

Kelly Tasso de Paula

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES DE ORMOSIL OBTIDOS
VIA PROCESSO SOL-GEL DOPADOS COM AZOCORANTES**

Rio Claro (SP)

2015

Kelly Tasso de Paula

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES DE ORMOSIL OBTIDOS
VIA PROCESSO SOL-GEL DOPADOS COM AZOCORANTES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Rio Claro - SP

2015

621
P324p

Paula, Kelly Tasso de
Preparação e caracterização óptica de filmes de
ORMOSIL obtidos via processo sol-gel dopados com
azocorantes / Kelly Tasso de Paula. - Rio Claro, 2016
83 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física aplicada. 2. Fotocromismo. 3. GPTMS. 4.
Azocompostos. 5. Fotoisomerização. I. Título.

Kelly Tasso de Paula

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES DE ORMOSIL OBTIDOS
VIA PROCESSO SOL-GEL DOPADOS COM AZOCORANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, do Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi

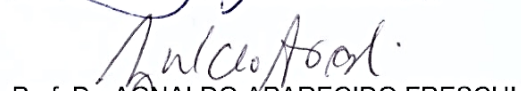
Rio Claro, 28 de Janeiro de 2016.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE KELLY TASSO DE PAULA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS.

Aos 28 dias do mês de janeiro do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala de Seminários da Pós-Graduação - Departamento de Física, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FABIO SIMÕES DE VICENTE do(a) - / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. DARIO ANTONIO DONATTI do(a) - / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. AGNALDO APARECIDO FRESCHI do(a) CECS / Universidade Federal do ABC/Santo André (SP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de KELLY TASSO DE PAULA, intitulada **Preparação e Caracterização Óptica de Filmes de Ormosil obtidos via Processo Sol-Gel dopados com Azocorantes**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA ___. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. FABIO SIMÕES DE VICENTE


Prof. Dr. DARIO ANTONIO DONATTI


Prof. Dr. AGNALDO APARECIDO FRESCHI

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio e Regina.

AGRADECIMENTOS

A todos os professores, técnicos e funcionários do Departamento de Física do IGCE-UNESP Rio Claro, em especial ao Professor Dr. Fábio Simões de Vicente e ao Professor Adj. Dario Antonio Donatti responsáveis pela realização deste trabalho.

A todos do laboratório de novos materiais, amigos e família.

Agradeço também às agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPESP.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
OBJETIVOS	vii
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO 2.....	4
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1. O PROCESSO SOL-GEL.....	5
2.2. PRECURSORES	8
2.2.1. HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO	9
2.2.2. EFEITO DO CATALISADOR E SOLVENTE	10
2.2.3. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....	11
2.3. OS AZOCOMPOSTOS.....	12
2.3.1. CLASSIFICAÇÃO DOS AZOCOMPOSTOS.....	14
2.3.2. ISOMERIZAÇÃO DO AZOBENZENO	15
2.3.3. CINÉTICA QUÍMICA E DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA	19
CAPÍTULO 3.....	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	24
3.1.1. PROCESSO DIP-COATING	24
3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis	25
3.1.3. MEDIDAS <i>IN-SITU</i> EM DIFERENTES TEMPERATURAS	26
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.2.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	27
3.2.2. PREPARAÇÃO DAS MATRIZES.....	28
3.2.3. DEPOSIÇÃO EM FILMES FINOS	29
3.2.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis.....	29
3.2.5. MEDIDAS DAS CONSTANTES DE TEMPO A PARTIR DA EXCITAÇÃO E RELAXAÇÃO DA MOLÉCULA.....	30
CAPÍTULO 4.....	33
4. RESULTADOS.....	34
4.1. FONTES DE LUZ PARA EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS - ESPECTROS DE EMISSÃO	34
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	35
4.3. MEDIDAS DAS CONSTANTES DE TEMPO A PARTIR DA EXCITAÇÃO DA MOLÉCULA AZOAROMÁTICA.....	44
4.4. MEDIDAS DAS CONSTANTES DE TEMPO DA RELAXAÇÃO TÉRMICA DA MOLÉCULA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	52
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS	66

RESUMO

A isomerização fotoinduzida *trans*↔*cis* reversível de azocompostos tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas. A fotoisomerização *trans*↔*cis* das moléculas azoaromáticas ocorre quando estas moléculas fotocromáticas são expostas à irradiação de luz com comprimento de onda apropriado. A incorporação desses azocompostos em matrizes poliméricas tem originado materiais com potenciais aplicações em diversos campos como óptica não linear e sistemas de armazenamento óptico. Esse trabalho é dedicado à preparação e caracterização óptica de filmes de ORMOSIL (silicatos organicamente modificados) dopados com os azocorantes *Methyl Red* (MR) e *Methyl Orange* (MO). Estes materiais híbridos combinam as vantagens do processo *sol-gel*, com características específicas de polímeros orgânicos, permitindo o processamento de filmes finos, sem fraturas e fissuras. As amostras foram preparadas via processo *sol-gel*, a partir do alcóxido 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) dopado com MR e MO. A matriz foi depositada em forma de filmes finos sobre lâminas de vidro pela técnica de revestimento por imersão (*dip coating*). Para as caracterizações ópticas dos filmes foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção UV/Vis, que permitiu a identificação das bandas de absorção e sua variação quando expostas a um feixe de luz. Os filmes mostraram mudanças reversíveis no seu espectro de UV/Vis de absorção relacionada com a fotoisomerização de *trans-cis* induzida pela luz quando expostos a um LED branco de alta intensidade. O efeito fotocromico apresentado pelas amostras foi analisado em diferentes irradiâncias do feixe de excitação, onde foi possível a determinação das constantes de tempo para cada irradiância. Também foi analisado o fotocromismo na presença de bombeio óptico em diferentes temperaturas, o que permitiu a determinação da energia de ativação do processo de fotoisomerização *cis-trans* (em ausência de luz) (91,4 kJ/mol para a amostra dopada com MR e 82,6 kJ/mol para a amostra dopada com MO).

ABSTRACT

The reversible photoinduced *trans* $\leftrightarrow$ *cis* isomerization of azo dye-doped compounds has been extensively studied in the last decades. The *trans* $\leftrightarrow$ *cis* photoisomerization of azo-dye molecules occurs when these photochromic molecules are photo-selected by linearly polarized light of appropriate wavelength. The incorporation of these azo compounds in polymeric matrices has given rise to materials with potential applications in various fields as nonlinear optics and optical storage systems. This work is dedicated to the preparation and optical characterization of ORMOSIL (Organic Modified Silicates) films doped with Methyl Red (MR) and Methyl Orange (MO) azo dyes. These hybrids materials combine the advantages of *sol-gel* process with specific characteristics of organic polymers, allowing the preparation of thin films without fractures or cracks. ORMOSIL samples were prepared by *sol-gel* process derived from 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) alkoxide doped with MR and MO. MR and MO-doped GPTS-derived thin films were deposited onto glass slides by dip-coating technique. In order to characterize optically, UV/Vis absorption spectroscopy measurements were performed, which allowed the identification of the absorption bands, and its variation when exposed to a light beam. Films samples showed reversible changes in its UV-Vis absorption spectrum related to the *trans-cis* photoisomerization induced by light when exposed to a cold white LED. The photochromic effect of the samples was analyzed at different light intensities of the excitation beam, where it was possible to determine the time constants for each irradiance. It was also analyzed in the presence of optical pumping at different temperatures, allowing the determination of the activation energy of the *cis-trans* photoisomerization process (in the dark) (91.4 kJ/mol for the MR-doped and 82.6 kJ/mol for the MO-doped GPTMS-derived thin films).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático do processo <i>sol-gel</i> (adaptada referência [3]).	6
Figura 2 – Configurações <i>trans</i> e <i>cis</i> de um azocomposto.	13
Figura 3 – Sistematização da classificação dos azocompostos.	13
Figura 4 – Espectro de absorção de azocompostos do tipo azobenzeno  aminoazobenzeno  e pseudoestilbeno  (adaptada referência [24]).	15
Figura 5 – a) Sistema de isomerização <i>trans-cis</i> para o azobenzeno. b) Espectro de absorção do E- e Z- azobenzeno em solução de EtOH [24].	16
Figura 6 – Diagrama simplificado dos estados moleculares do azobenzeno [31].	16
Figura 7 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula do azobenzeno (adaptada referência [33]).	17
Figura 8 – Representação esquemática das curvas de energia potencial para os mecanismos de rotação e inversão da molécula do azobenzeno (adaptada referência [27]).	18
Figura 9 – Etapas do processo de deposição por imersão e emersão de substrato (<i>dip-coating</i>) (adaptada referência [3]).	24
Figura 10 – Ilustração da lei de <i>Beer-Lambert</i> .	25
Figura 11 – Fórmula estrutural do 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS).	27
Figura 12 – Fórmula estrutural do <i>Methyl Red</i> (MR).	27
Figura 13 – Fórmula estrutural do <i>Methyl Orange</i> (MO).	28
Figura 14 – Equipamento utilizado para medidas de absorção na região do UV-Vis. O lado direito representa a parte interna do espectrofotômetro.	30
Figura 15 – Esquema do funcionamento do sistema para a aquisição dos dados.	31
Figura 16 – Equipamento utilizado para a realização das medidas das constantes de tempo.	32
Figura 17 – Espectro de emissão do LED Branco.	34
Figura 18 – Espectro de emissão da Luz Negra (UV) comercial.	35
Figura 19 – Espectros de absorção óptica da amostra a) GPTMS-MR e b) GPTMS-MO.	36
Figura 20 – Espectros de absorção óptica da amostra GPTMS-MR em função do tempo de irradiação (coluna da esquerda) e a relaxação na ausência de luz (coluna da direita). a) Laser 445 nm b) LED Branco c) Luz Negra (UV).	37
Figura 21 – Espectros de absorção óptica da amostra GPTMS-MO em função do tempo de irradiação (coluna da esquerda) e a relaxação na ausência de luz (coluna da direita). a) Laser 445 nm b) LED Branco c) Luz Negra (UV).	38

Figura 22 – Obtenção das constantes de tempo do processo de fotoisomerização (<i>cis</i> → <i>trans</i>) devido à irradiação para a amostra a) GPTMS-MR e b) GPTMS-MO.....	40
Figura 23 – Variação na absorbância em função do comprimento de onda em diferentes tempos de exposição à luz, à 25 °C, para a amostra a) GPTMS-MR e b) GPTMS-MO.....	43
Figura 24 – Comportamento das curvas quando o bombeio é ligado e desligado para a amostra GPTMS-MR, medido em 445 nm a 25 °C.....	45
Figura 25 – A coluna da esquerda refere-se à evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MR nas diferentes irradiâncias do LED Branco a 25 °C, medido em 445 nm. A coluna da direita refere-se as medidas da relaxação térmica (ausência de luz).....	46
Figura 26 – A coluna da esquerda refere-se à evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MO nas diferentes irradiâncias do LED Branco a 25 °C, medido em 445 nm. A coluna da direita refere-se as medidas da relaxação térmica (ausência de luz).....	47
Figura 27 – Inverso da constante de tempo em função da irradiância, do LED Branco, aplicada na amostra GPTMS-MR.	49
Figura 28 – Inverso da constante de tempo em função da irradiância, do LED Branco, aplicada na amostra GPTMS-MO.	50
Figura 29 – Cinética de fotoisomerização para a amostra GPTMS-MR para diferentes irradiâncias aplicadas.....	51
Figura 30 – Cinética de fotoisomerização para a amostra GPTMS-MO para diferentes irradiâncias aplicadas.....	52
Figura 31 – Evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MR em 445 nm nas diferentes temperaturas.....	55
Figura 32 – Evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MO em 445 nm nas diferentes temperaturas.....	57
Figura 33 – Intensidade de saturação observada na amostra GPTMS-MR (em 445 nm) para as diferentes temperaturas.....	59
Figura 34 – Intensidade de saturação observada na amostra GPTMS-MO (em 445 nm) para as diferentes temperaturas.....	60
Figura 35 – Gráfico de Arrhenius para a amostra GPTMS-MR.....	60
Figura 36 – Gráfico de Arrhenius para a amostra GPTMS-MO.	61

Figura 37 – Cinética de fotoisomerização da reação <i>cis</i> → <i>trans</i> para a amostra GPTMS-MR nas diferentes temperaturas.....	62
Figura 38 – Cinética de fotoisomerização da reação <i>cis</i> → <i>trans</i> para a amostra GPTMS-MO nas diferentes temperaturas.....	62
Figura 39 – Esquema de funcionamento do sistema para as medidas de birrefringência e dicroísmo.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligantes comumente utilizados no processo <i>sol-gel</i> [3].....	8
Tabela 2 – Variação (em %) na absorbância e constante de tempo para a reação <i>cis</i> → <i>trans</i> devido à irradiação ser cessada.....	41
Tabela 3 – Valores da irradiância sobre a amostra em função da tensão de controle.	44
Tabela 4 – Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MR.	48
Tabela 5 – Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MO.	48
Tabela 6 – Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MR.	58
Tabela 7 – Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MO.	58

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar as propriedades fotossensíveis e termossensíveis apresentadas em filmes finos híbridos de sílica/orgânico, também denominados como silicatos organicamente modificados (ORMOSIL), dopados com azocorantes. As amostras serão preparadas via processo *sol-gel* usando como precursor o alcóxido *3-glicidoxipropiltrimetoxissilano* (*GPTMS*) dopado com os azocorantes *Methyl Red* (*MR*) e *Methyl Orange* (*MO*) e posteriormente depositada em forma de filmes finos sobre lâminas de vidro por técnica de revestimento por imersão (*dip-coating*). Discutiremos as alterações em seu espectro de absorção na região do UV-Vis relacionados com fotoisomerização induzida *trans-cis* e a termicamente ativada *cis-trans* dos filmes quando expostos à luz e em sua ausência. Especificamente, identificaremos as taxas de fotoisomerização na presença de bombeio óptico às temperaturas de 20 a 70 °C, e além disso, a obtenção da energia de ativação do processo de isomerização *cis-trans* (em ausência de luz).

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A técnica de obtenção de materiais via processo *sol-gel* tem sido amplamente utilizada na preparação de materiais vítreos e cerâmicos via hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos. O processo ficou conhecido desde que Ebelmen e Graham, em 1844, [1] relataram a primeira síntese de um alcóxido metálico a partir do tetracloreto de silício, resultando em um gel vítreo transparente imerso em meio aquoso, e somente em 1939 o método foi empregado pela primeira vez em escala industrial, para deposição de camadas de óxidos sobre vidros [2], [3]. O químico francês Ebelmen concluiu também, em um trabalho publicado em 1845, que tal processo poderia ser usado para a produção de materiais ópticos [4], área que se tornou um importante campo da ciência *sol-gel*, devido às propriedades como transparência, estabilidade térmica e controle de porosidade [5].

No processo de *sol-gel*, o precursor é sujeito a uma série de reações de hidrólise e policondensação, ou polimerização, e no decorrer do processo as reações levam à formação de um estado *sol* (*solids on liquids*), que se caracteriza por apresentar dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. Na evolução desse processo (a transição *sol-gel*), a solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as unidades de dimensões coloidais, formando assim uma rede tridimensional [3].

Um avanço a ressaltar, na década de 1980, foi a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente apresentam propriedades para formar um novo tipo de material. Esse material recebeu o nome de ORMOSIL (*organically modified silicates*) [6], e são agora correntemente utilizados como matrizes transparentes não porosas para materiais ópticos fabricados pelo processo *sol-gel* [4]. Tais materiais são adequados para a produção de materiais moldados sob a forma de filmes finos, fibras, pós finos e até mesmo monolitos [7].

Esses materiais híbridos podem ser dopados com moléculas fotocrômicas, como os corantes orgânicos, afim de se obter sistemas fotossensíveis [8], com propriedades que podem ser manipuladas pela incidência de luz.

Os azocompostos são caracterizados pela ligação azo ($-N = N-$), que na maioria das moléculas liga dois componentes aromáticos, constituindo toda uma família de materiais, de acordo com a variação dos elementos ligados aos anéis benzênicos [9]. Seu uso potencial em óptica, tais como armazenamento de informação, dispositivos de comutação ópticos, grades de relevo e óptica não-linear têm sido motivo de atenção dos pesquisadores [10].

Essa área de aplicações dos azocompostos é possível devido à suas propriedades fotossensíveis, que resultam da capacidade de fotoisomerização *trans*→*cis* e *cis*→*trans* dos grupos cromóforos, grupos funcionais que absorvem a radiação [11], [12]. Essa transformação reversível entre a conformação mais estável *trans*, e a menos estável *cis* pode ser monitorada por radiação com luz ou termicamente na ausência de luz. Assim, quando irradiado com luz de comprimento de onda adequando, a forma *trans* do azobenzeno, e seus derivados, podem ser convertidos para a forma *cis* metaestável. Como resposta à irradiação ou tratamento térmico, o isômero *cis* em ausência de luz, posteriormente, irá relaxar e voltar ao estado *trans*.

O interesse no estudo de filmes poliméricos dopados com azocompostos se dá devido à capacidade de alteração na estrutura da molécula. Quando estão em conformações diferentes, esses materiais geram propriedades óticas também diferentes, dando origem à ocorrência de fenômenos como a fotoisomerização, foto-orientação, birrefringência fotoinduzida e dicroísmo [13].

O seguinte trabalho está dividido da seguinte maneira: O capítulo 2 apresenta algumas noções básicas para o entendimento da dissertação, incluindo a teoria envolvida, dando ênfase ao processo *sol-gel* e às características químicas e físicas dos azocompostos utilizados e algumas de suas propriedades como a fotoisomerização. No capítulo 3 serão descritos os materiais empregados para a fabricação das amostras, os fundamentos teóricos das técnicas de preparação e caracterização das mesmas, assim como a metodologia aplicada para a preparação dos filmes. Os resultados experimentais obtidos pelas caracterizações das amostras serão apresentados no capítulo 4, juntamente com a discussão do mesmo, seguido pelas conclusões no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. O PROCESSO SOL-GEL

O interesse no estudo do processo *sol-gel* teve início com Ebelmen [14], em 1844, que preparou o primeiro alcóxido metálico de SiCl_4 e álcool. Ele observou que o tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), sob condições ácidas, se tornava um gel vítreo úmido quando exposto à atmosfera, e que isso ocorria devido a reação de hidrólise em razão da quantidade de água existente no ar. Em 1864, Graham [15], um químico escocês, mostrou que solventes orgânicos poderiam ser adicionados no lugar da água presente nos géis, e argumenta em favor da teoria de que o gel consistia de uma rede sólida com porosidade contínua.

Após anos, por volta de 1930, o processo *sol-gel* começou a ser desenvolvido em escala industrial pela empresa alemã Scott Glass. O método, atualmente, tem sido utilizado para a fabricação de filmes, pós, monólitos de alta pureza e homogeneidade. O método apresenta algumas vantagens, entre elas, a facilidade de fabricação e uma boa homogeneização da solução (devido ao uso de reagentes líquidos com baixa viscosidade); síntese a baixas temperaturas, que diminui a possibilidade de perda dos componentes mais voláteis e chances de contaminação; material final de alta pureza, além do relativo baixo custo comparando com outros métodos de fabricação.

Um *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas (dimensão entre 1 e 100 nm) em um líquido. O processo *sol-gel* é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolve uma solução, ou um *sol* (*solids on liquids*), que sofre uma transição *sol-gel* [3]. De forma simplificada, a figura 1 mostra as principais etapas do processo.

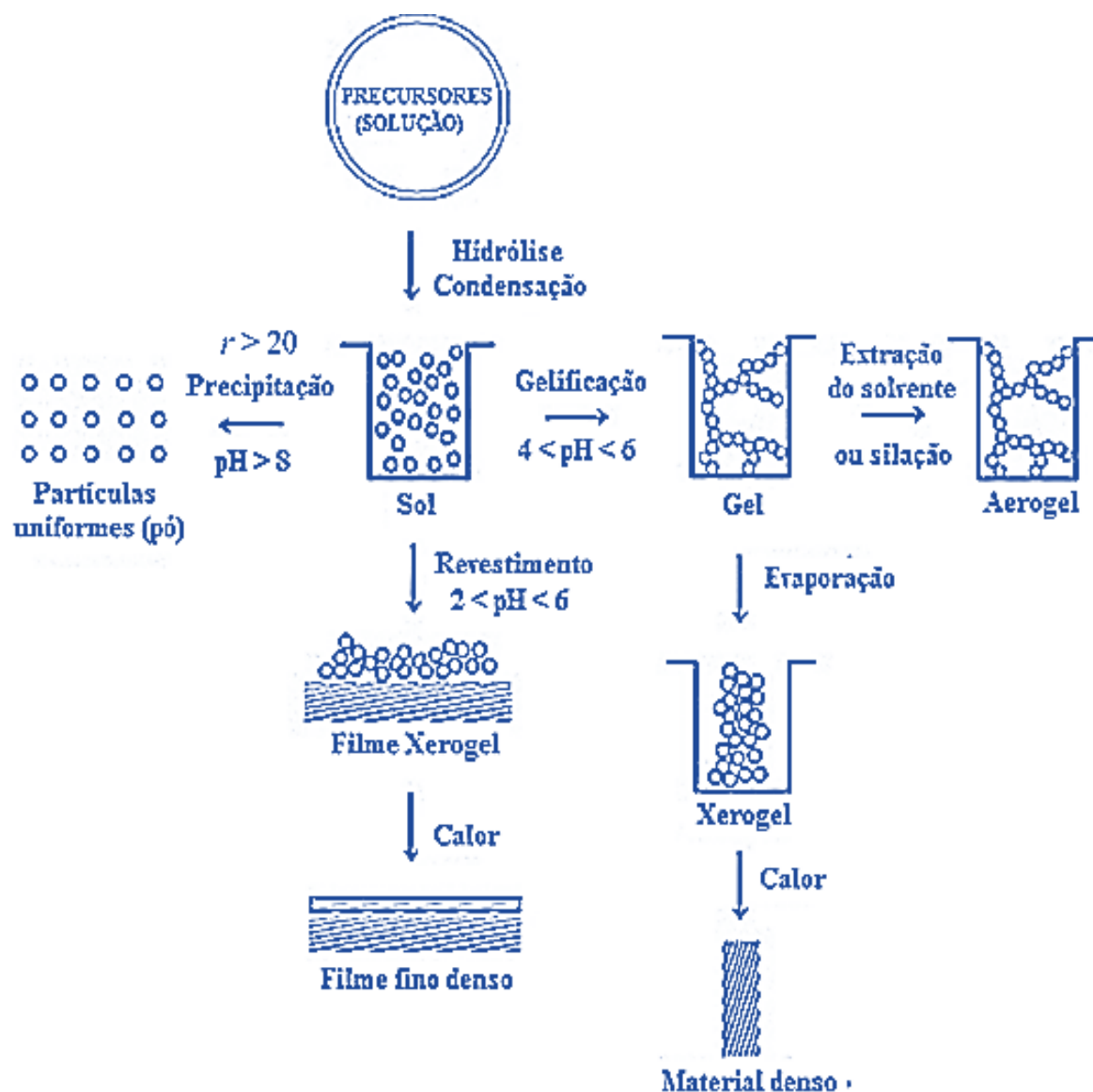
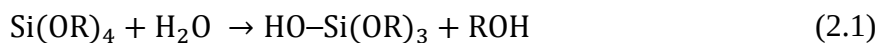


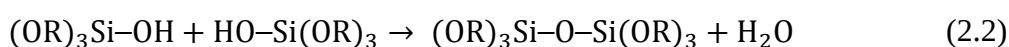
Figura 1 – Diagrama esquemático do processo *sol-gel* (adaptada referência [3]).

De maneira geral, a síntese completa de um material no processo *sol-gel* pode ser descrita pelas seguintes reações [3], [16], [17]:

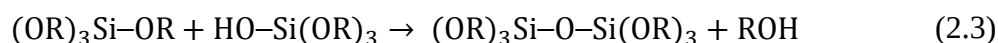
Reação de hidrólise:



Reação de condensação aquosa:

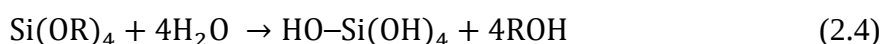


Reação de condensação alcoólica:



sendo R um radical Alquil e ROH um álcool.

Dependendo da quantidade de água, temperatura, catalisador presente, entre outros fatores, a hidrólise pode ocorrer até ficar totalmente completa, de modo que todos os grupos OR (grupos alcóxidos) são substituídos por OH (hidroxilas),



ou incompleta, gerando espécies apenas parcialmente hidrolisadas do tipo



Na presença de solventes aquosos ou orgânicos, os precursores inorgânicos ou metais orgânicos são hidrolisados e condensados para formar polímeros inorgânicos estabelecidos por ligações do tipo M-O-M [3].

2.2. PRECURSORES

Dentre os compostos utilizados para a preparação de materiais via processo *sol-gel*, destacam-se os alcóxidos metálicos, que são os precursores mais populares devido à facilidade de reação com a água. Os compostos formados por grupos hidroxila (OH) ligados a um alquil (ligante formado pela remoção de um hidrogênio de um alcano) capazes de reagir com metais são chamados de alcóxidos metálicos e podem ser designados como $M(OR)_n$, onde M é o metal ou semimetal, R é o grupo alquila e n é o número de valência do átomo do metal. A tabela a seguir apresenta alguns dos ligantes mais comumente utilizados.

Tabela 1 – Ligantes comumente utilizados no processo *sol-gel* [3].

Alquil		Alcóxido	
metil	•CH ₃	metóxi	•OCH ₃
etil	•CH ₂ CH ₃	etóxi	•OCH ₂ CH ₃
n-propil	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-propóxi	•OCH ₂ CH ₂ CH ₃
iso-propil	H ₃ C(•C)HCH ₃	iso-propóxi	H ₃ C(•O)CHCH ₃
n-butil	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	n-butóxi	•OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃

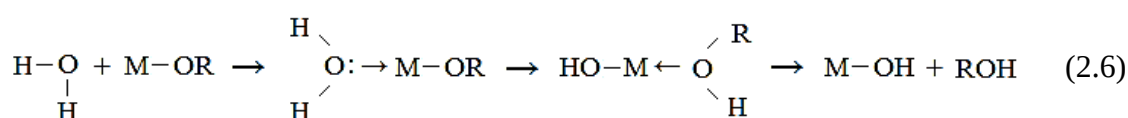
A escolha de um precursor específico deve ser feita com base em sua solubilidade e/ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. A seleção do precursor também é diretamente influenciada pela cinética das reações envolvidas e pela compatibilidade deste com os demais componentes do *sol* que irão compor a rede estrutural do gel [3].

Um dos metais utilizados para a fabricação via processo *sol-gel* mais investigados é o silício. A escolha adequada dos precursores permite a síntese de materiais orgânicos-inorgânicos com uma vasta variedade de propriedades. Um exemplo é o *3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS)*, um tri-alcóxido de silício amplamente estudado que concilia as propriedades do alcóxido com as do grupo epóxi, que pode ser submetido a várias reações.

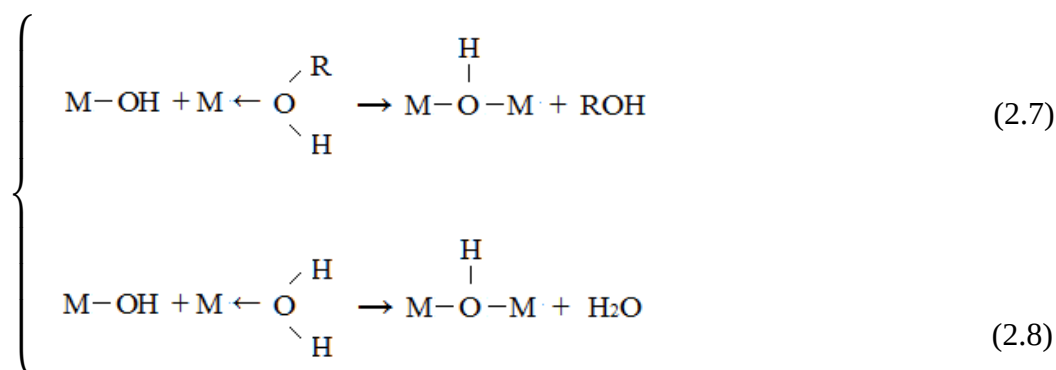
2.2.1. HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO

A velocidade da reação de hidrólise é muito sensível às condições experimentais, sendo influenciada por fatores tais como: a presença de catalisadores, pressão, temperatura, solventes utilizados, razão de alcóxido/H₂O e pH [18]. A reação de hidrólise é rápida e completa quando são utilizados catalisadores, e seu caráter, ácido ou básico, influencia a cinética de reação [8].

As reações de hidrólise e condensação ocorrem quase simultaneamente [19], o que dificulta descrever o processo de forma qualitativa. Ambas ocorrem por mecanismos de substituição nucleofílica (S_N). A princípio, na reação de hidrólise, ocorre a adição nucleofílica de uma molécula de água através do átomo de oxigênio ao centro metálico da molécula do alcóxido. Em seguida, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio proveniente da molécula atacante, no caso a água, para o ligante alcóxi. Assim, ocorre a eliminação de uma molécula de álcool, como mostra a equação 2.6.

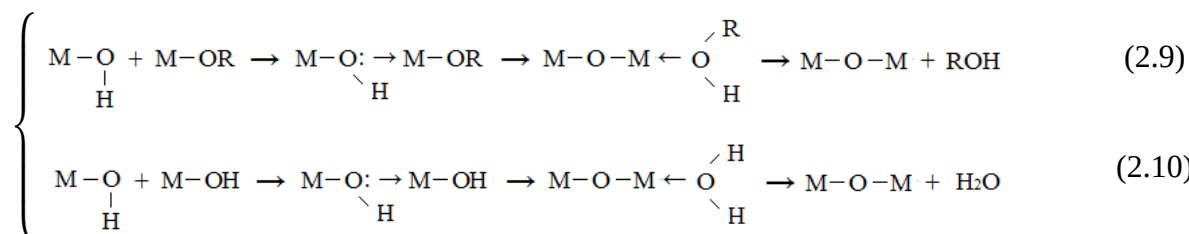


As reações de condensação poderão se processar de duas maneiras, via alcoxilação e oxolação. A condensação via oxolação se baseia em um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula, que contém os ligantes -H₂O⁺ ou -RO⁺H. Assim, ocorre a remoção destes ligantes, havendo a formação de pontes hidroxio entre os dois centros metálicos, como mostra as equações 2.7 e 2.8.



A condensação via alcoxilação tem como produto, a formação de pontes de oxigênio entre dois centros metálicos. Esta compreende em uma primeira etapa uma adição nucleofílica

do átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula (M-OH ou M-OR) com formação de pontes OH instáveis. Em seguida ocorre a eliminação do grupo de saída (H₂O) ou uma molécula de álcool (ROH), havendo a formação da ponte de oxigênio entre dois centros metálicos, o que pode ser observado nas equações 2.9 e 2.10



2.2.2. EFEITO DO CATALISADOR E SOLVENTE

A hidrólise é mais rápida e completa quando catalisadores são utilizados. No processo *sol-gel*, os catalisadores mais usados são os ácidos minerais e a amônia [3], mas também é possível a utilização de outros catalisadores tais como o ácido acético, KOH, aminas, KF, HF e óxidos de titânio. Os catalisadores também influenciam as reações de condensação, pois aumentam a cinética das reações diretas 3.2 e 3.3 sendo melhores observados seus efeitos na faixa de pH de 2 a 10. Os efeitos de catalisadores em ambas estas reações são complexos, dependendo não só do pH, mas também sobre os mecanismos da reação de cada agente catalítico.

Tradicionalmente, os solventes são adicionados para evitar a separação das fases durante o estágio inicial do processo *sol-gel* (a reação de hidrólise), e controlar a concentração da água e do silicato que influenciam a cinética da gelificação.

Os solventes podem ser classificados como polares ou apolares, e próticos ou apróticos. A polaridade, o momento de dipolo e a disponibilidade de haver prótons ionizáveis são importantes características a serem consideradas. A polaridade determina a capacidade de solvatação para espécies polares ou não polares. O momento de dipolo do solvente determina a duração sobre a qual a carga em uma espécie pode ser “sentida” por espécies vizinhas. Já a disponibilidade de haver prótons ionizáveis auxilia na liberação dos cátions ou ânions pelas espécies das reações. Além disso, a protonação dos solventes, ou sua ausência, pode interferir nas reações, alterando as propriedades dos géis [3].

2.2.3. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

O processo *sol-gel* oferece, a baixas temperaturas, a possibilidade de preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (OIHM) através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos constituindo uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância. Os híbridos orgânicos-inorgânicos são materiais de grande interesse, devido às propriedades mecânicas, ópticas e térmicas.

Os materiais orgânicos-inorgânicos podem ser, a grosso modo, divididos em duas classes [20]. A classe I, que corresponde aos componentes orgânicos e inorgânicos que interagem através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Estes materiais são sintetizados por diferentes rotas, como por exemplo, a imobilização de componentes orgânicos numa rede inorgânica. Já a classe II, os materiais híbridos apresentam ligações covalentes ou iono-covalentes.

A combinação de vários precursores para a síntese de polímeros de materiais híbridos pode ser utilizada para formar nanopartículas, filmes finos, fibras ou sólidos com aplicações tecnológicas diversas [21].

Nas últimas décadas, o crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais levou à preparação de materiais híbridos de sílica/orgânico ou silicatos modificados organicamente, os ORMOSIS. Esses materiais podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada através do processo *sol-gel* [22]. Os ORMOSIS podem ser convenientemente divididos de acordo com Mackenzie [23], em três tipos: A, B e C.

No tipo A o composto orgânico é misturado à solução *sol-gel*. Após a gelificação, a parte orgânica é “presa” dentro da matriz inorgânica de sílica. Como exemplo, podemos citar o corante orgânico, que pode ser misturado na solução *sol-gel*, sendo possível a preparação de filmes com propriedades ópticas, mecânicas e químicas interessantes [21].

No Ormosil do tipo B, um gel poroso inorgânico de sílica é primeiramente formado, e o tamanho de poro e a porosidade é controlada por aquecimento. O composto orgânico é então impregnado nos poros do gel de sílica. A interação entre a molécula orgânica e a inorgânica é feita através de ligações de hidrogênio, as quais evitam a separação de fases, obtendo compostos transparentes.

No tipo C, o composto orgânico é adicionado à solução líquida inorgânica, mas ao contrário do tipo A, ligações químicas fortes, covalentes ou iônico-covalentes, são formadas entre a molécula orgânica e a inorgânica, a natureza da ligação covalente melhora as propriedades mecânicas dos compostos finais.

Estes vários tipos de ORMOSIL oferecem um espectro muito amplo nas áreas de física química, com promissoras estruturas e aplicações, constituindo uma nova família de materiais de grande interesse de estudo.

2.3. OS AZOCOMPOSTOS

Os azocompostos orgânicos pertencem a uma classe de moléculas que apresentam propriedades fotoquímicas e fotofísicas bastantes interessantes e são caracterizados pelo grupo azo ($-N=N-$) entre anéis aromáticos. Devido à natureza da dupla ligação entre os átomos de nitrogênio, esses compostos podem exibir duas configurações estáveis sendo chamadas de *trans* e *cis* [24]. A figura 2 representa uma molécula azoaromática em suas duas configurações, podendo também ser chamadas de E (*trans*) e Z (*cis*), com grupos R e R' que podem ser grupos doadores ou aceitadores de elétrons.

Hartley, em 1938 [25] publicou o primeiro trabalho caracterizando as espécies resultantes da exposição de uma solução de azobenzeno à luz, identificando, assim, pela primeira vez, a isomerização *trans-cis* do azobenzeno. Desde então, a fotoisomerização do azobenzeno tornou-se um dos fenômenos fotoquímicos mais conhecido e estudado. O azobenzeno e um grande número dos seus derivados existem predominantemente na forma *trans*, sendo assim, o isômero *trans* a espécie termodinamicamente mais favorável.

O grupo ($N=N$) entre os anéis aromáticos possibilita a transição entre o orbital ligante (π) e antiligante (π^*), formando um sistema de elétrons π , que gera uma banda de absorção na região do UV-Vis. A presença de cada átomo de nitrogênio fornece dois elétrons não ligados que formam orbitais do tipo n centrados entre os dois átomos de nitrogênio. Os elétrons n podem sofrer transições para o orbital antiligante π^* dependendo da simetria da molécula, gerando uma banda de absorção também na região UV-Vis. As transições envolvidas são fundamentalmente diferentes. A transição $n-\pi^*$ é localizada no grupo azo, não tendo portando caráter de transferência de carga e pode ser descrita essencialmente pela formação de um elétron e uma lacuna, sendo que a transferência de um elétron n para o orbital π^* gera um buraco positivo no átomo e adiciona um caráter negativo ao orbital π^* . Já a transição $\pi-\pi^*$ pode ser deslocalizada, apresentando caráter de transferência de carga, o que pode ser realçado com a adição de grupos

doadores e aceptadores de carga [26]. As transições eletrônicas são geralmente separadas em energia, mas podem estar superpostas dependendo da simetria da molécula.

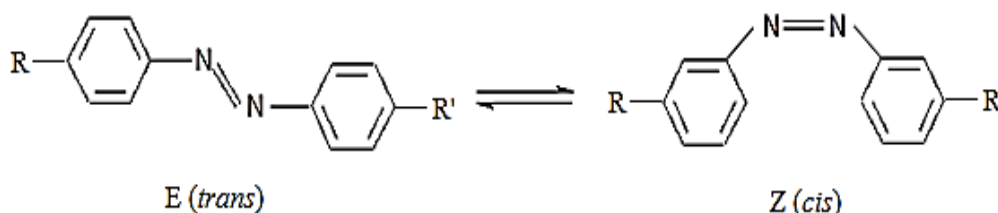


Figura 2 – Configurações *trans* e *cis* de um azocomposto.

Os principais parâmetros de classificação [9] estão relacionados com (i) a diferenciação entre os tipos de moléculas de azobenzenos, aminoazobenzenos e pseudoestilbenos com base na ordem relativa dos estados (n, π^*) - e (π, π^*) -, que são sensíveis a presença de substituintes como grupos doadores ou receptores de elétrons, e (ii) os aspectos mecânicos da isomerização. A presença destes grupos substituintes altera significativamente a ordem relativa dos níveis de energia e, conseqüentemente, altera também as propriedades espectroscópicas e cinéticas da isomerização [9].

De acordo com a presença dos grupos substituintes, um esquema simples da classificação dos azocompostos pode ser apresentado da seguinte forma:

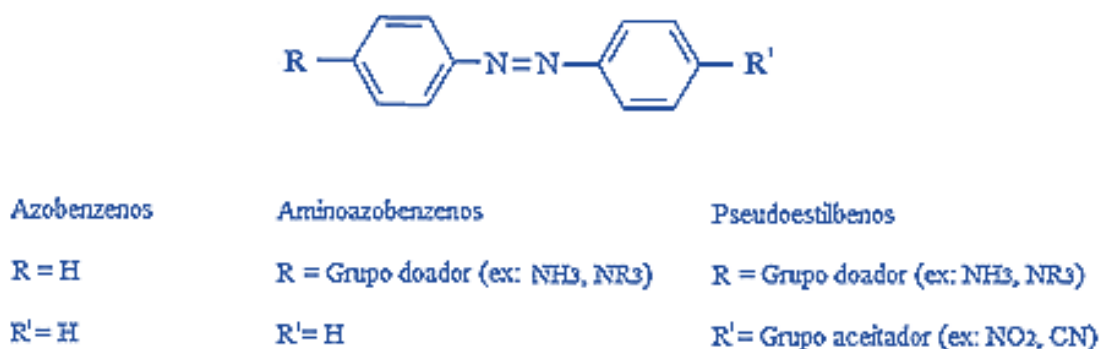


Figura 3 - Sistematização da classificação dos azocompostos.

2.3.1. CLASSIFICAÇÃO DOS AZOCOMPOSTOS

As moléculas classificadas como azobenzeno têm como principal característica no seu espectro de absorção, uma banda de baixa intensidade, na região do visível, atribuída à transição $n-\pi^*$ e uma outra banda de alta intensidade, na região do ultravioleta, atribuída à transição $\pi-\pi^*$, as quais correspondem às transições eletrônicas que ocorrem entre o orbital não ligante do átomo de nitrogênio e um orbital π^* antiligante e entre um orbital π ligante da ligação $N=N$ e um orbital π antiligante, respectivamente.

No espectro de absorção do azobenzeno, a banda de menor intensidade e menor energia é identificada na região entre 400 e 500 nm. Essa banda corresponde à transição $n-\pi^*$ e a diferença nas intensidades é devido à simetria planar C_{2h} da molécula. A transição $n-\pi^*$ é proibida para o E-azobenzeno e permitida para o Z-azobenzeno. Mesmo sendo uma transição proibida para a configuração E, ela ocorre devido a movimentos vibracionais das ligações químicas presentes [27].

A categoria de moléculas do tipo aminoazobenzenos consiste em azobenzenos substituídos com grupos doadores de elétrons nas posições *orto* ou *para* em relação à ligação azo. A presença desse grupo doador altera as propriedades espectroscópicas da molécula através da diminuição da diferença entre as transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, de tal forma que a banda de baixa intensidade ($n-\pi^*$) está sobreposta a banda de alta intensidade ($\pi-\pi^*$), que ocorre devido ao deslocamento da banda ($\pi-\pi^*$) para níveis de menor de energia, sendo que a banda $n-\pi^*$ permanece invariável [28].

As bandas de absorção das moléculas do tipo aminoazobenzenos exibem caráter de transferência de carga, então, as estruturas vibrônicas só são observadas em baixa temperatura e os espectros são sensíveis à polaridade do solvente. Outro ponto importante é o aumento da intensidade da banda ($n-\pi^*$) relativa a intensidade da banda ($\pi-\pi^*$) se comparada com as intensidades observadas em espectros das moléculas do tipo azobenzenos. Isto tem sido explicado como resultado de um maior estado de mistura entre as bandas [27].

Para o caso dos pseudoestilbenos, estão presentes substituintes doadores e aceitadores de elétrons, o que produz uma inversão dos estados ($n-\pi^*$) e ($\pi-\pi^*$) em comparação com as moléculas do tipo azobenzenos. A transição ($n-\pi^*$) está deslocada para energias maiores enquanto a transição ($\pi-\pi^*$) se desloca para energias menores. Há ainda uma significativa sobreposição entre as duas bandas de tal modo que a transição de baixa intensidade ($n-\pi^*$) normalmente está sobreposta à banda de maior intensidade ($\pi-\pi^*$). Este fenômeno de reordenamento de energia é explicado, [24] [27] pela presença dos grupos substituintes que

fornece uma estabilização dos orbitais não ligantes do grupo azo com um deslocamento para menores comprimentos de onda e aumenta o caráter de transferência de carga da transição π - π^* . O aumento do caráter de transferência de carga é confirmado pela maior sensibilidade desta transição com a polaridade do solvente.

A figura 4 apresenta os espectros de absorção para as três classes dos azocompostos [29].

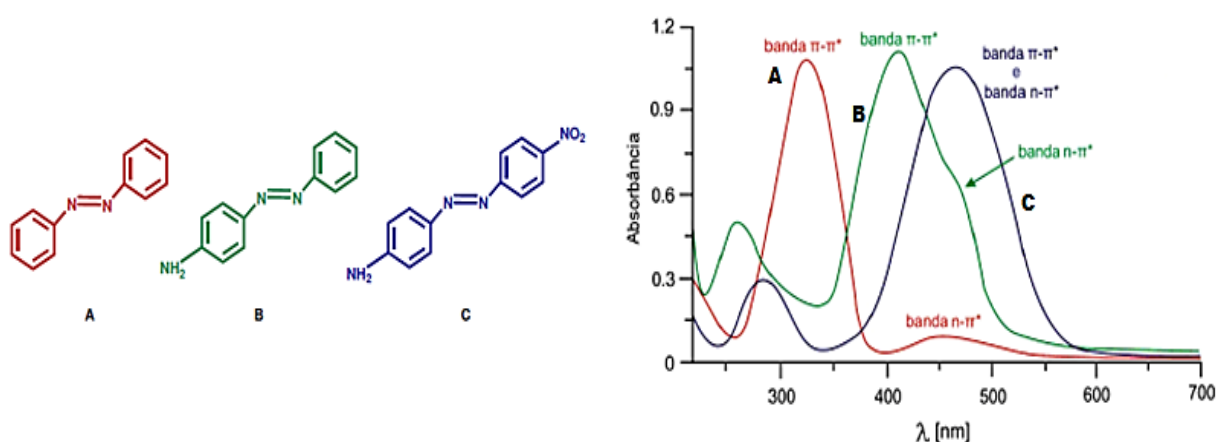


Figura 4 - Espectro de absorção de azocompostos do tipo azobenzeno — aminoazobenzeno — e pseudoestilbeno — (adaptada referência [24]).

2.3.2. ISOMERIZAÇÃO DO AZOBENZENO

As moléculas de mesma massa molecular e estruturas espaciais diferentes são chamadas de isômeros, e essa diferença de conformação espacial confere aos isômeros diferentes propriedades físicas e químicas, como por exemplo, diferenças espectrais (figura 5 b). Dentre os azocompostos, o mecanismo de isomerização da molécula do azobenzeno é uma das propriedades mais estudada, e pode ocorrer de duas maneiras, por luz (*trans* → *cis* e *cis* → *trans*) e calor (*cis* → *trans*), como mostra a figura 5a.

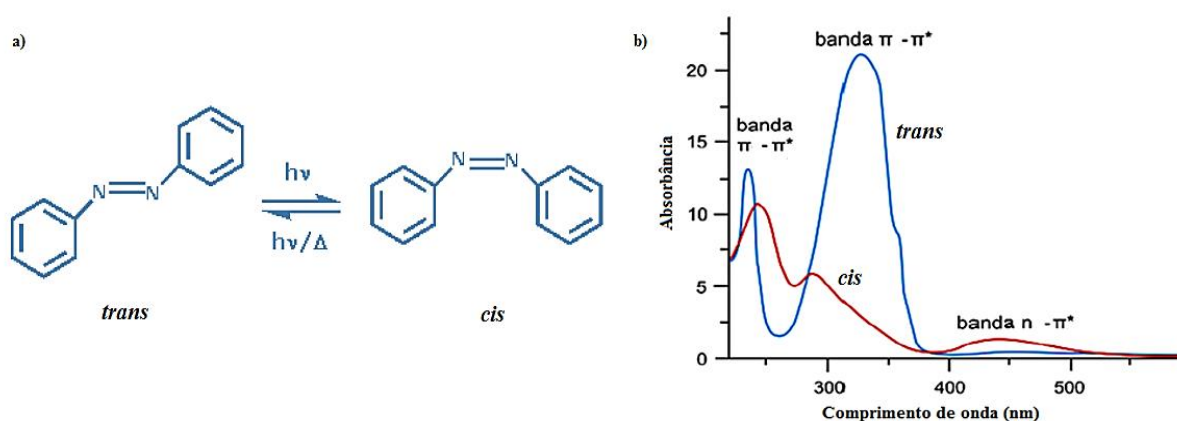


Figura 5 - a) Sistema de isomerização *trans-cis* para o azobenzeno. b) Espectro de absorção do E- e Z- azobenzeno em solução de EtOH [24].

O azobenzeno *trans* é a configuração mais estável, e assim, em iluminação e temperatura ambiente é a forma predominante. Quando irradiado com luz de comprimento de onda próximo ao máximo de absorção da substância, o equilíbrio é deslocado favorecendo a conformação *cis*, apresentando uma diferença de energia de aproximadamente 50 kJ/mol [30].

A figura 6 mostra um diagrama simplificado dos níveis de energia das transições entre as conformações *trans* e *cis* de uma molécula de azobenzeno, em que σ_t e σ_c são as seções de choque de absorção de luz para os isômeros *trans* e *cis* respectivamente, Φ_{tc} e Φ_{ct} são as eficiências quânticas da fotoisomerização e K_{CT} a taxa de decaimento *cis* $\rightarrow$ *trans* ativada termicamente.

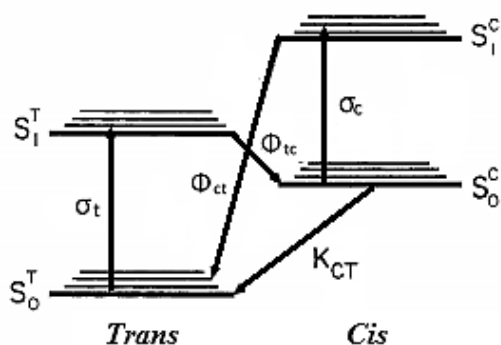


Figura 6 - Diagrama simplificado dos estados moleculares do azobenzeno [31].

A absorção de um fóton pela espécie *trans* em seu estado estacionário S_0^T , promove a excitação para S_1^T causando a isomerização para estado *cis* com alto rendimento quântico. O processo reverso é obtido quando a espécie *cis* absorve um fóton, através do S_0^C ou S_1^C ,

resultando na fotoisomerização para a forma *trans*. A conversão da espécie *cis* para a *trans* ocorre também na ausência de luz, em uma escala de tempo que depende do tipo da molécula. A eficiência dos processos *trans* $\rightarrow$ *cis* e *cis* $\rightarrow$ *trans* são afetados por vários fatores como por exemplo: o comprimento de onda de excitação, a polaridade do solvente, a temperatura e o processo térmico de retorno, ou seja, a reação *cis* $\rightarrow$ *trans*.

A fotoisomerização dos azocompostos pode prosseguir através de dois mecanismos, um via rotação em torno da ligação N = N e outro via inversão planar do ângulo da ligação C-N=N entre o grupo azo e o carbono adjacente do anel benzeno [32]. A absorção de um fóton excita a molécula e, no mecanismo de rotação, modifica a ligação do tipo π entre os átomos de nitrogênio para π^* , e também excita os estados vibracionais fornecendo um grau de liberdade para a molécula, o que possibilita a rotação dos anéis aromáticos em torno do eixo da ligação entre os nitrogênios. O mecanismo de inversão ocorre a partir da transição $n\text{-}\pi^*$, nesse mecanismo, essa transição gera uma re-hibridização do orbital sp, proporcionando a isomerização. Os dois mecanismos descritos acima estão esquematizados na figura 7.

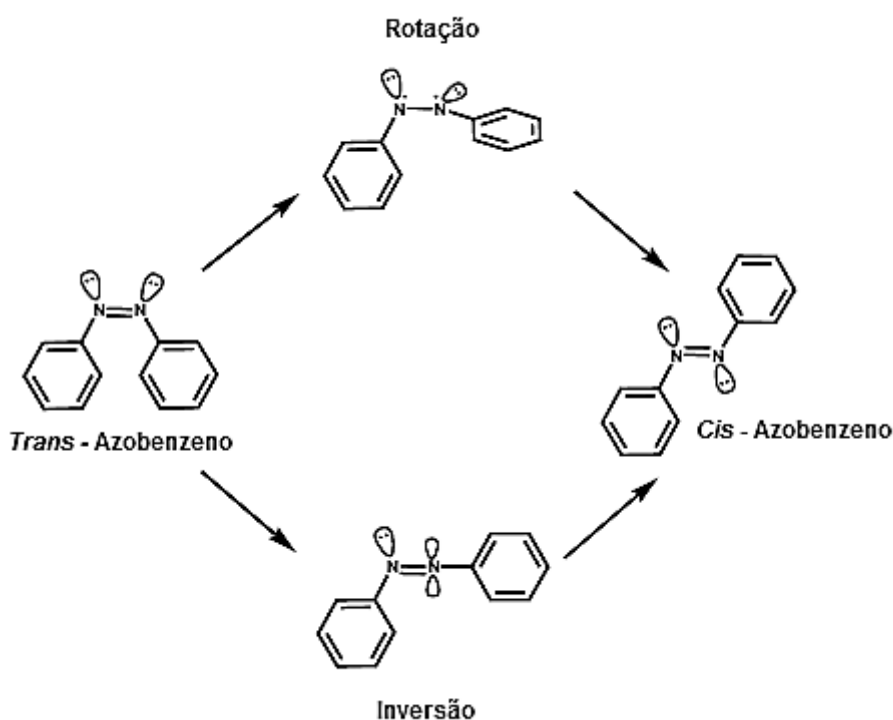


Figura 7 - Mecanismos de rotação e inversão da molécula do azobenzeno (adaptada referência [33]).

Devido ao fato de o mecanismo de isomerização dos compostos azoaromáticos não acontecer de forma abrupta, as energias dos estados da molécula são alteradas de acordo com o ângulo tanto para o mecanismo de rotação (φ), quanto para o de inversão (θ). O processo de rotação ocorre preferencialmente pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e a inversão pela transição $n \rightarrow \pi^*$ [34]. Para ambos esses processos, as curvas de energia potencial são apresentadas de forma qualitativa na figura 8, onde pode-se observar a dependência da energia potencial em relação aos ângulos de rotação e inversão.

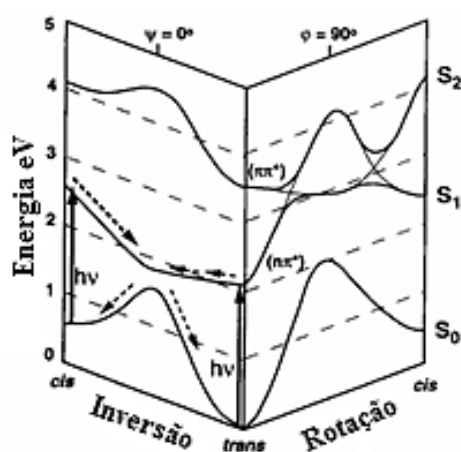


Figura 8 - Representação esquemática das curvas de energia potencial para os mecanismos de rotação e inversão da molécula do azobenzeno (adaptada referência [27]).

De forma simplificada, as curvas de energia potencial da figura 8 descrevem o caminho que a molécula excitada faz para retornar ao estado fundamental via isomerização.

Um estudo teórico sobre o mecanismo de fotoisomerização [35] mostra que o caminho preferencial para a isomerização tanto de *trans* para *cis* quanto de *cis* para *trans* é a rotação (torção em torno da dupla ligação), independente de qual seja a transição, sendo o caminho de inversão muito menos favorável. Mas o mecanismo de isomerização ainda é objeto de controvérsia. Embora se tenham levado em consideração vários estudos [36] sobre a isomerização (*trans-cis*) dos azobenzenos e se tenham estudado os efeitos dos substituintes sobre os anéis aromáticos e influência de parâmetros, o mecanismo ainda não é completamente esclarecido.

2.3.3. CINÉTICA QUÍMICA E DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA

O processo de fotoisomerização reversível da forma *trans* do azobenzeno para formar o *cis*-azobenzeno, é ilustrado na equação a seguir.



Se uma amostra pura do azobenzeno na forma *trans* for irradiada adequadamente, ela sofrerá isomerização, gerando uma mistura de equilíbrio *PSS* (*Photo Stationary State*) [37], a qual tem uma composição de equilíbrio *trans/cis* dependente da contribuição de cada um dos processos que simultaneamente acontecem, isto é, a fotoconversão no isômero *cis* e a relaxação térmica de retorno ao estado *trans*. Portanto, a composição do *PSS* é única para cada composto e vai depender dos rendimentos quânticos para cada um dos processos e das constantes de tempo, assim, o *PSS* é afetado pela intensidade e comprimento de onda da luz incidente, pela temperatura e ambiente em torno do composto.

As concentrações dos dois isômeros *trans* e *cis* são impostas pela constante de equilíbrio para o processo de isomerização. Uma vez que a fotoisomerização ocorre em ambas as direções, isso quer dizer, *trans* $\rightarrow$ *cis* e *cis* $\rightarrow$ *trans*, a reação é reversível. Para qualquer concentração inicial do isômero *trans*, $[trans]_0$, após o processo de irradiação, o sistema químico deve ir para o equilíbrio, e a razão entre as concentrações de *trans* e *cis*, é dada pela expressão da constante de equilíbrio,

$$K = \frac{[cis]_{PSS}}{[trans]_{PSS}}, \quad (2.12)$$

onde $[trans]_{PSS}$ e $[cis]_{PSS}$ são as concentrações dos isômeros *trans* e *cis*, respectivamente, no equilíbrio. Para concentrações de *trans* e *cis* permanecerem constantes em seus valores de equilíbrio, tanto $d[trans]_t/dt$ como $d[cis]_t/dt$ devem ser iguais a zero. Assim, as condições cinéticas para a equação (2.12) estar em equilíbrio é:

$$-\frac{d[trans]_t}{dt} = \frac{d[cis]_t}{dt} = 0. \quad (2.13)$$

A lei de velocidade para a equação (2.12) é de primeira ordem em ambos, para $[trans]$ e $[cis]$. Então,

$$-\frac{d[trans]_t}{dt} = k_1[trans]_t - k_{-1}[cis]_t. \quad (2.14)$$

Se $[trans]_t = [trans]_0$ e $[cis]_t = 0$ no tempo inicial igual a zero, a estequiometria da equação (2.12) requer que $[cis]_t = [trans]_0 - [trans]_t$, e a equação (2.14) é substituída pela equação (2.15).

$$-\frac{d[trans]_t}{dt} = (k_1 + k_{-1})[trans]_t - k_{-1}[trans]_0 \quad (2.15)$$

Interagindo essa lei de velocidade com as condições iniciais, temos:

$$[trans]_t = ([trans]_0 - [trans]_{PSS})e^{-(k_1 + k_{-1})t} + [trans]_{PSS} \quad (2.16)$$

Rearranjando a equação (2.16), ela pode ser escrita como:

$$\frac{[trans]_t - [trans]_{PSS}}{[trans]_0 - [trans]_{PSS}} = e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad (2.17)$$

A avaliação cinética de uma isomerização de acordo com o esquema ilustrado na equação (2.11) está sujeita à condição

$$k_1 + k_{-1} = k_{PSS} \quad (2.18)$$

em que k_{PSS} é a constante de fotoisomerização após irradiação para atingir o estado de equilíbrio, respectivamente. Assim, atribuindo essa condição, a equação (2.17) se torna

$$\frac{[trans]_t - [trans]_{PSS}}{[trans]_0 - [trans]_{PSS}} = e^{-k_{PSS}t} \quad (2.19)$$

Similarmente, podemos escrever para o isômero *cis*

$$\frac{[cis]_t - [cis]_{PSS}}{[cis]_0 - [cis]_{PSS}} = e^{-k_{PSS}t} \quad (2.20)$$

Fazendo uso da lei de *Lambert-Beer*, pode-se mostrar que as seguintes relações, válidas para ambos os sentidos da reação, são cumpridas [38]:

$$\frac{[trans]_t - [trans]_{PSS}}{[trans]_0 - [trans]_{PSS}} = \frac{[cis]_t - [cis]_{PSS}}{[cis]_0 - [cis]_{PSS}} = \frac{A_t - A_{PSS}}{A_0 - A_{PSS}} \quad (2.21)$$

onde A_0 , A_t e A_{PSS} denotam a absorbância nos estados inicial, momentâneo e no estado de equilíbrio. Assim, podemos obter um comportamento linear entre a cinética de fotoisomerização e o tempo de irradiação da amostra

$$\ln\left(\frac{A_0 - A_{PSS}}{A_t - A_{PSS}}\right) = k_{PSS}.t \quad (2.22)$$

É possível obter também um comportamento linear entre a constante de fotoisomerização e a intensidade da luz de bombeio I já que

$$k_{PSS} = \kappa \cdot I \quad (2.23)$$

onde κ são parâmetros incluindo constantes do material e do sistema.

A velocidade de uma reação química quase sempre depende da temperatura, e essa dependência da temperatura com a constante de velocidade é descrita por:

$$\frac{d\ln(k_{PSS})}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.24)$$

Onde E_a é a energia de ativação do sistema, T é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases, que equivale a $8,31 \text{ J/mol.K}$.

Se E_a é independente da temperatura, a equação pode ser integrada, resultando em

$$\ln(k_{PSS}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.25)$$

Onde A é uma constante, comumente chamada de fator pré-exponencial.

Essa equação prevê que um gráfico de $\ln(k_{PSS})$ como função de $1/T$ é linear, com intercepto de $\ln(A)$ e inclinação de $-E_a/R$, podendo ser observado que, quando T aumenta E_a/R decresce, e portanto, $-E_a/R$ aumenta, significando que um aumento da temperatura deve produzir um aumento da velocidade de reação, o que é usualmente observado.

Arrhenius, em 1889 [39], descobriu que a equação 2.25 descreve a dependência da temperatura com a constante de velocidade para muitas reações, e a usou para desenvolver um modelo geral de como ocorrem as reações. Arrhenius notou que a magnitude do efeito da temperatura sobre as velocidades de reação era muito grande para ser explicada apenas em termos de uma mudança na energia translacional dos reagentes. Assim, para que uma reação ocorra, é necessário mais do que apenas colisões entre reagentes. E por causa de sua

contribuição para o campo da cinética química, a equação ficou conhecida como equação de Arrhenius.

A equação de Arrhenius é útil pois expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Uma de suas principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1. PROCESSO DIP-COATING

A técnica *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato) [3] é talvez a mais importante do ponto de vista tecnológico, desde que um revestimento uniforme pode ser depositado sobre substratos de grandes dimensões e geometrias complexas [40]. Na técnica, o substrato é imerso na solução de revestimento e, em seguida retirado a uma taxa controlada, podendo ser dividido em quatro etapas: imersão do substrato na solução, emersão do substrato, deposição e drenagem da solução sobre o substrato e evaporação do solvente, como mostra a figura 9. Com solventes voláteis, tais como o álcool, a evaporação normalmente acompanha as etapas de emersão, deposição, e drenagem [3].

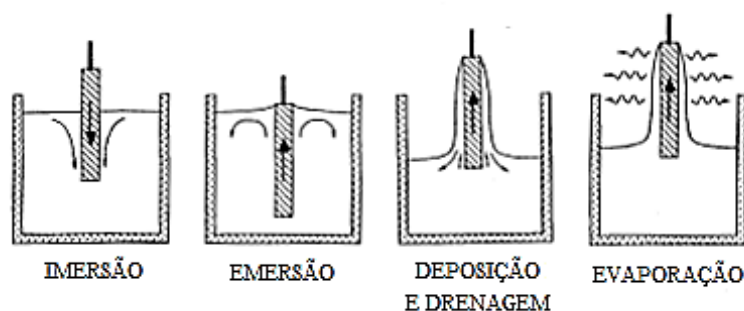


Figura 9 - Etapas do processo de deposição por imersão e emersão de substrato (*dip-coating*) (adaptada referência [3]).

A técnica *dip-coating* apresenta algumas vantagens, tais como baixo custo, alta adesão de partículas, ausência de linhas de junção no produto final e a facilidade de revestimento, podendo o substrato ser revestido com uma ou mais camadas de solução.

3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis

Quando a radiação eletromagnética contínua passa através de um material transparente, uma parte dessa radiação pode ser absorvida. Como resultado dessa absorção de energia, os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia, ou estado fundamental, para um estado de maior energia, o estado excitado [41].

A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção UV-Vis para os compostos orgânicos baseiam-se nas transições de elétrons n ou π para o estado excitado π^* , uma vez que as energias necessárias para esses processos levam as bandas de absorção para a região UV-Vis. Ambas as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ exigem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π [42]. Moléculas que possuem esses grupos funcionais e que são capazes de absorver radiação ultravioleta-visível são chamadas de cromóforas.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela *lei de Beer-Lambert*, que dá a relação entre a intensidade da luz incidente na solução e a intensidade de luz transmitida (figura 10).

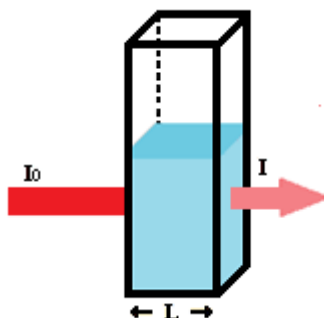


Figura 10 - Ilustração da lei de *Beer-Lambert*.

Em 1729, Pierre Bouguer evidenciou que a transmissão da luz através de uma substância tem uma dependência logarítmica com absorbância [43], ou seja,

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.1)$$

Onde I é a intensidade de luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, e A é a absorbância em unidades arbitrárias. Mais tarde, Johann Heinrich Lambert propôs que a absorbância é linearmente proporcional ao comprimento da trajetória de luz L (cm), enquanto August Beer

em 1852 sugeriu que a absorvância também é linearmente proporcional à concentração da substância N (cm^{-3}) [44]. De acordo essas conclusões, a absorvância é então expressa como

$$A = \frac{\alpha L}{\ln(10)} = \frac{\sigma N L}{\ln(10)}, \quad (3.2)$$

em que

$$\alpha = \sigma N \quad (3.3)$$

Onde α é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), e σ é a secção transversal de absorção (cm^2), descrevendo a possibilidade de a luz ser absorvida pela substância, o qual depende primariamente das estruturas atômicas e moleculares da substância [42]. Com as duas equações acima, podemos então concluir a derivação moderna da lei *Beer-Lambert-Bouguer*, que também é muitas vezes referida como a lei de *Beer-Lambert*:

$$I = I_0 e^{(-\alpha L)}. \quad (3.4)$$

A lei de *Beer-Lambert* implica que a intensidade da radiação eletromagnética transmitida através de uma amostra a um determinado número de onda decresce exponencialmente com a espessura da amostra e com a concentração.

3.1.3. MEDIDAS *IN-SITU* DAS CONSTANTES DE TEMPO DE DECAIMENTO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

O equipamento utilizado para medidas ópticas das amostras em diferentes temperaturas foi especialmente construído para permitir a realização de medidas de transmissão óptica em altas temperaturas e em tempo real (*in-situ*). A amostra fica posicionada em forma de sanduiche em um equipamento composto por um sistema resistivo tendo como sensor de temperatura um termopar do tipo J (sensibilidade: -50°C e 760°C). Sua temperatura é controlada por um sistema P.I.D. e é capaz de realizar medidas em temperaturas até 400°C .

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. MATERIAIS UTILIZADOS

- 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) 98%, $\rho = 236.34$ g/mol (Sigma-Aldrich);
- Álcool etílico (Etanol P.A.) 99,9%, $\rho = 46.06$ g/mol (Tedia);
- Ácido clorídrico (HCl) 37%, $\rho = 36.46$ g/mol (Tedia);
- Água deionizada (H₂O), $\rho = 18.00$ g/mol;
- 2-(4-Dimethylaminophenylazo)benzoic acid (Methyl Red), $\rho = 269.30$ g/mol (Sigma-Aldrich);
- 4-[4-(Dimethylamino)phenylazo]benzenesulfonic acid sodium salt (Methyl Orange), $\rho = 227.33$ g/mol (Sigma-Aldrich).

As figuras 11, 12 e 13 representam as formas estruturais dos materiais utilizados, GPTMS, *Methyl Red* e *Methyl Orange* respectivamente.

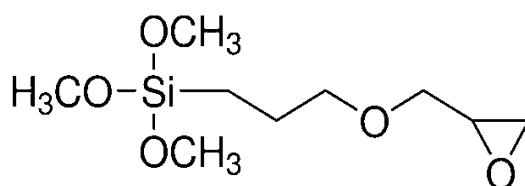


Figura 11 – Formula estrutural do 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS).

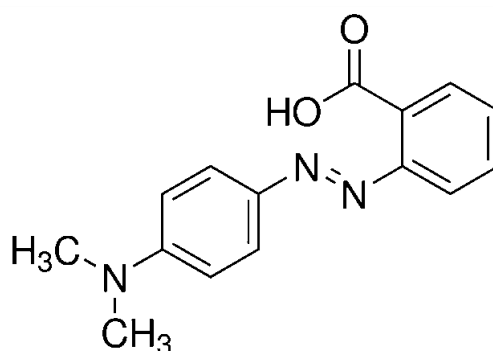


Figura 12 – Fórmula estrutural do *Methyl Red* (MR).

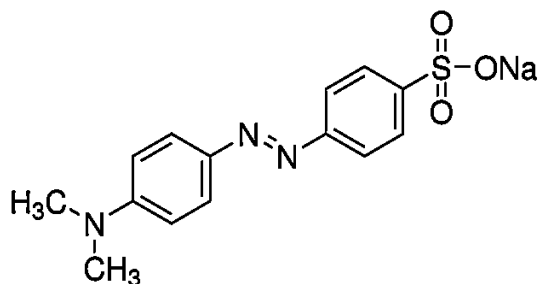


Figura 13 – Fórmula estrutural do *Methyl Orange* (MO).

3.2.2. PREPARAÇÃO DAS MATRIZES

As matrizes de Sílica/orgânico foram sintetizadas a partir do método *sol-gel*, através da hidrólise do alcóxido GPTMS em meio ácido na presença de um azocorante com uma razão molar de GPTMS:H₂O:HCl:EtOH (1:3:0,1:1). O primeiro passo foi dissolver 0,1 g do azocorante em 10 ml de Etanol P.A, em agitação mecânica e temperatura ambiente, por duas horas. Após este período, essa solução resultante foi misturada com o GPTMS e mais uma quantidade de 6,7 ml de Etanol P.A sob condições de refluxo e agitação à 70 °C por mais duas horas, visando a homogeneização da solução. A essa solução foi adicionado o ácido HCl 0,1 M (7,5 ml de H₂O + 0,57 ml de HCl), lentamente em temperatura ambiente. A reação de hidrólise ocorreu sob agitação mecânica e refluxo por quatro horas a 70 °C.

Duas amostras diferentes foram preparadas variando somente o azocorante utilizado. Uma dopada com MR e outra dopada com MO, chamadas durante o texto de GPTMS-MR e GPTMS-MO.

3.2.3. DEPOSIÇÃO EM FILMES FINOS

As lâminas de vidro utilizadas como substratos passaram por uma lavagem simples, seguindo os seguintes passos:

- Banho ultrassônico com água deionizada e detergente durante dez minutos;
- Enxágue abundante com água deionizada;
- Banho ultrassônico em solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 2M por vinte minutos;
- Banho ultrassônico com água deionizada durante dez minutos;
- Enxágue e secagem à 80 °C.

Após a lavagem e secagem das lâminas, é feita a deposição da solução por *dip-coating* à temperatura ambiente com velocidade de imersão/emersão controlas, o que permite uma formação uniforme dos filmes ao longo do substrato de vidro.

Seguido da deposição, as lâminas são colocadas em uma estufa para secagem, a 80 °C por duas horas, concluindo o processo que permitiu a obtenção de filmes sem trincas, fissuras e ausência de bolhas.

3.2.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis

Para as medidas de absorção óptica foi utilizado o espectrofotômetro de absorção *Cary 50* (figura 14), fabricado pela empresa *Varian*. Esse espectrofotômetro efetua medidas na região ultravioleta (185 - 400 nm) e visível (400 - 700 nm) do espectro de radiação eletromagnética.

O funcionamento do aparelho basicamente consiste na emissão de um feixe de luz de comprimento de onda definido, a partir de uma lâmpada, que sofre difração separando as componentes dos comprimentos de onda pré-determinadas. Assim, ocorre a interação desse feixe gerado com a amostra, e a detecção do feixe luz que passa pela mesma. Desse modo, é feita uma leitura da intensidade luminosa de cada comprimento de onda que existe.



Figura 14 - Equipamento utilizado para medidas de absorção na região do UV-Vis. O lado direito representa a parte interna do espectrofotômetro.

No equipamento, adotamos como linha de base a banda de absorção da lâmina de vidro somente, na ausência de luz, afim de subtrair qualquer absorção e reflexão nas interfaces referente ao substrato. Essa técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis nos permitiu a identificação dos espectros de absorção das amostras fabricadas em nosso laboratório, assim como pequenas variações nas bandas de absorção quando irradiadas com luz visível.

3.2.5. MEDIDAS DAS CONSTANTES DE TEMPO A PARTIR DA EXCITAÇÃO E RELAXAÇÃO DA MOLÉCULA

Para o melhor entendimento dos processos relacionados com estados excitados do material, é relevante a obtenção da sua constante de tempo, que é um dos parâmetros fundamentais para a determinação da energia de ativação do sistema. Afim de determinar essas constantes de tempo das amostras com maior precisão em relação às obtidas no espectrofotômetro, as medidas foram realizadas em um equipamento construído e utilizado no próprio laboratório [45], onde foi possível fixarmos a energia do feixe incidente realizando medidas em um comprimento de onda específico no espectro de absorção da amostra. Sendo verdade somente quando a escala de tempo em que o experimento está sendo realizado for da mesma ordem dessa constante de tempo.

As medidas são feitas através do monitoramento do sinal detectado quando um feixe de prova de baixa intensidade atravessa a amostra em dois casos, na excitação e na relaxação do sistema. No primeiro, um feixe de alta intensidade (feixe de excitação) promove uma certa quantidade de moléculas para o estado excitado, alterando a absorção da amostra. Já o

monitoramento da relaxação térmica é realizado quando a excitação é cessada, ou seja, quando é mantida na ausência de luz.

Basicamente o sistema foi composto por um laser de comprimento de onda de 445 nm (feixe de prova), dois fotodetectores, obturadores, dois divisores de feixe, analisadores, a amostra a ser analisada e outra fonte de irradiação para excitação da amostra. A figura 15 apresenta o esquema experimental utilizado para a aquisição dos dados.

O feixe de prova (laser 445 nm) é modulado por um *chopper* na frequência de 1200 Hz e passa por um sistema de dois divisores de feixe espessos. Um divisor de feixe separa o feixe incidente em dois feixes: um dos feixes segue para um fotodetector, adotado como o sinal de referência e o outro feixe passa pelo outro divisor de feixe para voltar ao alinhamento passando pelos obturadores e pela amostra, seguindo para o segundo fotodetector, onde ambos os fotodetectores são ligados a amplificadores *Lock-in*. As intensidades de luz transmitidas pela amostra e a intensidade do sinal de referência são processadas, em função do tempo, por uma placa de aquisição de dados Arduíno, de 10 bits, controlada no computador por um programa escrito em *LABVIEW*. Com esse equipamento utilizado é possível também fazer medidas de birrefringência, dicroísmo e é possível determinar o ângulo de Brewster com alta precisão ($2,5 \times 10^{-3}$ graus).

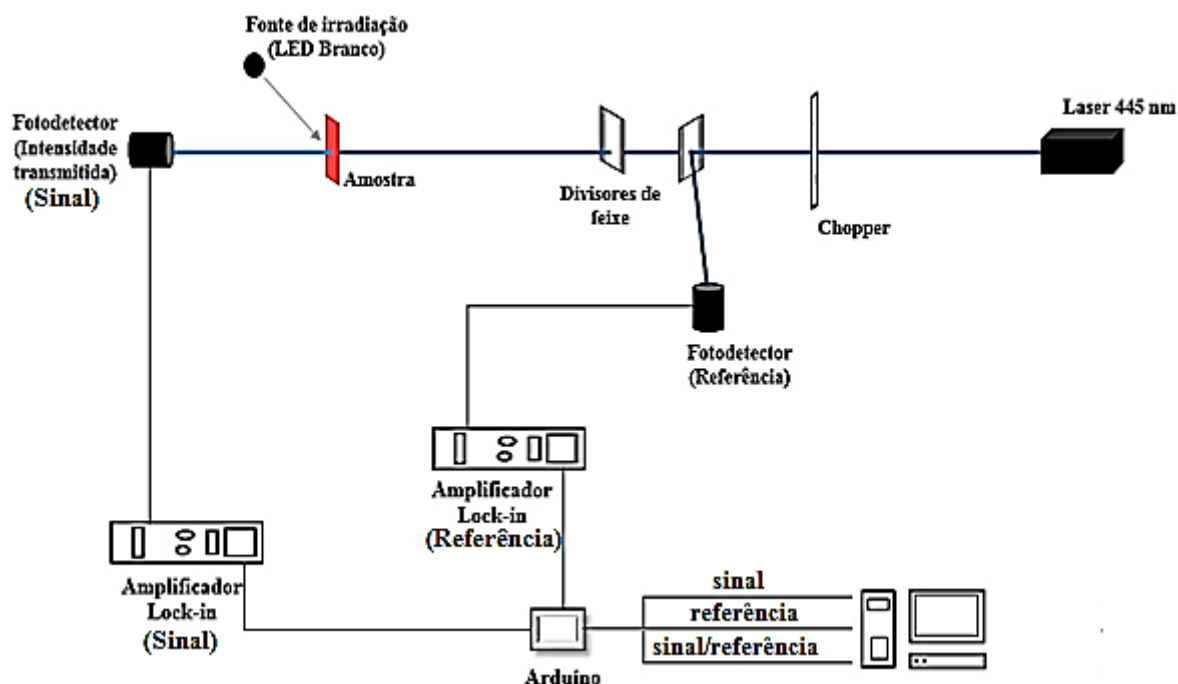


Figura 15 - Esquema do funcionamento do sistema para a aquisição dos dados.

Nessa montagem experimental, é possível medir a intensidade da luz transmitida em função do tempo para o processo de fotoisomerização durante a excitação (onde obtemos as curvas de formação do efeito fotocromico) e durante a relaxação na ausência de luz (onde obtemos as curvas de decaimento), a partir das curvas de formação e decaimento é possível determinar suas respectivas constante de tempo. Nas medidas de excitação, podemos alterar a intensidade de luz de bombeio, sendo assim, possível a determinação das constantes de tempo para cada irradiância. É possível também controlar a temperatura da amostra a ser analisada permitindo monitorar o processo de relaxação na ausência de luz onde determinamos as constantes de tempo para cada temperatura. O equipamento utilizado para a aquisição dos dados é apresentado na figura 16.

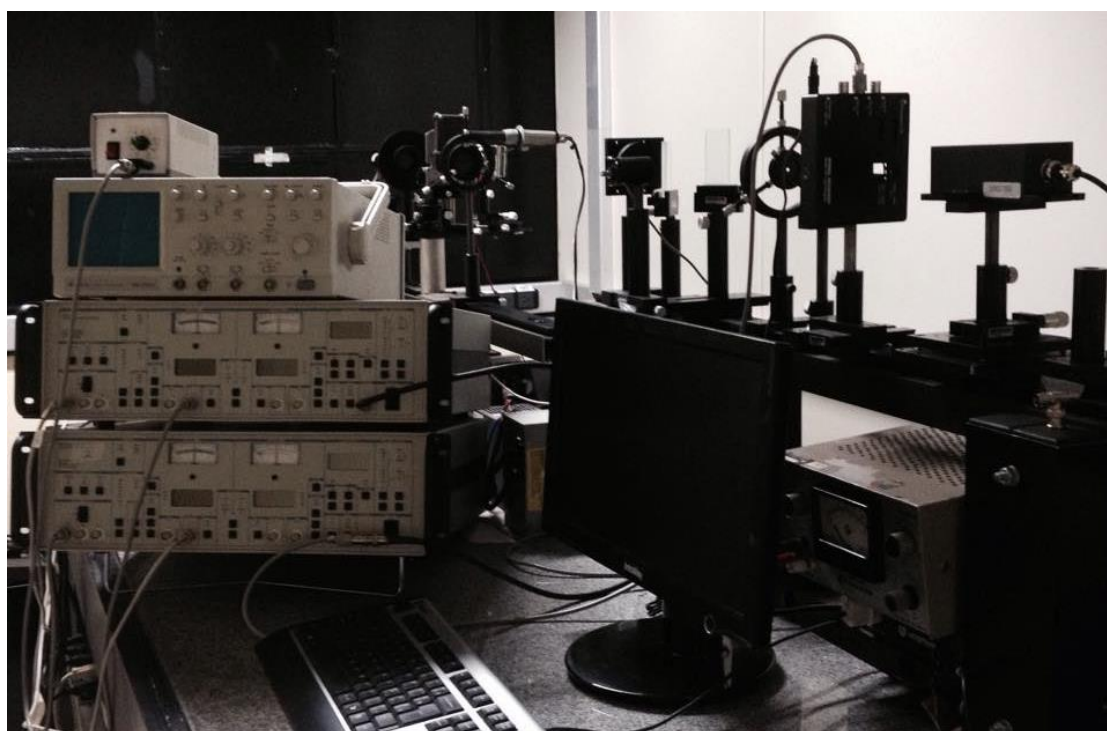


Figura 16 - Equipamento utilizado para a realização das medidas das constantes de tempo.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos em cada técnica utilizada para a caracterização das amostras. Inicialmente iremos discutir o efeito fotocromico presente nas amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO, em que utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível, onde as amostras foram irradiadas com três diferentes fontes externas de luz. Serão discutidas também as medidas realizadas no equipamento discutido na seção 3.2.5, sendo elas de excitação (em diferentes irradiancias do feixe de bombeio) e de relaxação térmica (onde variamos a temperatura), em função do tempo.

4.1. FONTES DE LUZ PARA EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS - ESPECTROS DE EMISSÃO

Para identificar os efeitos fotossensíveis, as medidas foram realizadas com três diferentes fontes de luz para irradiação das amostras, um LED Branco comercial de alta potência, com emissão centrada em 560 nm, uma luz UV de 375 nm tipo luz negra comercial e um Laser diodo de 445 nm. Os espectros de emissão do LED branco e da luz negra são apresentados nas figuras 17 e 18 respectivamente.

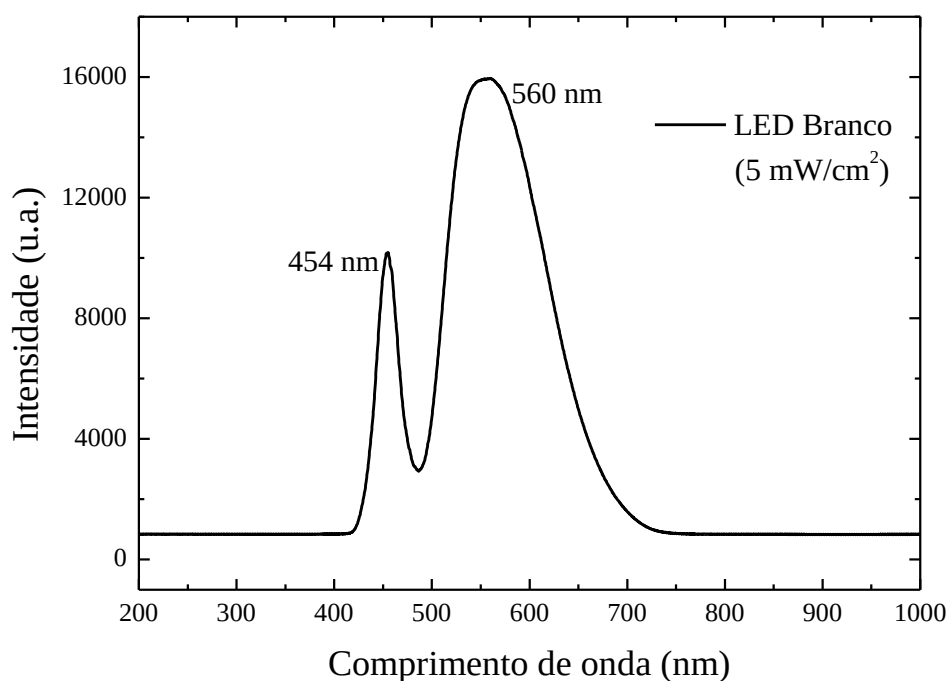


Figura 17 - Espectro de emissão do LED Branco.

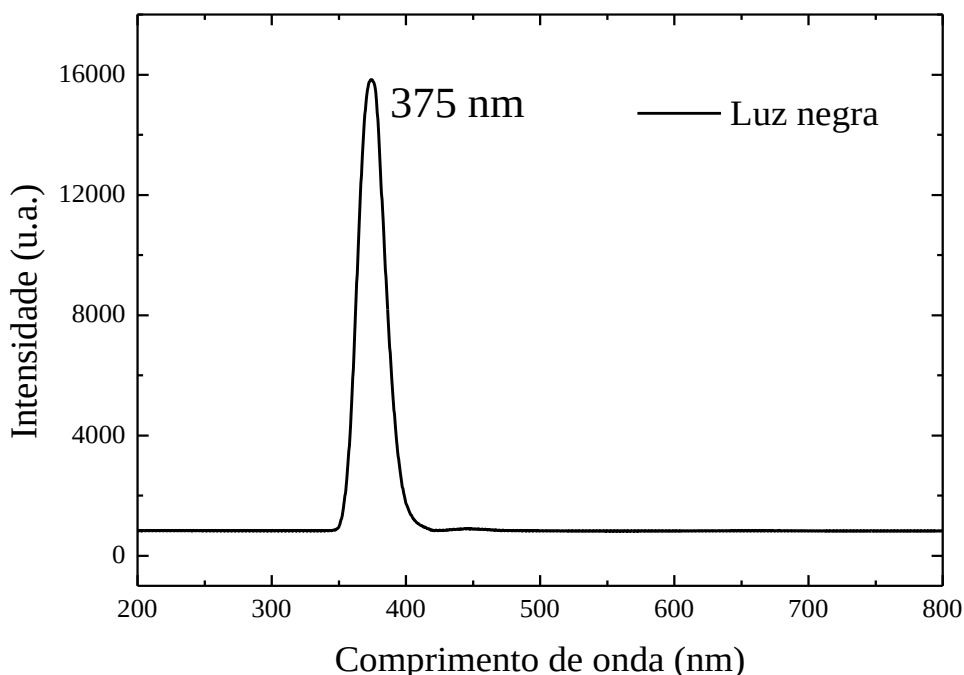


Figura 18 - Espectro de emissão da Luz Negra (UV) comercial.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Na ausência de luz, os azocorantes são compostos por uma distribuição em equilíbrio de isômeros *trans* e *cis*. Esse equilíbrio pode ser alterado quando o sistema é exposto à luz sofrendo a fotoisomerização, aumentando ou diminuindo a intensidade da banda de absorção observada. A conversão *trans* $\leftrightarrow$ *cis* foi realizada irradiando a amostra em três experimentos independentes até a obtenção do estado fotoestacionário, *PSS*, e a conversão térmica *cis* $\rightarrow$ *trans* foi realizada após a obtenção do *PSS*, com o monitoramento da isomerização mantendo as amostras na ausência de luz.

O ensaio constituiu em irradiar as amostras em intervalos de tempo com um Laser 445 nm, com um LED Branco e com uma Luz Negra (UV). A luz foi irradiada diretamente sobre as amostras, ou seja, na posição da amostra, e a cada intervalo de tempo os espectros de UV-Vis foram registrados. Após um dado intervalo de tempo, as amostras foram mantidas em ausência de luz, de modo a induzir a isomerização de volta, e novas medidas foram realizadas. Todas as análises de espectroscopia de absorção UV-Vis que foram realizadas foram feitas à temperatura ambiente. Os azocorantes *Methyl Red* e *Methyl Orange* pertencem à classe dos pseudoestilbenos, de acordo com a classificação de Rau, que incluem substituintes doadores e

aceitadores de elétrons [46] [47]. De acordo com a classificação dos azocompostos já discutida no capítulo 2, os espectros resultantes das amostras analisadas não são os característicos dos pseudoestilbenos como mostra a figura 19, que representa os espectros de absorção óptica para as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO. Esse resultado pode ser explicado devido a uma possível oxidação dos azocorantes *MR* e *MO* na matriz de sílica/orgânico como reportado pelas referências [48] [49] [50].

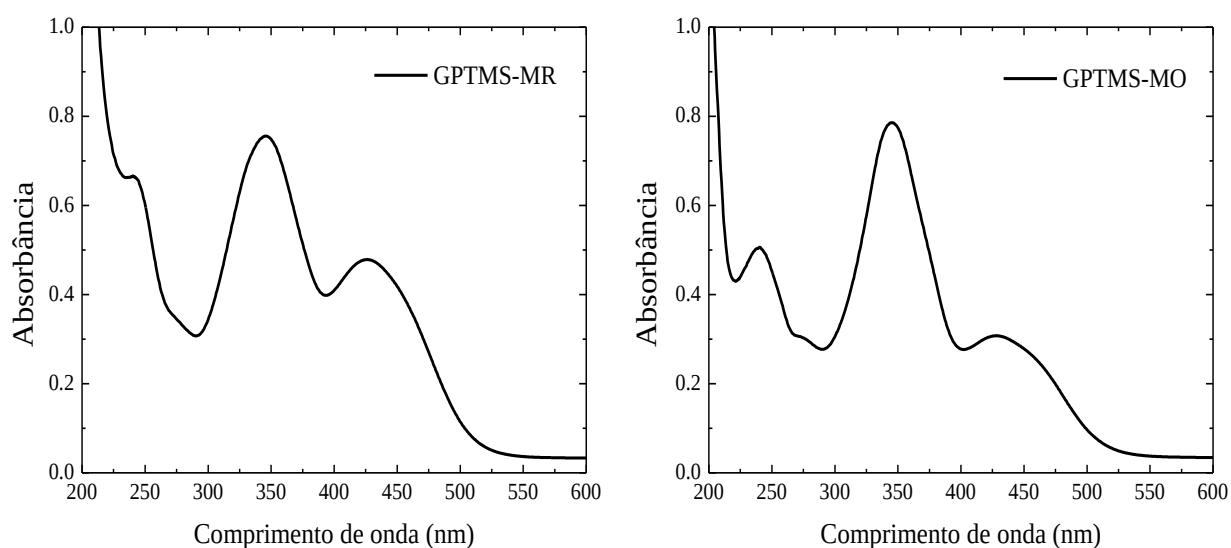


Figura 19 – Espectros de absorção óptica da amostra a) GPTMS-MR e b) GPTMS-MO.

Os espectros das amostras são caracterizados por bandas de absorção fortes referentes às transições $\pi - \pi^*$ e bandas fracas atribuídas às transições $n - \pi^*$. As figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção óptica quando as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO foram irradiadas com o Laser (445 nm), com o LED Branco (com irradiância de $1,4 \text{ mW/cm}^2$) e com a Luz Negra (UV) em vários intervalos de tempo e subsequentemente deixadas em ausência de luz para a relaxação térmica do sistema.

Os experimentos de espectroscopia de absorção UV-Vis foram realizados somente afim de obter o comportamento da fotoisomerização das amostras nos diferentes comprimentos de excitação. Sob irradiação, foi observado um decréscimo na absorbância até o estado fotoestacionário referente à isomerização da forma *trans* para a forma *cis*. Os resultados sugerem que, como mostrados nas figuras 20 e 21, sob irradiação, é formado uma fase estacionária, onde há um equilíbrio entre os isômeros *trans* e *cis* retornando totalmente ao estado original quando permanecidas na ausência de luz.

• AMOSTRA GPTMS-MR

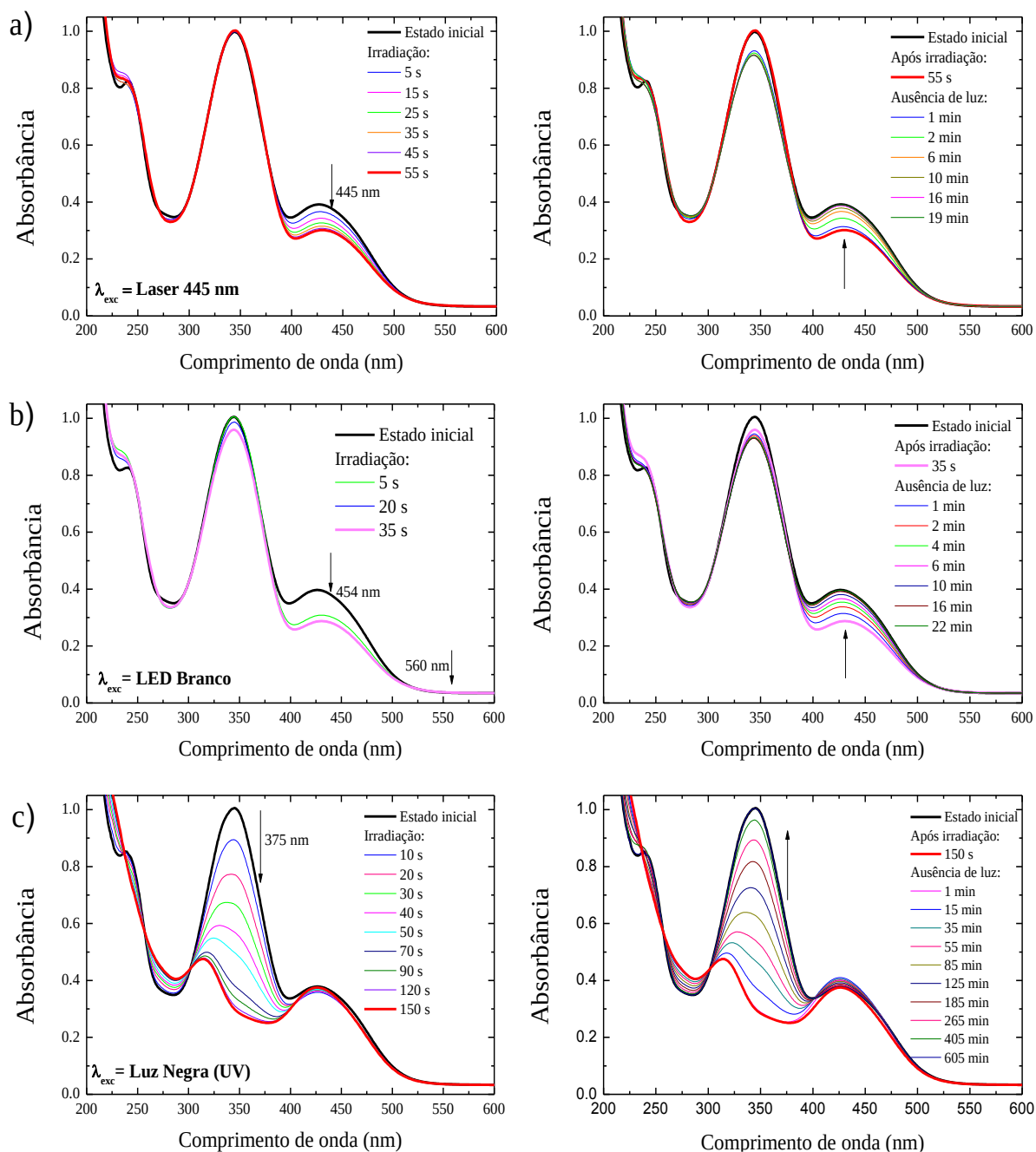


Figura 20 – Espectros de absorção óptica da amostra GPTMS-MR em função do tempo de irradiação (coluna da esquerda) e a relaxação na ausência de luz (coluna da direita). a) Laser 445 nm b) LED Branco c) Luz Negra (UV).

• AMOSTRA GPTMS-MO

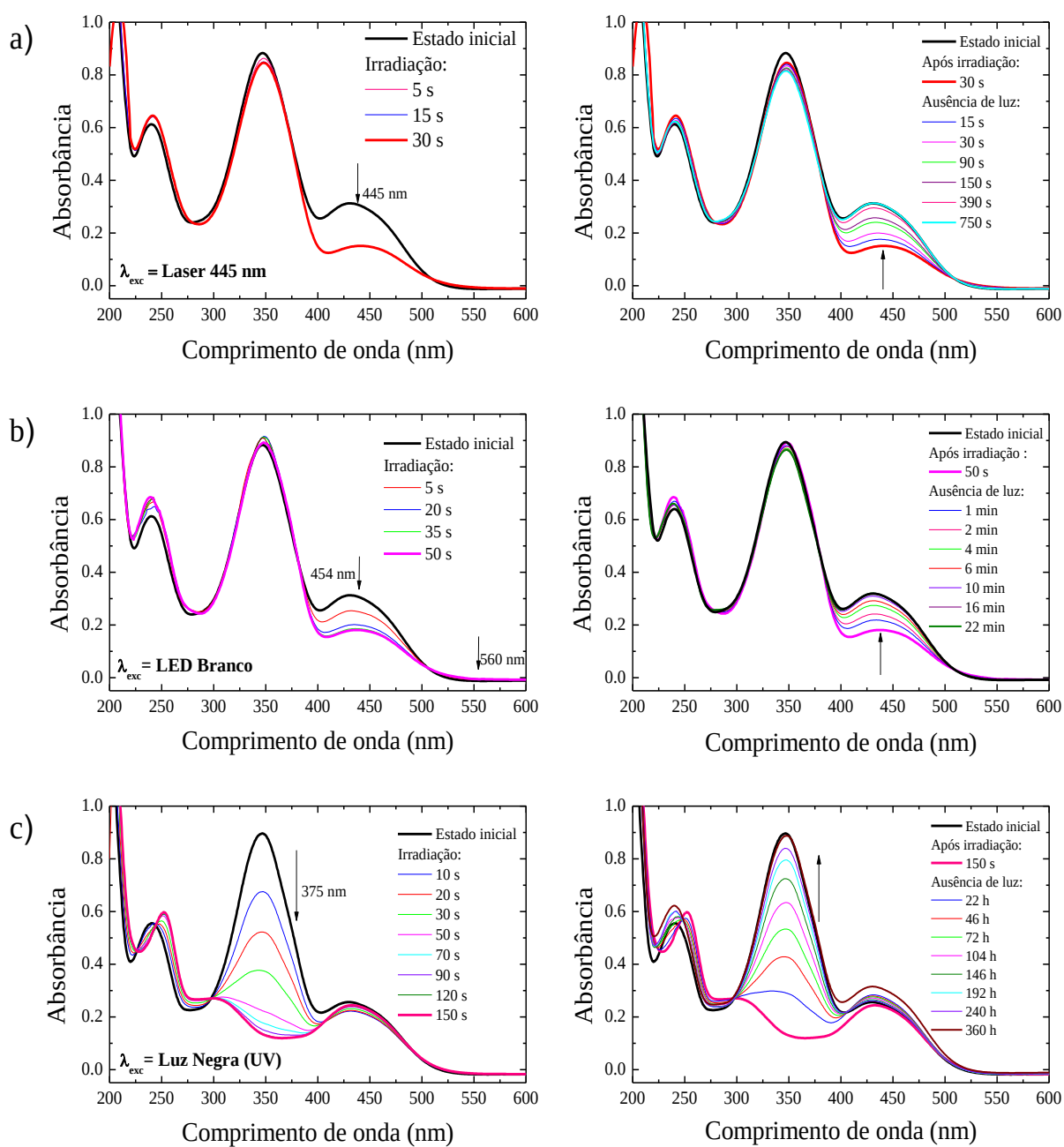


Figura 21 - Espectros de absorção óptica da amostra GPTMS-MO em função do tempo de irradiação (coluna da esquerda) e a relaxação na ausência de luz (coluna da direita). a) Laser 445 nm b) LED Branco c) Luz Negra (UV).

Comparando os comportamentos nas diferentes fontes de excitação, é possível observar comportamentos similares das amostras irradiadas com o Laser 445 nm e com o LED Branco apresentando alterações na banda de menor energia. Já para as amostras irradiadas com a Luz Negra é possível observar alterações na banda de maior energia. Para as amostras irradiadas com o Laser 445 nm e com o LED Branco observa-se a reação *trans*→*cis* mais rápida do que para a reação *trans*→*cis* para as amostras irradiadas com a Luz Negra.

A figura 22 apresenta os resultados obtidos para a obtenção das constantes de tempo, seguindo a cinética de primeira ordem, do processo de fotoisomerização da reação *cis*→*trans* devido à exposição à luz Laser (445 nm), LED Branco (com irradiância de 1,4 mW/cm²) e Luz Negra (UV) para as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO que foram obtidos utilizando a expressão 2.22 (página 21) modificada:

$$\ln\left(\frac{A_{PSS} - A_0}{A_{PSS} - A_t}\right) = k_{PSS}.t \quad (4.1)$$

Em que A_0 , A_t e A_{PSS} denotam a absorbância nos estados inicial, momentâneo e no estado de equilíbrio, respectivamente.

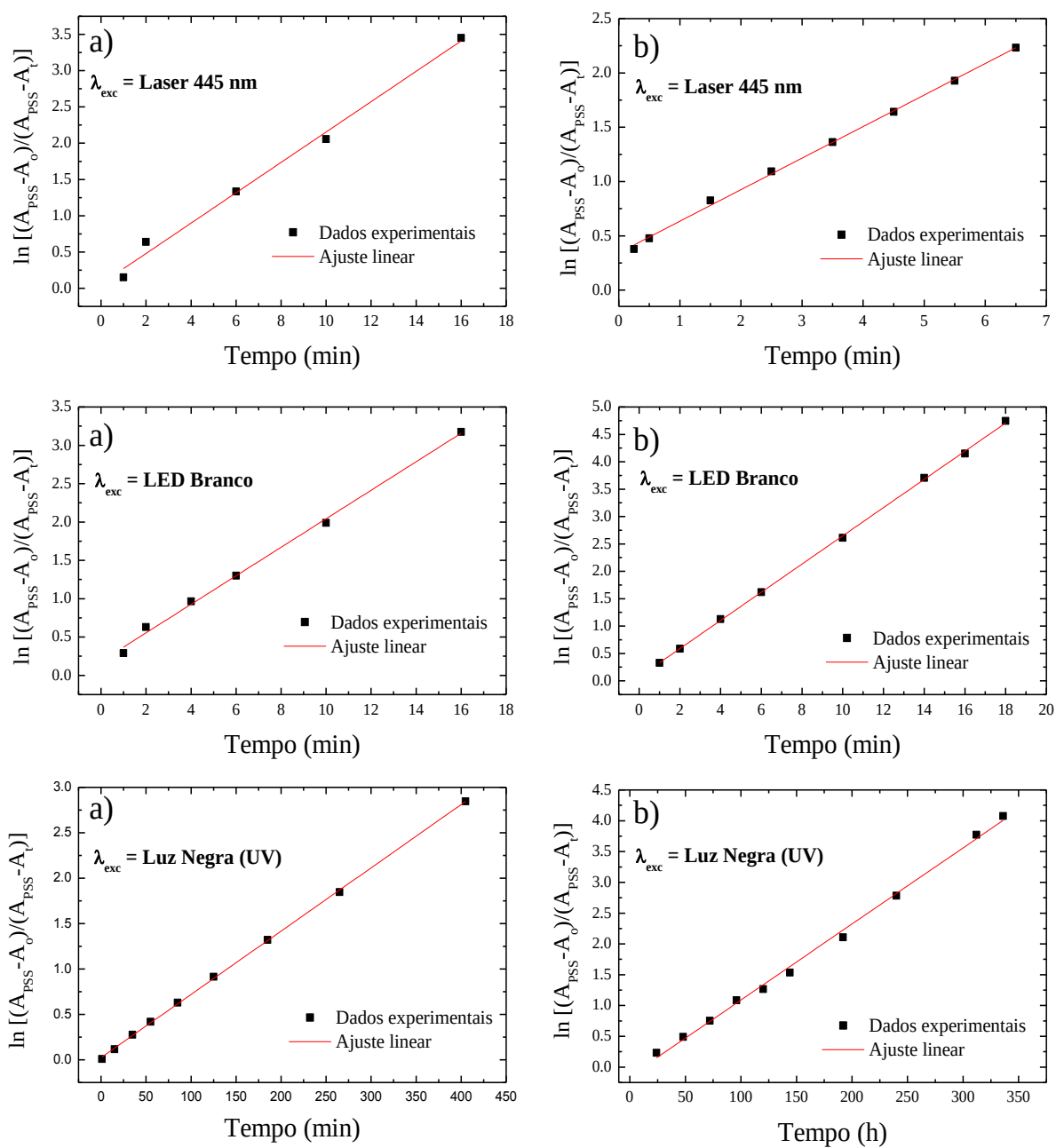


Figura 22 – Obtenção das constantes de tempo do processo de fotoisomerização (*cis*→*trans*) devido à irradiação para a amostra a) GPTMS-MR e b) GPTMS-MO.

A partir dos resultados obtidos na figura 22, é possível observar um comportamento linear entre a cinética de fotoisomerização nos diferentes comprimentos onda de excitação com o tempo, comprovando assim a cinética de primeira ordem, esperada para os azocompostos, e exemplificando o processo de retorno (reação *cis*→*trans*) após irradiação.

Na tabela 2 são apresentadas as variações na absorbância, em porcentagem, devido ao processo de fotoisomerização das moléculas azoarômáticas presentes quando irradiadas com o Laser (445 nm), com o LED Branco e com a Luz Negra (UV), e as constantes de tempo da relaxação do sistema quando a irradiação é cessada e a amostra é mantida na ausência de luz.

Tabela 2 – Variação (em %) na absorbância e constante de tempo para a reação *cis*→*trans* devido à irradiação ser cessada.

Comprimento de onda de excitação (λ_{exc})	GPTMS-MR		GPTMS-MO	
	Variação na absorbância	τ (min)	Variação na absorbância	τ (min)
Laser 445 nm	24 % (em 430 nm)	$4,8 \pm 0,2$	53 % (em 430 nm)	$3,5 \pm 0,1$
LED Branco	28 % (em 430 nm)	$5,4 \pm 0,2$	43 % (em 430 nm)	$4,5 \pm 0,1$
Luz Negra (UV)	70 % (em 345 nm)	167 ± 1	85 % (em 345nm)	4980 ± 1

Como pode ser observado na tabela 2 a composição do estado fotoestacionário varia entre os compostos estudados. É observada uma maior variação na absorbância para a amostra GPTMS-MO. É também observada uma significativa variação na absorbância quando as amostras foram irradiadas com a Luz Negra.

Quando a amostra GPTMS-MO foi irradiada com a Luz Negra (UV) (figura 21 c) e deixada na ausência de luz após uma hora, seu espectro de absorção permaneceu inalterado, demonstrando que a relaxação térmica (*cis*→*trans*) é muito lenta. Uma pequena, mas notável alteração em seu espectro de absorção óptica pôde ser observada após 22 horas e o retorno completo após aproximadamente 15 dias. Nessa mesma figura, notamos também que o espectro de absorção óptica final (após 360 h de relaxação) possui uma absorção maior que o espectro no estado inicial (sem irradiação). Isso pode ser explicado por uma perda de alinhamento fora do plano das moléculas de azobenzene após o ciclo de fotoisomerização e retorno da reação termicamente ativada [51].

A figura 23 apresenta a variação da absorbância após à exposição à luz Laser (445 nm), LED Branco (com irradiância de $1,4 \text{ mW/cm}^2$) e Luz Negra (UV) para as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO, onde utilizamos o espectro de absorção óptica da amostra no seu estado inicial como linha de base, já que os isômeros em configuração *trans* são termodinamicamente mais estáveis e a área que corresponde à absorbância negativa representa a quantidade de isômeros que deixaram a configuração *trans* devido ao processo de fotoisomerização. O mesmo ocorre em relação à configuração *cis*, onde a área correspondente à absorbância positiva representa a quantidade de isômeros que adquiriram tal configuração.

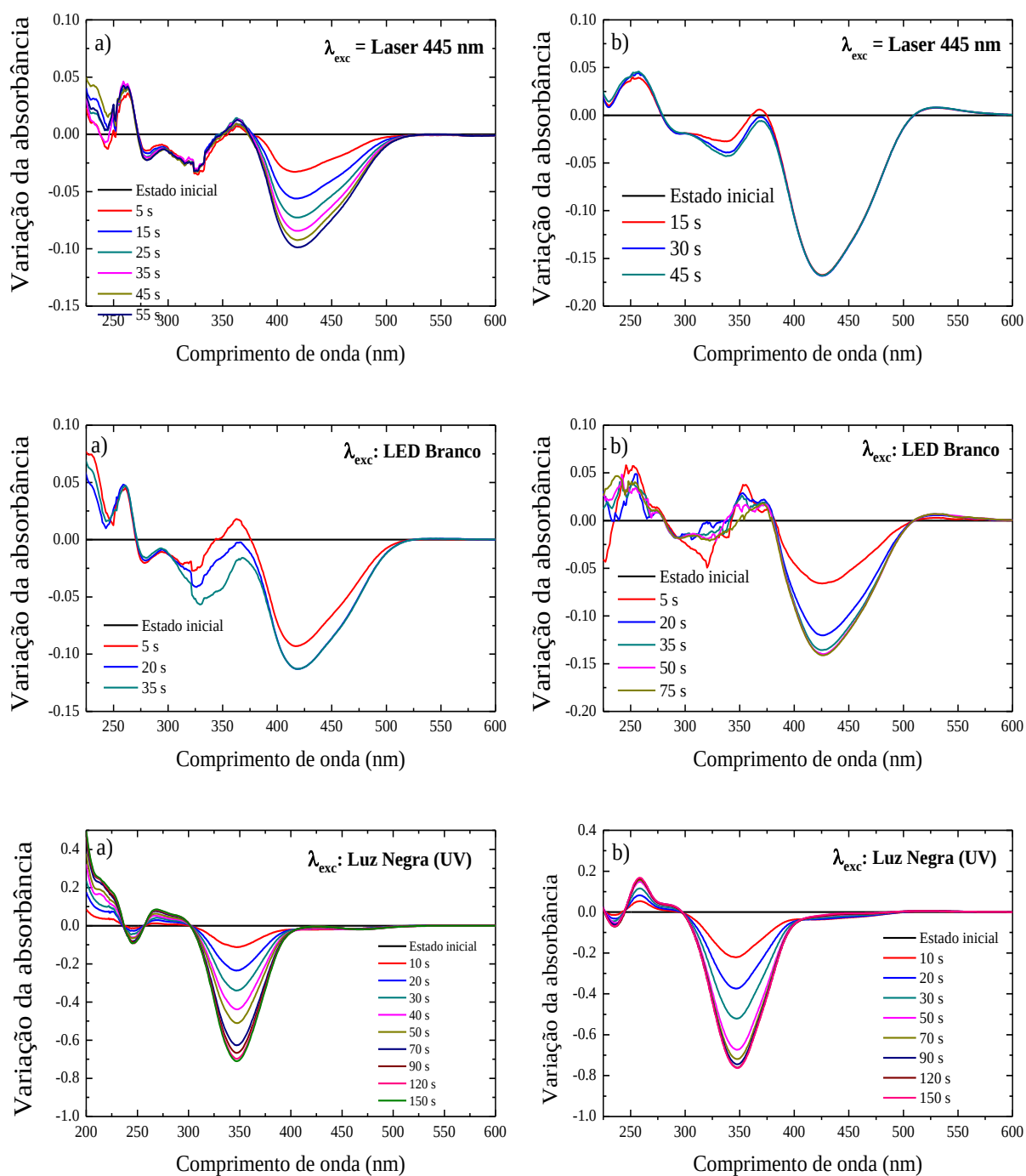


Figura 23 – Variação na absorvância em função do comprimento de onda em diferentes tempos de exposição à luz, à 25 °C, para a amostra a) GPTMS-MR e b) GPTMS-MO.

4.3. MEDIDAS DAS CONSTANTES DE TEMPO A PARTIR DA EXCITAÇÃO DA MOLÉCULA AZOAROMÁTICA

Nesta seção são apresentadas as constantes de tempo das amostras a partir da excitação da banda de menor energia (ver espectros da figura 19), onde utilizamos um feixe de prova de baixa intensidade de 445 nm, e o LED branco como feixe de bombeio, cujo espectro de emissão é apresentado na figura 17. No LED as intensidades de luz aplicadas para excitação da amostra foram controladas por uma fonte e medidas. Como resultado, as quantidades de luz que efetivamente chega a amostra são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Valores da irradiância sobre a amostra em função da tensão de controle.

Tensão do LED Branco (V)	Irradiância (mW/cm ²)
10,0	14,6
9,5	10,2
9,0	4,1
8,5	1,4
8,0	0,36

A figura 24 apresenta a evolução do sinal referente à luz transmitida pela amostra sob condição de bombeio ligado e desligado, observada em função do tempo, para a amostra da matriz de GPTMS dopada com MR à temperatura de 25°C. Tal comportamento apresentado indica um processo reversível *trans* → *cis* – *cis* → *trans*. Sob irradiação, a forma estável *trans* se converte na forma metaestável *cis*, e a fotoisomerização se manifesta com um aumento na intensidade do sinal transmitido. A reação reversa ocorre quando a irradiação é cessada, ou seja, a amostra é deixada em ausência de luz, retornando assim ao estado inicial.

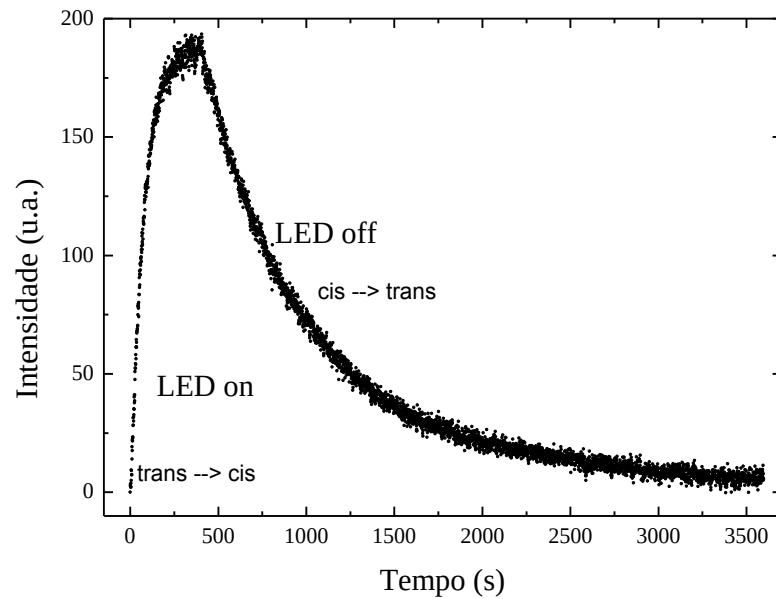


Figura 24 - Comportamento das curvas quando o bombeio é ligado e desligado para a amostra GPTMS-MR, medido em 445 nm a 25 °C.

Dessa mesma forma, foram realizadas medidas na temperatura de 25 °C variando a intensidade de luz do LED 0,36; 1,4; 4,1; 10,2 e 14,6 mW/cm² tanto para a amostra dopada com *MR* quanto para a amostra dopada com *MO*, cujos resultados são apresentados nas figuras 25 e 26.

Os ajustes das curvas foram feitos a partir do comportamento descrito na seção 2.3.4, utilizando as relações (4.1) para a formação do efeito fotocrômico e (4.2) para o retorno em ausência de luz.

$$A_t = A_{PSS} - A_{PSS} \cdot e^{-k_{PSS} \cdot t} \quad (4.2)$$

$$A_t = A_{PSS} \cdot e^{-k_{PSS} \cdot t} \quad (4.3)$$

As constantes de tempo para cada caso foram determinadas empregando a seguinte relação:

$$\tau = \frac{1}{k_{PSS}} \quad (4.4)$$

A evolução temporal da intensidade transmitida nas diferentes irradiâncias de excitação para a absorção das amostras a base de GPTMS, dopada com *MR* e *MO* é mostrada nas figuras 25 e 26 respectivamente.

• AMOSTRA GPTMS-MR

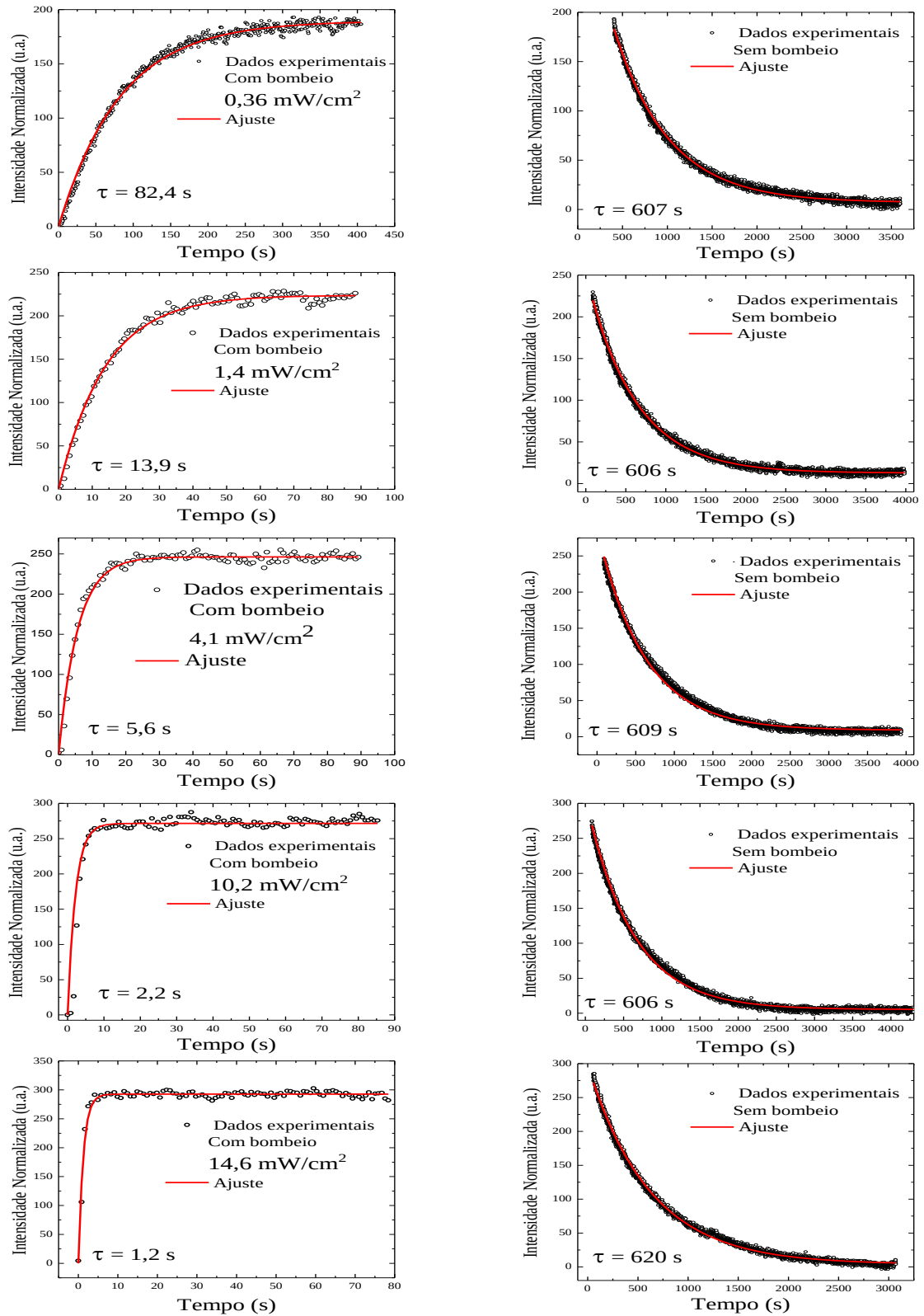


Figura 25 – A coluna da esquerda refere-se à evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MR nas diferentes irradiâncias do LED Branco a 25°C , medido em 445 nm . A coluna da direita refere-se as medidas da relaxação térmica (ausência de luz).

• AMOSTRA GPTMS-MO

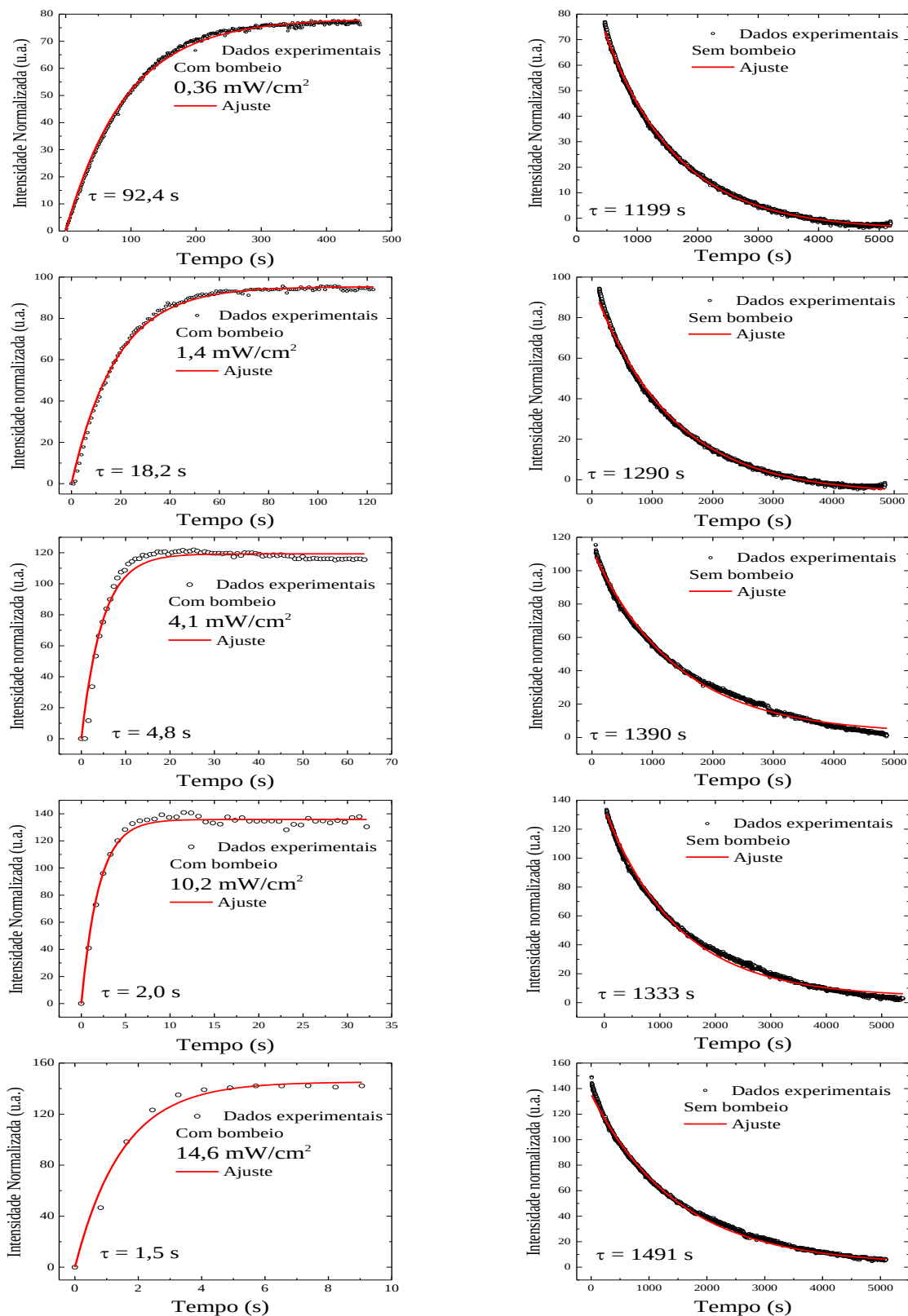


Figura 26 - A coluna da esquerda refere-se à evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MO nas diferentes irradiâncias do LED Branco a 25°C , medido em 445 nm . A coluna da direita refere-se as medidas da relaxação térmica (ausência de luz).

Podemos observar, nas figuras, uma diminuição na constante de tempo, τ , para o processo de fotoisomerização conforme a intensidade da luz de bombeio aumenta, como listado na tabelas 4 e 5. É possível observar também para ambas as amostras que a constante de tempo no decaimento (reação *cis*→*trans*) tende a um valor constante. Uma explicação para esse comportamento pode estar relacionada com a curva de energia potencial do estado excitado, semelhante ao ilustrado na figura 8.

Tabela 4 - Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MR.

Irradiância do LED (mW/cm ²)	Constante de tempo	Constante de tempo
	Irradiação (LED ligado) (s)	Sem irradiação (LED desligado) (s)
0,36	82,4 ± 0,1	607 ± 1
1,4	13,9 ± 0,2	606 ± 1
4,1	5,6 ± 0,1	609 ± 1
10,2	2,2 ± 0,2	606 ± 1
14,6	1,2 ± 0,1	620 ± 2

Tabela 5 - Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MO.

Irradiância do LED (mW/cm ²)	Constante de tempo	Constante de tempo
	Irradiação (LED ligado) (s)	Sem irradiação (LED desligado) (s)
0,36	92,4 ± 0,1	1199 ± 1
1,4	18,2 ± 0,2	1290 ± 1
4,1	4,8 ± 0,2	1390 ± 3
10,2	2,0 ± 0,1	1333 ± 3
14,6	1,5 ± 0,1	1491 ± 3

Como previsto no modelo descrito na seção 2.3.3 para o processo da fotoisomerização dos compostos azoaromáticos, verificamos que para as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO o inverso da constante de tempo, ou seja, a constante de fotoisomerização (equação 2.23, onde o valor de k_{PSS} representa a taxa de conversão de isômeros *trans* para *cis* no processo [52]) apresenta um comportamento linear com a irradiância, como mostram as figuras 27 e 28.

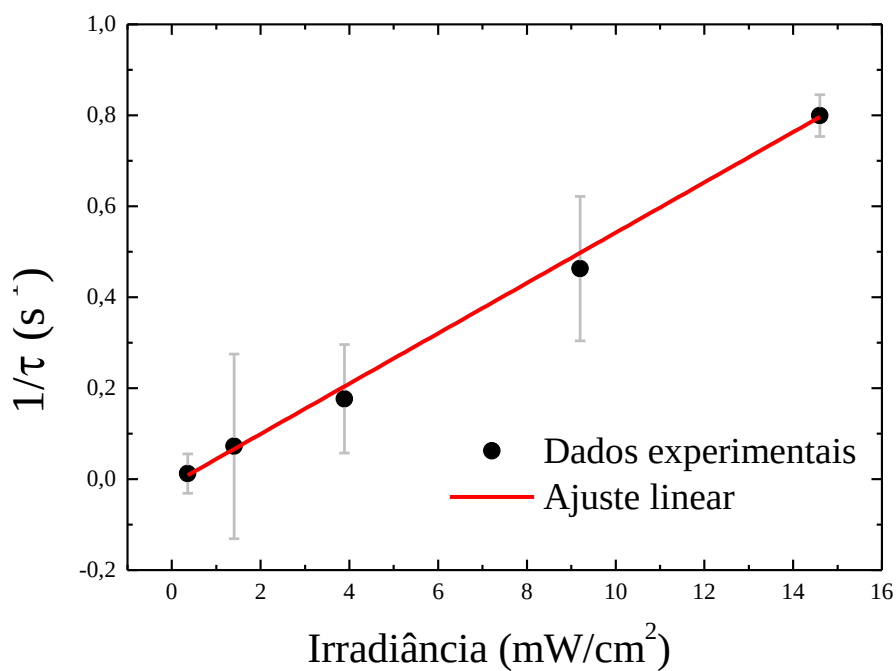


Figura 27 – Inverso da constante de tempo em função da irradiância, do LED Branco, aplicada na amostra GPTMS-MR.

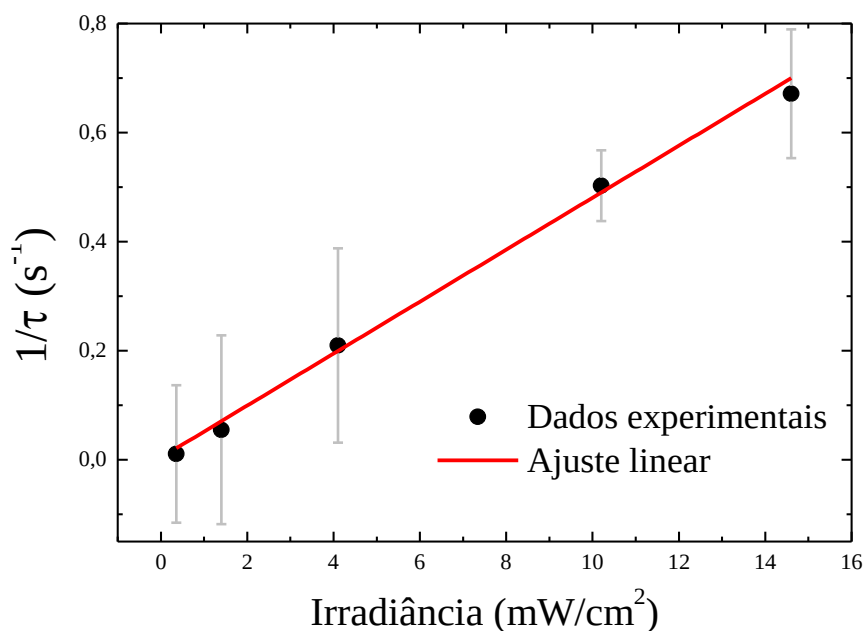


Figura 28 - Inverso da constante de tempo em função da irradiância, do LED Branco, aplicada na amostra GPTMS-MO.

Estudos [38] [53] [54] já relataram que o isômero *trans* se converte ao isômero *cis* com devida irradiação e que a forma *cis* retorna termicamente ao estado inicial *trans* aplicando a cinética de primeira ordem para os processos de fotoisomerização. As amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO, à temperatura ambiente (25 °C), foram expostas à irradiação até atingir o estado de equilíbrio, e logo em seguida a irradiação foi cessada. A intensidade foi então registrada em função do tempo seguindo a equação 3.22. As figuras 29 e 30 apresentam as cinéticas de fotoisomerização da reação *trans* para *cis* das amostras nas diferentes irradiâncias aplicadas, apresentando um comportamento linear como previsto pelo modelo cinético.

As figuras 31 e 32 apresentam os resultados graficados na forma descrita pela equação 2.22 (página 21) modificada, resultados já previamente apresentados nas figuras 25 e 26.

$$\ln\left(\frac{I_{PSS} - I_0}{I_{PSS} - I_t}\right) = k_{PSS}.t \quad (4.5)$$

Em que I_0 , I_t e I_{PSS} denotam a intensidade do sinal transmitido (em 445 nm) nos estados inicial, momentâneo e no estado de equilíbrio, respectivamente.

Para ambas as amostras, GPTMS-MR e GPTMS-MO, observamos que a cinética de fotoisomerização apresenta um comportamento linear independente da intensidade da luz de bombeio. O comportamento linear é considerado para tempos da ordem da constante de tempo do sistema sendo que para tempos longos próximos da saturação (estado fotoestacionário) as curvas não necessariamente têm um comportamento linear.

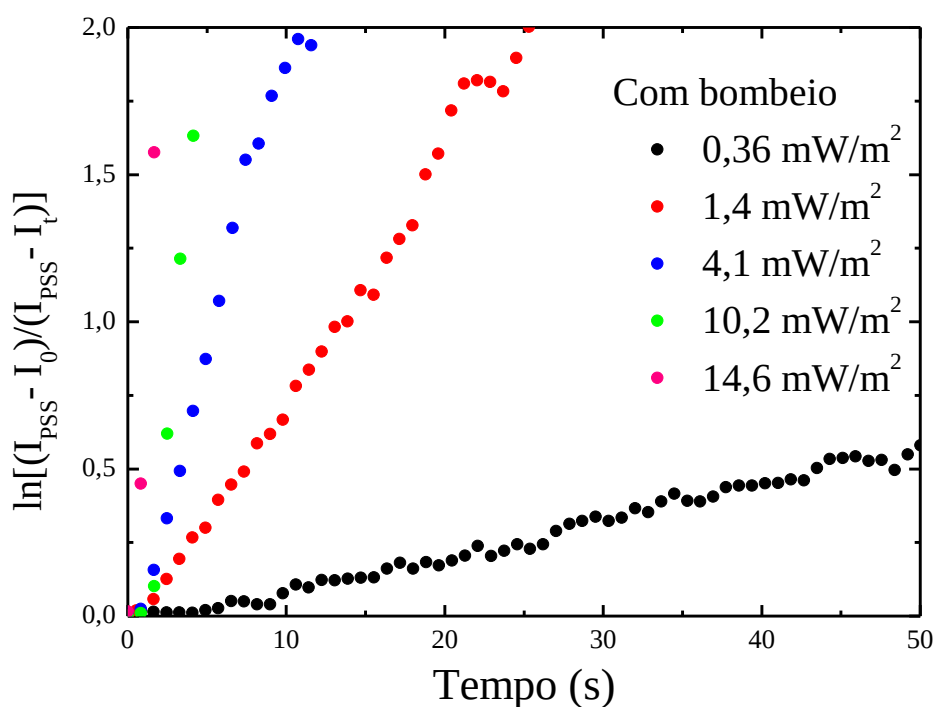


Figura 29 – Cinética de fotoisomerização para a amostra GPTMS-MR para diferentes irradiâncias aplicadas.

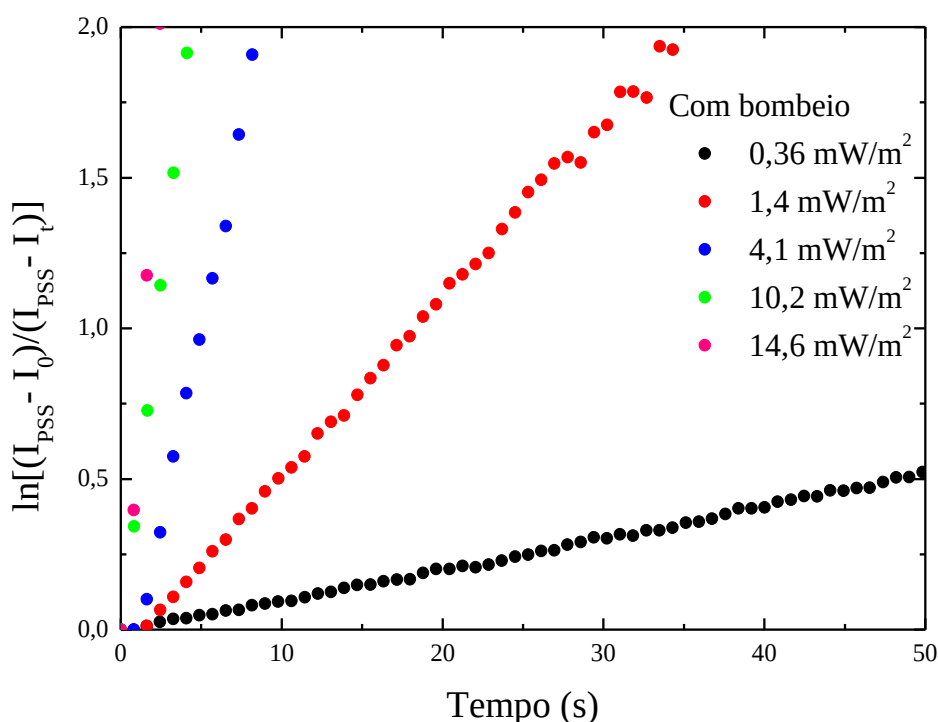


Figura 30 – Cinética de fotoisomerização para a amostra GPTMS-MO para diferentes irradiâncias aplicadas.

4.4. MEDIDAS DAS CONSTANTES DE TEMPO DA RELAXAÇÃO TÉRMICA DA MOLÉCULA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

As energias dos fótons envolvidos nas transições eletrônicas na região do espectro visível são de ordens de magnitude superiores às energias térmicas sob temperaturas normais. Mas mesmo sendo menor, a energia térmica dada às moléculas pode alterar as energias e probabilidades das transições, podendo ocorrer devido a alguns materiais apresentarem grau de liberdade sensível a temperatura como por exemplo ângulos de torção e alteração do comprimento das ligações. Nesta seção são apresentadas as constantes de tempo das amostras a partir da excitação da banda de menor energia, onde utilizamos um feixe de prova de baixa intensidade de 445 nm, e um LED Branco como feixe de bombeio onde fixamos sua intensidade. A isomerização térmica das amostras foi monitorada elevando a temperatura de 25 °C até 70 °C do sistema para análise térmica acoplado no equipamento utilizado para as medidas das constantes de tempo com taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. O número de experiências realizadas foi suficiente para obter um bom ajuste, com uma quantidade suficiente de tempo permitindo que a amostra irradiada retornasse ao estado inicial e alcançasse a nova

temperatura em medidas sucessivas. A partir dos valores das constantes de tempo determinadas para a relaxação do sistema foi, então, possível obter a energia de ativação para cada sistema.

Os ajustes das curvas foram feitos a partir do comportamento descrito na seção 2.3.4, utilizando as relações (4.6) para a formação do efeito fotocrômico e (4.7) para o retorno em ausência de luz.

$$A_t = A_{PSS} - A_{PSS} \cdot e^{-k_{PSS} \cdot t} \quad (4.6)$$

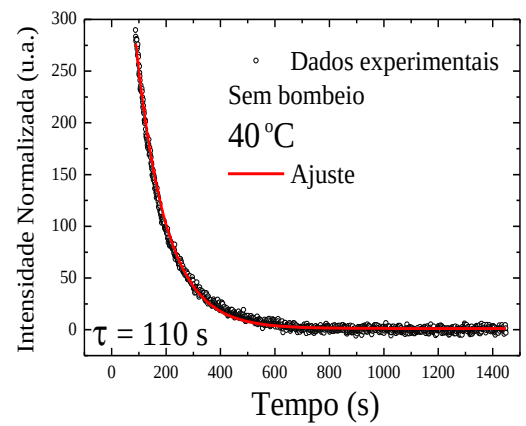
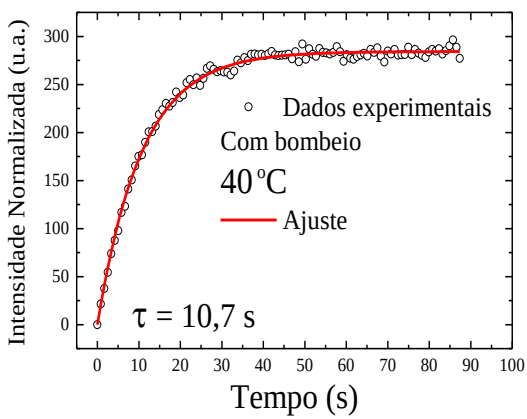
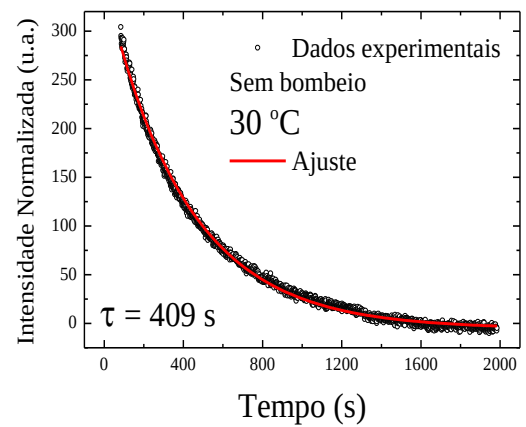
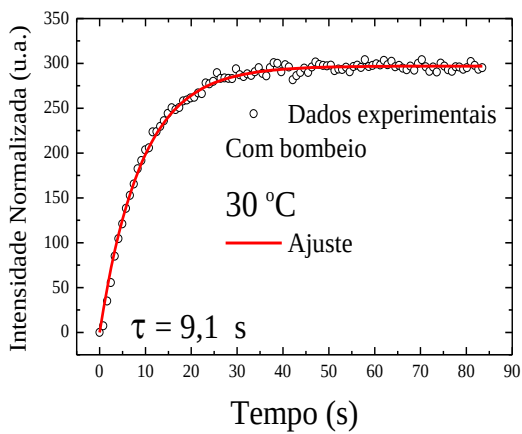
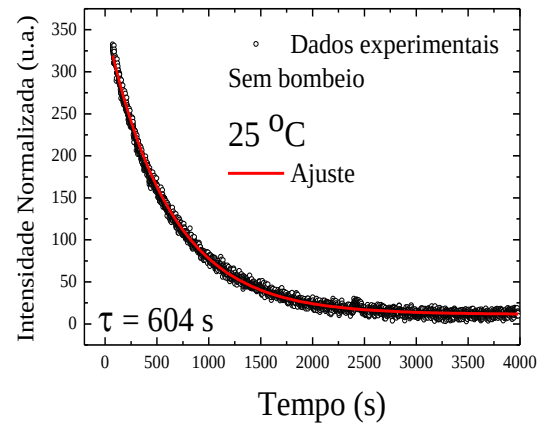
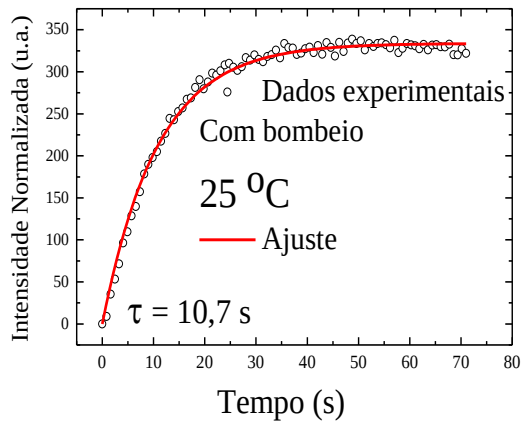
$$A_t = A_{PSS} \cdot e^{-k_{PSS} \cdot t} \quad (4.7)$$

As constantes de tempo para cada caso foram determinadas empregando a seguinte relação:

$$\tau = \frac{1}{k_{PSS}} \quad (4.8)$$

A evolução temporal da intensidade transmitida nas diferentes temperaturas a partir da excitação das amostras a base de GPTMS, dopada com MR e MO é mostrada nas figuras 31 e 32 respectivamente.

- AMOSTRA GPTMS-MR



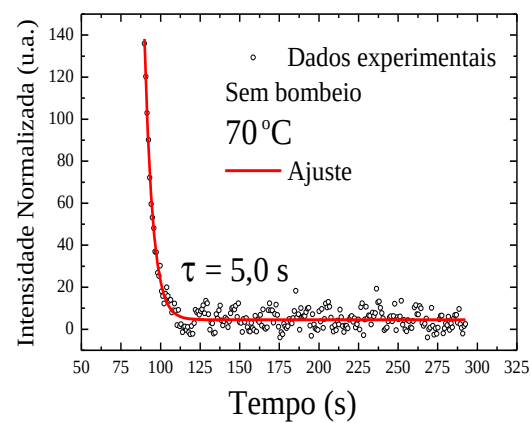
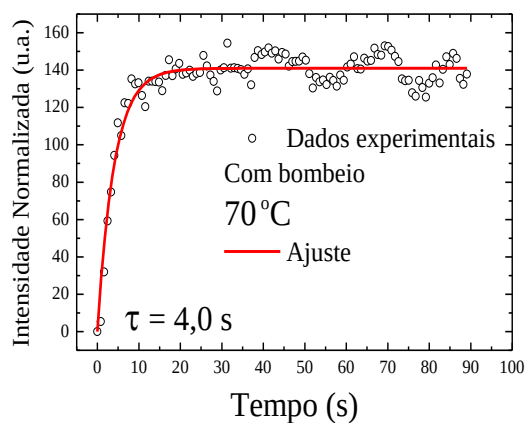
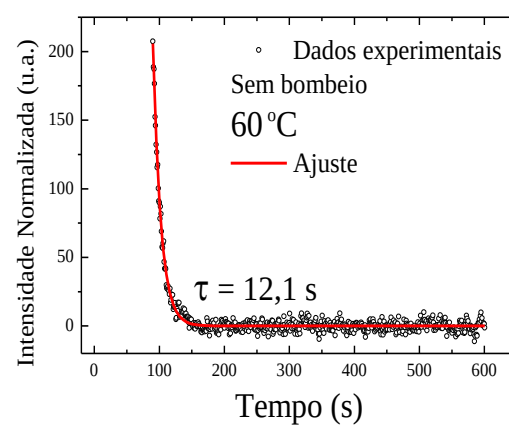
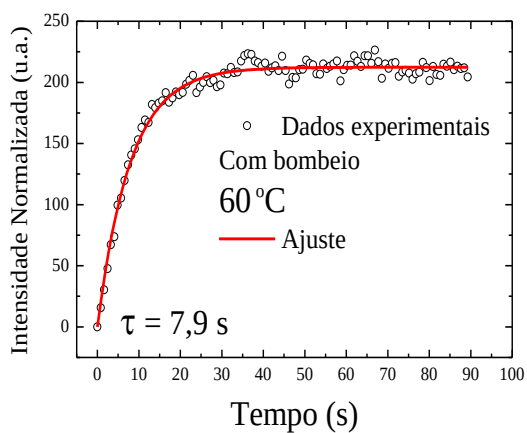
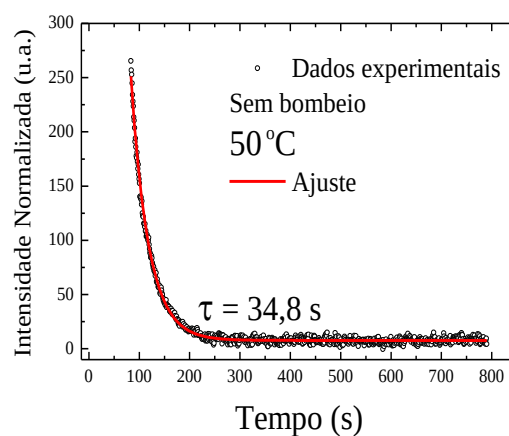
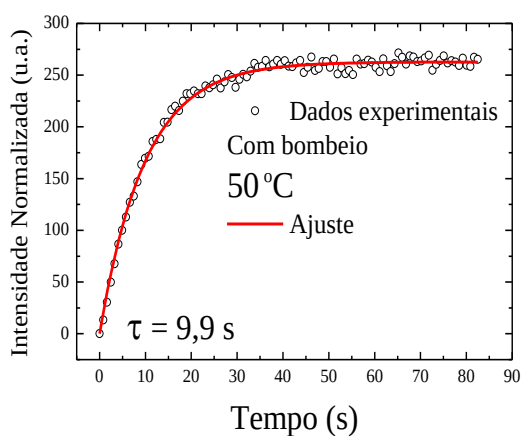
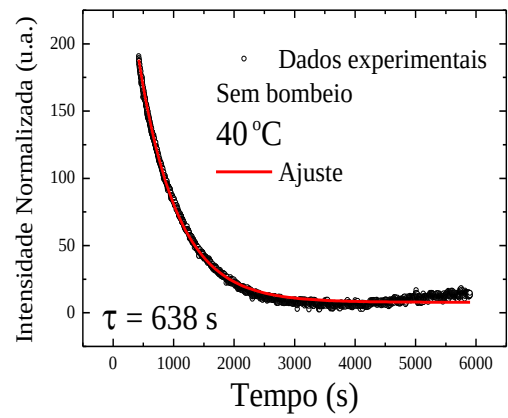
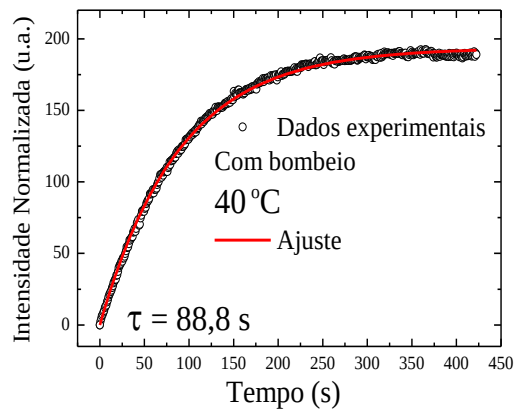
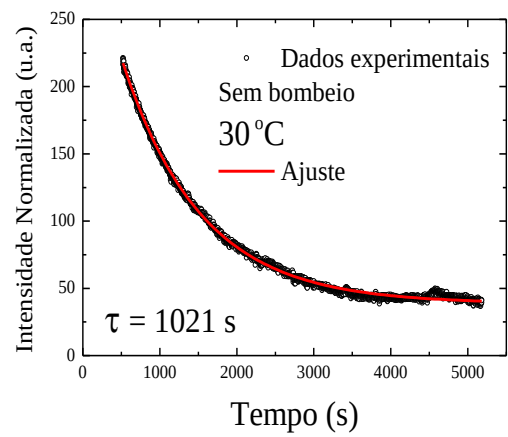
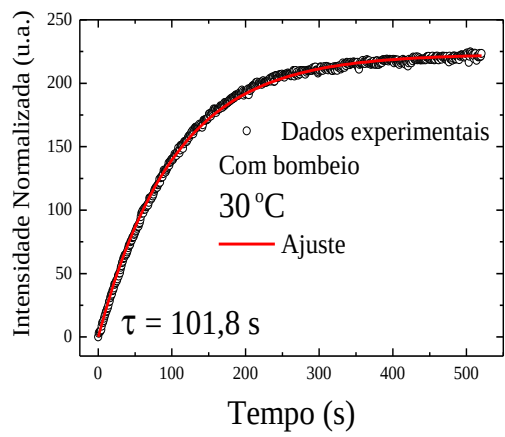
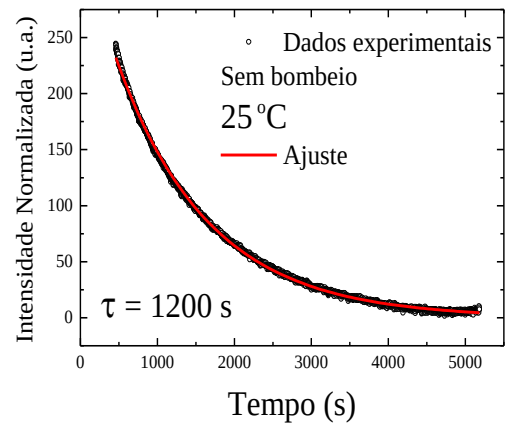
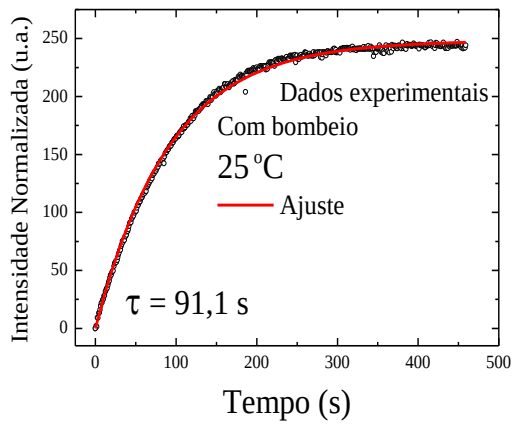


Figura 31 - Evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MR em 445 nm nas diferentes temperaturas.

- AMOSTRA GPTMS-MO



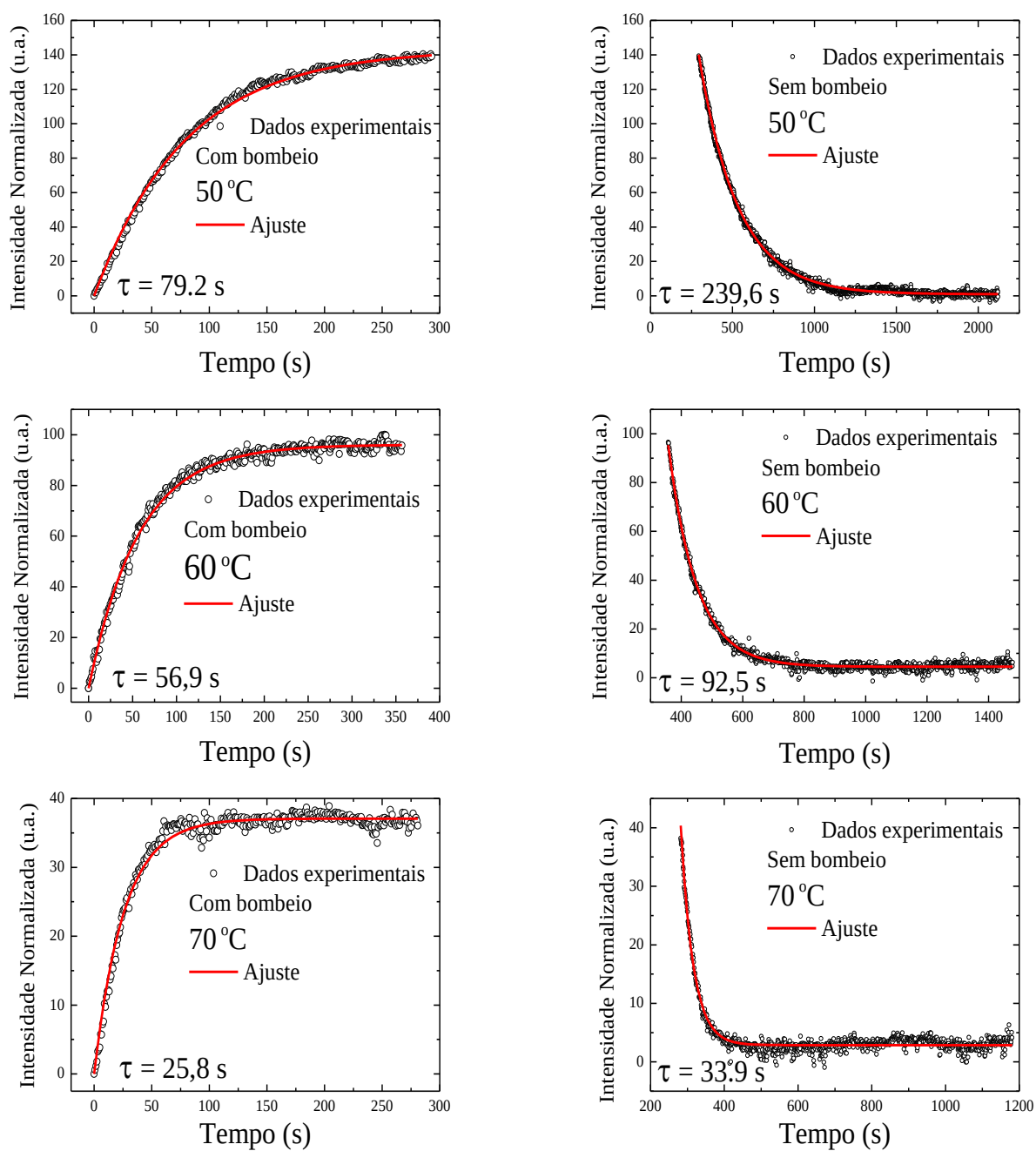


Figura 32 - Evolução temporal da intensidade de luz transmitida pela amostra GPTMS-MO em 445 nm nas diferentes temperaturas.

Podemos observar, nas figuras, uma diminuição na constante de tempo, τ , para o decaimento (isomerização *cis* $\rightarrow$ *trans*) conforme a temperatura aumenta, como listado na tabelas 6 e 7. É possível observar também para ambas as amostras, a constante de tempo da excitação (isomerização *trans* $\rightarrow$ *cis*) diminui a partir de 40 °C.

Tabela 6 - Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MR.

Temperatura (°C)	Constante de tempo (LED ligado 1,4 mW/m²) (s)	Constante de tempo (LED desligado) (s)
25	10,7 $\pm$ 0,2	604 $\pm$ 1
30	9,1 $\pm$ 0,1	409 $\pm$ 1
40	10,7 $\pm$ 0,1	110,0 $\pm$ 0,3
50	9,9 $\pm$ 0,1	34,8 $\pm$ 0,2
60	7,9 $\pm$ 0,2	12,1 $\pm$ 0,1
70	4,0 $\pm$ 0,2	5,0 $\pm$ 0,2

Tabela 7 - Valores das constantes de tempo do processo de fotoisomerização da amostra GPTMS-MO.

Temperatura (°C)	Constante de tempo (LED ligado 0,36 mW/m²) (s)	Constante de tempo (LED desligado) (s)
25	91,1 $\pm$ 0,3	1200 $\pm$ 1
30	101,8 $\pm$ 0,3	1021 $\pm$ 1
40	88,8 $\pm$ 0,3	638 $\pm$ 1
50	79,2 $\pm$ 0,4	239,6 $\pm$ 0,5
60	56,9 $\pm$ 0,4	92,5 $\pm$ 0,4
70	25,8 $\pm$ 0,3	33,9 $\pm$ 0,3

As figuras 33 e 34 exibem a variação na intensidade de luz transmitida após a excitação em função da irradiância na qual as amostras foram submetidas. É possível observar nas figuras um comportamento linear do decréscimo da variação da intensidade do sinal transmitido com o aumento da temperatura para os dois azocorantes utilizados.

Estudos de simulações teóricas [55] [56] em sistemas formados a partir da molécula do estilbeno (parente muito próximo dos azocompostos, tendo como única diferença o grupo vinileno, $C=C$, no lugar do azo) mostram que a energia térmica dada à essas moléculas altera o comprimento de conjugação do sistema, podendo ocorrer de duas formas: a mais provável, com o aumento das torções em torno das ligações simples e duplas, e a outra com a alteração do comprimento das ligações. Essa diminuição da intensidade do sinal transmitido pela amostra pode ser atribuída aos mecanismos de difusão angular dos cromóforos e do decaimento *cis*→*trans*, ambos processos termicamente ativados [57]. Quando a temperatura é baixa, a amplitude do movimento de torção (em torno da posição de equilíbrio da geometria planar da molécula) diminui, ocorrendo um aumento na definição da estrutura vibrônicas da transição, e assim a banda de absorção é deslocada. Ou seja, quanto menor a temperatura na qual a molécula se encontra, menores os ângulos de torção em torno do plano de equilíbrio [26].

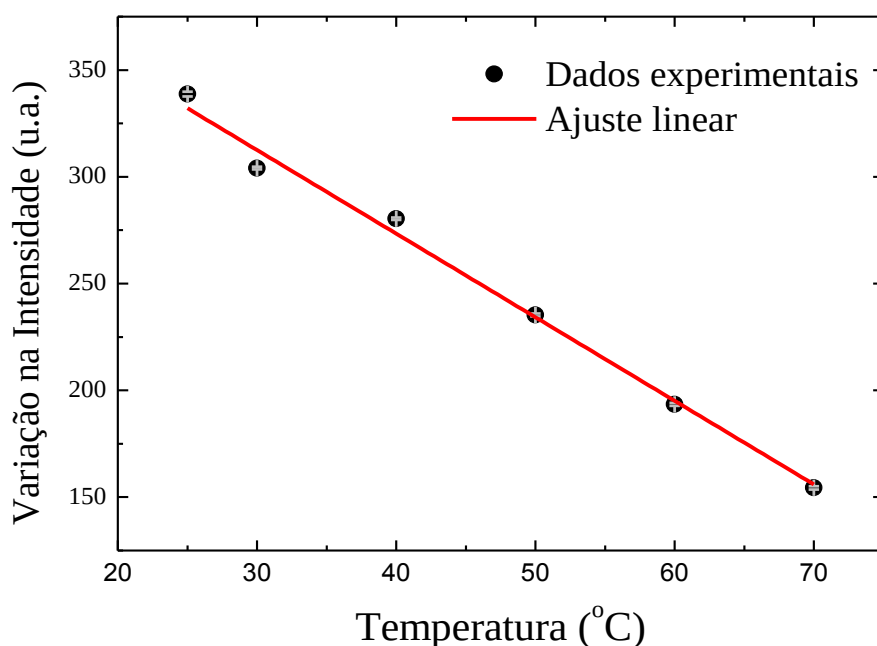


Figura 33 - Intensidade de saturação observada na amostra GPTMS-MR (em 445 nm) para as diferentes temperaturas.

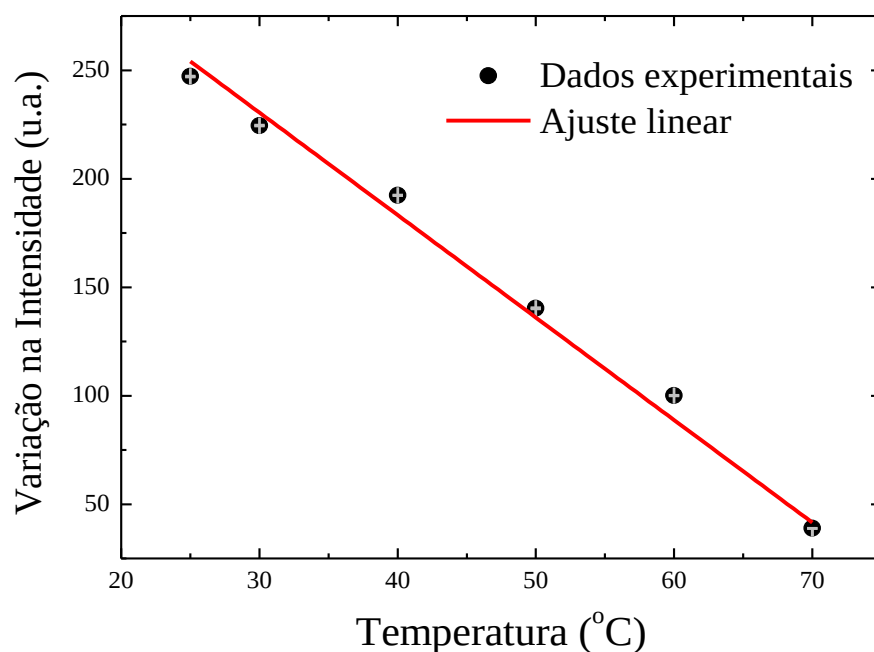


Figura 34 - Intensidade de saturação observada na amostra GPTMS-MO (em 445 nm) para as diferentes temperaturas.

A dependência da temperatura com as constantes de tempo para as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO são apresentadas nas figuras 35 e 36, respectivamente, e pode ser descrita por *Arrhenius* pela equação 2.25.

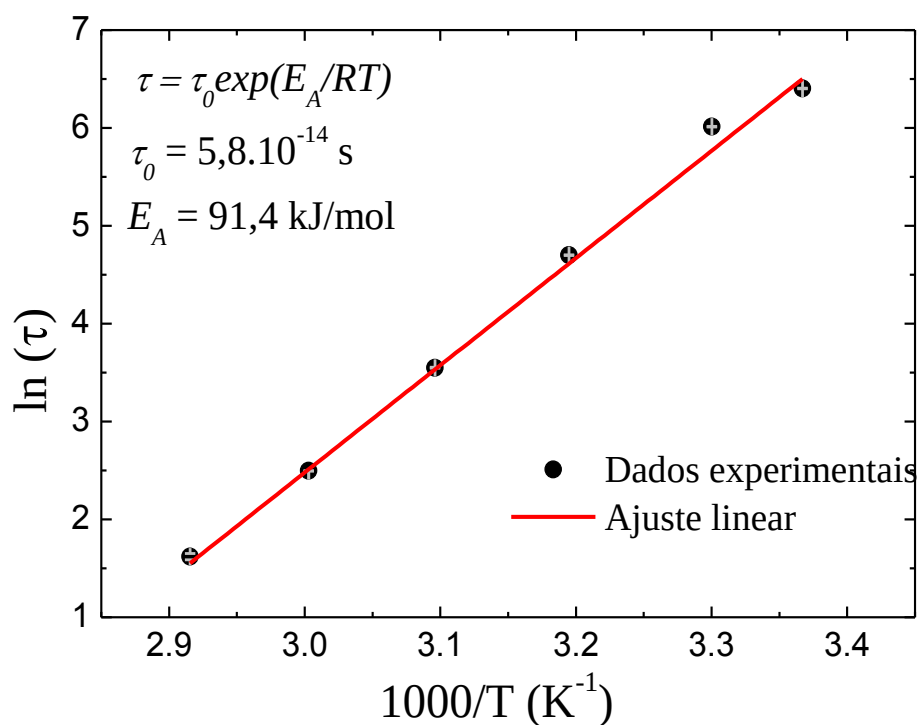


Figura 35 – Gráfico de Arrhenius para a amostra GPTMS-MR.

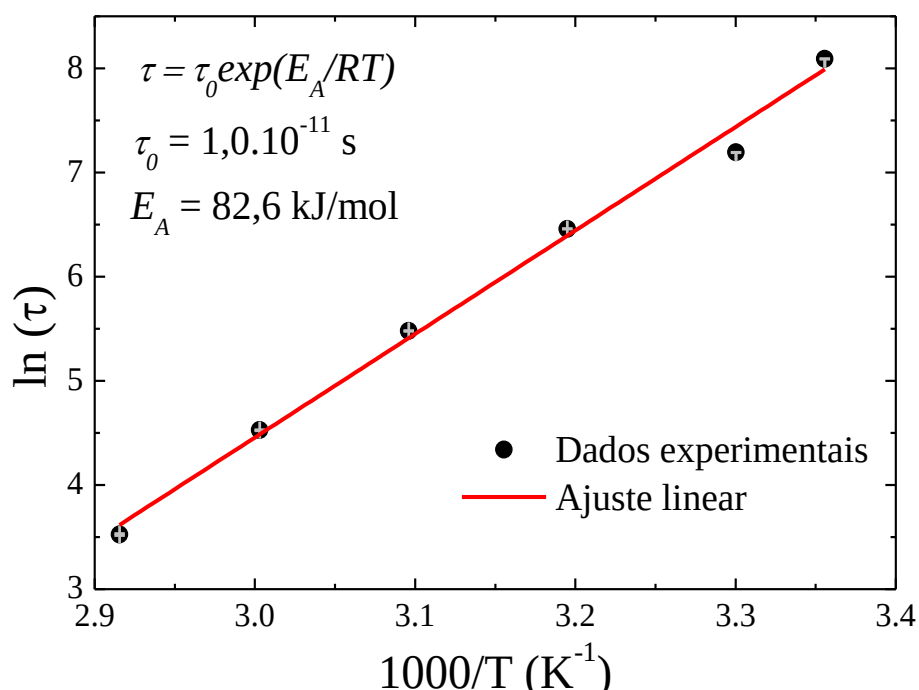


Figura 36 - Gráfico de Arrhenius para a amostra GPTMS-MO.

A partir dessas figuras foi possível obter os parâmetros para o cálculo da energia de ativação do sistema, que está associada com a isomerização térmica *cis*→*trans*. Os valores encontrados para as energias de ativação das amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO foram de, respectivamente, 91,4 kJ/mol e 82,6 kJ/mol.

As figuras 37 e 38 apresentam os resultados já previamente apresentados nas figuras 33 e 34, graficados na forma descrita pela equação 2.22 (página 21) modificada.

$$\ln\left(\frac{I_0 - I_{PSS}}{I_t - I_{PSS}}\right) = k_{PSS}.t \quad (4.9)$$

Em que I_0 , I_t e I_{PSS} denotam a intensidade do sinal transmitido (em 445 nm) nos estados inicial, momentâneo e no estado de equilíbrio, respectivamente.

Para ambas as amostras, GPTMS-MR e GPTMS-MO, observamos que a cinética de fotoisomerização para o decaimento apresenta um comportamento aproximadamente linear independente temperatura que a amostra foi submetida.

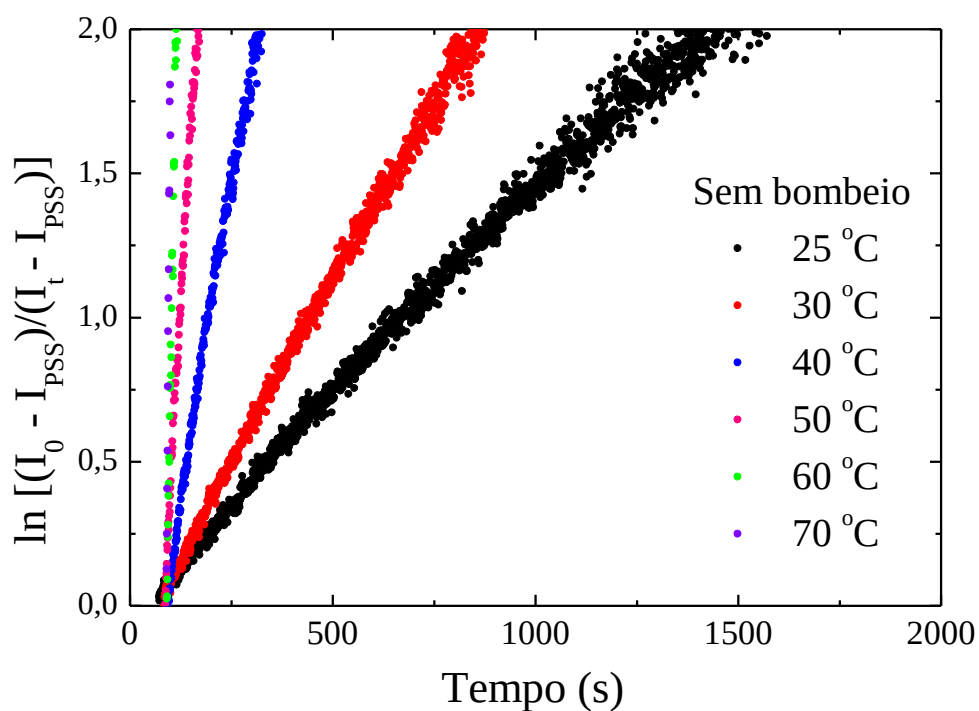


Figura 37 - Cinética de fotoisomerização da reação *cis*→*trans* para a amostra GPTMS-MR nas diferentes temperaturas.

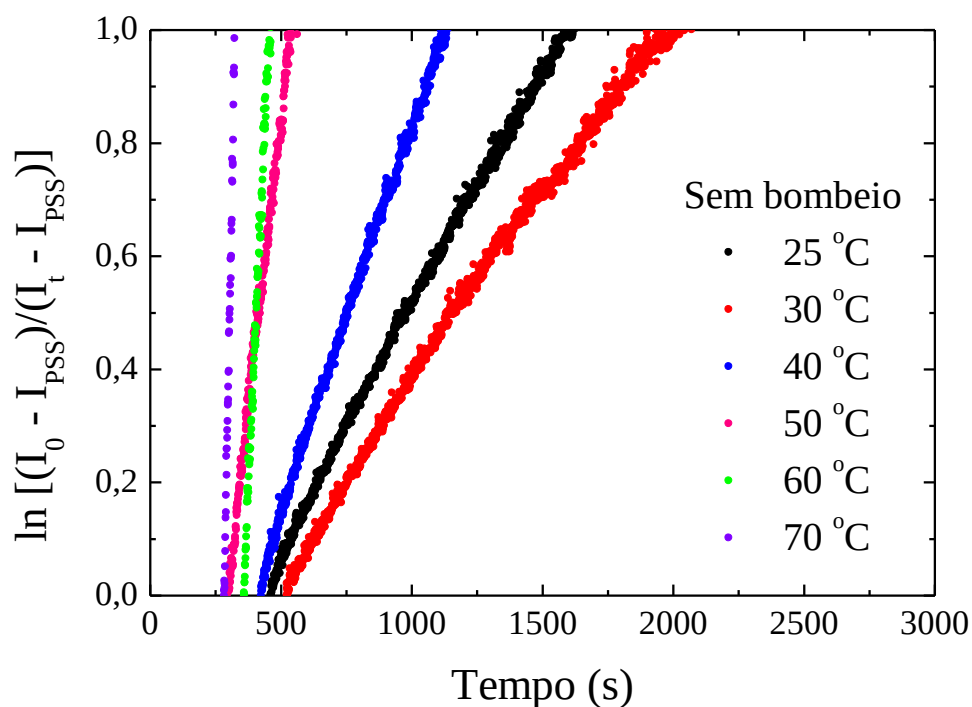


Figura 38 - Cinética de fotoisomerização da reação *cis*→*trans* para a amostra GPTMS-MO nas diferentes temperaturas.

Foram também realizadas medidas de birrefringência e dicroísmo para as duas amostras, GPTMS-MR e GPTMS-MO. O sistema para aquisição dos dados foi composto por um laser de comprimento de onda 445 nm, dois polarizadores, lentes, dois fotodetectores para detecção do sinal transmitido pela amostra e pela referência onde ambos os fotodetectores são monitorados por amplificadores *Lock-in*, analisadores/polarizadores, obturadores, dois divisores de feixe espessos, outra fonte de irradiação para irradiação da amostra onde utilizamos um LED Branco de alta intensidade e a amostra a ser analisada. A figura 39 a seguir apresenta o esquema experimental utilizado para a realização das medidas de birrefringência e dicroísmo.

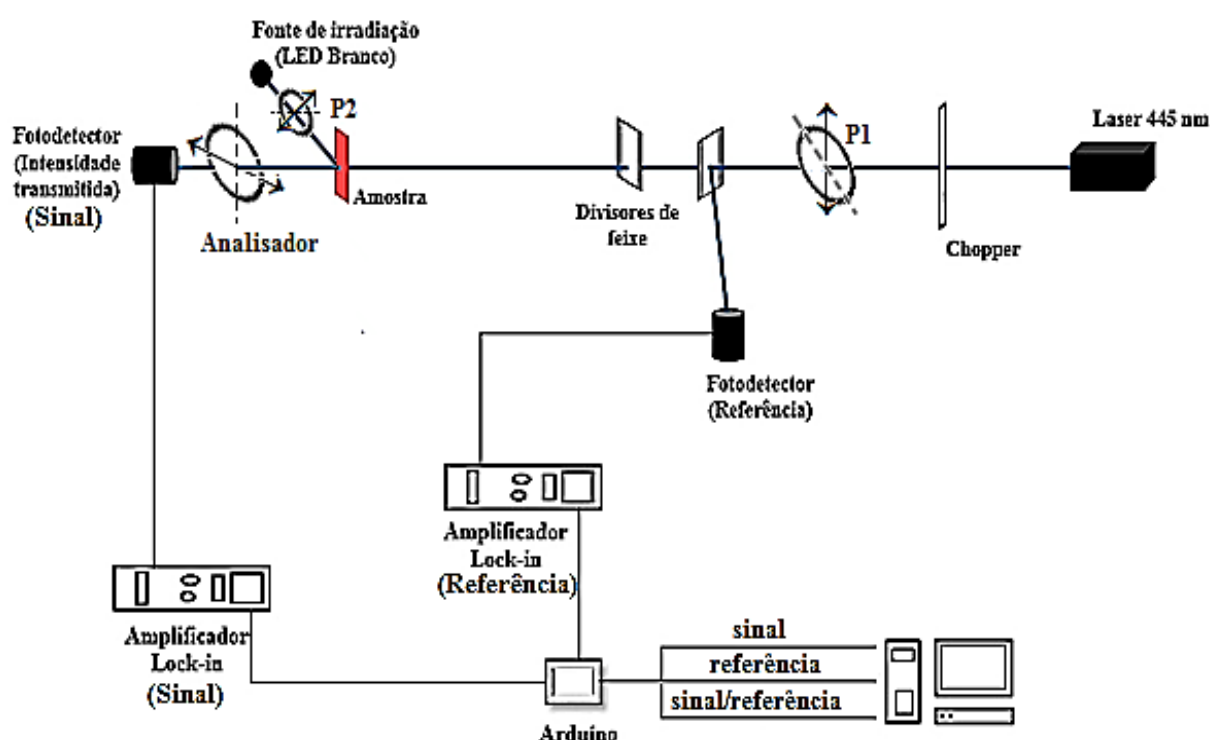


Figura 39 – Esquema de funcionamento do sistema para as medidas de birrefringência e dicroísmo.

Para efetuar a medida, primeiramente ajustamos o analisador/polarizador para que este fique “cruzado” com o polarizador P1, com isso, nenhuma luz incide no fotodetector. Quando a luz polarizada do LED Branco de excitação incide na amostra a 45° em relação à polarização do feixe de prova, inicia-se o processo de fotoisomerização das moléculas azoarômáticas podendo a amostra se tornar birrefringente e dicroica. Se o feixe de excitação provocar uma orientação nos azocromóforos, o sistema se tornará anisotrópico e o feixe de prova terá uma absorção diferente entre as componentes paralelas e perpendiculares, ambas à 45 °C com a polarização do feixe prova, detectando então o fotodetector do sinal a intensidade transmitida

pela amostra. Esse processo é contínuo até adquirir saturação do efeito. Atingindo-se essa saturação, a intensidade da luz transmitida é monitorada em função do ângulo do analisador de 0° a 360° em relação ao feixe prova, sendo possível os cálculos para a birrefringência da amostra.

A intensidade do sinal transmitido por elas foi muito baixa, próximo da relação sinal - ruído, impedindo assim a obtenção da birrefringência e do dicroísmo. Isso pode ser explicado por alguns fatores tais como: A birrefringência e o dicroísmo apresentado pelas amostras são menores que o limite de detecção de nosso equipamento: $\Delta n < 0,02 \times 10^{-3}$ e $\Delta D < 2 \times 10^{-3}$; quando há a inserção de sílica nos filmes, o corante não se liga a matriz, tornando-a isotrópica.

5. CONCLUSÕES

A partir do processo *sol-gel* descrito, conseguimos sintetizar os filmes híbridos de GPTMS dopados com os azocorantes *MR* e *MO* com boa qualidade óptica e aderência. A técnica espectroscópica utilizada no trabalho permitiu identificar as bandas de absorção dos azocorantes na matriz híbrida e observar os efeitos fotocrômicos ocasionados na presença de luz. Conseguimos determinar as constantes de tempo a partir da cinética de primeira ordem para as amostras GPTMS-MR e GPTMS-MO quando irradiadas com o Laser 445 nm, o LED Branco e a Luz Negra (UV). Concluimos que o processo de fotoisomerização é satisfatoriamente descrito pela cinética de primeira ordem e é completamente reversível para os comprimentos de onda de excitação utilizados, sendo que, quando irradiadas com a Luz Negra (UV) o processo é consideravelmente lento, o que se deve a uma perda de alinhamento fora do plano das moléculas de azobenzênio após o ciclo de fotoisomerização e retorno da reação, termicamente ativada.

Conseguimos determinar as constantes de tempo de fotoisomerização e relaxação térmica a partir de ajustes exponenciais para as amostras quando expostas a diferentes irradiâncias do feixe de excitação (LED Branco), e a diferentes temperaturas. Determinamos também a variação no sinal transmitido causada pela fotoisomerização das moléculas azoaromáticas dentro da matriz híbrida.

Observou-se que o aumento da intensidade de luz de bombeio provoca uma diminuição na constante de tempo do processo de fotoisomerização (ou seja, mais rápido o processo ocorre), e para a relaxação térmica o valor das constantes de tempo apresentam aproximadamente um mesmo valor (a 25 °C). Como previsto no modelo de cinética descrito para o processo da fotoisomerização dos compostos azoaromáticos, verificamos que a constante de fotoisomerização apresenta um comportamento linear com a irradiância.

O processo apontou também uma grande dependência da taxa de reação com a temperatura, e a partir dos valores das constantes de tempo (que apresentam menor valor com o aumento da temperatura) para a relaxação térmica do sistema foi, então, possível obter a energia de ativação, 91.4 kJ/mol para o sistema GPTMS-MR e 82.6 kJ/mol para GPTMS-MO. Essa diminuição no valor das constantes de tempo com o aumento da temperatura, ocorre devido aos mecanismos de difusão angular dos cromóforos e do decaimento *cis*→*trans*, ambos processos termicamente ativados na matriz gerada pelo aquecimento da amostra.

6. REFERÊNCIAS

- [1] L. L. Hench; J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [2] L. L. Hench, *Sol-Gel Silica*, Westwood: Noyes Publications, 1998.
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, New York: Academic Press, 1990.
- [4] L. C. Klein, *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Boston: Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [5] L. L. Hench, J. L. Noguès, *sol-gel processing of net shape silica optics*, Gainesville: Springer, 1994.
- [6] J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, "Physical Properties of sol-Gel Coatings," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 19, pp. 23-29, 2000.
- [7] L. C. Klein, *Sol-Gel Technology*, Park Ridge: Noyes, 1988.
- [8] C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, "Molecular design of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Synthesized via Sol-Gel Chemistry," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 35-44, 1999.
- [9] H. Rau, "Azo Compounds," in *Photochromism: Molecules and Systems*, Amsterdam, Elsevier, 2003, pp. 165-192.
- [10] Xianjun Ke, Xingzhong Yan, Sangyup Song, Daqun Li, Jame J. Yang, Michael R. Wang, "Synthesis and Characterization of a Photochromic Sol-Gel Material Functionalized with Azo dye," *Optical Materials*, vol. 29, pp. 1375-1380, 2007.
- [11] J. F. Rabek, *Photochemistry and Photophysics*, vol. 2, Boca Raton: CRC Press, 1990.
- [12] M. Irie, "Properties and Applications of Photoresponsive Polymers," *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, pp. 1495-1502, 1990.
- [13] W. Knoll, Z. Sekkat, "Photoisomerization and Photo-orientation of Azo dye in Films of Polymer: Molecular Interaction, Free Volume, and Polymer Structural Effects," in *Photoreactive Organic Thin Films*, Osaka, Mainz, Academic Press, 2002, pp. 107-144.
- [14] J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, vol. 57, p. 331, 1846.
- [15] T. Graham, *Journal of Chem. Soc.*, vol. 17, pp. 318-327, 1864.
- [16] C. Sanchez, J. Livage, "Sol-Gel Chemistry," *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 145, pp. 11-19, 1992.

- [17] B. K. Coltrain and L. W. Kelts, "The Chemistry of Hydrolysis and Condensation of Silica Sol-Gel Precursors," in *The Colloid Chemistry of Silica*, Washington, American Chemical Society, 1994, pp. 403-418.
- [18] G. Hoang, T. W. Zerda, "High-pressure Raman Study of the Hydrolysis Reaction in Tetramethylorthosilicate (TMOS)," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 109, pp. 9-17, 1989.
- [19] L. C. Klein, "Sol-Gel Processing of Silicates," *Ann. Rev. Mater.*, vol. 15, pp. 227-237, 1985.
- [20] G. Kickelbick, *Introduction to Hybrid Materials*, 2006.
- [21] N. Rosa-Fox, M. Piñeroa and L. Esquivias, *Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels*, 2002.
- [22] YI Hu, Young J. Chung, J. D. Mackenzie, "Gelation Kinetics of an Organically Modified Silicate," *Journal of Materials Science*, vol. 28, pp. 6549-6554, 1993.
- [23] J. D. Mackenzie, "Structures and Properties of Ormosils," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 2, pp. 81-86, 1994.
- [24] H. Rau, "Azo Compounds," in *Photochromism- Molecules and Systems*, Elsevier, 1992.
- [25] G. Hartley, "The cis-Form of Azobenzene and the Velocity of the Thermal cis-trans-Conversion of Azobenzene and Some derivatives," pp. 633-642, 1938.
- [26] L. De Boni, *Não Linearidades Ópticas em Azocompostos*, São Carlos: Tese de Doutorado, 2004.
- [27] H. Rau , "Photoisomerization of Azobenzenes," in *Photoreactive Organic Thin Films*, Elsevier, 2002, pp. 3-48.
- [28] J. F. Rabek, "Photoisomerization of Azobenzenes," in *Photochemistry and Photophysics*, Boca Raton, CRC Press, 1988.
- [29] Mei-Sing Ho, A. Natansohn, C. Barrett, and P. Rochon, "Azo Polymers for Reversible Optical Storage. The effect of Polarity of the Azobenzene Groups," *Can. J. Chem.*, vol. 73, pp. 1773-1778, 1995.
- [30] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, "Reorientation Mechanism of Azo within the Trans-Cis Photoisomeriation," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 17226-17234, 1995.
- [31] D. Dantsker, S. Speiser, "Utilization of Photoreversible Optical Nonlinearities in Trans-Cis Photochromic Molecules for Spatial Light Modulation," *Appl. Phys. B*, vol. 58, pp. 97-104, 1994.

- [32] H. Rau, "Further Evidence for Rotation in the π - π^* and inversion in the n - π^* Photoisomerization of Azobenzenes," *Journal of Photochemistry*, vol. 26, pp. 221-225, 1984.
- [33] H. Knoll, "Photoisomerism of Azobenzenes," in *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press LLC, 2004.
- [34] Luddecke, H. Rau and Erik, "On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, 1982.
- [35] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, "The Photoisomerization Mechanism of Azobenzene: a Semiclassical Simulation of Nonadiabatic Dynamics," *Chem.*, vol. 9, pp. 3-10, 2004.
- [36] S. C. Burdette, H. M. D. Bandara, "Photoisomerization in different classes of azobenzene," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 1809-1825, 2012.
- [37] Z. Sekkat, "Photo-Orientation by Photoisomerization," in *Photoreactive Organic Thin Films*, 2002, pp. 63-104.
- [38] Sworakowski, K. Matczyszyn, "Phase Change in Azobenzene Derivate-Doped Liquid Crystal Controlled by the Photochromic Reaction of the Dye," *J. Phys. Chem.*, vol. 107, pp. 6039-6045, 2003.
- [39] John B. Russell, *General Chemistry*.
- [40] F. Nishida, B. Dunn, J. M. Mckiernan, J. I. Zink, C. J. Brinker, A. J. Hurd, "In-Situ Fluorescence Imaging of Sol-Gel Thin Film Deposition," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 2, pp. 477-481, 1994.
- [41] F. J. Holler, D. A. Skoog, S. R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental*, Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [42] D. L. Paiva, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Bellingham: Brooks/Cole, 2009.
- [43] P. Bouguer, "Essai d'optique sur la gradation de la lumière," 1729.
- [44] I. Gerhardt, *Scattering and Absorption of Light by a Single Molecule Under a Subwavelength Aperture*, Tese de doutorado, 2006.
- [45] F. R. Gatto, *Projeto e Construção de um Elipsômetro Automatizado*, Rio Claro: Dissertação de Mestrado, 2008.
- [46] A. S. Manjunatha, A. Sukhdev, "Oxidative decolorization of Methyl Red dye with Chloramine- T -Kinetic and Mechanistic Chemistry," *Journal of Chemical Technology*, vol. 20, pp. 416-422, 2012.

- [47] A. Dirksen, E. Zuidema, R. M. Williams, L. De Cola, C. Kauffmann, F. Vogtle, A. Roque and F. Pina, "The Photoactivity and pH Sensitivity of Methyl Orange-Functionalized Poly(propyleneamine) Dendrimers," vol. 35, p. 2743, 2002.
- [48] J. Oakes, P. Gratton, "Kinetic Investigations of Oxidation of Methyl Orange and Substituted Arylazonaphthol Dyes by Peracids in Aqueous solution," *Journal of Chem. Soc.*, vol. 2, pp. 2563-2568, 1998.
- [49] M. A. Mahmoud, A. Poncheri, Y. Badr and M. G. Abd El Wahed, "Photocatalytic Degradation of Methyl Red Dye," *South African Journal of Science*, vol. 105, pp. 299-303, 2009.
- [50] Xiu-Hua Cheng, Wei Guo, "The Oxidation Kinetics of Reduction Intermediate Product of Methyl Red with Hydrogen Peroxide," *Dyes and Pigments*, vol. 72, pp. 372-377, 2007.
- [51] Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts, and W. Knoll, "Surface Plasmon Investigations of Light-Induced Modulation in the Optical Thickness of Molecularly Thin Photochromic Layers," *American Chemical Society*, vol. 12, pp. 2976-2980, 1996.
- [52] K. Gille, H. Knoll, K. Quitzsch, "Rate Constants of the Thermal Cis-Trans Isomerization of Azobenzene Dyes in Solvents, Acetone/Water Mixtures, and in Microheterogeneous Surfactant Solutions," pp. 337-350, 1998.
- [53] Yue Zhu, Min Pu, De-Cai Fang, Yong-Qiang Ji, Jing He, David G. Evans, "Study of cis-trans Isomerization Mechanism of 3,3'-azobenzene Disulphonate in the Lowest Singlet and Triplet Electronic States by Density Functional Theory," vol. 21, pp. 817-825, 2010.
- [54] A. Airinei, N. Fifere, M. Homocianu, C. Gaina, V. Gaina and B. C. Simionescu, "Optical Properties of Some New Azo Photoisomerizable Bismaleimide Derivatives," *Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, pp. 6176-6193, 2011.
- [55] S. P. Kwasniewski, J. P. François, and M. S. Deleuze, "Temperature Effects on the UV-Vis Electronic Spectrum of Trans-Stilbene," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 85, p. 557-568, 2001.
- [56] S. P. Kwasniewski, J. P. François, and M. S. Deleuze, "Effect of Thermal Motions on the Structure and UV-Visible Electronic Spectra of Stilbene and Model Oligomers of Poly(p-Phenylene Vinylene)," *J. Phys. Chem.*, Vols. 107, pp. 5168-5180, 2003.
- [57] O. K. Song, C. H. Wang and M. A. Pauley, "Dynamic Processes of Optically Induced Birefringence of Azo Compounds in Amorphous Polymers below Tg," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 6913-6919, 1997.