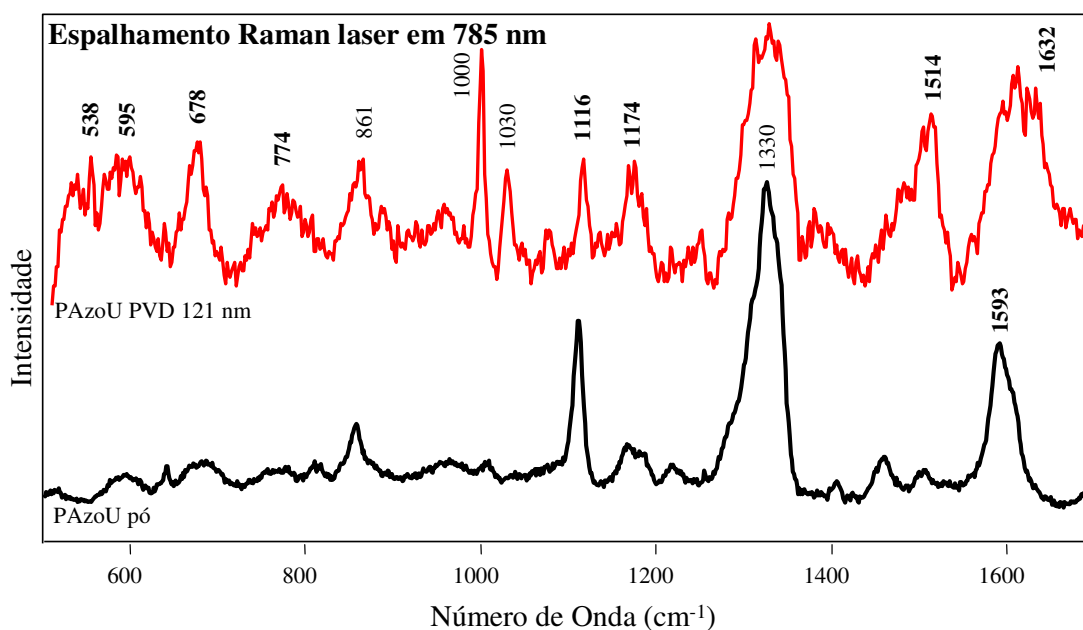
**Figura 33:** Medida de DSC do pó da PazoU

O fato da quantidade de isômeros *cis* predominar nos filmes PVDs é um resultado interessante, uma vez que temos anteriormente verificado que filmes de PAzoU fabricados utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett também apresenta esta tendência, o que não era o caso de filmes “*cast*”, que são praticamente dominados pelos isômeros *trans* [ALÉSSIO 2008]. Estes resultados reforçam o efeito do empacotamento molecular na conformação molecular da PAzoU em filmes finos.

A discussão dos isômeros *cis* e *trans* dominando o filme PVD e o pó, respectivamente, foi complementada utilizando espalhamento Raman [STUART 2007; KURITA 2000; BISWAS 1997] e FTIR, [CHOI 2007; KURITA 2000; BISWAS 1997; SHARMA 2003] que são técnicas sensíveis para diferenciar ambos isômeros. A análise através de espalhamento Raman foi efetuada comparando os resultados obtidos por Stuart [STUART 2007] para azobenzenos na forma *cis* e na forma *trans* com os espectros de Raman obtidos para a PAzoU mostrado na Figura 34, cujas atribuições dadas na Tabela II foram



baseadas em [STUART 2007; KURITA 2000; BISWAS 1997 e LIN-VIEN 1991] e nos cálculos teóricos dos modos de vibração do monômero da PAzoU usando o Gaussian 98 através da teoria do funcional de densidade (DFT) com a base 6-31G.



**Figura 34:** Espectros Raman obtidos com laser em 785 nm para a PAzoU na forma de filme PVD (121 nm) e na forma de pó.

Na Figura 34 pode ser visto que, da mesma forma como relatado por Stuart, a conversão de isômeros *cis* para *trans* acarreta uma diminuição da intensidade relativa das bandas em 538, 595, 678, 774, 1174, 1514 e 1632  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a banda em 1116  $\text{cm}^{-1}$  aumenta.

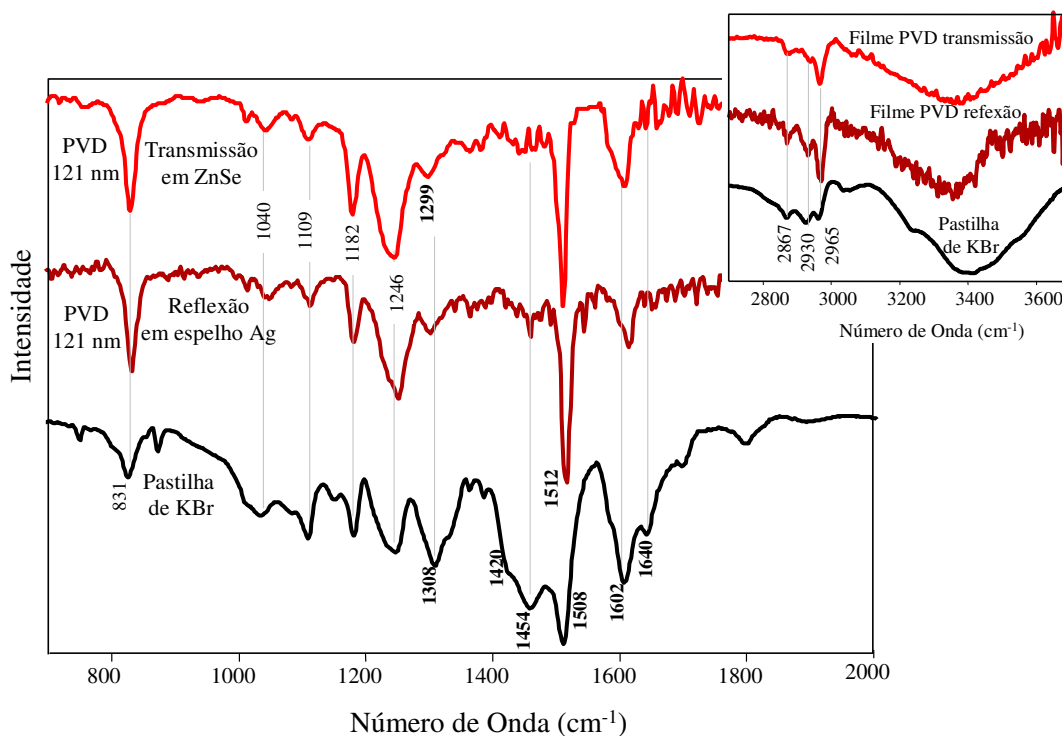
**Tabela II:** Atribuições das bandas de Raman (Figura 34) e FTIR (Figura 35) para a PAzoU na forma de pó e de filme PVD.

Bandas em $\text{cm}^{-1}$ FTIR	Bandas em $\text{cm}^{-1}$ Raman	Atribuições
	538	$\delta(\text{NNC}) + \tau(\text{NNCC}) + \tau(\text{CCCC}) + \delta(\text{CCC})$ <i>cis</i>
	595	$\tau(\text{CNNC}) + \tau(\text{CCCH})$ <i>cis</i>
	678	$\delta(\text{CCC}) + \tau(\text{CNNC})$ <i>cis</i>
	774	$\tau(\text{CCCH}) + \tau(\text{CCCC}) + \tau(\text{CNNC})$ <i>cis</i>
832		$\gamma(\text{CH}) + \delta(\text{NN}) + \nu(\text{CN}) + \tau(\text{CN})$
	861	$\gamma(\text{CH})$
	1000	$\delta(\text{CC}) + \nu(\text{CC})$
	1030	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$ <i>cis</i>
1040		$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CC})$
1109		$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CC}) + \delta(\text{CN}) + \delta(\text{CH})$
	1116	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{CCH})$ <i>trans</i>
	1174	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CCH})$ <i>cis</i>
1182		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
1246		$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CC}) + \nu(\text{CC})$
1299		$\delta(\text{CN}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})$ <i>cis</i>
1308		$\delta(\text{CN}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})$ <i>trans</i>
	1330	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$ <i>cis</i>
	1330	$\delta(\text{CN}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})$ <i>trans</i>
1420		$\nu(\text{NN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{CCH})$ <i>trans</i>
1454		$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{CCH})$ <i>trans</i>
1508		$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) + \nu(\text{NN})$ <i>trans</i>
1512	1514	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$ <i>cis</i>
1602	1593	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{NN})$ <i>trans</i>
1632	1640	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$ <i>cis</i>
2965		$\nu(\text{CH})$ anel azo
2930		$\nu(\text{CH})$ anel azo
2867		$\nu(\text{CH})$ anel azo

$\nu$ : estiramento;  $\tau$ : torção;  $\delta$ : deformação no plano;  $\gamma$ : deformação fora do plano

Em termos de FTIR, em conformidade com a referência [LIN-VIEN 1991], o estiramento N=N para o grupo R-N=N-R (R: anel aromático) encontra-se muito forte em  $1511 \text{ cm}^{-1}$  para os isômeros *cis* e entre  $1380$  e  $1463 \text{ cm}^{-1}$  para os isômeros *trans*. Isto está de acordo com os espectros de FTIR da PAzoU mostrado na Figura 35 (pó e filme PVD no modo transmissão), cujas atribuições são igualmente listadas na Tabela II com base nas referências

[KURITA 2000; CHOI 2007; BISWAS 1997; LIN-VIEN 1991; SHARMA 2003] e no cálculo teórico (Gaussian 98, DFT, 6-31G) para o monômero da PAzoU.



**Figura 35:** Espectros de FTIR para a PAzoU na forma de filme PVD (121 nm) nos modos de transmissão e reflexão e na forma de pastilha de KBr no modo transmissão. O *inset* mostra os espectros na região de maiores números de onda.

Pode ser visto na Figura 35 que o filme PVD, que é dominado por isômeros *cis*, apresenta uma banda muito forte de FTIR em  $1512\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento N=N. No caso do pó, que deve ser dominado pelos isômeros *trans*, o estiramento N=N está relacionado com a banda em  $1420$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$  [LIN-VIEN 1991; SHARMA 2003] enquanto que a banda em  $1508\text{ cm}^{-1}$  apresenta uma grande contribuição a partir do estiramento C-C para os isômeros *trans* [BISWAS 1997]. Seguindo a análise realizada por Biswas para azobenzenos na forma *cis* e na forma *trans*, o deslocamento para maiores comprimentos de onda das vibrações N=N (estiramentos e torsões) para os isômeros *cis* deve-se à densidade eletrônica  $\pi$  mais localizada entre os átomos de N, o que aumenta o caráter de dupla ligação do N=N

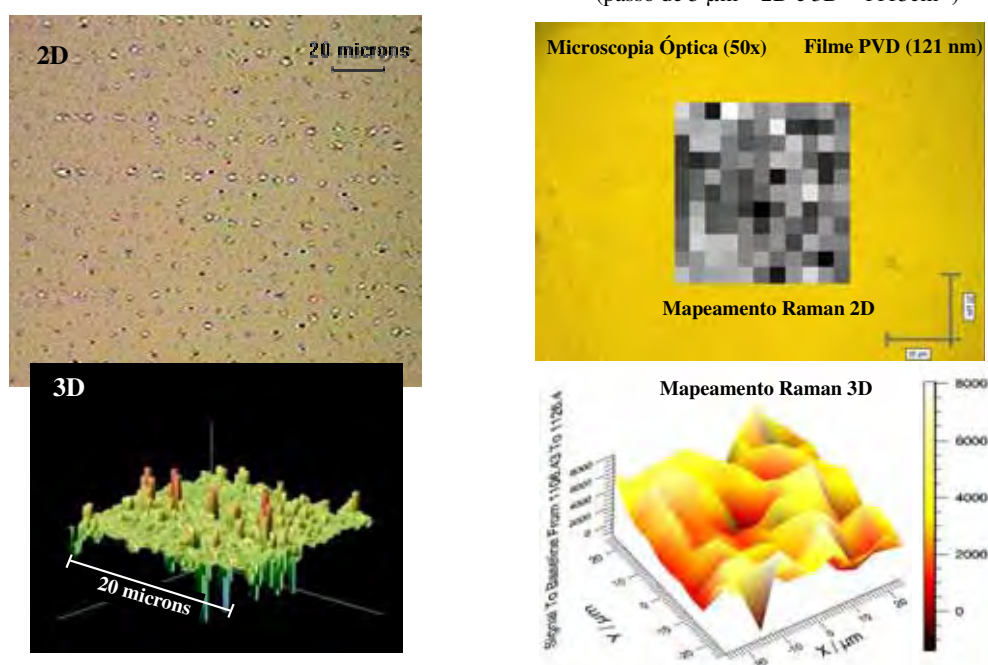
quando comparada com uma maior conjugação  $\pi$  encontrada para os isômeros *trans*. Por outro lado, a ligação C-N apresenta um maior caráter de ligação simples para os isômeros *cis* levando o estiramento C-N para deslocamentos para menores comprimentos de onda para os isômeros *cis* em relação aos isômeros *trans* [BISWAS 1997], que podem ser visto na Figura 35 em  $1299\text{ cm}^{-1}$  para o filme PVD e em  $1308\text{ cm}^{-1}$  para o pó, cujas intensidades relativas são também afetadas. Além disso, a banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico C-C para o isômeros *trans*, [BISWAS 1997] que também está de acordo com o observado na Figura 35. Finalmente, considerando as bandas entre  $2850$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , o padrão para as intensidades relativas das bandas em  $2867$ ,  $2930$  e  $2965\text{ cm}^{-1}$  para ambos o filme PVD e o pó seguem o mesmo padrão encontrado pelos cálculos teóricos de Choi para isômeros *cis* e *trans*, respectivamente [CHOI 2007].

A organização molecular da PAzoU na forma de filme PVD foi estudada a partir de espectros de FTIR combinando os modos de transmissão e de reflexão com as regras de seleção de superfície [BRADSHAW 1998; BORN 1987; DEBE 1987]. Resumidamente, no modo de transmissão o campo elétrico da radiação infravermelha incidente é paralelo à superfície do substrato e no modo de reflexão o campo elétrico é quase completamente polarizado perpendicularmente à superfície do substrato para metais altamente refletivos (Ag) e o ângulo incidente é de  $80^\circ$ . Considerando uma molécula fixada na superfície, a intensidade ( $I$ ) de absorção do infravermelho depende do produto escalar entre o campo elétrico da radiação incidente ( $E$ ) e do dipolo momento derivado de cada modo normal da molécula ( $\mu'$ ),  $I = E \cdot \mu'$  (a notação vetorial é omitida para maior simplificação), com uma intensidade máxima para  $E // \mu'$ , e intensidade mínima para  $E \perp \mu'$ . Por isso, uma vez que a direção do  $E$  da radiação incidente é conhecido nos modos de transmissão e de reflexão, a organização molecular pode ser determinada usando certas bandas de FTIR cujos componentes  $\mu'$  são bem estabelecidos [ANTUNES 2001]. A Figura 35 mostra os espectros de FTIR obtidos para

os modos de transmissão e reflexão para o filme PVD com 121 nm evaporado simultaneamente para os substratos de ZnSe e espelho de Ag, respectivamente. Uma vez que o padrão das intensidades relativas nos espectros de ambos os filmes PVD de PAzoU são o mesmo, pode-se concluir que não há orientação molecular preferencial da PAzoU nos filmes.

As imagens ópticas obtidas usando uma lente objetiva de 50X (Figura 36a) mostram a morfologia em escala micrométrica do filme PVD de PAzoU com 121 nm.

(a) Microscopia Óptica 50X /filme PVD 121 nm (b) Mapeamento Raman Área 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$   
(passo de 5  $\mu\text{m}$  – 2D e 3D – 1115 $\text{cm}^{-1}$ )

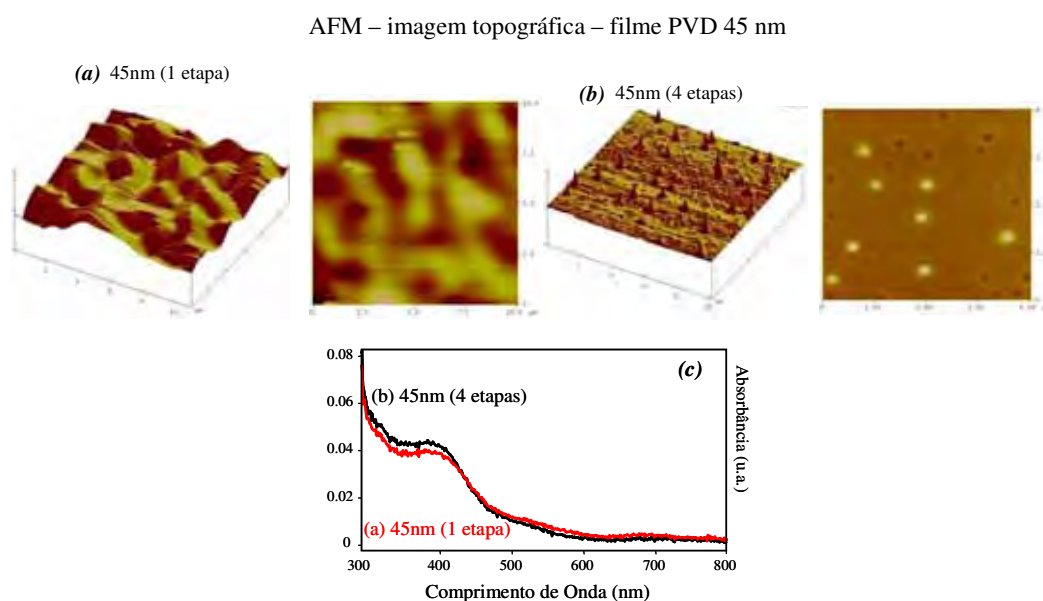


**Figura 36:** (a) Imagens ópticas em 2D e 3D (programa image@) obtidas utilizando uma objetiva de 50X para o filme PVD (121 nm); (b) Mapeamentos Raman obtidos utilizando a banda em 1116  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros coletados ponto-a-ponto ao longo de uma área de 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$  com passo de 5  $\mu\text{m}$  para o filme PVD (121 nm)

Pode ser visto nas imagens da Figura 36a que a superfície apresenta agregados cujo diâmetro médio é de cerca de 2,9  $\mu\text{m}$ , determinado utilizando o programa Image plus@. Esta investigação foi complementada usando a técnica de micro-Raman, que permite coletar um mapeamento químico/morfológico com resolução de até 1  $\mu\text{m}^2$ . Um mapeamento

Raman com os espectros coletados ponto-a-ponto ao longo de uma área de  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  com um passo de  $5\ \mu\text{m}$  é apresentado na Figura 36b. Este mapeamento Raman é mostrado em duas e três-dimensões sobrepostos à imagem óptica, onde os pontos mais brilhantes referem-se a intensidades mais elevadas de uma determinada banda Raman. Neste caso, a banda em  $1116\ \text{cm}^{-1}$  (Figura 34, Tabela II) foi escolhida para a construção do mapeamento. A distribuição das intensidades obtida no mapeamento é um resultado dos agregados formados na superfície do filme, que também são claramente vistos na Figura 36a.

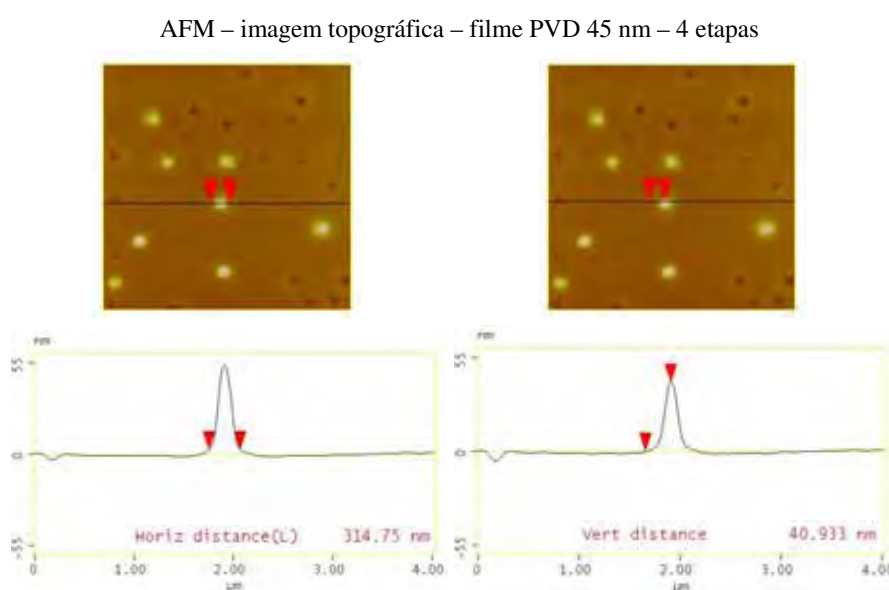
Análises morfológicas em escala nanométrica foram realizadas utilizando-se medidas de AFM para os filmes com espessuras de 45 nm fabricados através de "1 etapa" e "4 etapas". Estas imagens de AFM são apresentadas nas Figura 37 (a) e (b), respectivamente.



**Figura 37:** Imagens topográficas de AFM em 2D e 3D para os filmes PVDs evaporados (a) em 1 etapa e (b) em 4 etapas; (c) espectro de absorção no UV-Vis para os filmes PVDs mostrados em (a) e (b).

As análises de AFM mostraram que a rugosidade dos dois filmes é praticamente a mesma, sendo 5,8 nm para o filme de "1 etapa" e de 5,7 nm para o filme de "4 etapas", um valor que representa aproximadamente 13% da espessura dos filmes (45nm). Os espectros de

UV-Vis para ambos os filmes mostrados na Figura 37c confirmam que a mesma quantidade de material foi evaporada em ambos os casos (filmes de "1 etapa" e "4 etapas"). No entanto, apesar de os filmes serem semelhantes em termos de rugosidade e espessura, são muito distintos em termos da morfologia topográfica. O filme de "4 etapas" apresenta agregados na sua superfície, que pode ser visto em detalhes na Figura 38:, cujas dimensões podem chegar a uma altura de 41 nm e diâmetro de 315 nm para a base.



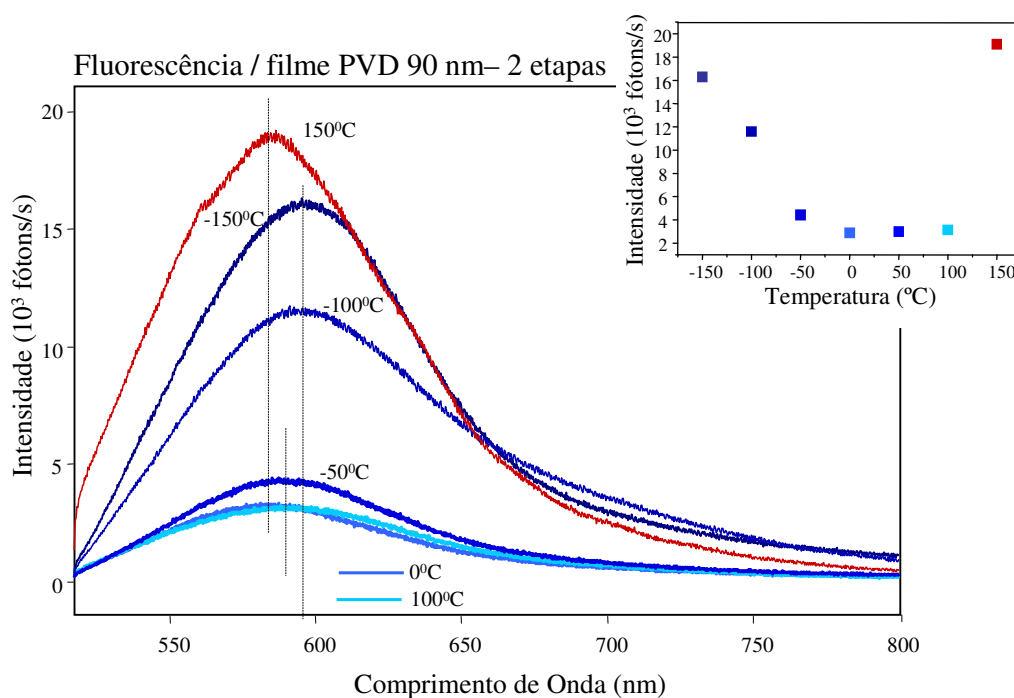
**Figura 38:** Detalhes dos agregados mostrados pelas imagens topográficas de AFM para o filme PVD evaporado em 4 etapas.

Esta diferença na morfologia topográfica deve estar relacionada com as diferentes condições experimentais quando a PAzoU foi termicamente evaporada. No caso do filme de "4 etapas", não só o número de etapas era maior, mas também a taxa de evaporação foi menor, sendo de cerca de 0,5 nm/s para cada etapa de 15 nm (= filme de "4 etapas") e de aproximadamente 6 nm/s para a etapa única de 45 nm (= filme de "1 etapa"). O efeito da taxa de evaporação tem sido estudado por diferentes autores. [ITOH 2007; GRYSSENKO 2007] No caso de Grytsenko et al [GRYSSENKO 2007], a presença de agregados semelhantes aos encontrados no nosso sistema foi relatada para filmes evaporados à laser. Os autores

atribuíram a formação dos agregados à condensação das moléculas sobre o substrato. No nosso caso, essa é uma possibilidade considerando as diferentes taxas de evaporação, sendo que a menor poderia proporcionar a condensação do material sublimado.

A investigação do comportamento de um filme fino em diferentes temperaturas pode fornecer informações sobre eventuais degradações moleculares ou alterações no empacotamento molecular do filme, que influenciam fortemente a emissão de luz de dispositivos luminescentes [FERREIRA 2005]. Derivados de azobenzeno geralmente não apresentam fluorescência na forma de solução [NITHYANANDHAN 2004; SEKKAT 2002] ou em formas isoladas [AZUMA 1998]. No entanto, resultados de fluorescência têm sido relatados na forma de filmes finos [NITHYANANDHAN 2004; SHIMOMURA 1987; CONSTANTINO 2001 (b)]. Medidas de fluorescência para o filme PVD de 90 nm foram realizadas com um laser de excitação em 514,5 nm e variando a temperatura seguindo a seqüência: +20°C, 0°C, -50°C, -100°C, -150°C, 0°C, +50°C, +100°C, +150°C, +100°C, +150°C e +20°C. A Figura 39: mostra os espectros de fluorescência para as temperaturas de 0°C, -50°C, -100°C, -150°C, +100°C e +150°C.





**Figura 39:** Espectros de fluorescência do filme PVD (90 nm) para as temperaturas de 0°C, -50°C, -100°C, -150°C, +100°C e +150°C. O *inset* mostra a relação da intensidade da fluorescência com a temperatura.

O processo de fabricação do filme PVD envolve temperatura mais elevadas do que as aplicadas nas medidas de fluorescência e, de acordo com as medidas de TG (Figura 30a), FTIR (Figura 30b) e absorção UV-Vis (Figura 31), as moléculas mantêm a sua estrutura química. Portanto, a variação na intensidade da fluorescência não pode ser atribuída à degradação térmica da molécula. A diminuição da intensidade máxima com o aumento da temperatura pode ser explicado por um aumento da relaxação térmica não-radiativa desde que a mobilidade das cadeias poliméricas é maior em temperaturas mais altas, o que conduz a uma desordem (defeitos) no filme [FERREIRA 2003 (b)]. No entanto, esta tendência é observada dentro do intervalo de -150 a +100°C com a intensidade máxima da fluorescência aumentando novamente em +150°C, que foi um resultado inesperado.

Nithyanandhan et al [NITHYANANDHAN 2004] publicaram um resultado semelhante trabalhando com poli(alquilariléter) funcionalizado com dendrímeros de

azobenzeno e atribuíram a tendência do aumento da fluorescência à formação de agregados tipo J em temperaturas próximas ao ponto de fusão, o que conduz a um aumento da intensidade da fluorescência de quatro vezes em relação à temperatura ambiente. No nosso caso, uma forte transição de fase, com início em aproximadamente +150°C é observada pela medida de DSC (Figura 33). Por conseguinte, pode-se assumir que um mecanismo similar pode acontecer com os filmes PVDs de PAzoU, que também é consistente com o fato de a maior parte dos corantes formando agregados tipo H não apresentam fluorescência [SHIMOMURA 1987]. Além disso, um ligeiro deslocamento do máximo de fluorescência para maiores energias (deslocamento para o azul) com a temperatura, sugere que, apesar da formação de agregados tipo J, certo nível de desordem (defeitos) induzida pelo aquecimento do filme é mantido.

Em termos de conformação da cadeia, a predominância de isômeros *cis* no filme PVD em +150°C é mantida com base em dois fatores: i) o filme foi fabricado pelo aquecimento do cadinho até 190°C, sendo que a evaporação térmica provavelmente conduz predominantemente à formação de isômeros *cis*, como discutido anteriormente; ii) um decaimento para isômeros *trans* em +150°C pode conduzir a um deslocamento para o vermelho do máximo da intensidade de fluorescência [GAO 2007]. É preciso dizer que depois de atingir +150°C, a temperatura foi aumentada para +200°C levando a uma diminuição da intensidade de fluorescência, e que a subsequente diminuição da temperatura até 150°C levou a um novo aumento da intensidade de fluorescência. Isto revela a reversibilidade do processo, o que também corrobora a não-degradação térmica da PAzoU quando evaporada a 190°C para formar os filmes PVD.

## CAPÍTULO IV

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) e evaporados termicamente (PVD) de uma poli(azo)uretana (PAzoU) foram obtidos e caracterizados por diferentes técnicas para obter-se informações do arranjo estrutural destes filmes. Os filmes de Langmuir foram formados na interface ar/água e caracterizados através de isotermas  $\Pi$ -A para três diferentes solventes utilizados para preparar as soluções do polímero (DMF, THF e  $\text{CHCl}_3$ ), além de testes de estabilidade, ciclos de compressão/expansão e diferentes velocidades de compressão (10, 50, 100 e 180 mm/min). Os melhores resultados em termos de estabilidade e reprodutibilidade foram obtidos utilizando o DMF como solvente e uma subfase mantida em 20°C. Além disso, as isotermas  $\Pi$ -A mostraram-se independentes da velocidade de compressão, dentro da faixa investigada, e nenhuma histerese foi observada durante os ciclos de compressão/expansão. A transferência das monocamadas de Langmuir da subfase de água para um substrato sólido para formar filmes LB foram monitorados através de espectroscopia de absorção no UV-Vis acompanhando o máximo de absorção da banda referente à transição  $\pi$ - $\pi^*$  em 400 nm. Porém, observou-se que os filmes LB contendo apenas PAzoU crescem (absorbância em função do número de camadas depositadas) até 15 camadas. Em termos de agregados moleculares e arranjos conformacionais, tanto a solução quanto os filmes LB apresentam agregados do tipo J, sendo que podemos supor que isômeros na forma *trans* prevalecem na solução e nos filmes LB prevalecem os isômeros *cis*.

Filmes LB mais espessos e homogêneos foram obtidos pela mistura da PAzoU com ácido esteárico. A partir das isotermas  $\Pi$ -A dos filmes de Langmuir mistos e dos espectros obtidos via absorção FTIR e espalhamento Raman dos filmes LB mistos, verificou-se que a PAzoU e o ácido esteárico não interagem fortemente entre si. A morfologia da

superfície dos filmes LB mistos foi investigada em escala micrométrica combinando espalhamento Raman e microscopia óptica e em escala nanométrica utilizando AFM. Os resultados revelaram que os filmes LB mistos apresentam uma separação de fase entre a PAzoU e o ácido esteárico em ambas as escalas. Finalmente, os filmes LB puro e misto foram depositados em eletrodos interdigitados de Au compondo unidades sensoriais, as quais mostraram uma boa sensibilidade à variação de temperatura quando imersas em água (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50°C).

Os filmes PVD foram fabricados utilizando a técnica de evaporação térmica com o controle de espessura em escala nanométrica. Medidas de TG e absorção no IR e no UV-Vis mostraram a estabilidade térmica da molécula de PAzoU durante o processo de fabricação do filme. A espectroscopia no UV-Vis também revelou que tanto a solução como os filmes apresentam J-agregados, contudo novamente podemos supor que os isômeros *trans* são predominantes na solução e os *cis* nos filmes. A predominância de isômeros *cis* no filme PVD foi estudada por espectroscopias FTIR e Raman. Além disso, modos de transmissão e de reflexão no FTIR mostraram que não há nenhuma organização molecular preferencial das moléculas de PAzoU com relação ao substrato na superfície dos filmes PVD. Microscopia óptica e AFM revelaram que a maior taxa de evaporação leva à formação de agregados na superfície dos filmes PVD. Observou-se que um aumento gradual da temperatura até aproximadamente +150°C produz uma diminuição da intensidade de fluorescência do filme, que pode ser explicado pelo aumento da desordem (defeitos) nos filmes PVD. No entanto, quando a temperatura atinge +150°C um aumento abrupto na intensidade da fluorescência foi observado com um correspondente deslocamento para o azul do máximo de intensidade, o que sugere a formação de agregados J pelos predominantes isômeros *cis*.

*Perspectivas:*

O estudo sistemático da possível mudança na conformação da molécula de azobenzeno (isômeros *cis* e *trans*) devido ao empacotamento em filmes finos deve ser realizado, visto principalmente que resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho não foram encontrados na literatura.

## REFERÊNCIAS

- ALÉSSIO, P.; FERREIRA, D.M.; JOB, A.E.; AROCA, R.F.; RIUL Jr., A.; CONSTANTINO, C.J.L.; GONZALEZ, E.R.P. *Langmuir* 2008, 24, 4729.
- ANTUNES, P.A.; CONSTANTINO, C.J.L.; AROCA, R.; DUFF, J. *Applied Spectroscopy* 2001, 55, 1341.
- AROCA, R. “*Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Toronto, 2006.
- AZUMA, J.; SHISHIDO, A.; IKEDA, T.; TAMAI, N. *Molecular Crystal and Liquid. Crystal* 1998, 314, 83.
- ATKINS, P.W. “*Físico-Química*”; Rio de Janeiro, Editora LTC; 1999.
- BANG, C.U.; SHISHIDO, A; IKEDA, T. *Macromolecular Rapid Communications* 2007, 28, 1040.
- BARROS, A.M.; DHANABALAN, A.; CONSTANTINO, C.J.L.; BALOGH, D.T.; NETO, C.P.; OLIVEIRA Jr., O.N. *Thin Solid Film* 1999, 354, 215.
- BISWAS, N.; UMAPATHY, S. *Journal of Physical Chemistry A* 1997, 101, 5555.
- BLODGETT, K. B. *Journal of American Chemistry Society* 1935, 57, 1007.
- BORN, M.; WOLF, E. In *Principles of Optics*, Pergamon Press: Oxford; 1987.
- BRADSHAW, A. M.; SCHWEIZER, E. IN CLARK, R.J.H.; HESTER, R.E. (eds) *Spectroscopy of Surface*, John Wiley & Sons: Toronto; 1988; chapter 8.
- CABRAL, F.P.A., BERGAMO, B.B., DANTAS, C.A.R., RIUL Jr., A., GIACOMETTI, J.A., Submetido para *Review of Scientific Instruments* 2008.
- CHATTOPADHYAY, D.K.; RAJU, K.V.S.N. *Progress in Polymer Science* 2007, 32, 352.
- CHE, P.; HE, Y.; WANG, X. *Macromolecules* 2005, 38, 8657.
- CHOI, Y-W.; LIM, Y-K.; LEE, S.U.; CHO, C-G.; LEE, Y.; SOHN, D. *Current Applied Physics* 2007, 7, 513.
- CONSTANTINO, C.J.L.; DHANABALAN, A.; CURVELO, A.A.S.; OLIVEIRA Jr., O.N. *Thin Solid Films* 1998, 327, 47.
- CONSTANTINO, C.J.L. tese de doutorado defendida junto ao IFSC/USP (1999).
- CONSTANTINO, C.J.L.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA Jr., O.N. *Review of Scientific Instruments* 1999, 70, 3674.
- CONSTANTINO, C.J.L.; AROCA, R.F.; MENDONÇA, C.R.; MELLO, S.V.; BALOGH, D.T.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA Jr., O.N. *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 65. (a)

- CONSTANTINO, C.J.L.; AROCA, R.F.; MENDONÇA, C.R.; MELLO, S.V.; BALOGH, D.T.; OLIVEIRA JR., O.N. *Spectrochimica Acta A* 2001, 57, 281.(b)
- CORCIONE, C. ESPOSITO; PRINARI, P.; CANNOLETTA, D.; MENSITIERI G. AND MAFFEZZOLI, A. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2008, 28, 3, 91.
- DEBE, M. K. *Progress in Surface Science* 1987, 24, 1.
- DESIRAJU, G. R. *Acc. Chem. Res.* 1991, 24, 290.
- DHANABALAN, A.; BALOGH, D.T.; MENDONÇA, C.R.; RIUL JR., A.; CONSTANTINO, C.J.L.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. *Langmuir* 1998, 14, 3614.
- Disponível em <<http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/blodgett.html>> Acesso em: 28 fev. 2008.
- ELSHABINI-RIAD, A.; BARLOW, F. D. In. *Thin Film Technology Handbook*, McGraw-Hill Professional: Toronto; 1998; chapter 1.
- FERREIRA, M.; RIUL JR, A.; WOHRNATH, K.; FONSECA, F.J.; OLIVEIRA JR, O.N.; MATTOSO, L.H.C. *Analytical Chemistry* 2003, 75, 953. (a)
- FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C.J.L.; OLIVATI, C.A.; VEGA, M.L.; BALOGH, D.T.; AROCA, R.F.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR. O.N. *Langmuir* 2003, 19, 8835. (b)
- FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C.J.L.; OLIVATI, C.A.; BALOGH, D.T.; AROCA, R.F.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N. *Polymer* 2005, 46, 5140.
- FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L. patente: Synthesis of cyclocarbonate from epoxy compound and carbon dioxide at low pressures and temperatures by introducing epoxy compound to catalyst containing reactor to form reactionary mass which is saturated with carbon dioxide, Números da patente: WO2003028644-A; WO2003028644-A2; EP1432488-A2; AU2002337780-A1; US2004192803-A1; AU2002337780-A8; US7232877-B2
- FIGOVSKY OL, SHAPOVALOV L, AXENOV O. *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions* 2004, 87, 2, 83.
- FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; BUSLOV, F. *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions* 2005, 88, 67.
- FURUKAWA, S.; OHTA, H. *Thin Solid Films* 2003, 48, 438
- GAFFO, L.; CONSTANTINO, C.J.L.; MOREIRA, W.C.; AROCA, R.F.; OLIVEIRA, O.N.; *Journal of Raman Spectroscopy* 2002, 33, 833.
- GAO, J.; HE, Y.; XU, H.; SONG, B.; ZHANG, X.; WANG, Z.; WANG, X. *Chemistry of Materials* 2007, 19, 3877.
- GRAFE, A.; HAUPT, K.; MOHR, G.J.; *Analytica Chimica Acta* 2006, 565, 42.

- GRITSENKO, K.P.; KRASOVSKY, A. M. *Chemical Reviews* 2003, 103, 3607.
- GRYTSENKO, K.; LYTVYN, O.; IVANOV, L.F.; GRAKOVICH, P.N.; SONNTAG, M.; SCHRADER, S. *Applied Surface Science* 2007, 253, 8028.
- HARBRON, E.J., HADLEY, D.H., IMM, M.R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007, 186, 151.
- HARTLEY, G. S., *Nature* 1937, 140, 281.
- HERMANN, P.S.P.; DA SILVA, M.A.P.; BERNARDES F<sup>o</sup>, R.; JOB, A.E.; COLNAGO, L.A.; FROMMER, J.E.; MATTOSO, L.H.C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1997, 4, 27.
- HOWARD, G.T. *International biodeterioration & Biodegradation* 2002, 49, 245.
- ITOH, T.; YAMAUCHI, N. *Applied Surface Science* 2007, 253, 6196.
- JAMES, N.R.; PHILIP, J.; JAYAKRISHNAN, A. *Biomaterials* 2006, 27, 160.
- JOHNSON, R.A.; WICHERN, D. “*Applied multivariate statistical analysis*”, New Jersey, Prentice-Hall, 1982.
- KSV 2000 Instruction Manual
- KOBAYASHI, T. “*J-aggregates*”, World Scientific Publishing Company, Singapore, 1996.
- KUMAR, G. S. “*Azo Functional Polymers: Functional group approach in macromolecular design*”, Technomic Publishing AG, Basle, 1992.
- KURITA, N.; TANAKA, S.; ITOH, S. *Journal of Physics Chemistry A* 2000, 104, 8114.
- KRÓL, P. *Progress in Materials Science* 2007, 52, 6, 915.
- LAMBERT, J.B.; SHURVELL, H.F.; LIGHTNER, D.A.; COOKS, R.G. “*Organic Structural Spectroscopy*”; Prentice Hall: Toronto, 1998.
- LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G. “*The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*”; Academic Press: London, 1991.
- MACDONALD, J.R. “*Impedance Spectroscopy*”; New York; John Wiley & Sons; 1987.
- MATTHEUS, C.C.; MICHAELIS, W.; KELTING, C.; DURFEE, W.S.; WÖHRLE D.; SCHLETTWEIN, D. *Synthetic Metals* 2004, 146, 335.
- MINIEWICZ, A.; SOLYGA, M.; TAUNAUMANG, H.; TIJA, M.O. *Macromolecular Symposia* 2004, 212, 93.
- MOHR, G.J.; SPICHIGER-KELLER, E.U.; *Mikrochimica Acta* 1998, 130, 29.
- MOROI, G. *Reactive and Functional Polymers* 2008, 68, 1, 268.



- MRÁZ, J.; ŠIMEK, P.; CHVALOVÁ, D.; NOHOVÁ, H.; ŠMIGOLOVÁ, P. *Chemico-Biological Interactions* 2004, 148, 1-2, 1.
- NATHANSON, A.; ROCHON, P. *Chemical Review* 2002, 102, 4139
- NITHYANANDHAN, J.; JAYARAMAN, N.; DAVIS, R.; DAS, S. *Chemistry-A European Journal* 2004, 10, 689.
- NOBLE, A. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1856, 98, 253.
- NOZAKI, K.; SAIHARA, R.; ISHIKAWA, K.; YAMAMOTO, T. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 2007, 46, 761.
- OBATA, T.; SHIMO, T.; YASUTAKE, M.; SHINMYOZU T.; SOMEKAWA, K. *Tetrahedron* 2001, 57, 1531.
- OLIVEIRA Jr., O.N.; TAYLOR; D.M. *Ciência Hoje* 1990, 12, 67;
- OLIVEIRA Jr., O.N.; CONSTANTINO, C.J.L.; BALOGH, D.T.; CURVELO, A.A.S. *Cellulose Chemistry and Technology* 1994, 28, 541.
- OLIVEIRA Jr., O.N.; DOS SANTOS Jr., D.S.; BALOGH, D.T.; ZUCOLOTTI, V.;
- MENDONÇA, C.R.; *Advances in Colloid and Interface Science* 2005, 116, 179.
- OUYANG, C.; CHEN, S.; CHE, B.; XUE, G. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 301, 346
- PETTY, M.C. “*Langmuir-Blodgett Films – an Introduction*”, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- RAMAMURTHY, V. In *Photochemistry in Organized and Constrained Media*, Wiley-VCH: United States of America, 1991.
- RASPOET, G.; NGUYEN, M.T.; MCGARRAGHY, M.; HEGARTY, A.F. *Journal of Organic Chemistry* 1998, 63, 6878
- RIUL Jr., A. tese de doutorado defendida junto ao IFSC/USP (1998);
- RIUL Jr, A.; DOS SANTOS Jr., D.S.; WOHNATH, K.; DI TOMMAZO, R.; CARVALHO, A.C.P.L.F.; FONSECA, F.J.; OLIVEIRA Jr., O.N.; TAYLOR, D.M.; MATTOSO, L.H.C. *Langmuir* 2002, 18, 239.
- RIUL Jr, A.; GALLARDO, A. M.; MELLO, S.V.; BONE, S.; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L.H.C. *Synthetic Metals* 2003, 132, 109.
- SALA, O. “*Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*”, Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1996.

- SEKKAT, Z.; KNOLL, W. “*Photoreactive Organic Thin Films*”, Academic Press: London 2002
- SHARMA, L.; KIMURA, T. *Polymers for Advanced Technologies* 2003, 14, 392.
- SHIMOMURA M.; KUNITAKE, T. *Journal of the American Chemical Society* 1987, 109, 5175.
- SILVA, J.R.; DE SOUZA, N.C.; DOS SANTOS, D.S.; DE VICENTE, F.S.; MARLETTA, A.; LI, M.S.; OLIVEIRA JR., O.N.; GIACOMETTI, J.A. *Synthetic Metals* 2003, 137, 1477.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. “*Princípios de Análise Instrumental*”; Toronto; Bookman; 2002.
- STUART, C. M.; FRONTIERA, R. R.; MATHIES, R. A. *Journal of Physical. Chemistry. A* 2007, 111, 12072
- TAKAHASHI, M.; OKUHARA, T.; YOKOHARI, T.; KOBAYASHI, K. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 296, 212.
- TAMAMI, B.; SOHN, S.; WILKES, G.L. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92, 883.
- TAYLOR, D.M.; MACDONALD, A.G. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1987, 20, 1277.
- TEIXEIRA , A.C.T.; FERNANDES, A.C.; GARCIA, A.R.; ILHARCO, L.M.; BROGUEIRA, P.; GONÇALVES DA SILVA, A.M.P.S. *Chemistry and Physics of Lipids* 2007, 149, 1.
- TIPLER, P.A. “*Física para Físicos e Engenheiros*”, 4ª Edição, Volume I, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000
- TJONG, S.C. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2006, 53, 3-4, 73.
- UZNANSKI, P.; PECHERZ, J. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 86, 1459.
- XUE, L.; GREISLER, H.P. *Journal of Vascular Surgery* 2003, 37, 472.
- ZUCOLOTTO, V.; HEB, J-A.; CONSTANTINO,C.J.L.; BARBOSA NETO, N.M.; RODRIGUES Jr., J.J.; MENDONÇA, C.R.; ZÍLIO, S.C.; LI, L.; AROCA, R.F.; OLIVEIRA Jr., O.N.; KUMARB, J. *Polymer* 2003, 44, 6129.
- ZHANG, Y.Y.; CHENG, Z.P.; CHEN, X.R.; ZHANG, W.; WU, J.H.; ZHU, J.; ZHU, X.L. *Macromolecules* 2007, 40, 4809.
- ZHENG, Y.; YANFUL, E.K.; BASSI, A.S. *Critical Reviews in Biotechnology* 2005, 25, 243.
- ZOLLINGER, H. *Color Chemistry*, 3<sup>th</sup> edition (hardcover), VCH, New York (2003).