

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Preparação e Caracterização Óptica de Filmes Híbridos Dopados com o  
Azocorante Disperse Red 1

Beatriz Marques Alves de Oliveira

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro - SP

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

Beatriz Marques Alves de Oliveira

Preparação e Caracterização Óptica de Filmes Híbridos  
Dopados com o 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.

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro - SP

2015

535.2 Oliveira, Beatriz Marques Alves de  
O48p      Preparação e caracterização óptica de filmes híbridos  
         dopados com o azocorante Disperse Red 1 / Beatriz Marques  
         Alves de Oliveira. - Rio Claro, 2015  
         33 f. : il., figs., gráfs.

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

Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física ótica. 2. Sol-gel. 3. Azocorante. 4. Agregados-H.  
I. Título.

Beatriz Marques Alves de Oliveira

Preparação e Caracterização Óptica de Filmes Híbridos  
Dopados com o 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.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti (orientador)

Prof. Dr. Edson José Vasques

Prof. Dr. Agnaldo Freschi

Rio Claro, 27 de fevereiro de 2015.

  
Beatriz Marques Alves de Oliveira

  
Dario Antonio Donatti

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente devo agradecer a Deus, por ter iluminado meu caminho durante todos estes anos, por ter me dado a força necessária para lutar pelos meus ideais e pela oportunidade de viver, crescer e evoluir.

Aos meus pais, por serem meu alicerce, por terem me dado tanto carinho, amor e dedicação. Por fazerem dos meus sonhos os seus sonhos.

A Raquel por ter me ajudado desde o início, pela amizade e companheirismo, dentro e fora do Laboratório.

Aos meus preciosos amigos, Julia e Matheus, que me fizeram nestes quatro anos de estrada mais feliz e alegre, que tanto me ajudaram nos estudos.

A minha primeira família em Rio Claro, a República Mandachuva. Agradeço a todas as meninas por me acolherem tão bem e ensinar tanta coisa em apenas um ano.

Aos tantos outros amigos que fiz nesse caminho: Torrinha, Bruna, Wander, Guilherme, Monge e Cesar.

Ao meu professor e orientador Dario, pelo suporte e incentivo, por me transmitir tanta experiência. Ao pessoal do Laboratório de Novos Materiais – Unesp – Rio Claro que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

O processo Sol-gel tem facilitado o processamento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com diversas aplicações científicas e tecnológicas. Os híbridos combinam as vantagens do processo Sol-gel com características específicas dos polímeros orgânicos, permitindo o processamento de filmes finos sem fraturas ou fissuras. A incorporação de azocorantes em matrizes poliméricas tem sido muito utilizada na investigação de propriedades ópticas. O azocorante Disperse Red (DR1) apresenta alterações ópticas quando exposto a luz visível ou ultravioleta. As alterações ocorrem devido as transições dos seus isômeros trans e cis, ocasionados pela fotoisomerização, graças as transições eletrônicas do grupo azo (-N=N-), apresentando efeitos fotocromicos e/ou fotorrefrativos. O sistema híbrido utilizado neste trabalho tem como precursores o 3-Glicidoxipropil-Trimethoxi-silano (GPTS), o Tetraetilortosilicato (TEOS) e como dopante o DR1. As caracterizações foram realizadas utilizando a espectroscopia de absorção UV-Vis que permitiu a identificação das bandas de absorção e suas variações quando as amostras foram tratadas termicamente e/ou iluminada por luz ultravioleta.

**Palavras-Chave:** Sol-gel. Azocorante. DR1. Agregados-H.

## ABSTRACT

The Sol-gel process has facilitated the processing of Organic-Inorganic Hybrid Materials with several scientific applications and technologies. The hybrid combine the advantages of the Sol-gel process with specific characteristics of organic polymers, allowing processing of thin films without fractures or fissures. The incorporation of azo dyes in polymer matrices has been widely used in the investigation of optical properties. The azo dye Disperse Red (DR1) presents optical alterations when exposed to visible or ultraviolet light. The alterations occur due to transitions of their isomers, trans and cis, caused by photoisomerization, due to electronic transitions of azo group (-N=N-), presenting photochromic and/or photorefractive effects. The hybrid system used in this work is the precursor 3-Glycidoxypropyl-Trimethoxy-silane (GPTS), the Tetraethylorthosilicate (TEOS) and DR1 as a dopant. The characterizations were performed using absorption spectroscopy UV-Vis which allowed the identification of the absorption bands and its variations when the samples were treated thermally and/or illuminated by ultraviolet light.

**Keywords:** Sol-gel. Azo dye. DR1. H-Aggregates.

## **ABREVIATURAS**

**Lista de abreviaturas para compostos químicos que serão citados neste trabalho:**

- TEOS – Tetraetilortosilicato;
- GPTS – 3-Glicidoxipropil-Trimethoxi-silano;
- DR1 – Disperse Red 1;
- $\text{HNO}_3$  – Ácido Nítrico.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Transição entre os isômeros trans e cis da molécula de azobenzeno .....	13
Figura 2: Esquema simplificado do funcionamento da técnica Dip-Coating.....	15
Figura 3: Representa a estrutura molecular do TEOS .....	16
Figura 4: Representa a estrutura molecular do GPTS .....	16
Figura 5: Representa a estrutura molecular do DR1 .....	17
Figura 6: Diagrama esquemático de preparação das amostras .....	19
Figura 7: Glove Box utilizada na preparação dos filmes finos .....	20
Figura 8: Detalhe de dentro da Glove Box com o Dip-Coater .....	21
Figura 9: Fotografia da amostra dopada com o azocorante DR1.....	21
Figura 10: Equipamento construído para a realização de tratamento com Luz UV.	22
Figura 11: Detalhe da posição da amostra (paralela as lâmpadas UV) .....	23
Figura 12: Diagrama esquemático de um feixe de luz através de uma amostra .....	24
Figura 13: Espectrofotômetro “Varian Cary-50” utilizado nas medidas de absorção UV-Vis .....	25
Figura 14: Primeira medida dos espectros de absorção da amostra quando tratada termicamente a 130 °C.....	27
Figura 15: Espectros de absorção da amostra antes do tratamento com Luz UV...	29
Figura 16: Medida dos espectros de absorção da amostra quando iluminada com Luz UV .....	29
Figura 17: Determinação da constante de tempo do fotocromismo da amostra quando tratada com Luz UV.....	31

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. O Processo Sol-Gel.....	9
1.2. Materiais Híbridos Orgânico – Inorgânicos .....	10
1.3. Silicatos Organicamente Modificados .....	11
1.4. Azocorantes .....	13
2. OBJETIVOS.....	14
3. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	15
3.1. Processo Dip-Coating .....	15
3.2. Materiais.....	16
3.3. Metodologia.....	17
3.4. Tratamento com Luz UV .....	22
3.5. Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	23
4. RESULTADOS .....	26
4.1. Comportamento das bandas de absorção após tratamento.....	26
4.2. Comportamento das bandas de absorção após tratamento com Luz UV .....	28
5. CONCLUSÕES.....	32
6. REFERÊNCIAS .....	33

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. O Processo Sol-Gel

O processo Sol-Gel [1, 2, 3, 4, 5] é uma técnica muito utilizada na obtenção de materiais vítreos e cerâmicos através da preparação de um Sol (suspensão coloidal de partículas num líquido), a partir das reações de hidrólise e policondensação dos alcoóxidos metálicos, seguida pela geleificação e remoção da fase líquida. Após a reação de hidrólise, a viscosidade do Sol aumenta até que se torne rígido. Assim, dizemos que o Sol geleificou e o material recebe então o nome de Gel.

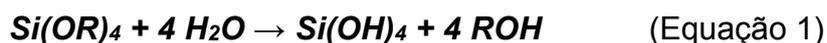
Um colóide pode ser descrito como uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (~1-1000 nm) que a força gravitacional pode ser desprezada e as interações dominantes se dão a partir de forças de curto alcance, como a força de Van der Waals e forças elétricas presentes nas superfícies das partículas. No processo Sol-Gel os precursores (compostos de partida) para a preparação do colóide consistem em um elemento de metal ou metalóide/semimetal rodeado por vários ligantes (apêndices não incluindo um outro átomo de metal ou metalóide/semimetal).

Desde seu desenvolvimento a tecnologia Sol-Gel tem melhorado o desenvolvimento dos compostos precursores. Eles devem apresentar estabilidade considerável em soluções para garantir a reprodutibilidade da preparação de materiais e ser fácil de purificar, para assim fornecer qualidade química suficiente nos produtos finais.

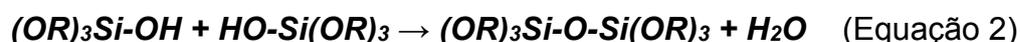
Os alcoóxidos metálicos são os precursores mais utilizados no processo Sol-Gel. A cinética das reações do processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis de sofisticação. Num nível mais rudimentar, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como estes grupos estão ligados ao átomo do metal. Desse modo, utilizaremos apenas três reações para descrever o processo. A primeira reação é chamada de Hidrólise (Equação 1), onde o radical hidroxila da água liga-se com o metal e ocorre a formação de um álcool. Em seguida, tem-se duas reações de Policondensação. A primeira, com formação de

água (Equação 2), se processa a partir do surgimento de moléculas parcialmente hidrolisadas. E a segunda, com formação de álcool (Equação 3), ocorre quando um silanol (parcial ou totalmente hidrolisado) reage com o alcóxido não hidrolisado.

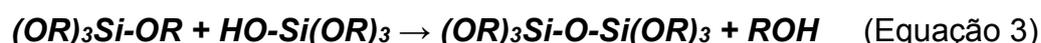
Reação de Hidrólise:



Reação de Policondensação com formação de água:



Reação de Policondensação com formação de álcool:



A preparação de materiais usando o processo sol-gel exige que as reações de hidrólise e condensação se processem de forma controlada, portanto os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devem ser rigidamente obedecidos.

## 1.2. Materiais Híbridos Orgânico – Inorgânicos

O processo Sol-Gel permite que materiais orgânicos possam ser incorporados a matrizes inorgânicas em temperaturas próximas da temperatura ambiente e são conhecidos como Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (OIHM) [6, 7, 8]. Tais híbridos são de grande interesse científico. Em geral os híbridos melhoram as propriedades físicas e químicas das amostras, pois aliam as propriedades de dureza, transparência e estabilidade química dos materiais inorgânicos com a densidade, porosidade e estabilidade térmica dos compostos e polímeros orgânicos. Como exemplo, podemos citar as modificações do comportamento

mecânico, a maior facilidade no processamento de filmes finos sem fraturas ou trincas e o aparecimento de propriedades ópticas não lineares.

Esses materiais podem ser divididos em duas classes:

- **Classe 1: Modificadores de Rede**

Em geral são moléculas ou polímeros orgânicos simplesmente embutidos na matriz inorgânica. Não existe nenhuma ligação covalente entre ambas as fases, há somente interações fracas, como forças de Van der Waals, eletrostáticas ou pontes de hidrogênio. Devido às pontes de hidrogênio entre as partes orgânicas e inorgânicas existe transparência e nenhuma separação de fase é observada. Como um exemplo desta classe são os corantes orgânicos ou biomoléculas incorporadas no gel inorgânico e poroso;

- **Classe 2: Formadores de Rede**

As partes orgânicas e inorgânicas estabelecem ligações covalentes. A esta classe corresponde os materiais híbridos que incorporam os alcoóxidos funcionalizados. Este método é amplamente utilizado para obter materiais amorfos onde a mistura é feita em nível molecular (fase líquida). A combinação de vários precursores na síntese de polímeros de materiais híbridos nanoestruturais é uma porta aberta no percurso químico e pode ser utilizado na formação de nanopartículas, filmes, fibras ou produtos sólidos com diversas aplicações tecnológicas.

### **1.3. Silicatos Organicamente Modificados**

Os Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs) [7, 8] pertencem à classe dos Materiais Híbridos Organicamente Modificados que utilizam como precursores alcoóxidos de silício. São excelentes matrizes para estudar propriedades ópticas, pois apresentam elevada transparência, boa resistência mecânica e são fáceis de serem preparados em forma de filmes, podendo ser

dopados com materiais orgânicos, inorgânicos e até nanopartículas. São materiais amorfos preparados a nível molecular (mistura na fase líquida) e podem ser divididos em três grupos:

- **Tipo A: Armadilha Orgânica**

Em geral são polímeros orgânicos embutidos nos poros da matriz de sílica. Não existe nenhuma ligação entre a parte orgânica e a inorgânica;

- **Tipo B: Impregnação Orgânica**

É muito utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica (distribuição e tamanho). A ligação entre a parte orgânica e inorgânica é feita através de pontes de hidrogênio, que evita a separação de fase e dá transparência ao compósito;

- **Tipo C: Orgânico – Inorgânico Quimicamente Ligado**

Neste caso há ligação covalente entre o orgânico e o inorgânico. A natureza mais forte da ligação covalente melhora as propriedades desses híbridos. Um dos melhores sistemas para a obtenção de ORMOSIL é a reação combinada de polímeros com terminações silanol ou alcoóxidos de silício, TEOS (Tetraetilortosilicato) ou TMOS (Tetrametilortosilicato).

Os ORMOSILs podem ser preparados através da utilização de ultrassom e são conhecidos como “sono-ormosil”. São materiais mais densos e apresentam maior resistência mecânica e dependendo das composições utilizadas, podem apresentar propriedades plásticas e elásticas. Independentemente do método de preparação é possível incorporar a eles moléculas orgânicas com baixa estabilidade térmica, como os azocorantes.

## 1.4. Azocorantes

Os compostos azoaromáticos, também conhecidos como azocorantes ou azobenzenos, tem sido muito utilizado na investigação de propriedades ópticas. Em geral, apresentam mudanças no espectro de absorção (fotocromismo) e/ou mudanças no índice de refração (fotorrefratividade) [9, 10, 11], quando expostos a temperatura, luz visível ou ultravioleta e a variações de pH. As alterações ocorrem devido a existência de dois isômeros: cis (Z) e trans (E), que podem ser comutados via excitação das transições eletrônicas do grupo azo (-N=N-) (fotoisomerização), por agitação térmica e tunelamento. O processo de fotoisomerização é reversível e pode ocorrer tanto da forma trans→cis, como da forma cis→trans. Já a isomerização termicamente ativada só acontece na forma cis→trans. Sendo o isômero trans termicamente mais estável e sua população predominante em relação à cis. Quando uma molécula azoaromática sofre uma fotoisomerização, ocorre também uma mudança na direção e no módulo do momento de dipolo, alterando o espectro de absorção e o índice de refração da amostra, gerando fenômenos de birrefringência e/ou fotocromismo.

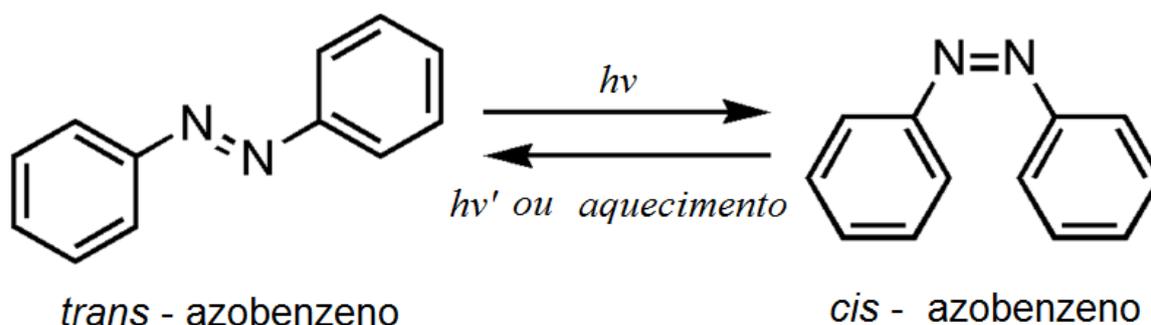


Figura 1: Transição entre os isômeros *trans* e *cis* da molécula de azobenzeno

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar opticamente filmes híbridos de sílica dopados com o azocorante Disperse Red 1. Os filmes foram preparados utilizando o processo Sol-Gel, tendo como precursores as matrizes GPTS e TEOS. A reação de hidrólise foi promovida em meio ácido sob condições de refluxo.

As caracterizações se resumem em identificar e quantificar as bandas de absorção presentes na matriz híbrida das amostras quando iluminadas com Luz UV e/ou tratadas termicamente utilizando a técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis, pelo espectrofotômetro "*Varian Cary-50*". Tal procedimento teve como objetivo estudar a presença e a evolução das bandas de absorção após o tratamento específico.

### 3. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

#### 3.1. Processo Dip-Coating

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes, como Imersão e Emersão (*Dip-Coating* [2]), Rotação (*Spin-Coating* [2]), Spray e Evaporação. Neste trabalho foi utilizada a técnica *Dip-Coating*, com velocidade de mergulho e emersão controlada. Este método consiste em obter filmes finos através da deposição de uma solução em um substrato. O esquema representativo do aparelho é representado na figura a seguir:

Referência: <http://www.nadetech.com/index.php/en/technologies>

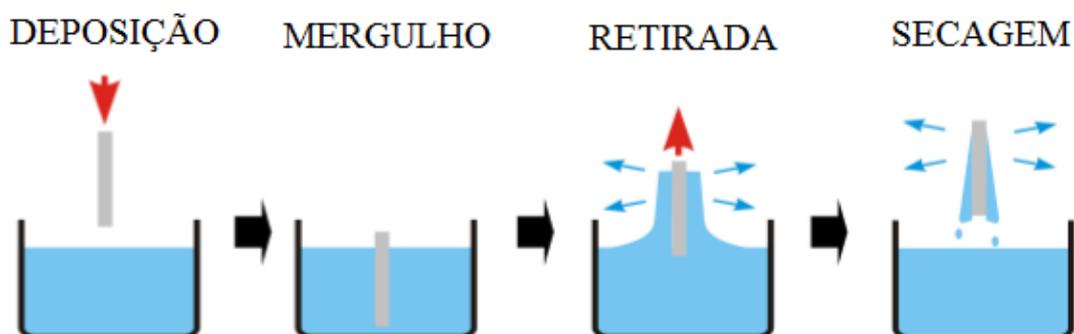


Figura 2: Esquema simplificado do funcionamento da técnica *Dip-Coating*

Vários parâmetros podem influenciar na espessura dos filmes, tais como a velocidade de emersão do substrato, inclinação do suporte da amostra, concentração da solução e viscosidade do meio.

O processo *Dip-Coating* não está limitado a deposição de uma única camada. Uma vez que o filme seco não seja solúvel na solução que o gerou, o processo pode ser repetido para aumentar sua espessura. Assim, podem ser obtidos efeitos específicos, pois combinações adequadas de filmes multicamadas podem apresentar diferentes características e propriedades.



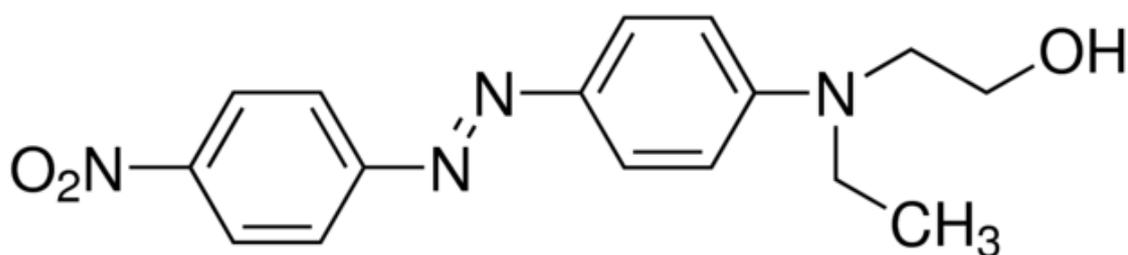


Figura 5: Representa a estrutura molecular do DR1

### 3.3. Metodologia

As amostras foram preparadas através da hidrólise ácida e conjunta dos precursores GPTS e TEOS com razão molar 1:1 sob condições de refluxo a 80 °C. O sistema de refluxo pode ser descrito da seguinte forma: a solução a ser hidrolisada é mantida em um balão volumétrico conectado em um condensador de vapor (destilador), o qual permite que o vapor condensado retorne ao balão de reação. As quantidades utilizadas foram de 10.1 ml de TEOS e 10 ml de GPTS que permaneceram sob agitação mecânica por um período de 15 minutos. Em seguida foi acrescentado 10 ml de Etanol, 5 ml de água deionizada e 0.2 g do azocorante DR1. Essa solução permaneceu sob agitação mecânica por mais 15 minutos. Por fim, adicionamos 0.5 ml de HNO<sub>3</sub> 0.1 M gota a gota para promover a hidrólise. A solução assim preparada permaneceu em condição de refluxo a 80 °C durante mais 24 horas. Após este período a solução foi filtrada em uma Membrana 0.2 µm para a deposição sobre a lâmina.

As lâminas de vidro utilizadas para a deposição dos filmes foram limpas utilizando o seguinte procedimento:

- Lavagem com detergente e enxágue com água comum e, por fim, com água deionizada;
- Imersão em banho ultra sônico em solução de Hidróxido de Sódio 2M por um período de 15 minutos;
- Enxágue e banho em água deionizada a 100 °C por 10 minutos.

Esse procedimento permitiu uma perfeita aderência do filme à superfície da lâmina.

Em seguida os filmes foram depositados por “*Dip-Coating*”, com velocidades de imersão e emersão controladas, em temperatura ambiente e com atmosfera controlada. Para manter a atmosfera controlada todo o procedimento de deposição foi realizado dentro de uma caixa de acrílico (*Glove Box*) em atmosfera de Nitrogênio Analítico 5.0. Para a secagem e envelhecimento, as lâminas permaneceram na *Glove Box* por 24 horas e em seguida foram transferidas para uma estufa a temperatura de 80 °C, onde permaneceram por mais 24 horas.

Após a deposição, as lâminas devem ser mantidas em atmosfera limpa e seca, pois a poeira e a umidade do ar afetam sua qualidade. Após a secagem os filmes apresentam-se bastante resistentes e transparentes.

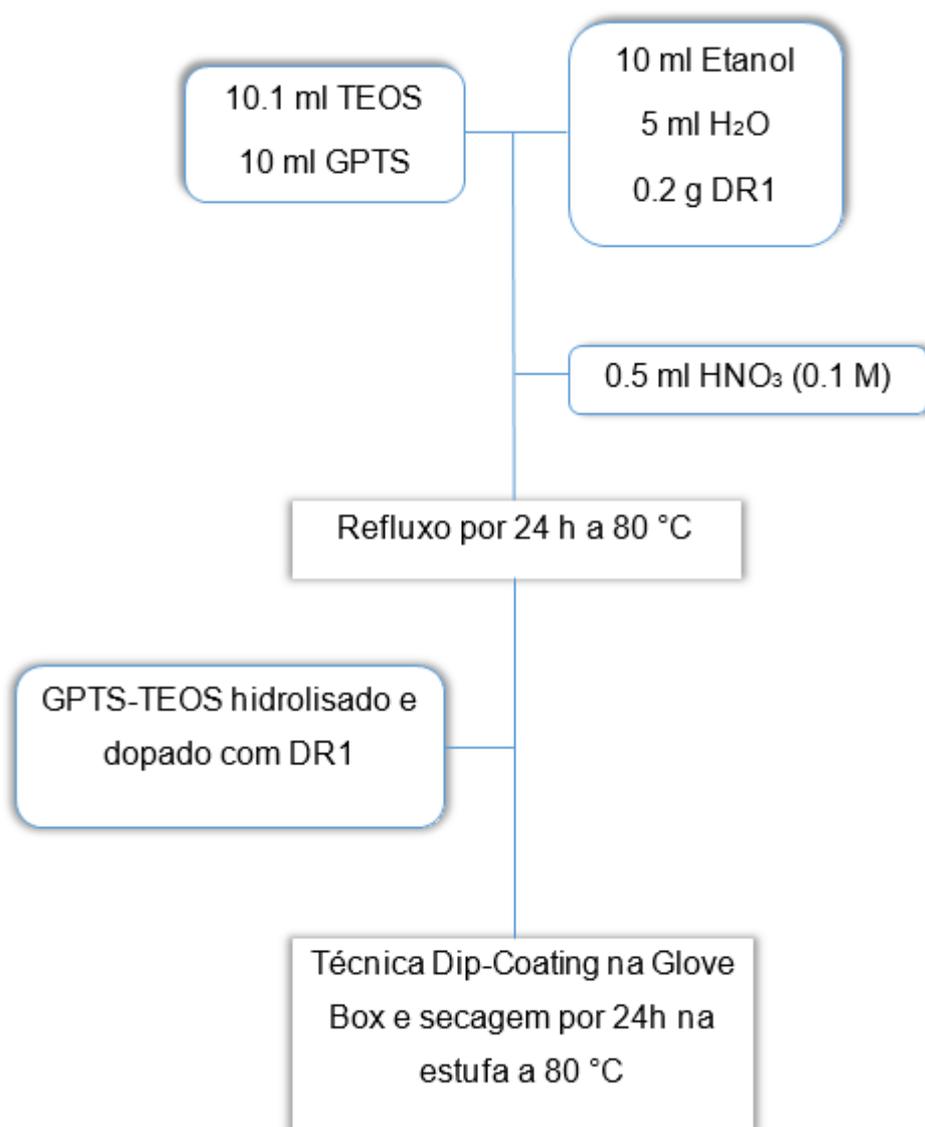


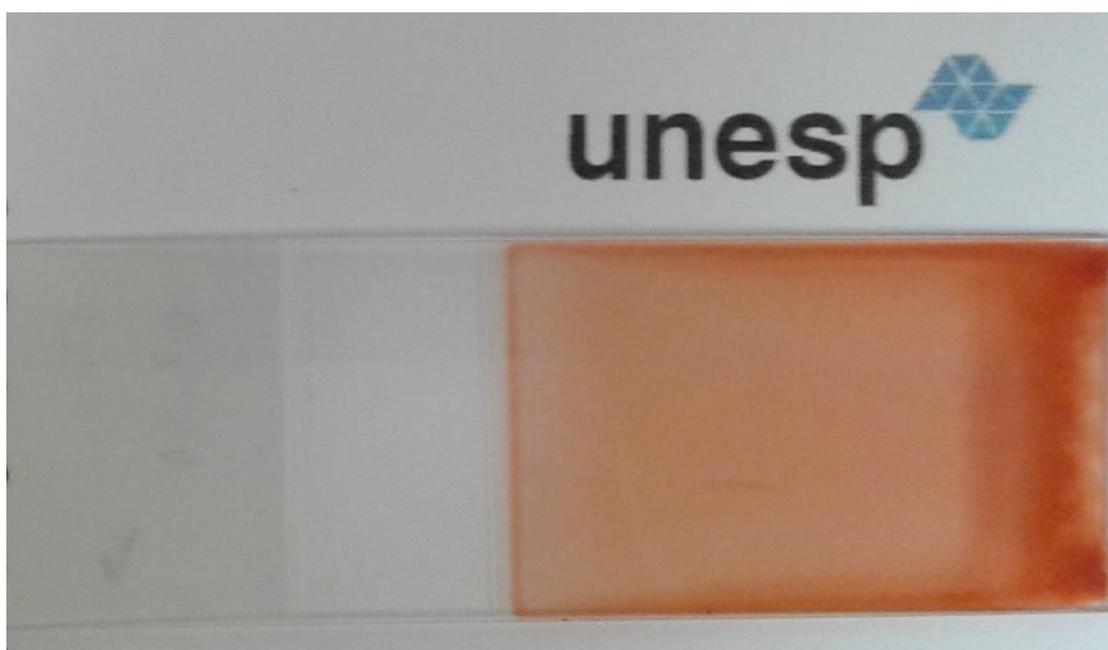
Figura 6: Diagrama esquemático de preparação das amostras



*Figura 7: Glove Box utilizada na preparação dos filmes finos*



*Figura 8: Detalhe de dentro da Glove Box com o Dip-Coater*



*Figura 9: Fotografia da amostra dopada com o azocorante DR1*

### 3.4. Tratamento com Luz UV

Para o tratamento com Luz UV construímos um equipamento especialmente dedicado para a proposta. O sistema consiste de um cilindro de alumínio responsável por manter a radiação limitada a aquela área. Foram utilizadas duas Lâmpadas de UV de Hg de 400 W cada. Para evitar um superaquecimento foi posicionado um cooler na base do cilindro e a parte superior foi mantida aberta permitindo uma melhor circulação do ar.

A lâmina foi posicionada de modo que ficasse paralela e a 4.5 cm de ambas as lâmpadas UV, para receber um tratamento uniforme.



*Figura 10: Equipamento construído para a realização de tratamento com Luz UV*



*Figura 11: Detalhe da posição da amostra (paralela as lâmpadas UV)*

### **3.5. Espectroscopia de Absorção UV-Vis**

A espectroscopia de absorção relaciona a intensidade de energia absorvida em relação a função da intensidade de energia da radiação incidente. Em 1852, August Beer [12] estudou a influência da concentração de corantes em soluções com a transmissão e absorção de luz. Beer concluiu que a transmissão de luz decai exponencialmente com o aumento da concentração nessas soluções, mantendo-se constante a espessura do meio. Essa lei ficou conhecida como Lei de Beer e pode ser definida por:

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

Referência: <http://cellbiologyolm.stevegallik.org/node/8>

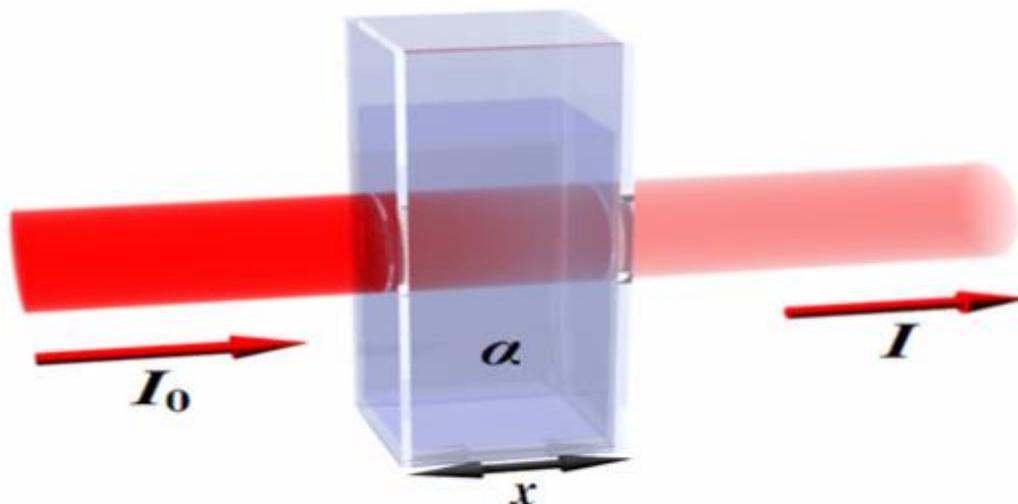


Figura 12: Diagrama esquemático de um feixe de luz através de uma amostra

Onde  $I$  e  $I_0$  são, respectivamente, intensidade do feixe transmitido e incidente,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $x$  é a espessura da amostra.

Os aparelhos comerciais de espectroscopia normalmente fazem o monitoramento da Densidade Óptica em função do comprimento de onda. A densidade óptica (D.O.) é dada por:

$$D.O. = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log(e^{\alpha x}) = \frac{\alpha x}{2,303} \quad (2)$$



*Figura 13: Espectrofotômetro "Varian Cary-50" utilizado nas medidas de absorção UV-Vis*

## 4. RESULTADOS

Os filmes de GPTS-TEOS obtidos apresentaram boa qualidade óptica, aderentes, livre de trincas ou fissuras. Os filmes depositados com apenas uma camada apresentaram espessuras variando de 5.7 a 6.2  $\mu\text{m}$ , dependendo da região analisada. A espessura foi determinada utilizando um Perfilômetro “DekTak 150” do Grupo de Fotônica (IFSC-USP).

As caracterizações das bandas de absorção foram realizadas utilizando espectroscopia de absorção UV-Vis. Inicialmente iremos discutir os resultados das amostras quando tratadas termicamente a 130 °C e o efeito de evolução da banda de absorção por longos períodos, seguindo da análise dos espectros de absorção após tratamento por Luz UV.

### 4.1. Comportamento das Bandas de Absorção após Tratamento Térmico

O espectro de absorção da amostra dopada com o azocorante DR1 realizado 7 dias após sua preparação mostrou duas bandas de absorção, uma centrada em 400 nm, com Densidade Óptica D.O.  $\sim 0.2$ , e outra em 500 nm, com D.O.  $\sim 0.5$ . Este espectro de absorção não apresentou fotocromismo. Quando tratada termicamente a 130 °C por um período de 60 minutos, o espectro da amostra mostrou um aumento da banda centrada em 500 nm (D.O.  $\sim 2.0$ ) e a destruição total da banda em 400 nm (figura 14). O espectro foi novamente medido após a amostra permanecer 140 horas a temperatura ambiente e na ausência de luz. Após este período, houve um decréscimo da banda centrada em 500 nm (D.O.  $\sim 1.2$ ) e o reaparecimento de uma pequena banda centrada em 400 nm.

A figura 14 apresenta as bandas de absorção e suas variações por longos períodos para a amostra submetida a tratamentos térmicos a 130 °C.

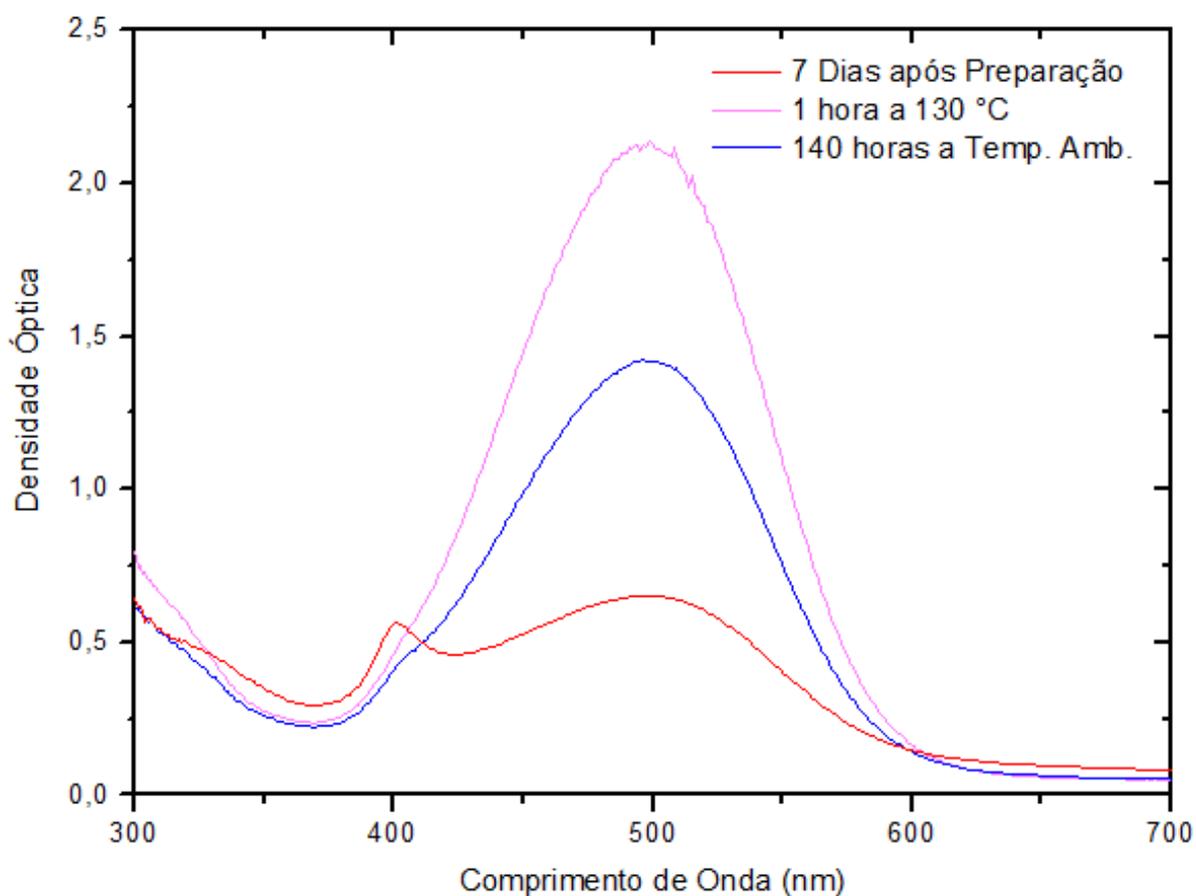


Figura 14: Primeira medida dos espectros de absorção da amostra quando tratada termicamente a 130 °C

A amostra foi submetida a novos tratamentos térmicos e em todos eles observamos que o processo de destruição da banda de absorção centrada em 400 nm e o aumento da banda centrada em 500 nm é repetitivo após a amostra permanecer a temperatura ambiente e na ausência de luz por longos períodos de tempo.

## 4.2. Comportamento das Bandas de Absorção após Tratamento com Luz UV

Antes de realizarmos o tratamento com Luz UV na amostra, a submetemos a um tratamento térmico a 130 °C durante 60 minutos.

Para identificar efeitos fotossensíveis provocados pela mudança dos isômeros cis para trans e vice versa, adotamos o espectro de absorção da amostra na ausência de luz e a temperatura ambiente logo após tratamento térmico como a nossa nova Linha de Base do espectrofotômetro (linha tracejada – figura 16). Esse procedimento permitiu identificar pequenas alterações no espectro de absorção causada pela presença da Luz UV.

A amostra foi iluminada com as lâmpadas de Hg durante 3 minutos. Além de analisar as mudanças no espectro de absorção após este tratamento, realizamos novas medidas no espectrofotômetro de tempos em tempos durante 30 minutos, mantendo a amostra a temperatura ambiente e na ausência de luz. A figura 16 apresenta a variação de Densidade Óptica dos espectros de absorção da amostra após o tratamento luminoso em função do comprimento de onda.

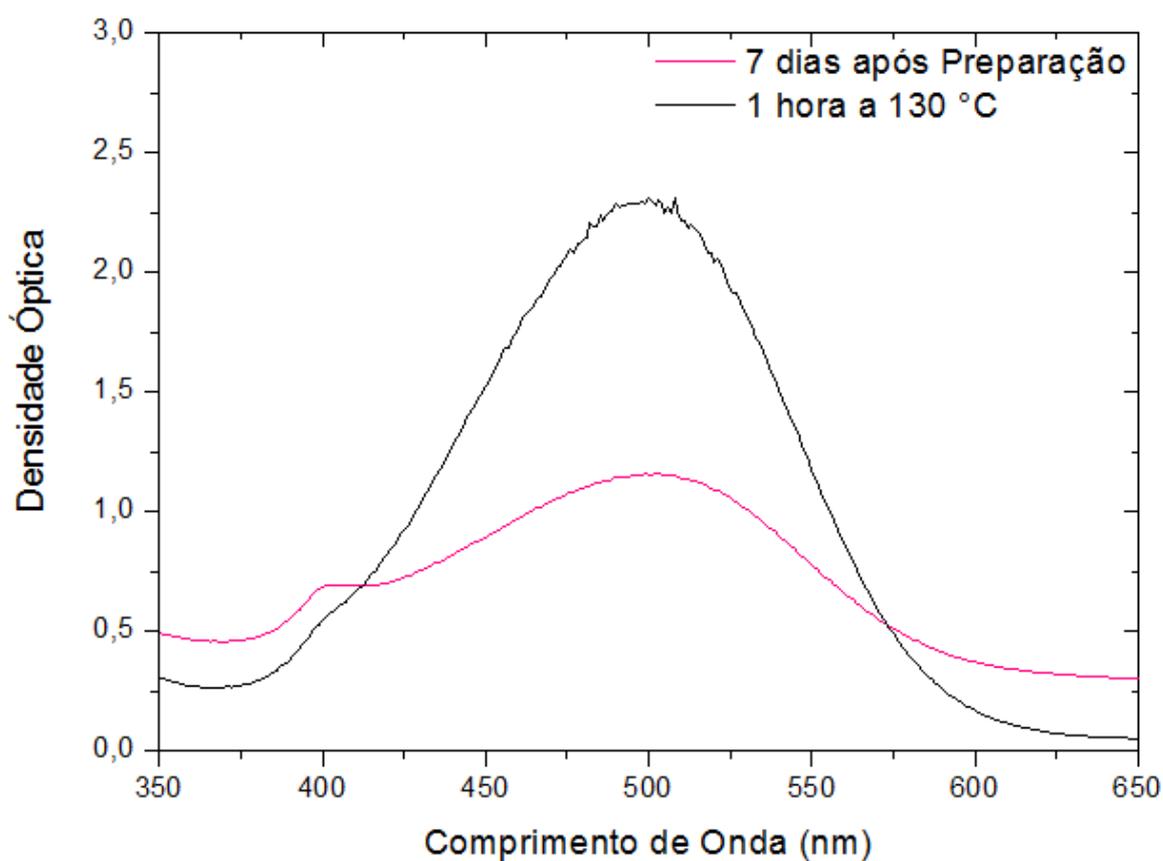


Figura 15: Espectros de absorção da amostra antes do tratamento com Luz UV

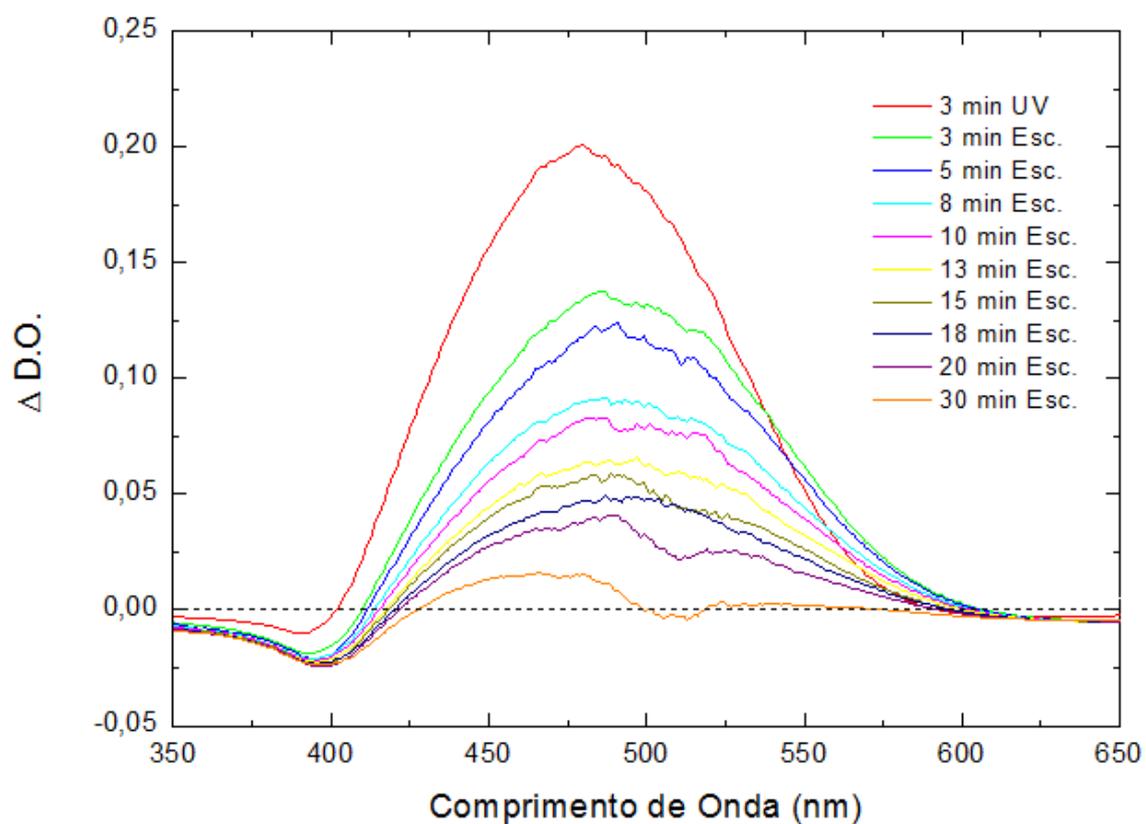


Figura 16: Medida dos espectros de absorção da amostra quando iluminada com Luz UV

A figura 16 mostra que, após o tratamento com Luz UV por um período de 3 minutos (linha vermelha), o espectro de absorção da amostra apresenta um decréscimo na banda de absorção da região de maior comprimento de onda e um aumento  $\sim 0.2$  de Densidade Óptica na região de 475 nm, demonstrando o deslocamento da banda de absorção, evidenciando um Fotocromismo. A sequência de medidas realizadas em função do tempo com a lâmina a temperatura ambiente e na ausência de luz mostram claramente uma diminuição contínua do efeito observado após tratamento com luz UV (retorno do efeito fotocromico).

A banda de absorção centrada em 500 nm da amostra após ser submetida a tratamento térmico pode ser atribuída majoritariamente a isômeros em configuração trans, em razão de ser o isômero termicamente mais estável, mas não inibe a possibilidade da existência de isômeros em configuração cis. O deslocamento das bandas de absorção após o tratamento com Luz UV indicou um aumento dos isômeros em configuração cis e, conseqüentemente, a diminuição dos isômeros em configuração trans.

Utilizando a intensidade máxima da variação da banda de absorção, foi possível estudar o comportamento da recomposição do equilíbrio do fotocromismo em função do tempo. O decaimento exponencial está apresentado na figura 17 com constante de tempo de 607 s. A constante de tempo representa o tempo de vida dos isômeros em configuração cis na ausência de luz e a temperatura ambiente.

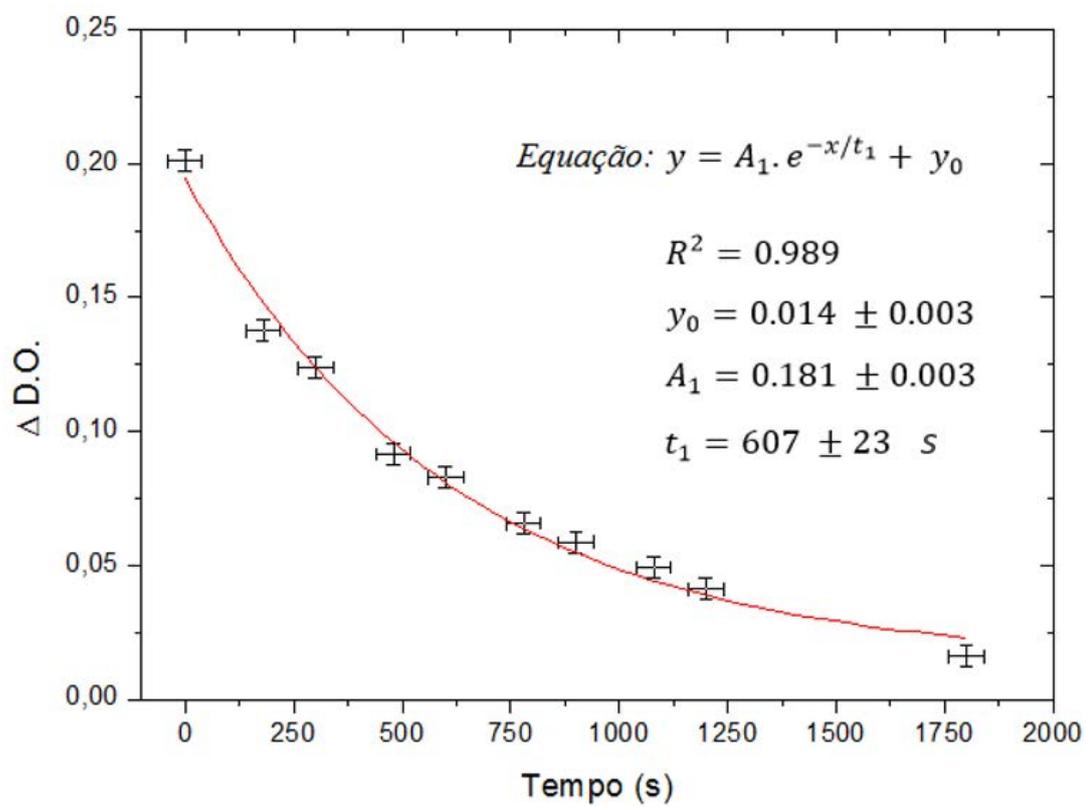


Figura 17: Determinação da constante de tempo do fotocromismo da amostra quando tratada com Luz UV

## 5. CONCLUSÕES

A partir das técnicas citadas foi possível preparar filmes finos de GPTS-TEOS. A espectroscopia de absorção UV-Vis permitiu a identificação dos espectros de absorção da amostra dopada com o azocorante Disperse Red 1.

O espectro de absorção da amostra medido após 7 dias de sua preparação mostrou uma banda de absorção centrada em 400 nm. Esta banda pode ser atribuída a formação de agregados-H (*Hypsochromic shift*) [13] os quais provocam o aparecimento de uma banda de absorção deslocada para a região do Azul. Os agregados em solução apresentam mudanças distintas nas bandas de absorção em comparação com as espécies monoméricas. Os agregados têm sido explicados em termos da ligação de momentos de transição das moléculas constituintes do corante. Os agregados-H aparecem devido ao método utilizado permitir a dopagem com altas concentrações do azocorante DR1. O tratamento térmico próximo a 130 °C possibilita que os agregados sejam diluídos na matriz, aumentando assim a banda centrada em 500 nm e, conseqüentemente, diminuindo a banda centrada em 400 nm.

Através do espectro de absorção da amostra tratada com luz UV foi possível identificar as bandas de absorção dos estados trans e cis da molécula e observar o fotocromismo de ~ 0.2 Densidade Óptica. A luz transmitida foi ~ 1.6 vezes menor que a luz incidente, ou seja, 63 % da luz da amostra foi absorvida. Após o tratamento, os deslocamentos das bandas de absorção mostraram um aumento dos isômeros em configuração cis e a diminuição dos isômeros em configuração trans. As bandas de absorção dos azocorantes na ausência de luz são compostas por uma distribuição em equilíbrio de isômeros em configuração cis-trans. Quando é exposto à luz o sistema sofre fotoisomerização e o equilíbrio é alterado, aumentando ou diminuindo a banda de absorção observada. Quando utilizamos o espectro de absorção na ausência de luz como Linha de Base, a diminuição da banda de absorção apresentada na figura 16 indica que a quantidade de isômeros em configuração trans diminuiu, devido a fotoisomerização. Já o aumento da banda de absorção é proporcional ao número de isômeros que adquiriram a configuração cis.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *"Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*; San Diego, Academic Press, 1990.
- [2] Klein, L. C.; *"Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty"*; Park Ridge, Noyes Publication, 1988.
- [3] Sakka, S.; *"Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications"*; Kluwer Academic Publishers, vol.: I, II, III, 2005.
- [4] Klein, L. C.; *"Sol-gel optics: Processing and applications"*; Dordrecht Kluwer, 1994.
- [5] Jirgensons, B.; Straumanis, M. E.; *Colloids Chemistry*, McMillan Co. New York, 1962.
- [6] Schubert, U.; Hüsing, N.; *"Synthesis of inorganic materials"*; Wiley-VCH, Alemanha, 1º ed., cap. 4, 2001.
- [7] Rosa-Fox, N. de La; Piñero, M.; Esquivias, L.; *"Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels"*; Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels, American Scientific Publishers, 2003.
- [8] Schottner, G.; *"Hybrid sol-gel derived polymers: Applications of multifunctional materials"*; Chemicals Materials, vol. 13, 3422-3435, 2001.
- [9] Zerrad, M.; et. al.; *"Optical characterization of photochromic effect"*; Optics Communications, Science Direct 273, 344–351, 2007.
- [10] Ke, X.; Yan, X.; Song, S.; Li, D.; Yang, J. J.; Wang, M. R.; *"Synthesis and characterization of a photochromic sol-gel material functionalized with azo dye"*; Optical Materials, 1375-1380, 2007.
- [11] Sekkat, Z.; Knoll, W.; *"Photoreactive Organic Thin Films"*, Academic Press, 2002.
- [12] Custodio, R.; Kubota, L. T.; Andrade, J. C.; *"Lei dos Processos de Absorção da Radiação"*; Chemkeys, 1-5, 1999.
- [13] Taunaumang, H.; Solya, M.; Tija, M. O.; Miniewicz, A.; *"H and J Aggregates"*; J. Thin Solid Films 461, 316-324, 2004.