

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ESTUDO DA FOTOISOMERIZAÇÃO EM FILMES DE POLÍMERO TRIACRILATO  
DOPADO COM AZOCORANTE *DISPERSE RED 1*

Kelly Tasso de Paula

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro (SP)

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Kelly Tasso de Paula

ESTUDO DA FOTOISOMERIZAÇÃO EM FILMES DE POLÍMERO  
TRIACRILATO DOPADO COM AZOCORANTE *DISPERSE RED 1*

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

2013

535.2 Paula, Kelly Tasso de  
P324e Estudo da fotoisomerização em filmes de polímero  
triacrilato dopado com azocorante disperse red 1 / Kelly Tasso  
de Paula. - Rio Claro, 2013  
23 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas

Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física ótica. 2. Resinas triacrílicas. 3. Fotocromismo. 4.  
Termocromismo. I. Título.

KELLY TASSO DE PAULA

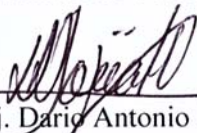
ESTUDO DA FOTOISOMERIZAÇÃO EM FILMES DE POLÍMERO  
TRIACRILATO DOPADO COM AZOCORANTE *DISPERSE RED 1*

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

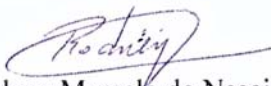
Comissão Examinadora



Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)



Prof Adj. Dário Antonio Donatti



Dr. Rodney Marcelo do Nascimento

Rio Claro, 18 de Novembro de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos os professores do Departamento de Física do IGCE-UNESP Rio Claro, que me acompanharam durante a graduação, em especial ao Professor Dr. Fábio Simões de Vicente responsável pela realização deste trabalho.

Ao doutorando Adriano José Otuka e Prof. Dr. Cleber Mendonça do Grupo de Fotônica do IFSC-USP pela colaboração neste trabalho com as resinas triacrilato.

Aos meus pais, Regina e Antônio, a minha irmã Cynthia.

Às minhas amigas Larissa, Sabrina, Everlin Carolina, Thais.

A todos do laboratório de novos materiais, Professor Dr. Dario Antonio Donatti, Professor Dr. Dimas Roberto Vollet, Taina, Amanda, Lorena, Daniela, Awano.

## RESUMO

Resinas Triacrilato são muito utilizadas na fabricação de microestruturas em 3D, cristais fotônicos e dispositivos ópticos. Estas resinas podem ser dopadas com materiais fotossensíveis como, por exemplo, o Disperse Red 1 (DR1), um azocorante que muda de configuração molecular de trans para cis (fotoisomerização), que provocam variações no espectro de absorção óptica, quando irradiado com luz ultravioleta ou visível. A reversibilidade do processo pode ser ativado termicamente ou quando o azocorante permanece no escuro. Neste trabalho, foi preparada uma mistura 1:1 das resinas de etoxilado-6-trimetilolpropano (SR499) e tris-2-hidroxietil-isocianurato (SR368), mais o fotoiniciador Lucirin TPOL, formando uma matriz polimérica curada por radiação UV e dopada com DR1. Os filmes finos foram depositados sobre lâminas de vidro por meio da técnica *spin-coating*. Os filmes mostraram efeito fotocromico quando iluminado com um laser de diodo de baixa potência (450 nm e 50 mW/cm<sup>2</sup>). Este efeito é reversível quando a amostra é deixada no escuro. O efeito termocrômico foi caracterizado “*in situ*” através de medidas de absorção óptica no intervalo de temperatura de 40 a 140°C.

Palavras Chave: Resina triacrilato, azocorante, DR1, efeito fotocromico, efeito termocrômico.

## ABSTRACT

Triacrylate resins are widely used to fabricate 3D microstructures, photonic crystals and optical devices. These resins can be doped with photosensitive materials like Disperse Red 1 (DR1), an Azo dye that changes its molecular configuration from *trans* to *cis* (photoisomerisation) with variations in their optical absorption spectrum when irradiated with ultraviolet or visible light. The reversibility of this process is thermally activated and occurs when the molecule remains at dark. In this work was prepared a 1:1 mixture of ethoxylated-6-trimethylolpropane (SR499) and tris-2-hydroxyethyl-isocyanurate (SR368) triacrylate resins, plus photoinitiator Lucirin TPOL, forming a UV curable polymeric matrix doped with DR1. Thin films were deposited onto glass slides by spin-coating technique. The films showed photochromic effect when illuminated with a low power diode laser (450 nm and 50mW/cm<sup>2</sup>). This effect is reversible after sample is left in dark. Thermochromic effect was evaluated by optical absorption measurements in the range of 40 to 140°C, heating the samples *in-situ*.

Keywords: triacrylate resins, Azo dye, DR1, photochromic effect, thermochromic effect.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de azopolímeros de: (a) cadeia principal e (b) cadeia lateral. ....	2
Figura 2 – Estrutura da molécula do azobenzeno e elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio.....	2
Figura 3 – Apresentação das transições do grupo azo no espectro de absorção do azobenzeno dissolvido em Dimetil Sulfóxido (DMSO).....	3
Figura 4 – Isômeros <i>trans</i> e <i>cis</i> do azobenzeno.....	3
Figura 5 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno.....	4
Figura 6 – Monômeros SR-368 e SR-499. ....	5
Figura 7 – Estrutura molecular do fotoiniciador TPO-L. ....	6
Figura 8 – Reação do Tipo I e Tipo II. ....	6
Figura 9 – Reação unimolecular do Lucirin após a absorção da luz. ....	7
Figura 10 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>spin-coating</i> . ....	9
Figura 11 – Ilustração de um feixe de luz através de uma amostra. ....	10
Figura 12 – Equipamento utilizado para medidas de absorção UV-Vis (A). Esquema de funcionamento (B).....	11
Figura 13 – Sistema utilizado no tratamento térmico das amostras. Do lado esquerdo, o controlador de temperatura e do lado direito o suporte que acopla a amostra no tratamento. .	12
Figura 14 – Equipamento utilizado para termogravimetria.....	13
Figura 15 - Espectro de absorção das amostras dopadas com DR1 em diferentes espessuras. ....	13
Figura 16 – Efeito fotocrômico (decréscimo na banda de absorção, <i>trans</i> para <i>cis</i> ) quando iluminada com um laser (450 nm).....	14
Figura 17– Espectro de absorção e variação da densidade óptica devido ao tempo de exposição ao laser (efeito fotocrômico da amostra de 04V). ....	15
Figura 18 – Retorno da fotoisomerização ( <i>cis</i> para <i>trans</i> ), efeito no escuro. ....	15
Figura 19 – Espectro de absorção e retorno da fotoisomerização da amostra de 04V.....	16
Figura 20 – Variação da densidade óptica no centro da banda principal como função do tempo. a) Efeito fotocrômico pela iluminação a laser (450nm). b) Retorno da fotoisomerização no escuro. ....	16
Figura 21 – Efeito termocrômico (decréscimo na banda de absorção) devido à variação da temperatura. ....	17
Figura 22 – Variação da densidade óptica devido à variação da temperatura (efeito termocrômico da amostra).....	18



Figura 23 – Variação da densidade óptica em função da temperatura. ....	18
Figura 24 – Espectro de absorção da amostra em diferentes temperaturas. ....	19
Figura 25 – Variação da densidade óptica devido à variação da temperatura.....	19
Figura 26 – Variação da densidade óptica em função da temperatura. ....	20
Figura 27 – Perdas de massa medidas por termogravimetria das matrizes 01, 02 e 03. ....	21
Figura 28 – Perdas de massa medidas por termogravimetria. ....	21

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Os azocompostos .....	1
1.1.1. Azopolímeros e azocorantes .....	1
1.1.2. A molécula de azobenzeno .....	2
1.1.3. Isomerização do azobenzeno .....	3
1.2. Resinas poliméricas triacrílicas .....	4
1.3. Fotoiniciador.....	5
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>7</b>
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>8</b>
3.1. Técnicas de preparação das amostras .....	8
3.1.1. Materiais utilizados .....	8
3.1.2. Preparação das resinas poliméricas .....	8
3.1.3. Preparação dos filmes ( <i>spin-coating</i> ) .....	9
3.2. Técnicas de caracterização das amostras.....	9
3.2.1. Espectroscopia de absorção Uv-vis .....	9
3.2.2. Medidas de absorção óptica Uv-vis.....	10
3.2.3. Medidas de absorção óptica com aquecimento <i>in-situ</i> .....	11
3.2.4. Análise térmica (tg) das resinas.....	12
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>13</b>
4.1. Identificação do efeito fotocromico.....	14
4.2. Identificação do efeito termocromico.....	17
4.3. Análise térmica.....	20
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>22</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>23</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Os azocompostos

#### 1.1.1. Azopolímeros e azocorantes

Os compostos azoaromáticos são aqueles que possuem uma ligação N=N entre dois anéis aromáticos (geralmente fenil ou naftil), onde a dupla ligação afeta a estereoquímica da molécula, assegurando uma maior rigidez e restrição no número de formas possíveis. Geralmente esses compostos azoaromáticos apresentam cores vivas, muitas vezes denominados azocorantes. Os azocorantes são compostos orgânicos com características fotoquímicas e físicas bem interessantes e recebem cada vez mais atenção por causa de suas propriedades especiais, estruturais e ópticas, e suas potenciais aplicações. Foram sintetizados por Griess em 1858 [1] e até hoje são produzidos, sendo usados em diversos setores da indústria.

Por possuírem uma estrutura característica entre os anéis aromáticos, é possível a transição entre o orbital ligante ( $\pi$ ) e antiligante ( $\pi^*$ ), formando assim um sistema de elétrons  $\pi$ , que gera uma banda de absorção na região do UV-Vis. Podem ser observadas nos azocompostos duas transições eletrônicas. A transição  $n \rightarrow \pi^*$  é localizada no grupo azo (N=N) e corresponde à transição dos elétrons não ligantes do nitrogênio para orbitais  $\pi$  antiligantes. Já a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , corresponde à transição dos elétrons das duplas ligações conjugadas para orbitais  $\pi$  antiligantes [2]. Segundo o ordenamento energético das transições, os azocompostos são classificados em três classes: azobenzenos, aminoazobenzenos e pseudoestilbenos.

As moléculas azoaromáticas são denominadas azopolímeros quando incorporadas à matriz polimérica por ligações covalentes. Estes podem ser classificados em azopolímeros de cadeia principal ou de cadeia lateral, de acordo com a posição em que o grupo azo está ligado à cadeia [2] (figura 1).

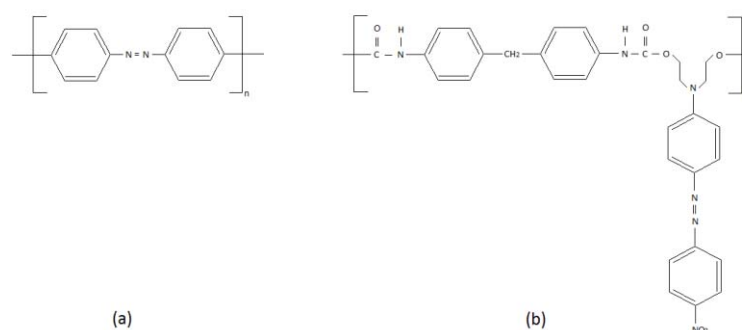


Figura 1 – Exemplos de azopolímeros de: (a) cadeia principal e (b) cadeia lateral.

Tais compostos foram integrados a diversos polímeros, oferecendo grande potencial em aplicações que requerem a transmissão e manipulação de informações via óptica e fotônica, principalmente na área de telecomunicações, processamento de sinais óticos, e armazenamento óptico de dados [3].

### 1.1.2. A molécula de azobenzeno

Das moléculas azoaromáticas, o azobenzeno é a que tem a estrutura molecular mais simples e representativa, sendo uma das mais estudadas. Suas características físico-químicas servem como referência para a análise dos demais compostos, pois são facilmente encontradas na literatura.

A molécula de azobenzeno é formada por dois anéis de benzeno ligados pelo grupo azo, ao longo de sua estrutura apresenta uma alternância de ligações simples e duplas como mostra a figura 2.

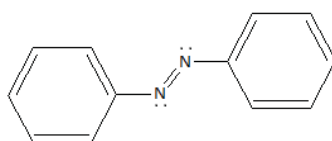


Figura 2 – Estrutura da molécula do azobenzeno e elétrons não ligados dos átomos de nitrogênio.

Como citado, sob incidência de luz visível ou ultravioleta, o grupo azo permite a ocorrência de duas principais transições eletrônicas. Para o azobenzeno, referente à transição  $n \rightarrow \pi^*$  (elétrons não ligados do nitrogênio para o orbital antiligante  $\pi^*$ ) é observado uma banda de absorção de baixa intensidade, já referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (elétrons  $\pi$  para o orbital antiligante  $\pi^*$ ), a intensidade é maior [4], como mostra a figura 3.

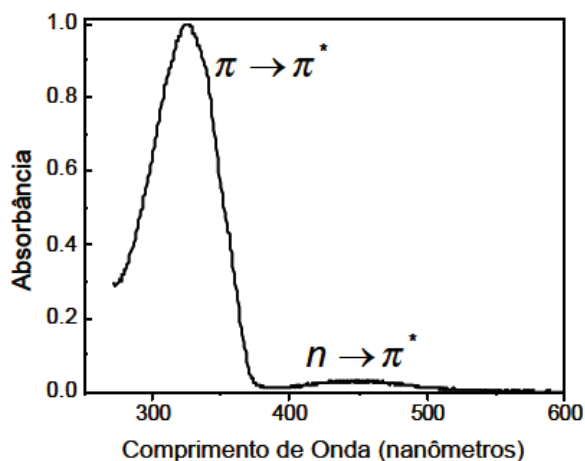


Figura 3 – Apresentação das transições do grupo azo no espectro de absorção do azobenzeno dissolvido em Dimetil Sulfoxido (DMSO).

### 1.1.3. Isomerização do azobenzeno

Uma importante característica do grupo azobenzeno é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, formando dois isômeros, as formas *cis* e *trans*. Hartley em 1937, expondo a molécula de azobenzeno à luz, observou a existência dessa isomeria. O isômero mais estável é o *trans*, portanto, é predominante em iluminação e temperatura ambientes.

A fotoisomerização (isomerização induzida por absorção de luz) pode ocorrer tanto de *trans* para *cis* quanto de *cis* para *trans*; já a termoisomerização (relaxação térmica induzida por temperatura) ocorre somente de *cis* para *trans*, como ilustrados na figura 4.

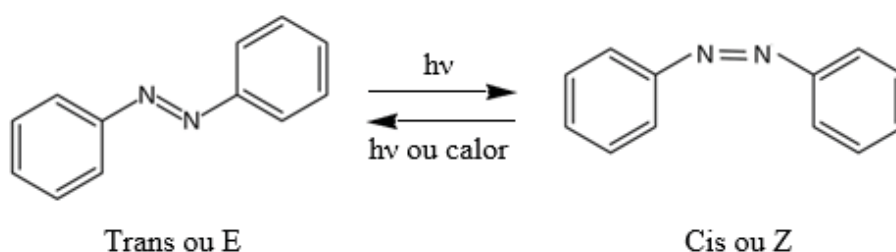


Figura 4 – Isômeros *trans* e *cis* do azobenzeno.

Nos azobenzenos a fotoisomerização pode ocorrer pelos mecanismos de inversão ou rotação. A isomerização via rotação acontece quando ocorre a transição dos elétrons  $\pi$  da molécula para o orbital antiligante  $\pi^*$ , possibilitando que os anéis benzênicos troquem suas

posições relativas, uma vez que a ligação entre os nitrogênios passa a ter caráter de ligação simples. O mecanismo de inversão ocorre quando os elétrons não ligantes ( $n$ ) são excitados para o orbital  $\pi^*$  antiligante; nesse caso a transição permite a re-hibridação do orbital ligante  $sp^2$  do nitrogênio, ocorrendo uma variação do ângulo entre as ligações azo e N-C, responsável pela isomerização [5]. É importante destacar que a relaxação térmica induzida por temperatura (*cis* para *trans*) ocorre apenas por inversão molecular. Os dois mecanismos descritos estão ilustrados na figura 5.

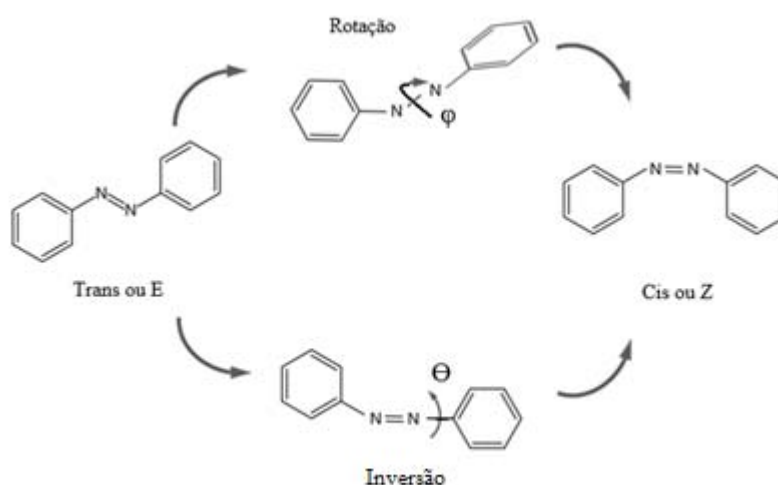


Figura 5 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno.

Os isômeros *cis* e *trans* possuem diferentes momentos de dipolo, diferentes tamanhos de moléculas além de uma diferença de energia. As energias dos estados da molécula são alteradas de acordo com o ângulo,  $\phi$  (rotação) e  $\Theta$  (inversão), entre os anéis benzênicos.

## 1.2. Resinas poliméricas triacrílicas

Para o desenvolvimento do trabalho, para formar a estrutura polimérica utilizamos uma mistura de dois monômeros acrílicos e um fotoiniciador. Os dois monômeros utilizados são: *tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate* (vendido como SR-368) e *ethoxylated(6)trimethylolpropane triacrylate* (vendido como SR-499), ambos disponíveis comercialmente pela Sartomer. A figura 6 mostra a estrutura química dos monômeros utilizados.

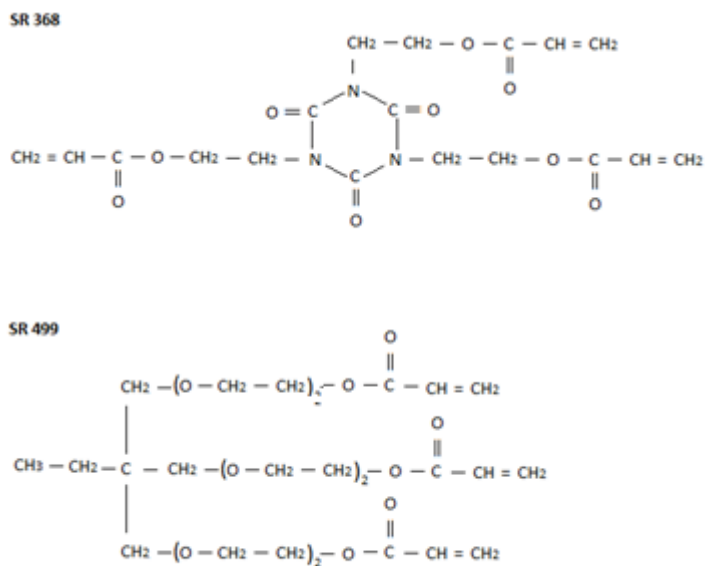


Figura 6 – Monômeros SR-368 e SR-499.

O monômero SR-368 tem uma boa resposta de endurecimento, boa adesão, dureza e uma boa resistência ao calor. Já o monômero SR-499, usado em composição de cura UV, oferece cura rápida, também uma boa resistência ao calor, baixo encolhimento e dureza ao material. As propriedades mecânicas do polímero dependem da proporção utilizada de cada um dos monômeros na mistura. A estrutura aromática do monômero SR-368 proporciona rigidez ao polímero, um excesso desse monômero resulta em um polímero duro, mas quebradiço. Os grupos etoxilados do SR-499 diminuem o encolhimento no processo de polimerização, contribuindo para o aumento da flexibilidade do produto final, preservando a estrutura e evitando que se torne quebradiço[6]. Em excesso, o monômero SR-499 resulta em um material elástico, sem rigidez estrutural [7].

### 1.3. Fotoiniciador

Um fator importante para a mistura é a escolha do fotoiniciador usado. Fotoiniciador é definido como uma molécula, empregada sozinha ou em um sistema químico, que absorve luz formando espécies reativas capazes de iniciar uma reação em cadeia. O fotoiniciador é responsável pela ativação da reação de cura (endurecimento) das resinas utilizadas (com exposição ao UV).

Quando excitado, o fotoiniciador pode desencadear a reação de polimerização através de dois mecanismos: polimerização por radicais livres ou polimerização catiônica. O

fotoiniciador utilizado no trabalho foi o *Ethyl - 2,4,6 - Trimethylbenzoylphenylphosphinate*, figura 7, comercialmente vendido como LUCIRIN TPO-L, que desencadeia a polimerização por radicais livres.

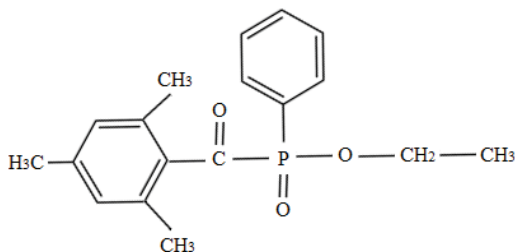


Figura 7 – Estrutura molecular do fotoiniciador TPO-L.

Na polimerização por radicais livres, de acordo com o mecanismo de formação dos radicais, os fotoiniciadores são divididos em dois grupos principais: Tipo I, aqueles que sofrem reação unimolecular e Tipo II, quando sofrem reação bimolecular com um co-iniciador para criar radicais. Após a excitação, para a formação dos radicais livres, uma ligação se quebra e pelo menos um dos radicais irá iniciar a reação de polimerização. A figura 8 mostra as reações de criação de radicais livres.

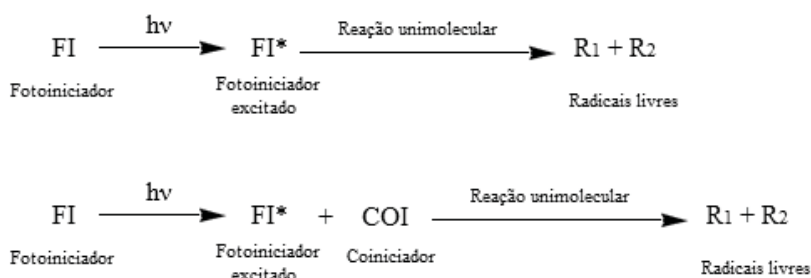


Figura 8 – Reação do Tipo I e Tipo II.

O Lucirin TPO-L é um fotoiniciador do Tipo I. Suas propriedades de adição com os monômeros não são influenciadas pela polaridade nem do solvente nem do monômero, pelo fato das espécies ativas na polimerização serem neutras. O radical fosfinoil (com estrutura tetraédrica e com um único elétron no átomo de fósforo) inicia de forma eficiente a polimerização. As principais etapas da reação são: a iniciação, que ocorre quando os fotoiniciadores se quebram em partes pela excitação por luz e reagem com monômeros gerando centros ativos (radicais formados a partir de monômeros), a propagação, que é a fase



em que o centro ativo combina com novos monômeros que não reagiram aumentando o tamanho da cadeia, e a terminação, em que os centros ativos das cadeias não conseguem mais reagir com outros centros ativos[8]. A figura 9 representa a reação unimolecular do Lucirin TPO-L.

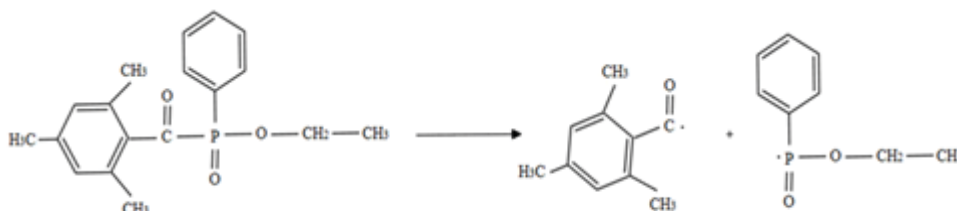


Figura 9 – Reação unimolecular do Lucirin após a absorção da luz.

A resina é preparada misturando os dois monômeros e o fotoiniciador dissolvidos em etanol. O uso da resina está relacionado à sua alta taxa de polimerização. Podem-se adicionar à mistura dopantes de acordo com interesse [8].

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades fotossensíveis e termossensíveis apresentadas em filmes da matriz polimérica triacrílica dopada com corante Azobenzeno *Disperse Red 1* (DR1), preparados em nosso laboratório. Foram preparados filmes de polímero triacrilato dopados com DR1 utilizando a técnica de *spin-coating*. Foi caracterizado por absorção óptica o efeito fotossensível devido à fotoisomerização *trans-cis* do azocorante na matriz polimérica, submetendo os filmes de polímero triacrilato dopados com DR1 à irradiação com laser azul. Foi caracterizado também o efeito termossensível devido à fotoisomerização *trans-cis* do azocorante na matriz triacrílica submetendo os filmes dopados com DR1 a diferentes temperaturas.

Para identificação das amostras, foram realizadas medidas do espectro de absorção na região do UV/Vis sob ação de bombeio óptico, também foram realizadas medidas em função da temperatura, visando identificar diferentes propriedades termocrômicas.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Técnicas de preparação das amostras

##### 3.1.1. Materiais utilizados

Para a obtenção dos filmes foram utilizados os seguintes materiais:

- SR-499 (*etoxilated(6)trimethylolpropane triacrylate*)
- SR-368 (*tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate*)
- DR1 (*4-[N-ethyl N-(2-hydroxyethyl)]amino-4'-nitroazobenzene*)
- LUCIRIN TPO-L (*Ethyl - 2,4,6 – Trimethylbenzoylphenylphosphinate*)
- Etanol P.A. 99,8%
- Água destilada e deionizada
- Lâminas de microscópio

##### 3.1.2. Preparação das resinas poliméricas

A matriz para a fabricação dos filmes foi preparada numa proporção de 50% SR-499 e 50% SR-368 (aquecida a 80°C). O fotoiniciador foi adicionado numa proporção de 4% em massa de resina. Os três componentes foram misturados durante aproximadamente duas horas em um becker na ausência de luz, de forma a evitar a polimerização induzida por luz visível. O corante usado foi o DR1, vendido comercialmente na forma de pó. A dopagem foi realizada na proporção de 0,1% de DR1 em massa de resina. O corante foi dissolvido sob agitação mecânica em 1,0 ml de etanol P.A.

Os filmes foram depositados em lâminas de microscópio que passaram por um processo de lavagem simples:

- Banho com água e detergente durante dez minutos sob estimulação ultrassônica;
- Enxágue abundante com água;
- Banho ultrassônico em solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 2M por vinte minutos;
- Banho com água deionizada durante dez minutos sob estimulação ultrassônica;
- Enxágue e secagem à temperatura ambiente.

### 3.1.3. Preparação dos filmes (*spin-coating*)

Entre outros métodos de fabricação de filmes, foi utilizado a técnica de recobrimento por rotação (*spin coating*) que além da sua simplicidade e praticidade, é de baixo custo e tem sido amplamente utilizada na preparação de filmes poliméricos com diferentes espessuras. O método de deposição *spin coating* (figura 9) consiste em depositar gotas da solução sobre o substrato e o submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato [9]. Nesse processo, são controlados a velocidade e o tempo de deposição obtendo a espessura desejada.

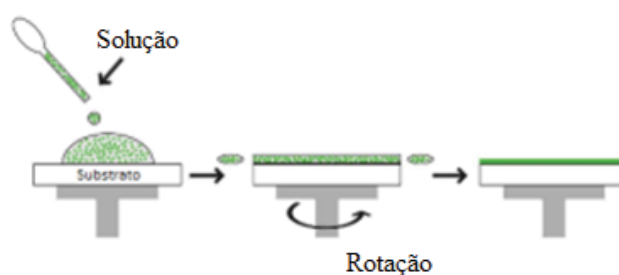


Figura 10 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin-coating*.

Os filmes foram depositados pela técnica de *spin-coating*, onde foi variada a rotação em 1100, 1400, 1700, 2000, 2200, 2400 rpm, a qual conseqüentemente altera a espessura dos filmes. Foram depositados 0,5 ml da matriz no substrato submetido a 10 segundos de rotação. Após a deposição, os filmes foram expostos por quinze minutos à luz ultravioleta para endurecimento.

## 3.2. Técnicas de caracterização das amostras

### 3.2.1. Espectroscopia de absorção Uv-vis

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais empregados. Muito utilizado nos meios laboratoriais, seu estudo se mostra extremamente necessário nas mais diversas áreas acadêmicas. Por meio da espectrofotometria, componentes desconhecidos de uma solução podem ser identificados por seus espectros característicos ao ultravioleta, visível, ou infravermelho.

Vários fenômenos podem ocorrer quando um feixe de radiação incide sobre uma substância, sendo o mais significativo para o trabalho a determinação da intensidade da luz

que é absorvida pelo meio analisado. A espectrofotometria é baseada em duas leis fundamentais, destacadas por experiências do matemático francês Johann Heinrich Lambert (1760) e do físico Alemão August Beer (1852). Foi observado que a intensidade de luz monocromática transmitida decresce exponencialmente com o aumento da espessura camada do corpo homogêneo.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz transmitida,  $I_0$  a intensidade da luz incidente,  $\alpha$  o coeficiente de absorção e  $x$  a espessura do meio absorvente.

Os aparelhos comerciais de espectroscopia geralmente fazem o monitoramento da densidade óptica em função do comprimento de onda. Onde a densidade óptica (DO) é dada por

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{(2,303 \cdot DO)}{x}. \quad (3)$$

A figura 10 mostra a intensidade um feixe de luz incidente  $I_0$  e a intensidade de luz transmitida  $I_t$  através de uma amostra com espessura  $b$ .

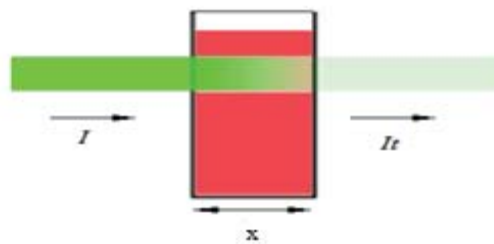


Figura 11 – Ilustração de um feixe de luz através de uma amostra.

### 3.2.2. Medidas de absorção óptica Uv-vis

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro “Varian Cary 50” (figura 11). Para identificar os efeitos fotossensíveis, adotamos a banda de absorção observada na ausência de luz como linha de base do espectrofotômetro. Esse procedimento permitiu identificar pequenas alterações no espectro de absorção causada pela presença da luz,

como também identificar variações no espectro de absorção em função do tempo de exposição à luz.

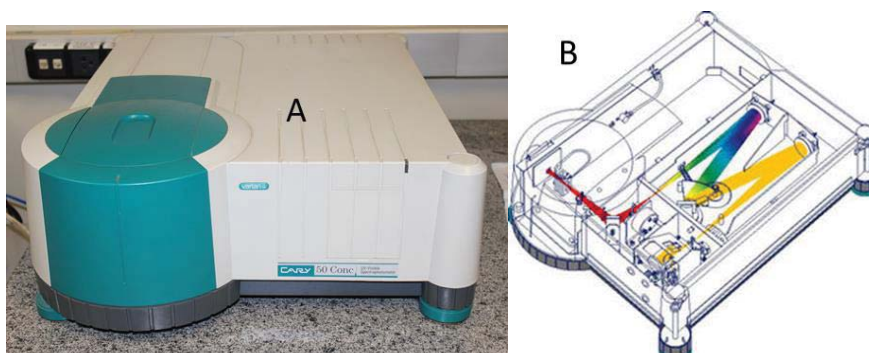


Figura 12 – Equipamento utilizado para medidas de absorção UV-Vis (A). Esquema de funcionamento (B).

As medidas de absorção óptica foram realizadas com o laser de bombeio *in-situ*, utilizando um laser diodo azul (450 nm, 50mW/cm<sup>2</sup>), realizando medidas de 300 a 700 nm em função do tempo de bombeio.

### 3.2.3. Medidas de absorção óptica com aquecimento *in-situ*

Através dos espectros de absorção, foi visualizada indiretamente a alteração das estruturas moleculares dos compostos azoaromáticos com a temperatura [5]. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro adaptado a um sistema de variação de temperatura da amostra, permitindo a realização de medidas de absorção óptica em altas temperaturas. Este sistema de aquecimento é composto por um sistema resistivo, tendo um termopar tipo J como sensor de temperatura. Durante a medida dos espectros de absorção óptica, o aquecimento da amostra é realizado *in-situ* [11]. A figura 12 mostra o equipamento que foi acoplado ao espectrofotômetro para o aquecimento das amostras. O sistema é capaz de realizar tratamentos térmicos com temperatura até 400°C.



Figura 13 – Sistema utilizado no tratamento térmico das amostras. Do lado esquerdo, o controlador de temperatura e do lado direito o suporte que acopla a amostra no tratamento.

### 3.2.4. Análise térmica (tg) das resinas

A termogravimetria (TG) é uma técnica em que a variação de massa de uma amostra (perda ou ganho de massa) é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma taxa constante de aquecimento [12]. As curvas de TG obtidas só apresentam eventos térmicos cuja variação de massa ( $\Delta m$ ) está envolvida. A avaliação dos resultados permite a obtenção de informações sobre a estabilidade térmica do material, a composição e a estabilidade dos compostos intermediários e produto final. A estrutura química do material pode ser alterada quando exposto a altas temperaturas, alterando consequentemente suas propriedades físicas [13]. A partir dos degraus de perda de massa em função da temperatura ou do tempo, podem ser obtidas diretamente as determinações quantitativas por termogravimetria evidenciadas nas curvas. Os equipamentos de termogravimetria variam de tipo, qualidade, sensibilidade e precisão. Portanto, de uma forma geral, é basicamente constituído por um forno onde fica o cadinho, no qual se coloca a amostra (que é aquecida ou esfriada), e que através de um suporte, ou sistema de suspensão, é acoplado a uma balança de precisão. O equipamento utilizado pode ser observado na figura 13.



Figura 14 – Equipamento utilizado para termogravimetria.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando as técnicas descritas acima, foi possível a preparação de filmes da matriz polimérica dopada com DR1 com boa qualidade óptica e aderência.

A partir das bandas de absorção, foi possível caracterizar os efeitos fotocromáticos ocasionados pela presença de luz e os efeitos termocromáticos ocasionados pela variação da temperatura. A figura 14 mostra o espectro de absorção das amostras dopadas com DR1 em diferentes espessuras. Nota-se que o aumento da espessura gera bandas de absorção mais intensas.

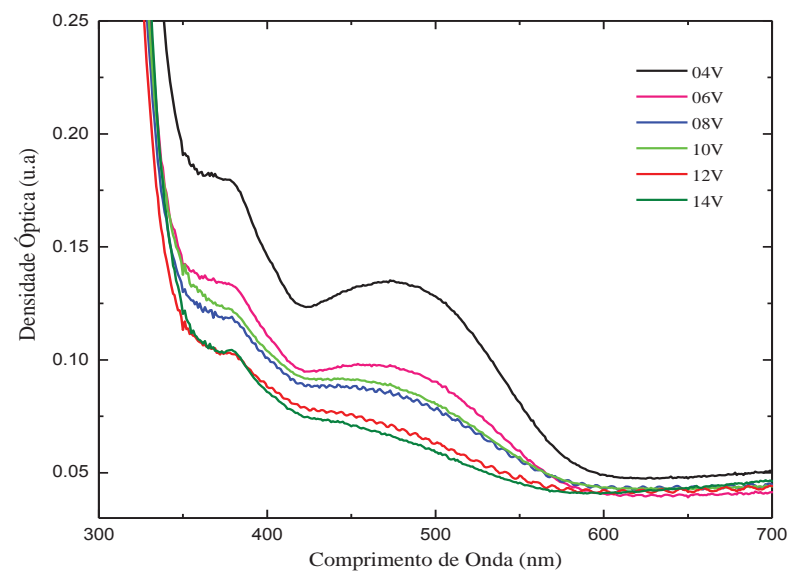


Figura 15 - Espectro de absorção das amostras dopadas com DR1 em diferentes espessuras.

#### 4.1. Identificação do efeito fotocromico

Para a caracterização do efeito fotocromico foi utilizada a amostra de 1100 rpm e a linha de base do espectrofotômetro na ausência do feixe de bombeio.

Analisando a variação da banda de absorção da amostra iluminada com um laser de 450nm foi identificado o efeito fotocromico. A figura 15 mostra o espectro de absorção em diferentes tempos de exposição ao feixe de bombeio, pode-se notar que o aumento do tempo de exposição ao feixe diminui a banda de absorção, que está relacionado ao número de isômeros trans e cis responsável pelo efeito de fotoisomerização.

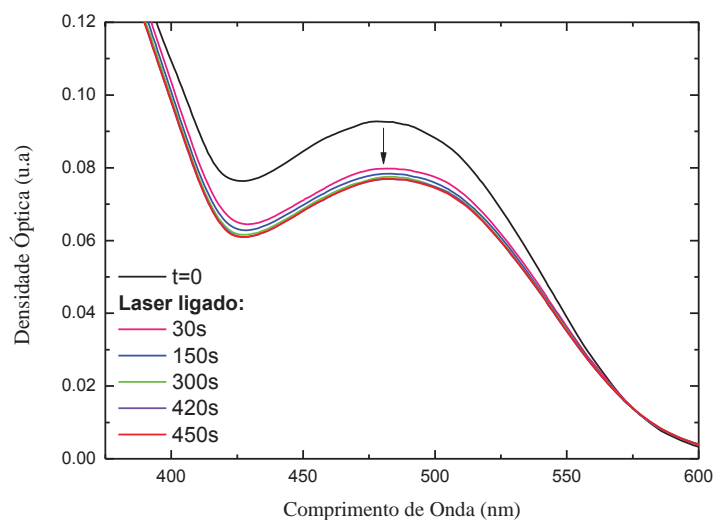


Figura 16 – Efeito fotocromico (decréscimo na banda de absorção, trans para cis) quando iluminada com um laser (450 nm).

Através da figura 16 podemos observar o espectro de absorção e sua variação em diferentes tempos de exposição à luz.



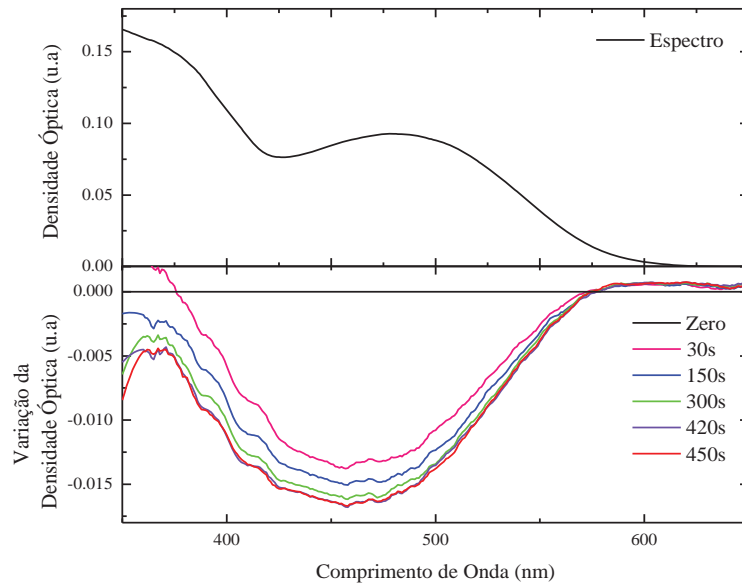


Figura 17– Espectro de absorção e variação da densidade óptica devido ao tempo de exposição ao laser (efeito fotocromico da amostra de 04V).

Observamos que a amostra dopada com DR1 apresenta reversibilidade do efeito fotocromico como mostra a figura 17. O isômero Cis retorna ao estado inicial Trans, indicando uma estabilidade térmica.

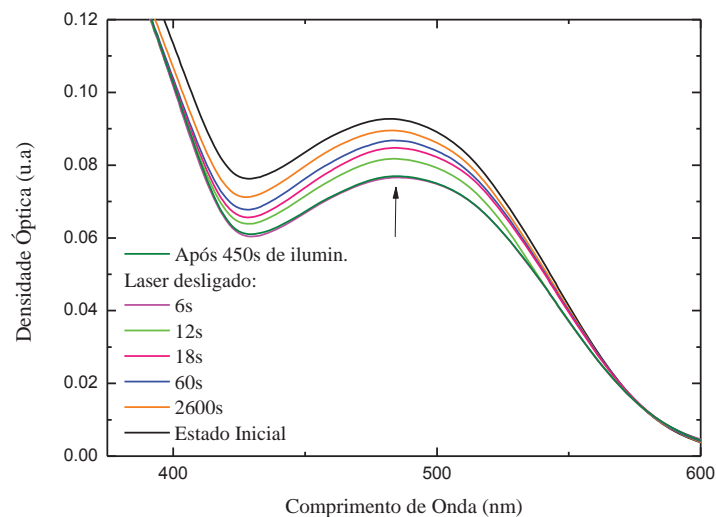


Figura 18 – Retorno da fotoisomerização (cis para trans), efeito no escuro.

Através da figura 18 podemos observar o espectro de absorção e sua variação em diferentes tempos na ausência de luz.

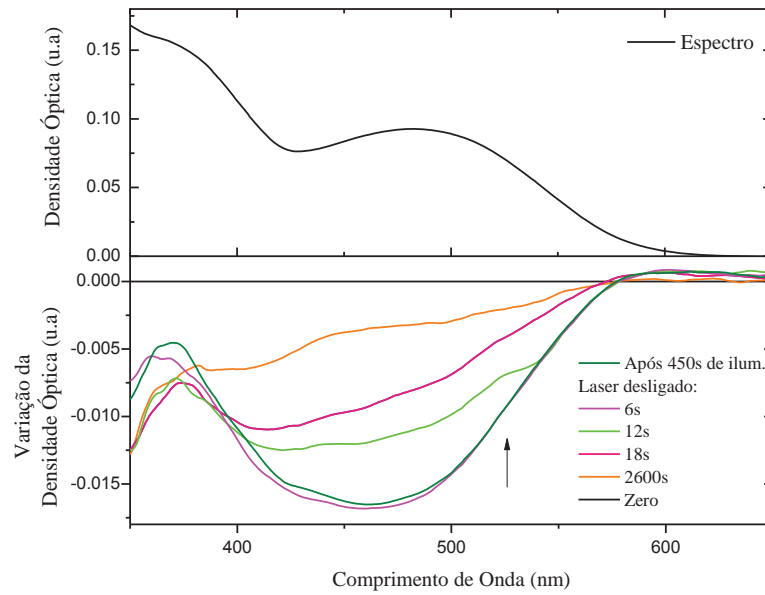


Figura 19 – Espectro de absorção e retorno da fotoisomerização da amostra de 04V.

Após o bombeio óptico, o equilíbrio do sistema exposto à luz é alterado, podendo alterar as bandas de absorção (aumentando ou diminuindo).

A variação da densidade óptica negativa representa uma proporção da quantidade de isômeros que passaram do estado Trans para o estado Cis devido a fotoisomerização. O mesmo ocorre no efeito reverso para a configuração Cis. Para melhor visualização do efeito fotocromômico foi analisada a variação da densidade óptica em função do tempo como mostra as figuras 19.a e 19.b.

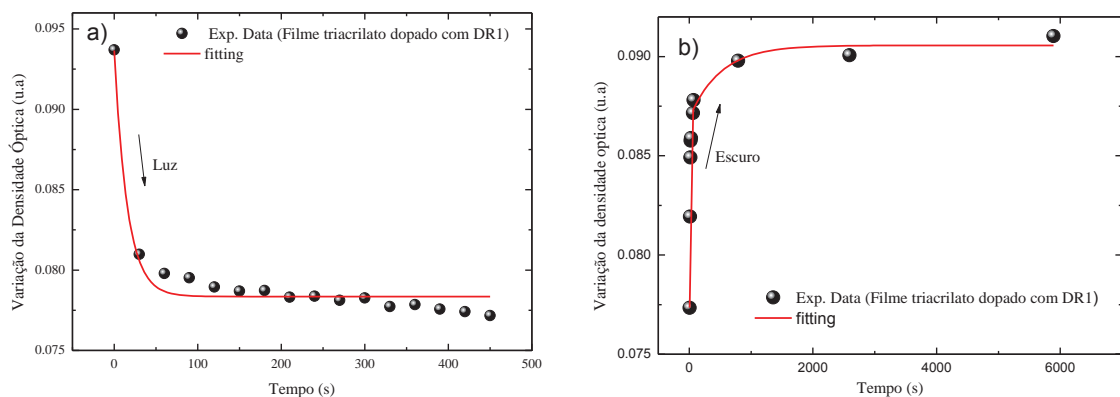


Figura 20 – Variação da densidade óptica no centro da banda principal como função do tempo. a) Efeito fotocromômico pela iluminação a laser (450nm). b) Retorno da fotoisomerização no escuro.

## 4.2. Identificação do efeito termocrômico

Para a caracterização do efeito termocrômico foi adotado o mesmo procedimento utilizado para caracterizar o efeito fotocrômico. Foi adotado como linha de base o espectro de absorção da amostra à temperatura 40°C e na ausência de luz. Foram realizadas medidas nas temperaturas de: 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 100°C, 120°C, 140°C, 160°C.

O aumento da temperatura ocasiona uma alteração no espectro de absorção da amostra. A figura 20 mostra a diminuição da banda de absorção e um deslocamento de aproximadamente 17 nm para regiões de maiores energias.

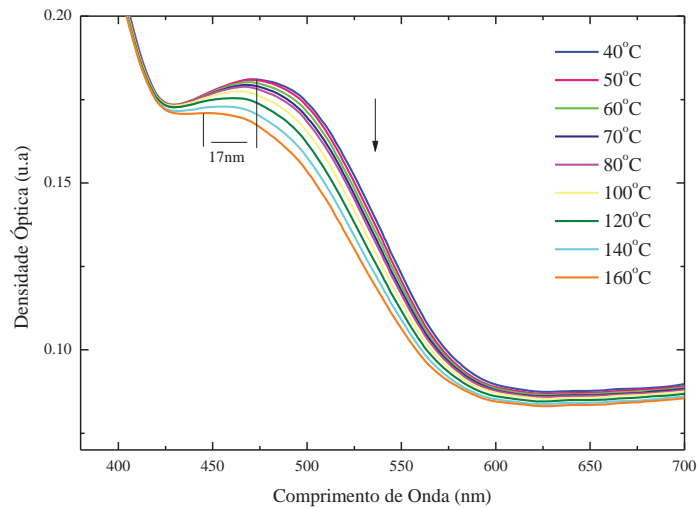


Figura 21 – Efeito termocrômico (decréscimo na banda de absorção) devido à variação da temperatura.

A figura 21 mostra a variação da densidade óptica em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas.

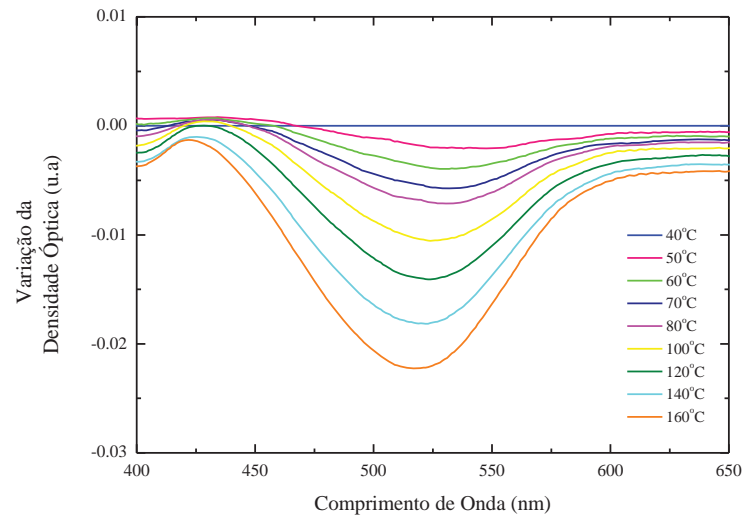


Figura 22 – Variação da densidade óptica devido à variação da temperatura (efeito termocrômico da amostra).

Para melhor visualização do efeito termocrômico foi analisada a variação da densidade óptica em função da temperatura, como mostra a figura 22.

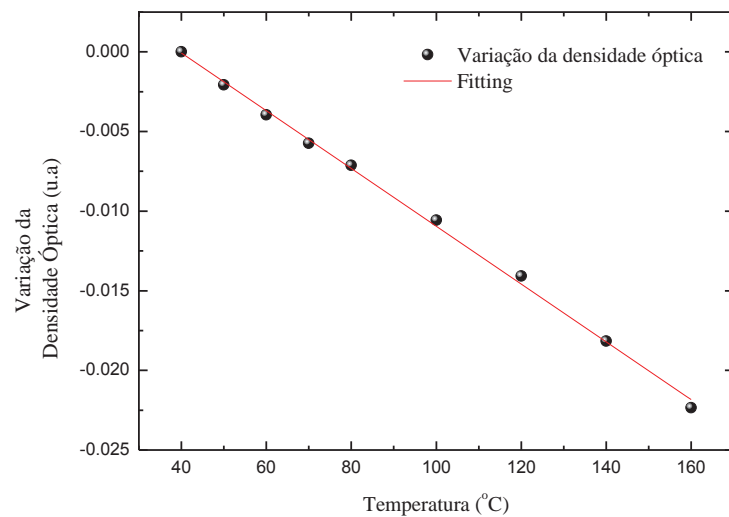


Figura 23 – Variação da densidade óptica em função da temperatura.

Observamos que a amostra dopada com DR1 não apresenta total reversibilidade do efeito termocrômico como mostra a figura 23, pois com o aumento da temperatura pode

ocorrer uma possível degradação do azocorante. A figura 23 mostra também um deslocamento de aproximadamente 17 nm para regiões de maiores energias.

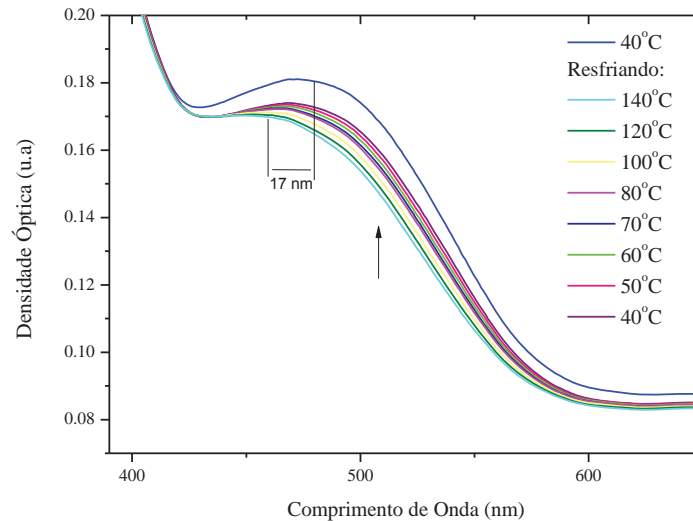


Figura 24 – Espectro de absorção da amostra em diferentes temperaturas.

A figura 24 mostra a variação da densidade óptica em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas apresentando a irreversibilidade do efeito termocrômico.

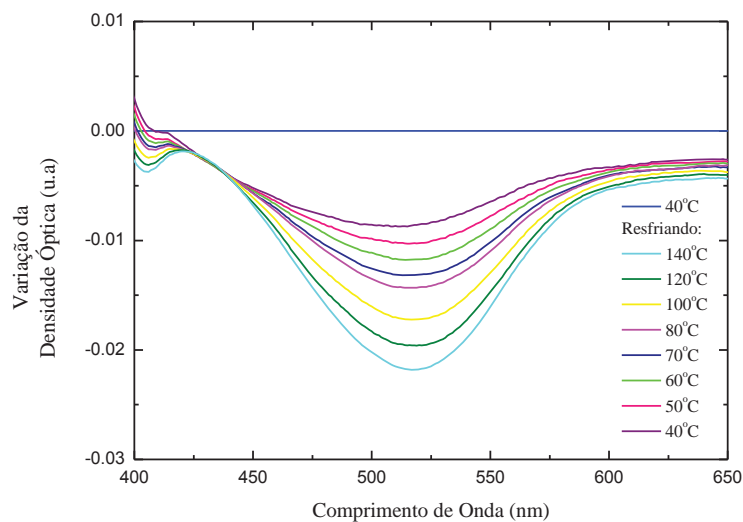


Figura 25 – Variação da densidade óptica devido à variação da temperatura.

Para melhor visualização da irreversibilidade do efeito termocrômico, foi analisada a variação da densidade óptica em função da temperatura, como mostra a figura 25.

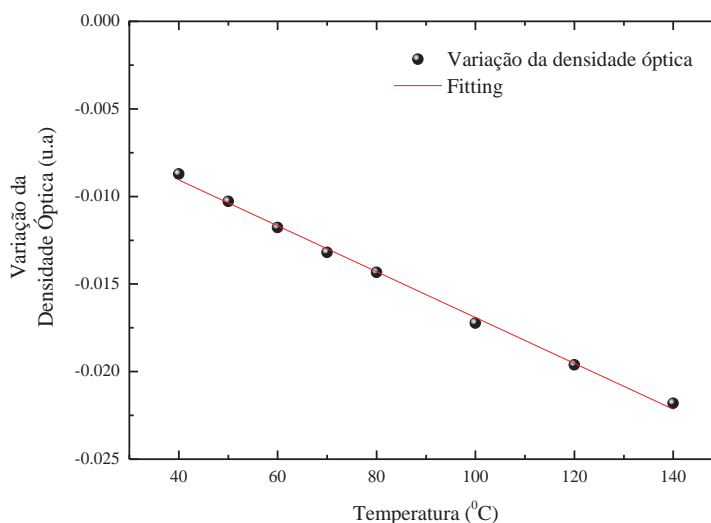


Figura 26 – Variação da densidade óptica em função da temperatura.

Com o aumento da temperatura, uma mudança de energia pode ser visualizada no pico da banda de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), que se desloca para comprimentos de ondas menores, podemos explicar esse comportamento fazendo uma analogia com um elétron dentro de um poço potencial de paredes variáveis. Se a largura do poço for alterada e representar o comprimento de conjugação, também serão alteradas as auto energias do sistema [5]. Se o calor dado à molécula conseguir alterar sua estrutura molecular através de torções e diminuir o comprimento de conjugação, será análogo a diminuir a largura do poço. Então, pode-se concluir que o comprimento de conjugação diminui com o aumento da temperatura, deslocando as energias do verde para o azul [5].

### 4.3. Análise térmica

Seguindo o mesmo procedimento de preparação da matriz polimérica para a fabricação dos filmes, foram preparadas 3 matrizes com diferentes proporções (tabela 1) dos monômeros acrílicos dopadas com DR1.

**Tabela 1** – Matrizes poliméricas com diferentes proporções dos monômeros acrílicos.

Matriz 01	Matriz 02	Matriz 03
100% SR-368	50% SR-368 – 50% SR-499	100% SR-499

As matrizes foram solidificadas para caracterização das propriedades térmicas da matriz utilizando a técnica de termogravimetria. A figura 26 mostra as curvas de TG para as diferentes proporções.

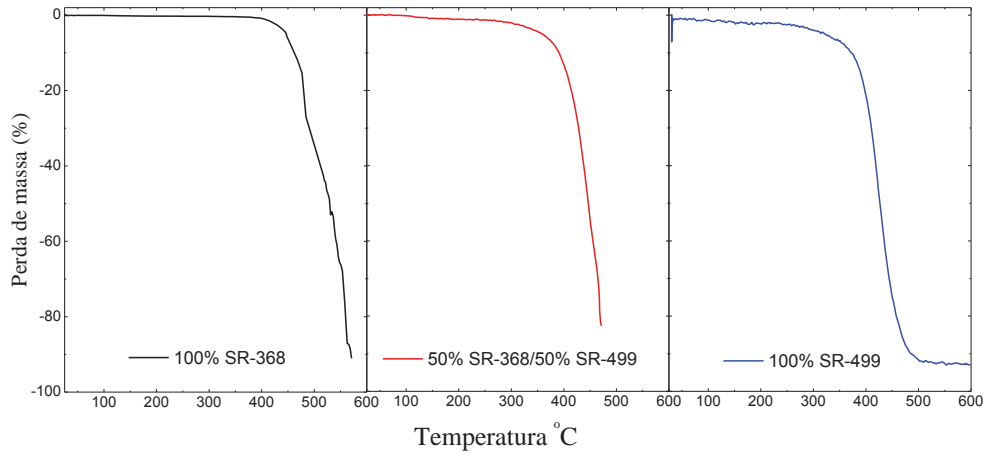


Figura 27 – Perdas de massa medidas por termogravimetria das matrizes 01, 02 e 03.

A figura 27 mostra as curvas de TG que relacionam a perda de massa com o aumento temperatura, nota-se que a adição do monômero SR-499 faz com que a matriz comece a perder massa em temperaturas menores.

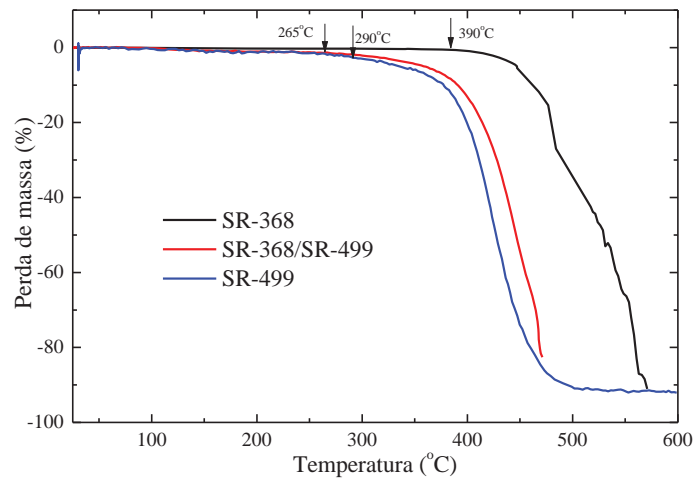


Figura 28 – Perdas de massa medidas por termogravimetria.

## 5. CONCLUSÕES

Utilizando as técnicas citadas no texto foi possível preparar filmes das matrizes poliméricas triacrílicas dopadas com DR1, com boa qualidade óptica e aderência.

A técnica espectroscópica utilizada no trabalho permitiu identificar as bandas de absorção do azocorante, e observar os efeitos fotocromicos ocasionados pela fotoisomerização. E os efeitos termocromicos possivelmente ocasionados devido à torção nas ligações dos azocorantes.

Os melhores resultados obtidos foram os da amostra de 4V. A amostra apresentou um efeito fotocromico reversível quando interrompido o processo de iluminação. O efeito fotocromico observado deve-se à alteração da configuração dos isômeros *trans* e *cis* provocada pela presença de luz.

A partir dos dados de termogravimetria fica evidente que a resina SR368 apresenta estabilidade térmica até 390°C, enquanto que a resina SR499 apresenta estabilidade térmica até 265°C.



## 6. REFERÊNCIAS

- [1] D. S. dos Santos Jr.. “*Filmes de Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico*”. Dissertação de mestrado, IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos-2000
- [2] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. “*Recent developments in aromatic azo polymers research*” Chemistry of Materials, v.5, p. 403-411, 1993.
- [3] T. F. C. C. Borges. “*Preparação de azopolímeros líquido-cristalinos para a fabricação de filmes nanoestruturados*”. Dissertação de mestrado, IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos-2008
- [4] L. F. Ceridório. “*Síntese de azopolímero e preparação de misturas para aplicações em optoeletrônicos*”. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, EESC- USP, São Carlos – 2011.
- [5] L. De Boni. “*Não Linearidades ópticas em Azocompostos*”, Tese de Doutorado em Física, Universidade de São Paulo, USP - 2004.
- [6] T. Baldacchini, et. al. “*Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization*”, v. 95, p.6072-6076, 2004.
- [7] A. J. G. Otuka. “*Fabricação de Microestruturas com múltiplas dopagens via fotopolimerização por absorção de dois fótons*”, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, USP, São Carlos – 2012.
- [8] V. T. R. P. Gomes. “*Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons*”. Dissertação de mestrado em Física, IFSC- USP, São Carlos – 2009.
- [9] S. A. Planas. “*Estudo de Filmes Poliméricos para Aplicações em Dispositivos Fotônicos*” Tese de Doutorado em Física. Unicamp – 1995.
- [10] P.W. Atkins. “*Physical Chemistry*”, 5rd ed., New York, Oxford – 1994.
- [11] T. B. Mello. “*Preparação e caracterização de filmes fotossensíveis de TEOS/PMMA obtidos a partir do processo Sol-gel*”. Dissertação de mestrado em Física. Unesp, Rio Claro – 2011.
- [12] F. E. Moraes. “*Estudo termoanalítico de medicamentos de referência, genérico e similar*”. Dissertação de mestrado em Química. 2011.
- [13] V. A. SALIM. “*Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO<sub>2</sub> em substrato sólido*”, UFF – 2005.