**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Filmes automontados e Langmuir Blodgett de
compostos azoaromáticos**

David Sotero dos Santos Junior

Tese apresentada à Área de
Interunidades em Ciências e Engenharia de
Materiais, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

USP/IFSC/SBI

8-2-001669

**São Carlos
2005**

Dos Santos Junior, David Sotero
Filmes automontados e Langmuir Blodgett de compostos
azoaromáticos/David Sotero dos Santos Junior.--
São Carlos, 2005.
191 p.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Física de São Carlos,
2005.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

1. Filmes Finos. 2. azocorantes

I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DAVID SOTERO DOS SANTOS JUNIOR APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23/05/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli – FFCLRP/USP

Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri – IQ/USP

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule – IQSC/USP

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães - IFSC/USP

Dedico esta tese a minha filha Lívia Barbosa Sotero dos Santos

A minha esposa Rosana Maria Barbosa Sotero Santos

Aos meus Pais

David Sotero dos Santos(in memorian)

Francisca Nebel dos Santos

Agradecimentos

À CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro

A minha esposa e filha por me acompanharem durante o doutorado.

Ao Chu por sempre acreditar no nosso trabalho, pela paciência nas lições de escrita e todo apoio logístico.

Aos amigos do Grupo de Polímeros e Grupo de Fotônica do IFSC.

Aos amigos do Grupo de Superfícies da Universidade de Windsor.

Aos amigos do Grupo de Polímeros da Unesp de Prudente.

Aos amigos do Grupo de Colóides e Superfícies da UFRN.

Sumário

	Página
Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract	xii

Apresentação

Página
1

Capítulo1- Compostos Azoaromáticos

	Página
Introdução	7
1.1- Azocorantes e suas propriedades fotoquímicas	7
1.2-Azopolímeros	12
1.3-Birrefringência opticamente induzida	14
1.4-Grades de relevo de superfície	19
1.5-Referências Bibliográficas	24

Capítulo2- Filmes Automontados

	Página
2.1.1-Introdução	29
2.1.2-Formação de Filmes automontados	30
2.2-Mecanismos de adsorção	33
2.3-Characterização dos filmes automontados	40

2.4-Formação de filmes LBL contendo compostos de azobenzeno	41
2.5 -Grade de relevo de superfície em filmes automontados	46
2.6-Referências Bibliográficas	50

Capítulo 3- Filmes Automontados de Azopolímero conjugado

	Página
Introdução	55
3.1-Azopolímeros conjugados	56
3.2-Procedimento Experimental	60
3.3-Resultados e discussão	65
3.3.1-Síntese e caracterização do PAZOS	65
3.3.2-Medidas de emissão de fluorescência das soluções de PAZOS	68
3.3.3- Filmes automontados de PAZOS	71
3.4-Conclusões	75
3.5-Referências Bibliográficas	75

Capítulo 4- Filmes Automontados de quitosana

	Página
4.1-Introdução	79
4.1.1-Quitina e quitosana	80
4.1.2-Characterização da quitosana	84

4.1.3-Filmes automontados de quitosana	88
4.2-Procedimento Experimental	91
4.3-Resultados	92
4.3.1-Caracterização da quitosana e filmes automontados	95
4.3.2-Birrefringência opticamente induzida nos filmes automontados	95
4.4-Conclusões	109
4.5-Referências Bibliográficas	110

Capítulo5- Filmes LBL de dendrímero e azopolímero

	Página
5.1.Introdução	113
5.1.2-Filmes automontados de dendrímeros	120
5.2-Procedimento experimental	121
5.3-Resultados e discussões	122
5.3.1-Formação e caracterização dos filmes automontados	122
5.3.2-Birrefringência opticamente induzida	128
5.3.3-Formação de grades de relevo de superfície	130
5.4-Conclusões	136
5.5-Referências Bibliográficas	137

Capítulo6- Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett de azopolímeros

6.1-Introdução	139
6.1.1-Filmes de Langmuir	140
6.1.2-Caracterização dos filmes de Langmuir	144
6.1.3-Filmes de Langmuir-Blodgett	147

6.1.4 Filmes LB de compostos azoaromáticos	151
6.1.5 Objetivos da tese para filmes de Langmuir e LB	153
6.2-Procedimento experimental	154
6.3-Resultados e discussão	156
6.3.1-Filmes de Langmuir de HPDR13	156
6.3.2-Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett do DR19CL-IPDI	166
6.3.2.1-Síntese do poliuretano	166
6.3.2.2.-Isotermas dos filmes de Langmuir e filmes LB do poliuretano DR19CL-IPDI	172
6.3.3-Birrefringência opticamente induzida	175
6.4Conclusões	178
6.5-Referências Bibliográficas	179

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1-Introdução	182
7.2-Conclusões	182
7.3-Sugestões para trabalhos futuros	185
7.4-Publicações durante o douramento	187

Lista de Figuras

Capítulo1- Compostos Azoaromáticos

	Página
Figura 1.1-Isomerização do azobenzeno	8
Figura 1.2 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno.	11
Figura 1.3-Estrutura de azopolímeros	12
Figura 1.4-Birrefringência opticamente induzida-Retirado da ref.[27].	15
Figura 1.5-Ciclo de escrita-apagamento de informações.	16
Figura1.6-Moléculas de Azopolímeros utilizadas em experimentos de birrefringência opticamente induzida pelo grupo de Natansohn.	17
Figura 1.7-Foto de filme de azopolímero IPDI-DR19CL com grades de relevo inscritas. Micrografia obtida por microscopia de força atômica destas grades.	20
Figura 1.8- Montagem utilizada para a produção de grades de superfície de relevo-retirada da referência[27].	21
Figura1.9 – Definição para a polarização p e s utilizada nas grades	22

Capítulo2- Filmes Automontados

	Página
Figura 2.1- Diagrama esquemático da produção de filmes automontados	32

Figura 2.2-Alguns polieletrólitos comumente utilizados para formação de filmes automontados	33
Figura 2.3-Possíveis conformações das moléculas de polieletrólito sobre substrato sólido	36
Figura 2.4 Algumas azo compostos estudados em filmes automontados	43
Figura 2.5- Materiais utilizados na produção de SRG	49

Capítulo 3- Filmes Automontados de Azopolímero conjugado

	Página
Figura 3.1– Estruturas de azopolímeros conjugados-PAzo, a) derivado de poliacetileno e B) derivado de para-fenileno	56
Figura 3.2-Formação do perácido acético.	58
Figura 3.3- Reação de sulfonação do poliazobenzeno.	59
Figura 3.4- Reação de sulfonação do Benzeno	60
Figura 3.5- Montagem utilizada para medidas de birrefringência opticamente induzida	64
Figura 3.6-Espectro de infravermelho dos polímeros PAZO e PAZOS.	66
Figura 3.7- (a) espectro de UV-vis do PAZOS 1,2g/L em pH 10 (NH ₄ OH), b)espectro de UV-Vis do azobenzeno.	67
Figura 3.8-Espectros de emissão para soluções de PAZOS (1,2g/L) utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação.	68
Figura 3.9- Espectro de emissão do azobenzeno (1,2g/L) em DMSO(a) espectro obtido e (b) espectro após suavização utilizando filtro FFT (100 medidas).	70

Figura 3.10-Intensidade da fluorescência da solução de PAZOS (1,2g/L) em função do tempo de irradiação com um laser 488nm e intensidade 0,55W.	71
Figura 3.11-Máximo de absorção em 400 nm em função das bicamadas depositadas de PAZOS/PAH.	72
Figura 3.12-Medidas de Perfilometria dos filmes automontados PAZOS/PAH.	72
Figura 3.13- Medidas de Birrefringência Opticamente induzida em filmes PAZOS/PAH de 30 bicamadas	74

Capítulo4- Filmes Automontados de quitosana

	Página
Figura 4.1-Estrutura química dos polissacarídeos, quitina, quitosana e celulose.	81
Figura 4.2-Fluxograma do Processamento para a obtenção da quitosana	82
Figura 4.3-Reação de desacetilação da quitina	83
Figura 4.4-Espectro característico de Ressonância Magnética nuclear de próton da quitosana- Retirado da referência [1]	85
Figura 4.5-Ciclo de indução da birrefringência para filmes de quitosana/PS119, 40 bicamadas pH 4. Retirado da referência [2]	91
Figura 4.6-Corante azo utilizados na formação de filmes LBL com quitosana.	92

Figura 4.7-Espectros de absorção na região do ultravioleta visível para os filmes LBL de LG/CH1 (pH4)(a) e para solução do corante LG (b)	96
Figura 4.8-Crescimento para os filmes de CH2/LG(a) e CH1/LG (b).	98
Figura 4.9-Espectros de UvVis do filme SY/CH1(pH2) e da solução de SY	99
Figura 4.10-Crescimento dos filmes de CH1/SY(a) e CH2/SY(b).	99
Figura 4.11-Cinética de crescimento para os filmes de CH1/PS(a) e CH2/PS(b).	100
Figura 4.12-Espectros de absorção de um filme de PS/CH1 (a) e solução de PS2 em água (b)	100
Figura 4.13-Máximo de absorção de um filme de 10 bicamadas das quitosanas CH1 e CH2 e dos corantes PS, LG e SY.	101
Figura 4.14-Difratograma de raios X para a quitosana em pó(a)filme por evaporação de solvente (b) e filme LBL de 21 camadas de CH1/PS(c)	102
Figura 4.15-Seqüência de escrita/ relaxação em um filme LB de CH1/PS.	103
Figura 4.16-Curvas de escrita para filmes CH1/PS preparados com soluções em pH=1●, pH=2■,pH=3○. As linhas são os resultados obtidos para o fitting com a equação 4.4.	104
Figura 4.17-Esquema da montagem utilizada para as medidas de anisotropia óptica em filmes automontados.	105
Figura 4.18-Variação da intensidade de Luz em função do da rotação da amostra em filmes LbL de SY/CH1 pH 4 de 275 bicamadas a)	107

$\Phi=0^\circ$ e b) $\Phi=50^\circ$

Figura 4.19-Variação da intensidade de Luz em função do da rotação 109
da amostra em filmes LBL de SY/PAH pH 4 de 275 bicamadas a)
 $\Phi=120^\circ$.

Capítulo5- Filmes LBL de dendrímero e azopolímero

Figura 5.1- Representação da estrutura de um dendrímero. 114

Figura 5.2- Representação dos métodos de síntese de dendrímeros-A)- 115
método divergente e B)- método convergente

Figura 5.4- Síntese do dendrímero DAB 117

Figura5.5- Ilustração do processo de formação de filmes automontados 119
de PAZOC/PAMAM G5.Retirado da referência[17].

Figura 5.6-(ABC) Espectros de UV-Vis em função do número das 121
bicamadas de PS119 e dendrímeros DAB G1, G3, G5 respectivamente.
(DEF) Máximo de absorção em 485 nm em função das camadas
depositadas para DAB G1,G3,G5 respectivamente.

Figura 5.7- Espectro de absorção do PS119 123

Figura 5.8- Imagens de AFM dos filmes de dendrímeros de 30 124
bicamadas DAB de diferentes gerações com PS119,

Figura 5.9-Medidas de birrefringência fotoinduzida em filmes de 35 126
bicamadas de PS119 e dendrímeros DAB G1,G3 e G5

Figura 5.10- Intensidade da difração de primeira ordem em função do 131

tempo de inscrição para grades inscritas com polarização S (vermelho) e P (preto).

Figura 5.11- Imagens de AFM das grades produzidas em filmes de 35 bicamadas dos dendrímeros G1, G3 e G5. (tratadas por transformada de Fourier)

Figura 5.12-Medidas de altura das grades de relevo de superfície do polímero PS119 com dendrímeros DAB G1, G3 e G5. Os valores de altura foram obtidos pela média de 3 pontos nos filmes

Capítulo 6- Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett de azopolímeros

Figura 6.1 - Desenho esquemático da Cuba de Langmuir. 141

Figura 6.2-Isoterma do ácido esteárico e diagramação das moléculas sobre a superfície da água 142

Figura 6.3-Representação das orientações de uma monocamada de polímero sobre a superfície da água. Retirado da referência [1]. 143

Figura 6.4-Digrama esquemático do ângulo de Brewster 146

Figura 6.5-Montagem utilizada para obtenção dos espectros UV-ViS. in situ para filmes de Langmuir. 147

Figura 6.6 - Representação esquemática de filmes LB formados por deposições do tipo Z,Y,X. 148

Figura-6.7 Estrutura dos diferentes materiais empregados em armazenamento óptico por birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos com estearato de cádmio. 152

- Figura 6.8 - Foto da montagem utilizada para as medidas de absorção no UV-VIS. de filmes de Langmuir. 155
- Figura 6.9 -Isotermas de pressão e potencial de superfície para um filme de HPDR13 à temperatura ambiente. 157
- Figura 6.10-Espectros de absorção para filmes de Langmuir de HPDR13 obtidos à temperatura ambiente. 158
- Figura 6.11- Isoterma de pressão e variação da absorbância em função da área da monocamada de HPDR13, à temperatura ambiente 159
- Figura 6.12 - Absorbância vs. pressão nos filmes de Langmuir de HPDR13 160
- FIGURA 6.13 - Espectros de absorção para um filme LB de 21 bicamadas (a), filme de Langmuir (b) e solução do HPDR13 em clorofórmio (c). 161
- Figura 6.14- Isoterma de pressão do filme de Langmuir de HPDR13 para diferentes temperaturas da subfase. 162
- Figura 6.15- Isotermas de pressão e absorbância em 485 nm para filmes de Langmuir de HPDR13 obtidos à temperatura de a) 8°C, b) 17°C. 163
- Figura 6.16-Variação da área mínima em função da temperatura da subfase para os filmes de Langmuir de HPDR13 . 164
- Figura 6.17.- Imagens de Microscopia no Ângulo de Brewster de filmes de Langmuir de HPDR13 em diferentes áreas por molécula. Imagens 165

obtidas à temperatura de 8°C.

Figura 6.18 - Imagens de Microscopia no Ângulo de Brewster de filmes de Langmuir de HPDR13 em diferentes temperaturas, para uma mesma pressão de superfície.	166
Figura 19-Reação de síntese do DR19CL-IPDI	168
Figura 6.20 - Espectro UV-VIS para DR19CL em clorofórmio	169
° Figura 6.21 - Espectro de FTIR (a) para o corante DR19Cl e (b) poliuretano DR19CL-IPDI	170
Figura 6.22-Termograma de DSC para o <u>DR19CL-IPDI</u> (terceira medida).	171
Figura 6.23 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19CL-IPDI sobre a água pura.	172
Figura 6.24 - Isotermas de pressão e potencial de superfície para um filme de Langmuir de DR19CL-IPDI e estearato de cádmio	173
Figura 6.25 - Espectros UV-VIS para filme LB de DR19CL-IPDI /CdSt 81 camadas (___) e da solução utilizada para produzir o filme de Langmuir (- -)	174
Figura 6.26 - Absorbância em 490 nm para filmes mistos DR19CL-IPDI /CdSt na proporção 50/50% (em massa) em função do número de camadas depositadas.	175
Figura 6.27 - Variação na birrefringência em função do tempo para filme DR19CL-IPDI /Cd St .	176

Lista de tabelas

Capítulo1- Compostos Azoaromáticos

	Página
Tabela 1.1 – Algumas características físicas da molécula de azobenzeno	8

Capítulo 3- Filmes Automontados de Azopolímero conjugado

	Página
Tabela 3.1- Resultados de análise elementar dos polímeros conjugados (média de 2 medidas).	65

Capítulo4- Filmes Automontados de quitosana

	Página
Tabela 4.1- Massa molecular media viscosimétrica e grau de acetilação das quitosanas utilizadas nos filmes LBL	96

Capitulo5- Filmes LBL de dendrímero e azopolímero

Tabela 5.1- Características dos dendrímeros DAB de diferentes gerações	118
Tabela 5.2- Espessura dos filmes PS119 e DAB de diferentes gerações	125
Tabela 5.3- Valores de rugosidade quadrática média dos filmes de	127

dendrimeros DAB de diferentes gerações com PS119.

Capítulo6- Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett de azopolímeros

Tabela 6.1-Técnicas para caracterização de filmes LB. 150

Tabela 6.2-Características da birrefringência fotoinduzida em filmes LB 177

mistos de Estearato de cádmio e azopolímeros.

Dos Santos Jr, D.S.-Filmes automontados e Langmuir Blodgett de compostos azoarômáticos, 178 p. Tese (doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Nesta tese foi explorado o controle de arquitetura molecular pelo uso das técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e automontagem (LBL) para produzir filmes nanoestruturados de azopolímeros e azocorantes de baixa massa molecular. A primeira contribuição foi a síntese química de azopolímeros, nos quais os grupos azo são ligados covalentemente a uma cadeia polimérica. Para produção de filmes LBL, que requer compostos solúveis em água, fez-se a sulfonação do PAZO (poli(*p*-azofenileno)) resultando no PAZOS (poli(*p*-azofenileno sulfonado)). Este azopolímero conjugado apresentou luminescência em solução, confirmando cálculos teóricos, mas não em filmes LBL com poli(alilamina) (PAH). Os filmes LBL são condutores elétricos quando dopados com iodo e têm propriedades de birrefringência opticamente induzida. A fotoindução da birrefringência com laser linearmente polarizado foi muito lenta, com tempos consideravelmente maiores que em outros filmes LBL, devido não só às interações eletrostáticas, mas também à rigidez da cadeia conjugada. Outro polímero sintetizado foi o DR19CL-IPDI, que é solúvel em clorofórmio e foi utilizado para fabricação de filmes de Langmuir e LB. Os filmes LB só puderam ser produzidos utilizando a estratégia de co-espalhamento com estearato de cádmio (CdSt). Os experimentos de birrefringência opticamente induzida indicaram que os filmes LB de DR19CL-IPDI/CdSt têm maior birrefringência que os outros azopolímeros derivados de poliuretanos, pois o seu máximo de absorbância coincide com o comprimento de onda do laser de escrita. Por outro lado, a birrefringência residual, após desligamento do laser, foi menor que em sistemas similares porque a relaxação do azocromóforo é facilitada devido a este polímero possuir menor temperatura de transição vítrea. Ainda com filmes de Langmuir, utilizamos a espectroscopia de UV-VI *in situ* para analisar os filmes de HPDR13 (poli 4'-2-(metacriloiloxi)etil etilamino -2-cloro-4-nitroazobenzeno)). Em acordo com as isotermas de pressão de

superfície, os resultados indicaram que com maiores temperaturas de subfase, as cadeias de HPDR13 ganham flexibilidade e são mais bem empacotadas, ocupando menor área por molécula.

A importância do controle da arquitetura molecular foi demonstrada no estudo da birrefringência fotoinduzida e formação de grades de relevo de superfície (SRG) nos filmes LBL de azocorantes com quitosana e em filmes do azopolímero PS119 com dendrímeros DAB (Polipropilenimina). Os filmes LBL de quitosana com o corante Sunset Yellow (SY) possuem birrefringência espontânea devida a uma organização molecular proveniente da técnica de automontagem. Para os filmes Ponceau S (PS), a birrefringência pode ser fotoinduzida e a dinâmica depende do pH utilizado na fabricação do filme, devido a alterações nas interações intermoleculares. A estrutura interna do filme LBL de dendrímero DAB teve grande efeito na adsorção de PS119, que aumentou com a geração, de 1 para 5. A maior adsorção do dendrímero G5 foi atribuída ao maior número de sítios ionizados para interagir com os azocromóforos do PS119. Entretanto, a birrefringência fotoinduzida foi maior para os filmes LBL com dendrímeros de menor geração, pois os filmes de geração maior apresentam maior interpenetração entre as camadas. Esta restringe a mobilidade dos cromóforos, gerando menor birrefringência. Esta explicação foi corroborada pela observação de maiores amplitudes das SRG, 31 nm e 5 nm, para filmes de 35 bicamadas de PS119/DAB G1 e PS119/DAB G5, respectivamente. Estas grades foram formadas por transporte de massa causado por efeitos fotônicos, sendo observadas só para luz com polarização *p* e não *s*.

Dos Santos Jr, D.S.-Filmes automontados e Langmuir Blodgett de compostos azoaromáticos, 178 p. Tese (doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Abstract

In this thesis we exploit the control of molecular architecture provided by the Langmuir-Blodgett (LB) and layer-by-layer (LBL) techniques to produce nanostructured films from azobenzene-containing materials, azopolymers and low molecular weight azodyes. The first contribution was associated with the chemical synthesis of azopolymers, in which azochromophores were attached to polymer chains. For LBL film fabrication, which requires water-soluble materials, the sulfonation of the polymer PAZO (poly(*p*-azophenylene)) led to PAZOS (sulphonated poly(*p*-azophenylene)). This conjugated azopolymer was luminescent in solution, confirming theoretical predictions, but not in LBL films when alternated with poly(allylamine hydrochloride) (PAH). The latter LBL films displayed electric conductivity when doped with iodine and were also amenable to photoinduced birefringence. The writing of information with a linearly polarized laser was very slow, with writing times considerably longer than for other LBL films due not only to the electrostatic interactions in the film but also to the rigidity of the conjugated chain. The other polymer synthesized and characterized here was DR19CL-IPDI, which is soluble in organic solvents and was used to fabricate Langmuir and LB films. The LB films could only be produced by employing the strategy of co-spreading with an amphiphile, in this case DR19CL-IPDI mixed with cadmium stearate (CdSt). Experiments with photoinduced birefringence in the LB films of DR19CL-IPDI/CdSt indicated higher birefringence than in other polyurethane-based azopolymers because the laser wavelength almost coincides with the wavelength for maximum absorbance. On the other hand, the residual birefringence – after the writing laser was switched off – was smaller than in those similar systems because azochromophore relaxation is facilitated in DR19CL-IPDI due to its lower glass

transition temperature. Still with regard to Langmuir films, we have introduced the in situ UV-VIS. spectroscopy technique to analyze films of HPDR13 (poly 4'-2-(methacryloyloxy)ethyl ethylamino -2-chloro-4-nitroazobenzene). Consistent with the pressure-area isotherms, the results from this spectroscopy indicated that at higher subphase temperatures the HPDR13 chains gain flexibility and the molecules can be packed in a more condensed manner, leading to a smaller occupied area per molecule.

The importance of molecular architecture control was demonstrated in the study of photoinduced birefringence and formation of surface-relief gratings in LBL films consisting of azodyes alternated with chitosan, and the azopolymer PS119 alternated with DAB (polypropylenimine) dendrimers. In the chitosan LBL films, those containing the azodye Sunset Yellow (SY) exhibited spontaneous birefringence owing to the anisotropy in molecular organization imparted by the LBL technique. For Ponceau S (PS) films, birefringence could be photoinduced with the dynamics of writing depending on the solution pH employed for film fabrication, owing to changes in the intermolecular interactions. The internal structure of LBL films from DAB dendrimers had a large effect on the adsorption of PS119, which increased with the generation, from 1 to 5. The more effective adsorption for G5 dendrimer was due to a larger number of ionized sites for interacting with the azochromophores of PS119. In contrast, the photoinduced birefringence was higher for LBL films of the low generation G1 dendrimer, which was explained by the stronger interpenetration between adjacent layers in the higher generation dendrimers. In LBL films from PS119/DAB G5, this interpenetration restricts the chromophore mobility, leading to a smaller birefringence. Consistent with this explanation, higher amplitudes were obtained for 35-bilayer films of PS119/DAB G1 (31 nm) in comparison with films from PS119/DAB G5 (5 nm). These gratings were formed with mass transport arising from a light-driven mechanism, as photoinscription was only successful with *p*-polarized light and not with *s*-polarized light.

As novas oportunidades de obtenção de materiais com características especiais, principalmente no âmbito da nanociência e nanotecnologia, são baseadas na possibilidade de controle molecular das propriedades. Para os materiais orgânicos, em particular, controle molecular pode ser obtido fabricando-se filmes nanoestruturados, camada por camada. Duas técnicas principais têm sido usadas com este propósito, que são a de Langmuir-Blodgett [1], e a de automontagem [2]. Na automontagem, a formação de filmes pode ser via adsorção química ou adsorção física, ultimamente denominada em inglês “electrostatic layer-by-layer” ou “layer-by-layer”, com a abreviação LBL que será empregada nesta tese. [3]. Por serem ultrafinos e em camadas, nos filmes LB e automontados há contacto íntimo entre as moléculas, ocasionando interações no nível molecular e muitas vezes conferindo propriedades aos materiais completamente distintas daquelas dos materiais em separado ou fabricados na forma de filmes espessos. Nestas situações pode-se tirar proveito da sinergia de propriedades de diferentes materiais.

O controle molecular em filmes LB e automontados pode ser exercido em 2 níveis. No primeiro, através da própria síntese dos materiais a serem empregados, com a funcionalização química de compostos orgânicos. Por exemplo, a adição de um cromóforo luminescente a um polímero não luminescente pode gerar filmes luminescentes, embora contendo essencialmente as mesmas propriedades mecânicas do polímero original. A outra instância de controle é via arquitetura molecular, em que camadas de espessura controlada e de diferentes materiais podem ser combinadas em um

só filme. São as chamadas heteroestruturas, à semelhança daquelas de semicondutores inorgânicos. Uma ilustração da sinergia entre materiais distintos é representada pela maior capacidade de armazenamento de carga elétrica em filmes automontados de polianilina e pentóxido de vanádio, em comparação com o xerogel desses mesmos materiais [4].

Este trabalho de doutorado foi concebido para explorar filmes nanoestruturados de compostos azobenzênicos, sendo que uma das primeiras metas era a síntese de azopolímeros que pudessem ser empregados em filmes Langmuir-Blodgett (LB) ou em automontados. Esta meta foi cumprida com a síntese do DR19CL-IPDI, utilizado na fabricação de filmes LB, relatados no Capítulo 6, e do azopolímero conjugado PAZOS, que permitiu a formação de filmes automontados, cujos resultados são relatados no Capítulo 3. Mencione-se que à época em que tais sínteses foram realizadas, no início do doutorado, poucos eram os polímeros disponíveis para filmes nanoestruturados. No decorrer do trabalho, e com base em estudos recentes da literatura [5] e de pesquisas realizadas no grupo de Grupo de Polímeros [6], verificou-se que a automontagem permitia aplicações de armazenamento óptico e grades de relevo mesmo em azocorantes de baixa massa molar, sem a necessidade de formação do azopolímero. Esta constatação gerou uma série de pesquisas, principalmente com a busca de polímeros que pudessem atuar como bons moldes, para as camadas alternadas com as camadas de azocorantes. Surgiu daí o interesse em empregar quitosanas e dendrímeros, materiais que têm se mostrado de grande potencial, obviamente não só para moldes de filmes

automontados de azocorantes. Durante o período de doutorado, vários trabalhos foram realizados com quitosana, com a formação de grades de relevo em filmes automontados com PS-119, na produção de nanopartículas metálicas e na fabricação de sensores [7-10]. Em relação aos dendrímeros também se estudou a formação filmes automontados de nanopartículas metálicas [11,12]. Para manter uma unidade na tese, optamos por incluir apenas os estudos com quitosana e dendrímeros usados em filmes automontados com azocorantes. Ou seja, esta tese tem como foco principal o uso de filmes nanoestruturados de materiais azobenzênicos. Assim, nos Capítulos 3, 4 e 5 serão apresentados resultados relacionados à formação de filmes LBL e análise principalmente das suas propriedades ópticas, com ênfase na birrefringência fotoinduzida para armazenamento óptico e formação de grades de relevo. Poder-se-á observar a estrutura molecular e das condições de deposição na anisotropia opticamente induzida nos seguintes sistemas descritos abaixo:

- Azopolímero conjugado com um polieletrólito inerte.
- Série homóloga de azocorantes e um polieletrólito inerte.
- Azopolímero e dendrímeros inertes com diferentes massas moleculares

No capítulo 6 é descrita a formação das isotermas de pressão e potencial de superfície de filmes de Langmuir e a fabricação de filmes LB de azopolímeros. Estes experimentos foram planejados como uma extensão dos resultados obtidos na dissertação de mestrado. Na primeira parte do Capítulo 6, analisa-se o comportamento de isotermas do azopolímero metacrílico HPDR13 em filmes de Langmuir, utilizando a espectroscopia UV-VIS in situ e

Microscopia no ângulo de Brewster. Mencione-se que a implementação da técnica UV-VIS. In situ, em colaboração com o Grupo de Fotônica do IFSC, é uma das contribuições da tese. A segunda parte analisa as propriedades de birrefringência opticamente induzida de filmes LB do DR19CL-IPDI, sintetizado para este trabalho de tese. Antes dos capítulos de resultados, aparecerão dois capítulos de revisão da literatura: um sobre os materiais azobenzênicos (Capítulo 1), e outro sobre filmes automontados por adsorção física (Capítulo 2). O Capítulo 7, com conclusões e perspectivas, fecha a tese.

Os objetivos gerais para o trabalho desta tese são: 1) Sintetizar e caracterizar azopolímeros para fabricação de filmes automontados (polímeros solúveis em água) e de filmes Langmuir-Blodgett (polímeros solúveis em solventes orgânicos). Estudar as propriedades de birrefringência fotoinduzida dos filmes produzidos.

2) Explorar as possíveis propriedades diferenciadas de um azopolímero conjugado, sintetizado de acordo com o objetivo 1), considerando que há previsão teórica de que esse polímero pode ser luminescente e condutor de eletricidade.

3) Verificar a possibilidade de fabricar filmes automontados de quitosanas com camadas alternadas com azopolímeros ou azocorantes de baixa massa molecular. Estudar as propriedades ópticas dos filmes, principalmente birrefringência fotoinduzida.

4) Investigar a influência da arquitetura molecular em filmes automontados contendo azopolímero, tanto com relação ao processo de adsorção quanto à

birrefringência fotoinduzida e fotoinscrição de grades de relevo de superfície. Para isso empregar dendrímeros de diferentes gerações, cujas camadas serão alternadas com camadas de um azopolímero nos filmes automontados.

Referências

1. Faria, R.M. and Oliveira Jr., O.N., Brazilian Journal of Physics, 1999. **29(2)**: p. 360-370.
2. Oliveira Jr, O.N., He, J., Zucolotto, V., Balasubramanian, S., Li, L., Nalwa, H., Kumar, J., and Tripathy, S.K., *Layer-by-Layer Polyelectrolyte Films for Electronic and Photonic Applications.*, in *Handbook of Polyelectrolytes*, J.K.a.H.S.N. S.K. Tripathy, Editor. 2002, American Scientific Publishers.: Nova Iorque. p. 1-37.
3. Raposo, M. and Oliveira, O.N., Brazilian Journal of Physics, 1998. **28(4)**: p. 392-404.
4. Huguenin, F., dos Santos Jr., D.S., Bassi, A., Nart, F.C., and Oliveira, O.N., *Advanced Functional Materials*, 2004. **14(10)**: p. 985-991.
5. Lee, S.H., Balasubramanian, S., Kim, D.Y., Viswanathan, N.K., Bian, S., Kumar, J., and Tripathy, S.K., *Macromolecules*, 2000. **33(17)**: p. 6534-6540.
6. Zucolotto, V., Mendonça, C.R., dos Santos, D.S., Balogh, D.T., Zilio, S.C., Oliveira, O.N., Constantino, C.J.L., and Aroca, R.F., *Polymer*, 2002. **43(17)**: p. 4645-4650.

-
7. Camilo, C.S., dos Santos Jr., D.S., Rodrigues, J.J., Vega, M.L., Campana, S.P., Oliveira, O.N., and Mendonça, C.R., *Biomacromolecules*, 2003. **4**(6): p. 1583-1588.
 8. dos Santos Jr., D.S., Riul, A., Malmegrim, R.R., Fonseca, F.J., Oliveira Jr., O.N., and Mattoso, L.H.C., *Macromolecular Bioscience*, 2003. **3**(10): p. 591-595.
 9. dos Santos, D.S., Goulet, P.J.G., Pieczonka, N.P.W., Oliveira, O.N., and Aroca, R.F., *Langmuir*, 2004. **20**(23): p. 10273-10277.
 10. Constantine, C.A., Mello, S.V., Dupont, A., Cao, X.H., Dos Santos Jr., D.S., Oliveira Jr., O.N., Strixino, F.T., Pereira, E.C., Cheng, T.C., Defrank, J.J., and Leblanc, R.M., *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(7): p. 1805-1809.
 11. Aroca, R.F., Goulet, P.J.G., dos Santos Jr., D.S., Alvarez-Puebla, R.A., and Oliveira Jr., O.N., *Analytical Chemistry*, 2005. **77**(2): p. 378-382.
 12. Goulet, P.J.G., dos Santos Jr., D.S., Alvarez-Puebla, R.A., Oliveira Jr., O.N., and Aroca, R.F., *Langmuir*, No prelo.

Introdução

Neste capítulo são descritas as características gerais dos materiais contendo azobenzeno, a reação fotoquímica de isomerização, os efeitos de birrefringência opticamente induzida e a formação de grades de relevo de superfície.

1.1- Azocorantes e suas propriedades fotoquímicas

Os corantes azoaromáticos possuem estrutura geral com uma ligação $N=N$ entre anéis aromáticos, geralmente fenil ou naftil. O corante azo foi sintetizado pela primeira vez em 1858 por Griess, e em 1861 o corante amarelo de anilina já era produzido em escala industrial. Estes corantes atualmente representam cerca de 60% dos corantes produzidos no mercado mundial e sua utilização industrial compreende uma vasta gama de aplicações na indústria têxtil e fotográfica [1,2]. Na nomenclatura utilizada pelo *Chemical Abstracts* os azocompostos são chamados diazenos. Por exemplo, o azobenzeno (figura 1.1) é chamado de difenil diazeno, mas os nomes comerciais dos corantes são amplamente utilizados na literatura. A síntese de tais materiais é feita usualmente por acoplamento do sal de diazônio. Dentre os vários métodos de síntese, há ainda o acoplamento de nitrosobenzeno com anilinas, oxidação de grupos amina por agentes oxidantes, como o perborato de sódio, óxido de manganês ou perborato de manganês [3-5].

Em 1937, Hartley observou que a exposição do azobenzeno à luz comum produzia isomerização para uma forma cristalina, que se mantinha estável no escuro. Por analogia aos isômeros geométricos das oleofinas, e

baseado nas propriedades físicas, como mudança no ponto de congelamento, ponto de fusão e momento de dipolo, concluiu-se a existência de um isômero *trans* (E) e de um isômero *cis* (Z), ilustrados na figura 1.2 [6]. Os isômeros de azobenzeno possuem diferentes volume espacial e momento de dipolo e conseqüentemente distintas características espectroscópicas, como absorção na região do ultravioleta (tabela 1.1) [7,8] .

Figura 1.1-Isomerização do azobenzeno

Tabela 1.1 – Algumas características físicas da molécula de azobenzeno

	Isômero <i>cis</i>	Isômero <i>trans</i>
Momento de dipolo (D)	0,56	1,00
Comprimento de onda das transições $\pi-\pi^*$ (nm)	280	330
Comprimento de onda das transições $n-\pi^*$ (nm)	430	450

O isômero *trans* é termodinamicamente mais estável, e portanto, em temperatura e iluminação ambiente, os derivados de azobenzene adotam predominantemente esta forma. Entretanto, quando irradiados por luz em certos comprimentos de onda, seu equilíbrio é deslocado favorecendo o aparecimento de uma maior quantidade da forma *cis*. O processo de isomerização *cis-trans* é induzido tanto térmica como fotoquimicamente. A diferença de energia entre as formas *trans* e *cis* para o azobenzene sem substituintes é de 56kJ/mol [9].

A taxa da reação fotoquímica *cis-trans* ou *trans-cis* depende da estrutura do azobenzene. Os azobenzenos possuem uma conjugação de elétrons π proveniente das ligações duplas ressonantes do anel benzene e da ligação dupla entre os nitrogênios. Os átomos de nitrogênio possuem um par de elétrons livres que também possibilitam a existência de transições, assim são possíveis transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é localizada no grupo azo (N=N) e não possui um caráter de transferência de carga. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$, por ser deslocalizada, é realçada com a adição de grupos doadores e aceitadores de carga. Essas transições estão geralmente separadas em energia, mas podem estar superpostas dependendo da estrutura (simetria) da molécula. Rau classificou os azocorantes de acordo com as posições relativas em energia dos estados $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, resultando em 3 classes [7,10]:

Azobenzenos: caracterizada espectroscopicamente por uma banda $n-\pi^*$ de baixa intensidade na região do visível, e por uma banda $\pi-\pi^*$ de alta intensidade no ultravioleta. Nesta classe de compostos, o isômero *cis* pode ser isolado, pois a taxa de isomerização térmica *cis-trans* é bem lenta (da ordem de horas). O

espectro de absorção do isômero *cis* é deslocado para menores comprimentos de onda.

Aminoazobenzenos: Nesta classe de compostos as bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ estão sobrepostas e são invertidas em relação ao azobenzeno. Ou seja a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é menos energética do que a $n \rightarrow \pi^*$. Estas moléculas possuem estrutura com grupos aminas na posição *orto* ou *para* em relação ao grupo azo. A velocidade da isomerização *cis-trans* é da ordem de milisegundos.

Pseudoestilbenos: Também possuem bandas invertidas em relação ao azobenzeno. São moléculas com grupos doadores e aceptadores de elétrons ligados ao azobenzeno. Os espectros de absorção dos isômeros *cis* e *trans* praticamente se sobrepõem. A velocidade de isomerização é da ordem de milisegundos.

O mecanismo de isomerização tem sido investigado desde 1950, quando dois mecanismos foram propostos: mecanismo de rotação da ligação N=N e o de inversão. O mecanismo de rotação ocorre em torno do eixo na direção da dupla ligação entre os nitrogênios (a dupla ligação do grupo azo). Quando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ acontece, a ligação π da dupla ligação do grupo azo é temporariamente desfeita, fornecendo mais um grau de liberdade para a molécula, que é a rotação em torno do eixo da ligação entre os nitrogênios [8]. O caminho de inversão é baseado na transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Neste caso, a transição de um elétron n para o orbital antiligante π^* gera uma re-hibridização do orbital sp, promovendo a isomerização. A figura 1.2 mostra, de forma

ilustrativa, os dois mecanismos de isomerização para os azobenzenos. Estes mecanismos ainda são foco de discussão na literatura e uma descrição mais aprofundada pode ser encontrada na referência 10.

Figura 1.2 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno.

Uma consequência do mecanismo de isomerização de moléculas azoarômáticas é uma baixa fluorescência à temperatura ambiente. Isso indica que o caminho de relaxação dos estados excitados é mais eficiente via isomerização, ou seja, a energia absorvida pela molécula é dissipada via relaxação roto-vibracional. Uma relaxação direta (via emissão de fótons) pode ser observada quando os compostos azoarômáticos são condicionados a temperaturas em torno de 77 K ou quando estes estão muito agregados, não havendo volume livre para a isomerização do grupo azo tornando a molécula impedida estericamente e o mecanismo de isomerização não seja mais o preferencial [8].

1.2-Azopolímeros

Existem diversos tipos de materiais poliméricos contendo estes corantes covalentemente ligados na sua cadeia. São azopolímeros com cadeias de uretano [11], uréia [12], vinila [13], ésteres [14], com grupos azo na cadeia principal ou dispostos lateralmente. Há ainda os polímeros com grupos azo conjugados em sua estrutura, como ilustrado na figura 1.3.[15]

Figura 1.3- Estrutura de azopolímeros

A estratégia de síntese de azopolímeros conjugados será discutida no capítulo 5. Azopolímeros de cadeia lateral ou principal são geralmente obtidos por polimerização por adição ou policondensação. Na maioria dos trabalhos a estratégia utilizada para síntese é feita por:

- 1) Síntese de monômeros (geralmente vinílicos) com o corante azobenzênico e posterior polimerização por adição [16].

- 2) Síntese de corantes azobenzênicos contendo sítios ativos como aminas ou hidroxilas, que possibilitam a polimerização por condensação [17].
- 3) Síntese de polímeros que contenham grupos fenil substituídos com grupos doadores de elétrons e posterior reação com aminas para formação dos grupos azo por acoplamento por sal diazônio [18,19].

Recentemente têm sido utilizados novos processos para a produção de copolímeros em bloco por ATRP (polimerização radicalar controlada) [20,21] ou com a utilização de enzimas [22]. Destacam-se também os azodendrimeros que contêm grupos azo no interior das moléculas, na sua periferia em diferentes proporções ou ainda em toda sua estrutura [23-25]. Deve-se ainda ressaltar trabalhos utilizando os sistemas hóspede-hospedeiro (guest-host) nos quais os azocorantes encontram-se dispersos na matriz polimérica, sem ligações covalentes entre os polímeros e os corantes [26].

Baseados nas propriedades fotoquímicas dos azobenzenos, diversas propriedades têm sido estudadas para os azopolímeros: mudanças conformacionais dinâmicas [27], efeitos de fotoviscosidade [28], e efeito fotomecânico [29]. Em óptica física destaca-se a aplicação desses polímeros na criação de materiais não centrossimétricos que produzem efeitos de óptica não linear (geração de segundo harmônico e atividade eletro-óptica) [30,31], na produção de redes de Bragg em fibras ópticas poliméricas [32,33], na fabricação de grades de relevo e na birrefringência induzidas por luz (memória óptica). As duas últimas são comentadas em mais detalhes a seguir:

1.3-Birrefringência opticamente induzida

Em uma amostra sólida contendo azopolímeros há inicialmente uma distribuição isotrópica dos cromóforos. Com a incidência de luz laser linearmente polarizada em comprimento de onda absorvido pelos cromóforos, há a promoção das espécies para um estado excitado de energia e uma das transformações possíveis de decaimento é a da molécula para o isômero *cis*. Uma vez que o estado fundamental *trans* é de menor energia que o isômero *cis*, qualquer espécie *cis* criada voltará para o estado *trans* fotoquímica ou termicamente [34]. Ao relaxar para a forma *trans*, o cromóforo pode adotar quaisquer direções, inclusive aquela em que o momento de dipolo da molécula fique perpendicular à direção de polarização do laser (campo elétrico do laser), como mostrado na figura 1.4. Nesta orientação não haverá mais absorção e os cromóforos estarão "travados" na conformação perpendicular, não sendo mais afetados em ciclos posteriores de fotoisomerização. Assim, após vários ciclos existe uma quantidade maior de cromóforos com momento de dipolo perpendicular à direção de polarização. Efeitos de impedimento estérico, ou seja, a inexistência de volume para posteriores ciclos de isomerização, não permitem que todos os cromóforos se alinhem na direção perpendicular ao feixe. O desordenamento das moléculas para o estado aleatório inicial pode ser feito com a exposição do filme à luz laser circularmente polarizada por alguns segundos ou pelo aquecimento da amostra [35].

Figura 1.4 - Birrefringência opticamente induzida. Retirado da ref. [36].

A anisotropia é refletida em diferenças mensuráveis do índice de refração e da absorção, resultando em indução de birrefringência e dicroísmo. A figura 1.5 mostra a variação do sinal da transmissão do laser de leitura entre os polarizadores cruzados em função do tempo, conhecido como ciclo de escrita, leitura, e apagamento da informação óptica. Nenhuma transmissão é observada no filme entre os dois polarizadores enquanto o laser de escrita está desligado, indicando a orientação aleatória dos cromóforos no filme (ponto A). Entretanto, quando ligado o laser de escrita há um aumento no sinal transmitido chegando ao ponto B (escrita) em que existe uma quantidade de cromóforos orientados que atinge um patamar de saturação. Quando o laser é desligado no ponto B, a transmissão decai para o ponto C (relaxação), em um processo de relaxação possivelmente causado pela reorientação térmica. Isso é provavelmente

causado por calor local associado à luz do laser que se dissipa no material após seu desligamento, assim desordenando os grupos cromóforos, ou ainda, ser resultado da movimentação das cadeias poliméricas. Incidindo luz circularmente polarizada em comprimento de onda absorptivo da molécula pode-se desorientar as moléculas voltando ao estado aleatório inicial, ponto D. Quando não há degradação do azopolímero, o processo de escrita e apagamento pode ser repetido por diversas vezes e se mantém estável por anos [34,35,37,38].

Figura 1.5-Ciclo de escrita-apagamento de informações.

A orientação óptica induzida em azobenzenos foi descrita pela primeira vez por Todorov em 1984, com a utilização de poli(álcool vinílico) dopado com azocorantes (vermelho de metila e laranja de metila) em um sistema hóspede-hospedeiro. Este efeito foi muito instável, durando apenas alguns segundos. Em polímeros convencionais observou-se que apenas 35% da birrefringência opticamente induzida em polímeros metacrílicos dopados com o corante DR1 (hóspede-hospedeiro) eram mantidos uma hora após o desligamento do laser,

ao passo que para polímeros com os grupos azo ligados covalentemente 80% da birrefringência induzida era conservada [39]. Ou seja, a existência de ligações entre os corantes e a cadeia polimérica é um requisito importante para a formação de birrefringências mais estáveis.

A birrefringência opticamente induzida em azopolímeros em filmes obtidos por evaporação de solvente foi estudada extensivamente pelo grupo da Profa. Natansohn, do Canadá. Vários sistemas poliméricos, mostrados na figura 1.7, foram sintetizados e estudaram-se os efeitos das diferentes estruturas da cadeia polimérica e do grupo azo na indução da anisotropia óptica [35,38].

Figura 1.6 - Moléculas de azopolímeros utilizadas em experimentos de birrefringência opticamente induzida pelo grupo de Natansohn.

Os pesquisadores do grupo de Natansohn realizaram vários estudos comparativos para investigar a influência de diversos fatores na birrefringência. Por exemplo, comparando-se os polímeros PDR1A e PDR13A, obtiveram informações a respeito do efeito de substituintes no grupo azobenzênio. A saturação da birrefringência relativa foi de 105 unidades arbitrárias para o PDR13A, e 64 para o pdr1A. Atribuiu-se esta diferença ao máximo de absorvância em 502 nm do PDR13A estar mais próximo de 532 nm (comprimento de onda do laser de escrita utilizado) do que o PDR1M, pois este possui seu máximo de absorvância em 464nm [40]. Utilizando o polímero PNDR1M em comparação ao PDR1M, pôde-se relacionar o tamanho do grupo azoaromático. A diferença está no grupo naftil ligado ao azobenzênio (PNDR1M), ao invés do fenil (PDR1M). Os polímeros apresentaram birrefringência similar, entretanto a velocidade de escrita foi mais lenta para o PDR1M. Os prováveis fatores para a menor velocidade de escrita para este polímero são: i) a menor velocidade de isomerização do grupo naftil que pode diminuir o rendimento quântico de isomerização, ii) maior volume do grupo naftil, que diminui o volume livre para a isomerização [41].

Em outro estudo o poliéster PMNAP teve uma birrefringência menor do que o PDR1A, atribuída à maior rigidez da cadeia polimérica e também à presença de duas ligações entre o corante e a cadeia polimérica. Outros fatores que levaram à menor birrefringência foram as diferenças na fração de corante no polímero e a maior absorptividade do polímero no comprimento de onda do

laser. O sinal residual foi maior do que no PDR1M, em torno de 85%, e esta foi atribuída à maior rigidez da cadeia polimérica que restringe a relaxação dos cromóforos organizados [42].

Embora diversas variáveis no processo de formação da anisotropia óptica induzida em filmes fabricados por *casting* tenham sido estudadas, este tipo de filme não possibilita estudo aprofundando da influência da espessura dos filmes. Além disto, a anisotropia é influenciada pelo ambiente nanométrico na vizinhança do grupo azo, ou seja, do volume livre para isomerização. Portanto, somente através da utilização de filmes ultrafinos podemos obter informações refinadas sobre esta influência. As técnicas de Langmuir-Blodgett e automontagem possibilitam a formação de filmes nanoestruturados com espessura controlada e são descritas nos capítulos 2 e 6, respectivamente. Estas técnicas foram utilizadas neste trabalho para a obtenção de filmes de diferentes materiais contendo grupos azo. Os resultados das propriedades de anisotropia induzida por luz serão discutidos no decorrer da tese.

1.4-Grades de relevo de superfície

A produção de grades de relevo de superfície (SRG) consiste na deformação de superfícies planas de azopolímeros pela irradiação de luz laser, geralmente utilizando padrões de difração, como ilustrados na figura 1.7. Inicialmente observadas em 1995 pelos grupos de Tripathy [43] e de Natansohn [44] estas grades podem ser produzidas por processo puramente fotônicos com profundidade de até 800nm dependendo das condições utilizadas. Estas grades

são estáveis abaixo da T_g do polímero e podem ser apagadas com a incidência de luz com polarização adequada [45].

Figura 1.7- Foto de filme de azopolímero IPDI-DR19CL com grades de relevo inscritas. Micrografia obtida por microscopia de força atômica destas grades.

Para a formação das SRG é necessária a incidência de um padrão de interferência de dois feixes de laser com polarização apropriada sobre o filme, como mostrado na figura 1.8. O período da grade pode ser ajustado variando-se o ângulo (2θ) entre os feixes. A irradiação é feita com luz em comprimento de onda absorptivo do material, com um laser em 488nm ou 514nm, geralmente. A eficiência da difração pode ser medida por um feixe de luz não absorptiva ao material, como um laser de He-Ne em 632,8 nm.

Figura 1.8- Montagem utilizada para a produção de grades de relevo de superfície. Retirada da referência [36].

Podem-se utilizar as polarizações *s* e *p* para a inscrição de grades. O termo *s* e *p* estão relacionados com a polarização do campo elétrico do laser em relação ao padrão de interferência gerado na superfície da amostra durante a fabricação da grade. A figura 1.9 ilustra a definição. Ao se definir o vetor *k* como o vetor diretor da grade, na polarização tipo *p*, o campo elétrico dos feixes incidentes está paralelo a *k*, contido no plano de incidência. No caso da polarização *s*, o campo dos feixes incidentes será perpendicular a *k* [46]. A polarização é importante porque no processo fotônico, o transporte de massa é induzido por uma força do gradiente do campo elétrico na amostra, que se anula quando não há uma componente do campo elétrico na direção do gradiente. Este é o caso da polarização *s*, para a qual não se fotoinscrevem grades de relevo se o processo for puramente fotônico.

Figura 1.9 – Definição para a polarização *p* e *s* utilizadas nas grades

A formação de grades pode ser feita em polímeros de alta T_g , entre 100 e 190°C, à temperatura ambiente. Isto é possível devido a um efeito de *plastificação* do material que podem sofrer ciclos sucessivos de isomerização seguida da reorientação molecular e transporte de massa. Quando luz laser é de baixa intensidade o efeito térmico pode ser desprezível e o transporte de massa é um processo totalmente fotônico. Deve-se observar que através da ablação, que pode ser feita com a utilização de pulsos intensos de luz ou laser contínuos de alta potência, pode-se obter grades de relevo. Através deste processo as moléculas sofrem degradação, e as grades não apresentam dependência da polarização e nem podem ser apagadas opticamente [45].

Há vários mecanismos utilizados para explicar a formação das grades de relevo, a saber:

- processo de transporte de massa dirigido por luz: Neste processo os cromóforos movem-se das regiões iluminadas gerando uma diferença de fase π entre o padrão de interferência e a grade. Este mecanismo pode ocorrer em intensidades moderadas do laser de escrita. As grades são altamente

dependentes da polarização do laser de escrita e podem ser apagadas opticamente.

- transporte de massa associado com degradação: Este processo é observado principalmente em SRG inscritas em filmes automontados que possuem corantes de baixa massa molecular. A dependência da polarização com o laser de escrita não é tão acentuada, ao contrário do processo fotônico [45].

Grades de relevo com amplitude entre 100 e 1000 nm foram feitas para uma série de azopolímeros obtidos por *spin coating* [43], Langmuir-Blodgett (LB) [37] e filmes automontados [47]. A maioria das grades foi produzida em filmes evaporação (*casting*) ou rotação (*spin coating*) em polímeros de cadeia principal ou cadeia lateral. O transporte de massa não é eficiente quando os corantes estão presentes em sistemas do tipo hóspede-hospedeiro, resultando em modulações superficiais muito baixas. Entretanto, quando os corantes estão em camadas alternadas com polieletrólitos, no caso de filmes automontados, a formação de SRG pode ocorrer.

Em diversos trabalhos utilizaram-se filmes automontados com pares de azopolímero e polieletrólitos inertes, ou ainda azocorantes e polieletrólitos inertes. A formação de grades indicou existirem ligações fortes entre as camadas. O transporte de massa ocorre principalmente devido às ligações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio que permitem que os corantes, ao se movimentarem, consigam arrastar as cadeias dos polímeros inertes, formando grades de relevo. A formação de grades de relevo utilizando filmes automontados será revisada no capítulo 2.

1.5-Referências Bibliográficas

1. Zollinger, H., *Color Chemistry*. 1991, Nova Iorque: VCH.
2. Nuyken, O., Scherer, C., Baidl, A., Brenner, A.R., Dahn, U., Gartner, R., KaiserRohrich, S., Kollefrath, R., Matusche, P., and Voit, B., *Progress in Polymer Science*, 1997. **22**(1): p. 93-183.
3. Muzart, J., *Synthesis-Stuttgart*, 1995(11): p. 1325-1347.
4. Milos, H., *Oxidations in Organic Chemistry*. 1990, Washington: ACS Monographs.
5. Saul, P., *Chemistry of Amino group*. Vol. 1. 1968, New York: Interscience Publisher.
6. Tabak, D., *The cis-trans isomerization in solutions of Polyamides containing azobenzene residues in chain Backbone*, Buffalo, 1975, Polytechnic Institute of Brooklyn, University of Buffalo
7. Rau, H., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1973. **12**(3): p. 224.
8. Rau, H., *Photocromism, Molecules and Systems*, H.B.-L. H. Durr, Editor. 1990: Amsterdã. p. 44.
9. Xie, S., Natansohn, A., and Rochon, P., *Chemistry of Materials*, 1993. **5**(4): p. 403-411.
10. de Boni, L., *Não linearidades ópticas em azocompostos*, Tese de doutorado. São Carlos, 2004, IFSC, Universidade de São Paulo
11. dos Santos Jr., D.S., Mendonça, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., e Oliveira Jr., O.N., *Synthetic Metals*, 2001. **121**(1-3): p. 1479-1480.

12. Kumar, G.S., Depra, P., and Neckers, D.C., *Macromolecules*, 1984. **17**(10): p. 1912-1917.
13. Mendonça, C.R., Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Misoguti, L., dos Santos Jr., D.S., Pereira-da-Silva, M.A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira Jr., O.N., *Macromolecules*, 1999. **32**(5): p. 1493-1499.
14. Xu, Z.S., Drnoyan, V., Natansohn, A., and Rochon, P., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2000. **38**(12): p. 2245-2253.
15. Oliveira Jr., O.N., Dos Santos Jr., D.S., Zucolotto, V., and Balogh, D.T., *Adv. Coll. Interface Sci.*, no prelo.
16. Mendonça, C.R., Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Misoguti, L., dos Santos Jr., D.S., Pereira-da-Silva, M.A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira Jr., O.N., *Macromolecules*, 1999. **32**(5): p. 1493-1499.
17. Dhanabalan, A., Dos Santos Jr., D.S., Mendonça, C.R., Misoguti, L., Balogh, D.T., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira Jr., O.N., *Langmuir*, 1999. **15**(13): p. 4560-4564.
18. Wang, X.G., Kumar, J., Tripathy, S.K., Li, L., Chen, J.I., and Marturunkakul, S., *Macromolecules*, 1997. **30**(2): p. 219-225.
19. Shi, J., Jiang, Z.W., and Cao, S.K., *Reactive & Functional Polymers*, 2004. **59**(1): p. 87-91.
20. Cui, L., Tong, X., Yan, X.H., Liu, G.J., and Zhao, Y., *Macromolecules*, 2004. **37**(19): p. 7097-7104.
21. Tian, Y.Q., Watanabe, K., Kong, X.X., Abe, J., and Iyoda, T., *Macromolecules*, 2002. **35**(9): p. 3739-3747.

-
22. Liu, W., Lee, S.H., Yang, S.Z., Bian, S.P., Li, L., Samuelson, L.A., Kumar, J., and Tripathy, S.K., *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 2001. **38**(12): p. 1355-1370.
 23. Ghosh, S., Banthia, A.K., and Chen, Z., *Tetrahedron*, 2005. **61**(11): p. 2889-2896.
 24. Aida, T., Jiang, D.L., Yashima, E., and Okamoto, Y., *Thin Solid Films*, 1998. **331**(1-2): p. 254-258.
 25. Archut, A., Vogtle, F., De Cola, L., Azzellini, G.C., Balzani, V., Ramanujam, P.S., and Berg, R.H., *Chemistry-a European Journal*, 1998. **4**(4): p. 699-706.
 26. Mendonça, C.R., Costa, M.M., Giacometti, J., Nunes, F.D., and Zilio, S.C., *Electronics Letters*, 1998. **34**(1): p. 116-117.
 27. Kumar, G.S. and Neckers, D.C., *Chemical Reviews*, 1989. **89**(8): p. 1915-1925.
 28. Negishi, N., Ishihara, K., and Shinohara, I., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1982. **20**(7): p. 1907-1916.
 29. Eisenbach, C.D., *Polymer*, 1980. **21**(10): p. 1175-1179.
 30. Ribeiro, P.A., Balogh, D.T., Fonseca, J.L.C., and Giacometti, J.A., *Macromolecules*, 2004. **37**(7): p. 2618-2624.
 31. Ribeiro, P.A., Balogh, D.T., and Giacometti, J.A., *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2000. **7**(4): p. 572-577.
 32. Choi, S., Kim, K.R., Oh, K., Chun, C.M., Kim, M.J., Yoo, S.J., and Kim, D.Y., *Applied Physics Letters*, 2003. **83**(6): p. 1080-1082.

-
33. Jiang, C.H., Kuzyk, M.G., Ding, J.L., Johns, W.E., and Welker, D.J.,
Journal of Applied Physics, 2002. **92**(1): p. 4-12.
 34. Delaire, J.A. e Nakatani, K., Chemical Reviews, 2000. **100**(5): p. 1817-1845.
 35. Natansohn, A. and Rochon, P., Chemical Reviews, 2002. **102**(11): p. 4139-4175.
 36. Oliveira Jr.O.N. , dos Santos Jr., D.S., Balogh D.T. , ZucolottoV. and Mendonça C. R., Adv. Coll. Interface Sci.,aceito.
 37. Mendonça, C.R., dos Santos Jr., D.S., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira Jr., O.N., Polymer, 2001. **42**(15): p. 6539-6544.
 38. Natansohn, A. and Rochon, P., Advanced Materials, 1999. **11**(16): p. 1387-1391.
 39. Todorov, T., Nikolova, L., and Tomova, N., Applied Optics, 1984. **23**(23): p. 4309-4312.
 40. Natansohn, A., Rochon, P., Gosselin, J., and Xie, S., Macromolecules, 1992. **25**(8): p. 2268-2273.
 41. Ho, M.S., Natansohn, A., and Rochon, P., Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6124-6127.
 42. Meng, X., Natansohn, A., and Rochon, P., Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1996. **34**(8): p. 1461-1466.
 43. Kim, D.Y., Li, L., Jiang, X.L., Shivshankar, V., Kumar, J., and Tripathy, S.K., Macromolecules, 1995. **28**(26): p. 8835-8839.

-
44. Rochon, P., Batalla, E., and Natansohn, A., *Applied Physics Letters*, 1995. **66**(2): p. 136-138.
 45. Oliveira Jr. ON, Kumar J, Tripathy SK, *Surface relief gratings on azobenzene-containing films*, in *Photoreactive Organic Thin Films*, W.K. Z. Sekkat, Editor. 2002, Academic Press: San Diego. p. 429-486.
 46. Zucolotto, V., *Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes*, São Carlos, 2003, Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo
 47. Zucolotto, V., He, J.A., Constantino, C.J.L., Neto, N.M.B., Rodrigues, J.J., Mendonça, C.R., Zilio, S.C., Li, L., Aroca, R.F., Oliveira Jr., O.N., e Kumar, J., *Polymer*, 2003. **44**(20): p. 6129-6133.

2.1.1-Introdução

A fabricação de filmes de espessura nanométrica vem sendo amplamente estudada nos últimos anos devido as suas aplicações em diferentes campos, como a química, física e biologia. Um filme fino possui uma razão superfície/volume alta, apresentando por isto propriedades distintas de uma estrutura com menor superfície/volume do mesmo material [1]. Em filmes finos é possível proporcionar organização molecular, controlar a agregação, morfologia, espessura e a composição dos materiais de uma forma refinada, inclusive no nível molecular [2]. Conseqüentemente pode-se controlar a interação desses materiais com diferentes superfícies e compostos químicos ou biológicos. Diversas técnicas podem ser empregadas para a formação de filmes finos, como a deposição química ou física em vapor, sol-gel, *dip-coating*, Langmuir-Blodgett e automontagem. As duas últimas, utilizadas nesta tese, permitem controle molecular [3].

A técnica mais antiga para a formação de filmes ultrafinos, e uma das mais estudadas, é a de Langmuir-Blodgett. Neste método, monocamadas formadas na interface ar-água são transferidas para um substrato sólido e pela repetição sucessiva deste processo pode-se produzir filmes multicamadas [3]. Esta técnica será discutida em profundidade no capítulo 6. A automontagem por adsorção física permite a formação de nanoestruturas de espessura e composição controlada, através de deposições sucessivas de materiais carregados eletricamente dissolvidos em meio líquido.

2.1.2-Formação de Filmes automontados

A automontagem (layer-by-layer, LBL) é um método para obtenção de filmes nanoestruturados com espessuras desde nanômetros até microns com estrutura interna e superficial controláveis. O primeiro experimento que demonstrou a possibilidade de formação de filmes LBL foi realizado por Iler, em 1966, com a deposição de camadas alternadas de alumina negativamente carregada e sílica positivamente carregada sobre substratos de vidro [4]. A técnica permaneceu esquecida por quase 25 anos, quando Decher e Hong estudaram a formação de filmes multicamadas de polieletrólitos sobre um substrato carregado [5]. Avanços significativos desta técnica ocorreram nos últimos 12 anos, tanto em relação à teoria e procedimentos experimentais, quanto às aplicações. Foram cerca de 1200 artigos publicados [6], os quais descrevem a produção de filmes de diferentes materiais, sua caracterização e os mecanismos envolvidos na formação de filmes. Além disto, 39 patentes sobre filmes LBL foram depositadas, com aplicações de filmes automontados em recobrimento de membranas, na modificação de superfícies de lentes de contato, filmes piezoelétricos, filmes com aplicações em óptica não linear e mudanças na superfície de biomateriais [6].

Para a produção dos filmes, não são necessários equipamentos sofisticados como na técnica de Langmuir Blodgett ou deposição de vapor, ou ainda molécula específica como no processo químico de automontagem. O processo é relativamente simples e se resume em sucessivas imersões dos substratos sólidos em soluções contendo materiais de cargas opostas [7]. A

figura 2.1 ilustra o procedimento para a produção de filmes sobre um substrato carregado negativamente utilizando polieletrólitos com cargas opostas. Inicialmente o substrato é imerso em uma solução de um polieletrólito positivamente carregado (1) por um determinado tempo, seguindo-se da imersão do substrato em uma solução com as mesmas características de pH e força iônica que a solução 1 mas sem polieletrólito (2) . Este procedimento visa à remoção de moléculas não adsorvidas no substrato. Segue-se com a imersão do substrato na solução que contém o polieletrólito de carga oposta (3), e o processo de lavagem do substrato é feito na solução (4). A solução 4 tem as mesmas características de pH e força iônica que a solução 2 mas sem polieletrólito. O processo (1-2-3-4) pode ser repetido diversas vezes resultando na formação de filmes multicamadas. Na maioria dos casos o filme é seco utilizando um jato de nitrogênio seco após as imersões, para que a deposição seja mais uniforme ao longo da lâmina.

O crescimento dos filmes parece não ter limitação quanto ao número de camadas e filmes com até 1000 camadas já foram obtidos [8]. Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de funcionalização das camadas superficiais por reações, pelas quais pode-se obter um material com estrutura de camadas e com uma superfície específica ou ainda servir como nanorreatores [9,10].

Figura 2.1- Diagrama esquemático da produção de filmes automontados

A produção de filmes com este método possui algumas variantes, como o spray LBL [11]. Nesta técnica, um spray de polieletrólitos é lançado sobre os substratos nos passos 1 e 3, seguindo o mesmo procedimento de lavagem dos passos 2 e 4. Outra maneira de produzir filmes é o *spin-casting* LBL [12]. Neste processo, as soluções de polieletrólitos são depositadas na superfície dos substratos horizontalmente (em um lado do substrato) e este é girado por um rotor nos passos 1 e 3. Os filmes são enxaguados como nos passos 2 e 4 da figura 2.1. Estes processos resultam em multicamadas com morfologia distinta do processo tradicional, quando as mesmas soluções de polieletrólitos são utilizadas.

A técnica é independente da forma do substrato ou de sua topologia e pode ser aplicada a uma grande variedade de substratos, como vidro, sílica,

ouro, membranas poliméricas ou ainda sobre partículas coloidais [7]. No caso das partículas coloidais, o processo de formação é semelhante, com a imersão em polieletrólitos de carga inversa e a conseqüente formação de multicamadas. Entretanto, o processo experimental necessita de um fino ajuste das concentrações dos polieletrólitos e dos colóides, para evitar coalescência nas soluções [13]. Neste processo os passos 2 e 4 são feitos por sucessivas centrifugações das partículas para remover os polímeros não adsorvidos. A versatilidade da técnica de automontagem propicia a formação de heteroestruturas que podem ser obtidas não somente por pares de polieletrólitos, mas também por materiais cerâmicos, moléculas orgânicas de baixo peso, proteínas e nanopartículas metálicas [14]. Diversos artigos de revisão contêm exemplos desses materiais [2,14,15].

Para as aplicações de filmes finos é necessário conhecimento básico sobre a estrutura e o controle no processo de formação da camada, para que se possam formar materiais com a estrutura desejada. Estes aspectos são discutidos a seguir.

2.2-Mecanismos de adsorção

Basicamente a formação de filmes LBL ocorre por interações eletrostáticas e interações mais fracas, como ligações de hidrogênio, forças de London e interações íon-dipolo. Nestes casos, cada bicamada é por si só um gel com uma estruturação mais bem definida do que nos complexos de polieletrólitos obtidos em solução [16]. Os polieletrólitos, que na maioria dos

casos formam os filmes automontados, são macromoléculas com grupos químicos ionizáveis em água. Em condições apropriadas, estas moléculas se dissociam em políons e íons, que são conhecidos como contraíons. Dependendo da carga do polieletrólito podem ser policátions (carga positiva) ou poliânions. Existem ainda polieletrólitos com cargas negativas e positivas, que são os polianfóteros, como na natureza as proteínas. Conforme a solubilidade em água, podem ser classificados como polieletrólitos fortes, que possuem grupos que se dissociam totalmente em água em toda faixa entre pH 1 a 14. Os polieletrólitos fortes possuem grupos ácidos e básicos fortes em sua cadeia, como o poliestireno sulfonado (PSS) e o poli(cloreto de dialilmetilamônio) (PDADMAC). Por outro lado, os polieletrólitos fracos se ionizam somente em determinadas faixas de pH, como o poliácido acrílico (PAA), a quitosana e a polialilamina (PAH) [17]. A figura 2.2 mostra alguns desses materiais.

Figura 2.2 - Alguns polieletrólitos comumente utilizados para formação de filmes automontados

Um polieletrólito tem um comportamento distinto de um eletrólito convencional em água. Quando dissociado em água, uma molécula pequena

ionizável separa-se em cátions e ânions que se distribuem na solução. Já na dissolução de um polieletrólito formam-se regiões com cargas que se mantêm a uma distância fixa uma das outras, com menor mobilidade que um composto iônico tradicional. Devido à restrição da mobilidade das cargas, e de as cargas eletrostáticas não serem unidirecionais, as forças de atração e repulsão intra e intercadeias conferem propriedades únicas aos polieletrólitos. Tais propriedades são influenciadas pela natureza dos grupos químicos, distância entre eles e da concentração dos grupos na macromolécula. Além disso, a conformação da macromolécula depende da força iônica das soluções [17]. Comparando-se um polieletrólito com uma molécula com estrutura química similar de menor massa molecular, por exemplo, o ácido acético e o PAA, nota-se que o ácido acético tem pK_a 4,8, enquanto o polieletrólito tem pK_a 5,8 ou maior, dependendo da força iônica da solução. Como nos polieletrólitos as cargas encontram-se muito próximas, o pK_a de cada grupo é influenciado pelo estado de ionização dos outros, fazendo com que a ionização seja diferente de um grupo único [17].

As interações entre polieletrólitos e uma superfície são substancialmente diferentes das interações de polímeros não carregados, pois são quase exclusivamente dominadas pela carga do polieletrólito. Segundo os modelos teóricos que descrevem a adsorção de um polieletrólito sobre um substrato, três tipos possíveis de segmentos da macromolécula sobre o substrato se formarão durante o processo de deposição: o trem, que é a parte da macromolécula em contato com o substrato; as voltas que não têm contato com a superfície, mas

conectam dois trens, e as caudas que são as partes não adsorvidas, como ilustrado na figura 2.3 [1].

Figura 2.3-Possíveis conformações das moléculas de polieletrólito sobre substrato sólido

A princípio, a adsorção das macromoléculas com mais de uma carga sobre um substrato sólido pode possibilitar a mudança da carga da superfície, o que resulta em duas conseqüências importantes [1]:

- 1- A repulsão entre as cargas igualmente carregadas, promovendo assim uma restrição no crescimento da camada.
- 2- A possibilidade de formação de outra camada de moléculas de carga oposta sobre esta.

A cinética de adsorção consiste de um processo inicial rápido, pelo qual as cadeias poliméricas difundem da solução e uma camada é formada, seguida por um processo lento de rearranjo das cadeias sobre o substrato. O primeiro processo é limitado até que o substrato adquira carga semelhante ao polieletrólito. Pode ocorrer em apenas alguns minutos, enquanto o segundo processo pode levar de horas a dias [16,18].

A adsorção das moléculas ocorre em vários sítios, e se sobrepõe à dessorção causada pela energia térmica. Interações polímero-solvente e intrapolímero também influenciam a conformação da molécula sobre o substrato. A inversão da carga superficial ocorre devido à existência de sítios carregados do polímero que não estão ligados diretamente ao substrato, nas caudas ou nas voltas, que formarão uma barreira repulsiva à adsorção de mais moléculas. Para um determinado substrato, estes processos são influenciados fortemente pela força iônica e o pH da solução, pois as moléculas podem possuir uma conformação mais ou menos volumosa que determinará a espessura dos filmes formados [16,18,19].

A espessura e o mecanismo de formação do filme dependem da natureza dos materiais utilizados na deposição. Os filmes obtidos a partir de polieletrólitos fortes são basicamente formados por interações iônicas. As cadeias sentem a repulsão das cargas intermoleculares, ficando mais estendidas e formando uma estrutura plana com espessura fina (molecularmente fina). A espessura pode ser aumentada caso seja adicionado um sal, que aumenta o volume da cadeia, pois há uma menor repulsão das cargas devido ao efeito de blindagem [16,20].

Com polieletrólitos fracos, caso o filme seja feito em uma faixa de pH na qual o polieletrólito esteja totalmente ionizado, este terá um comportamento semelhante aos polieletrólitos fortes. Ou seja, será depositado em pouca quantidade e com uma espessura bem fina. Entretanto, quando não completamente ionizados estes polieletrólitos possuem menos grupos

carregados e têm menor repulsão entre as cargas. Isto gera filmes mais espessos até 10 vezes a espessura molecular da camada. Para estes filmes as interações mais fracas também são importantes, além das interações eletrostáticas. Filmes podem se formar a partir de ligações de hidrogênio. É o caso de filmes formados por polímeros solúveis em água não iônicos, como poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(vinil álcool) (PVA), ou poli(acrilamida) [3]. A espessura destes filmes é dependente do tempo de imersão dos substratos, e da concentração, podendo variar desde molecularmente finas a dezenas de nanômetros por bicamada [16,20].

Outro fator que influencia a formação dos filmes é a estrutura da superfície. Geralmente a adsorção das primeiras camadas é distinta das camadas posteriores. Ocorre que os substratos têm uma distribuição de cargas quase sempre distinta dos materiais que estão sendo depositados. As primeiras camadas são normalmente mais finas, contendo menos material devido a um menor número de cargas no substrato em relação aos polieletrólitos. Após algumas camadas um regime estacionário é alcançado e as propriedades dos filmes são independentes do substrato [19].

Vários estudos indicaram a interpenetração das camadas na estrutura interna dos filmes LBL. Ou seja, na maioria dos casos as cadeias de cargas opostas se sobrepõem umas às outras. Por exemplo, através de medidas de espalhamento de nêutrons, camadas de PAH/PSS apresentaram interpenetração entre as camadas da mesma ordem da espessura de uma bicamada [16]. Outra característica interessante é que os filmes automontados

são hidratados até mesmo no estado “seco”. Isto é, em condições ambientes, possuem uma grande quantidade de água. Investigações utilizando difração de raios X, refletividade de nêutrons e FTIR mostram que existem 6-8 moléculas de água por par de PSS/PDAC ou PSS/PAH, o que corresponde a uma fração em massa da ordem de 10 a 20% [21,22] .

Os filmes automontados apresentam algumas propriedades similares aos complexos de polieletrólitos formados em solução. Os complexos de polieletrólitos (PEC) são formados pela adição de polieletrólitos de cargas opostas em uma solução em determinadas proporções. Através de ressonância magnética nuclear no estado sólido, que fornece informações sobre o acoplamento de prótons fracamente ligados, constatou-se que em um par PDADMAC/PSS há o mesmo espaçamento entre as cargas dos complexos obtidos, tanto em solução quanto nos filmes automontados [23]. Portanto, nos segmentos locais a complexação é idêntica. Medidas de FTIR e difração de nêutrons em outros grupos de pesquisa confirmaram estas informações [21,24]. Os polieletrólitos podem então ser considerados complexos em camadas com as mesmas interações locais que um complexo no volume consistem em um hidrogel altamente entrecruzado e com estrutura estratificada com certo grau de interpenetração das camadas, na maioria dos casos.

Como comentado até aqui, a formação dos filmes é resultado de uma série de fenômenos de superfície. A grande quantidade de evidências experimentais dos últimos anos tem colaborado para a formação de modelos que explicam a formação dos filmes e suas propriedades. Uma revisão dos

mecanismos e modelos é feita na referência [16], que contém as características e limitações dos modelos.

2.3- Caracterização dos filmes automontados

O crescimento dos filmes automontados, ou seja, a evolução da adsorção das moléculas ao substrato durante a deposição, é caracterizado através da variação da massa sendo depositada. A análise do crescimento dos filmes pode ser feita de maneira direta, com a utilização de microbalança de cristal de quartzo (QMC) ou por métodos indiretos, como espectroscopia na região do UV-VIS. Na técnica QMC, os filmes são depositados sobre cristal de quartzo intercalado entre dois eletrodos de ouro. Quando os eletrodos são conectados a um oscilador e uma voltagem é aplicada o cristal oscila na sua frequência de ressonância, devido ao efeito piezoelétrico. Caso uma camada rígida seja depositada em ambos os lados dos eletrodos, a frequência de ressonância será proporcional à massa e conseqüentemente poder-se-á determinar a massa depositada. É um método de altíssima sensibilidade que pode ser empregado tanto em medidas *in situ*, quanto nos filmes formados, e pode ser aplicado em quase todos os tipos de moléculas [25].

Com a espectroscopia UV-VIS, observa-se a variação da absorbância de determinados grupos na região do ultravioleta e visível. Devido à absorbância ser proporcional à massa adsorvida, pode se monitorar o crescimento dos filmes. Este método é restrito a moléculas que possuam cromóforos que absorvam nesta região. Além disso, deve-se ficar atento a possíveis mudanças

do espectro. Por exemplo, a agregação das moléculas no filme pode deslocar os espectros, resultando em um máximo de absorção diferente [26]. Este efeito é geralmente observado nas primeiras camadas, onde os polieletrólitos sentem influência do substrato, como foi comentado anteriormente.

A caracterização dos filmes LBL pode ser feita por diversas técnicas normalmente utilizadas para filmes. Não será feita nesta tese uma discussão detalhada desses métodos, pois já há referências específicas para isso [2,3,7]. Em linhas gerais, utilizam-se técnicas espectroscópicas, como FTIR por transmissão [27], Espectroscopia Raman [28] e Fluorescência [29]. A morfologia dos filmes pode ser estudada com microscopia óptica, eletrônica de varredura ou transmissão e microscopia com varredura por sonda, principalmente microscopia de força atômica (AFM) [3]. A espessura dos filmes multicamadas é determinada por técnicas de elipsometria, difração de raios X em baixo ângulo, microscopia de força atômica e através medidas de perfilometria [7]. Na perfilometria é feito um sulco no filme LBL, e a espessura é obtida da diferença de altura entre o substrato e o filme. O sulco pode ser feito com uma ponta de AFM e a espessura obtida do perfil da altura, quando da varredura no AFM [3].

2.4-Formação de filmes LBL contendo compostos de azobenzeno

Filmes LBL de azobenzenos podem ser produzidos com moléculas com baixa massa molecular ou com azopolímeros. No caso de moléculas pequenas utilizaram-se corantes comerciais e em alguns casos bolaions. Estes são moléculas com o grupo azo ligado a cadeias com 10-20 carbonos, que por sua

vez são ligados a grupos solúveis em água, como um sal quaternizado de amônio. A figura 2.4 mostra a estrutura de azocorantes, azopolímeros e bolaíons. Os polímeros mais utilizados são os azopolímeros comerciais, PS119 e PAZOC (figura 2.4), além de polímeros vinílicos sintetizados.

Figura 2.4-Algumas azo compostos estudados em filmes automontados

O primeiro filme LBL com azopolímeros empregou poli(lisina) e vermelho do Congo, demonstrando a possibilidade de formação de multicamadas com moléculas pequenas de corante e polieletrólitos[30]. Em 1997, uma série de filmes LBL de azocorantes foi estudada, incluindo o vermelho do Congo, ponceau S, vermelho ácido 27 e vermelho ácido 26. Usando QMC, observou-se dessorção para algumas combinações dos pares corante-polieletrólito, dependendo da concentração dos corantes [31].

Na maioria dos trabalhos foram estudadas propriedades resultantes da interação de azocompostos com a luz. Incluem-se propriedades ópticas não lineares, como geração de segundo harmônico, além da birrefringência opticamente induzida e a formação de grades de relevo. A seguir é feita uma discussão destes trabalhos, com ênfase no fenômeno de birrefringência opticamente induzida.

Os materiais contendo azobenzeno podem possuir um alto momento de dipolo e uma significativa conjugação proveniente dos elétrons π que se mantém planar na sua estrutura. Essas são características importantes para os materiais utilizados em óptica não linear, como para geração de segundo harmônico que requer um ordenamento não centrossimétrico. Quando os filmes dos materiais contendo azobenzeno são obtidos por centrifugação, este efeito é induzido com a aplicação de um campo elétrico forte (em torno de 1MV/cm) no filme. Com este processo de polarização as moléculas se alinham ao longo do campo elétrico pela interação dos seus fortes momentos de dipolo. A polarização é feita em temperatura próxima à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Quando resfriados, os polímeros tendem a voltar a uma posição aleatória de menor energia. Uma abordagem para manter a organização após os tratamentos com campo elétrico é o entrecruzamento dos polímeros sob altas temperaturas [20].

Com a técnica de automontagem pode-se gerar materiais não centrossimétricos sem a necessidade de polarização por campo elétrico. Vários trabalhos utilizaram filmes automontados com este propósito, tanto de

azopolímeros como de moléculas de corante. Os efeitos de organização aparecem só nas primeiras camadas, e após algumas camadas se mantiveram estagnados ou diminuíram. Esta perda de organização pode ser atribuída à entropia das cadeias com a formação de camadas subseqüentes que deixaria a estrutura final simétrica [32]. Outras abordagens utilizadas foram a inserção das moléculas contendo o grupo azo sobre as camadas dos polieletrólitos já montados, ou o tratamento térmicos dos filmes seguido da aplicação de um campo elétrico [3].

O primeiro estudo com filmes LBL de azopolímeros para a produção de memórias ópticas empregava o bolaíon BA-12 com poli(vinil sulfato) (PVS) e PAH [33]. Os filmes formados, com espessura de 3,5 nm por bicamada, foram irradiados por luz (lâmpada de mercúrio) polarizada, causando uma mudança nos espectros de UV-VIS polarizados. Isto indicou que após longo período de irradiação os materiais tornaram-se anisotrópicos. Esta anisotropia manteve-se estável por longo período de tempo e a irradiação com luz não polarizada mostrou reverter o processo [33]. Em outro trabalho com o bolaíon BA12 e o polieletrólito PAH foi possível orientar cromóforos variando-se a força iônica da solução [34]. Estudos da fotoisomerização do polímero Poli{1-4[4-(3-carboxi-4-hidroxifenil-azo)benzenosulfonamido]-1,2-etanodiol} (sal de sódio) (PAZOC) foram feitos utilizando diferentes PDADMAC e PEI. A cinética de fotoisomerização dos filmes irradiados com luz UV é mais rápida para o PDADMAC, o que foi atribuído a interações intermoleculares mais intensas no PEI. Através de medidas de UV-VIS. polarizado após a irradiação dos filmes,

pôde-se observar orientação das moléculas e a geração de anisotropia nos filmes [35].

As interações iônicas e ligações de H fazem com que a velocidade de escrita para os filmes automontados seja muito lenta. Por exemplo, em filmes LBL de um copolímero de ácido acrílico 4-[[2-(metacriloxi)-etiletilamino]-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno (MA-co-DR13) com PAH [28], o processo de escrita foi muito mais lento que o mesmo processo em filmes obtidos por evaporação de solvente. Entretanto, quando estes filmes foram mergulhados em água, a cinética tornou-se mais rápida. O efeito foi atribuído à água que diminui a intensidade das interações intermoleculares, assim aumentando a mobilidade dos corantes. Além disso, este efeito mostrou-se reversível, ou seja, quando a água foi removida, o filme apresentava a mesma velocidade de indução da birrefringência que antes da imersão [28].

Outra característica do filmes automontados é a alta birrefringência residual, pois as interações intercadeias, apesar de retardarem o processo de fotoisomerização, também restringem a relaxação quando a luz é desligada. Por isso, a birrefringência residual nestes sistemas é maior que 60% e pode chegar a 100 % [27,28,36]. Como será visto nos próximos três capítulos, poder-se-á observar a influência da estrutura molecular e das condições de deposição na anisotropia opticamente induzida nos seguintes sistemas descritos abaixo:

- Azopolímero conjugado com um polieletrólito inerte.
- Série homóloga de azocorantes e um polieletrólito inerte.
- Azopolímero e dendrímeros inertes com diferentes massas moleculares.

permite que moléculas de corantes com baixa massa molecular, como vermelho do Congo, vermelho 80 e amarelo brilhante sejam ligados a polieletrólitos de uma maneira estruturada, tal que é possível a formação de grades de relevo [39-41].

A produção de SRG tem sido feita em filmes LBL com polieletrólitos inertes combinados com azocorantes ou azopolímeros, resultando na movimentação macromolecular de ambos os materiais. A figura 2.5 mostra os materiais utilizados para a produção de SRG utilizando a técnica LBL e a seguir são descritos os principais resultados obtidos para filmes LBL destes materiais.

Figura 2.5- Materiais utilizados na produção de SRG

Em um trabalho recente, em filmes automontados de um copolímero acrílico contendo corante azo (PAAZ) e PDAC, a formação de grades foi

estudada. Filmes obtidos por evaporação de solvente deste material formaram SRG em contraste com os filmes automontados [42]. Isto se deve às interações fortes que existem nos filmes LBL, além da baixa concentração de corante no filme (15% massa/massa) que não possibilitou a movimentação macromolecular. Com a utilização de filmes LBL de um copolímero acrílico semelhante (PAA1), com o mesmo poliânion, a formação de grades foi observada. Isto ocorreu devido uma concentração maior de grupos azo do copolímero PAA1 comparado ao PAAZ, que possibilitou que os ciclos de isomerização dos corantes exercessem um gradiente de força maior do que as interações nos filmes, possibilitando o aparecimento da SRG. Observou-se também que a velocidade de formação das grades é mais lenta que para um filme obtido por evaporação de solvente do mesmo material. Isto é esperado, pois as interações intramoleculares restringem a isomerização do grupo azo, o que também foi observado para filmes LBL com PDAC com os polímeros PBACT e PBANT[43].

Um equilíbrio entre as interações nos filmes e LBL deve ser alcançado para a formação de SRG. Experimentos realizados em nosso grupo mostraram que para um mesmo filme formado por PS119 e PAH, variando-se o pH na montagem, há uma variação da altura das grades produzidas. Grades com amplitude de 12 e 26nm, foram inscritas em filmes produzidos em pH 10 e 4, respectivamente, quando irradiados sob mesmas condições [27]. Outro fenômeno observado nestes materiais foi uma redução no tempo de indução da birrefringência opticamente induzida de 110 minutos (pH10) para 18 minutos

(pH 4). Isto mostra que a eficiência da isomerização é menor nos filmes construídos em pH mais baixo, indicando que o controle das interações nos filmes LBL permite o controle da eficiência dos ciclos de isomerização [44]. Este mesmo efeito, de variação da altura da grade, foi observado para filmes contendo polieletrólitos como o PAA1/PDAC que não formam SRG quando os filmes são construídos com pH menor que 10 [45].

A fabricação de filmes LBL do corante vermelho do Congo com PDAC produziu SRG com uma modulação de 140nm em um filme de 240 camadas, e o mecanismo de formação foi a fotodegradação associada ao transporte de massa induzido por luz. Neste caso, sob a ação da luz, os produtos de fotodegradação podem ter um volume menor do que o isômero *trans* do azocorante resultando em deformação da superfície. Uma investigação detalhada da fotodegradação que ocorre nestes filmes foi feita utilizando espectroscopia de Micro Raman. Demonstrou-se que parte da formação da SRG era causada por fotodegradação. Observou-se que após a inscrição da grade, a área em que o filme foi irradiado apresentava carbono amorfo, que tem banda larga em 1500cm^{-1} característica de fotodegradação. A fotodegradação também foi observada nas grades construídas em filmes LBL de PS119/quitosana, nos quais as SRG foram formadas pela utilização de luz com polarização *s* e *p* [41].

Foi demonstrado também que o grau de fotodegradação das grades pode ser minimizado, dependendo das condições experimentais e do polieletrólito utilizado na fabricação dos filmes. Por exemplo, com a irradiação,

uma maior fotodegradação foi observada para filmes construídos com PDAC/BY comparado a filmes PAH/BY. As grades nos filmes de LBL PAH/BY analisadas apresentaram uma maior amplitude de modulação para luz p (100nm) do que s polarizada (20nm), mostrando que há processos degradativos enquanto que um filme PAH/BY não apresenta fotodegradação detectada pelos espectros de Micro Raman [44].

No capítulo 5 desta tese, será estudada a influência de camadas inertes de diferentes dendrímeros em filmes LBL com o azopolímero PS119 na formação das SRG, demonstrando a importância das interações moleculares no movimento das cadeias de azopolímeros induzido por luz.

2.6-Referências Bibliográficas

1. Myers, D., *Surfaces Interfaces and Colloids-Principles and Applications*. 2nd ed. 1999, Nova Iorque: Wiley-VCH.
2. Paterno, L.G., Mattoso, L.H.C., and de Oliveira, O.N., *Química Nova*, 2001. **24**(2): p. 228-235.
3. Oliveira Jr, O.N., Raposo, M., and Dhanabalan, A., *Langmuir-Blodgett (LB) and Self-assembled (SA) polymeric film*, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, H.S. Nalwa., Editor. 2001, Elsevier: Nova Iorque.
4. Iler, R.K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966. **21**(6): p. 569-8.
5. Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J., *Thin Solid Films*, 1992. **210**(1-2): p. 831-835.

6. <http://www.chem.fsu.edu/multilayers/>.
7. Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A., and Legras, R., *Macromolecular Rapid Communications*, 2000. **21**(7): p. 319-348.
8. Lenahan, K.M., Wang, Y.X., Liu, Y.J., Claus, R.O., Heflin, J.R., Marciu, D., and Figura, C., *Advanced Materials*, 1998. **10**(11): p. 853-+.
9. Fang, M., Grant, P.S., McShane, M.J., Sukhorukov, G.B., Golub, V.O., and Lvov, Y.M., *Langmuir*, 2002. **18**(16): p. 6338-6344.
10. Shi, X.Y., Shen, M.W., and Mohwald, H., *Progress in Polymer Science*, 2004. **29**(10): p. 987-1019.
11. Porcel, C.H., Izquierdo, A., Ball, V., Decher, G., Voegel, J.C., and Schaaf, P., *Langmuir*, 2005. **21**(2): p. 800-802.
12. Jiang, C.Y., Markutsya, S., and Tsukruk, V.V., *Langmuir*, 2004. **20**(3): p. 882-890.
13. Khopade, A.J. and Caruso, F., *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(11): p. 2107-2112.
14. Hammond, P.T., *Advanced Materials*, 2004. **16**(15): p. 1271-1293.
15. Hammond, P.T., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1999. **4**(6): p. 430-442.
16. Schonhoff, M., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003. **15**(49): p. R1781-R1808.
17. Hara, M., *Polyelectrolytes : science and technology*. 1993, Nova Yorque: : Marcel Dekker.
18. Schonhoff, M., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003. **8**(1):

p. 86-95.

19. Raposo, M. and Oliveira Jr., O.N., Brazilian Journal of Physics, 1998. **28**(4): p. 392-404.
20. Oliveira Jr, O.N., He, J., Zucolotto, V., Balasubramanian, S., Li, L., Nalwa, H., Kumar, J., and Tripathy, S.K., *Layer-by-Layer Polyelectrolyte Films for Electronic and Photonic Applications.*, in *Handbook of Polyelectrolytes*, J.K.a.H.S.N. S.K. Tripathy, Editor. 2002, American Scientific Publishers.: Nova Iorque. p. 1-37.
21. Schlenoff, J.B., Ly, H., and Li, M., Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(30): p. 7626-7634.
22. Losche, M., Schmitt, J., Decher, G., Bouwman, W.G., and Kjaer, K., Macromolecules, 1998. **31**(25): p. 8893-8906.
23. Rodriguez, L.N.J., De Paul, S.M., Barrett, C.J., Reven, L., and Spiess, H.W., Advanced Materials, 2000. **12**(24): p. 1934-+.
24. Farhat, T., Yassin, G., Dubas, S.T., and Schlenoff, J.B., Langmuir, 1999. **15**(20): p. 6621-6623.
25. Marx, K.A., Biomacromolecules, 2003. **4**(5): p. 1099-1120.
26. Casson, J.L., Wang, H.L., Roberts, J.B., Parikh, A.N., Robinson, J.M., and Johal, M.S., Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(7): p. 1697-1702.
27. Zucolotto, V., Strack, P.J., Santos, F.R., Balogh, D.T., Constantino, C.J.L., Mendonca, C.R., and Oliveira, O.N., Thin Solid Films, 2004. **453-54**: p. 110-113.

28. Zucolotto, V., Mendonca, C.R., dos Santos Jr., D.S., Balogh, D.T., Zilio, S.C., Oliveira, O.N., Constantino, C.J.L., and Aroca, R.F., *Polymer*, 2002. **43**(17): p. 4645-4650.
29. Onitsuka, O., Fou, A.C., Ferreira, M., Hsieh, B.R., and Rubner, M.F., *Journal of Applied Physics*, 1996. **80**(7): p. 4067-4071.
30. Cooper, T.M., Campbell, A.L., and Crane, R.L., *Langmuir*, 1995. **11**(7): p. 2713-2718.
31. Ariga, K., Lvov, Y., and Kunitake, T., *Journal of the American Chemical Society*, 1997. **119**(9): p. 2224-2231.
32. Lvov, Y., Yamada, S., and Kunitake, T., *Thin Solid Films*, 1997. **300**(1-2): p. 107-112.
33. Hong, J.D., Park, E.S., and Park, A.L., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1998. **19**(11): p. 1156-1160.
34. Hong, J.D., Park, E.S., and Park, A.L., *Langmuir*, 1999. **15**(19): p. 6515-6521.
35. Dante, S., Advincula, R., Frank, C.W., and Stroeve, P., *Langmuir*, 1999. **15**(1): p. 193-201.
36. Camilo, C.S., dos Santos Jr., D.S., Rodrigues, J.J., Vega, M.L., Campana, S.P., Oliveira Jr., O.N., and Mendonça, C.R., *Biomacromolecules*, 2003. **4**(6): p. 1583-1588.
37. Oliveira Jr., O.N., Dos Santos Jr., D.S., Zucolotto, V., and Balogh, D.T., *Adv. Coll. Interface Sci.*, no prelo.
38. Oliveira Jr. ON, L.L., Kumar J, Tripathy SK, *Surface relief gratings on*

- azobenzene-containing films*, in *Photoreactive Organic Thin Films*, W.K. Z. Sekkat, Editor. 2002, Academic Press: San Diego. p. 429-486.
39. He, J.A., Bian, S.P., Li, L., Kumar, J., Tripathy, S.K., and Samuelson, L.A., *Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(45): p. 10513-10521.
 40. Constantino, C.J.L., Aroca, R.F., He, J.A., Zucolotto, V., Li, L., Oliveira, O.N., Kumar, J., and Tripathy, S.K., *Applied Spectroscopy*, 2002. **56**(2): p. 187-191.
 41. Zucolotto, V., He, J.A., Constantino, C.J.L., Neto, N.M.B., Rodrigues, J.J., Mendonca, C.R., Zilio, S.C., Li, L., Aroca, R.F., Oliveira, O.N., and Kumar, J., *Polymer*, 2003. **44**(20): p. 6129-6133.
 42. Wang, G.J., He, Y.N., Wang, X.G., and Jiang, L., *Thin Solid Films*, 2004. **458**(1-2): p. 143-148.
 43. Wang, H.P., He, Y.N., Tuo, X.L., and Wang, X.G., *Macromolecules*, 2004. **37**(1): p. 135-146.
 44. Zucolotto, V., Neto, N.M.B., Rodrigues, J.J., Constantino, C.J.L., Zilio, S.C., Mendonca, C.R., Aroca, R.F., and Oliveira, O.N., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004. **4**(7): p. 855-860.
 45. Lee SH, B.S., Kim DY, Viswanathan NK, Bian S, Kumar J, Tripathy SK, *Macromolecules*, 2000. **33**:: p. 6534.

Introdução

A possibilidade de obter novos polímeros com características desejadas é essencial para um Grupo de Pesquisa em novos materiais, o que requer capacidade de síntese química em geral, e eletroquímica em alguns casos. Particularmente com relação a polímeros conjugados contendo azobenzenos, a literatura indicava há alguns anos ser possível obter polímeros não apenas com propriedades de armazenamento óptico, mas também luminescentes. Como já comentado, os azopolímeros geralmente não são luminescentes porque os cromóforos – ao serem excitados – acabam relaxando via fotoisomerização. Entretanto, Yamabe [1] apresentou cálculos teóricos com previsão de que azopolímeros conjugados com grupos azo poderiam ser luminescentes. Um problema com este tipo de polímero (PAZO) é que sua processabilidade é bastante limitada por ser solúvel apenas em ácido sulfúrico concentrado e processado apenas na forma de pastilhas. Ocorreu-nos, então, que a sulfonação do PAZO poderia levar a um azopolímero (PAZOS) com melhor processabilidade. Com este propósito, procedemos à síntese, e o azopolímero foi empregado em diversos experimentos. Neste capítulo são então apresentados os resultados, começando com a descrição da síntese e a caracterização do PAZOS. Na busca de confirmação da previsão de luminescência e condutividade feita em [1], realizamos medidas de luminescência do PAZOS em solução e em filmes automontados. Os filmes também foram empregados em medidas de condutividade elétrica e em experimentos de armazenamento óptico. Antes de mostrar a síntese e os

resultados, apresentamos na Seção 3.1 uma revisão sobre azopolímeros conjugados.

3.1-Azopolímeros conjugados

A maioria dos azopolímeros contém grupo azo em sua cadeia lateral ou principal ligado à cadeia de polímeros convencionais, como metacrilatos e uretanos, como comentado no capítulo 1. Há poucos trabalhos na literatura com polímeros azoconjugados, como é o caso de poli(acetilenos)[2], poli(tiofenos) [3, 4], polianilina [5] e poli(p-fenilenos) [6], sendo alguns exemplos mostrados na figura 3.1.

Figura 3.1– Estruturas de azopolímeros conjugados PAZO, a) derivado de poliacetileno e B) derivado de p-fenileno

Estes polímeros podem ter aplicações optoeletrônicas, sendo na sua grande maioria condutores e luminescentes [1]. O azopolímero formado pela conjugação de ligações azo e grupos fenil (PAZO), mostrado na figura 3.1, foi

sintetizado na década de 80 e é raramente citado na literatura [7, 8]. A principal razão é a sua baixa processabilidade, por ser pouco solúvel em solventes orgânicos. Este material é solúvel apenas em ácidos fortes concentrados, e o seu processamento sempre foi feito na forma de pastilhas. É isolante, mas pode ter sua condutividade aumentada se dopado com grupos doadores de elétrons, como naftaleno de sódio (dopagem n) ou retiradores de elétrons, como iodo (dopagem p) [7].

Uma forma de aumentar a solubilidade de polímeros conjugados é pela inserção de cadeias laterais alifáticas ou éteres, como empregado para polianilinas e poli(*p*-fenilenos) [9,10]. Um poliazobenzeno conjugado com cadeias alifáticas laterais foi sintetizado e este material foi depositado na forma de filmes LB. Na síntese do polímero utilizou-se uma diamina aromática com uma cadeia alifática de 18 carbonos (octadecildiamina) que foi espalhada em uma cuba de Langmuir [11]. A reação de polimerização se deu pela adição de cloreto de cobre e piridina solubilizados na subfase aquosa resultando na formação do polímero na interface ar-água. Os filmes foram depositados pela técnica LB, e apesar do longo tempo, 30 horas de deposição, resultou em filmes com boa taxa de transferência [11].

Outra maneira para melhorar a processabilidade desse polímero é pela inserção de grupos, como o grupo sulfônico, que propiciem a solubilidade em água ou em solventes polares. Utilizando como monômero o diaminobenzenosulfônico, obteve-se o poliazobenzosulfonado (PAZOS) [12]. Este é um polímero solúvel em água, metanol, N,N dimetilformida(DMF) e n-

metilpirrolidona. Entretanto, este método não possibilitou separar o monômero do polímero, pois ambos eram solúveis em água. Portanto, obteve-se um produto impuro [12].

Os procedimentos de síntese para obtenção do azopolímero conjugado PAZO são baseados nas oxidações de diamina aromáticas utilizando oxigênio e piridina catalisadas por Cu^+ , ou através de oxidação com perborato de sódio. A última tem como principal vantagem a obtenção de polímeros com maior massa molecular [8,12]. A oxidação por perborato de sódio, utilizada em nossos experimentos que serão descritos mais tarde neste capítulo, é um método simples e barato para a preparação de grupos azo a partir de diamina. A adição de solução de ácido acético glacial ao perborato de sódio resulta na formação do perácido acético, mostrado na figura 3.2. Este é um agente redutor brando que possibilita a formação de grupos azo a partir de aminas com alto rendimento, por exemplo, para a síntese do azobenzeno (85%) [13, 14].

Figura 3.2-Formação do perácido acético.

Nesta tese, a síntese do PAZOS foi feita a partir do PAZO pré-formado pela reação de sulfonação, como ilustrado na figura 3.3. A sulfonação de

polímeros pré-formados contendo grupos fenílicos é bem conhecida para polímeros como poliestireno e polianilina [15,16]

Figura 3.3- Reação de sulfonação do poliazobenzeno.

A sulfonação direta da macromolécula tem como vantagem a possibilidade de variação do grau de sulfonação através da adição de diferentes frações de ácido sulfúrico fumegante, além da menor probabilidade de o material final conter monômeros residuais. Os principais métodos utilizados para a produção de polieletrólitos sulfonados a partir de polímeros pré formados são a reação com ácido sulfúrico fumegante e a sulfonação com anidrido acético e ácido sulfúrico, sendo a última um método mais brando, dando origem a um menor grau de sulfonação [17]. A sulfonação direta com ácido sulfúrico fumegante foi a escolhida neste trabalho porque desejávamos um alto grau de sulfonação. O mecanismo de sulfonação em polímeros é semelhante ao mecanismo da sulfonação de compostos aromáticos de baixa massa molecular. Ou seja, realiza-se a substituição eletrofílica aromática, na qual o trióxido de enxofre do ácido sulfúrico fumegante é o eletrófilo, como mostrado na figura 3.4 [18].

Figura 3.4- Reação de sulfonação do Benzeno

A sulfonação da molécula propicia sua solubilidade em meio aquoso possibilitando a formação de filmes automontados. Para tal utilizou-se como polícatión o PAH, e as propriedades condutoras de eletricidade e de birrefringência opticamente induzida foram estudadas como descritas abaixo.

Os azopolímeros geralmente não são luminescentes, pois o caminho de relaxação dos estados excitados é mais eficiente via isomerização, ou seja, a energia absorvida pela molécula é dissipada via relaxação roto-vibracional. Entretanto, a rigidez das cadeias pode propiciar um ambiente que dificulte a isomerização facilitando o processo de emissão como será mostrado pelas medidas de fluorescência destes polímeros.

3.2-Procedimento Experimental

Obteve-se o PAZO pelo procedimento descrito por Swedo [8]. Em um balão com 2 bocas contendo um agitador magnético, adicionou-se 0,8 g (0,0052 moles) de perborato de sódio tetrahidratado (ALDRICH), 0,2 g (0,032 mol) de ácido bórico (ALDRICH), 0,1748 g (0,0019 mol) de 1,4 diaminobenzeno (ALDRICH), e 5 mL de ácido acético glacial (MERCK). O 1,4 diaminobenzeno é extremamente tóxico, devendo ser manipulado em câmara fechada dentro de

capela e com luvas, que devem ser descartadas após a utilização. Mais informações sobre o manuseio deste material podem ser obtidas na referência [19].

Aqueceu-se o balão em banho até a temperatura de 50°C quando ocorreu uma reação exotérmica elevando a temperatura até 90°C. Resfriou-se até a 70°C deixando-se a síntese por uma noite. O polímero foi então lavado com ácido acético, e depois com água até pH neutro. A reação de sulfonação foi feita através do gotejamento lento de 10,6 mL de ácido sulfúrico fumegante (Aldrich) a 0,5 g PAZO em banho de gelo e mantendo-se a temperatura entre 5 e 20° C. Com o final da adição deixou-se em agitação por um período de 2 horas em temperatura ambiente. Adicionou-se 50 mL de álcool isopropílico. O produto foi levado à centrífuga com uma rotação de 3500 rpm por 5 minutos; e o sobrenadante foi recolhido, medindo-se o pH e repetindo-se o procedimento de centrifugação até que o sobrenadante atingisse pH neutro. O precipitado foi seco em estufa a vácuo a 70°C por dois dias. Deixou-se o polímero por mais 3 dias em um dessecador contendo pentóxido de fósforo como agente secante até atingir a massa constante.

O polímero foi caracterizado por análise C,H,N,S e os resultados mostraram uma variação de 0,01% na porcentagem desses elementos. Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do FTIR e UV-VIS.

Para a obtenção dos espectros de infravermelho utilizou-se um aparelho Bomem-MB102, operando na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹, utilizando

16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram registrados a partir de pastilhas de brometo de potássio (KBr), em uma razão de 1,5 mg de amostra para 200 mg de brometo de potássio. As medidas foram realizadas na central de análise do IQSC/USP. As medidas de UV-vis foram realizadas em um aparelho Hitachi-U2001 com feixe duplo que opera na faixa entre 190 e 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo de 10 mm de largura, ou através da medida direta sobre os substratos no caso dos filmes automontados.

Os espectros de fluorescência foram obtidos com um espectrômetro dispersivo, marca *Ocean Optics*. As soluções foram postas em uma cubeta de 2 mm de caminho óptico com as quatro faces polidas. A fluorescência emitida pela solução de PAZOS foi coletada por uma fibra óptica próxima à região de emissão. Esta foi produzida através da excitação das amostras usando diferentes comprimentos de onda de um laser de Argônio contínuo (Coherent), com diferentes potências. Ressalta-se que o fundo de escala do espectrômetro é de 4100 unidades arbitrárias (u.a.).

As soluções de PAZOS utilizadas na fabricação dos filmes automontados foram feitas em concentração de 1,2 g/L, com hidróxido de amônio pH 10. Tais soluções foram agitadas por duas horas e filtradas com funil de vidro sinterizado. A solução de PAH (MW=65000 g/mol) (Aldrich), foi empregada como policação, com concentração de 1,2 g/L em NH_4OH em pH 10.

O procedimento para a limpeza das lâminas sobre as quais foram depositados os filmes LBL foi o método RCA. As lâminas de vidro foram previamente limpas utilizando etanol. Fez-se uma solução contendo cinco

partes em volume de água Milli-Q, uma parte em volume de hidróxido de amônio 29%, uma parte em volume de peróxido de hidrogênio (30%). Adicionaram-se as lâminas de vidro na solução ainda fria e aqueceu-se a solução a 80°C por dez minutos. Retiraram-se as lâminas, que foram enxaguadas com água Milli-Q durante um minuto. Deixaram-se as lâminas por mais dez minutos mergulhadas em água Milli-Q. Fez-se uma solução contendo seis partes em volume de água Milli-Q, uma parte de ácido clorídrico 37%, e uma parte em volume de água oxigenada 30%. As lâminas foram colocadas na solução após o aquecimento a 80°C, por 15 minutos, e depois novamente lavadas com água Milli-Q por um minuto. Deixaram-se as lâminas por mais quinze minutos mergulhadas em água Milli-Q. Após este tratamento as lâminas foram guardadas em um recipiente tampado, contendo água Milli-Q.

Os filmes foram preparados através de imersões sucessivas dos substratos nas soluções de polication e poliânion durante 10 minutos. Após a adsorção de cada camada, os substratos eram lavados com hidróxido de amônio, pH 10, e secos com fluxo de nitrogênio seco. O espectro UV-Vis era obtido a cada passo com a aparelhagem descrita abaixo.

As medidas de birrefringência opticamente induzida foram realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Óptica do IFSC, com a colaboração do Professor Cleber Renato Mendonça. A montagem experimental utilizada para a medida da birrefringência opticamente induzida utilizada em nossos experimentos é mostrada na figura 3.5. A amostra é colocada entre dois polarizadores calcita cruzados no caminho do laser de leitura não ressonante

He-Ne 632.8. Outro laser de escrita Nd/YAG 532 nm (Coherent DPSS 532), com potência de 6.8mW para um feixe de 2mm de diâmetro, quase colinear com o primeiro, irradia luz no comprimento de onda absorptivo do material. A birrefringência opticamente induzida cria uma mudança na transmissão do feixe de leitura, e a mudança será máxima quando o vetor do laser de bombeio estiver a 45°. A detecção da intensidade da luz foi feita por um. fotodetector FND 100 acoplado a um sistema de aquisição de dados conectado a um computador O cálculo da birrefringência é feito com a equação 3.1.

Figura 3.5- Montagem utilizada para medidas de birrefringência opticamente induzida

$$\Delta n = \sqrt{\frac{I}{I_0}} \cdot \frac{\lambda}{\pi D}$$

I_0 = intensidade do feixe
 I = intensidade do segundo polarizador
 λ = comprimento de onda do feixe de leitura
 D = espessura nos filmes

Equação 3.1

A condutividade dos filmes de PAZOS foi estudada a partir de medidas com o método de quatro pontas colineares, utilizando-se uma fonte de corrente Keithley 224 e um eletrômetro Keithley 617.

A espessura das amostras foi determinada com um perfilômetro Talystep-Taylor Hobson do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC/USP.

3.3-Resultados e discussão

3.3.1- Síntese e caracterização do PAZOS

A síntese do PAZO resultou em pó de coloração preta, que é solúvel apenas em ácido sulfúrico concentrado. Os dados da análise elementar são mostrados na tabela 3.1. A porcentagem de oxigênio foi obtida pela diferença entre 100% e a soma das porcentagens relativas a C,H,S e N.

Tabela 3.1- Resultados de análise elementar dos polímeros conjugados (média de 2 medidas).

	N%	C%	H%	S%	O%
PAZO	26,9	69,2	3,86	0	0
Teórico					
PAZO	19,03	60,19	4,15	0	16,63
PAZOS	11,33	37,66	3,84	12,02	35,15

Observando-se os resultados do PAZO, nota-se a presença de oxigênio, que pode ser proveniente da formação de azoxi, já documentada para a síntese deste polímero [8]. O azoxi é produto de reações secundárias, e assim como os grupos nitro, geralmente ocorre nas oxidações com perborato de sódio [13,14]. Na síntese do PAZOS, na reação de sulfonação a quantidade de enxofre está na razão de aproximadamente 0,7 átomos para cada 6 carbonos. Nota-se

também o aumento da quantidade de oxigênio, possivelmente proveniente do grupo sulfônico, fazendo com que a proporção de sulfonação seja de 0,7 grupos sulfônicos por anel benzênico.

Figura 3.6-Espectro de infravermelho dos polímeros PAZO e PAZOS.

A figura 3.6 mostra os espectros de FTIR para os polímeros, com bandas na região de 1300 cm^{-1} atribuídas à presença de estiramento N-O, proveniente de grupos azoxi, ou nitro. A banda em 1190 cm^{-1} é devida aos grupos sulfônicos no PAZOS [8,12,20].

Os polímeros são solúveis em pH básico, sendo a solubilidade baixa em pH neutro e ácido (de 7 a 2), provavelmente devido à formação de um sal dos grupos sulfônicos do polímero.

A absorção do PAZOS em solução de hidróxido de amônio, pH 10, inicia-se em torno de 700nm, aumentando para comprimentos de onda menores e cobrindo a região do visível, como mostrado na figura 3.7(a). O espectro UV-VIS do azobenzeno e as transições eletrônicas responsáveis pelos picos são mostrados na figura 3.7 (b). Na formação de polímeros conjugados, são obtidas cadeias poliméricas com diferentes tamanhos de segmentos, com comprimento de conjugação distintos. Isto implica em diferentes transições eletrônicas e defeitos estruturais.

Figura 3.7- (a) espectro de UV-vis do PAZOS 1,2g/L em pH 10 (NH₄OH), b)espectro de UV-Vis do azobenzeno.

Segundo Rau, que estudou extensivamente as propriedades das transições eletrônicas para diversos azobenzenos, a transição $n \rightarrow \pi^*$ é localizada no grupo azo (N=N), não tendo portanto caráter de transferência de carga [21,22]. Portanto, a larga banda de absorção do PAZOS, desde 300 a 800nm pode ser atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de segmentos de diferentes tamanhos. Ocorre ainda a sobreposição das bandas $n \rightarrow \pi^*$ na faixa entre 400

e 500nm pelas bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, visto que a absortividade da $n \rightarrow \pi^*$ é muito pequena.

3.3.2-Medidas de emissão de fluorescência das soluções de PAZOS

A emissão de fluorescência do PAZOS foi estudada irradiando-se soluções de concentração 1,2 g/L em hidróxido de amônio, pH 10. As amostras foram irradiadas com diferentes comprimentos de onda de excitação, com a potência de 0,04W. A figura 3.8 mostra os espectros de emissão para vários comprimentos de onda de excitação.

Figura 3.8-Espectros de emissão para soluções de PAZOS (1,2g/L) utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação.

A emissão em 550 nm diminui com o aumento do comprimento de onda de excitação, e existe um aumento da banda em torno de 650nm. O espectro de absorção do azobenzeno, figura 3.7b, mostra que a transição $n \rightarrow \pi^*$ para o

azobenzeno encontra-se entre 400 e 500 nm. É possível que a transição de 550nm dos espectros de emissão esteja relacionada com transições $n \rightarrow \pi^*$. Pois a excitação está sendo feita fora de ressonância com esta transição e ocorre gradativamente um desaparecimento desta banda (550nm), com surgimento de uma banda em 650nm.

A fluorescência no azopolímero conjugado é mais alta do que para as moléculas de azobenzeno. Uma solução de corante azobenzeno em DMSO emite em uma intensidade muito inferior (200 u.a.) e com muito ruído, para uma potência de 1W, como ilustrado nas figuras 3.9 a e b. Em comparação ao espectro do PAZOS (com mesma concentração do azobenzeno), mostrado na figura 3.8, a intensidade da emissão é de 500 u.a. utilizando 0,04W (laser 488nm), ou seja, a intensidade de fluorescência do azobenzeno é bem menor. Isto ocorre devido à maior rigidez da cadeia polimérica que restringe a isomerização do grupo azo, levando a um decaimento radiativo e fluorescência muito maior que para o azobenzeno puro [23]. Nota-se que a fluorescência máxima do azobenzeno está no mesmo comprimento de onda do PAZOS. Não foi possível obter espectros com boa resolução para a irradiação em comprimento de onda maior que 488nm para o azobenzeno, impossibilitando fazer uma comparação direta com os resultados do PAZOS.

Figura 3.9- Espectro de emissão do azobenzene (1,2g/L) em DMSO(a) espectro obtido e (b) espectro após suavização utilizando filtro com transformada de Fourier (FFT) (100 medidas).

A existência de processos fotodegradativos em polímeros conjugados é muito comum. Por exemplo, os derivados de poli(*p*-fenileno) sofrem oxidação em estado sólido requerendo encapsulamento dos dispositivos desses materiais [24]. Estudos preliminares da fotodegradação do PAZOS foram feitos com a irradiação de luz em 488nm utilizando potência de 0,55mW, como mostrado na figura 3.10. Nota-se que em solução a molécula se degrada relativamente rápido, indicado por uma emissão praticamente nula após uma hora de irradiação. Ambas transições têm suas intensidades reduzidas. Experimentos adicionais estão sendo feitos para um melhor entendimento desse processo degradativo.

Figura 3.10-Intensidade da fluorescência da solução de PAZOS (1,2g/L) em função do tempo de irradiação com um laser 488nm e intensidade 0,55W.

3.3.3- Filmes automontados de PAZOS

O crescimento dos filmes automontados foi monitorado pela variação da absorbância em 400 nm em função do número de camadas, como mostrado na figura 3.11. O tempo de imersão dos substratos nas soluções de polieletrólitos foi fixado em 10 minutos para ambos os materiais. O crescimento dos filmes linear indica que a cada camada a mesma quantidade de material foi depositada, isto é, o crescimento das primeiras camadas é semelhante ao das camadas posteriores.

Figura 3.11 - Máximo de absorção em 400 nm em função do número de bicamadas depositadas de PAZOS/PAH.

A espessura obtida por perfilometria para um filme de 25 bicamadas foi de 300 nm como mostrado na figura 3.12. Ou seja, a espessura por bicamada é de aproximadamente 120 Å. Esta espessura é considerada alta provavelmente devido ao enovelamento das cadeias de PAH em pH básico.

Figura 3.12-Medidas de Perfilometria dos filmes automontados PAZOS/PAH.

Com o intuito de caracterizar as propriedades elétricas do PAZOS nos filmes automontados fizeram-se medidas de condutividade em filmes com 25 bicamadas. Por serem altamente resistivos, ou seja, sem prévia dopagem não se registrou qualquer resposta de corrente para uma tensão aplicada. Entretanto, se dopados os filmes apresentam condutividade. A dopagem dos filmes automontados de PAZOS foi realizada colocando-os em uma ampola contendo cristais de iodo que foi evacuada até uma atmosfera saturada de gás iodo formar-se. O filme foi deixado nestas condições por 3 dias. Depois desse processo de dopagem é perceptível uma mudança na coloração do filme para um tom mais escuro e o filme fica mais quebradiço. Fizeram-se as medidas de corrente em função do potencial aplicado.

$$\sigma = \frac{i}{V} \cdot \frac{\ln 2}{\pi \cdot d}$$

Equação 3.2

Utilizando-se a equação 3.2, na qual σ é a condutividade, i é a corrente, a espessura do filme é d , e a tensão aplicada é V , determinou-se uma condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm (média de 5 medidas), mesma ordem de grandeza obtida para as pastilhas de PAZO [8].

A birrefringência opticamente induzida foi estudada em um filme de 30 bicamadas deste material e o resultado é mostrado na figura 3.12. Até o ponto A, nenhuma transmissão é detectada do feixe de leitura que passa pela amostra e pelos polarizadores cruzados. A partir do ponto A, o laser de escrita é ligado, incidindo na amostra no mesmo ponto onde incide o laser de leitura. Um

aumento da intensidade do feixe de leitura que passa pela amostra pode ser observado até por volta de 9000 s (ponto B), e este é devido à birrefringência induzida na amostra. Neste processo, é gerado um excesso de cromóforos com momento de dipolo orientado perpendicularmente à polarização do laser. A partir do ponto B, o laser de escrita é desligado. Observa-se então um decréscimo do sinal transmitido até por volta de 17500 s. A relaxação do sinal é em torno de 95%, o que é relativamente alto comparado aos outros sistemas contendo azobenzeno.

Figura 3.13- Medidas de Birrefringência Opticamente induzida em filmes PAZOS/PAH de 30 bicamadas

Nota-se na figura 3.12 que o processo de escrita é bastante lento, com o máximo de transmissão sendo atingido por volta de 9100 segundos. Este elevado tempo de escrita está relacionado à técnica de automontagem utilizada

na confecção dos filmes dos polieletrólitos PAH/PAZOS sulfonado. A interação eletrostática, e provavelmente as ligações de hidrogênio, diminuem a mobilidade dos cromóforos, dificultando a fotoisomerização e reorientação molecular. De qualquer forma, os tempos de escrita são extremamente elevados mesmo em comparação com outros filmes automontados. A razão para a lentidão na reorientação molecular no filme de PAZOS/PAH é a estrutura do PAZOS que possui o cromóforo ao longo da cadeia principal, que é muito rígida. Outra causa para um tempo longo da escrita pode estar relacionado com a emissão dos filmes que diminuirá a eficiência da isomerização, necessitando assim de mais tempo para o filme tornar-se birrefringente. A birrefringência calculada destes filmes foi de 0,03.

3.4 - Conclusões

Neste trabalho foi demonstrada a possibilidade da síntese do poliazobenzeno sulfonado através da reação de sulfonação da macromolécula. Foi obtido um material solúvel em água que possui propriedades luminescentes. Foram obtidos filmes automontados deste material com características condutoras quando dopado por iodo, com condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm. Observou-se também que os filmes automontados de PAH/PAzoS têm uma velocidade muito lenta de indução da birrefringência, comparado a qualquer filme automontado, devido à grande rigidez da cadeia polimérica.

3.5 - Referências Bibliográficas

1. Yokomichi, Y., Tanaka, K., and Yamabe, T. *Synthetic Metals*, 1991. **41**(1-2): p. 349-352.
2. Teraguchi, M. and Masuda, T. *Macromolecules*, 2000. **33**(2): p. 240-242.
3. Gan, L.H., Xia, X.L., Chan, Y.C., Hu, X., and Zhao, X.Y. *Polymers for Advanced Technologies*, 2003. **14**(3-5): p. 260-265.
4. Zhao, X.Y., Hu, X., Yue, C.Y., Xia, X.L., and Gan, L.H. *Thin Solid Films*, 2002. **417**(1-2): p. 95-100.
5. Alva, K.S., Lee, T.S., Kumar, J., and Tripathy, S.K. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**(5): p. 1270-1275.
6. Izumi, A., Teraguchi, M., Nomura, R., and Masuda, T. *Macromolecules*, 2000. **33**(15): p. 5347-5352.
7. Kuo, T.M. and Hall, H.K. *Synthetic Metals*, 1987. **22**(2): p. 115-120.
8. Swedo, R.J. and House, D.W., *Electrically conducting polymer comprising aromatic units and azo link - treated with a dopant to increase conductivity*. 1985, Patente Americana US4511492.
9. Goncalves, D., dosSantos, D.S., Mattoso, L.H.C., Karasz, F.E., Akcelrud, L., and Faria, R.M. *Synthetic Metals*, 1997. **90**(1): p. 5-11.
10. Olivati, C.A., Ferreira, M., Cazati, T., Balogh, D.T., Guimaraes, F.E.G., Oliveira, O.N., and Faria, R.M. *Chemical Physics Letters*, 2003. **381**(3-4): p. 404-409.
11. Kimkes, P., Sohling, U., Oostergetel, G.T., and Schouten, A.J. *Langmuir*, 1996. **12**(16): p. 3945-3951.

12. Balasubramanian, S., Kim, J., Kim, D.Y., Kumar, J., and Tripathy, S.K. *Macromolecular Rapid Communications*, 1996. **17**(12): p. 853-857.
13. Muzart, J. *Synthesis-Stuttgart*, 1995(11): p. 1325-1347.
14. McKillop, A. and Sanderson, W.R. *Tetrahedron*, 1995. **51**(22): p. 6145-6166.
15. Yue, J., Wang, Z.H., Cromack, K.R., Epstein, A.J., and Macdiarmid, A.G. *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(7): p. 2665-2671.
16. Wiley, R.H. and Venkatac.Tk. *Journal of Polymer Science Part a-1- Polymer Chemistry*, 1966. **4**(7PA1): p. 1892-&.
17. Carvalho, A.J.F. and Curvelo, A.A.S. *Macromolecules*, 2003. **36**(14): p. 5304-5310.
18. March, J., *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 3rd ed ed. 1985, Nova Iorque: Wiley.
19.

<http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/ icsc08/icsc0805.htm>.
20. Silverstein, R.M., *Spectrometric identification of organic compounds*. 1991, Nova Iorque: Wiley.
21. RAU, H., *Photocromism, Molecules and Systems*, H.B.-L. H. Durr, Editor. 1990: Amsterdã. p. 44.
22. RAU, H. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1973. **12**(3): p. 224.
23. de Boni, L., *Não linearidades ópticas em azocompostos*, in *IFSC*. 2004, Universidade de São Paulo: São Carlos.

24. BIANCHI, R.F., *Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, in *Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais*. 2002, Universidade de São Paulo: São Carlos.

4.1- Introdução

A utilização da técnica de automontagem para produzir filmes de azopolímeros ou azocorantes implica numa busca de materiais adequados não só para a formação de filmes multicamadas, mas também que preservem as propriedades interessantes dos azocromóforos. Um material interessante, neste contexto, é a quitosana, conhecida por sua riqueza de propriedades e aplicações, e que também sabe-se interagir com azocromóforos. Aproveitando nossa experiência com a química de quitosanas, realizamos um estudo sistemático do emprego de quitosanas em filmes automontados. Alguns desses trabalhos foram realizados em cooperação com colegas do Grupo de Polímeros e da Universidade de Windsor, no Canadá, sendo que nem todos lidavam com azocromóforos. Decidimos nesta tese concentrarmos nos filmes automontados de quitosana com uma série de azocorantes de baixa massa molecular, com particular interesse na birrefringência fotoinduzida e na formação de grades de relevo.

O capítulo contém inicialmente uma descrição da quitina e quitosana, incluindo os métodos de extração e caracterização. Em seguida, é feita uma revisão da literatura sobre o que já foi produzido em filmes automontados de quitosana, não só no Grupo de Polímeros – que tem extensa atuação neste tópico – como em outros grupos de pesquisa. Mais especificamente sobre os resultados, são apresentados dados de filmes automontados de camadas de quitosanas alternadas com camadas de 3 azocorantes, a saber, Alaranjado G (LG), Ponceau S (PS) e Sunset Yellow. Além da caracterização das 2

quitosanas empregadas e do monitoramento do crescimento dos filmes automontados, estudou-se a birrefringência. De particular interesse foi a auto-birrefringência em alguns tipos de filme, algo inédito na literatura.

4.1.1 - Quitina e quitosana

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na Terra e foi pela primeira vez extraída em 1811 por Braconnot [1]. Este polímero é formado basicamente por unidades 2-acetamido-2desoxi-D-glicopirose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$, como mostrado na figura 4.1. Possui uma estrutura semelhante à celulose, porém, com um grupo acetamido ao invés da hidroxila no carbono C2. É encontrada na natureza em diversos artrópodes, principalmente nas suas carapaças, constituindo de 20 a 50% da sua massa seca. É comumente extraída de crustáceos como camarões, siris, caranguejos e lulas.

Figura 4.1-Estrutura química dos polissacarídeos: quitina, quitosana e celulose.

Nos crustáceos, a quitina encontra-se combinada com carbonato de cálcio, proteínas e corantes em diferentes proporções. O isolamento da quitina geralmente é feito por uma série de processos, como mostrado na figura 4.2. Inicialmente, faz-se a limpeza e trituração das cascas, seguida do processo conhecido como desproteínação, que consiste na separação das proteínas. Isso é feito com adição de hidróxido de sódio em concentrações entre 1 a 10% em massa em temperaturas de 50 a 70°C. O processo de remoção do carbonato de cálcio, conhecido como desmineralização, consiste da adição de ácido clorídrico, em concentração em torno de 2%, durante algumas horas (2-24 horas) [1,2].

As características da quitina extraída dependem do crustáceo, da concentração de reagentes e temperatura utilizados na extração. A remoção dos corantes pode ser feita com a adição de soluções de peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou permanganato de potássio [1,3]. A quitina é um polímero de baixa processabilidade, sendo solúvel apenas em misturas de solventes como DMF (dimetilformamida) e cloreto de lítio. Pode ser aplicada no tratamento de efluentes, fabricação de papel e na agricultura [4,5].

Figura 4.2- Fluxograma do Processamento para a obtenção da quitosana

A quitosana é um polissacarídeo linear que contém predominantemente unidades 2- amino-2desoxi-D-glicopirose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ como ilustrado na figura 4.1. O polímero é denominado quitosana quando a quantidade destes grupos é menor que 50%. A relação destes grupos em relação ao total de grupos da amostra é conhecida como grau de acetilação (DA).

A quitosana é encontrada na parede celular de alguns fungos e pode ser extraída diretamente destes organismos. Entretanto, geralmente é obtida pela desacetilação da quitina, adicionando-se hidróxido de sódio (NaOH) em uma suspensão de quitina. As características do produto final são dependentes da concentração de hidróxido de sódio, temperatura, tamanho das partículas de quitina e da sua proporção na suspensão. A concentração de NaOH empregada é em torno de 35 a 70% e a temperatura entre 90 e 110°C. A reação de desacetilação e a hidrólise básica das ligações glicosídicas (despolimerização) ocorrem simultaneamente. O tempo de reação e a concentração de álcali influenciam na massa molecular e no grau de desacetilação dos materiais, ou seja, tempos maiores de reação resultam em DA e massa molecular menores [1,2].

Figura 4.3-Reação de desacetilação da quitina

Os grupos amina proporcionam à quitosana funções químicas e biológicas distintas, e assim este material possui um potencial de aplicação maior que a celulose. Em relação às possíveis modificações químicas da quitosana menciona-se a reação de o-substituição (substituição no oxigênio do carbono 6) como na maioria dos polissacarídeos [2]. A presença do nitrogênio permite a execução de reações adicionais como N,O alquilação, sulfonação,

formação de sais quaternários de amônio e reações de entrecruzamento [2]. Através destas reações diversos grupos podem ser ligados à cadeia polimérica. Destacam-se alguns derivados de quitosana com açúcares e peptídeos ligados em sua estrutura, utilizados na produção de biomateriais [6].

A quitosana tem diversas aplicações, na agricultura, em cosméticos e no tratamento de efluentes. Na área biológica tem sido usada por sua biocompatibilidade e poder bactericida [6,7]. Em estudos recentes a quitosana mostrou-se adequada para aplicações como entrega de genes, cultura de células e em engenharia de tecidos [7]. Por isto a formação de filmes automontados de quitosana e azocorantes é interessante, pois com o conhecimento do comportamento óptico deste material nos filmes LBL, podem-se desenvolver sensores para a área biológica.

4.1.2- Caracterização da quitosana

O primeiro passo para caracterizar a quitosana é a determinação do grau de acetilação e da massa molecular. O grau de acetilação da quitosana pode ser determinado através de medidas de FTIR, retrotitulação, espectroscopia de UV-vis e por ressonância magnética nuclear de próton, HRMN, sendo a última a mais acurada [8]. Um espectro característico de HRMN da quitosana é mostrado na figura 4.4.

Figura 4.4- Espectro característico de Ressonância Magnética nuclear de próton da quitosana- Retirado da referência [9]

A atribuição dos sinais do espectro de HRMN é a seguinte:

→4,8ppm- hidrogênio da posição 1 do anel de glucosamino com a vizinhança do grupo amino da posição 2.

→4,5 ppm- hidrogênio da posição 1 do anel glicosamino com vizinhança do grupo acetamido na posição 2.

→entre 3,9 e 3,6- Sinais superpostos do hidrogênio ligados aos carbonos 6,5,4 e 3 do anel glicosamino.

→3,1 ppm- triplete devido ao hidrogênio localizado na posição 2 do anel glucosamino.

→singlete na região de 2 ppm corresponde aos hidrogênios metila do grupo acetamido.

Obtém-se o grau de acetilação utilizando a relação entre os picos referentes ao grupo metila em 2ppm e os hidrogênios com deslocamento em 3.1 ppm, conforme a equação 4.1.

$$\text{GA(\%)} = \frac{A_{\text{CH}_3} (2 \text{ ppm})}{3 A_{\text{H}_2} (3,12 \text{ ppm})}$$

equação 4.1

A massa molecular média da quitosana, quando solubilizada em solventes apropriados, pode ser estimada por CET (cromatografia por exclusão de tamanho), espalhamento de luz ou medidas de viscosidade [1]. A viscosidade da quitosana, assim como de outros polieletrólitos diluídos, pode ser obtida em função da viscosidade intrínseca do polímero e da sua concentração em sistemas diluídos, nas quais as interações macromoleculares são menores (quando existir um excesso de sal).

O procedimento para a obtenção da massa molecular de um polieletrólito consiste em medir os tempos de fluxo das soluções muito diluídas. Utiliza-se, geralmente, um viscosímetro capilar Ubbelohde, no qual o líquido flui por um tubo capilar pela ação da gravidade e determina-se o tempo de escoamento t_c (equação 4.1.3) para cada concentração. A razão entre t_c e t_0 (tempo referente ao escoamento do solvente) é a viscosidade relativa η_{rel} . (equação 4.2.1). Pelos valores da viscosidade relativa, obtém-se a viscosidade específica η_{esp} utilizando a equação 4.2.2. A viscosidade intrínseca $[\eta]$, que fornece a medida do volume hidrodinâmico efetivo de uma macromolécula isolada, pode ser

definida pela viscosidade inerente (η_{esp}/C) quando tende à concentração zero (equação 4.2.3). Através da representação gráfica da equação de Huggins (equação 4.2.4), na qual K_H é a constante de Huggins, pode-se determinar a viscosidade intrínseca através de gráfico das viscosidades inerentes de diversas concentrações diluídas no ponto onde o gráfico intercepta ao eixo $x=$ zero [8].

A viscosidade intrínseca está relacionada com a massa molecular segundo a relação de Mark-Houwink, mostrada na equação 4.2.5, na qual M é a massa molecular, K' e a são constantes características do polímero, do solvente e da temperatura. Por exemplo, utilizando-se uma solução tampão (0,3M de ácido acético e 0,2M de acetato de sódio) para a quitosana, valores das constantes são $K=0,074$ e $a= 0,76$.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t_c}{t_o} \quad 4.2.1$$

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad 4.2.2$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{C} \right) \quad 4.2.3$$

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad 4.2.4$$

$$[\eta] = K' M^a \quad 4.2.5$$

Equação 4.2

A quitosana é solúvel em meio ácido, como ácido clorídrico ou acético diluídos, possuindo um pKa em torno de 6,2 [1]. Quando solubilizada, a quitosana comporta-se como polieletrólito, o que permite seu processamento pela técnica LBL, como será comentado a seguir:

4.1.3-Filmes automontados de quitosana

A obtenção de filmes LBL contendo quitosana vem sendo progressivamente feita nos últimos anos. O primeiro filme LBL foi feito por Lvov, em 1998, utilizando como poliânions o sulfato de cloridrina e o PSS. Observou-se um comportamento distinto em relação à adsorção de outras macromoléculas durante o crescimento dos filmes, em função da mudança da força iônica das soluções, obtendo-se filmes com espessura controlável em função da quantidade de sal adicionada [10]. Em outro trabalho, a influência da massa molecular da quitosana na formação de filmes com o poli(ácido gama glutâmico) foi estudada, através de medidas de QMC. Observou-se que para as massas moleculares estudadas, de 1400000-650000 g/Mol, não houve mudança da adsorção da quitosana [11]. A aplicação de filmes LBL de quitosana e PAH foi feita sobre membrana de poli(acriloamina) e polietileno tetraftalato, mostrando que o transporte de gases e líquidos sobre estas membranas é significativamente influenciado pela presença dos filmes sobre a superfície da membrana e pelo número de bicamadas adicionadas [12].

Devido a sua biocompatibilidade, filmes automontados contendo quitosana vêm sendo estudados para aplicações biológicas, e alguns exemplos

são descritos a seguir. A coagulação de sangue sobre filmes automontados de quitosana e sulfato de dextrana, conhecido por possuir atividade anticoagulante, foi estudada. Observou-se que a adição de sal influencia a espessura dos filmes e que a coagulação do sangue depende da espessura do filme e da composição da última camada [13]. Em um artigo interessante, filmes automontados de quitosana e poli(ácido hialurônico) foram depositados sobre implantes stents de níquel e colocados em porcos. Nos stents recobertos por filmes LBL observou-se aumento da resistência à trombose, possibilitando a entrega controlada de fármacos, que é impossível sobre a superfície metálica do stent não recoberto pelo filme [14].

Filmes automontados de quitosana foram usados em sensores, em nosso grupo de pesquisa, na detecção de organofosforados e em sensores de paladar [15,16]. No primeiro trabalho, utilizando-se a conhecida interação da quitosana com enzimas, neste caso a organofosfato hidrolase (OPH), pôde-se obter sensores para concentrações de 10^{-9} M de um organofosforado. Foram feitas camadas com um polímero fluorescente, o PTA poli(tiofeno-3 ácido acético), quitosana e OPH. Depositaram-se as cinco primeiras bicamadas de PTA/quitosana e a última camada de enzima. Para analisar a eficiência do sensor utilizou-se paraoxon, um organofosforado, como analito. Quando reage com a enzima, o paraoxon, após a quebra da ligação de fósforo, libera a *p*-nitroanilina, que absorve na região do visível. Através de medidas da absorção da solução do analito foi possível detectar o composto organofosforado. A interação do mesmo analito com a enzima causa diminuição da fluorescência

do filme, que permite detectar o analito com boa velocidade e sensibilidade. Além disso, o processo é reversível depois da lavagem do filme com água, ou seja, a estrutura da enzima continua ativa após a reação [16].

A utilização da quitosana em sensores de paladar, conhecido como língua eletrônica, vem sendo estudada principalmente devido às conhecidas propriedades complexantes da quitosana com diversos analitos [17]. Estes sensores são baseados na resposta de espectroscopia de impedância em filmes finos e são capazes de diferenciar meios líquidos compostos por misturas complexas. Filmes LBL de quitosana com PSS depositados sobre eletrodos interdigitados de ouro foram utilizados como unidades sensitivas na língua eletrônica. Um arranjo com 2 unidades, compostos por um filme LBL de quitosana e um sensor com eletrodos de ouro, foi capaz de diferenciar soluções constituídas pelos paladares básicos, como salgado, doce, amargo e azedo, em limites abaixo da língua humana. Outras medidas mostraram que este sensor é capaz de diferenciar vinhos de acordo com a vinícola, safra e marca. A resposta dos sensores é reversível após lavagem em água [15].

A interação de quitosana com corante azo é conhecida há mais de meio século e tem potencial aplicação no tratamento de efluentes têxteis. A adsorção de certos corantes azo sobre quitosana chega até 2500 g/kg [18]. O processo de adsorção dos corantes é complicado e depende das condições de pH e da estrutura do corante [1]. No caso de corantes contendo grupos sulfônicos, a quantidade adsorvida é em geral maior do que a relação estequiométrica dos grupos sulfônicos e os grupos aminas protonados da quitosana em pH ácido.

Portanto, a adsorção dos corantes é devida a interações eletrostáticas além de interações secundárias, como as ligações de hidrogênio [1].

Filmes LBL de quitosana e do azopolímero PS119 foram fabricados em nosso grupo e observou-se ser possível fotoinduzir birrefringência nos filmes e formar grades de relevo de superfície [19]. Os filmes foram feitos em diferentes condições de pH. A velocidade de indução da birrefringência mostrou-se independente do pH e do tempo. O máximo para indução da birrefringência foi cerca de 300s, como mostrado na figura 4.5.

Figura 4.5 - Ciclo de indução da birrefringência para filmes de quitosana/PS119, 40 bicamadas, pH 4. Retirado da referência [19]

4.2 – Filmes LBL de quitosanas e azocorantes

Nesta tese, apresentaremos resultados de filmes LBL de 2 quitosanas e azocorantes solúveis em água de uma série homóloga. São os corantes Alaranjado G (LG), Ponceau S (PS) e *Sunset Yellow* (SY), cujas estruturas são mostradas na figura 4.5. O LG e o PS são utilizados como corantes em análise clínica biológica (STAIN) e o corante SY é utilizado como corante alimentício.

Figura 4.6- Azocorantes utilizados na formação de filmes LBL com quitosana.

4.3- Procedimento Experimental

Utilizaram-se duas amostras de quitosana para a preparação das soluções, uma quitosana comercial da marca Polymar (CH1) e outra extraída de camarões cinza. A extração da quitina e a preparação da quitosana foram executadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com a colaboração dos professores José Luis Cardoso Fonseca e Marconi Floripe. Para a extração da quitina, utilizou-se 3 kg de casca de camarão cinza (massa molhada), cedida pelos pescadores da região de Redinha (Natal/RN). As cascas foram lavadas em água para remover a areia e detritos. As cascas foram trituradas em processador de alimentos e peneiradas utilizando uma peneira de 100 mesh. As cascas trituradas foram suspensas em uma solução de NaOH 5%, a 70° C, por 2 horas para o processo de desproteinação. Esperou-se resfriar a solução, filtrou-se e lavou-se o sólido utilizando água destilada até atingir pH neutro. Neste sólido foi adicionada uma solução de ácido clorídrico 0,1 M e até cessar o desprendimento de bolhas. Novamente as amostras foram filtradas e lavadas. Estas amostras foram secas ao ar por um dia, e em estufa por 2 dias, a 60°C. 350 g de quitina seca foram dispersos em uma solução de NaOH 50% e aquecidos até 110 °C sob agitação, em refluxo. Durante a reação alíquotas foram retiradas. Observou-se a solubilidade destas alíquotas em uma solução de ácido acético 2% em volume. Após 3 horas de reação obteve-se um produto solúvel em ácido acético 2% e deixou-se a reação por mais 1 hora nas mesmas condições. Esfriou-se a solução, filtrou-se e lavou-se utilizando água destilada até pH neutro. As

amostras foram enxaguadas com isopropanol e deixou-se o material secar ao ar.

Os materiais foram caracterizados por HRMN após dissolução de 10mg de quitosana em 1mL de uma mistura contendo D₂O/HCl (100/1 v:v) e mantida sob agitação por 24 horas. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetros BRUKER AC200 a 80°C, utilizando pulso de 8,2 mS (90°) acumulando 16 varreduras, com tempo de relaxação de 1s. Os espectros foram calibrados em água em 45,1ppm.

A determinação da viscosidade foi feita por um viscosímetro AVS-350, acoplado a um sistema diluidor automático ViscoDoser AVS 350 do laboratório do Prof. Sergio Paulo Campana Filho, pelo procedimento descrito a seguir. Utilizou-se solução tampão de ácido acético (0,03 mol/L)/acetato de sódio (0,2 mol/L) de pH 4,5. Foram adicionados 50 mg de quitosana a 25mL de solução tampão e mantidos sob agitação por 15 horas. A solução foi aquecida em banho Maria por 2 minutos, resfriada e filtrada em membrana de 0,45µm.

Ambas as quitosanas foram solubilizadas em solução de ácido acético, precipitadas em NaOH 0,1M, e lavadas em água até atingir pH neutro. As medidas de birrefringência opticamente induzida foram executadas de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3.

Os corante SY (Aldrich), PS (Carlo erba) e Alaranjado G (Aldrich) foram utilizados como obtidos. Preparou-se soluções de ácido clorídrico em pHs 1, 2, 3 e 4 utilizando água Milli-Q. Utilizou-se uma concentração de 1,0g/L de corante

e polímeros. A lavagem das lâminas de vidro seguiu o procedimento RCA descrito no item 3.2.

Filmes LBL foram fabricados com soluções de pH de 1 a 4, utilizando sempre o mesmo pH para a solução de quitosana e de corante. As deposições foram realizadas à temperatura ambiente e o tempo de imersão foi de 10 minutos. O crescimento dos filmes LBL foi monitorado medindo-se a variação da intensidade de absorção nos substratos de vidro após a imersão de cada camada, como descrito no capítulo 3.2

As análises de difração de raios X foram realizada com um difratômetro Universal modelo URD6, marca Carl Zeiss-Jena, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54^\circ$), sendo a potência 40kV e corrente de 20 mA.

4.3 - Resultados

4.3.1 - Caracterização da quitosana e filmes automontados

A síntese da quitosana resultou em pó levemente amarelado com um rendimento de 40% em massa em relação à massa de quitina. Através das medidas de HRMN e viscosidade foram determinados a massa molecular média viscosimétrica e o grau de acetilação das amostras, que são mostrados na tabela 4.1. A quitosana CH1 possui uma massa molecular na mesma ordem de grandeza que CH2 e o grau de acetilação é menor que CH1, ou seja, a quantidade de grupos amina é menor que em CH2.

Tabela 4.1- Massa molecular média viscosimétrica e grau de acetilação das quitosanas utilizadas nos filmes LBL

Amostra	Mv	$[\eta]$ (ml/g)	GA(%)
CH1	7×10^4	360	10
CH2	9×10^4	463	14

O objetivo das medidas de crescimento dos filmes foi somente verificar em que faixa de pH e com que tempo de imersão, era possível construir multicamadas de quitosana/azocorante. A absorção no UV-VIS. é devida ao corante, uma vez que a quitosana possui um máximo de absorção em 245nm. Os espectros de absorção para as soluções do corante LG e do filme automontados são mostrados na figura 4.7.

Figura 4.7- Espectros de absorção na região do ultravioleta visível para os filmes LBL de LG/CH1 (pH4) (a) e para solução do corante LG (b)

O corante LG possui o máximo de absorção em torno de 460nm. Já o máximo de absorção do filme se encontra em 485nm, indicando agregação dos

cromóforos no filme. Os espectros de filmes produzidos em diferentes pHs não apresentam deslocamento, da mesma forma que as soluções com diferente pH têm o mesmo espectro. O corante LG não é solúvel em pH 1, e as medidas foram realizadas na faixa de pH entre 2 e 4. O gráfico 4.8 mostra os resultados de variação de absorbância em 485nm em função do número de camadas depositadas. Nota-se que nesta faixa de pH não há um aumento linear da absorção para nenhuma das quitosanas. A intensidade da absorção é muito baixa em todos pHs, quando comparada aos outros filmes estudados, considerando o alto valor do coeficiente de absorção molar destes corantes, como mostrado na tabela 4.1. Em nenhum caso há deslocamento com o aumento do número de camadas.

A não linearidade da absorção provavelmente está relacionada com a possível formação de ligações intramoleculares do grupo sulfônico. Os filmes visualmente não uniformes e muito claros impossibilitaram a execução das medidas de birrefringência fotoinduzida.

Figura 4.8- Crescimento para os filmes de CH2/LG(a) e CH1/LG (b).

Os espectros dos filmes de SY e das soluções são mostrados na figura 4.9. Não houve deslocamento dos espectros do filmes em relação à solução. O aumento da absorção em 480 nm com o número de bicamadas é mostrado na figura 4.10 para filmes de quitosana e SY. É possível notar que o crescimento dos filmes foi linear nesta faixa de pH para ambas as quitosanas. Esperava-se que algum comportamento sistemático fosse observado em função do pH de deposição ou da quitosana utilizada, entretanto isto não ocorreu. Mas nota-se que em pH 3 a deposição dos filmes foi menor.

Figura 4.9- Espectros de Uv-vis do filme SY/CH1(pH2) e da solução de SY

Figura 4.10-Crescimento dos filmes de CH1/SY(a) e CH2/SY(b).

Os filmes automontados de PS/CH1 e PS/CH2 foram produzidos sob as mesmas condições dos filmes anteriores e o crescimento é mostrado na figura 4.11. Não há um comportamento sistemático em função do pH ou da quitosana

utilizados, mas novamente os filmes formados com soluções em pH 3 foram os menos depositados.

Figura 4.11- Crescimento para os filmes de CH1/PS(a) e CH2/PS(b).

Comparando-se os espectros de absorção dos filmes em solução, figura 4.12(a), e um filme PS/CH2, nota-se que o máximo de absorção na solução em 520nm foi deslocado para 510nm no filme, deslocamento para o azul. Este efeito ocorreu em todos os pHs estudados.

Figura 4.12- Espectros de absorção de um filme de PS/CH1 (a) e solução de PS2 em água (b)

Alguns dos experimentos do crescimento dos filmes foram repetidos, pelo menos duas vezes, e notou-se pequena variação da absorção. Assim podemos considerar que os resultados são representativos. A figura 4.13 mostra os valores máximos de absorção para os filmes com 10 bicamadas. Para todos os corantes utilizados a menor adsorção de moléculas de corantes ocorre a pH 3. Este comportamento também foi observado para filmes de quitosana e o azopolímero PS119, e não foi encontrada uma explicação para este efeito [19]. Os demais resultados não possibilitam inferir com precisão a influência do pH e da quitosana utilizada.

Figura 4.13-Máximo de absorção de um filme de 10 bicamadas das quitosanas CH1 e CH2 e dos corantes PS, LG e SY.

Outra caracterização utilizada para os filmes automontados foi a difração de Raios X. A figura 4.14(a) mostra o difratograma para amostras de CH1 na forma de pó. Este material é parcialmente cristalino, o que também é observado para os filmes obtidos por evaporação de solvente, mostrado no difratograma 4.14 (b). O difratograma de uma amostra de um filme LBL de CH1/PS de 21camadas, mostrado na figura 4.14(c), apresenta estrutura amorfa, que é característica do polímero na forma protonada. Isto é consistente com as fortes interações eletrostáticas devido à presença do grupo amino protonado entre as camadas [20].

Figura 4.14-Difratograma de raios X para a quitosana em pó(a)filme por evaporação de solvente (b) e filme LBL de 21 camadas de CH1/PS(c)

4.3.2-Birrefringência opticamente induzida nos filmes automontados

Os filmes de PS e quitosana, quando irradiados com laser absorvido pelo PS, sofrem influência da luz e se orientam, como a maioria dos cromóforos em

filme LBL. A figura 4.15 mostra o processo de escrita, com fotoindução da birrefringência.

Figura 4.15- Sequência de escrita/ relaxação em um filme LB de CH1/PS.

O valor da birrefringência alcançada foi de 0,1 para um filme LBL Ch1/PS, independentemente do pH de preparação e a quitosana utilizada (com exceção do pH =3 que devido a baixa quantidade de corante adsorvido não foi utilizado nas medidas de birrefringência opticamente induzida). O tempo necessário para a escrita foi muito mais rápido do que o que normalmente é obtido para filmes automontados [19]. Por exemplo, no caso da mesma quitosana (CH1) e o corante PS119 a velocidade de isomerização foi 10X mais lenta do que os filmes de PS, provavelmente devido a uma maior interpenetração de cadeias poliméricas. Embora a birrefringência máxima tenha

sido a mesma para todas as condições de deposição, a velocidade de indução mostrou uma dependência do pH, como mostrado na figura 4.16.

Figura 4.16- Curvas de escrita para filmes CH1/PS preparados com soluções em pH=1●, pH=2■, pH=3○. As linhas são os resultados obtidos para o *fitting* com a equação 4.4.

A evolução temporal da birrefringência opticamente induzida pode ser parametrizada utilizando uma função exponencial, como na equação 4.3, na qual A é um fator de escala associado à birrefringência.

$$T = A[1 - \exp(-t/\tau)]$$

Equação 4.3

τ é o tempo característico para indução da birrefringência. Os valores de τ foram 13, 40 e 70 para os filmes construídos com soluções de pHs 1, 2 e 4 respectivamente.

Pode-se observar que os tempos menores foram encontrados para os filmes com menor pH e isto pode estar associado a um maior volume livre para isomerização das moléculas. É interessante observar que os filmes obtidos em diferentes pHs não apresentaram a mesma característica de adsorção com as diferentes quitosanas. Entretanto, nas medidas de birrefringência fotoinduzida, o comportamento é similar.

Os filmes contendo o corante SY quando expostos ao laser linearmente polarizado não apresentaram birrefringência opticamente induzida independentemente do pH e da quitosana utilizados. Entretanto, notou-se que através da rotação destes filmes frente a um feixe de luz laser não absorptivo (nm) ocorria a passagem de luz, em determinados ângulos. Para caracterizar este efeito a montagem ilustrada na figura 4.17 foi construída. A amostra é irradiada por feixe de luz entre dois polarizadores e a intensidade de luz é medida pelo detector. A amostra é girada para que se possa avaliar a passagem da luz em função do ângulo da amostra.

Figura 4.17- Esquema da montagem utilizada para as medidas de anisotropia óptica em filmes automontados.

A figura 4.18 mostra a luz transmitida entre os polarizadores variando-se o ângulo θ entre a direção vertical e o eixo da lâmina sobre a qual o filme LBL foi depositado. Os resultados de dois filmes de 275 bicamadas são mostrados. A primeira amostra foi imersa verticalmente na solução com um ângulo $\Phi=0^\circ$ e a segunda foi imersa com um ângulo $\Phi=50^\circ$. Na figura 4.18 (a), nenhum sinal passa pelo transmissor quando o filme foi obtido por deposição vertical, ou seja o ângulo θ entre esta direção e a polarização do campo elétrico é aproximadamente zero. O mesmo ocorre caso a polarização seja girada por múltiplos de 90° , pois o campo elétrico da luz sente apenas 1 índice de refração. Por outro lado, quando θ varia entre 0 e 90° , a luz transmitida alcança um máximo em 45° . Este comportamento de transmissão da luz está relacionado à birrefringência causada pela orientação dos cromóforos, apesar de os filmes não terem sido fotoexcitados. A birrefringência espontânea é resultado de uma anisotropia causada pela orientação dos cromóforos adotando uma orientação que depende de como o filme foi imerso. O gráfico da figura 4.18(linha) pode ser parametrizado de acordo com a equação 4.3.

Figura 4.18- Variação da intensidade de Luz em função do da rotação da amostra em filmes LbL de SY/CH1 pH 4 de 275 bicamadas-a) $\Phi=0^\circ$ e b) $\Phi=50^\circ$

$$T = \sin^2\left(\frac{k\Delta n L}{2}\right) \sin^2(2[\theta + \phi])$$

Equação 4.4

Nesta equação K é o vetor de onda ($2\pi/\lambda$), Δn é a birrefringência e L é a espessura do filme. Para reproduzir os resultados experimentais, o ângulo Φ foi ajustado em 3° (para o filme obtido na posição vertical) e 60° (para a amostra obtida em 50°). O valor encontrado pode ser considerado bom visto que as medidas com filmes foram feitas a cada 10° . A birrefringência do filme foi determinada pela equação 4.4, utilizando os dados da figura 4.17, para uma espessura média (275 bicamadas) de $0,3\mu\text{m}$ resultando em uma birrefringência de 0,04.

Para verificar se a birrefringência espontânea, ou auto-birrefringência, era devida à técnica LBL, ou à quitosana ou SY, realizamos uma série de experimentos adicionais. Por exemplo, filmes obtidos por evaporação de solvente de quitosana e SY não apresentaram birrefringência espontânea. Assim, podemos concluir que a anisotropia é devida ao método de deposição LBL. Mas isso poderia ser um artefato experimental, advindo da secagem do filme. Esta hipótese de artefato foi descartada, porém, com a fabricação de filmes sem secagem (utilizando máquina de deposição de slides), em que a birrefringência espontânea foi também observada. Restava descobrir qual material causava a adsorção do filme de forma anisotrópica. Realizamos medidas com filmes LBL de SY/PAH, e a auto-birrefringência também foi detectada. Entretanto, o sinal foi muito menos intenso (10% do valor obtido para o filme de quitosana) com a variação da intensidade de luz transmitida em função da rotação da amostra, como mostrado na figura 4.19). Concluímos, portanto, que a anisotropia é causada pelo corante SY (não se observa para o PS, por exemplo), mas só é bastante pronunciada se as camadas forem alternadas com quitosana, e não PAH. Este efeito foi observado com filmes obtidos em diferentes pHs (exceto pH 3), pois a adsorção dos filmes era muito pequena.

Figura 4.19- Variação da intensidade de Luz em função do da rotação da amostra em filmes LBL de SY/PAH pH 4 de 275 bicamadas-a) $\Phi=120^\circ$.

4.4 - Conclusões

A formação dos filmes LBL de azocorantes homólogos com quitosanas de diferentes massas moleculares foi estudada e observaram-se comportamentos distintos, tanto na formação dos filmes quanto das propriedades ópticas. Nos filmes automontados, a quitosana está presente na forma protonada. Aparentemente, a massa molecular e o grau de acetilação não têm grande efeito na formação dos filmes. A análise das propriedades ópticas mostrou que os filmes contendo SY apresentam um ordenamento que gera birrefringência na amostra e este parece ser proveniente da técnica de deposição. No caso dos filmes LBL de PS, o efeito de birrefringência opticamente induzido ocorre e é dependente do pH utilizado na deposição.

4.5 - Referências Bibliográficas

1. Roberts, G.A.F., *Chitin chemistry*. 1992, Hampshire: Macmillan.
2. Kurita, K., *Progress in Polymer Science*, 2001. **26**(9): p. 1921-1971.
3. Signini, R., *Estudo das relações estrutura/propriedades de quitina e quitosana*, Tese de doutorado. São Carlos, 2002, IQSC, Universidade de São Paulo
4. Lavall, R.L., *Estudos de obtenção, desacetilação e caracterização físico-química de 'beta'-quitina dos gládios de lulas do gênero Loligo*, Tese de Mestrado. São Carlos, 2003, IQSC, Universidade de São Paulo
5. Kumar, M., *Reactive & Functional Polymers*, 2000. **46**(1): p. 1-27.
6. Sashiwa, H. and Aiba, S.I., *Progress in Polymer Science*, 2004. **29**(9): p. 887-908.
7. Kumar, M., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., and Domb, A.J., *Chemical Reviews*, 2004. **104**(12): p. 6017-6084.
8. Britto, Douglas., *Estudos da obtenção e das propriedades de carboximetilcelulose (CMC) e N,N,N-Trimetilquitosana (TMQ) e das interações do complexo polieletrólítico CMC/TMQ com 'Cu POT.2+', ácido húmico e atrazina*, Tese de doutorado. São Carlos, 2003, IQSC, Universidade de São Paulo
9. Signini, R. and Campana, S.P., *Polymer Bulletin*, 1999. **42**(2): p. 159-166.
10. Lvov, Y., Onda, M., Ariga, K., and Kunitake, T., *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 1998. **9**(4): p. 345-355.

11. Tachaboonyakiat, W., Serizawa, T., Endo, T., and Akashi, M., *Polymer Journal*, 2000. **32**(6): p. 481-485.
12. Krasemann, L. and Tieke, B., *Materials Science & Engineering C- Biomimetic and Supramolecular Systems*, 1999. **8-9**: p. 513-518.
13. Serizawa, T., Yamaguchi, M., Matsuyama, T., and Akashi, M., *Biomacromolecules*, 2000. **1**(3): p. 306-309.
14. Thierry, B., Winnik, F.M., Merhi, Y., Silver, J., and Tabrizian, M., *Biomacromolecules*, 2003. **4**(6): p. 1564-1571.
15. dos Santos, D.S., Riul, A., Malmegrim, R.R., Fonseca, F.J., Oliveira, O.N., and Mattoso, L.H.C., *Macromolecular Bioscience*, 2003. **3**(10): p. 591-595.
16. Constantine, C.A., Mello, S.V., Dupont, A., Cao, X.H., Dos Santos, D.S., Oliveira, O.N., Strixino, F.T., Pereira, E.C., Cheng, T.C., Defrank, J.J., and Leblanc, R.M., *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(7): p. 1805-1809.
17. Krajewska, B., *Enzyme and Microbial Technology*, 2004. **35**(2-3): p. 126-139.
18. Chiou, M.S., Ho, P.Y., and Li, H.Y., *Dyes and Pigments*, 2004. **60**(1): p. 69-84.
19. Camilo, C.S., dos Santos, D.S., Rodrigues, J.J., Vega, M.L., Campana, S.P., Oliveira, O.N., and Mendonca, C.R., *Biomacromolecules*, 2003. **4**(6): p. 1583-1588.

20. Signini, R. and Campana, S.P., Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2001:
p. 58-64.

5.1.Introdução

A obtenção de macromoléculas sintéticas com massa molecular e composição química bem definida é um desafio aos químicos de polímeros. Nos últimos 30 anos, avanços significativos no desenvolvimento de técnicas para polimerização resultaram em novos métodos de síntese, como polimerização viva e a produção de dendrímeros. A aplicação destes materiais em filmes finos tem mostrado resultados interessantes com diversas aplicações potenciais em vários campos. O controle da estrutura molecular dos dendrímeros possibilita um estudo mais refinado da formação de filmes finos pela técnica de automontagem e de estruturas supramoleculares que podem ser utilizadas como nanorreatores, sensores ou ainda na imobilização de enzimas [1-6].

Os dendrímeros são macromoléculas com estrutura ramificada regularmente espaçada, ao invés da estrutura linear geralmente encontrada nos polímeros. O termo dendrímero tem sua origem em “dendron”, que significa árvore em grego, devido à representação da fórmula química destes compostos ser parecida com ramos de árvore. Os dendrímeros são uma classe de moléculas com baixa polidispersividade, ou seja, suas cadeias poliméricas têm basicamente a mesma massa molecular e possuem grupos funcionais periféricos, por exemplo, amino e ciano, em quantidade bem definida.

A estrutura química de um dendrímero pode ser dividida em quatro partes: caroço, ramos de unidades repetitivas, espaços internos e grupos funcionais terminais, com ilustrado na figura 5.1 [7,8]. As propriedades físicas e

químicas dos dendrímeros dependem da estrutura química das quatro partes, além da massa molecular do dendrímero. Por exemplo, dendrímeros de gerações menores são moléculas de baixa massa molecular, e geralmente não são esféricos. Os dendrímeros de geração maiores são esféricos, e as interações com outros compostos, como os polieletrólitos, são distintas [9].

Figura 5.1- Representação da estrutura de um dendrímero.

Os dendrímeros são preparados através de reações sucessivas com o crescimento progressivo dos ramos de sua estrutura pela reação dos grupos terminais. A maioria das sínteses de dendrímeros envolve a repetição de reações de crescimento simultâneas em diferentes locais das moléculas e processos de purificação. Por isso, um requisito formação de dendrímeros é que as reações sejam de alto rendimento, além de produzirem poucos produtos secundários.

Os métodos para a produção de dendrímeros são o método divergente e o convergente [8]. No método divergente as moléculas são construídas de

dentro para fora do núcleo, como ilustrado na figura 5.2 (a). A cada passo, as moléculas periféricas do dendrímero reagem com a formação de uma nova geração, assim a massa molecular e o número de grupos funcionais da superfície aumentam com o número de ciclos. Cada ciclo é denominado geração, ou seja, o dendrímero geração 1 (G1) é formado após o primeiro ciclo de reações e o dendrímero geração 2 (G2) formado pela segunda repetição do mesmo ciclo de reação. Os dendrímeros podem crescer até o ponto onde os grupos terminais ficam impedidos estericamente, assim impossibilitando reações posteriores. Utilizando o método convergente, mostrado na figura 5.2(b), os dendrímeros são construídos de maneira inversa, ou seja, da periferia para o núcleo. A síntese dos grupos periféricos é feita até a produção do dendron, e a união dos dendrons resulta na formação final dos dendrímeros [8,10].

Figura 5.2 - Representação dos métodos de síntese de dendrímeros -A)- método divergente e B)- método convergente

Outros tipos de estruturas de dendrímeros têm sido construídos nos últimos anos. Dendrímeros podem ser obtidos por repetições de reações de alto rendimento ou através de reações dos grupos periféricos de dendrímeros pré-formados, ou ainda, pela introdução de grupos no caroço dos dendrímeros pela reação com dendrons pré-formados disponíveis comercialmente. Os diversos métodos de síntese de dendrímeros são comentados em detalhes em alguns artigos de revisão [9-11]. Dentre estes métodos, destacam-se a produção de dendrímeros com estrutura conjugada que possuem propriedades ópticas não lineares [12,13] e os biodendrímeros, construídos a partir de aminoácidos, açúcares, alfa-hidroxiácidos ou ácidos graxos, que são materiais biocompatíveis [14].

Os dois dendrímeros mais estudados são a poli(amido-amina), conhecida como starbust ou PAMAM e a poli(propileno imina) (DAB). Estão disponíveis comercialmente, e mostrados na figura 5.3. As estruturas químicas destes dendrímeros são semelhantes, exceto pela presença de carbonilas no PAMAM.

Figura 5.3- Estrutura dos dendrímeros disponíveis comercialmente
a) PAMAM G3 e b) DAB G5

O dendrímero DAB, utilizado em nossos experimentos, é sintetizado pelo método divergente por uma seqüência de reações de adição de Michael de dois equivalentes de acrilonitrila a uma diamina, seguida da redução das nitrilas a aminas por um agente redutor, como o hidrogênio. A figura 5.4 mostras os passos da síntese. Estes dendrímeros são produzidos industrialmente pela DMS Fine Chemical da Holanda com a marca Astramol. São comercializados em pequenas quantidades pela Aldrich com o nome de DAB. A tabela 5.1 mostra as características físico-químicas das três gerações dos dendrímeros utilizados em nosso trabalho [15].

Tabela 5.1- Características dos dendrímeros DAB de diferentes gerações

Generação	Massa molecular g	Volume Å ³	Solubilidade água e metanol	TG °C	Grupos superficiais
1	316.53	428	sim	107	4
3	1686.7	2,492	sim	-90	16
5	7,168	10,960	sim	-84	64

Figura 5.4- Síntese do dendrímero DAB

5.1.2 - Filmes automontados de dendrímeros

Dendrímeros vêm sendo usados na formação de filmes automontados com diversos polímeros, como polímeros sintéticos, proteínas e nanopartículas metálicas [2-6]. Tais filmes automontados podem ser adsorvidos tanto por processos eletrostáticos ou não eletrostáticos. No caso de processos não eletrostáticos, as multicamadas de dendrímero são obtidas por química de coordenação, ligações de hidrogênio e reconhecimento bioespecífico [16].

Filmes automontados com azopolímeros foram fabricados de dendrímeros PAMAM G3 e PAZOC (figura 5.6), através interações eletrostáticas tendo como objetivo a produção de materiais com propriedades ópticas não lineares, para geração de segundo harmônico [17,18]. A cinética de formação dos filmes foi caracterizada e notou-se que a saturação da adsorção ocorre em 10 minutos. Os filmes apresentaram agregação que dependia do número de camadas depositadas e foi observada pelo deslocamento das bandas de UV-VIS para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de camadas depositadas. Através de medidas de elipsometria os autores concluíram que os filmes de PAZOC/PAMAM G3 possuem estrutura altamente interpenetrada, como mostrado na figura 5.5. A adição de PAZOC ao dendrímero aumenta a espessura do filme sendo que após a adição de dendrímero a estrutura do filme é compactada [17].

Figura5.5- Ilustração do processo de formação de filmes automontados de PAZOC/PAMAM G5. Retirado da referência [17].

Neste trabalho será estudada a cinética de crescimento de filmes automontados do dendrímero DAB de gerações 1, 3 e 5 com o azopolímero PS119, caracterizando-se a birrefringência opticamente induzida e as SRG. O principal objetivo é observar como a inserção de camadas de dendrímeros inertes com estrutura bem semelhante, entretanto com tamanhos diferentes, pode influenciar nos processos ópticos provenientes do azopolímero.

5.2-Procedimento experimental

Foram utilizados os dendrímeros DAB-Am-4, Polipropilenimina tetraamina (Geração1), DAB-Am-16, Polipropilenimina hexadecamina (Geração 3), DAB-Am-64, Polipropilenimina tetrahexacontaamina (Geração 5), da Aldrich.

Estes materiais foram utilizados como obtidos. As concentrações utilizadas foram de 4, 1,77 e 1,86g/L para G1, G3 e G5, respectivamente. Uma solução do polímero PSS19 (Aldrich) foi feita em concentração de 1g/L. Todas as soluções foram preparadas utilizando água Milli-Q. As lâminas, sobre as quais os filmes LBL foram depositados, foram limpas pelo método RCA, descrito na seção 3.3. O tempo de imersão em cada solução foi de 10 minutos, e os filmes foram enxaguados com o auxílio de uma pisseta contendo água Milli-Q e secos com jato de nitrogênio seco. Após cada deposição o espectro de absorção foi obtido utilizando o mesmo aparelho descrito na seção 3.3. As medidas de birrefringência opticamente induzida foram realizadas nas mesmas condições descritas na seção 3.3.

As imagens de AFM foram obtidas utilizando um microscópio Topometrix modelo Explorer TMX 2010, usando pontas de nitreto de silício (forma V) com constante de mola de 0.09 N/m. Todas as imagens foram obtidas pelo modo de contato com velocidade de varredura de 2Hz. A rugosidade das amostras foi calculada utilizando o software WSxM 4.0 software da Nanotec Electronica S.L.

5.3 - Resultados e discussões

5.3.1 - Formação e caracterização dos filmes automontados

Escolheu-se um tempo de imersão de 10 minutos seguindo os resultados já otimizados para filmes de dendrímero PAMAM e PAZOC descritos na literatura [17]. Através das medidas da absorbância em função do número de bicamadas, mostrados nas figuras 5.6 A, C, D pode-se notar que os filmes

apresentam agregação similar. A absorbância máxima é de 485nm, que difere em torno de 10 nm da absorção do polímero PS119 (475 nm), mostrado na figura 5.7. O aumento na intensidade de absorção em 485 nm das figuras 5.6 B,D,E mostra que a quantidade de material aumenta a cada deposição. As primeiras cinco camadas apresentaram o efeito da influência do substrato, já bem documentado na literatura. A partir da sexta camada, ocorre um aumento da absorção linear com o número de camadas.

Figura 5.6-(ABC) Espectros de UV-Vis em função do número das bicamadas de PS119 e dendrímeros DAB G1, G3, G5 respectivamente. (DEF) Máximo de absorção em 485 nm em função das camadas depositadas para DAB G1,G3,G5 respectivamente. As medidas foram normalizadas pelas concentrações dos dendrímeros

Figura 5.7- Espectro de absorção do PS119

Observando a absorbância para a sétima bicamada, nos gráficos da figura 5.6 D,E,F, encontram-se valores de 0,60, 0,78 e 0,9, para os filmes com DAB G1, G3 e G5. Ou seja, a maior adsorção ocorre para o dendrímero de maior geração. Isto pode estar relacionado à maior quantidade de grupos amina primária e terciária na estrutura do dendrímero G5, que devem ser os sítios preferenciais para interações com o PS119.

As espessuras dos filmes obtidas por perfilometria são mostradas na tabela 5.2. Não há grande variação, o que evidencia que o polímero PS119 pode estar regulando a espessura do filme, independentemente do dendrímero.

Tabela 5.2- Espessura dos filmes PS119 e DAB de diferentes gerações

**-filmes de 30 bicamadas * espessura por bicamada*

1	$0,20 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,6$
3	$0,16 \pm 0,02$	$7,3 \pm 0,6$
5	$0,19 \pm 0,01$	$6,3 \pm 0,3$

Caracterizou-se a superfície dos filmes de 30 bicamadas, sendo a última camada formada pelo PS119, por AFM. As imagens da figura 5.8 mostram que, embora os filmes sejam formados pelo mesmo azopolímero nas mesmas condições, apresentam morfologias distintas. Isso indica a influência dos dendrímeros na morfologia. Os filmes que contêm o DAB G1 e G3 possuem formato globular e bem distribuídos, enquanto os filmes de G5 tendem a uma formação elipsoidal, como grãos de arroz. A rugosidade quadrática média é mostrada na tabela 5.3. Os filmes contendo G1 apresentam uma rugosidade muito maior do que G3 e G5.

Figura 5.8- Imagens de AFM dos filmes de dendrímeros de 30 bicamadas DAB de diferentes gerações com PS119,

Tabela 5.3-Valores de rugosidade quadrática média dos filmes de dendrímeros DAB de diferentes gerações com PS119,

Generação	Rugosidade RMS(nm)
1	6.16
3	1.59
5	1.65

5.3.2-Birrefringência opticamente induzida

A birrefringência opticamente induzida em filmes automontados é um processo lento devido às fortes interações entre os materiais que compõem os filmes, como comentado na seção 2.3. Em experimentos preliminares notou-se que o tempo para alcançar a saturação da birrefringência opticamente induzida é maior que 3 horas. Decidiu-se fixar o tempo de indução em 5000 s, ou seja, o feixe de escrita foi desligado após 5000s de irradiação. A figura 5.9 mostra o sinal da birrefringência fotoinduzida para filmes de 35 bicamadas. O filme G1/PS119 tem um sinal de transmissão de 0,26, enquanto o filmes de G3 e G5 tem valores 0,091 e 0,052, respectivamente. Para os filmes contendo G1, a birrefringência é muito maior do que para os filmes com dendrímeros G3 e G5. Isto pode ser atribuído a uma menor mobilidade dos grupos azo, proveniente do maior interação dos grupos azo com o dendrímero do DABG5, que deverão obstruir os ciclos de isomerização, resultando em menor birrefringência. Também se podem observar algumas flutuações no crescimento da

birrefringência, resultantes da oscilação da intensidade do laser com o tempo. O processo de relaxação foi semelhante entre os dendrímeros. A birrefringência calculada dos filmes foi de 0,09 para os filmes DAB/G1.

Figura 5.9-Medidas de birrefringência fotoinduzida em filmes de 35 bicamadas de PS119 e dendrímeros DAB G1,G3 e G5

As diferenças de comportamento da birrefringência fotoinduzida para os dendrímeros de gerações diferentes podem ser compreendidas analisando-se a interação de dendrímeros com polímeros, de outros trabalhos da literatura. Um estudo da interação de dendrímeros DAB com polímeros lineares através de titulação potenciométrica utilizando complexos de polieletrólitos (PEC) demonstrou que os grupos amina dos dendrímeros formam pares com grupos

sulfonados ou carboxilatos (de um sal de sódio de PSS e PAA) [19]. Esta complexação se estende às aminas terciárias dos ramos e caroços do dendrímero, e não somente às aminas primárias periféricas. Isto ocorre, pois o pKa dos grupos amina dos dendrímeros DAB G5 é próximo daqueles das aminas primárias e as terciárias Ou seja, as interações dos grupos se estendem por todo o polímero [20]. Isso significa que os dendrímeros DAB até a geração 5 são totalmente penetráveis para polieletrólitos flexíveis lineares, que podem não só envolver o dendrímero, como penetrar em seu interior [19]. Experimentos com polieletrólitos rígidos, como DNA, apresentam um comportamento distinto dos polímeros lineares, pois não há interpenetração das cadeias com os dendrímeros [21].

Estas informações corroboram os resultados de espessura das bicamadas e de birrefringência opticamente induzida. Provavelmente existe uma maior liberdade para os grupos isomerizarem, no dendrímero G1. Para os dendrímeros de maior tamanho existe uma grande restrição à mobilidade, em virtude da interpenetração das cadeias. Ou seja, apesar da maior quantidade de grupos azo adsorvidos para G5, como mostrado nos experimentos de crescimento, o ambiente nanoestrutural inviabiliza a isomerização do azobenzeno, gerando birrefringência menor. Vale a pena lembrar que a concentração das moléculas de G1 (4g/L) é quatro vezes maior que a dos outros dendrímeros (aproximadamente 2g/L) e mesmo assim as forças de interpenetração de cadeias são maiores para os dendrímeros de maior geração.

Os efeitos resultantes da isomerização dos grupos azo têm influência na formação das grades de relevo, como será comentado a seguir. É interessante ressaltar que medidas de birrefringência fotoinduzida podem ser utilizadas como uma sonda para as interações intermoleculares na formação de filmes automontados e poderá ajudar a elucidar os fenômenos de interpenetração de cadeia, que têm sido amplamente discutidos na literatura.

5.3.3-Formação de grades de relevo de superfície

A formação de grades foi estudada nos filmes LBL de dendrímeros de diferentes gerações e PS119. Inicialmente tentou-se a formação de grades variando-se a polarização da luz e notou-se que com a polarização *s* não se formam grades. Já para polarização *p*, houve considerável formação de grades. A medida de difração de primeira ordem referente ao feixe de He-Ne (1mW) para os diferentes dendrímeros é mostrada na figura 5.10. O sinal transmitido para a polarização *s* tem pequena variação, que pode ser devida a oscilações do laser, e não há formação de grades. As grades obtidas com polarização *p*, por outro lado, apresentam uma difração com de intensidade 0,07 após 300 segundos de medida.

Figura 5.10- Intensidade da difração de primeira ordem em função do tempo de inscrição para grades inscritas com polarização s (vermelho) e p (preto).

Como comentado na seção 1.3, através dos resultados da difração em função da polarização da luz, é possível determinar o mecanismo pelo qual a luz interage com o material determinando se o processo de formação das grades é fotônico ou degradativo. Nossos resultados mostram que a grade só é formada com a utilização de polarização p , indicando ser um processo puramente fotônico. Para verificar a possível existência de um processo degradativo associado à formação das grades, incidiu-se luz circularmente polarizada em comprimento de onda absorcivo (488 nm) sobre o filme para proporcionar o desordenamento dos cromóforos. Notou-se que após a

irradiação das amostras com luz circularmente polarizada com baixa potência por 20 horas as SRG desapareceram completamente. Tal apagamento indica que o processo de formação da grade deve ter sido mesmo fotônico.

A caracterização dos filmes por AFM após a irradiação é ilustrada na figura 5.11, com imagens de grades de relevo com forma semelhante ao padrão de difração iluminado sobre a amostra.

Figura 5.11- Imagens de AFM das grades produzidas em filmes de 35 bicamadas dos dendrímeros G1, G3 e G5. (tratadas por transformada de Fourier)

A figura 5.12 mostra as medidas de período e amplitude das grades, que têm período semelhante entre 1 e 2 μm . Entretanto há uma significativa diferença na altura da grade para as amostras dos dendrímeros. A grade de relevo no filme de dendrímero G1 apresenta a maior amplitude, em torno de 31 nm, enquanto a amostra de G3 tem 18 nm e a de G5 5,1 nm. Os dados de altura seguem, portanto, a mesma ordem da fotoindução da birrefringência. Isto é, os filmes LBL de dendrímeros de maior geração têm menor birrefringência e as grades produzidas amplitude menor. Uma maior interação ocorre nos dendrímeros de maior geração com o polieletrólito PS 119, restringe a isomerização dos grupos azo, conseqüentemente há menor eficiência da isomerização, o que impossibilita o transporte de massa. A massa do dendrímero de menor geração, que é uma molécula orgânica de baixa massa molecular, é muito mais facilmente movimentada que os polímeros de maior geração. Este efeito, em conjunto com uma interação menor com o PS119, possibilita a formação de grades com maior amplitude.

Figura 5.12-Medidas de altura das grades de relevo de superfície do polímero PS119 com dendrímeros DAB G1, G3 e G5. Os valores de altura foram obtidos pela média de 3 pontos nos filmes.

5.4-Conclusões

Demonstrou-se que filmes automontados do azopolímeros PS119 e dendrímeros DAB de gerações 1,3 e 5 podem ser construídos. A quantidade de material adsorvido cresce com o número de deposições, sendo maior para os dendrímeros de geração maior. Isso é atribuído a uma maior quantidade de grupos amina, que permitem a interação entre o polieletrólito e o dendrímero. Os filmes formados têm espessura semelhante. As medidas de birrefringência opticamente induzida mostraram que os filmes de DABG1 apresentam maior birrefringência, provavelmente devida a um maior número de ciclos eficientes

de isomerização *trans-cis-trans*. Através do estudo da formação de grades de superfície de relevo, observou-se que materiais formam SRG com aproximadamente o mesmo período, entretanto com diferenças significativas na amplitude. Uma amplitude maior foi obtida para as SRG dos filmes com o dendrímero G1, também atribuído a uma maior eficiência de isomerização nestes filmes. As grades são produzidas por um processo fotônico, pois só foram obtidas com a polarização p da luz, podendo ser apagadas pela incidência de luz circularmente polarizada.

Nestes filmes contendo azopolímero, pôde-se observar que a estruturação interna tem grande influência nas propriedades ópticas. De fato, filmes com maior quantidade de corantes apresentam menor eficiência de isomerização dos grupos azo, devido à maior interpenetração dos materiais nas camadas.

5.5- Referências Bibliográficas

1. Tomalia, D.A., Progress in Polymer Science, 2005. **30**(3-4): p. 294-324.
2. Aroca, R.F., Goulet, P.J.G., dos Santos, D.S., Alvarez-Puebla, R.A., and Oliveira, O.N., Analytical Chemistry, 2005. **77**(2): p. 378-382.
3. Goulet, P.J.G., dos Santos, D.S., Alvarez-Puebla, R.A., Oliveira, O.N., and Aroca, R.F., Langmuir, No prelo.
4. Anzai, J., Kobayashi, Y., Nakamura, N., Nishimura, M., and Hoshi, T., Langmuir, 1999. **15**(1): p. 221-226.
5. Yoon, H.C. and Kim, H.S., Analytical Chemistry, 2000. **72**(5): p. 922-926.

6. Yoon, H.C., Hong, M.Y., and Kim, H.S., *Analytical Chemistry*, 2000. **72**(18): p. 4420-4427.
7. Matthews, O.A., Shipway, A.N., and Stoddart, J.F., *Progress in Polymer Science*, 1998. **23**(1): p. 1-56.
8. Vogtle, F., Gestermann, S., Hesse, R., Schwierz, H., and Windisch, B., *Progress in Polymer Science*, 2000. **25**(7): p. 987-1041.
9. Yates, C.R. and Hayes, W., *European Polymer Journal*, 2004. **40**(7): p. 1257-1281.
10. Dykes, G.M., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001. **76**(9): p. 903-918.
11. Hecht, S., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2003. **41**(8): p. 1047-1058.
12. Sebastian, R.M., Blais, J.C., Caminade, A.M., and Majoral, J.P., *Chemistry-a European Journal*, 2002. **8**(9): p. 2172-2183.
13. Ghosh, S., Banthia, A.K., and Chen, Z., *Tetrahedron*, 2005. **61**(11): p. 2889-2896.
14. Grinstaff, M.W., *Chemistry-a European Journal*, 2002. **8**(13): p. 2838-2846.
15. MINGQ, Z., *Hyperbrnached Polymer and Dendrimers:Theri chemistry and aplication*, College Station, Texas, 1999, Department of Chemistry, Texas A&M University
16. Khopade, A.J. and Caruso, F., *Biomacromolecules*, 2002. **3**(6): p. 1154-1162.

17. Casson, J.L., Wang, H.L., Roberts, J.B., Parikh, A.N., Robinson, J.M., and Johal, M.S., Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(7): p. 1697-1702.
18. Casson, J.L., McBranch, D.W., Robinson, J.M., Wang, H.L., Roberts, J.B., Chiarelli, P.A., and Johal, M.S., Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(50): p. 11996-12001.
19. Kabanov, V.A., Zezin, A.B., Rogacheva, V.B., Gulyaeva, Z.G., Zansochova, M.F., Joosten, J.G.H., and Brackman, J., Macromolecules, 1999. **32**(6): p. 1904-1909.
20. van Duijvenbode, R.C., Borkovec, M., and Koper, G.J.M., Polymer, 1998. **39**(12): p. 2657-2664.
21. Kabanov, V.A., Sergeyev, V.G., Pyshkina, O.A., Zinchenko, A.A., Zezin, A.B., Joosten, J.G.H., Brackman, J., and Yoshikawa, K., Macromolecules, 2000. **33**(26): p. 9587-9593.

6.1 - Introdução

O Grupo de Polímeros foi pioneiro no emprego de azopolímeros em filmes Langmuir-Blodgett (LB) para armazenamento óptico e formação de grades de relevo [1], e ao longo de anos vários sistemas foram investigados, inclusive na dissertação de mestrado [2]. Além de buscar novos azopolímeros, é importante também empregar técnicas adicionais de caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Nesta tese em particular, colaboramos na implantação da técnica de espectroscopia na região UV-VIS. *in situ*, na interface ar-água, algo que não é trivial por se tratar o filme de Langmuir de uma camada extremamente fina. Esta técnica foi implantada com a colaboração do Grupo de Fotônica do IFSC, e os resultados para filmes de Langmuir de um azopolímero, o poli 4'-2-(metacriloiloxi)etil etilamino -2-cloro-4-nitroazobenzeno (HPDR13), são apresentados nesta tese. Ainda para o HPDR13, combinamos a espectroscopia com microscopia no ângulo de Brewster, e isothermas de pressão, permitindo analisar o empacotamento molecular em diferentes temperaturas da subfase. No que concerne a novos azopolímeros, sintetizamos o DR19CL-IPDI, com a funcionalização de cadeias de poliuretano com azocromóforos. Este azopolímero foi caracterizado pelas técnicas usuais, e empregado na fabricação de filmes de Langmuir e LB. Para a transferência em filmes LB, entretanto, não foi possível usar filmes de Langmuir de DR19CL-IPDI puro, e tivemos que lançar mão da estratégia de co-espalhamento com estearato de cádmio (CdSt). Os filmes mistos DR19CL-IPDI/CdSt foram então estudados, com ênfase nas propriedades de armazenamento óptico. Antes de

descrever os resultados, apresentamos uma revisão sobre fabricação e caracterização de filmes de Langmuir e LB.

6.1.1 - Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

A técnica de Langmuir-Blodgett é uma das mais antigas para a formação de filmes nanoestruturados em substratos sólidos. Foi inicialmente estudada por Irving Langmuir 1917, que construiu a aparelhagem necessária e acumulou dados experimentais e teóricos que descreveram as características de filmes monomoleculares sobre a superfície da água. A transferência destes filmes para substratos sólidos, através da deposição vertical de substratos através do filme em condições adequadas, foi executada por Katherine Blodgett. Por isso, os filmes obtidos por esta técnica são hoje conhecidos como Filmes Langmuir-Blodgett (LB) [1]. Existe uma variante do processo pelo qual as monocamadas são transferidas pelo contato do substrato paralelamente à superfície da água, conhecida como técnica de Langmuir-Schaefer [3].

Os filmes LB têm potencial aplicação em uma variedade de campos, como a eletrônica molecular, optoeletrônica e biotecnologia [4]. Isto pode ser atribuído a uma série de propriedades únicas que são resultado de um controle da arquitetura e da espessura, até a ordem de ângstrons [5]. Os filmes de Langmuir na interface ar-água e os filmes LB depositados sobre substratos sólidos são produzidos com um equipamento denominado Cuba de Langmuir, mostrado na figura 6.1. As cubas são fabricadas com materiais inertes, como Teflon, na quais a subfase água é adicionada. Sobre a cuba existem uma ou

duas barreiras que se movimentam sobre os eixos horizontais, realizando a compressão dos filmes sobre a superfície da água. A caracterização das monocamadas geralmente é feita *in situ* com acessórios anexados à cuba, como uma eletrobalança para medir a pressão de superfície, e um medidor de potencial de superfície. Outro componente das cubas é um dispositivo imersor (*dipper*) que desloca o substrato através da monocamada para a sua transferência para o substrato.

Figura 6.1 - Desenho esquemático da Cuba de Langmuir.

Os filmes de Langmuir, monocamadas insolúveis na interface ar-água, são geralmente obtidos de moléculas anfífilas, ou seja, moléculas que possuem grupos hidrofílicos, como carboxilatos, e hidrofóbicos, como cadeias alquílicas longas. Um exemplo são os ácidos graxos. Para a formação dos filmes de Langmuir as moléculas são dissolvidas em um solvente orgânico e espalhadas sobre a subfase com uma microseringa. Espera-se a evaporação do solvente, até estabilização da pressão e a compressão pelas barreiras móveis é iniciada. A figura 6.2 mostra um gráfico da variação da pressão de superfície pela área por molécula, obtida a uma temperatura fixa, conhecido

como isoterma de pressão. Ao seu lado é mostrado um diagrama com os possíveis arranjos de uma molécula anfifílica sobre a superfície da água durante a compressão.

Figura 6.2 - Isoterma do ácido esteárico e diagramação das moléculas sobre a superfície da água

Inicialmente a parte hidrofóbica da molécula se direciona para o ar enquanto os grupos hidrofílicos permanecem ancorados à subfase. As moléculas encontram-se bem separadas entre si, na chamada fase gasosa. Quando o filme é comprimido, efetivamente diminui-se a área que a molécula ocupa. As moléculas sentirão a influência de suas vizinhas e conseqüentemente há um aumento da pressão na fase líquido-expandida, existindo assim uma considerável interação entre as moléculas. Aumentando-se a pressão forma-se a fase condensada, na qual as moléculas apresentam orientação. Se a compressão for continuada além da fase condensada, haverá colapso da monocamada. O comportamento de uma monocamada varia em função de diferentes parâmetros, como pH, quantidade de íons e temperatura da subfase [6].

Embora concebida para materiais anfifílicos, a técnica de Langmuir-Blodgett vem sendo empregada com moléculas não anfifílicas, como proteínas, complexos inorgânicos e partículas metálicas e polímeros [7]. No caso de polímeros, o comportamento das monocamadas não é tão simples quanto para as moléculas anfifílicas. Quando o polímero é espalhado sobre a superfície da água, normalmente as moléculas adquirem uma conformação aleatória bi ou tridimensional muito difícil de ser determinada com precisão, como mostrado na figura 6.3. Todavia, entender o comportamento dos filmes de Langmuir de polímeros, que geralmente não são monomoleculares, é essencial para fornecer as condições adequadas para deposição dos filmes pela técnica LB. Além disso, pode-se também estudar o comportamento das macromoléculas na interface ar-água, ou ainda observar a interação de polímeros com outras moléculas [8].

Figura 6.3-Representação das orientações de uma monocamada de polímero sobre a superfície da água. Retirado da referência [7].

6.1.2 - Caracterização dos filmes de Langmuir

A isoterma de pressão de superfície fornece informação sobre a pressão exercida pelas moléculas na interface ar/água e através da sua variação é possível observar mudanças de fase. A pressão de superfície é obtida pela diferença entre a tensão superficial da água pura e a tensão superficial na presença da monocamada (equação 6.1). A pressão sempre tem um valor positivo, pois a adsorção de moléculas na superfície abaixa a tensão superficial.

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Π = Pressão de superfície
 γ_0 = tensão superficial da água pura
 γ = tensão superficial modificada pela monocamada

**Equaçãc
6.1**

Experimentalmente é determinada pelo método de Wilhelmy, pelo qual uma balança de precisão é ligada a um sensor de material hidrofílico (papel) que intercepta a superfície da água, possibilitando a medida da força exercida pela monocamada. Este método tem a sensibilidade de $5 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$. Entretanto, o erro inerente a uma medida de pressão de superfície é de cerca de $0,1 \text{ mN/m}$, devido a flutuações na subfase.[6]

A medida do potencial de superfície da monocamada fornece informações a respeito da orientação dos dipolos das moléculas e sobre as transições de fase associada à orientação molecular das monocamadas. O potencial de superfície é resultante da diferença entre o potencial da superfície coberta pela monocamada e o potencial da água limpa. Utiliza-se o método de

Kelvin para determinação do potencial de superfície, em que se coloca uma placa vibrante a uma distância de 1 mm acima da superfície a ser estudada. Uma segunda placa metálica é submersa na subfase para servir de referência. A placa superior e a subfase formam um sistema de capacitor vibrante de placas paralelas. A vibração da placa (200 Hz) acima da subfase produz uma variação na capacitância entre a placa e a superfície, gerando uma corrente elétrica de deslocamento. Tal corrente pode ser zerada, aplicando-se um potencial na placa de medida igual ao potencial da superfície, o que efetivamente representa uma medida do potencial de superfície. Com o método de Kelvin, alcança-se uma precisão da ordem de 0,1 mV [9].

A informação visual de domínios formados nas monocamadas é feita com a microscopia no Ângulo de Brewster (BAM), que permite obter imagens *in situ* de filmes finos na interface ar/líquido. O princípio de funcionamento está relacionado com refração da luz entre dois meios. Quando luz de polarização p é incidida sobre uma interface com dois meios dielétricos no ângulo de Brewster, a intensidade da luz refletida é zero. A figura 6.4 mostra um diagrama esquemático deste efeito [10], descoberto há mais de 2 séculos.

Figura 6.4 - Diagrama esquemático do ângulo de Brewster

O valor do ângulo de Brewster é dado por $\tan \theta_B = n_T/n_i$, onde n_T e n_i são os índices de refração dos dois meios. Para a interface ar e água pura, $\theta_B = 53^\circ$. A presença de um filme fino na interface, mesmo uma monocamada, altera a condição de Brewster, pois o índice de refração é mudado. Portanto, a componente não nula da luz polarizada p refletida é proveniente da presença da monocamada. A imagem da superfície aquosa é completamente escura na condição de Brewster, e a presença de material na interface é evidenciada por domínios claros. Desta maneira, uma imagem é um indicativo da estrutura superficial formada [10].

Apesar de os filmes de Langmuir serem extremamente finos, pode ser possível medir sua absorção de luz na região do UV-VIS., caso as moléculas constituintes do filme contenham cromóforos com alto coeficiente de extinção. Para a obtenção de espectros utiliza-se um espectrofotômetro diretamente

acoplado à cuba ou um sistema composto por uma fonte de luz e uma fibra óptica acoplada a um espectrofotômetro, como mostrado na figura 6.5 [11]. Uma fonte de luz é incidida sobre a monocamada e refletida por um espelho no fundo da cuba. Uma fibra óptica coleta os raios refletidos pelo espelho e a sua intensidade é medida pelo espectrofotômetro. A absorbância é obtida pelo logaritmo da razão entre a intensidade da luz incidente inicial (sem a monocamada), obtendo-se um espectro da monocamada em uma determinada pressão.

Figura 6.5-Montagem utilizada para obtenção dos espectros UV-ViS. in situ para filmes de Langmuir.

6.1.3 – Caracterização de Filmes Langmuir-Blodgett

A transferência de monocamadas sobre a superfície de líquidos para substratos sólidos (vidro, mica, silício, etc.) é feita com um imersor que desloca o substrato verticalmente através subfase da cuba de Langmuir. Os filmes formados são os filmes Langmuir-Blodgett. Existem três tipos de deposição, chamadas de X, Y ou Z (figura 6.7). Os filmes do tipo Z são depositados apenas na retirada do substrato, enquanto os filmes X são depositados nas imersões apenas. Nos filmes tipo Y, a deposição ocorre tanto na imersão quanto na

retirada. Cabe lembrar que a primeira camada normalmente não possui as características das camadas posteriores, pois apresenta uma interação direta com o substrato que geralmente é diferente das interações das camadas posteriores, assim como nos filmes automontados [3].

Figura 6.6 - Representação esquemática de filmes LB formados por deposições do tipo Z,Y,X.

A deposição de um filme pode ser caracterizada *in situ* de uma maneira refinada utilizando uma microbalança de quartzo (similarmente ao filmes LBL descritos no capítulo 2), ou convencionalmente pela taxa de transferência (TR) [3]. A maioria das cubas de Langmuir fornece os valores de TR durante a deposição. A TR é determinada pelo decréscimo da área da monocamada espalhada na superfície da água (ΔA) dividida pela área do substrato imersa através da interface ar/água (A). Embora os valores de TR forneçam uma boa noção do desenvolvimento e qualidade de uma deposição, estes valores são baseados em um modelo ideal que desconsidera defeitos como incorporação de água e agregação dos filmes. Um valor de $TR = 0$, significa que os filmes não foram depositados. Caso o valor seja menor que zero, além de os filmes não estarem sendo depositados, as camadas anteriores estão sendo perdidas

para a subfase. A deposição é efetiva quando $TR = 1$, ou seja, a área depositada é igual à área do substrato [6].

A deposição de uma monocamada é influenciada pela estrutura das moléculas, pH da subfase, presença de íons na subfase e a conseqüente estabilidade da isoterma de pressão de superfície. Outros parâmetros do processo de deposição como a natureza do substrato, velocidade de imersão, o tempo de imersão e secagem do filme, influenciam as características dos filmes LB. Para se conseguir uma deposição satisfatória, primeiramente o filme deve ser estável sobre a subfase líquida e um fator de extrema importância é que durante todo o processo de deposição a pressão mantenha-se constante. A priori, quanto maior a estabilidade da monocamada na fase condensada, maior será a chance de deposição. Entretanto, a interação entre o substrato e o material a ser depositado e a própria interação das moléculas da subfase influenciam na deposição do filme [5,7].

A deposição das monocamadas nem sempre pode ser feita de forma direta, pois as moléculas podem não possuir características adequadas para formação de películas sobre substratos sólidos. A co-deposição é uma alternativa para tais moléculas, podendo-se utilizar moléculas como estearatos de cálcio, cádmio ou ferro juntamente com o material a ser depositado. Sais metálicos dissolvidos na subfase aquosa de uma cuba de Langmuir mudam a forma da isoterma de ácidos graxos deixando o filme mais condensado. A complexação do íon divalente torna a camada mais estável, pois cada íon se

liga a duas moléculas de ácido graxo facilitando o empacotamento e deixando a camada mais condensada, melhorando a deposição [3,7].

As técnicas empregadas para caracterização de filmes LB são muito variadas, mas se baseiam principalmente em técnicas de microscopia, espectroscopias na região do infravermelho, na região do ultravioleta visível, difração de raios X e elipsometria. Algumas dessas técnicas são listadas na tabela 6.1 [3,7].

Tabela 6.1-Técnicas para caracterização de filmes LB. Adaptado da referência [5]

Análise	Informações
Espectroscopia infravermelho de transmissão	Grupos químicos na estrutura do filme
Espectroscopia infravermelho por reflexão total atenuada (ATR)	Orientação de grupos moleculares no substrato
Microscopia de varredura por sonda (AFM, STM e FFM)	Morfológicas na escala de nm até 100 μm
Difração de raios X(XRD)	Estrutura cristalina de filmes LB
Difração de raios X de baixo ângulo (SAXS)	Espessura das camadas e sua organização nos filmes LB .
Difração de raios X de ângulo rasante (GIXD)	Empacotamento das monocamadas e dos ângulos de inclinação das cadeias.
Elipsometria	Espessura

A possibilidade oferecida pela técnica de LB para a obtenção de filmes com espessuras controladas, e variada composição, fez com que esta técnica fosse empregada a moléculas semi-anfifílicas ou não anfifílicas, como os polímeros. Estes estudos são particularmente importantes para o entendimento das propriedades dos materiais de uma maneira mais reprodutiva em relação a parâmetros como a espessura. Sendo os polímeros na maioria das vezes amorfos, os seus filmes LB geralmente não possuem organização comparável aos filmes LB de moléculas anfifílicas. Entretanto, a técnica LB proporciona maior controle de espessura nas deposições do que qualquer outra técnica.

Há várias estratégias para fabricar filmes LB de polímeros. Uma primeira estratégia consiste em formar filmes de Langmuir de monômeros, realizar a polimerização na interface ar-água, e então transferir o filme polimérico para um substrato. Outra maneira é depositar filmes de monômeros, e fazer a polimerização dos filmes LB a posteriori. Atualmente, a estratégia mais usada é a formação dos filmes de Langmuir dos polímeros pré-formados e subsequente deposição do filme LB [7].

6.1.4 Filmes LB de compostos azoaromáticos

Mais especificamente sobre compostos azoaromáticos, encontram-se na literatura vários trabalhos sobre a produção de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, sendo que uma revisão sobre tais trabalhos pode ser encontrada nas referências [1,3,7,12,13]. Alguns filmes de LB de azopolímero foram estudados

em nosso grupo, com ênfase na birrefringência opticamente induzida. As estruturas dos polímeros são mostradas na figura 6.7.

Figura - 6.7 Estrutura dos diferentes materiais empregados em armazenamento óptico por birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos com estearato de cádmio.

Estes polímeros são derivados de azocorantes da classe dos pseudoestilbenos, como o DR13 e DR19. Os polímeros derivados dos DR13 foram sintetizados a partir de um monômero vinílico [14]. A homopolimerização

deste material resultou no polímero HPDR13 [15]. Através da reação do monômero com monômeros vinílicos comerciais, como metacrilato hidroxietila e metacrilato de metila obtiveram-se os copolímeros HEMA-Dr13 e MMA DR13, respectivamente [16-19]. Os poliuretanos derivados do DR19 foram obtidos pela reação direta com diisociano de isofurona (DR19IPDI) e diisocianato de 4,4' difenilmetano (DR19MDI) [17-19]. Estudou-se a influência da composição química do polímero, do número de camadas e da potência na birrefringência opticamente induzida em filmes mistos de estearato de cádmio destes materiais. As referências [1,20] apresentam estes resultados.

6.1.5 Objetivos da tese para filmes de Langmuir e LB

O objetivo desta tese foi verificar o efeito da temperatura na formação dos filmes de Langmuir do homopolímero HPDR13, através de medidas de espectroscopia UV-Vis *in situ* e microscopia de Brewster. Além disto, foram fabricados filmes LB de um poliuretano derivado de um corante conhecido com DR19CL, mostrado na figura 6.8, para avaliar suas propriedades de birrefringência fotoinduzida. A escolha deste material baseou-se nos resultados anteriores (tese de mestrado) que mostraram que o poliuretano (DR19-IPDI) apresentava valores satisfatórios de birrefringência, uma velocidade rápida de indução além de uma baixa taxa de relaxação [2]. Para otimizar o processo planejou-se a síntese de um poliuretano com estrutura muito semelhante ao DR19CL-IPDI, entretanto com um corante com absorção mais próximo ao comprimento de onda do laser de escrita (532nm). O corante DR19CL

apresenta estrutura similar ao DR13, que tem absorção máxima em 530 nm e um grupo hidroxila adicional que permite a formação de poliuretano.

6.2-Procedimento experimental

A síntese do polímero HPDR13 foi realizada pelo procedimento rotineiramente utilizado em nosso laboratório e pode ser encontrada nas referências [15,21], não sendo portanto descrita nesta tese.

Todos os experimentos para a fabricação de filmes de Langmuir e LB foram executados utilizando uma Cuba KSV 5000 em sala limpa classe 10000, com água Milli-Q fornecida pelo sistema de purificação Millipore. Maior detalhamento sobre a acomodação das cubas, sala limpa, procedimentos em sala limpa e sistema de purificação de água pode ser obtido na referência [9]. A temperatura na Cuba de Langmuir foi controlada utilizando um sistema termostatizado de circulação de água Neslab, conectado à Cuba. A temperatura pode ser controlada com precisão de $\pm 0.2^\circ \text{C}$.

A pressão de superfície foi medida com uma eletrobalança acoplada a um sensor de Wilhelmy de papel de filtro com dimensões de 10X20 mm. O potencial de superfície dos filmes de Langmuir foi medido por uma prova de potencial (capacitor vibrante) pelo método de Kelvin. Ambos os dados foram gravados pelo software de aquisição da cuba. Para as medidas de absorção UV-VIS. *in situ* um espelho recoberto de alumínio foi colocado no fundo da cuba e um diodo eletroluminescente branco foi utilizado como fonte de luz. A luz refletida do espelho foi coletada em uma fibra óptica e analisada por um

espectrofotômetro Ocean Optics, na faixa entre 460 – 650 nm, empregando a montagem mostrada na figura 6.8.

Figura 6.8 - Foto da montagem utilizada para as medidas de absorção no UV-VIS. de filmes de Langmuir.

As imagens de microscopia no ângulo de Brewster foram obtidas com um sistema BAM2 da Nanofilm Technology Company

Para a obtenção das isotermas, empregou-se uma solução de clorofórmio com concentração de 0.2 mg/mL para os polímeros HPDR13 e DR19CL-IPDI. Os filmes foram comprimidos a uma velocidade da barreira de 10 mm/min no sistema KSV. A área molecular média foi calculada utilizando a massa da unidade repetitiva dos polímeros.

As lâminas sobre as quais foram depositados os filmes LB foram limpas com o método RCA descrito no item 3.3. A formação dos filmes mistos com

estearato de cádmio foi feita *in situ* através da dissolução de 90mg de cloreto de cádmio (4×10^{-4} M) e 70mg de bicarbonato de sódio (5×10^{-5} M) na subfase aquosa (cuba de 1200mL), com pH de aproximadamente 6. O ácido esteárico foi dissolvido juntamente com o polímero. O volume de solução utilizado foi de 200 μ L. A pressão para a deposição foi de 31 mN/m e a velocidade das barreiras 10mm/min. A deposição dos filmes na cuba KSV5000 é feita através de sucessivas imersões do substrato na subfase aquosa e a razão de transferência foi calculada automaticamente pelo software LB5000.

6.3 - Resultados e discussão

6.3.1 - Filmes de Langmuir de HPDR13

Ao contrário de uma molécula anfifílica, o polímero HPDR13 não apresenta partes hidrofílicas e hidrofóbicas bem definidas, sendo impossível determinar com precisão a conformação das moléculas sobre a superfície da água. As isotermas de pressão e potencial de superfície servem, portanto, apenas para indicar como se dá o empacotamento, qual é a área ocupada por unidade repetitiva, e se há rearranjos moleculares significativos durante a compressão. A figura 6.9 mostra as isotermas para o HPDR1, com uma área mínima obtida pela extrapolação da curva de pressão de 22,5 Å². Identifica-se uma fase condensada, que se inicia em torno de 8 mN/m (22 Å²), que segue até o colapso do filme [14]. O potencial de superfície começa a crescer em uma área maior do que aquela em que a pressão se torna não nula, indicando a

formação de domínios anterior à detecção de mudança de pressão. A área crítica, em que o potencial começa a crescer, está entre de 36 e 40 Å². Sua presença é atribuída à alteração da constante dielétrica da interface ar-água, que reflete uma estruturação do filme [14].

Figura 6.9 - Isotermas de pressão e potencial de superfície para um filme de HPDR13 à temperatura ambiente.

No caso do HPDR13 foi possível obter espectros no UV-VIS. devido à alta concentração do corante DR13, que possui alto coeficiente de extinção. A figura 6.10 mostra espectros de absorção com forma semelhante para várias pressões de superfície. A intensidade da absorção aumentou com a compressão, devido a uma maior concentração de cromóforo, e não há deslocamento das bandas.

Figura 6.10-Espectros de absorção para filmes de Langmuir de HPDR13 obtidos à temperatura ambiente.

A absorbância no máximo do espectro aumenta com a compressão do filme (ou seja, com a diminuição da área), como mostra a figura 6.11. É interessante observar que o aumento se dá antes mesmo de a pressão sair do zero. De fato, à semelhança das isotermas de potencial de superfície, as medidas de absorbância são capazes de capturar informações da estruturação dos filmes, sendo mais sensível do que as medidas de pressão de superfície. Conclui-se, portanto, que a alteração na constante elétrica efetiva da interface filme-ar, que gerou o aparecimento da área crítica na isoterma de potencial de superfície, também se manifesta na medida óptica, pois a área na qual a absorbância se torna não nula é essencialmente a mesma da área crítica.

Figura 6.11- Isoterma de pressão e variação da absorbância em função da área da monocamada de HPDR13, à temperatura ambiente

Mais informações dos espectros podem ser obtidas num gráfico da absorbância em 485 nm vs. pressão de superfície, mostrado na figura 6.12. Nota-se um desvio no comportamento da absorção após um determinado valor de pressão (2mN/m), que corresponde à transição de fase observada na isoterma de pressão da figura 6.10. Este resultado indica que a espectroscopia UV-VIS. In situ pode ser utilizada como ferramenta adicional para a caracterização de transições de fase nos filmes de Langmuir.

Figura 6.12 - Absorbância vs. pressão nos filmes de Langmuir de HPDR13

A figura 6.13 mostra os espectros de absorção de um filme de Langmuir do HPDR13, de um filme LB de 21 camadas de HPDR13 (depositado com as condições descritas na referência [14]) e da solução de HPDR13 em clorofórmio. Os espectros foram normalizados para facilitar a análise. Há um pequeno deslocamento nos máximos de absorção, e alargamento das bandas, que mostram um nível de agregação crescente quando se analisa o filme de Langmuir e depois o LB. Ou seja, já há certa agregação no filme de Langmuir, consistente com os resultados de potencial de superfície, e esta agregação é intensificada no filme LB, como era de se esperar, com o alargamento da banda de absorção.

FIGURA 6.13 - Espectros de absorção para um filme LB de 21 bicamadas (a), filme de Langmuir (b) e solução do HPDR13 em clorofórmio (c).

O efeito da temperatura sobre os filmes de Langmuir foi investigado obtendo-se isothermas a várias temperaturas, como indicado na figura 6.14. A área molecular média diminui com o aumento da temperatura. A maior área em temperaturas mais baixas é atribuída a uma menor flexibilidade das cadeias poliméricas, o que impossibilitaria um arranjo mais condensado das moléculas na interface ar-água, como já foi observado em outros sistemas [14].

Figura 6.14 - Isoterma de pressão do filme de Langmuir de HPDR13 para diferentes temperaturas da subfase.

O comportamento geral dos filmes, no que concerne à absorção de luz, é essencialmente o mesmo para as várias temperaturas. Houve apenas um pequeno deslocamento nos espectros com a temperatura. Já a dependência da absorbância com a compressão é a mesma para a temperatura ambiente. A título de ilustração, mostramos na figura 6.15 as isotermas de pressão e os gráficos da absorbância no máximo vs. área por molécula, para as temperaturas 8 e 17° C.

Figura 6.15 - Isotermas de pressão e absorbância em 485 nm para filmes de Langmuir de HPDR13 obtidos à temperatura de a) 8 °C, b) 17 °C.

Como a área mínima no filme de Langmuir varia com a temperatura da subfase, dever-se-ia esperar uma alteração na absorbância com a temperatura. De fato, a figura 6.16 mostra que a absorbância aumenta com a temperatura da subfase, num comportamento praticamente inverso ao observado para a área mínima. Este aumento da absorção provém do aumento na densidade de cromóforos na interface ar-água com a mudança da temperatura. Ou seja, com o aumento da temperatura as cadeias poliméricas se tornam mais flexíveis e podem adotar um arranjo mais compacto, levando a uma diminuição da área por molécula e conseqüentemente um aumento na densidade superficial dos cromóforos [21].

Figura 6.16-Variação da área mínima em função da temperatura da subfase para os filmes de Langmuir de HPDR13 .

As alterações nas propriedades de empacotamento das moléculas do filme de Langmuir com as variações da temperatura da subfase devem, em princípio, causar mudanças na morfologia dos filmes. Utilizamos, para verificar esta hipótese, microscopia no ângulo de Brewster, que indica a morfologia na escala microscópica. A figura 6.17 mostra imagens BAM para filmes de Langmuir de HPDR13, em diferentes áreas por molécula, e com temperatura da subfase de 8°C.

Figura 6.17.- *Imagens de Microscopia no Ângulo de Brewster de filmes de Langmuir de HPDR13 em diferentes áreas por molécula. Imagens obtidas à temperatura de 8 °C.*

Em grandes áreas por molécula, o material encontra-se mais espalhado na interface ar-água. Com o aumento da pressão a imagem vai se tornando mais clara mostrando que um filme mais compacto é formado, para área em torno de $20 \text{ \AA}^2$. Este tipo de imagem se mantém até o fim da compressão, se não ocorrer o colapso. O surpreendente é que este comportamento geral se repetiu para filmes de HPDR13 obtidos sobre subfases com diferentes temperaturas. Isto é ilustrado na figura 6.18 que mostra imagens obtidas à

mesma pressão em diferentes temperaturas. Ou seja, embora o ordenamento molecular dependa da temperatura, a formação de domínios, na escala micrométrica, manteve-se a mesma e a diferença observada nos espectros UV-VIS. deve estar associada a mudanças em menores dimensões.

Figura 6.18 - Imagens de Microscopia no Ângulo de Brewster de filmes de Langmuir de HPDR13 em diferentes temperaturas, para uma mesma pressão de superfície.

6.3.2 - Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett do DR19CL-IPDI

6.3.2.1 - Síntese do poliuretano

A reação de formação do poliuretano DR19CL-IPDI é mostrada na figura 6.19. O poliuretano foi obtido da reação entre o diisocianato de isofurona e o corante DR19Cl. O corante DR19Cl foi sintetizado por acoplamento de sal de diazônio entre 2-cloro-4-nitroanilina e p-fenilenodiamina, utilizando o procedimento descrito na referência [22]. Para a produção do poliuretano

utilizou-se balão de fundo redondo de 3 bocas, em banho Maria com glicerina, provido de um termômetro, um tubo secante contendo carbonato de potássio e um purgador de nitrogênio. Adicionou-se 1,4g (0,0042 mol) de DR19Cl em 20 mL de ciclohexanona. Purgou-se nitrogênio por 10 minutos e adicionou-se 0,9 mL (0,0042 mol) de diisocianato de isofurona (Aldrich), esperando-se por mais 10 minutos para cessar a adição de nitrogênio. A mistura foi aquecida a 90°C durante um dia com agitação magnética. A mistura, após resfriamento, foi filtrada em um funil de vidro contendo fibra de vidro, sendo precipitada imediatamente em tolueno. Solubilizou-se o precipitado em tetraidrofurano, precipitando-o novamente em 2-propanol. O polímero foi lavado 2 vezes em 2-propanol.

Caracterizou-se o polímero por FTIR, UV-VIS e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Todas estas caracterizações são detalhadas no item 3.3, exceto o DSC, que foi feito em um aparelho Shimatzu DSC-50 com rampa de 10°C/min entre as temperaturas de 25 a 200°C. As amostras foram acondicionadas em micropanelas de alumínio e as medidas realizadas sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram feitas submetendo-se as amostras a 3 ciclos de aquecimento.

Figura 6.19-Reação de síntese do DR19CL-IPDI

A síntese do DR19CL-IPDI teve um rendimento de 40%, resultando em um corante vermelho, cujo espectro para solução em clorofórmio na região do UV-VIS. é mostrado na figura 6.20. As transições em 480 nm são referentes a transições características dos pseudo-estilbenos ($n-\pi^*$ e $\pi-\pi$ sobrepostas). Este espectro está deslocado cerca de 50 nm em relação ao corante puro em clorofórmio, que apresenta máximo em 530 nm [22].

Figura 6.20 - Espectro UV-VIS para DR19CL em clorofórmio

Os espectros FTIR do corante e do polímero são mostrados na figura 6.21, a e b, respectivamente. O aparecimento da banda de carbonila (1712cm^{-1}) resultante do grupo NHC=O caracteriza a formação do uretano. Nota-se ainda que as principais bandas do DR19CL continuam no espectro. A ausência de DR19 livre no polímero após a reação foi verificada pela cromatografia em camada fina.

° **Figura 6.21 - Espectro de FTIR (a) para o corante DR19Cl e (b) poliuretano DR19CL-IPDI**

A figura 6.22 mostra o terceiro ciclo de aquecimento para medidas de DSC para o polímero DR19CL-IPDI. A temperatura de transição vítrea de 112°C foi determinada da mudança da inclinação da linha de base tomando-se o ponto médio. A T_g do polímero é menor do que para o DR19-IPDI (138°C), sintetizado sob as mesmas condições, mas que não contém cloro. O mesmo efeito foi observado na síntese do DR19-MDI (142°C) e DR19CL-MDI (115 °C).

Figura 6.22-Termograma de DSC para o DR19CL-IPDI (terceira medida).

6.3.2.2.-Isotermas dos filmes de Langmuir e filmes LB do poliuretano DR19CL-IPDI

A isoterma de pressão do DR19CL-IPDI na figura 6.23 mostra uma pressão não nula a partir de aproximadamente $80 \text{ \AA}^2$, crescendo até 10 mN/m quando se atinge $57 \text{ \AA}^2$, podendo ser considerada uma região líquido-expandida. A pressão sobe até 40 mN/m , quando ocorre colapso, denotado por uma ligeira mudança na inclinação da isoterma. A área mínima obtida através da extrapolação da região líquido-condensada para uma região de pressão zero foi de $68 \text{ \AA}^2$.

Figura 6.23 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19CL-IPDI sobre a água pura.

As isotermas do filme misto DR19CL-IPDI e estearato de cádmio são mostradas na figura 6.24. Observa-se um crescimento inicial em torno de $80 \text{ \AA}^2$, com a pressão aumentando até 10 mN/m , seguido da região líquido-condensada que termina com o valor da pressão de colapso em 50 mN/m . Como no filme misto, a pressão começa a crescer em áreas bem superiores aos $20 \text{ \AA}^2$, que é a área ocupada por uma molécula de ácido esteárico no estado condensado. Infere-se que o polímero também se encontra na interface ar-água, juntamente com o ácido esteárico. Para o filme misto, a área mínima obtida através da extrapolação da região líquido-condensada para pressão zero foi de $50 \text{ \AA}^2$.

O potencial de superfície, tanto para o filme puro de DR19CL-IPDI quanto para o filme misto, aumenta gradativamente com a compressão. O valor máximo de potencial para o filme de polímero puro é 260mV, maior do que para o filme com estearato de cádmio, que é de 180 mV. O potencial máximo do filme misto de DR19CL-IPDI e estearato de cádmio é, portanto, intermediário entre os valores para o filme do polímero puro (260 mV) e do estearato de cádmio puro (120 mV [23]), o que é o esperado em filmes mistos [23].

Figura 6.24 - Isothermas de pressão e potencial de superfície para um filme de Langmuir de DR19CL-IPDI e estearato de cádmio

A deposição dos filmes de DR19CL-IPDI puro, a uma pressão de 20 mN/m , resultou em filmes com TR muito baixa e filmes não uniformes. Utilizou-

se então a co-deposição com estearato de cádmio à pressão de 31mN/m. Os filmes depositados tiveram TR de aproximadamente 1 na subida e na descida, gerando deposição do tipo Y. A figura 6.25 mostra o espectro de UV-VIS. dos filmes LB mistos com estearato de cádmio de DR19CL-IPDI em comparação a solução utilizada no espalhamento. Um deslocamento de cerca de 5nm é observado, assim como ocorreu para os filmes mistos de DR19-IPDI, sendo um indicativo de agregação semelhante dos polímeros.

Figura 6.25 - Espectros UV-VIS para filme LB de DR19CL-IPDI /CdSt 81 camadas (—) e da solução utilizada para produzir o filme de Langmuir (- -)

O crescimento bem-sucedido dos filmes LB mistos de DR19CL-IPDI /CdSt, já indicado pelo valor da TR, pode ser confirmado nos espectros UV-VIS., em que a intensidade do máximo cresceu quase linearmente com o número de camadas depositados, como mostrado na figura 6.26. Ou seja, em

cada passo de deposição aproximadamente a mesma quantidade de polímero era transferida.

Figura 6.26 - Absorbância em 490 nm para filmes mistos DR19CL-IPDI /CdSt na proporção 50/50% (em massa) em função do número de camadas depositadas.

6.3.3-Birrefringência opticamente induzida

A variação da birrefringência em função do tempo é mostrada na figura 6.27. Para um filme de 61 camadas, estimou-se uma birrefringência em torno de 0,03, para o qual se empregou um valor de espessura de 20 Å para cada camada (i.e. espessura de um filme de estearato de cádmio) [19].

Figura 6.27 - Variação na birrefringência em função do tempo para filme DR19CL-IPDI /Cd St .

O tempo para indução da birrefringência em filmes Langmuir-Blodgett é similar aos filmes obtidos por evaporação de solvente. É um tempo muito menor do que aqueles obtidos para os filmes automontados, uma vez que nos filmes LB não há interações intermoleculares tão fortes quanto nos filmes automontados. Nos filmes LB, tais interações são essencialmente de van der Waals.

Para fazer uma comparação com dados de birrefringência em filmes LB de outros azopolímeros, obtivemos o tempo médio para alcançar o máximo da birrefringência ($T_{50\%}^{\text{escrita}}$), a birrefringência máxima e a residual (após a relaxação dos cromóforos). Dados para filmes LB mistos de estearato de cádmio e poliuretano (DR19-IPDI e DR19-MDI) também são mostrados na

tabela 6.3, que inclui valores da quantidade de corante e a Tg. Para os filmes LB de DR19CL-IPDI/CdSt apresentados nesta tese, o valor de birrefringência é maior e a fotoindução é duas vezes mais rápida do que para os outros filmes de poliuretanos. Entretanto, a birrefringência residual é de 60%, ou seja, menor que para os outros sistemas. A relaxação maior pode estar [1] relacionada com a flexibilidade das cadeias, que deve ser mais acentuada no IPDIDR19CL por possuir uma menor temperatura de transição vítrea (Tg). Isto possivelmente faça com que moléculas de corante se orientem mais rápido, mas por outro lado sejam mais facilmente desorientadas. Embora tenha a maior relaxação, o valor de birrefringência final maior para os filmes LB de IPDIDR19CL pode ser atribuído ao fato de o comprimento de onda para máxima absorção do corante estar mais próximo ao comprimento de onda do laser de escrita.

Tabela 6.2- Características da birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos de Estearato de cádmio e azopolímeros.

	Quantidade de cromóforo (%m/m)	Birrefringência Δn	T ^{escrita} _{50%} (s)	Birrefringência residual	Tg (°C)
DR19-IPDI	59	0.013	0.8	0.70	138
DR19-MDI	56	0.026	2.8	0.80	145
DR19CL- IPDI	54	0,03	0,48	0,60	112

6.4 - Conclusões

A técnica de UV-VIS in situ mostrou-se uma ferramenta complementar para o estudo de isothermas de filmes de Langmuir de azopolímeros. Pôde-se obter a absorbância dos filmes de HPDR13 e não se observou deslocamento de bandas do polímero em função da compressão das monocamadas. Notou-se que os filmes de Langmuir apresentam um espectro UV-VIS. distinto da solução e do filme LB do mesmo material. Pelos resultados de UV-VIS foi possível detectar uma diferente densidade de cromóforos nas monocamadas em função da temperatura, provavelmente resultantes de rearranjos moleculares na escala nanométrica, pois tais mudanças não foram perceptíveis com a utilização da Microscopia de BAM (escala de micra).

O poliuretano DR19CL-IPDI foi sintetizado, suas isothermas analisadas e os filmes LB só puderam ser depositados de maneira uniforme com estearato de cádmio. Por possuir T_g menor que os poliuretanos previamente estudados, os filmes LB mistos do polímero DR19CL-IPDI apresentaram menor birrefringência residual, devido à relaxação ser facilitada. Por outro lado, como o comprimento de onda para máxima absorção está mais próximo do comprimento de onda do laser de escrita, do que os outros poliuretanos, observou-se maior birrefringência final para os filmes LB de DR19CL-IPDI.

6.5 - Referências Bibliográficas

1. Mendonca, C.R., dos Santos, D.S., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., *Polymer*, 2001. **42**(15): p. 6539-6544.
2. Dos Santos Junior, D.S., *Filmes de Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico*, São Carlos, 2000, INTERUNIDADES EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, Universidade de São Paulo
3. Ulman, A., *An introduction to ultrathin organic films : from Langmuir-Blodgett to self-assembly*. 1991, Boston: Academic Press.
4. Faria, R.M. and Oliveira, O.N., *Brazilian Journal of Physics*, 1999. **29**(2): p. 360-370.
5. Schwartz, D.K., *Surface Science Reports*, 1997. **27**(7-8): p. 245-334.
6. Mello, S.V., *Filmes ultrafinos de langmuir-blodgett e automontados de polímeros condutores*, Tese de Doutorado. São Carlos, 1999, IQSC - INSTITUTO DE QUIMICA DE SAO CARLOS, Universidade de São Paulo
7. Oliveira Jr, O.N., Raposo, M., and Dhanabalan, A., *Langmuir-Blodgett (LB) and Self-assembled (SA) polymeric film*, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, H.S. Nalwa., Editor. 2001, Elsevier: Nova Iorque.
8. Caseli, L., Nobre, T.M., Silva, D.A.K., Loh, W., and Zaniquelli, M.E.D., *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2001. **22**(4): p. 309-321.

-
9. Bonardi, C.,Potencial de superficie de filmes de langmuir e langmuir-blodgett,Dissertação de Mestrado.Sao Carlos, 1995,IFSC - INSTITUTO DE FISICA DE SAO CARLOS,Universidade de São Paulo
 10. Ivanova, A.,Brewster Angle Microscopy Studies of Langmuir Monolayers under flow,Tese de Doutorado.New Orleans, 2000,Departament of Chemistry,University of Tulane
 11. Mello, S.V., Coutures, C., Leblanc, R.M., Cheng, T.C., Rastogi, V.K., and DeFrank, J.J., Talanta, 2001. **55**(5): p. 881-887.
 12. Ichimura, K., Chemical Reviews, 2000. **100**(5): p. 1847-1873.
 13. Blinov, L.M., Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 1996. **5**(2): p. 165-187.
 14. Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Mendonca, C.R., Riul, A., Constantino, C.J.L., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Langmuir, 1998. **14**(13): p. 3614-3619.
 15. Mendonca, C.R., Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Misoguti, L., dos Santos, D.S., Pereira-da-Silva, M.A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Macromolecules, 1999. **32**(5): p. 1493-1499.
 16. Silva, J.R., Dall'Agnol, F.F., de Souza, N.C., Oliveira, O.N., and Giacometti, J.A., Synthetic Metals, 2003. **138**(1-2): p. 153-156.
 17. dos Santos, D.S., Mendonça, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Synthetic Metals, 2001. **121**(1-3): p. 1479-1480.

-
18. Dos Santos, D.S., Mendonca, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Polymer, 2002. **43**(16): p. 4385-4390.
 19. Dhanabalan, A., Dos Santos, D.S., Mendonca, C.R., Misoguti, L., Balogh, D.T., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4560-4564.
 20. Oliveira, J.O.N., dos Santos, D.S.J., Balogh, D.T., Zucolotto, V., and Mendonça, C.R., Adv. Coll. Interface Sci., no prelo.
 21. Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Riul, A., Giacometti, J.A., and Oliveira, O.N., Thin Solid Films, 1998. **323**(1-2): p. 257-264.
 22. Ceridório, L.F., Estudo de blendas contendo polímeros com propriedades ópticas não lineares, Dissertação de Mestrado. São carlos, 2004, INTERUNIDADES EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, Universidade de São Paulo
 23. Riul Junior, A., Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polianilinas, Tese de Doutorado. São Carlos, 1998, ENGMAT - INTERUNIDADES EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, Universidade de São Paulo

Introdução

As principais contribuições desta tese de doutorado foram o estudo da influência da composição de filmes automontados nas suas propriedades ópticas, como a birrefringência fotoinduzida e formação de grades de relevo, observando a influência tanto da estrutura molecular dos constituintes do filme quanto das interações intermoleculares resultantes da formação dos filmes. Destaca-se, também, a construção de uma montagem para caracterização do espectro UV-VIS nas cubas de Langmuir, em conjunto com o Grupo de Fotônica do IFSC, que vem sendo aplicada a outros materiais, como polímeros e porfirinas. Outra contribuição importante foi a produção do polímero Dr19CL, baseado nos resultados da dissertação de mestrado. Os filmes LB mistos deste polímero com estearato de cádmio representaram um dos sistemas mais eficientes para o armazenamento óptico em filmes finos. As principais conclusões gerais dos resultados da dissertação são comentadas abaixo, seguidas de possíveis trabalhos de continuidade.

7.1-Conclusões

Neste trabalho foi demonstrada a possibilidade da síntese de um azopolímero conjugado (PAZOS), através da reação de sulfonação da macromolécula de PAZO. Este material solúvel em água possui propriedades luminescentes que foram caracterizadas em solução. Estudou-se a formação de filmes automontados, que possuem características condutoras similares ao PAZO, com condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm, após dopagem com iodo. Os

filmes automontados de PAZOS e PAH foram estudados quanto à possibilidade de armazenamento óptico. A birrefringência opticamente induzida em filmes com PAZOS foi a mais lenta observada na literatura até o momento, provavelmente devida à forte restrição causada pela rigidez da cadeia polimérica conjugada.

Outros 2 sistemas foram empregados na fabricação de filmes automontados, a saber: 1) série homóloga de azocorantes (PS, SY e LG) e um polieletrólito inerte (quitosana), 2) azopolímero (PS119) e dendrímeros (DAB) inertes com diferentes massas moleculares

Para os azocorantes, a formação de filmes automontados de quitosana dependeu da estrutura molecular do corante. Os filmes de PS e SY têm crescimento linear e com significativa quantidade de material adsorvida, enquanto o LG apresenta crescimento irregular com pouca adsorção de material. Aparentemente, a massa molecular e o grau de acetilação da quitosana não têm efeito significativo na formação dos filmes com os corantes. Os filmes contendo SY apresentaram auto-birrefringência, proveniente de anisotropia no ordenamento dos cromóforos, causada pela automontagem. Nos filmes LBL de PS, o efeito de birrefringência opticamente induzida é dependente do pH utilizado na deposição. Devido à baixa adsorção não foi possível caracterizar a birrefringência fotoinduzida nos filmes com LG.

No caso dos dendrímeros, observou-se que aqueles com mais grupos amina adsorveram mais PS119 devido a uma interação com o polímero. A estruturação interna dos filmes contendo azopolímero tem grande influência nas

propriedades ópticas dos materiais. Filmes LBL com maior quantidade de corantes têm uma menor eficiência de isomerização dos grupos azo. Este efeito é proveniente da maior interpenetração dos materiais nas camadas. Isto foi observado pela maior birrefringência do DAB G1, que pode ser atribuída às poucas interações intermoleculares dos corantes dentro do filme, que mesmo em menor quantidade podem realizar mais ciclos eficientes de isomerização *trans-cis-trans*, resultando em birrefringência maior. Este resultado também se refletiu na capacidade de formar grades de relevo em filmes LBL de dendrímeros e PS119. As SRGs são formadas com o mesmo período, mas com diferenças significativas da amplitude para os diferentes dendrímeros. A amplitude nos filmes de G1 é maior, o que é atribuído a uma maior eficiência de isomerização nestes filmes. As grades são produzidas por um processo fotônico, pois foram obtidas com a polarização *p* da luz, e não com polarização *s*, e puderam ser apagadas pela incidência de luz circularmente polarizada.

A formação dos filmes de Langmuir dos azopolímeros HPDR13 e DR19CL-IPDI foi estudada. Com uma montagem para medidas de UV-VIS *in situ*, pôde-se acompanhar a variação da absorbância dos filmes de HPDR13 durante a compressão do filme na cuba de Langmuir. Não se observou deslocamento de bandas do polímero em função da compressão. Os filmes de Langmuir apresentam um espectro UV-VIS distinto da solução e do filme LB do mesmo material, indicando um estado de agregação intermediário entre a solução e o filme LB, como era de se esperar. Foi possível também detectar que o empacotamento das cadeias depende da temperatura da subfase, sendo

que em temperaturas mais altas as moléculas ocupam áreas menores por se arranjamem mais compactamente, o que é permitido pela maior flexibilidade das cadeias. Tais alterações foram observadas tanto nas isotermas de pressão quanto nos espectros UV-VIS, mas não puderam ser detectadas com microscopia no ângulo de Brewster (BAM). Ou seja, a formação de domínios na escala micrométrica (analisada por BAM) parece não ser afetada pelas alterações na organização molecular.

O poliuretano DR19CL-IPDI foi sintetizado, suas isotermas analisadas e os filmes LB só puderam ser depositados de maneira uniforme com estearato de cádmio, como os outros azopolímeros estudados no mestrado. Por possuir T_g menor que os poliuretanos previamente estudados, os filmes LB mistos do polímero DR19CL-IPDI apresentaram menor birrefringência residual, devido à relaxação ser facilitada. Por outro lado, como o comprimento de onda para máxima absorção está mais próximo do comprimento de onda do laser de escrita, do que os outros poliuretanos, observou-se maior birrefringência final para os filmes LB de DR19CL-IPDI.

7.2 - Sugestões para trabalhos futuros

Abaixo são apresentadas sugestões para trabalhos futuros baseadas nos resultados obtidos nesta tese.

- 1 - Síntese de azopolímeros utilizando diaminas homólogas à 1,4 diamina e variação da quantidade de grupos sulfônicos na reação de formação do PAZOS.
- 2 - Formação de filmes com uma série homologa de azocorantes e quitosana com a caracterização da cinética de crescimento.
- 3 - Formação de filmes contendo SY com polímeros luminescentes para obter sistemas com emissão de luz polarizada.
- 4 - Estudo de isothermas dos filmes de Langmuir de diferentes azopolímeros e moléculas anfífilas de azobenzene através das medidas de UV-VIS. in situ.
5. Por último, seria interessante investigar a possibilidade de produção de grades de relevo nos filmes LB de IPDIDR19CL.

7.3.Publicações durante o doutoramento-(2001-2005)

2005

1. Goulet, P.J.G., **dos Santos, D.S.**, Alvarez-Puebla, R.A., Oliveira, O.N., and Aroca, R.F., SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING ON DENDRIMER/ METALLIC NANOPARTICLE LAYER-BY-LAYER FILM SUBSTRATES, **Langmuir**, No prelo.
2. Oliveira Jr., O.N., **Dos Santos, D.S.**, Zucolotto, V., and Balogh, D.T., Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films, **Adv. Coll. Interface Sci.**, no prelo.
3. Alvarez-Puebla, R., **Dos SANTOS JUNIOR, D.S.**, Blanco, C., Echeverria, J.C., and Garrido, J.J., Particle and Surface Characterization of a Natural

Illite and Study of its Copper Retention, **Journal of Colloid and Interface Science**, no prelo.

4. Souza, N.C., Zucolotto, V., Silva, J.R., **Dos Santos Junior, D.S.**, Balogh, D.T., Oliveira Junior, O.N.d., and Giacometti, J.A., Morphology characterization of layer-by-layer films from PAH/MA-co-DR13: the role of film thickness, **Journal of Colloid and Interface Science**, no prelo.
5. Pavinatto, F.J., DosSantos Junior, D.S., and Oliveira Junior, O.N., Interaction between cholesterol and chitosan in Langmuir Monolayers, **Polímeros - Ciência e Tecnologia**, no prelo.
6. Aroca, R.F., Goulet, P.J.G., dos Santos, D.S., Alvarez-Puebla, R.A., and Oliveira, O.N., Silver nanowire layer-by-layer films as substrates for surface-enhanced Raman scattering, **Analytical Chemistry**, 2005. 77(2): p. 378-382.

2004

7. **dos Santos, D.S.**, Goulet, P.J.G., Pieczonka, N.P.W., Oliveira, O.N., and Aroca, R.F., Gold nanoparticle embedded, self-sustained chitosan films as substrates for surface-enhanced Raman scattering, **Langmuir**, 2004. 20(23): p. 10273-10277.
8. **dos Santos, D.S.**, Pavinatto, F.J., Balogh, D.T., Misoguti, L., Oliveira, O.N., and Mendonca, C.R., In situ UV-vis absorbance measurements for Langmuir films of poly 4 ' 2-(methacryloyloxy)-ethyl ethylamino -2-chloro-4-nitroazobenzene (HPDR13) azopolymer, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2004. 276(1): p. 138-142.

9. Huguenin, F., **dos Santos, D.S.**, Bassi, A., Nart, F.C., and Oliveira, O.N., Charge storage capability in nanoarchitectures of V2O5/chitosan/poly (ethylene oxide) produced using the layer-by-layer technique, **Advanced Functional Materials**, 2004. 14(10): p. 985-991.
10. Alvares-Puebla, R., **Dos Santos Junior, D.S.**, and Aroca, R., Surface-Enhanced Raman Scattering For Ultrasensitive Chemical Analysis of 1 and 2-Naphthalenethiols, **Analyst**, 2004. 129(12): p. 1251-1256.
11. Franzen, P.L., Boni, L.d., **Dos Santos JUNIOR, D.S.**, Mendonça, C.R., and Zilio, S.C., Dynamic Optical Nonlinearities in Aniline Tetramers, **Journal of Physical Chemistry B.**, 2004. 108: p. 19180-19183.

2003

12. Constantine, C.A., Mello, S.V., Dupont, A., Cao, X.H., **Dos Santos Jr., D.S.**, Oliveira Jr., O.N., Strixino, F.T., Pereira, E.C., Cheng, T.C., Defrank, J.J., and Leblanc, R.M., Layer-by-layer self-assembled chitosan/poly(thiophene-3-acetic acid) and organophosphorus hydrolase multilayers, **Journal of the American Chemical Society**, 2003. 125(7): p. 1805-1809.
13. **dos Santos, D.S.**, Bassi, A., Rodrigues, J.J., Misoguti, L., Oliveira, O.N., and Mendonca, C.R., Light-induced storage in layer-by-layer films of chitosan and an azo dye, **Biomacromolecules**, 2003. 4(6): p. 1502-1505.

14. dos Santos, D.S., Riul, A., Malmegrim, R.R., Fonseca, F.J., Oliveira, O.N., and Mattoso, L.H.C., A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application, **Macromolecular Bioscience**, 2003. 3(10): p. 591-595.
15. Neto, N.M.B., Correa, D.S., Dos Santos, D.S., Misoguti, L., Oliveira, O.N., Zilio, S.C., and Mendonca, C.R., Influence of photodegradation on the optical limiting process of chlorophyll A, **Modern Physics Letters B**, 2003. 17(2): p. 83-87.
16. Medeiros, D.W., Dos SANTOS JUNIOR, D.S., Pereira, M.R., Dantas, T.N.C., Giacometti, J.A., and FONSECA, J.L.C., Zeta Potential and doping in polyaniline dispersions, **Material Science**, 2003. 21(2): p. 251-257.
17. Camilo, C.S., dos Santos, D.S., Rodrigues, J.J., Vega, M.L., Campana, S.P., Oliveira, O.N., and Mendonca, C.R., Surface-relief gratings and photoinduced Birefringence in layer-by-layer films of chitosan and an azopolymer, **Biomacromolecules**, 2003. 4(6): p. 1583-1588.
18. Neves, U.M., Dos Santos Junior, D.S., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., Misoguti, L., BALOGH, D.T., Oliveira Junior, O.N.d., and Mendonça, C.R., Optical Storage in Cast Films of an azopolymer, **Materials Research**, 2003. 6(3).
19. Silva, J.R., de Souza, N.C., dos Santos, D.S., de Vicente, F.S., Marletta, A., Li, M.S., Oliveira, O.N., and Giacometti, J.A., Morphology changes

induced by laser irradiation on disperse red 13 films prepared by physical vapor deposition, **Synthetic Metals**, 2003. 137(1-3): p. 1477-1478.

2002

20. De Boni, L., Rodrigues, J.J., **dos Santos, D.S.**, Silva, C., Balogh, D.T., Oliveira, O.N., Zilio, S.C., Misoguti, L., and Mendonca, C.R., Two-photon absorption in azoaromatic compounds, **Chemical Physics Letters**, 2002. 361(3-4): p. 209-213.
21. **dos Santos, D.S.**, Bassi, A., Misoguti, L., Ginani, M.F., de Oliveira, O.N., and Mendonca, C.R., Spontaneous birefringence in layer-by-layer films of chitosan and azo dye sunset yellow, **Macromolecular Rapid Communications**, 2002. 23(16): p. 975-977.
22. **Dos Santos, D.S.**, Mendonca, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Aggregation in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of azopolymers and its role for optically induced birefringence, **Polymer**, 2002. 43(16): p. 4385-4390.
23. Zucolotto, V., Mendonca, C.R., **dos Santos, D.S.**, Balogh, D.T., Zilio, S.C., Oliveira, O.N., Constantino, C.J.L., and Aroca, R.F., The influence of electrostatic and H-bonding interactions on the optical storage of layer-by-layer films of an azopolymer, **Polymer**, 2002. 43(17): p. 4645-4650.
24. Correa, D., Boni, L.d., **Dos Santos Junior, D.S.**, Barbosa Neto, N.M., Oliveira Junior, O.N.d., Zilio, S.C., and Mendonça, C.R., Reverse

saturable absorption in chlorophyll A solutions, **Appl. Phys. B - Lasers**, 2002. 74(6): p. 559-561.

25. Riul, A., **dos Santos, D.S.**, Wohnrath, K., Di Tommazo, R., Carvalho, A., Fonseca, F.J., Oliveira, O.N., Taylor, D.M., and Mattoso, L.H.C., Artificial taste sensor: Efficient combination of sensors made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer, **Langmuir**, 2002. 18(1): p. 239-245.

2001

26. **dos Santos, D.S.**, Mendonca, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse Red 19, **Synthetic Metals**, 2001. 121(1-3): p. 1479-1480.
27. Mendonca, C.R., **dos Santos, D.S.**, Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., and Oliveira, O.N., Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate, **Polymer**, 2001. 42(15): p. 6539-6544.
28. Mendonca, C.R., **dos Santos, D.S.**, De Boni, L., Oliveira, O.N., and Zilio, S.C., Dynamic nonlinear optical properties in DR13-chloroform solution, **Synthetic Metals**, 2001. 121(1-3): p. 1489-1490.