



Misturas de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno}: preparação, caracterização e cinética de libertação

João Nuno Pinto Lopes Gomes

Mestrado em Química

Departamento de Química

Setembro de 2010



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**Misturas de acetato de celulose-brometo de
poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio)
hexil]fluoreno-fenileno}: preparação,
caracterização e cinética de libertação**

João Nuno Pinto Lopes Gomes

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado
em Química, ramo de Controlo de Qualidade e
Ambiente**

Doutor Artur José Monteiro Valente

Departamento de Química

Setembro de 2010



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Índice

	Página
Resumo	iii
Abstract	iv
Agradecimentos	vi
Capítulo 1 – Introdução	8
1.1 Polímeros	9
1.2 Celulose	10
1.3 Acetato de Celulose	12
1.4 Polieletrólitos	14
1.5 Surfactantes	19
1.6 Interação entre polieletrólitos e os surfactantes	21
Capítulo 2 – Parte Experimental	23
2.1 Produção dos Filmes de Acetato de Celulose	24
2.1.1 Materiais	24
2.1.1.1 Reagentes	24
2.1.2 Preparação de Filmes	25
2.2 Caracterização dos Filmes de Acetato de Celulose	27
2.2.1 Espectrofotometria do UV-Vis.	27
2.2.1.1 Procedimento Experimental	28
2.2.2 Espectrofotometria de Fluorescência	29
2.2.2.1 Procedimento Experimental	30
2.2.3 Microscopia de Fluorescência (MF)	31
2.2.3.1 Procedimento Experimental	31
2.2.4 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	32

2.2.4.1 Procedimento Experimental	33
2.2.5 Condutimetria	33
2.2.5.1 Procedimento Experimental	36
2.2.6 Métodos Térmicos	37
2.2.6.1 Análise Termogavimétrica (TGA)	38
2.2.6.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	39
2.2.6.3 Procedimento Experimental	40
Capítulo 3 – Apresentação e Discussão dos Resultados	41
3.1 Produção de filmes de acetato de celulose	42
3.2 Caracterização dos filmes de acetato de celulose – HTMA-PFP	42
3.2.1 Caracterização Morfológica	42
3.2.2 Caracterização Térmica	48
3.2.3 Estudo da Cinética de Libertaçãp	54
Capítulo 4 – Conclusões	62
Capítulo 5 – Referências Bibliográficas	64

Resumo

Os polieletrólitos conjugados são materiais importantes com aplicações em áreas como os sensores químico / biológicos, apresentando ainda grande potencial em áreas que incluem sistemas de energia fotovoltaica e diodos emissores de luz (LEDs). Estes polímeros iônicos conjugados também são relevantes para aplicações de auto agregação e para a preparação de filmes utilizando metodologias baseadas no solvente, tais como impressões a jacto de tinta e tela. Os polímeros baseados em fluoreno apresentam um especial potencial para estas aplicações, devido à sua emissão de azul e aos seus altos rendimentos de luminescência e, além disso, eles têm estruturas rígidas, sendo possível antecipar a possibilidade de formar líquidos com fases nemáticas. No entanto, a solubilidade dos polifluorenos em água é fraca. Uma abordagem alternativa é a inclusão de polieletrólitos em uma matriz polimérica. Derivados de acetato de celulose têm sido utilizados devido às suas propriedades neutras, à alta capacidade de formação de película transparente e ao baixo custo.

A preparação de filmes a partir de uma suspensão de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP) é apresentada. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia de UV-visível, SEM, a microscopia de fluorescência, condutividade elétrica, TGA e DSC. Os filmes foram ainda estudados por espectroscopia de fluorescência para analisar o mecanismo de liberação do polieletrólito, HTMA-PFP.

Abstract

Conjugated polyelectrolytes are important materials with applications in areas such as chemical/biological sensors, charge injection and transport layers, and with potential in areas including photovoltaic systems and light emitting diodes (LEDs). These ionic conjugated polymers are also relevant for applications in self-assembly and for film preparation using solvent based methodologies, such as inkjet and screen printing. Fluorene-based polymers show particular potential for these applications because of their blue emission and high luminescence yields, and, in addition, they have rigid rod structures which provide the possibility of forming nematic liquid crystalline phases. However, the solubility of polyfluorenes in water is poor. An alternative approach is the inclusion of polyelectrolytes in a polymer matrix. Cellulose acetate derivatives have been used because of their neutral properties, high ability for transparent film formation and low cost.

The preparation of cellulose acetate-poly{[9,9-bis(6'-*N,N,N*-trimethylammonium)hexyl]fluorene-phenylene} bromide (HTMA-PFP) blends by casting films from a suspension is reported. Films were characterized by UV-visible spectroscopy, SEM, fluorescence microscopy, electrical conductivity tests, TGA and DSC. Films were studied by fluorescence spectroscopy to analyze the release mechanism of the polyelectrolyte, HTMA-PFP.

Em memória da
minha Avó Fernanda

Agradecimentos

Ao Doutor Artur José Monteiro Valente, meu orientador, não só pela orientação deste trabalho mas também pelo apoio, disponibilidade, bem como paciência demonstradas ao longo da realização deste projecto;

Ao Doutor Daniel Cerqueira da Universidade da Bahia, Brasil, pelo conhecimento, disponibilidade, paciência demonstrada, bem como pela sua importante ajuda na realização deste trabalho;

À Doutora Cármen Morán pelo conhecimento, auxílio, e disponibilidade demonstradas, durante a realização deste trabalho;

Ao Rui Pereira pelo auxílio, disponibilidade, paciência demonstradas, durante este tempo, bem como pelos conhecimentos e amizade que me dispensou;

Aos meus Pais, sempre presentes, com o seu apoio incondicional. Graças a eles todo este percurso académico foi possível, e por isso é com muito orgulho que lhes dedico este trabalho;

Ao meu irmão Pedro, por toda a paciência e apoio que me ofereceu;

A toda a minha Família por todo o apoio;

À Filipa por todo o apoio e paciência demonstrada em todos os momentos;

Ao Diogo e ao Hugo por toda a compreensão, ajuda, boa disposição e convívio, proporcionando-me um excelente ambiente de trabalho durante este ano;

Aos restantes colegas e amigos do laboratório, com os quais convivi no dia-a-dia, e que proporcionaram um ambiente agradável no laboratório;

A Coimbra...

Aos meus amigos(as) e colegas que durante este percurso, me ajudaram com palavras e gestos de incentivo e apoio;

A todos que me acompanharam durante este percurso, expresso aqui o meu sincero agradecimento.

Capitulo 1

Introdução

Capítulo 1

Introdução

1.1 Polímeros

“Polímero – Um polímero é uma macromolécula, natural ou artificial, constituída por unidades moleculares que se repetem um grande número de vezes.”¹

Polímero é uma palavra originária do grego: *poli* = muitos + *meros* = partes. Os polímeros são macromoléculas formadas por moléculas pequenas (monómeros), que se ligam através de uma reacção denominada por polimerização. Se apenas uma espécie de monómeros está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero, se apresenta espécies diferentes de monómeros o polímero é designado por copolímero. Como o número de moléculas que se unem pode ser variável, o polimerizado resultante é formado geralmente por polímeros de diferentes pesos moleculares. Tendo em conta as grandes dimensões das cadeias que compõem os polímeros, as interacções intermoleculares presentes podem ser de van der Waals e pontes de hidrogénio, podendo também existir ainda interacções iónicas. Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, nomeadamente, quanto à natureza da sua cadeia, sua estrutura, comportamento mecânico, morfologia e reacção de polimerização que os originou.^{1,2}

Exemplos da grande variedade de polímeros com a qual entramos em contacto diariamente, são os plásticos, fibras, borrachas, celulose.

Na actualidade a industria têm vindo a substituir as matérias-primas tradicionais (cerâmica, alguns metais) por aplicações poliméricas. Esta substituição surge devido à necessidade da indústria ter materiais com melhor desempenho, maior resistência, poder de isolamento, menores custo, etc. Esta necessidade da indústria e de outras áreas, faz com que os matérias poliméricos se desenvolvam cada vez mais.

1.2 Celulose

A celulose, figura 1.1, é o composto natural mais abundante na natureza, sendo um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas. Foi isolada e caracterizada pela primeira vez em 1838, pelo químico francês Anselme Payen³.

É um polímero, classificado como homopolissacarídeo com um grau de polimerização de pelo menos 1000, linear, constituído por unidades de glicose unidas por ligações glicosídeas $\beta(1\rightarrow4)$. Devido à proximidade entre moléculas de celulose e a presença de grupos hidroxilo na sua estrutura, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogénio inter e intramoleculares. Estas ligações em conjunto com forças de van der Waals, que ocorrem entre moléculas em diferentes planos levam a que se forme uma estrutura compacta, na qual zonas ordenadas, que constituem as regiões cristalinas da celulose, alteram com zonas menos organizadas, amorfas. Tendo em

conta a natureza higroscópica das moléculas individuais de celulose, a absorção de água só é possível nas zonas amorfas, devido a falta de espaços vazios para as moléculas de água nas regiões cristalinas.^{1,2,4}

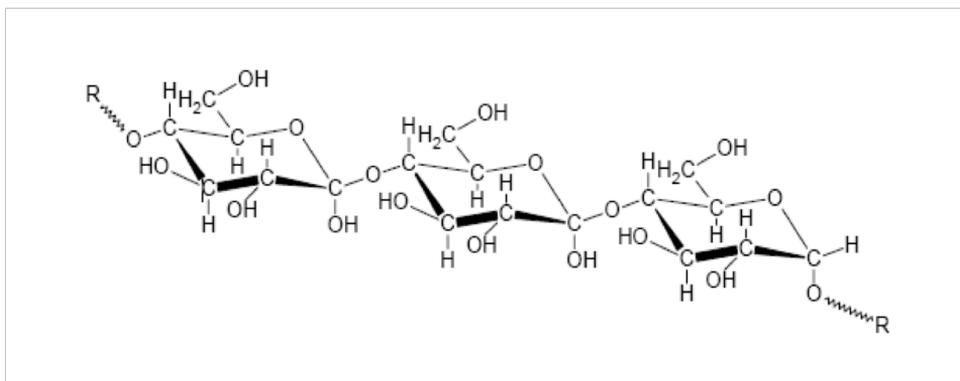


Figura 1.1. Representação da estrutura da celulose.

A cristalinidade da celulose influencia a sua reactividade ao controlar o acesso de compostos químicos ou enzimas aos grupos funcionais e às ligações químicas nas regiões cristalinas. Os grupos hidroxilo são os grupos mais abundantes na molécula de celulose, seguidos pelas ligações acetal que formam o anel das piranoses. A hidrólise e a oxidação são os processos químicos degradativos mais importantes. A hidrólise ataca as ligações éster e acetal o que pode acontecer em meio ácido ou alcalino, sendo a celulose mais susceptível ao ataque ácido. A celulose é bastante sensível à oxidação, por exemplo o dióxido de azoto converte os grupos hidroxilo primários no carbono C6 da celulose em grupos carboxílicos.^{1,2,5}

Como referido anteriormente a cristalinidade da celulose influencia as suas propriedades, limitando em muito casos a possibilidade da sua utilização, pelo facto de esta ser acessível aos reagentes e solventes mais utilizados. Normalmente a celulose é convertida em derivados, como o caso dos acetatos de celulose, que

apresentam propriedades físicas e químicas muito peculiares, o que permite que sejam usados em diversas áreas de aplicação^{6,7}.

1.3 Acetato de Celulose

O aparecimento do acetato de celulose ocorre através de Paul Schutzenberger, em 1865, quando este o prepara pela primeira vez, mas apenas em 1894, Charles Cross e Edward Bevan patentearam um método de preparação do polímero. Dez anos depois, Camille Dreyfus e o seu irmão mais novo, Henri descobrem que o acetato de celulose se dissolvia em acetona. Com esta descoberta os irmãos Dreyfus abrem uma fábrica, onde fabricam filmes e *lacquers* do polímero, que foram usados durante a primeira guerra mundial para reforçar a fuselagem e tornar a prova de água os tecidos que revestiam as asas dos aviões.⁸

O acetato de celulose é uma matéria-prima abundante, que permite o desenvolvimento de materiais recicláveis. É um polímero termoplástico essencialmente rígido com alguma flexibilidade devido às pontes de hidrogénio originadas pelos grupos hidroxilo que possui na sua estrutura⁴.

O acetato de celulose é produzido industrialmente a partir da reacção de celulose com ácido acético na qual ocorre a substituição de um ou mais dos três grupos hidroxilo da celulose pelo radical acetil do ácido acético (Figura 1.2).⁵

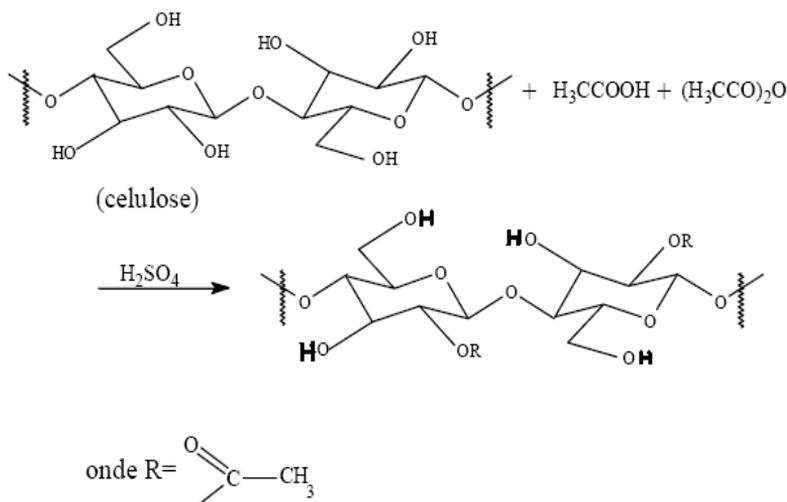


Figura 1.2. Esquemática da reação geral da produção de acetato de celulose.

O grau de substituição (GS), é um parâmetro que influencia várias propriedades dos acetatos de celulose, sendo que este pode variar entre 0, para a celulose, e 2, para o diacetato de celulose^{1,2,4,9}.

Uma das propriedades que muda com o grau de substituição, por exemplo, é a solubilidade dos acetatos⁴. Por exemplo, um acetato de celulose com GS=1 pode ser solúvel em água, desde que os grupos substituintes estejam proporcionalmente divididos nos três grupos hidroxilos disponíveis para substituição. Já um diacetato de celulose seria solúvel em acetona ou tetrahidrofurano (THF), enquanto um triacetato de celulose seria solúvel em diclorometano e outros solventes clorados.

As diferentes propriedades do acetato de celulose são responsáveis pela aplicação deste polímero em áreas como a

farmacologia¹⁰, tratamento de águas residuais¹¹ e a cromatografia líquida¹². Para além do carácter neutro que o acetato de celulose apresenta, entre as diferentes propriedades estão propriedades como, a capacidade de formar filmes transparentes, e o seu baixo custo¹³.

O acetato de celulose apresenta-se como um dos polímeros mais importantes no desenvolvimento de matrizes biodegradáveis para muitas aplicações de forma a reduzir o uso de materiais que tenham como origem em fontes não renováveis^{14,15}.

Os filmes de acetato de celulose são usados em muitas aplicações, como por exemplo, matrizes neutras para a incorporação de diferentes polímeros (polímeros condutores), iões inorgânicos (lantanídeos), e compostos orgânicos.^{6,7,16}

1.4 Polielectrólitos

Os polielectrólitos conjugados (CPEs) são polímeros que possuem na sua estrutura ligações duplas conjugadas e cadeias laterais com grupos carregados, o que faz com que estes tenham propriedades ópticas e electrónicas únicas.¹⁷⁻²⁵ Existe uma grande variedade de polielectrólitos conjugados. Tendo em conta a estrutura da unidade que é repetida nestes polímeros, na figura 1.3. são apresentadas algumas das mais comuns (fenilenvinilideno, feniletileno, p-fenileno, tiofeno e fluoreno).

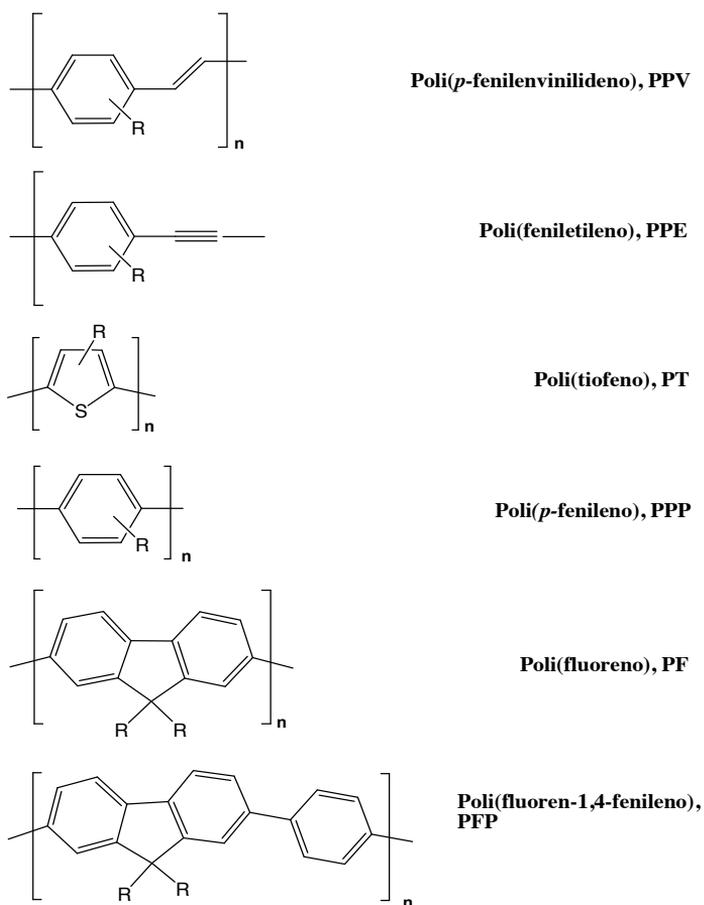


Figura 1.3. Estruturas das unidades monoméricas de alguns dos principais polielectrólitos conjugados²⁶.

Os polielectrólitos conjugados apresentam uma absorção intensa na região do visível^{27,28}, bem como uma alta fluorescência no estado excitado^{29,30}. Contudo, estes polímeros devido à hidrofobicidade que lhe é conferida pelas ligações conjugadas e as interações π - π entre as cadeias adjacentes do polímero, apresentam uma solubilidade em água

limitada. Os polielectrólitos conjugados tendem a organizar-se de forma a formar estruturas supramoleculares, tanto na dissolução como no estado sólido, o que se deve a um conjunto de interações hidrofóbicas e electrostáticas, e podem ainda interagir com espécies com carga oposta, como surfactantes, formando estruturas complexas com propriedades materiais interessantes³¹⁻³³.

Esta combinação de propriedades ópticas e eléctricas torna os polielectrólitos conjugados em materiais versáteis com inúmeras aplicações práticas. Podem ser utilizados em sensores químicos e biológicos³⁴⁻⁴¹, e em vários dispositivos optoelectrónicos. São utilizados, por exemplo, como diodos emissores de luz^{22,42-45}, em células fotovoltaicas⁴⁶⁻⁴⁸, em impressoras de jacto de tinta de alta resolução e em outras metodologias para a preparação de dispositivos em filmes a partir de dissoluções^{49,50}.

O primeiro passo para o desenvolvimento de polímeros conjugados electroluminiscentes foi dado no início dos anos 70, pelo professor Shirakawa, e pelos professores Heeger e MacDiarmid, com a descoberta das propriedades condutoras dos poliacetilenos. Embora não sejam polímeros fluorescentes¹⁸, a sua descoberta e consequente estudo conduziu a grandes avanços no desenvolvimento de polímeros com aplicações no campo da electrónica. Em 2000 os professores Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, recebem o Prémio Nobel da Química por esta descoberta.^{17,51,52} Nos anos que se seguiram a esta descoberta diferentes grupos de investigação sintetizaram uma grande quantidade de polímeros conjugados, como por exemplo em 1987, Patil *et. al.*⁵³ reportaram polímeros condutores solúveis em água, que podem ser

classificados de diferentes formas, sendo que em muitos casos esta classificação depende da sua eventual aplicação.

Uma das motivações para a extensa investigação em polímeros conjugados e CPEs recai sobre o seu potencial desenvolvimento como sensores químicos e biológicos. O conceito de *quenching* amplificado em polímeros conjugados fluorescentes, demonstrado por Swager e Zhou⁵⁴, e a realização deste conceito em CPEs solúveis em água por Whitten *et. al.*¹⁹ permitiram o desenvolvimento desta classe de polímeros conjugados como materiais a usar em sensores para a detecção de iões^{38,55}, pequenas biomoléculas^{56,57}, proteínas^{58,59}, polinucleotidos e ácidos nucleicos (RNA e DNA)^{35,60}.

Estes sensores baseados em CPEs em geral operam quer em modo “*turn-off*” ou “*turn-on*”. No caso do modo “*turn-off*”, o polímero na ausência de analito é fluorescente, sendo que aquando da adição do analito o polímero deixa de ter fluorescência, através de um mecanismo específico de *quenching*. Em contraste no caso do modo “*turn-on*” a resposta da fluorescência do sistema sensorial é contrária, isto é, a adição de analito leva a ao aumento da fluorescência do polímero. As respostas destes sensores podem ser obtidas através de diferentes processos, como a redistribuição dos iões supressores entre o polímero e o analito^{61,62}, modificação da estrutura supressora induzida pelo analito^{63,64}, e/ou através do estado físico (agregação e conformação) do polímero^{65,66}.

Uma das principais vantagens dos CPEs em relação aos polímeros conjugados neutros é que possuem grupos iónicos na sua estrutura (tais como sulfatos, carboxilatos, fosfatos, amónios...) que aumenta a sua solubilidade em água e outros solventes polares^{67,68}.

Um dos principais objectivos do desenho de novos polímeros orgânicos, está relacionado com a melhoria da sua solubilidade em água. A preparação de CPEs envolve a síntese dos seus precursores neutros (CPs), e posterior modificação das cadeias laterais de forma se obter o polímero desejado⁶⁸⁻⁷¹.

No fabrico de novos CPEs é importante que estes não apresentem defeitos na sua estrutura, uma vez que estes afectam as suas propriedades fotofísicas^{68,72}. Outros métodos de síntese de CPEs foram desenvolvidos com o objectivo de minimizar os defeitos que se produzem durante a polimerização, que têm como base o uso de catalisadores organometálicos, como por exemplo o paládio^{69,73-76}.

Os polielectrólitos conjugados que têm sido obtidos, e apesar dos esforços realizados por os diferentes grupos de síntese, no desenho de polímeros com elevada solubilidade, através de como já foi referido, da adição de cadeias laterais com grupos iónicos ao polímero, mostram uma grande tendência em agregarem-se em meio aquoso, formando frequentemente uma dispersão instável^{27,77-80}.

A agregação dos CPEs apresenta-se como um problema sério, uma vez que as propriedades fotofísicas são afectadas, ocorrendo uma diminuição da fluorescência, embora tenha sido também demonstrado que este efeito pode ser contrariado com o recurso a adição de co-solventes orgânicos e tensoactivos^{78,81,82}. As propriedades ópticas dos CPEs podem ser controladas, optimizadas, através do controlo da conformação e organização molecular dos CPEs, tendo em conta a aplicação na qual vão ser utilizados. Na literatura existem vários estudos nos quais é demonstrado o efeito de diferentes co-solventes nas propriedades ópticas de diferentes CPEs⁸³⁻⁸⁵.

Para a realização deste trabalho foi usado o polieletrólito brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP). O HTMA-PFP é um co-polímero catiónico que altera grupos fenileno e fluoreno, sendo a estrutura do monómero deste, apresentada na figura 1.4.

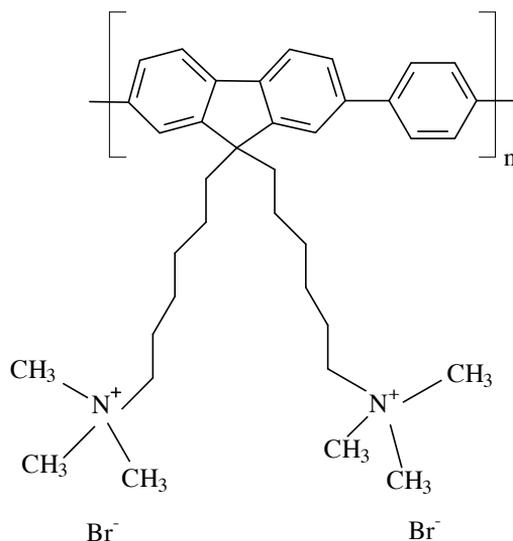


Figura 1.4. Estrutura do brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP).

1.5 Surfactantes

Os surfactantes são normalmente designados como agentes tensoactivos que se caracterizam, fundamentalmente, por reduzir tensões superficiais nas soluções em que se encontram.

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, constituídos por duas partes distintas: uma polar, que pode ser iónica ou não iónica, e outra apolar, que pode ser ramificada ou linear, sendo que o grau de

ramificação, a posição do grupo polar, e o tamanho da cadeia são factores muito importantes para a definição das propriedades físico-químicas do surfactante em causa. Consequentemente, uma parte é solúvel no solvente, solvofílica ou hidrofílica, se o solvente for água, e uma outra parte insolúvel, solvofóbica ou hidrofóbica, se o solvente for água.

Os surfactantes são classificados de acordo com a carga do seu grupo polar. De uma forma geral a classificação efectua-se segundo os seguintes grupos: aniónicos, catiónicos, não-iónicos e zwitteriónicos. Os surfactantes aniónicos são de longe a maior classe de surfactantes, sendo que o grupo polar destes se encontra carregado negativamente, e os grupos polares que neles se encontram são carboxilatos, sulfatos, sulfonatos ou fosfatos e os contra iões mais usados são o sódio, potássio, amónio, ou cálcio. Um exemplo deste tipo de surfactantes é o dodecilsulfato de sódio (SDS).

Uma peculiaridade interessante observada em sistema de surfactantes e água é a micelização.

Quando as moléculas de surfactante se encontram no estado livre são designadas por monómeros ou unímeros, sendo que estes são responsáveis por, em solução aquosa, existir a tendência para formar agregados. Estes agregados são designados por micelas. A formação destes agregados, é um processo espontâneo, sendo a forma de se diminuir as interacções não favoráveis entre o surfactante e o solvente (água ou qualquer outro); isto é, de forma a eliminar as interacções não favoráveis entre a parte hidrofóbica do surfactante e o solvente, a adsorção nas interfaces e de manter a cabeça polar do surfactante num ambiente aquoso. Existem diferentes tamanhos e formas que os

agregados podem apresentar, dependendo do tipo de surfactantes presentes, da temperatura e da concentração da solução.

A concentração para a qual ocorre esta associação é uma concentração bem definida, e designada por concentração micelar crítica (CMC). O valor da CMC é uma característica de cada surfactante. A concentração micelar crítica depende de vários factores tais como, o tamanho da cadeia do surfactante, do grupo polar do surfactante, da valência dos contra-íões, e da temperatura.⁸⁶

Durante a realização deste trabalho, foi usado um surfactante aniónico, o dodecilsulfato de sódio, SDS (Figura 1.5). Este surfactante apresenta uma concentração micelar crítica igual a $8.3 \times 10^{-3} \text{ M}^{86}$.

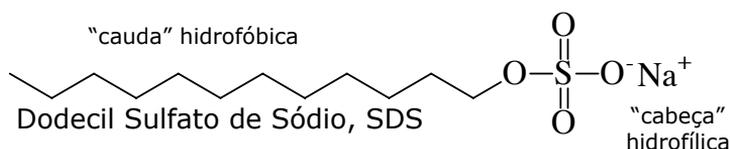


Figura 1.5. Representação esquemática da estrutura do dodecilsulfato de sódio.

1.6 Interação entre polielectrólitos e os surfactantes

A adição de surfactantes a CPEs produz diferentes efeitos nas suas propriedades ópticas^{26,87-91}.

Estudos iniciais efectuados por Whitten e seus colaboradores^{19,28,88,92} envolvendo um polímero conjugado aniónico, onde verificou que a fluorescência do polielectrólito era realçada dramaticamente na presença de surfactantes carregados com carga oposta. Existem na literatura outros estudos onde são apresentadas

alterações na fluorescência de polielectrólitos na presença de surfactantes^{79,87,89,93}.

Em 2003, com o intuito de descrever este efeito Lavigne *et. al.*⁷⁹ utiliza o termo “*surfactocromicity*”. Os sistemas polielectrólitos – surfactante apresentam actualmente grande interesse, uma vez, que em muitos casos, permitem melhorar as propriedades ópticas dos polielectrólitos conjugados, e conseqüentemente as suas aplicações.

Monteserín *et. al.*⁹⁴ em 2007, estudou a interacção entre o polielectrólito conjugado catiónico, o HTMA-PFP em misturas de DMSO e água, e surfactantes aniónicos, tendo verificado que para concentrações de surfactante abaixo da CMC, a neutralização da carga do polímero através do surfactante induz a formação de agregados do polímero, o que leva ao “*quenching*” da fluorescência do polímero. Em contraste acima da CMC do surfactante existe um aumento da fluorescência do polímero, aumento este que demonstra a quebra dos agregados de polímero.

Na parte final deste estudo as interacções entre o surfactante aniónico (SDS) e as matrizes poliméricas contendo o HTMA-PFP foram analisadas.

Capitulo 2

Parte Experimental

Capítulo 2

Parte Experimental

A realização deste trabalho envolveu duas etapas, a primeira delas, na qual se produziram filmes de quatro misturas diferentes de acetato de celulose e brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP). A segunda etapa do trabalho encontra-se relacionada com os estudos realizados aos diferentes filmes produzidos, de forma a compreender a interacção entre a matriz de acetato de celulose e o polielectrólito, HTMA-PFP.

2.1. Produção dos Filmes de Acetato de Celulose

2.1.1. Materiais

2.1.1.1. Reagentes

- Acetato de celulose (GS=2.4 e peso molecular ca. 30,000), comercializado pela Aldrich;
- Diacetato de celulose (GS=2.6) , cedido gentilmente pelo Prof. Daniel Cerqueira, da Universidade da Bahia, e sintetizado de acordo com o procedimento descrito em⁹⁵;
- brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP), cedido gentilmente pelo Prof. Ricardo Mallavia da Universidad Miguel

Hernández, e sintetizado segundo a metodologia descrita em ⁹⁶;

- Tetrahidrofurano (THF), comercializado por Riedel-de Hæn;
- Clorofórmio (CHCl₃), comercializado por Riedel-de Hæn;
- Metanol (CH₃OH), comercializado por Riedel-de Hæn;

2.1.2. Preparação de Filmes

Foram preparadas quatro misturas poliméricas de acetato de celulose e brometo de poli[[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio)hexil]fluoreno-fenileno}, todas seguindo o mesmo procedimento. A mistura CA1, foi obtida a partir da dissolução de acetato de celulose, adquirido comercialmente, em THF, na concentração de 8.8% w/v, com agitação durante 24 horas, de forma a assegurar a sua homogeneidade, à solução resultante adicionou-se, em seguida o polielectrólito HTMA-PFP, na concentração de 1.75% w/v. A solução resultante foi agitada durante mais 2 horas.

A mistura CA2, foi preparada da mesma forma que a referida anteriormente, embora neste caso se utilize o diacetato de celulose, sintetizado a partir de bagaço de cana de açúcar⁹⁵, e o solvente usado seja o CHCl₃.

No caso das mistura CA3 foi usado acetato de celulose, adquirido comercialmente, e CHCl₃ como solvente.

No caso da mistura CA4 foi usado acetato de celulose, adquirido comercialmente, e CHCl₃ como solvente, no entanto, neste caso o polielectrólito foi previamente dissolvido em CH₃OH na porporção de 5% v(CHCl₃)/v(CH₃OH).

As diferentes soluções foram depositadas sobre uma placa de vidro com o recurso a dois aplicadores de filmes, Simex, com um valor de espessura fixo, e o Braive, que ao contrário do Simex permite a produção de filmes com diferentes espessuras. (figura 2.1). Após a evaporação do solvente à temperatura ambiente do laboratório, aproximadamente 20 °C, os filmes são removidos da placa de vidro com a ajuda de água. O excesso de água existente na superfície da membrana é retirado com papel absorvente, deixando-se depois secar a temperatura ambiente do laboratório.

Foram ainda preparados filmes das diferentes misturas poliméricas sem a presença de HTMA-PFP, que serão designadas por CA1₀, CA2₀, CA3₀, e CA4₀ respectivamente.



Figura 2.1. Aplicadores de filmes Simex e Braive.

2.2. Caracterização dos Filmes de Acetato de Celulose – HTMA-PFP

A caracterização dos filmes de acetato de celulose, compreendeu a utilização de diferentes técnicas:

- Espectrofotometria do UV-Vis;
- Espectrofotometria de Fluorescência;
- Microscopia de Fluorescência;
- Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM);
- Condutimetria;
- Métodos Térmicos:
 - Análise Termogravimétrica (TGA);
 - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC);

2.2.1. Espectrofotometria do UV-Vis.

A espectrofotometria do UV-Vis é uma técnica na qual se faz incidir radiação electromagnética, na região do UV-Vis, sobre a matéria e esta é capaz de a absorver. Isto ocorre devido a interacção entre a radiação e as moléculas, que induz transições entre diferentes estados electrónicos, quando a energia da radiação electromagnética que incide sobre a molécula é igual a diferença de energia entre o estado electrónico fundamental e o estado excitado da molécula. A quantidade de radiação absorvida pela molécula pode ser expressa pela lei de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times b \times c \quad (2.1)$$

onde A é a absorvância, I e I₀ são a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente respectivamente; o ε é a absortividade molar (cm⁻¹mol⁻¹L), b o caminho óptico (cm), e c é a concentração da substância (molL⁻¹). Segundo a lei de Beer-Lambert a concentração da espécie que absorve a radiação é directamente proporcional à absorvância, embora possam existir desvios devido a uma série de factores, como por exemplo, o facto de a amostra ter uma concentração elevada da espécie absorvente. Estes desvios podem também ocorrer devido às condições do instrumento, o espectrofotómetro.

A espectrofotometria do UV-Vis é uma técnica na qual as amostra podem ser sólidas, como no nosso caso, líquidas, que é o mais comum, ou até mesmo gasosas. O espectro de absorção da substância obtido é o registo gráfico da resposta do sistema ao estímulo, isto é, um gráfico da absorvância versus o comprimento de onda da radiação incidente.⁹⁷

2.2.1.1. Procedimento experimental

Os espectros foram registados através do uso de um espectrofotómetro UV/Visível *modelo UV-2450*, comercializado por Shimadzu.

Os espectros de absorção dos diferentes filmes foram obtidos para uma gama de comprimentos de onda entre 200 e 600 nm com

espaçamento de 1 nm. Para tal as amostras dos diferentes filmes foram colocadas directamente na célula de amostras, de forma a que, o feixe de radiação incidisse directamente na amostra.

2.2.2. Espectrofotometria de Fluorescência

A fluorescência, de uma forma geral, é um fenómeno molecular em que uma substância absorve fotões (radiação electromagnética) e quase instantaneamente, emite radiação menos energética, e consequentemente com maior comprimento de onda. Este fenómeno, é descrito como sendo a excitação para um nível superior (estado excitado) e depois um retorno a um estado de energia inferior (estado fundamental), acompanhado pela emissão de fotões.

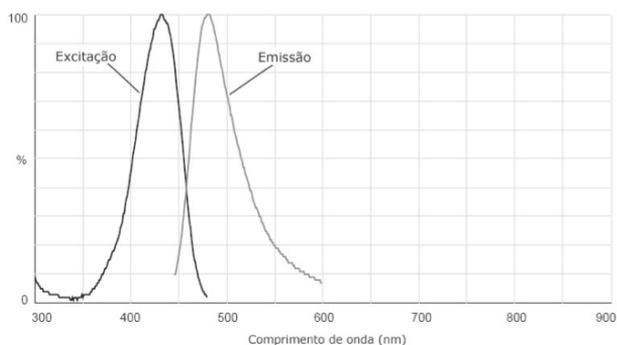


Figura 2.2. Espectro genérico de excitação e emissão para uma amostra fluorescente⁹⁸.

A fluorescência ocorre em muitas substâncias, e embora existam outras onde tal não acontece, hoje existem corantes, fluorocromos, que quando conjugados com outras substâncias, possam ser usados

selectivamente para que ocorra fluorescência, sendo esta metodologia designada por fluorescência indirecta. Exemplo de um fluorocromo é a *Acridine Orange*, usada neste trabalho.^{97,98}

2.2.2.1. Procedimento Experimental

A espectrofotometria de fluorescência foi usada neste trabalho com o intuito de se estudar a interacção entre o HTMA-PFP, incorporado nos filmes de acetato de celulose, e o dodecilsulfato sódio.

Os espectros de emissão foram obtidos através do espectrofotómetro Horiba Jobin-Ivon SPEX. Fluorog 3-22 (Figura 2.2).

Todos os espectros foram obtidos com a radiação a incidir em “*front face*” na amostra, previamente recolhida do filme em estudo e colocada num suporte de plástico, de forma a ser fixada numa célula de quartzo. Nos espectros de emissão foram usadas fendas de 2 mm e as amostras foram excitadas a um comprimento de onda igual a 381 nm⁹⁴.



Figura 2.2. Espectrofotómetro Horiba Jobin-Ivon SPEX. Fluorog 3-22.

O primeiro espectro foi obtido com o filme seco, isto é, sem solução de SDS. De seguida foram adicionados cerca de 3 mL de

solução de SDS, com cuidado para não tocar na célula e/ou no filme, evitando assim que a posição do filme fosse modificada. Os espectros foram obtidos em diferentes intervalos de tempo, sendo que a contagem do tempo iniciava-se quando se tapava o porta amostras do espectrofotômetro.

2.2.3. Microscopia de Fluorescência (MF)

O microscópio de fluorescência, é um microscópio de luz incidente. O feixe luminoso tem no entanto um comprimento de onda apropriado (habitualmente na região azul ou ultravioleta) para excitar substâncias fluorescentes (fluorocromos) que se encontram na amostra. Estas substâncias podem fazer parte da composição natural da amostra ou ser introduzidas recorrendo ao uso de corantes, como explicado na secção anterior.

2.2.3.1. Procedimento Experimental

Retiraram-se pequenas amostras dos filmes, as quais foram colocadas na solução de corante, a *Acridine Orange*, durante, aproximadamente, 15 minutos; em seguida, essas amostras foram lavadas com água destilada, de forma a retirar o excesso de corante, antes de serem observadas ao microscópio de fluorescência. Para tal, usou-se um microscópio Olympus BX51M, equipado com uma lâmpada de mercúrio (100w Ushio Olympus) e um conjunto de filtros tipo MNIBA3 (470-495 nm de excitação e 505 nm de espelho dicromático). As imagens foram digitalizadas num computador através de uma câmara

de vídeo (câmara digital Olympus DP70) e foram analisadas com um processador de imagem (Olympus DP Controller 2.1.1.176, Olympus DP Manager 2.1.1.158). Todas as observações foram realizadas à temperatura da sala do microscópio (aproximadamente, 20 °C).

2.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento é uma técnica utilizada na caracterização da morofologia e topografia da superfície de materiais, como os polímeros, uma vez que esta nos fornece imagens detalhadas, com ampliações até 300 000 vezes.

O princípio de funcionamento da microscopia electrónica de varrimento passa por fazer incidir um feixe de electrões, criados a partir de um filamento de tungsténio, acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e o ânodo entre 0.3 keV a 30 keV; este feixe interage com a amostra, sendo de seguida produzidos diferentes sinais para a formação da imagem (Figura 2.3.). As amostras quando não são bons condutores eléctricos passam primeiro por um processo de revestimento, de um material condutor, como o ouro, e só depois são analisadas.⁹⁹

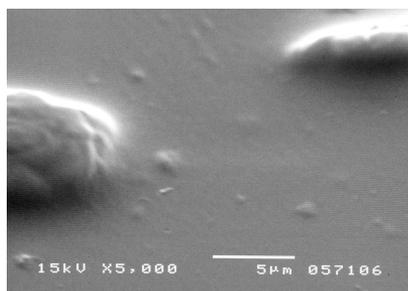


Figura 2.2. Micrografia de SEM dum filme de acetato de celulose e HTMA-PFP.

2.2.4.1. Procedimento Experimental

A Microscopia Electrónica de Varrimento foi utilizada de modo a estudar a morfologia da superfície dos filmes de acetato de celulose. As fotografias do SEM foram obtidas com um microscópio de varrimento Jeol – 5310. As amostras foram previamente preparadas, sendo congeladas rapidamente em nitrogénio líquido e liofilizadas durante 2 dias, a uma temperatura de -46 °C e a uma pressão de 0.035 mbar.

Antes da observação das amostras ao microscópio electrónico de varrimento, as amostras foram revestidas com ouro, através vaporização.

2.2.5. Condutimetria

A condutibilidade eléctrica é uma grandeza que traduz numericamente a capacidade de uma solução conduzir corrente eléctrica. Esse valor depende da natureza e mobilidade de diferentes espécies iónicas presentes em solução para uma mesma temperatura, o que justifica a necessidade de termostatar a solução.

A condutimetria é uma técnica não selectiva, uma vez que todas as espécies com carga contribuem para a produção de corrente eléctrica.

Em soluções aquosas, o nível de força iónica varia desde a baixa condutibilidade da água ultra pura, até à alta condutibilidade de amostras químicas concentradas¹⁰⁰.

A condutibilidade eléctrica duma solução é medida aplicando uma diferença de potencial à superfície de duas placas de um metal inerte (Figura 2.3.), por exemplo platina, imersa na referida solução.

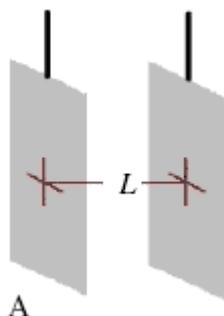


Figura 2.3. Representação dos eléctrodos de uma célula condutimétrica.

Em condições de corrente alternada, altera-se a polaridade dos eléctrodos e logo o sentido de migração dos iões, que passam a oscilar a uma frequência tal, que permita a mobilidade constante desses iões. A corrente produzida resulta da relativa mobilidade dos iões em solução.

A inexistência de especificidade associada à condutibilidade electrolítica deriva sobretudo da ausência de reacções de transferência electrónica, sendo o circuito fechado em solução devido exclusivamente à mobilidade iónica^{100,101}.

Para uma percepção do conceito de condutibilidade eléctrica, é necessário fazer uma referência a alguns conceitos associados a este. São exemplos a resistência e a condutância eléctrica, e a constante da célula¹⁰¹.

A resistência eléctrica (R) de uma solução pode calcular-se a partir da Lei de Ohm.

$$V = R \times I \quad (2.2)$$

onde V é a diferença de potencial (em volts [V]), e I é a corrente (em amperes [A]).

Para que se verifique a Lei de Ohm, por parte da condutibilidade eléctrica em soluções aquosa, é necessário que se exerça uma corrente alternada, com frequência suficientemente elevada (cerca de 1000 Hz), para que não haja polarização eléctrodos. No entanto, não convém que seja demasiado alta, para que os fenómenos de capacitância não tenham um papel preponderante. Assim sendo a medida de resistência numa solução aquosa é dada pela seguinte equação:

$$R = \rho \times \Phi \quad (2.3)$$

onde ρ a resistividade específica da solução e Φ a constante da célula.

Como demonstrado na equação seguinte, a constante da célula é a relação entre a distância L que separa os eléctrodos e A a área.

$$\Phi = L/A \quad (2.4)$$

onde A é a área afectiva dos eléctrodos expressa (em cm²) e L é a distância entre os eléctrodos (em cm). A constante da célula não depende unicamente das dimensões da célula, mas também da resistividade específica da solução em causa.

A condutância (G), por sua vez, é definida como o inverso da resistência eléctrica de uma solução entre dois eléctrodos, sendo dada pela equação.

$$G = 1/R \quad (2.5)$$

A electricidade pode-se definir como fluxo de electrões, sendo que os iões em solução conduzem electricidade, logo temos que a condutibilidade é a capacidade de uma solução conduzir corrente assim esta pode ser dada pela equação seguinte.

$$k = G \times \Phi \quad (2.6)$$

sendo k , a condutibilidade (siemens/cm [S/cm]), se a constante da célula tiver como unidades cm^{-1} .

2.2.5.1. Procedimento Experimental

A célula condutimétrica (Figura 2.4.) usada para o cálculo da condutibilidade dos diferentes filmes de acetato de celulose é constituída por duas partes cilíndricas de polietileno. Na base do cilindro existem dois eléctrodos de platina. Os eléctrodos encontram-se na base de um cilindro imaginário, que contém, cloreto de potássio, KCl (p.a., Aldrich), (0.1M), cuja resistência eléctrica foi medida com, R_a , e sem, R_s , o filme, usando um medidor automático modelo LCR 4265, á frequência de 1 kHz, comercializado pela Wayne-Kerr electronic. O sistema é mantido num termóstato a 25.0 ± 0.1 °C durante 24 horas de forma ao sistema equilibrar termostaticamente. As soluções foram preparadas com água Millipore-Q.

A condutibilidade dos filmes de acetato de celulose, k_m , é calculada usando-se a equação 2.7,

$$k_m = \left(\frac{G_T \times G_S}{G_s - G_T} \right) \times \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.7)$$

onde, G_t e G_s correspondem á condutância da solução de KCl com e sem o filme de acetato de celulose respectivamente, l a espessura do filme e A á área do filme de acetato de celulose.

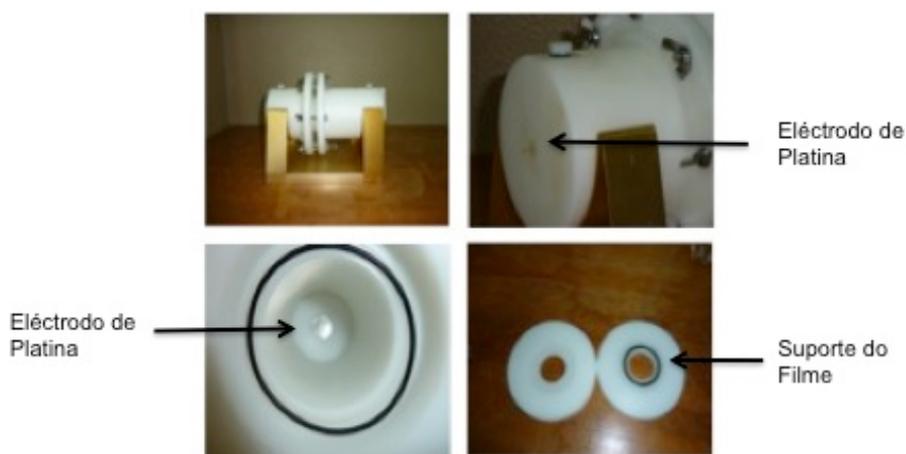


Figura 2.4. Célula condutimétrica.

2.2.6. Métodos Térmicos

A análise térmica inclui, por definição, um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reacção é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada.¹⁰²

Os métodos térmicos encontram-se amplamente aplicados em áreas como o controlo da qualidade, a pesquisa de novos produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, metais, ligas etc.

2.2.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registada continuamente como função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. O registo é reproduzido num gráfico da massa, ou da percentagem da massa, em função da temperatura designado termograma ou curva de decomposição térmica⁹⁷ (Figura 2.5.).

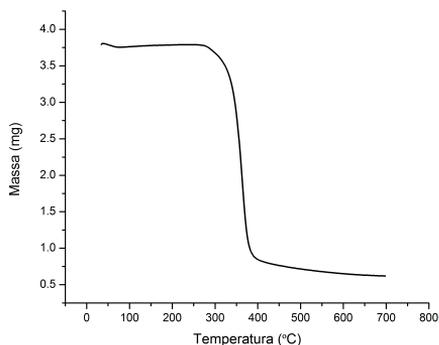


Figura 2.5. Exemplo dum termograma de uma amostra de um filme de acetato de celulose.

A análise termogravimétrica é uma técnica com aplicações variadas como a definição rigorosa de condições de secagem de precipitados em análise química, definição da gama de estabilidade térmica de materiais, bem como das condições de degradação de polímeros.

2.2.6.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e na referência são medidas como função da temperatura enquanto as duas são submetidas a um programa de temperatura controlado.

A técnica DSC têm-se tornado na técnica térmica mais usada devido a sua utilidade, já que nos fornece a temperatura, bem como a quantidade de calor envolvida nas transições físicas por que passa um determinado material. Uma curva típica de DSC de um polímero semicristalino é apresentada na figura 2.6., onde se observam 3 fenômenos: a) Temperatura de transição vítrea (T_g); b) exotérmica de cristalização; c) endotérmica de fusão.¹⁰³

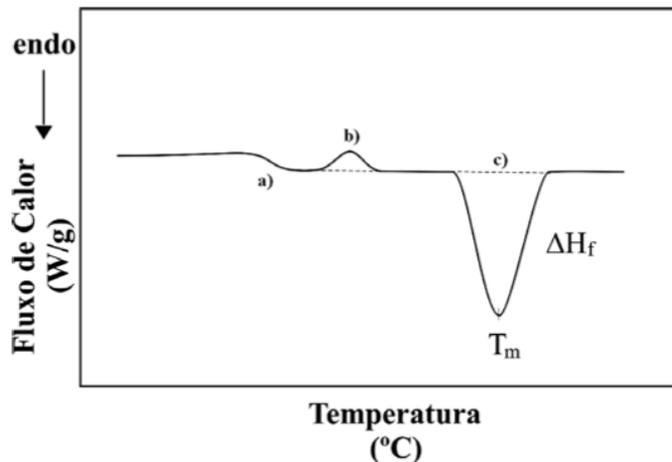


Figura 2.6. Esquema de uma curva de DSC de um polímero semicristalino.

2.2.6.3. Procedimento Experimental

Foram analisadas amostras dos filmes de acetato de celulose, com massas entre as 2 a 7 miligramas.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada num TGA/SDTA 851e Mettler Toledo thermal analyzer (Schwarzenbach, Switzerland). As amostras dos filmes de acetato de celulose foram aquecidas a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa atmosfera de nitrogénio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

As medidas de calorimetria diferencial de varrimento foram realizadas num DSC, modelo Q100 da TA Instruments, equipado com uma unidade de arrefecimento (gama de temperatura $-180 - 725\text{ }^{\circ}\text{C}$). As curvas calorimétricas foram obtidas a uma velocidade de varrimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 290°C , e usando como gás de purga o nitrogénio.

De referir ainda que a análise efectuada aos resultados obtidos foi efectuada com recurso ao software Universal Analysis 2000 da TA Instruments.

Capitulo 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

Capítulo 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

3.1. Produção de filmes de acetato de celulose

Todos os filmes produzidos a partir das misturas de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno}, bem como filmes de acetato de celulose sem a presença de brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno} são transparentes e mecanicamente estáveis.

3.2. Caracterização dos filmes de acetato de celulose – HTMA-PFP

Os filmes de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno}, bem como os filmes sem HTMA-PFP, foram caracterizados, com o recurso a diferentes técnicas.

3.2.1. Caracterização Morfológica

Na figura 3.1 encontram-se apresentados os espectros de absorção de UV-Vis dos diferentes filmes em estudo.

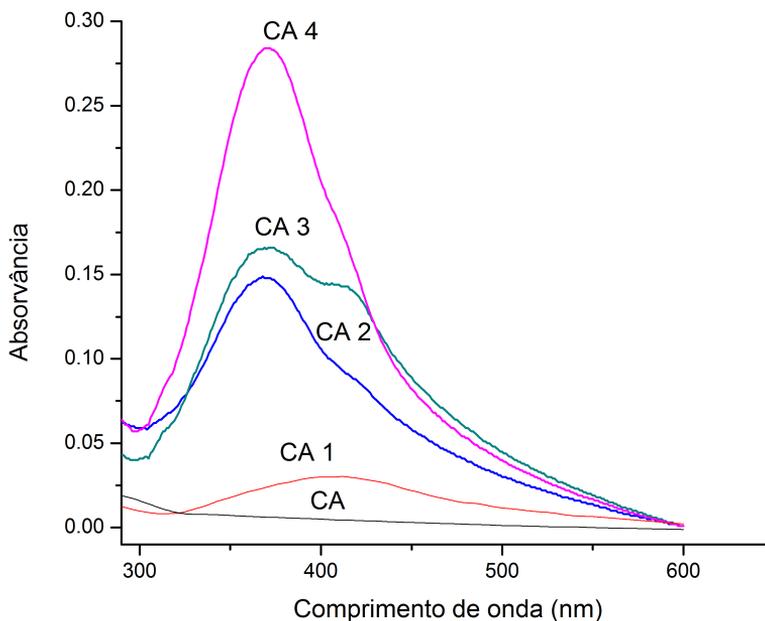


Figura 3.1. Representação gráfica da absorvância dos filmes de acetato de celulose-brometo de poli[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio) hexil]fluoreno-fenileno}; CA representa o comportamento típico do acetato de celulose nos diferentes solventes na ausência de HTMA-PFP.

Os espectros de absorção no visível dos filmes apresentam uma banda de absorção com máximos de absorvância para os comprimentos de onda 415, 368, 372 e 371 nm, para o CA 1, CA2, CA 3 e CA 4, respectivamente. Estas bandas são similares ao observado para o HTMA-PFP em soluções aquosas (378 nm⁹⁴), o que comprova a incorporação do polielectrólito HTMA-PFP no filme polimérico.

Podemos ainda observar que os espectros apresentam bandas com diferentes comportamentos, i.e. para os filmes de CA 2, e de forma mais acentuada para o CA 3, é possível observar uma segunda banda de absorção a comprimento de onda de 414 nm. Esta observação, sugere que o HTMA-PFP se encontra incorporado, nas diferentes matrizes de acetato de celulose, de formas diferentes. Estas diferenças podem estar relacionadas com a solubilidade do HTMA-PFP em diferentes solventes^{94,104}, uma vez que a segunda banda que é observada nos filmes CA 2 e CA 3 ocorre quando o HTMA-PFP é dissolvido em clorofórmio.

Através da microscopia de fluorescência podemos confirmar que o HTMA-PFP se encontra incorporado nos diferentes filmes como agregados com formas e tamanhos diferentes. Nas imagens obtidas por microscopia de fluorescência, apresentadas na figura 3.2, os filmes CA 1, CA 2, e CA 3, apresentam agregados com formas irregulares e com diferentes tamanhos. O filme CA 4 apresenta também agregados com diferentes tamanhos, embora em relação a forma esta neste caso seja bem definida, de forma esférica.

Como foi possível verificar, anteriormente, as bandas dos espectros do UV-vis dos filmes apresentam diferentes comportamentos, sendo que, aqueles que apresentam os picos mais largos, CA 1 e CA 3, são também os filmes que apresentam os agregados maiores.

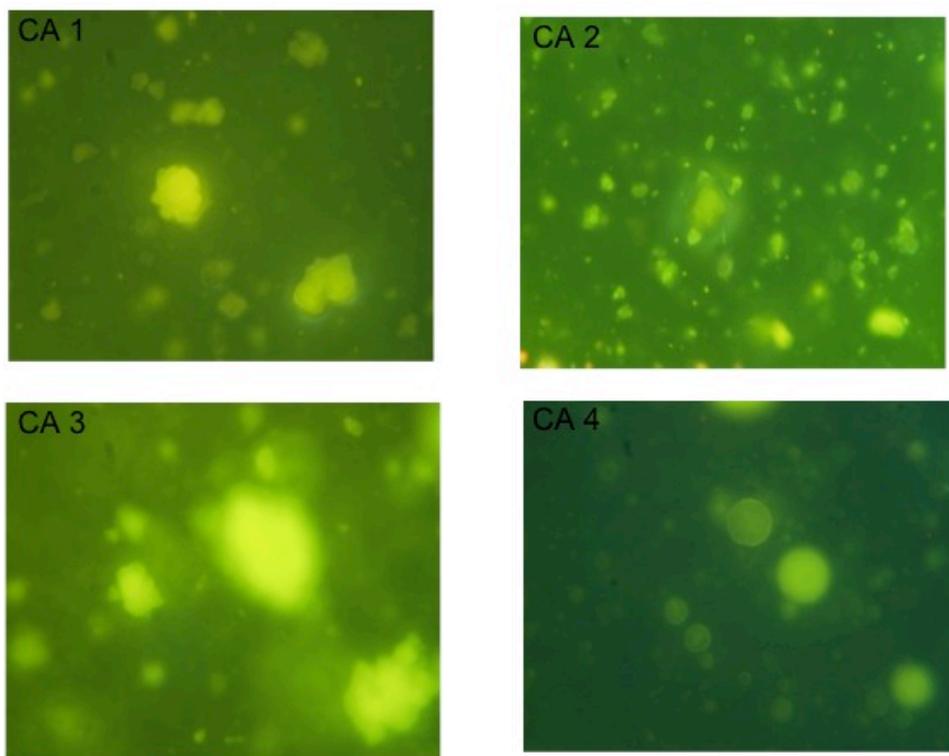


Figura 3.2. Imagens observadas por microscopia de fluorescência dos diferentes filmes de acetato de celulose – HTMA-PFP. Amplificação 100x.

Na figura 3.3, estão representadas as imagens obtidas através de microscopia electrónica de varrimento. A análise da morfologia da superfície dos filmes poliméricos por SEM coincide com a análise de microscopia de fluorescência. O filme CA2 apresenta uma superfície lisa sem quaisquer características; este filme corresponde aquele em que por MF se observa uma maior dispersão, de forma homogénea por todo o filme, do HTMA-PFP. Estas observações sugerem uma acentuada compatibilidade entre os dois polímeros. Da análise da superfície dos

outros filmes poliméricos observa-se a ocorrência de separação de fases¹⁰⁵. Essa separação de fases parece ser definida pela existência de agregados de formas distintas: de esferas bem definidas, de diâmetro até 5 μm no filme CA4, até agregados sem forma definida, com dimensões até 12.5 μm no filme CA3. Saliente-se que as características da superfície dos filmes observadas na figura 3.3, ocorrem de forma homogênea por toda a superfície do filme polimérico conforme análise das fotos apresentadas na figura 3.4, que correspondem às fotos de SEM, com uma menor amplificação para os filmes CA1 e CA4.

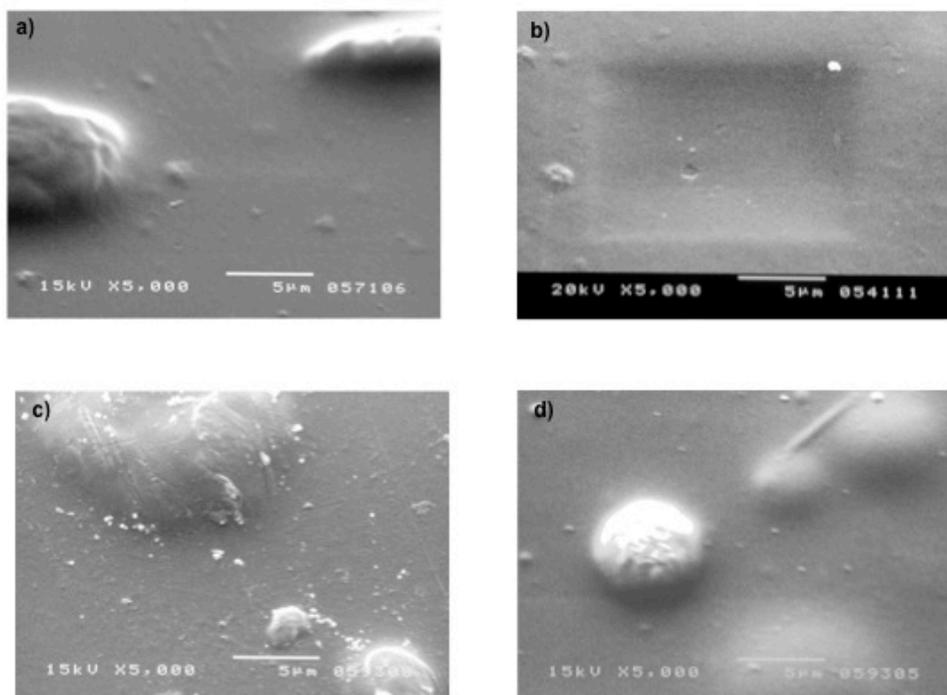


Figura 3.3. Imagens obtidas através de SEM para os filmes: a) CA 1; b) CA 2; c) CA 3; e d) CA 4.

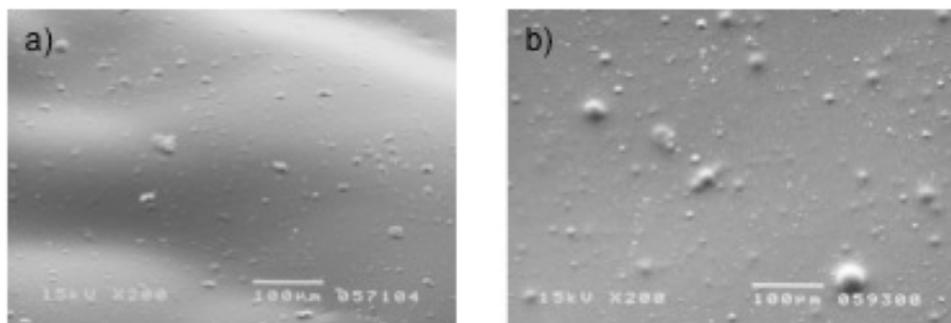


Figura 3.4. Imagens obtidas através de SEM para os filmes: a) CA 1; b) CA 4.

Com recurso a condutimetria verificou-se, que a incorporação do polielectrólito nos filmes de acetato de celulose, traduz-se num aumento da condutibilidade eléctrica dos diferentes filmes. Sendo que o filme que apresenta uma menor condutibilidade eléctrica é o filme CA 2, filme este que como referido anteriormente foi o único produzido com acetato de celulose oriundo do bagaço da cana do açúcar. O filme CA 2 é também o único filme no qual não é visível uma separação de fase nas imagens de SEM, sugerindo desde logo uma boa interacção entre a matriz de CA e o polielectrólito, HTMA-PFP, podendo dessa forma perder algumas das características de condução eléctrica. Uma outra possibilidade para uma pequena alteração de κ com a incorporação do polielectrólito é a característica de alguma cristalinidade que apresenta (ver discussão à frente).

Por outro lado o filme que apresenta a maior condutibilidade eléctrica (CA3) quer em termos nominais, quer quando comparado com o filme de acetato de celulose obtido sem a incorporação do polielectrólito, é aquele que apresenta uma menor ΔH_f (ver tabela 3.3),

indicando que a condutibilidade eléctrica dos filmes poliméricos está intimamente relacionada com o carácter amorfo da mistura polimérica.

Tabela 3.1. Valores da razão da condutibilidade eléctrica das misturas poliméricas com e sem o polielectrólito (κ/κ_0)

Filme	κ/κ_0
CA 1	1.8
CA 2	1.3
CA 3	3.5
CA 4	2.03

κ_0 corresponde à condutibilidade eléctrica da matriz polimérica sem o polielectrólito.

3.2.2. Caracterização Térmica

De uma forma geral, as misturas poliméricas apresentam um comportamento térmico semelhante independentemente do solvente utilizado, como é possível observar na figura 3.5 onde se encontram representados os termogramas obtidos para os diferentes filmes. É possível observar dois fenómenos relativos à perda de massa do material, isto é, em I (figura 3.5) ocorre a perda de água do material (≈ 50 a 150 °C) em aproximadamente 5%, enquanto que em II (figura 3.5) ocorre a degradação térmica do material (≈ 280 a 410 °C).

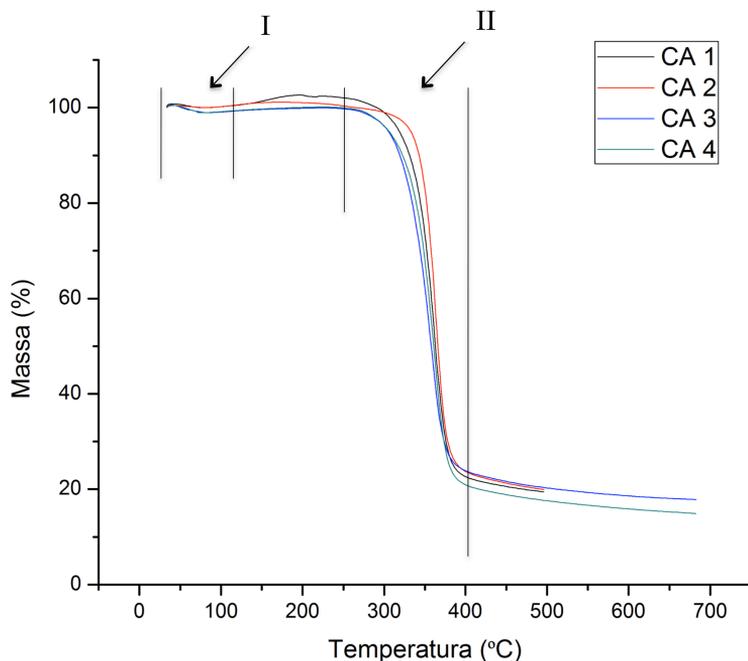


Figura 3.5. Termogramas dos filmes de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno}. Onde I corresponde ao intervalo de 50 a 150 °C e II ao intervalo de 280 a 410 °C (para mais detalhe ver discussão).

Da análise dos termogramas, e comparando o comportamento térmico dos polímeros com e sem polieletrólito, é possível verificar que a incorporação do HTMA-PFP nos filmes CA 1, CA 3, e CA 4, leva a diminuição da temperatura de degradação destes filmes (figura 3.6 e tabela 3.2), enquanto no caso do filme CA 2 ocorre um aumento da temperatura de degradação do material.

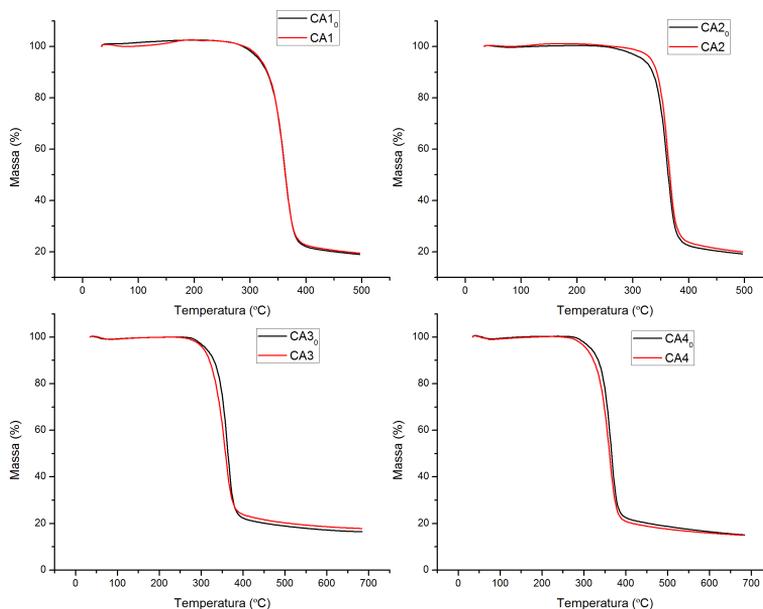


Figura 3.6. Representação dos termogramas dos filmes de CA – HTMA-PFP.

Estes resultados sugerem que a incorporação de HTMA-PFP nos filmes CA 1, CA 3, e CA 4, leve a formação de uma estrutura menos organizada, ao contrario do caso do filme CA 2, onde a introdução do polielectrólito leve a formação de uma estrutura mais organizada. Resultados que se encontram de acordo com os apresentados anteriormente.

Os resultados de DSC das amostras são apresentados na figura 3.6. Observa-se que no intervalo de temperatura entre 50 e 150 °C ocorre uma transição endotérmica, a qual, de acordo com os resultados

de TGA, se encontra relacionada com a perda de água dos filmes, quer na presença ou ausência de HTMA-PFP. É possível também observar uma inflexão à linha de base, que para o CA2 ocorre entre 175 e 185 °C, enquanto para os restantes polímeros esta inflexão observa-se entre 180 e 200 °C. Esta inflexão é devida à transição vítrea (T_g) do acetato de celulose¹⁰⁶. Na tabela 3.3, encontram-se representados os valores da transição vítrea (T_g) dos diferentes filmes.

Tabela 3.2. Valores da temperatura de degradação para os filmes de CA – HTMA-PFP, $T_{máx}$.

Filme	$T_{máx}$ (°C)	$T_{máx,0}$ (°C)
CA 1	361.5	363.0
CA 2	364.9	361.5
CA 3	358.5	363.2
CA 4	360.4	366.0

$T_{máx,0}$ corresponde ao valor da temperatura de degradação para as misturas poliméricas sem a presença de HTMA-PFP

Tabela 3.3. Valores da temperatura de transição vítrea para s filmes de CA – HTMA-PFP, T_g , e respectivos filmes de CA, $T_{g,0}$.

Filme	T_g (°C)	$T_{g,0}$ (°C)
CA 1	192.0	190.8
CA 2	181.4	181.9
CA 3	192.1	192.5
CA 4	192.0	192.6

$T_{g,0}$ corresponde ao valor da temperatura de degradação para as misturas poliméricas sem a presença de HTMA-PFP

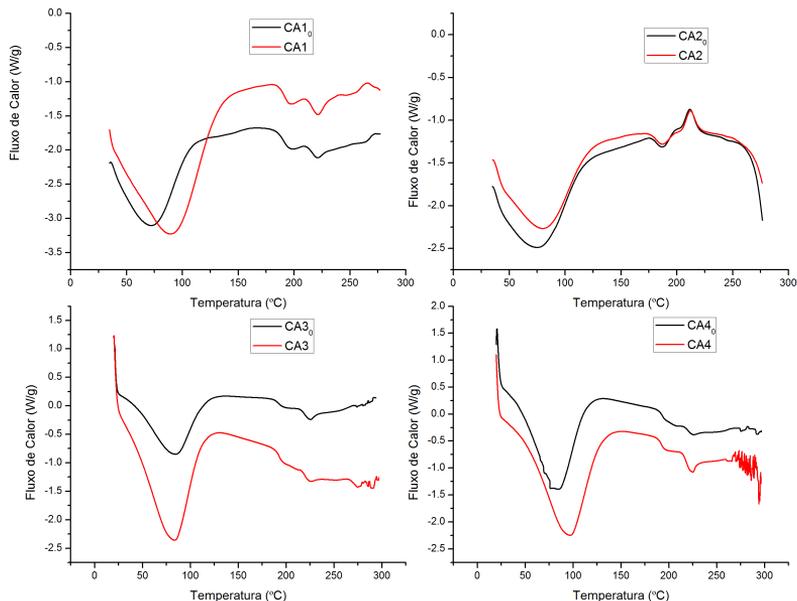


Figura 3.6. Representação gráfica das curvas de DSC dos filmes de CA – HTMA-PFP, e respectivos brancos.

A diferença dos valores entre os filmes de CA – HTMA-PFP, pode dever-se ao facto de o filme CA 2 ser formado por acetato de celulose produzido através de bagaço da cana de açúcar, e as restantes amostras por acetato de celulose adquirido comercialmente (Figura 3.7.). A T_g representa a temperatura para a qual a fase amorfa do polímero passa de uma fase rígida para uma fase de maior mobilidade nas suas cadeias poliméricas. No caso de uma mistura de um polímero com outra substância a T_g sofre uma variação quando existe uma boa

interacção entre o polímero e a substância, sendo este efeito designado de plastificação.

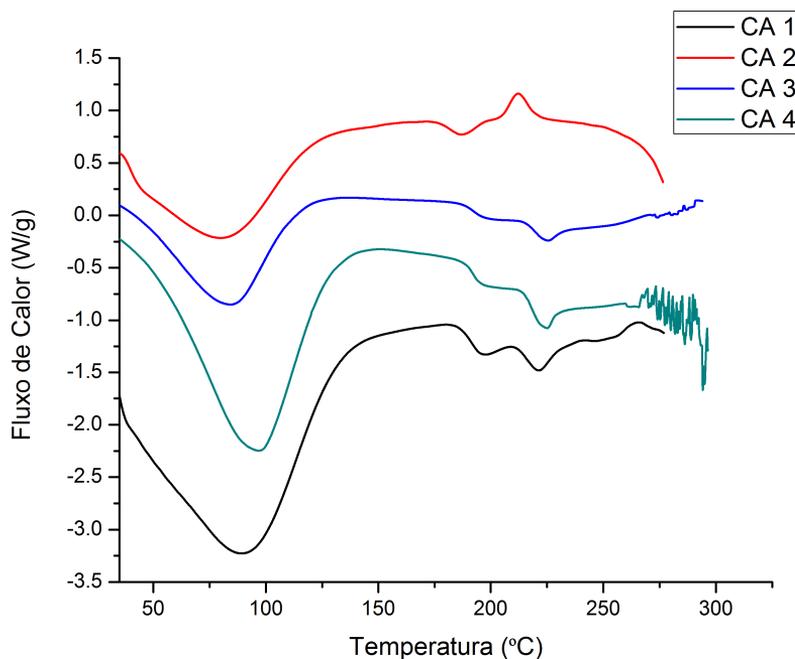


Figura 3.7. Representação gráfica das curvas de DSC dos filmes de CA – HTMA-PFP.

A diferença de valores anteriormente descrita, poderá também ser justificada por este efeito, isto é, o HTMA-PFP produz um efeito plastificante no filme, justificando a boa interacção entre o acetato de celulose, utilizado na produção do filme CA 2, e o HTMA-PFP, sugerida anteriormente.

Tabela 3.3. Valores da entalpia associados a uma transição para os filmes de CA – HTMA-PFP, ΔH_x , e respectivos filmes na ausência de HTMA-PFP, $\Delta H_{x,0}$.

Filme	ΔH_f (J/g)	$\Delta H_{f,0}$ (J/g)
CA 1	2.13	1.30
CA 3	0.99	2.39
CA 4	2.65	0.95
Filme	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_{c,0}$ (J/g)
CA 2	-2.70	-1.90

O filme CA 2 apresenta ainda uma transição exotérmica de cristalização, aproximadamente, entre 205 °C e 212 °C. A qual indica que a fase amorfa do material está a reorganizar-se na forma de cristalitos. A fusão destes cristalitos parece ocorrer por volta de 250 °C, mas nos resultados de TGA observa-se o início do processo de degradação a 280 °C, não sendo possível segundo estes resultados que tal aconteça.

Nos restantes filmes observa-se uma transição, não muito bem definida, entre 210 °C e 235 °C, que poderá corresponder a fusão do material nos diferentes solventes. Os valores da entalpia de fusão para os filmes CA 1, CA 3, e CA 4, calculados com base nesta transição são 2.13 J/g, 0.99 J/g e 2.65 J/g respectivamente.

3.2.3. Estudo da Cinética de Libertação

Da discussão anterior que o polielectrólito se encontra incorporado nas matrizes de acetato de celulose verificou-se que essa

incorporação produz misturas poliméricas de diferentes características dependentes do grau de substituição do acetato de celulose e/ou dos solventes usados. Nesta secção pretende-se discutir se o polielectrólito se encontra química ou fisicamente incorporado nas referidas matrizes, i.e., se, e em que condições, ocorre a dessorção do polielectrólito a para uma fase aquosa.

Como referido na Introdução o polielectrólito é fracamente solúvel em água mas, na presença de surfactantes permite a sua solubilização²⁶. Partindo deste facto estudou-se a dessorção do polielectrólito a partir das misturas poliméricas em SDS, na forma de unimeros ($C = 2 \text{ mM}$) e na forma micelar ($C = 14 \text{ mM}$). Verificou-se que quando os filmes poliméricos se encontram imersos em SDS à concentração inferior à CMC não ocorre qualquer libertação do polielectrólito, tal como observado por fluorescência e durante um intervalo de tempo de ca. de 1 hora; no entanto, quando se efectua a imersão dos filmes poliméricos em solução aquosa de SDS de $C = 14 \text{ mM}$ (superior ao CMC) observa-se uma dessorção de polielectrólito, cuja cinética se encontra descrita nas figuras 3.8 e 3.9.

De forma a descrever o mecanismo de libertação do polielectrólito em solução de SDS de concentração 14 mM utilizou-se a equação de Weibull¹⁰⁷,

$$M_t = M_\infty \left[1 - \exp(-at)^b \right] \quad (3.1)$$

onde M_t e M_∞ representam as quantidades cumulativas do material libertado para um tempo t e para um tempo infinito, respectivamente, e a e b são constantes. De forma a ter em conta diferentes ocasiões em que

ocorrem mecanismos de libertação de dois passos¹⁰⁸ a equação 3.1 toma a forma

$$M_t = M_0 + M_\infty \left[1 - \exp(-a(t - t_0))^b \right] \quad (3.2)$$

onde M_0 e t_0 representam os valores iniciais para a quantidade libertada e para o tempo, respectivamente. Embora o uso da equação 3.2 para modelar a cinética de libertação seja criticado, devido a sua fraca base cinética para o seu uso, bem como devido a natureza não física dos seus parâmetros¹⁰⁹, Papadopoulou e al¹⁰⁷. demonstrou que a equação 3.1 permite o conhecimento do mecanismo difusional de libertação, uma vez que b se encontra relacionado com o mecanismo difusional de libertação.

No presente estudo foi usada uma versão ligeiramente modificada da equação 3.2,

$$F_t = F_0 + F_\infty \left[1 - \exp(-k(t - t_0))^d \right] \quad (3.3)$$

onde

$$F_t = \frac{C_t}{C_\infty} = \frac{I_t}{I_\infty} \quad (3.4)$$

e

$$F_0 = \frac{C_0}{C_\infty} = \frac{I_0}{I_\infty} \quad (3.5).$$

Na equação 3.3, k e d são constantes. Nas equações 3.4 e 3.5, C_0 , C_t e C_∞ representam a concentração do material libertado para um tempo inicial, t e infinito, respectivamente, e onde I_0 , I_t e I_∞ representam a

intensidade de emissão do sistema para um tempo inicial, t e infinito, respectivamente.

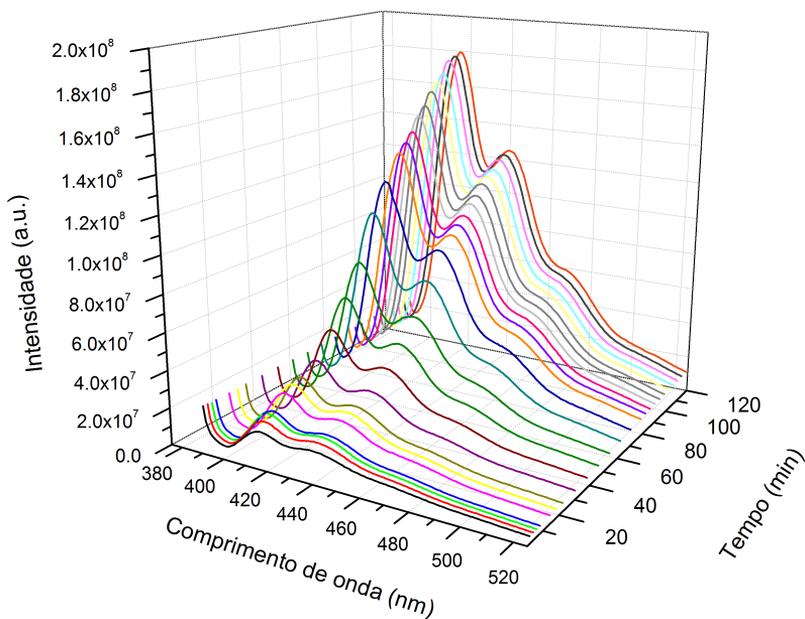
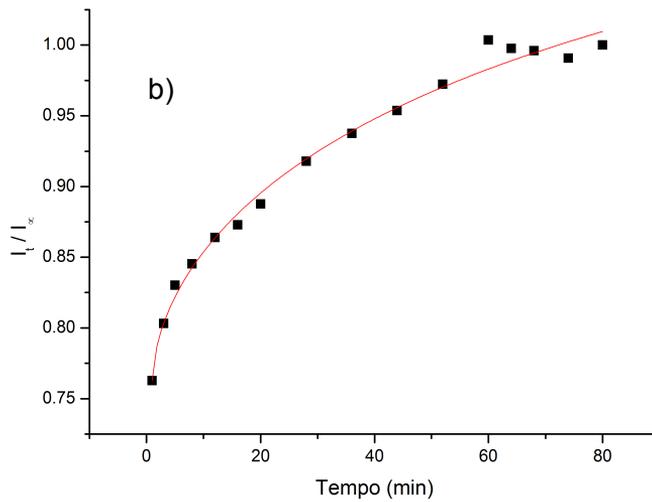
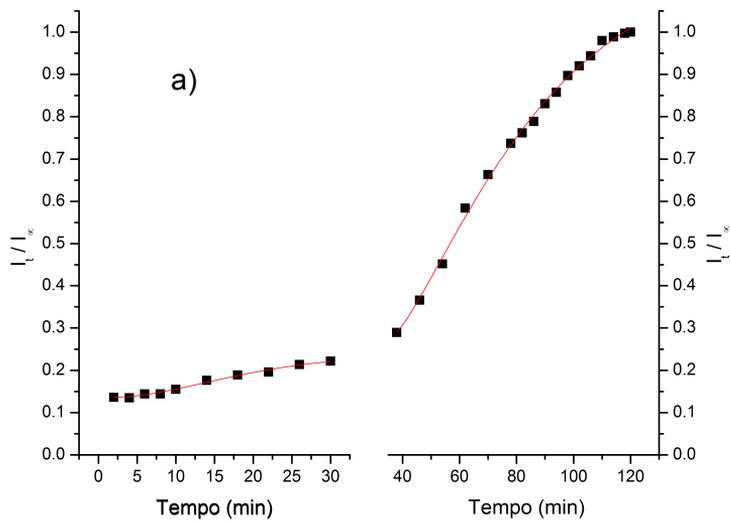


Figura 3.8. Representação dos espectros de fluorescência do filme CA1 imerso numa solução de SDS ($C = 14 \text{ mM}$) em função do tempo.

Na figura 3.9, encontram-se representados os resultados de fluorescência, obtidos para os diferentes filmes.

De referir ainda que apenas se obteram resultados para uma concentração de SDS maior que a CMC.



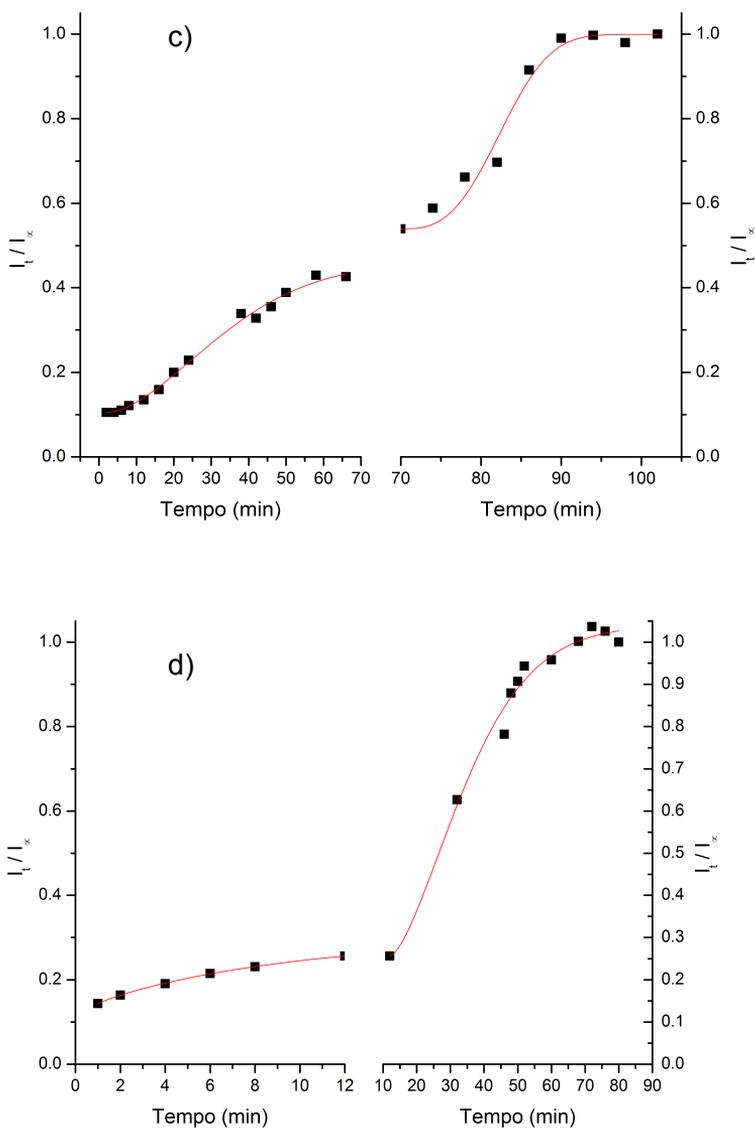


Figura 3.9. Representação de I_t / I_∞ em função do tempo, para o filme: a) CA 1; b) CA 2; c) CA 3; d) CA 4; bem como das respectivas curvas de ajuste dos dados a função Weibull.

Na tabela 3.3, encontram-se representados os parâmetros de ajuste dos dados experimentais à equação 3.2, sendo que através deste nos é possível retirar algumas conclusões em relação ao mecanismo de libertação, bem como da respectiva velocidade de libertação.

Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste dos dados experimentais à equação 3.2.

	F_0	t_0 /min	$F.$	k / min^{-1}	d	R^2
CA 1						
2 – 30	0.14	2	0.10 (±0.010)	0.053 (±0.008)	1.77 (±0.23)	0.9883
38 – 120	0.30	38	0.87 (±0.04)	0.019 (±0.001)	1.25 (±0.06)	0.9977
CA 2						
1 – 80	0.76	1	0.43 (±0.19)	0.01 (±0.01)	0.59 (±0.09)	0.9884
CA 3						
2 – 66	0.10	2	0.36 (±0.02)	0.027 (±0.002)	1.71 (±0.13)	0.9933
70 – 102	0.54	70	0.46 (±0.02)	0.071 (±0.004)	2.97 (±0.64)	0.9661
CA 4						
1 – 12	0.14	1	0.17 (±0.02)	0.10 (±0.02)	0.910 (±0.04)	0.9995
12 – 80	0.26	12	0.78 (±0.03)	0.036 (±0.002)	1.6 (±0.210)	0.9835

Através da análise dos parâmetros obtidos pelo ajuste é de salientar, desde logo, o facto de o filme CA 2, aquele que se apresenta como o mais homogéneo, ser o único filme no qual o ajuste dos dados experimentais à função Weibull ocorre em toda a gama dos dados experimentais. Ao contrário nos restantes filmes o processo de libertação ocorre através de um mecanismo de dois passos distintos. No caso do CA2 embora este apresente uma constante cinética k , da mesma ordem de grandeza dos restantes, é aquele onde a quantidade de polielectrólito libertado é a menor, mesmo considerando a normalização a que os valores de I foram sujeitos. No entanto, mesmo em termos absolutos a I máxima de emissão de fluorescência obtida, em condição de equilíbrio, para o sistema CA2 é uma ordem de grandeza inferior à obtida para os outros sistemas. O sistema CA2 apresenta ainda um mecanismo de libertação no qual a difusão é limitada por agregação ($d=0.59$).

No caso do CA1 e CA3 os processos de libertação apresentam um mecanismo normalmente designado por super Caso II, caracterizado por uma aceleração da libertação do difundente para tempos longos.

No caso do CA4 o mecanismo de libertação é mais complexo, i.e. numa primeira fase a libertação é Fickiana ($d=0.91$) e, portanto, é apenas dependente da concentração e, numa segunda fase o mecanismo passa a super Caso II.

Capitulo 4

Conclusão

Capítulo 4

Conclusão

Na realização deste trabalho foram sintetizados filmes mecanicamente estáveis a partir de suspensões de acetato de celulose e HTMA-PFP. Verificou-se que as características das misturas poliméricas, resultantes da incorporação do HTMA-PFP em acetato de celulose são dependentes do solvente usado, bem como do grau de substituição do acetato de celulose.

Através da análise térmica efectuada foi possível concluir que a incorporação de HTMA-PFP, nos casos dos filmes com a matriz de acetato de celulose comercial, leva a um aumento da estrutura amorfa dos filmes ($T_{max} < T_{max,0}$). No caso do filme CA 2 observa-se o contrário, i.e., existe uma diminuição do conteúdo amorfo no filme ($T_{max} > T_{max,0}$), que juntamente com o facto de o filme CA 2 apresentar uma transição de cristalização no DSC, poderá ser justificado com a existência de uma boa compatibilidade entre os diferentes polímeros.

Em relação a cinética de libertação do polielectrólito, HTMA-PFP, do filme verifica-se que esta apenas é observada para concentrações de SDS superiores à CMC. A libertação do polielectrólito apenas no caso do filme CA 2 ocorre através de um mecanismo de libertação de um passo, sendo a difusão limitada por agregação. Já em relação às restantes misturas poliméricas verifica-se que a libertação de HTMA-PFP ocorre através de um mecanismo de libertação a dois passos; em todos, os casos, contudo o mecanismo de libertação é do tipo super Caso II.

Capitulo 5

Referências Bibliográficas

- (1) Alger, M. S. M. *Polymer Science Dictionary*; 2nd ed.; Elsevier Science Published LTD, 1990.
- (2) Stevens, M. P. *Polymer Chemistry An Introducion*; 3rd ed.; Oxford University Press, 1999.
- (3) Payen, A. *C R Hebd Seances Acad Sci* **1838**, 7, 1052.
- (4) Heinze, T.; Liebert, T. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 167.
- (5) Steinmeier, H. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 49.
- (6) Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Lobo, V. M. M. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 275, 221.
- (7) Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Polishchuk, A. Y.; Domingues, C. P.; Borges, O. M. F.; Eusebio, M. E. S.; Maria, T. M. R.; Lobo, V. M. M.; Monkman, A. P. *Polymer* **2005**, 46, 5918.
- (8) Rustemeyer, P. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 1.
- (9) Cerqueira, D. A.; Rodrigues, G.; Carvalho, R. D.; Valente, A. J. M. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* **2010**, 20, 85.
- (10) Doelker, E. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 107, 199.
- (11) Valente, A. J. M.; Polishchuk, A. Y.; Lobo, V. M. M.; Burrows, H. D. *Langmuir* **2000**, 16, 6475.
- (12) Meluch, T. B.; Lloyd, D. R. *Polymer* **1993**, 34, 1984.
- (13) Valente, A. J. M.; Jimenez, A.; Simoes, A. C.; Burrows, H. D.; Polishchuk, A. Y.; Lobo, V. M. M. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 2433.
- (14) Videki, B.; Klebert, S.; Pukanszky, B. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1699.
- (15) Calil, M. R.; Gaboardi, F.; Guedes, C. G. F.; Rosa, D. S. *Polymer Testing* **2006**, 25, 597.
- (16) Valente, A. J. M.; Polishchuk, A. Y.; Burrows, H. D.; Lobo, V. M. M. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 275.
- (17) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, 397, 121.
- (18) Bredas, J. L.; Cornil, J.; Beljonne, D.; dos Santos, D.; Shuai, Z. G. *Accounts of Chemical Research* **1999**, 32, 267.
- (19) Chen, L. H.; McBranch, D. W.; Wang, H. L.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Whitten, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1999**, 96, 12287.
- (20) Heeger, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8475.
- (21) Harrison, B. S.; Ramey, M. B.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 8561.
- (22) Kim, Y. H.; Lee, W.; Cai, G.; Baek, S. J.; Han, S. H.; Lee, S. H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 4842.
- (23) Pu, K. Y.; Liu, B. *Macromolecules* **2008**, 41, 6636.

- (24) Seo, J. H.; Nguyen, T. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10042.
- (25) Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1366.
- (26) Tapia, M. J.; Montserin, M.; Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Mallavia, R. *Adv Colloid Interface Sci* **2010**, *158*, 94.
- (27) Tan, C. Y.; Pinto, M. R.; Schanze, K. S. *Chem. Commun.* **2002**, 446.
- (28) Chen, L. H.; McBranch, D.; Wang, R.; Whitten, D. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 27.
- (29) Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 1858.
- (30) Yamaguchi, I.; Mizoguchi, N.; Sato, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4416.
- (31) Thunemann, A. F.; Ruppelt, D. *Langmuir* **2000**, *16*, 3221.
- (32) Schnablegger, H.; Antonietti, M.; Goltner, C.; Hartmann, J.; Colfen, H.; Samori, P.; Rabe, J. P.; Hager, H.; Heitz, W. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 24.
- (33) Postacchini, B. B.; Zucolotto, V.; Dias, F. B.; Monkman, A.; Oliveira, O. N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10303.
- (34) An, L. L.; Wang, S.; Zhu, D. B. *Chem.-Asian J.* **2008**, *3*, 1601.
- (35) Chen, Y. Q.; Shi, G. Q. *Sensors* **2009**, *9*, 4164.
- (36) Herland, A.; Inganäs, O. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1703.
- (37) Kang, M.; Nag, O. K.; Nayak, R. R.; Hwang, S.; Suh, H.; Woo, H. Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2708.
- (38) Kim, J.; McQuade, D. T.; McHugh, S. K.; Swager, T. M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 3868.
- (39) Nag, O. K.; Kang, M.; Hwang, S.; Suh, H.; Woo, H. Y. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5788.
- (40) Peng, H.; Soeller, C.; Travas-Sejdic, J. *Chem. Commun.* **2006**, 3735.
- (41) Montserin, M.; Burrows, H. D.; Mallavia, R.; Di Paolo, R. E.; MacBanita, A. L.; Tapia, M. J. *Langmuir* **2010**, *26*, 11705.
- (42) Huang, F.; Zhang, Y.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2457.
- (43) Ying, L.; Xu, Y. H.; Yang, W.; Wang, L.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 42.
- (44) Jin, Y.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Kim, J. Y.; Lee, K. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93.

- (45) Guo, X.; Cheng, Y. X.; Xie, Z. Y.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 816.
- (46) Ogawa, M.; Tamanoi, M.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 369.
- (47) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- (48) Reyes-Reyes, M.; Lopez-Sandoval, R.; Liu, J.; Carroll, D. L. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1478.
- (49) de Gans, B. J.; Duineveld, P. C.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203.
- (50) Siringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *Science* **2000**, *290*, 2123.
- (51) Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 1013.
- (52) Bredas, J. L.; Marder, S. R.; Salaneck, W. R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1137.
- (53) Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 1858.
- (54) Zhou, Q.; Swager, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 12593.
- (55) Tang, Y. L.; He, F.; Yu, M. H.; Feng, F. D.; An, L. L.; Sun, H.; Wang, S.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 389.
- (56) Tong, H.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2584.
- (57) Li, C.; Numata, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 6371.
- (58) Kumaraswamy, S.; Bergstedt, T.; Shi, X. B.; Rininsland, F.; Kushon, S.; Xia, W. S.; Ley, K.; Achyuthan, K.; McBranch, D.; Whitten, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 7511.
- (59) Rininsland, F.; Xia, W. S.; Wittenburg, S.; Shi, X. B.; Stankewicz, C.; Achyuthan, K.; McBranch, D.; Whitten, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 15295.
- (60) Song, H.; Sun, B.; Gu, K. J.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. D. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 1278.
- (61) Zhao, X. Y.; Liu, Y.; Schanze, K. S. *Chem. Commun.* **2007**, 2914.
- (62) Liu, Y.; Schanze, K. S. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 8605.

- (63) Pinto, M. R.; Schanze, K. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 7505.
- (64) Yang, C. Y. J.; Pinto, M.; Schanze, K.; Tan, W. H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 2572.
- (65) DiCesare, N.; Pinto, M. R.; Schanze, K. S.; Lakowicz, J. R. *Langmuir* **2002**, *18*, 7785.
- (66) Liu, Y.; Ogawa, K.; Schanze, K. S. *Analytical Chemistry* **2007**, *80*, 150.
- (67) Rehahn, M.; Schluter, A. D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989**, *30*, 1054.
- (68) Pinto, M. R.; Schanze, K. S. *Synthesis-Stuttgart* **2002**, 1293.
- (69) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
- (70) Jiang, H.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, *48*, 4300.
- (71) Hoven, C. V.; Garcia, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793.
- (72) Franco, I.; Tretiak, S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 403.
- (73) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
- (74) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1998**, *37*, 402.
- (75) Heck, R. F. *Organic Reactions* **1982**, *27*, 345.
- (76) Stille, J. K. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1986**, *25*, 508.
- (77) Garcia, A.; Nguyen, T. Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7054.
- (78) Ma, W. L.; Iyer, P. K.; Gong, X.; Liu, B.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 274.
- (79) Lavigne, J. J.; Broughton, D. L.; Wilson, J. N.; Erdogan, B.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7409.
- (80) Burrows, H. D.; Tapia, M. J.; Fonseca, S. M.; Valente, A. J. M.; Lobo, V. M. M.; Justino, L. L. G.; Qiu, S.; Pradhan, S.; Scherf, U.; Chattopadhyay, N.; Knaapila, M.; Garamus, V. M. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 864.
- (81) Brustolin, F.; Goldoni, F.; Meijer, E. W.; Sommerdijk, N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1054.
- (82) Xia, C.; Locklin, J.; Youk, J. H.; Fulghum, T.; Advincula, R. C. *Langmuir* **2002**, *18*, 955.

- (83) Burrows, H. D.; Fonseca, S. M.; Silva, C. L.; Pais, A.; Tapia, M. J.; Pradhan, S.; Scherf, U. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 4420.
- (84) Fiesel, R.; Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 107.
- (85) Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 652.
- (86) B Jönsson, B. L., K Holmberg, B Kronberg *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* Chichester, 1998.
- (87) Burrows, H. D.; Lobo, V. M. M.; Pina, J.; Ramos, M. L.; de Melo, J. S.; Valente, A. J. M.; Tapia, M. J.; Pradhan, S.; Scherf, U. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7425.
- (88) Chen, L. H.; Xu, S.; McBranch, D.; Whitten, D. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9302.
- (89) Tapia, M. J.; Burrows, H. D.; Valente, A. J. M.; Pradhan, S.; Scherf, U.; Lobo, V. M. M.; Pina, J.; de Melo, J. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19108.
- (90) Thunemann, A. F.; Ruppelt, D. *Langmuir* **2001**, *17*, 5098.
- (91) Zhang, Y. L.; Li, Z. P.; Cheng, Y. Q. *Chem. Commun.* **2008**, 6579.
- (92) Abe, S.; Chen, L. H. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2003**, *41*, 1676.
- (93) Kolishetti, N.; Ramakrishnan, S. *Journal of Chemical Sciences* **2007**, *119*, 185.
- (94) Monteserin, M.; Burrows, H. D.; Valente, A. J. M.; Lobo, V. M. M.; Mallavia, R.; Tapia, M. J.; Garcia-Zubiri, I. X.; Di Paolo, R. E.; Macanita, A. L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13560.
- (95) Cerqueira, D. A.; Valente, A. J. M.; Filho, G. R.; Burrows, H. D. *Carbohydrate Polymers* **2009**, *78*, 402.
- (96) Mallavia, R.; Martinez-Perez, D.; Chmelka, B. F.; Bazan, G. C. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **2004**, *43*, 327.
- (97) D. A. Skoog, F. J. H., T. A. Nieman *Princípios de Análise Instrumental*; Bookman: São Paulo, 2002.
- (98) Reichman, J. *Handbook of Optical Filters for Fluorescence Microscopy*, 2000.
- (99) Goldstein, J. I. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*; 2 ed.; Plenum Press: New York, 1992.
- (100) Lobo, V. M. M. *Corrosão e Protecção de Materiais* **1985**, IV.

- (101) SAS, R. A. *Conductivity Theory and Practice* France, 2004.
- (102) Mackenzie, R. C. *Thermochimica Acta* **1979**, 28, 1.
- (103) Sperling, L. *Introduction to Physical Polymer Science*; 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
- (104) Monteserin, M.; Burrows, H. D.; Valente, A. J. M.; Mallavia, R.; Di Paolo, R. E.; Macanita, A. L.; Tapia, M. J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 1294.
- (105) Calderon, V.; Schwarz, G.; Garcia, F.; Tapia, M. J.; Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Garcia, J. M. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, 44, 6252.
- (106) Barud, H. S.; de Araujo, A. M.; Santos, D. B.; de Assuncao, R. M. N.; Meireles, C. S.; Cerqueira, D. A.; Rodrigues, G.; Ribeiro, C. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. *Thermochimica Acta* **2008**, 471, 61.
- (107) Papadopoulou, V.; Kosmidis, K.; Vlachou, M.; Macheras, P. *International Journal of Pharmaceutics* **2006**, 309, 44.
- (108) Moran, M. C.; Pais, A.; Ramalho, A.; Miguel, M. G.; Lindman, B. *Langmuir* **2009**, 25, 10263.
- (109) Costa, P.; Manuel, J.; Lobo, S. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2001**, 13, 123.