

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

EFEITOS FOTOCRÔMICO E TERMOCRÔMICO EM ORMOSILS DOPADOS COM AZOBENZENOS

Evandro Martin Lanzoni

Prof. Adj. Dario Antonio Donatti

Rio Claro (SP)

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Evandro Martin Lanzoni

**EFEITOS FOTOCRÔMICO E TERMOCRÔMICO EM
ORMOSILS DOPADOS COM AZOBENZENOS**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
para obtenção do grau de Bacharel em Física.**

Rio Claro - SP

2011

621 Lanzoni, Evandro Martin
L297e Efeitos fotocromico e termocromicos em ORMOSILs
dopados com azobenzenos / Evandro Martin Lanzoni. - Rio
Claro : [s.n.], 2011
30 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de
Rio Claro

Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física aplicada. 2. Sol-Gel. 3. Azocorantes. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edilson e Cláudia, por terem feito o possível e o impossível para me dar uma educação de qualidade, pelo apoio e imenso carinho nos momentos difíceis. Ao meu padrasto Luis, por ter me apoiado e incentivado em todas as decisões de minha vida. A minha madrasta Cleusa, pelo carinho. Aos meus Irmãos, Rafael, Letícia, Ellen, Emily, Brenda e Beatriz, pela alegria que eles me transmitem a cada dia. A minha namorada Marina, pela companhia, pelo carinho e pela ajuda em todos os momentos de minha vida.

Aos meus amigos de Itapira: Raphael, Bruno, Maurício, Mariana, Pedro, José Renato, que trouxeram muitas alegrias e momentos realmente agradáveis.

Aos amigos de república: Renan Medrado, Farid, Muryllo, Maurício, Pedro, Eduardo, Ivan, Gustavo, Lucas, Renan.

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, pelos ensinamentos que me passou durante os 3 anos que me orientou em projetos de Iniciação Científica, e que auxiliaram enormemente no desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores Dr. Dimas Roberto Vollet e Dr. Fábio Simões de Vicente, pelos preciosos ensinamentos e companheirismo no laboratório de novos materiais.

Aos professores do Departamento de Física/IGCE – Unesp Rio Claro, por me ajudarem a desenvolver as ferramentas essenciais para uma melhor compreensão da Física.

Aos amigos do laboratório de Novos Materiais, Carlos Awano, William, Amanda, Thiago, Felipe, Tereza, Diego, Arthur, Carlos.

Aos Professores do ensino médio, em especial Alessandra, Mirlaine e Tereza que tiveram grande peso na minha escolha pela UNESP e pelo curso de Física.

Resumo

O processo Sol-Gel e a grande variedade de alcóxidos disponíveis no mercado têm facilitado o processamento de diversos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos. Em geral, os híbridos são excelentes matrizes para incorporar dopantes orgânicos ou inorgânicos que apresentem efeitos fotocromicos, termocromicos, halocromicos e em alguns casos efeitos fotorefrativos. A matriz híbrida GPTS-TEOS pode ser depositada em forma de filmes finos, sendo bastante resistente, aderente, apresenta excelente transparência na região visível e permite que seja dopada com diversos Azocorantes e sais metálicos de estados de oxidação não comuns. Uma das principais características dos azocorantes quando imerso em algumas matrizes híbridas, é a capacidade de isomerizar através do grupo Azo (-N=N-) podendo ser comutada entre as configurações Cis (Z) e Trans (E) via luz e/ou calor. Nosso objetivo foi através do Processo Sol-Gel, preparar filmes híbridos de GPTS-TEOS dopados com os azocorantes Methyl Red e Disperse Red 1, e caracterizá-los opticamente. As caracterizações foram realizadas através de técnicas de espectroscopia UV/Vis, visando identificar alterações na banda de absorção dos azocorantes na presença de bombeio óptico, (efeitos fotocromico) e em função da temperatura (efeito termocromico). Tais propriedades são de grande interesse científico e tecnológico, pois irão contribuir para a confecção de janelas controladoras de intensidade luminosa “Smart Windows”, sensores de temperatura monitorados opticamente, e também na gravação de redes de difração de amplitude e fase reversíveis.

Palavras-chaves: ORMOSILs, Sol-Gel, Fotocromismo, Termocromismo.

Abstract

The sol-gel process and the wide variety of alkoxides commercially available have facilitated the processing of various Organic-Inorganic Hybrid Materials. In general, the hybrids are excellent matrix to incorporate organic or inorganic dopants that presents photochromic, thermochromic, and halochromic effects and in some cases photorefractive effects. The GPTS-TEOS hybrid matrix when deposited in the form of film is very resistant, adherent, has excellent transparency in visible region and allows to be doped with various azo-dye and metal salts of unusual oxidation states. One of the main characteristics of the azo-dyes when immersed in some hybrid matrix, is the capacity to isomerizes through group Azo ($-N = N-$) would can be commutated between the Cis (Z) and Trans (E) configurations by means of light or heat. Our goal was through the sol-gel process to prepare hybrid films of GPTS-TEOS doped with azo-dyes Methyl Red and Disperse Red 1, and characterize them optically. The characterizations are performed using techniques of UV / Vis spectroscopy, to identify changes in the absorption band of azo-dyes in the presence of optical pumping, (photochromic effects), in function of temperature (thermochromic effect). These properties are of wide scientific and technological interest because they will contribute to the confection "Smart Windows" (windows sensible to light), temperature sensors monitored optically and also in the recording of amplitude and phase diffraction gratings.

Keywords: ORMOSILs, Sol-Gel, Photochromic, Thermochromic.

Índice das Ilustrações

Figura 1: Ilustração da isomerização Cis-Trans de uma molécula de Azobenzeno.	9
Figura 2: Diagrama ilustrando os mecanismos de isomerização da molécula de azobenzeno.	10
Figura 3: Diagrama ilustrando a estrutura molecular do azocorante <i>Methyl Red</i>	11
Figura 4: Diagrama ilustrando a estrutura molecular do azocorante <i>Dipperse Red 1</i>	11
Figura 5: Esquema representativo da técnica Dip-coating.	12
Figura 6: Diagrama esquemático de um feixe de luz através de uma amostra:.....	13
Figura 7: Diagrama esquemático da preparação das amostras.	14
Figura 8: Foto do espectrofotômetro utilizado na aquisição dados e o controlador utilizado para tratamento térmico.	15
Figura 9: Esquema do equipamento utilizado para o tratamento térmico.	16
Figura 10: Espectro de absorção e efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-DR1 012.	18
Figura 11: Espectro de absorção e efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-MR 021.	19
Figura 12: Comportamento do efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-MR 021 (1° ciclo de medidas).	20
Figura 13: Reversibilidade do efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-MR 021 (6° ciclo de medidas).	20
Figura 14: Variação da densidade óptica da amostra GPTS-TEOS-MR 012, no comprimento de onda de 432nm e utilizando como fonte de bombeio a lâmpada halógena 100 Watts.	21
Figura 15: Constantes de tempo de fotoisomerização e relaxamento da amostra GPTS-TEOS-MR 012.	22
Figura 16: Efeito termocrômico GPTS-TEOS-MR 012.	23
Figura 17: Densidade óptica em função da temperatura para a amostra GPTS-TEOS-MR 012.	24
Figura 18: Irreversibilidade do efeito termocrômico para a amostra GPTS-TEOS-MR 012.	24
Figura 19: Variação do espectro de absorção em função do comprimento de onda nas diferentes temperaturas.	25
Figura 20: Efeito termocrômico GPTS-TEOS-DR1 021.	25
Figura 21: Variação da densidade óptica em função da temperatura para a amostra GPTS-TEOS-DR1 021.	26
Figura 22: Irreversibilidade do efeito termocrômico da amostra GPTS-TEOS-DR1 021.	26

Figura 23: Variação do espectro de absorção nas diferentes temperaturas para a amostra GPTS-TEOS-DR1 021.	27
--	----

Sumário

1. Introdução	6
1.1. Processo Sol-Gel e os Alcoóxicos de Silício.....	6
1.2. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (OIHM).....	8
1.3. Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSIL)	9
1.4. Azocorantes	9
2. Objetivo	11
3. Técnicas experimentais utilizadas	11
3.1. Dip-coating	12
3.2. Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	12
4. Metodologia	13
4.1. Materiais utilizados:.....	13
4.2. O Preparo das soluções	14
4.3. Obtenção de filmes finos	14
4.4. Medidas de absorção UV-Vis no Espectrofotômetro.	15
5. Resultados e Discussões	16
5.1. Qualidade das Amostras:	16
5.2. Medidas de Absorção UV-Vis no espectrofotômetro.....	17
5.2.1. Identificação do efeito fotocromico	17
5.2.1.1. Amostras dopadas com o azocorante Disperse Red 1.....	17
5.2.1.2. Amostras dopadas com o azocorante Methyl Red	18
5.2.2. Identificação do efeito termocromico.....	22
5.2.2.1. Amostras dopadas com o azocorante Methyl Red	23
5.2.2.2. Amostras dopadas com o azocorante Disperse Red 1.....	25
6. Conclusões	28
7. Referências:	29

1. Introdução

O processo Sol-Gel e a grande variedade de alcoóxidos de silício disponíveis no mercado têm facilitado o processamento de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (OIHM) com novas composições. Esses híbridos combinam as vantagens do processo Sol-Gel com características específicas de polímeros orgânicos, permitindo o processamento de filmes finos sem fraturas ou fissuras. Em geral, apresentam propriedades com potencial para importantes aplicações científicas e tecnológicas nas áreas de biomateriais, catálise, óptica, cromatografia, eletroquímica, proteções a superfícies metálicas, poliméricas e vítreas, entre outras.

1.1. Processo Sol-Gel e os Alcoóxidos de Silício

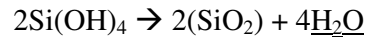
O processo Sol-Gel pode ser definido como um método para a obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos. Os alcoóxidos de silício são precursores do processo Sol- Gel e podem ser representados pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$, sendo R um radical. Quando o radical for uma metila ou etila, teremos o *tetramethoxysilano* (TMOS) e o *tetraethoxysilano* (TEOS), respectivamente, sendo esses os alcoóxidos mais comuns para a obtenção de materiais via processo sol-gel.

A técnica Sol-Gel, consiste na preparação de um Sol (sistema em suspensão coloidal com partículas entre 1 e 1000 nm), seguida de sua geleificação e remoção da fase líquida. Normalmente, os Sols são obtidos através da reação de hidrólise dos alcoóxidos em meio ácido. Após a hidrólise, inicia-se às reações de policondensação e conseqüentemente a geleificação do sistema. A cinética das reações do Processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis. Entretanto, para facilitar o entendimento, utilizaremos somente a concentração dos grupos funcionais. Dessa forma, o processo pode ser descrito por três reações. A primeira reação é chamada de *hidrólise*, pois o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Após a hidrolise, dois processos de condensação podem ser desencadeados, um com a produção de água e o outro com a produção de álcool. De forma bastante simples, o processo pode ser descrito pelas três reações abaixo:

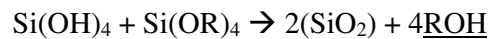
Reação de hidrólise:



Reações de policondensação com produção de água:



Reações de policondensação com produção de álcool:



A preparação de materiais usando o processo Sol-Gel exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se processem de forma controlada, portanto alguns cuidados são necessários como: forma de homogeneização, catalisadores, temperatura e pH. A forma do produto final depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e policondensação, podendo o produto final ser um Filme Fino, uma Fibra, um Pó Fino Monodisperso, um Gel Vítreo Monolítico ou ainda uma Cerâmica. Portanto, o controle dos parâmetros que influenciam a evolução das reações de hidrólise e policondensação é de primordial importância para definir a estrutura a forma e as propriedades do produto final.

Existem diversas vantagens e desvantagens, quando comparamos o processo Sol-Gel com os métodos convencionais de preparação. Entre as vantagens podemos citar:

- Pode-se utilizar matéria prima de alta pureza, obtendo-se assim, amostras com concentrações de impurezas extremamente baixas;
- Possibilidade de preparar vidros com várias composições e com cátions em estados de oxidação não comuns;
- Alta homogeneidade em amostras mono e multicomponentes, pois os materiais de partida são líquidos bastante solúveis e de baixa viscosidade;
- Baixa temperatura de preparação;
- Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições ou híbridos (orgânico-inorgânicos), que são difíceis ou até impossíveis de serem preparados por processo convencional de fusão;
- Géis vítreos porosos com propriedades especiais como catalisadores, isolantes ou utilizados para impregnação de materiais perigosos;

- Permite produzir amostras em forma de filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;
- Infra-estrutura bastante simples: o processo requer praticamente recipientes de vidro, agitadores, estufas de secagem e fornos com temperaturas de até 1200 °C.

Entre as principais desvantagens, temos:

- Alto custo da matéria prima;
- Grande contração, ou seja, redução volumétrica na produção de vidros;
- Permanência de poros finos residuais;
- Permanência residual de grupos hidroxilas e carbono;
- Manuseio de materiais nocivos à saúde;
- Longo tempo de processamento;
- Dificuldades tecnológicas para a preparação de produtos monolíticos de forma pré-determinada.

Atualmente a rota mais apropriada para a preparação de novos materiais utilizando o processo Sol Gel, é a utilização de precursores do tipo Alcoóxidos de Silício.

1.2. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (OIHM)

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são de grande interesse científico e tecnológico, pois aliam a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos.

O processo sol gel também pode ser utilizado para incorporar materiais orgânicos a matrizes inorgânicas dando origem aos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos, que são divididas em três grupos. No primeiro grupo, a morfologia contínua do poro da matriz inorgânica é utilizada para a impregnação de materiais orgânicos. Neste caso, nenhuma ligação é formada entre a parte orgânica e inorgânica. No segundo grupo, os componentes orgânicos são dispersos no sol e após a geleificação, os materiais orgânicos ficam presos dentro dos poros da matriz e apenas ligações fracas do tipo pontes de hidrogênio prendem o orgânico ao inorgânico. Nos dois casos não existe a formação de ligações covalentes entre os óxidos e os componentes orgânicos. No terceiro grupo, um componente orgânico está ligado covalentemente ao precursor inorgânico, podendo formar uma rede bastante rígida ou apresentar propriedades plásticas ou elásticas, dependendo dos alcoóxidos e dos componentes orgânicos utilizados. Em geral, materiais assim obtidos são homogêneos, transparentes e podem ser obtidos em forma de volumes, filmes e partículas.

1.3. Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSIL)

Os Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs) pertencem a classe dos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico (OIHM). São excelentes matrizes para estudar propriedades ópticas, pois apresentam elevada transparência, boa resistência mecânica e são fáceis de serem preparados. Em geral, são preparados a partir da reação de hidrólise convencional do TEOS ou do TMOS combinada a polímeros com terminações silanol ou alcoóxidos de silício funcionalizados. Outro método para a preparação é através da utilização de ultra-som, processo conhecido como SONO-ORMOSIL. Independente do método de preparação é possível incorporar a eles moléculas orgânicas com baixa estabilidade térmica, como exemplos os azobenzenos. Essa técnica já permitiu que quantum dots de semicondutores e corantes lasers fossem dispersos em ORMOSIL.

1.4. Azocorantes

Os azocorantes, também conhecidos como azocromóforos ou azobenzenos, foram descobertos em 1858 por Griess. São utilizados até hoje em diferentes setores como na indústria têxtil, em aplicações da engenharia ambiental e na óptica, podendo em alguns casos, apresentar efeitos fotossensíveis e/ou fotorefrativos com diversas *aplicações* científicas e tecnológicas.

Uma das características mais exploradas das moléculas de azocorantes é a capacidade de isomerização através das transições eletrônicas do grupo azo. Em 1937, Hartley observou que alguns azocorantes quando exposto a luz visível ou ultravioleta, apresentavam mudanças no coeficiente de absorção. Hartley concluiu que os efeitos observados eram devido à existência de isômeros Cis (Z) Trans (E) que apresentavam diferentes espectros de absorção. Concluiu também que o isômero Trans é termodinamicamente mais estável que o isômero Cis, sendo sua população predominante em relação a Cis ^[9].

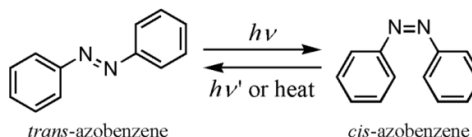


Figura 1: Ilustração da isomerização Cis-Trans de uma molécula de Azobenzeno.

A isomerização via absorção de luz pode ocorrer tanto de Cis para Trans quanto de Trans para Cis, enquanto que a isomerização termicamente ativada só ocorre de Cis para

Trans (Figura 1). Existem dois mecanismos de isomerização Cis-Trans possíveis: Rotação e Inversão (Figura 2). Os dois mecanismos estão diretamente relacionados à transição sofrida pela molécula. O caminho de rotação proposto por Shand et al. acontece, quando ocorre uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que desfaz temporariamente a ligação π do grupo azo, permitindo que a molécula sofra uma rotação em torno da ligação σ entre os nitrogênios. O caminho de inversão proposto por Cutin et al., ocorre quando há uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Neste caso há uma transição de um elétron n para o orbital antiligante π^* gerando uma re-hibridização do orbital sp , promovendo a isomerização. A isomerização térmica Cis-Trans ocorre pelo mecanismo de inversão. Ainda hoje existem divergências a respeito de qual mecanismo é preferencial para a isomerização ^[9].

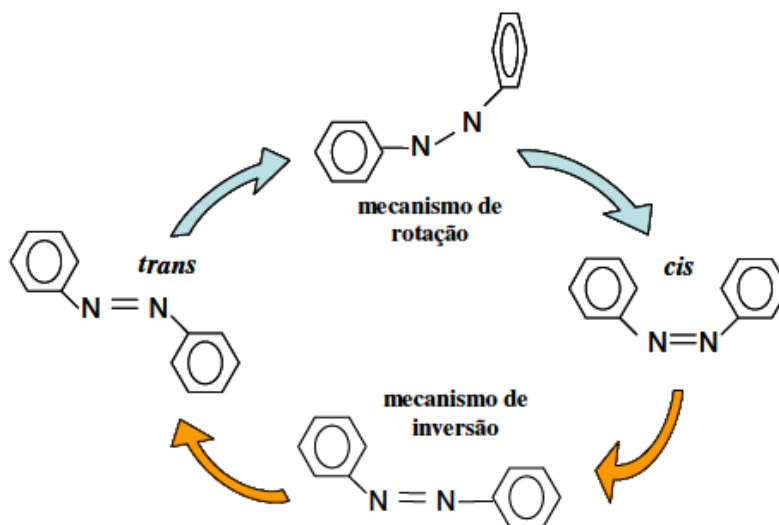


Figura 2: Diagrama ilustrando os mecanismos de isomerização da molécula de azobenzeno.

Novos azocorantes podem ser criados com a adição de grupos doadores ou aceitadores de cargas a moléculas de azobenzeno. Esses grupos podem alterar significativamente as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas dos azobenzenos, agora azocorantes.

Ainda segundo a referência [9] quando fornecemos calor as moléculas azoaromáticas ocorre torções em torno das ligações sem proporcionar a isomerização da molécula, apenas modificando a sua planaridade e conseqüentemente diminuindo o comprimento de conjugação efetivo. Para explicar esse fato podemos fazer uma analogia com um elétron dentro de um poço de potencial com paredes variáveis ^[22]. Se a largura do poço representar o comprimento de conjugação e for alterada, as auto-energias do sistema também serão alteradas, ou seja, menores larguras fazem com que as energias dos auto-estados aumentem. Portanto se o calor fornecido a molécula diminuir sua planaridade através de torções será análogo a diminuir a

largura do poço. Nesse caso podemos concluir que a energia térmica dada às amostras diminui o comprimento de conjugação da molécula deslocando o espectro de absorção para regiões de maior energia

Em nosso projeto utilizamos os azocorantes: Methyl Red (figura 3) e DR1 (Disperse Red 1) (Figura 4).

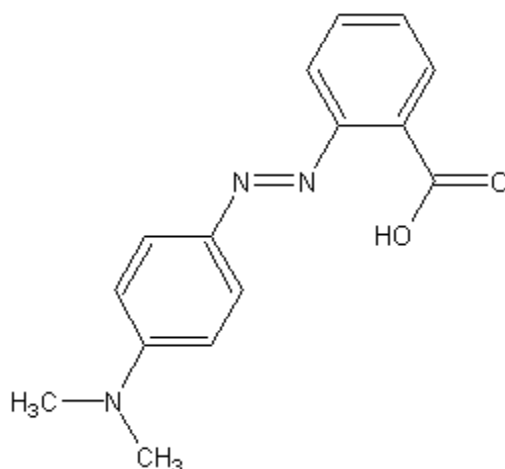


Figura 3: Diagrama ilustrando a estrutura molecular do azocorante *Methyl Red*.

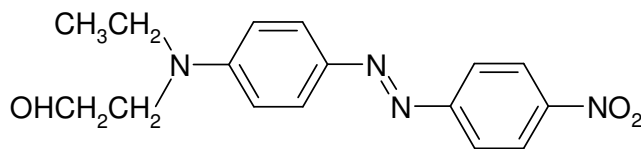


Figura 4: Diagrama ilustrando a estrutura molecular do azocorante *Disperse Red 1*.

2. Objetivo

Nosso projeto teve como objetivo preparar filmes híbridos de GPTS-TEOS dopados com os azocorantes *Methyl Red* e *Disperse Red 1*, e caracterizá-los opticamente com o intuito de identificar propriedades fotocromáticas e termocromáticas.

3. Técnicas experimentais utilizadas

3.1. Dip-coating

A técnica dip-coating é utilizada para a preparação de filmes finos. Ela consiste em submergir e emergir um substrato (lâmina) com velocidade controlada de um reservatório que contém uma solução da substância que se deseja obter o filme. A figura 5 mostra um esquema representativo do aparelho utilizado.

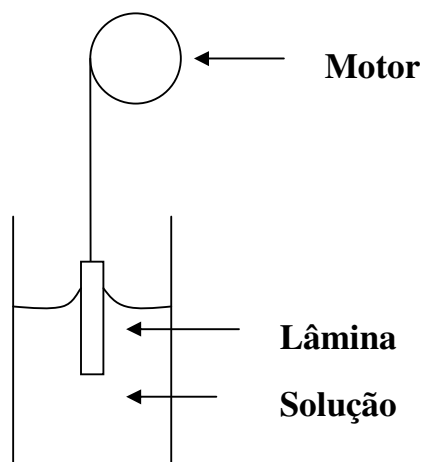


Figura 5: Esquema representativo da técnica Dip-coating

3.2. Espectroscopia de absorção UV-Vis

Espectroscopia de absorção correlaciona a intensidade de energia absorvida com a incidente em função do comprimento de onda..

Em 1852, August Beer estudou a influência da concentração de corantes em soluções com a transmissão e absorção de luz. Esta lei ficou conhecida como lei de Beer, e pode ser definida por:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x}$$

onde I e I_0 são intensidade do feixe transmitido e incidente, respectivamente, α é o coeficiente de absorção e x é a espessura da amostra. A figura 6 ilustra a intensidade de luz incidente I_0 e a intensidade da luz transmitida I , quando atravessa um material com coeficiente de absorção α e espessura x .

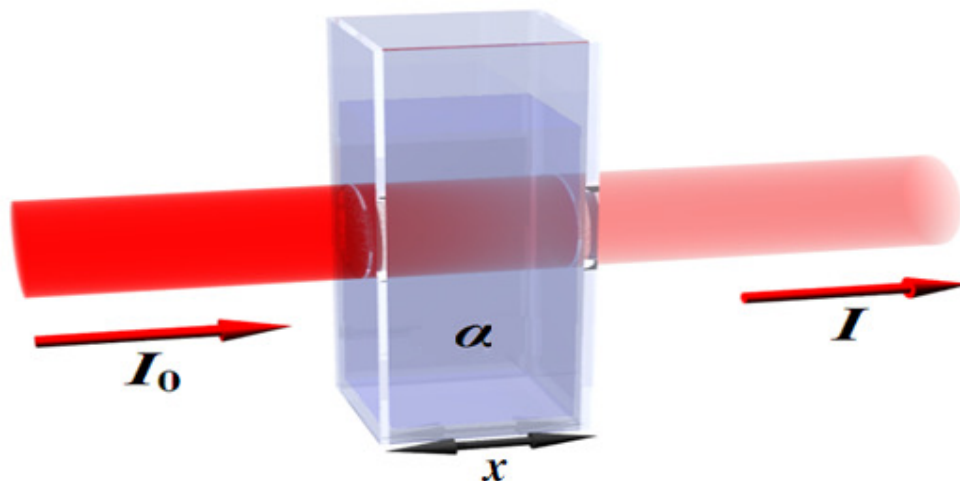


Figura 6: Diagrama esquemático de um feixe de luz através de uma amostra:

I_0 = intensidade da luz incidente
 I = intensidade da luz transmitida
 α = coeficiente de absorção
 x = espessura da amostra

Normalmente os aparelhos comerciais de espectroscopia fazem o monitoramento da densidade óptica em função do comprimento de onda, e pode ser expressa por:

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log[e^{\alpha \cdot x}] = \frac{\alpha \cdot x}{2.303}$$

4. Metodologia

4.1. Materiais utilizados:

TEOS – *Tetraethyl-orthosilicate*, 98 %, (Aldrich)

GPTS - (*3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane*), 98% (Aldrich)

Azocorante *DRI*

Azocorante *Methyl Red*

Etanol P.A. 99,8% – A.C.S. (labsynth)

Ácido Nítrico (HNO₃) P.A., (Synth)

Água destilada e deionizada

Lâmina de vidro

4.2. O Preparo das soluções

As soluções foram preparadas através da hidrólise ácida e conjunta dos precursores TEOS (Tetraethoxysilane) e GPTS (3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane) na presença de Etanol, Água deionizada e do azocorante, sob condição de refluxo por 2 horas a 70 °. Razão (TEOS:GPTS:ETANOL:H₂O) = (1:1:4:7) em mol.

A figura 7 esquematiza o processo.

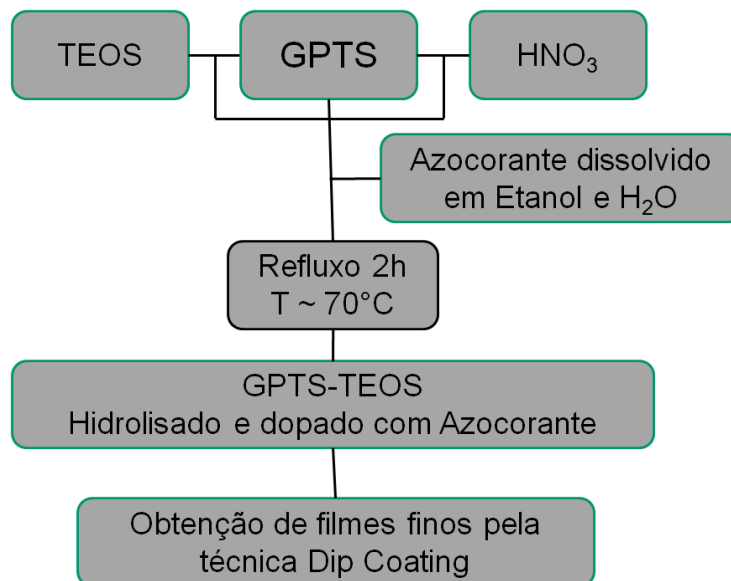


Figura 7: Diagrama esquemático da preparação das amostras.

Duas espécies de amostras foram preparadas: uma com 0,1 grama do azocorantes e outra com 0,2 gramas. Em ambos os casos os azocorantes foram dissolvidos em 19 ml de etanol e 10,4 ml de água deionizada.

4.3. Obtenção de filmes finos

As lâminas de vidro utilizadas para a deposição dos filmes passaram por uma lavagem ultra-sônica. A lavagem ultra-sônica consiste na imersão da lâmina de vidro, em banho ultrasônico, em solução de hidróxido de sódio 2M por dez minutos. Em seguida as lâminas foram lavadas em água deionizada corrente. Esse procedimento é feito para evitar que impurezas na superfície da lâmina prejudiquem a aderência do filme.

Os filmes foram depositados sobre as lâminas de vidro utilizando a técnica dip coating, com velocidade de imersão e emersão controladas, em atmosfera controlada. Todo o procedimento de deposição foi realizado no interior de uma caixa de acrílico (Gloove Box) a

temperatura ambiente e atmosfera de hélio super seco. Depois de prontos os filmes permaneceram na Glove Box por período adicional de 24 horas.

4.4. Medidas de absorção UV-Vis no Espectrofotômetro.

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro “Varian Cary 50” (figura 8). O aparelho é composto por uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos responsáveis por monocromatizar a luz e levá-la até a amostra e ao detector. Todo o sistema de aquisição de dados e controle é efetuado por um computador e softwares específicos.

O equipamento utilizado para tratamento térmico das amostras foi especialmente construído para ser acoplado ao espectrofotômetro Cary 50, e realizar medidas de absorção óptica em altas temperatura e em tempo real. É composto por um sistema resistivo tendo como sensor de temperatura um termopar tipo J (sensibilidade entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $760\text{ }^{\circ}\text{C}$), cujo suporte de amostra foi especialmente projetado para acolher a amostra em forma de sanduiche (figura 9). Sua temperatura é controlada por um sistema P.I.D. da INCON modelo “CNT 110”, e é capaz de realizar tratamentos térmicos em temperatura de até 300°C .



Figura 8: Foto do espectrofotômetro utilizado na aquisição dados e o controlador utilizado para tratamento térmico.

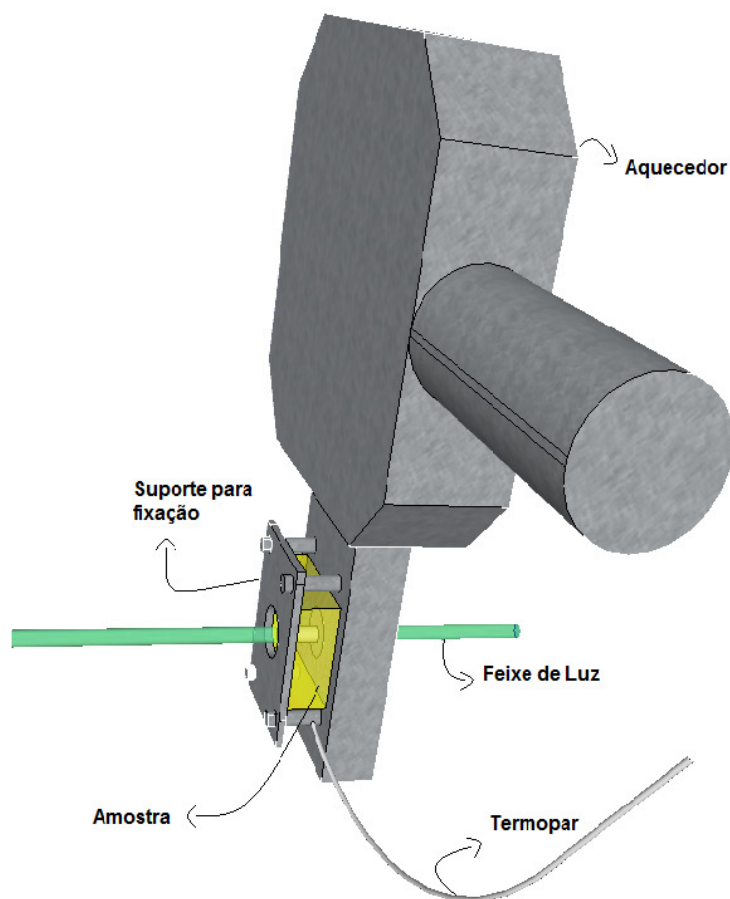


Figura 9: Esquema do equipamento utilizado para o tratamento térmico.

5. Resultados e Discussões

5.1. Qualidade das Amostras:

Utilizando a técnica descrita, foi possível obter filmes perfeitamente aderentes, com excelente qualidade óptica, sem bolhas ou fissuras, e quando puro, totalmente transparentes, tornando possível a realização de medidas de absorção UV-Vis com espalhamento de luz desprezível. Como nomenclatura das amostras iremos utilizar a seguinte notação:

Exemplo: Matriz-Azocorante-quantidade do azocorante-número de camadas

Amostra	Azocorante	Quantidade de Azocorante	Deposição dos filmes
GPTS-TEOS-MR 021	Methyl Red	0,2 gramas	Em apenas 1 lado da lâmina
GPTS-TEOS-MR 012	Methyl Red	0,1 gramas	Ambos os lados da lâmina
GPTS-TEOS-DR1 012	Disperse Red 1	0,1 gramas	Ambos os lados da lâmina
GPTS-TEOS-DR1 021	Disperse Red 1	0,2 gramas	1 dos lados da lâmina

5.2. Medidas de Absorção UV-Vis no espectrofotômetro

5.2.1. Identificação do efeito fotocromico

O efeito fotocromico foi observado analisando a variação da banda de absorção da amostra quando ela estava sendo iluminada (bombeio) por lâmpada halógena de 100 Watts, focalizada em $\sim 1 \text{ cm}^2$. Para identificar variações no espectro de absorção sob a condição de bombeio, utilizamos como linha de base (ou zero) o espectro de absorção da amostra na ausência de luz de bombeio.

5.2.1.1. Amostras dopadas com o azocorante Disperse Red 1

A figura 10 mostra o espectro de absorção, e sua variação em diferentes tempos de exposição a luz de bombeio para a amostra GPTS-TEOS-DR1 012. Nesse caso observamos uma variação da densidade óptica muito próxima do ruído (variação em torno de 0,8 %) em relação ao máximo do espectro de absorção.

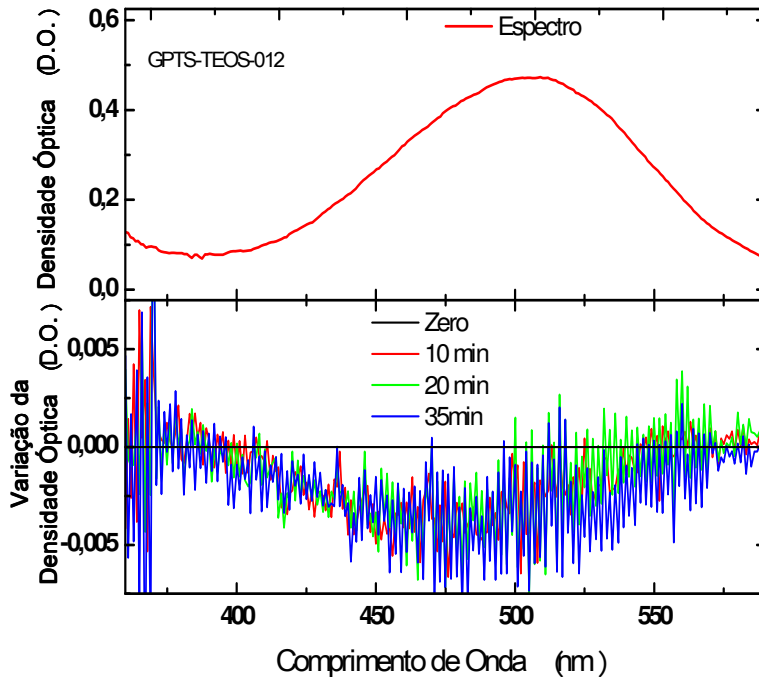


Figura 10: Espectro de absorção e efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-DR1 012.

5.2.1.2. Amostras dopadas com o azocorante Methyl Red

A figura 11 mostra o espectro de absorção e sua variação em diferentes tempos de exposição a luz de bombeio para a amostra GPTS-TEOS-MR 021. Observamos que alterações significativas da banda de absorção são observadas para tempos de bombeio de até 30 seg, tempos maiores que 60 seg mostra a saturação do efeito fotocromico.

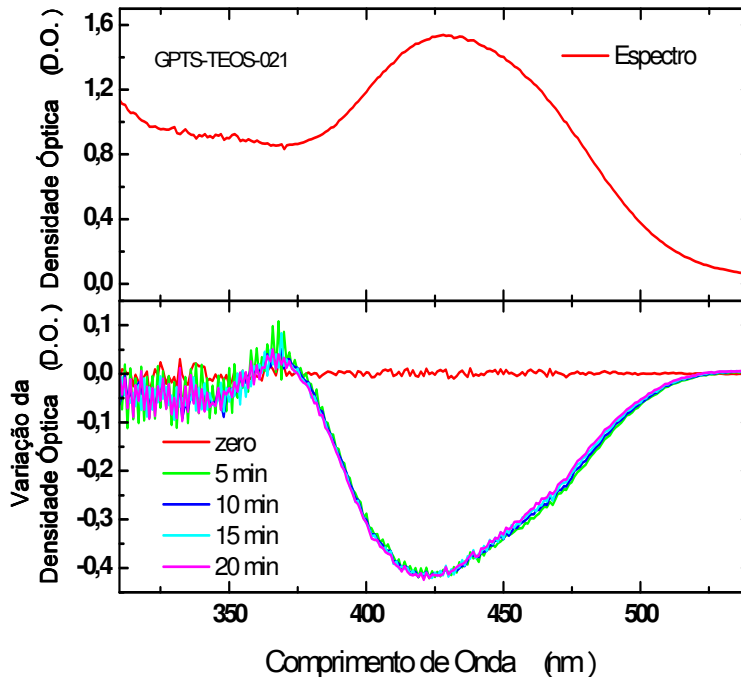


Figura 11: Espectro de absorção e efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-MR 021.

Observamos que as amostras dopadas com o azocorante Methyl Red apresentaram reversibilidade do efeito fotocromico. A reversibilidade do efeito é evidenciada nas figuras 12 a 14.

A figura 12 mostra o efeito fotocromico apresentado pela amostra GPTS-TEOS-MR 021, após bombeio óptico de ~ 30 seg, sendo possível observar variações de D.O de $\sim 30\%$ na região de 425 nm, mostrando o fotoclareamento da amostra. Tal variação indica a fotoisomerização de sistema, com transição do estado Trans para o estado Cis. Em seguida a amostra permaneceu por diversos períodos de tempo na ausência de luz. A figura 12 mostra também o espectro observado após a amostra permanecer 2, 5, 7 e 10 minutos na ausência de luz. A evolução do espectro de absorção observado na ausência de luz mostra o fotoescurecimento da amostra, ou melhor, o isômero Cis retorna lentamente ao estado inicial Trans, que é termodinamicamente mais estável. Pode-se observar também que o efeito fotocromico é totalmente reversível após a amostra permanecer na ausência de luz, por tempos superiores a 10 minutos. Com intuito de verificar a reversibilidade do efeito ou o envelhecimento da amostra, realizamos ciclos de exposição sob condição de bombeio e ausência de luz.

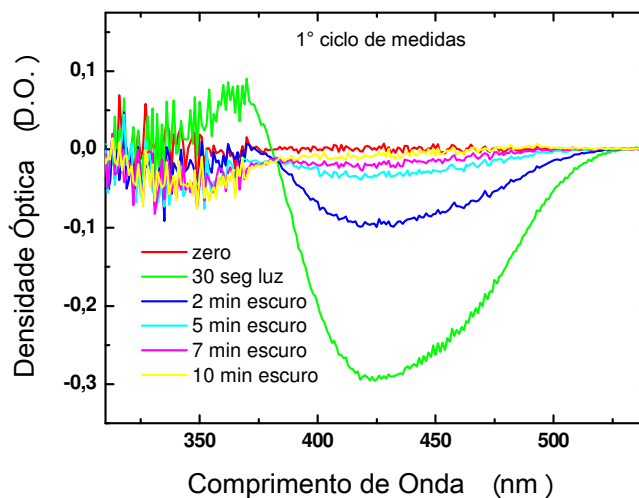


Figura 12: Comportamento do efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-MR 021 (1º ciclo de medidas).

A figura 13 mostra o sexto ciclo de medidas. Novamente em 30 segundos observamos o fotocloreamento da amostra e a reversibilidade do efeito após a amostra permanecer 10 minutos na ausência de luz.

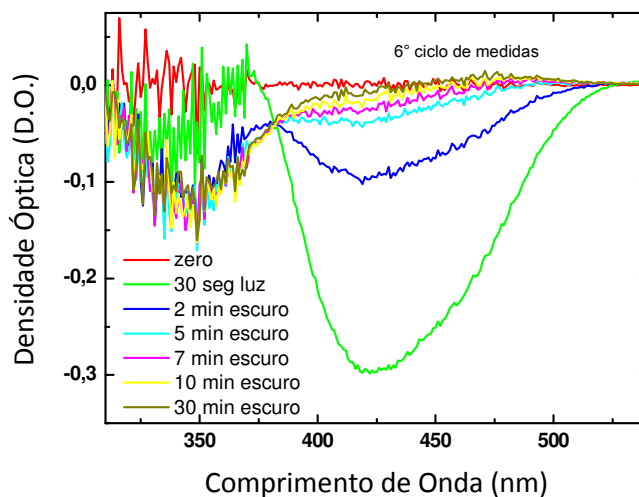


Figura 13: Reversibilidade do efeito fotocromico da amostra GPTS-TEOS-MR 021 (6º ciclo de medidas).

Para melhor visualizar a reversibilidade do efeito e determinar as constantes de tempo da fotoisomerização e seu relaxamento, optamos por realizar medidas identificando a variação da densidade óptica em um único comprimento de onda. A figura 14 mostra a variação da densidade óptica observada em 432 nm (posição do pico da variação), em função do tempo,

sob condição de bombeio e na ausência de luz. Podemos observar a reprodutibilidade do foto-clareamento e do foto-escurecimento da amostra no comprimento de onda observado, indicando a reversibilidade total do efeito fotocromico.

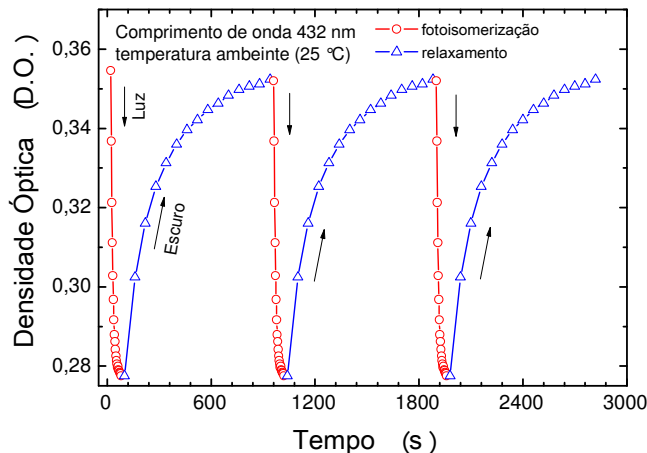


Figura 14: Variação da densidade óptica da amostra GPTS-TEOS-MR 012, no comprimento de onda de 432nm e utilizando como fonte de bombeio a lâmpada halógena 100 Watts.

Para determinar as constantes de tempo do fotoisomerização/foto-clareamento (isomerização de Trans-Cis) e do seu relaxamento/foto-escurecimento (isomerização de Cis-Trans), utilizaremos o modelo matemático a seguir:

$$\frac{d[T]}{dt} = [T]k \Rightarrow \int_{A_t}^{A_o} \frac{d[T]}{[T]} = \int_0^t k dt \Rightarrow$$

$$\ln(A_o) - \ln(A_t) = kt \Rightarrow \ln \left[\frac{A_o}{A_t} \right] = kt \Rightarrow$$

$$\ln \left[\frac{A_o - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right] = kt$$

Onde a taxa de variação do isômero trans é proporcional a quantidade inicial de isômeros trans vezes uma constante, separando as variáveis e integrando nos limites adequados obtemos o modelo para o calculo da constante de tempo k, sendo:

[T] = concentração de isômeros trans.

k = constante de tempo de fotoisomerização/relaxamento.

A_o = absorção correspondente ao isômero trans no tempo 0.

A_∞ = absorção correspondente ao isômero trans na saturação do processo.

A_t = absorção correspondente ao isômero trans no tempo t.

O gráfico de $\ln((A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty))$ versus tempo, figura 15, é linear e seu coeficiente angular nos dá a constante de tempo k_f . Os valores obtidos para as constantes de tempo foram: fotoisomerização = $88,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, e relaxamento = $4,22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

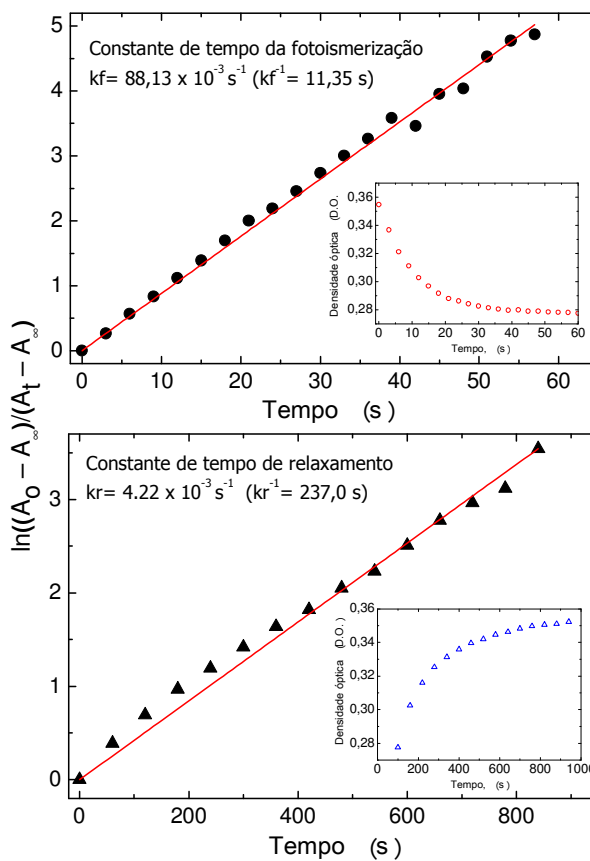


Figura 15: Constantes de tempo de fotoisomerização e relaxamento da amostra GPTS-TEOS-MR 012

5.2.2. Identificação do efeito termocrômico

Para a identificação do efeito termocrômico adotamos o mesmo procedimento utilizado para identificar o efeito fotocrômico, isto é: adotamos como linha de base do espectrofotômetro, o espectro de absorção da amostra a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e na ausência de luz. Dessa forma, foi perfeitamente possível observar a variações do espectro de absorção ocasionada pela ação da temperatura. As medidas do espectro de absorção foram

realizadas seqüencialmente nas temperaturas de: 25 °C, 45 °C, 65 °C, 85 °C e 105 °C, 85 °C, 65 °C, 45 °C, 30 °C.

5.2.2.1. Amostras dopadas com o azocorante Methyl Red

A figura 16 mostra a variação do espectro de absorção da amostra GPTS-TEOS-MR 012, em função do comprimento de onda, para as seqüências de temperaturas especificadas acima.

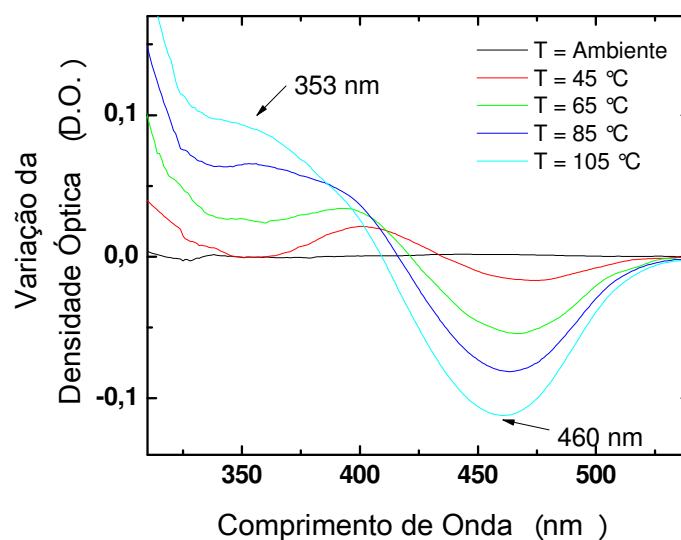


Figura 16: Efeito termocrômico GPTS-TEOS-MR 012.

Para melhor visualizar a evolução do efeito termocrômico, optamos por realizar medidas de variação da absorção em um único comprimento de onda. A figura 17 mostra a variação da densidade óptica observada em 460 nm (posição do pico da banda), em função da temperatura, para a amostra GPTS-TEOS-MR 012.

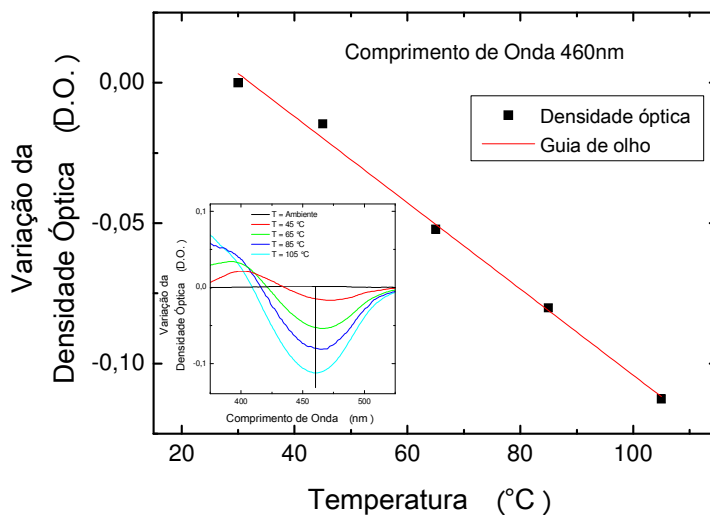


Figura 17: Densidade óptica em função da temperatura para a amostra GPTS-TEOS-MR 012.

Podemos observar que o processo não é totalmente reversível (figura18), provavelmente devido a degradação do azocorante com a temperatura.

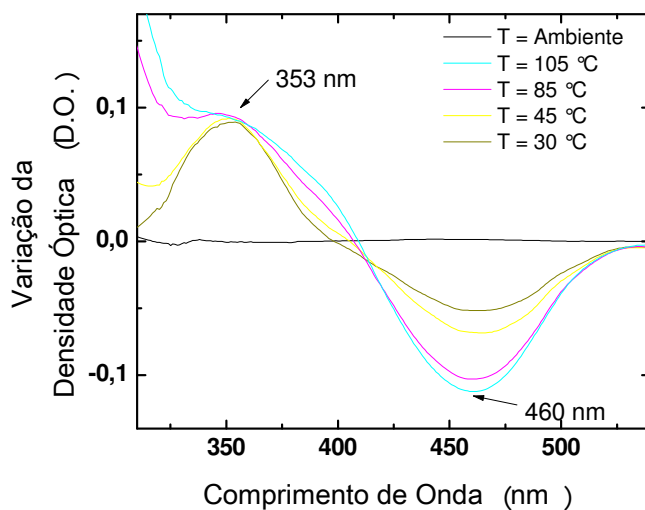


Figura 18: Irreversibilidade do efeito termocrômico para a amostra GPTS-TEOS-MR 012.

A figura 19 mostra as alterações ocasionadas pelo aumento da temperatura no espectro de absorção da amostra GPTS-TEOS-MR 012. Observamos uma diminuição no pico da banda de absorção (~ 15% de variação), junto com o deslocamento em 24 nm para regiões de maiores energias.

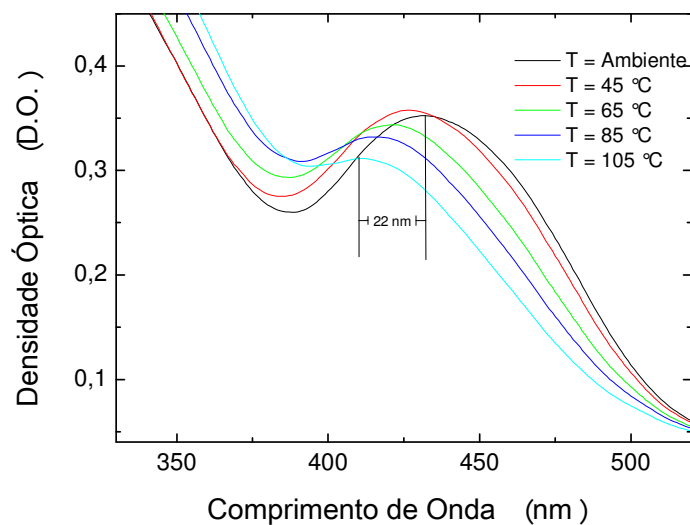


Figura 19: Variação do espectro de absorção em função do comprimento de onda nas diferentes temperaturas.

5.2.2.2. Amostras dopadas com o azocorante Disperse Red 1

A figura 20 mostra a variação da densidade óptica em função do comprimento de onda, nas diferentes temperaturas, da amostra GPTS-TEOS-DR1 021.

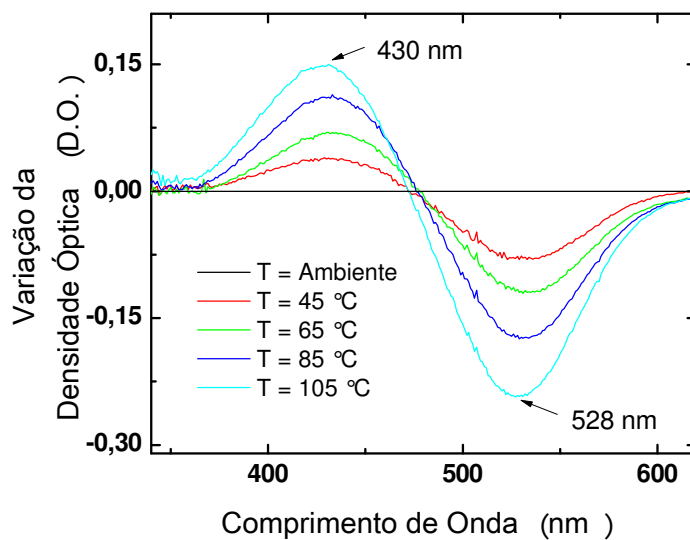


Figura 20: Efeito termocrômico GPTS-TEOS-DR1 021.

Novamente para melhor visualizar a evolução do efeito termocrômico, realizamos medidas de variação da absorção em um único comprimento de onda. A figura 21 mostra a variação da densidade óptica observada em 528 nm (posição do pico da banda), em função da temperatura, para a amostra GPTS-TEOS-DR1 012.

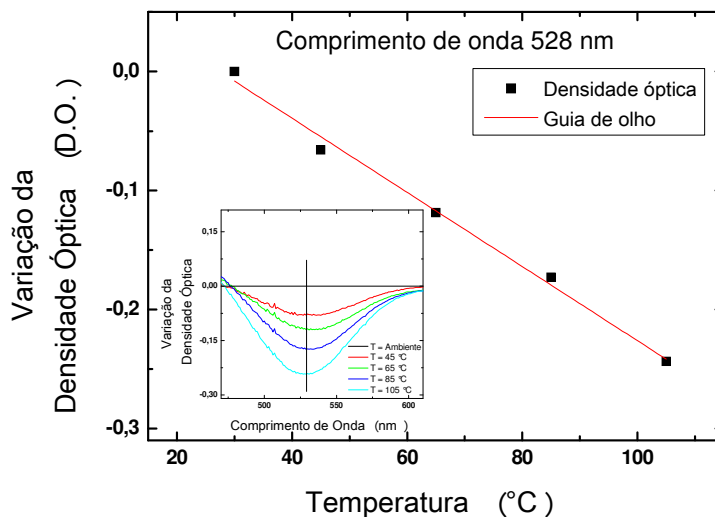


Figura 21: Variação da densidade óptica em função da temperatura para a amostra GPTS-TEOS-DR1 021.

Assim como ocorreu com a amostra dopada com o azocorante *Methyl Red* o efeito termocrômico não é totalmente reversível (figura 22).

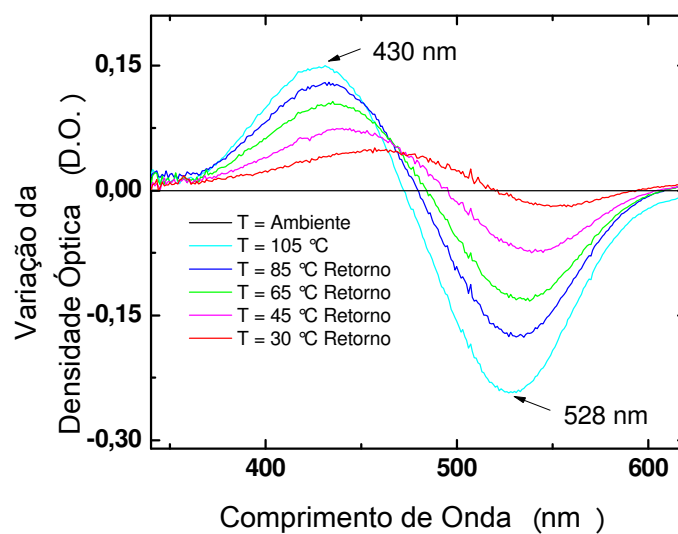


Figura 22: Irreversibilidade do efeito termocrômico da amostra GPTS-TEOS-DR1 021.

A figura 23 mostra as alterações ocasionadas pelo aumento da temperatura no espectro de absorção da amostra GPTS-TEOS-DR1 021. Observamos uma diminuição no pico da banda de absorção (~ 11% de variação), junto com o deslocamento em 19 nm para regiões de maiores energias.

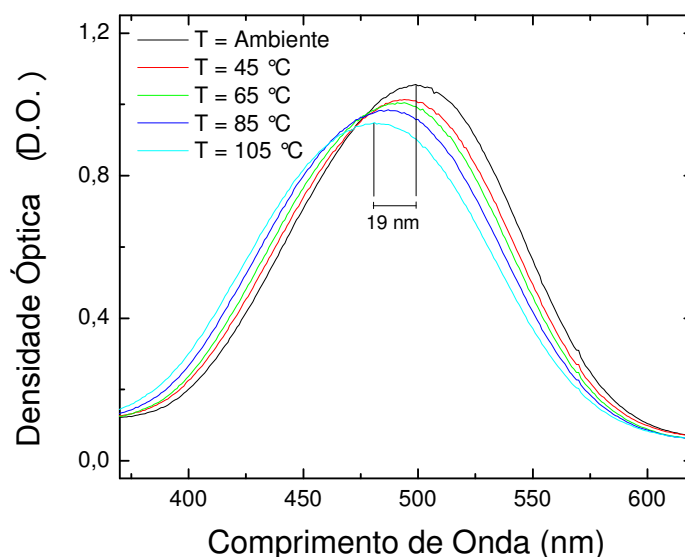


Figura 23: Variação do espectro de absorção nas diferentes temperaturas para a amostra GPTS-TEOS-DR1 021.

Segundo a referência [9] o deslocamento para regiões de maiores energias se deve às torções em torno das ligações sem proporcionar a isomerização da molécula, apenas modificando a sua planaridade e conseqüentemente diminuindo o comprimento de conjugação efetivo. Para explicar esse fato podemos fazer uma analogia com um elétron dentro de um poço de potencial com paredes variáveis [22]. Se a largura do poço representar o comprimento de conjugação e for alterada, as auto-energias do sistema também serão alteradas, ou seja, menores larguras fazem com que as energias dos auto-estados aumentem. Portanto se o calor fornecido a molécula diminuir sua planaridade através de torções será análogo a diminuir a largura do poço. Nesse caso podemos concluir que a energia térmica dada às amostras diminui o comprimento de conjugação da molécula deslocando o espectro de absorção para regiões de maior energia.

A tabela abaixo mostra os resultados apresentados por nossas amostras

Amostra	Pico da banda de absorção		Efeito fotocromico		Efeito termocromico		Deposição dos filmes
	λ (nm)	D.O.	λ (nm)	Δ D.O.	λ (nm)	Δ D.O.	
GPTS-TEOS-MR 021	430	1,5	432	30%	-	-	Em apenas 1 lado da lâmina
GPTS-TEOS-MR 012	430	0,35	432	30%	460	33%	Ambos os lados da lâmina
GPTS-TEOS-DR1 012	510	0,45	475	0	-	-	Ambos os lados da lâmina
GPTS-TEOS-DR1 021	510	1,05	475	0	528	8%	1 dos lados da lâmina

6. Conclusões

Utilizando a técnica citada acima foi possível preparar filmes de GPTS-TEOS dopados com os azocorantes Methyl Red e Disperse Red 1, com boa qualidade óptica, homogêneos, aderentes.

A técnica espectroscópica utilizada permitiu identificar as bandas de absorção dos azocorantes, bem como observar efeitos fotocromicos e termocromicos.

Os melhores resultados foram obtidos quando as amostras foram preparadas com 0,1 e 0,2 gramas de azocorante (Methyl Red ou Disperse Red 1), para a relação de 20 mL de TEOS e 20,2 ml de GPTS. Maiores quantidades do azocorante ocasionam um aumento da banda de absorção, impedindo o uso da técnica espectroscópica utilizada.

As amostras GPTS-TEOS dopadas com o azocorante Disperse Red 1, apresentaram um pequeno efeito fotocromico, muito próxima do sinal de ruído do espectrofotômetro para as condições experimentais por nos utilizada.

A amostra GPTS-TEOS-MR 021 apresentou efeito fotocromico reversível, atingindo uma variação de $\sim 30\%$ na posição do pico do espectro de absorção na ausência de luz, quando submetida a 30 segundos de bombeio óptico. Valor bastante superior ao observado para o mesmo azocorante em outras matrizes, onde o máximo observado até então em nosso laboratório foi de $\sim 8\%$ para 30 minutos de bombeio. Além de acentuado, o efeito fotocromico observado em temperatura ambiente é bastante rápido, como pode ser identificado pelo inverso da constante de tempo de fotoisomerização ($k^{-1} \sim 11$ s), e de relaxamento ($k^{-1} \sim 237$ s). Tais parâmetros tornam a amostra bastante atrativa para fins científicos e tecnológicos, como a gravação de redes de difração de amplitude reversíveis.

Ambas as amostras: GPTS-TEOS-DR1 021 e GPTS-TEOS MR 012 apresentaram efeito termocrômico, com deslocamento do pico de absorção para regiões de maiores energias, podendo ser utilizadas como indicador de temperatura monitorado opticamente.

O próximo passo da pesquisa será identificar se o efeito fotocromico apresentado pela amostra GPTS-TEOS-MR 021, é acompanhado por efeito fotorefrativo. Pretendemos também fazer o bombeamento óptico com LEDs ou Lasers de comprimento de onda bem definido. Tal proposta visa potencializar o efeito fotocromico e também identificar quantitativamente, as bandas de absorção dos isômeros em configuração Trans e Cis.

Analisaremos também se a amostra GPTS-TEOS-MR apresenta halocromismo, visto que o azocorante Methyl Red é utilizado em indicadores ácido-base.

7. Referências:

- [1] Klein, L.,C. *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty*, **Noyes Publication**, 1988.
- [2] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **Academic Press**, INC., 1990.
- [3] Jose, N. M.; Prado, L. A. S. A. *Materiais Híbridos orgânico-inorgânico: Preparação e algumas aplicações*, **Quimica Nova**. v. 28, n.2, p.281-288, 2005.
- [4] Klein, L.,C.; *Sol-gel optics: Processing and applications*, **Kluwer**, 1994;
- [5] Gdor, E.; Mandler, D. *Electrochemically assisted deposition of biodegradable polymer nanoparticles/sol-gel thin films*, **J. Mater. Chem.**, 21, 12145–12150 (2011).
- [6] Lucca, D.A. et al., *Effects of ion irradiation on the structural transformation of sol-gel derived TEOS/MTES thin films* **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.**, 266, 2457–2460 (2008).
- [7] Moutarlier, V. et al., *Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors*, **Surface & Coatings Technology.**, 202, 2052–2058 (2008).
- [8] Airinei et al., *Responsive Behavior of 4-(N-maleimido)azobenzene in Polymers with Aromatic Main Chain and Side Chain Linked Units*, **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 21, No. 3, 489-495 (2010).
- [9] Boni, L., *Não linearidade óptica em azocompostos*, **Tese de Doutorado.**, (2004).
- [10] Donatti, D.A., *Estudo do processo sol-gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos*, **Tese de Livre Docência.**, (2003).

- [11] Tian, H. et al., *Fabrication and characterization of superhydrophobic thin films based on TEOS/RF hybrid*, **Applied Surface Science.**, 255, 4289–4292 (2009).
- [12] Jerónimo, P.C.A. et al., *Optical sensors and biosensors based on sol–gel films*, **Talanta.**, 72, 13–27 (2007).
- [13] Côrtes, A. D. S.; *Síntese de filmes híbridos de si/pmma-dr1 por processo sol-gel e caracterização*, **Tese Mestrado.**, (2007).
- [14] Airoidi, C.; De Farias, R.F. *Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel*, **Quim. Nova.**, Vol. 27, No. 1, 84-88, (2004).
- [15] Jurmanović, S. et al., *Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol–gel hybrid materials*, **Thin Solid Films.**, 518, 2234–2240 (2010).
- [16] Rodríguez, A.; Vitrant, G.; Chollet, P.A.; Kajzar, F. *Photochromic properties of azo dye polymer thin films: evidence of an additional reversible mechanism of molecular behavior*, **Rev. Mex. Fís.**, 52, 135–138 (2006).
- [17] Knoll, H. *CRC Handbook of organic Photochemistry and Photobiology*, **Press LLC.** (2004).
- [18] Nagata, M.; Yamamoto, Y. *Photoreversible poly(ethylene glycol)s with pendent coumarin group and their hydrogels*, **Reactive & Functional Polymers.**, 68, 915–921 (2008)
- [19] Amerio, E. et al. *Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol–gel process*, **Polymer.**, 46, 11241–11246 (2005)
- [20] Ye, H. et al. *Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol–gel process*, **Solar Energy Materials & Solar Cells.**, 95, 2347–2351 (2011).
- [21] Villegas, M.A.; Pascual, L. *Sol-gel silica coatings doped with a pH-sensitive chromophore*, **Thin Solid Films.**, 351, 103-108 (1999).
- [22] Eisberg, R. M. **Fundamentals of Modern Physics**. Editora Guanabara, 1979.