Joana Inês Marques Pragana

FILMES E GÉIS DE POLIELECTRÓLITOS CONJUGADOS PARA APLICAÇÕES EM SENSORES E SISTEMAS OPTOELECTRÓNICOS

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em Química Avançada

Orientador: Professor Doutor Hugh D. Burrows

Co orientadoras: Doutora Telma Costa
Doutora Sofia Fonseca

Setembro 2013

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Esta Tese de Mestrado representa um marco importante na minha vida, o termo de um ciclo de formação durante o qual aprendi a crescer em termos de conhecimento e maturidade.

Este percurso, que culmina com esta Tese de Mestrado, deve-se, em grande parte, a um conjunto de pessoas que sempre me acompanharam. Era impróprio dizer que este trabalho é obra apenas minha, como mostra a capa, sendo também o de muitos que me incentivaram e não me deixaram perder o alento durante esta fase.

O espaço limitado desta secção de agradecimentos, seguramente, não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que, ao longo do meu Mestrado em Química me ajudaram, direta ou indiretamente, a cumprir os meus objetivos e a realizar mais esta etapa da minha formação académica.

Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas, mas um sentido e profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

Ao Professor Doutor Hugh Douglas Burrows, na qualidade de meu orientador, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais que muito elevaram os meus conhecimentos científicos e, sem dúvida, muito estimularam o meu desejo de querer, sempre, saber mais e a vontade constante de querer fazer melhor. Agradeço também a oportunidade que me deu de me integrar no seu Grupo de Investigação e reconheço, com gratidão, não só a confiança que em mim depositou, desde o início, mas também, o

sentido de responsabilidade que me incutiu em todas as fases do Projeto.

Às minhas coorientadoras Doutora Telma Costa e Doutora Sofia Fonseca, o meu sincero agradecimento pela coorientação neste Projeto. Muito obrigada pela total disponibilidade que sempre revelaram para comigo e generosidade reveladas ao longo deste trabalho, pela partilha de conhecimentos e boa vontade com que sempre responderam às minhas inúmeras questões e dificuldades. O vosso apoio foi determinante na elaboração desta Tese.

Ao Prof. Artur José Monteiro Valente, pela enorme disponibilidade neste trabalho, bem como paciência demonstradas ao longo da realização dos estudos de condutibilidade elétrica e de viscosimetria.

Ao Professor Doutor Jorge Luís Gabriel F.S. Costa Pereira, pela disponibilidade demonstrada na realização dos estudos potenciométricos presentes neste projeto e pelo encorajamento e boa vontade com que me recebeu no seu laboratório.

To Dr. Beverely Stewart for the Molecular Dynamic Simulations and I thank the help and the friendship in the realization of the presented work.

Às minhas colegas do gabinete, Diana, Andreia, Patrícia, Ana, Maria João e Dra. Mónica, um Muito Obrigada pela vossa amizade, companheirismo e ajuda, fatores muito importantes na realização desta

Tese e que me permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação.

Também uma referência especial à minha melhor amiga Joana, pela enorme amizade que criámos. Agradeço-lhe a partilha de bons momentos, a ajuda e os estímulos nas alturas de desânimo.

Aos meus amigos, em especial ao Tiago Palmeira e ao Luís Veríssimo, pelos intermináveis desabafos ao telemóvel e pela partilha dos bons (e menos bons) momentos.

Agradeço ao meu namorado, Nuno, por todos os momentos fantásticos que me proporcionou, mas, acima de tudo, pela paciência que teve comigo, especialmente este ano que não foi nada fácil, pelo seu carinho, amor e dedicação, mesmo nos momentos mais complicados. Sem Ele nada disto era possível. Muito Obrigado!

À minha família, em especial à minha madrinha Adozinda, à minha prima e aos meus avós, um enorme obrigada por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que me oferecem.

Por fim manifesto um sentido e profundo reconhecimento à minha mãe e ao meu pai pelas suas palavras de força, por estarem sempre presentes nos bons e nos maus momentos, incentivando-me sempre a concluir esta etapa. Agradeço pela compreensão e ternura, pelo orgulho com que sempre reagiram aos meus resultados

académicos e por acreditarem sempre em mim e nas minhas capacidades. Agradeço por todos os seus ensinamentos ao longo da minha vida que me ajudaram a crescer.

No fundo, todo este trabalho é o reflexo de um conjunto de profissionais que tive o prazer de encontrar e que em muito influenciaram a minha formação não só neste momento, mas também na construção do meu futuro.

Um sincero OBRIGADO a todos!

“Tudo o que chega, chega sempre por alguma razão.”

Fernando Pessoa

Índice

Capítulo I 2
Introdução 2
1.1 Polímeros 3
1.2 Polímeros Conjugados 8
1.3 Estrutura eletrónica de polímeros conjugados 11
1.4 Aplicações dos polímeros conjugados 14
1.5 Polieletrólitos conjugados 19
1.6 Agregação em Polieletrólitos Conjugados 21
1.7 Hidrogéis de PVA com Bórax 22
1.8 Sondas e Sensores Óticos 25
1.9 Objetivos 27
Capítulo II 28
Parte Experimental 28
2.1 Materiais 29
2.2 Métodos 31
Capítulo III 48
Apresentação e discussão de resultados 48
3.1 Polielectrólito aniónico conjugado – PBS-PFP 49
3.2 Estudos com polieletrólito catiónico conjugado – HTMA-PFP 66
Capítulo IV 84
Conclusões 84
Referências Bibliográficas 87

Índice de figuras

Figura 1: Representação esquemática de um polímero (a) linear, (b) reticulado e (c) ramificado.
Figura 2: Estrutura química do poli(álcool vinílico) (PVA).
Figura 3: Alguns exemplos de polímeros conjugados [14].
Figura 4: Esquema ilustrativo sobre a natureza elétrica dos sólidos, com particular ênfase sobre a diferença do *gap* energético entre as bandas de valência e de condução [19].
Figura 5: Esquema ilustrativo da excitação/emissão electrónica responsável pela fotoluminescência [adaptado de 18].
Figura 6: Esquema de um dispositivo eletroluminescente (PLED) com os diferentes componentes da sua estrutura [25].
Figura 7: Ecrã curvo baseado em OLEDs. É mais fino e mais eficiente do que os monitores de LCD, além de ter um ângulo de visão muito maior. O tempo de resposta é muito rápido [28].
Figura 8: Lâmpadas de LED inorgânica com durabilidade de 11 anos [29].
Figura 9: Exemplo de uma rede polimérica dum hidrogel.
Figura 10: Estruturas químicas do 9,9-bis (4-sulfonilbutoxifenil) fluoreno-co-1,4-fenileno] (PBS-PFP) e do poli{9,9-bi[hexa-6-N,N,N-trimetilamonio)] fluoreno-co-1,4-fenileno} dibrometo (HTMA-PFP).
Figura 11: Diagrama das transições electrónicas das moléculas [67].
Figura 12: Diagrama de Jablonski representando os diversos níveis decorrentes de uma
Figura 13: a) Espectros de fluorescência normalizados do PBS-PFP num gel de PVA (solução 4% PVA adicionando Bórax) (preto), numa solução de 4% MeOH/H_2O (vermelho), numa solução com o tensioativo não-iónico $C_{12}E_5$ (azul), numa solução 6,5% PVA (verde) e num filme dessa mesma solução (rosa). b) Espectros de excitação de fluorescência normalizados do PBS-PFP num gel de PVA (solução 4% PVA adicionando Bórax) (preto), numa solução de 4% MeOH/H_2O (vermelho), numa solução com o tensioativo não-iónico $C_{12}E_5$ (azul), numa solução 6,5% PVA (verde) e num filme dessa mesma solução (rosa).
Figura 14: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA com PBS-PFP na ausência e na presença de Ca^{2+} (4.2×10^{-6} – 2.2×10^{-4} M).
Figura 15: Simulações moleculares dinâmicas da interação entre um tetrâmero PBS-PFP e quatro $C_{12}E_5$ tensioativos (esquerda); Simulações moleculares dinâmicas da interação entre o PBS-PFP e trinta unidades de repetição de PVA (direita) [72].

Figura 16: Representação gráfica de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do PBS-PFP devido a sucessivas adições de Ca^{2+}.
Figura 17: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA com PBS-PFP na ausência e na presença de $Ru(bpy)_3^{2+}$ (4.5×10^{-7} – 4.1×10^{-5} M).
Figura 18: Representação gráfica de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do PBS-PFP devido a sucessivas adições de $Ru(bpy)_3^{2+}$.
Figura 19: Espectros de excitação de fluorescência de uma solução 4% PVA com PBS-PFP e 3.0×10^{-6} M $Ru(bpy)_3^{2+}$ com λ_{em} = 413 nm (preto) e λ_{em} = 600 nm (verde).
Figura 20: Espectros de emissão normalizados do PBS-PFP em soluções 4% PVA_1 (preto), PVA_2 (vermelho), PVA_3 (azul) e PVA_4 (verde).
Figura 21: Fotografias de géis de PVA com PBS-PFP incorporada sob a luz ambiente e UV, respetivamente.
Figura 22: Espectros de emissão normalizados do PBS-PFP em géis obtidos a partir de soluções 4% PVA_1 (preto), PVA_2 (vermelho), PVA_3 (azul) e PVA_4 (verde).
Figura 23: Espectros de emissão normalizados de uma solução 4% PVA_3 com PBS-PFP-DPP com λ_{ex} = 374 nm (preto) e com λ_{ex} = 430 nm (vermelho).
Figura 24: Espectros de excitação normalizados de uma solução 4% PVA_3 com PBS-PFP-DPP, com λ_{em} = 415 nm (preto) e λ_{em} = 656 nm (vermelho).
Figura 25: Espectros de emissão normalizados de um gel obtido a partir de uma solução 4% PVA_1 com PBS-PFP-DPP com λ_{ex} = 374 nm (preto) e com λ_{ex} = 430 nm (vermelho).
Figura 26: Espectros de excitação normalizados de um gel obtido a partir de uma solução 4% PVA_1 com PBS-PFP-DPP, com λ_{em} = 415 nm (preto) e λ_{em} = 656 nm (vermelho).
Figura 27: Representação gráfica das viscosidades específicas, com a respetiva margem de erro das diferentes amostras de PVA.
Figura 28: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_1 ($1{,}15\times10^{-5}$ – $172{,}8\times10^{-5}$ M)
Figura 29: Espectro de emissão do HTMA-PFP ($6{,}0\times10^{-6}$ M), variando a concentração de PVA_1 (0 – $172{,}8\times10^{-5}$ M). A ampliação mostra a variação dos espectros de emissão para a concentração máxima e mínima de PVA adicionado.
Figura 30: Espectro de excitação do HTMA-PFP ($6{,}0\times10^{-6}$ M), para concentração máxima ($172{,}8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1{,}15\times10^{-5}$ M) de PVA_1 adicionado.
Figura 31: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_4 ($1{,}15\times10^{-5}$ – $172{,}8\times10^{-5}$ M).
Figura 32: Espectro de emissão do HTMA-PFP ($9{,}8\times10^{-6}$ M), variando a concentração de PVA_4 (0 – $172{,}8\times10^{-5}$ M). A ampliação mostra a variação os espectros de emissão para concentração máxima e mínima de PVA adicionados
Figura 33: Espectros de emissão normalizados do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência (esquerda) e na presença (direita) de PVA_1 (preto), PVA_2 (vermelho), PVA_3 (azul) e PVA_4 (verde).
Figura 34: Espectro de emissão de uma solução 4% PVA_1, outra de HTMA-PFP e da mistura destas duas soluções.

Figura 35: Espectro de absorção do UV-visível de uma solução aquosa de HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4,2\times10^{-6}$ – $2,8\times10^{-4}$ M).
Figura 36: Espectro de absorção do UV-visível de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4,2\times10^{-6}$ – $2,8\times10^{-4}$ M).
Figura 37: Espectros de emissão de uma solução aquosa de HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4,2\times10^{-6}$ – $2,8\times10^{-4}$ M).
Figura 38: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4,2\times10^{-6}$ – $2,8\times10^{-4}$ M).
Figura 39: Representação gráfica de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de uma solução aquosa de HTMA-PFP e de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP, devido a sucessivas adições de iodeto de potássio, respetivamente.
Figura 40: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP, em gel, na ausência e na presença de iodeto de potássio, ao longo do tempo.
Figura 41: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA_4 com HTMA-PFP, em gel, na ausência e na presença de iodeto de potássio, ao longo do tempo.
Figura 42: Representação da evolução temporal da variação das intensidades máximas emitidas em intervalos de tempos constantes, de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP e de uma solução 4% PVA_4 com HTMA-PFP.
Figura 43: Representação gráfica da variação da condutibilidade específica obtida com as sucessivas adições de PVA_1 para a solução de HTMA-PFP.
Figura 44: Representação gráfica da variação do pH de uma solução de HTMA-PFP, com adições sucessivas de PVA_1 (esquerda); Representação gráfica da variação do potencial médio de uma solução de HTMA-PFP, com adições sucessivas de PVA_1 (direita).
Figura 45: Representação gráfica da viscosidade específica do HTMA-PFP em solução aquosa em função da concentração de PVA_1
Figura 46: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_2 ($1,15\times10^{-5}$ – $172,8\times10^{-5}$ M).
Figura 47: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_2 adicionado.
Figura 48: Espectro de emissão do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_2 (0 – $172,8\times10^{-5}$ M).
Figura 49: Espectro de emissão do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_2 adicionado.
Figura 50: Espectro de excitação do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_2 (0 – $172,8\times10^{-5}$ M).
Figura 51: Espectro de excitação do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_2 adicionado.
Figura 52: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_3 ($1,15\times10^{-5}$ – $172,8\times10^{-5}$ M).
Figura 53: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_3 adicionado.

Figura 54: Espectro de emissão do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_3 (0 – $172,8\times10^{-5}$ M).
Figura 55: Espectro de emissão do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_3 adicionado.
Figura 56: Espectro de excitação do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_3 (0 – $172,8\times10^{-5}$ M).
Figura 57: Espectro de excitação do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_3 adicionado.
Figura 58: Espectro de emissão da HTMA-PFP com PVA_1 (gel), na presença de nitrobenzeno.
Figura 59: Espectro de emissão da HTMA-PFP com PVA_2 (gel), na presença de nitrobenzeno.
Figura 60: Razão de intensidades I(t=0)/I em função do tempo, HTMA-PFP+PVA (gel).
Figura 61: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA_1 (gel), na presença de nitrobenzeno.
Figura 62: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA_2 (gel), na presença de nitrobenzeno.
Figura 63: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA_3 (gel), na presença de nitrobenzeno.
Figura 64: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA4 (gel), na presença de nitrobenzeno.

Índice de tabelas

Tabela 1: Classificação dos copolímeros, supondo que A e B correspondem a monómeros diferentes.
Tabela 2: Massas moleculares das amostras de PVA e respectivo grau de hidrólise.
Tabela 3: Peso molecular teórico e experimental, das diferentes amostras de PVA, obtido por viscosimetria.
Tabela 4: Comparação entre o peso molecular obtido pela solução de PVA_1 e pela solução de PVA_1 com o PBS-PFP.

Abreviaturas

CI conversão interna

CIS conversão intersistemas

CPEs polieletrólitos conjugados

DLS do inglês "dynamic light scattering"

FETs do inglês "Field Effect Transistor"

HOMO do inglês "Highest Occupied Molecular Orbital"

HTMA-PFP dibrometo de poli{9,9-bi[6-N,N,N-trimetilamonio) hexa] fluoreno-*co*-1,4-fenileno}

LEDs do ingles "Light-emitting diode"

LUMO do ingles "Lowest Unoccupied Molecular Orbital"

MEH-PPV do ingles Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]

Mn média numérica

Mw média pontual

OLEDs do ingles "Organic Light-Emitting Diode"

PBS-PFP poli[9,9-bis (4-sulfonilbutoxifenil) fluoreno-co-1,4-fenileno]

PBS-PFP-DPP do inglês poly{1,4-phenylene-[9,9-bis(4-phenoxy butylsulfonate)]fluorene-2,7-diyl}5,15-diphenylporphyrin

PDI polidispersividade

PLED do ingles "Polymer Light Emitting Diode"

PVA poli (álcool vinílico)

SLS do inglês "static light scattering"

UV-vís Ultravioleta-Visível

Resumo

Neste trabalho foi estudada a interação do polímero poli[9,9-bis (4-sulfonilbutoxifenil) fluoreno-co-1,4-fenileno] (PBS-PFP) e do o dibrometo de poli{9,9-bi[6-N,N,N-trimetilamonio) hexa] fluoreno-*co*-1,4-fenileno} (HTMA-PFP) em solução aquosa de poli (álcool vinílico) (PVA) e numa matriz de gel PVA/bórax.

Foram estudados os efeitos de PVA nos espectros de absorção e de fluorescência de PBS-PFP e HTMA-PFP em soluções aquosas, e a desagregação dos polieletrólitos conjugados foi observado, Também foram estudados os efeitos do PVA na viscosidade, condutibilidade elétrica e de libertação de contra-iões. O PVA reduz a eficiência de supressão de fluorescência de PBS-PFP por Ca(II) ou de HTMA-PFP por iodeto, provavelmente por encapsulamento dos polieletrólitos conjugados.

Foi observada a transferência de energia entre PBS-PFP e $Ru(bpy)_3^{2+}$ em solução aquosa na presença de PVA. Com HTMA-PFP, foi feito uma comparação da supressão de luminescência por I^- em solução e em géis de PVA/bórax. A supressão em géis depende do tempo devido a difusão lenta do anião no gel.

.

Abstract

This thesis reports a study of the interactions of the polymers poly[9,9-bis (4-sulfonylbutoxyphenyl) fluorene-co-1,4-phenylene] (PBS-PFP) and the poly{9,9-bi[6-N,N,N-trimethylammonium) hexa] fluorene-*co*-1,4-phenylene} dibromide (HTMA-PFP) in aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) (PVA) and in PVA/borax gels.

The effect of PVA on the absorption and fluorescence spectra of PBS-PFP and HTMA-PFP was studied in aqueous solutions, and the break-up of conjugated polyelectrolyte aggregates was observed. The effects of PVA were also studied on the viscosity, electrical conductivity and counter ion release of the conjugated polyelectrolyte solutions. PVA was found to reduce the quenching of the fluorescence of PBS-PFP by Ca(II) and of HTMA-PFP by iodide, probably through encapulament of the polymers.

Energy transfer was seen between PBS-PFP and $Ru(bpy)_3^{2+}$ in aqueous solutions in the presence of PVA. A comparative study was made on the quenching of HTMA-PFP fluorescence by I^- in solution and in PVA/borax gels. The quenching in gels was time dependent due to the slow diffusion of the anion in the gel.

Capítulo I
Introdução

Polímeros conjugados são materiais avançados com aplicações em áreas de eletrónica molecular, como díodos que emitem luz (LEDs), transitores do efeito do campo (FETs), sistemas de transporte de carga e dispositivos fotovoltaicos [1].

Nos últimos anos, um grande número de polímeros conjugados foram sintetizados, os quais podem ser classificados de vários modos diferentes, o que, em muitos casos, depende das suas aplicações finais. No entanto, para a aplicação destes polímeros numa escala industrial, um dos graves problemas, que surge é a sua baixa solubilidade em solventes polares. Os polieletrólitos conjugados (CPEs) foram criados para superar isto. Contudo, os CPEs têm uma forte tendência em formar agregados em água [2], o que reduz tanto a solubilidade como os rendimentos quânticos de fluorescência. Para melhorar esta tendência, e produzir cadeias isoladas dos CPEs, utilizam-se misturas de solventes polares e não-polares ou a adição de surfactantes, sendo também uma possível alternativa a inclusão de polieletrólitos numa matriz polimérica. Neste trabalho, estamos a investigar as possibilidades da aplicação de poli(alcoól vinílico) (PVA) nesta área.

Os CPEs são materiais importantes com aplicações em áreas como os sensores químicos / biológicos [3,4], apresentando grande potencial em áreas que incluem sistemas de conversão de energia solar por dispositivos fotovoltaicos de transporte de carga e de díodos emissores de luz (LEDs) [5]. 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 cristais líquidos com fases nemáticas [6].

Nesta *Introdução*, vamos começar com uma descrição geral dos polímeros, antes de considerar as características específicas de polímeros e polieletrólitos conjugados.

1.1 Polímeros

Polímero é uma palavra originária do grego: poli = muitos + meros = partes. Os polímeros são moléculas longas cuja estrutura é resultado de processos químicos de polimerização de unidades estruturais menores, que podem ser idênticas ou não, chamadas monómeros. Se apenas uma espécie de monómeros está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero, caso apresente espécies diferentes de monómeros, o polímero é designado por copolímero [7].

Podem existir quatro tipos fundamentais de copolímeros: copolímeros aleatórios, copolímeros alternados, copolímeros em bloco e copolímeros de inserção (Tabela 1). Nos copolímeros aleatórios, os monómeros inserem-se na cadeia sem qualquer ordem aparente; nos copolímeros alternados, os monómeros inserem-se regular e alternadamente na cadeia; nos copolímeros de bloco, os monómeros dispõem-se na cadeia em blocos sequenciais e nos copolímeros de inserção, os blocos de um monómero inserem-se, como ramificações, na cadeia constituída pelo outro monómero.

Tabela 1: Classificação dos copolímeros, supondo que A e B correspondem a monómeros diferentes.

Copolímeros	Copolímeros aleatórios *(Randon Copolymers)*	-A-B-A-A-A-B-B-A-A-B-
	Copolímeros de bloco *(Block Copolymers)*	-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B-
	Copolímeros alternados	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
	Copolímeros de inserção *(Graft Copolymers)*	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- B B B B B B B B B B

Os CPEs utilizados neste estudo são copolímeros alternados de fenileno e fluoreno, que têm o efeito de modificar a hidrofobicidade sem afetar as propriedades electrónicas.

No que concerne à estrutura final do polímero, podem ser lineares, ramificados ou reticulados (Figura 1) [8]. Geralmente, os polímeros reticulados não fundem para formar fases líquidas e não são solúveis em qualquer solvente.

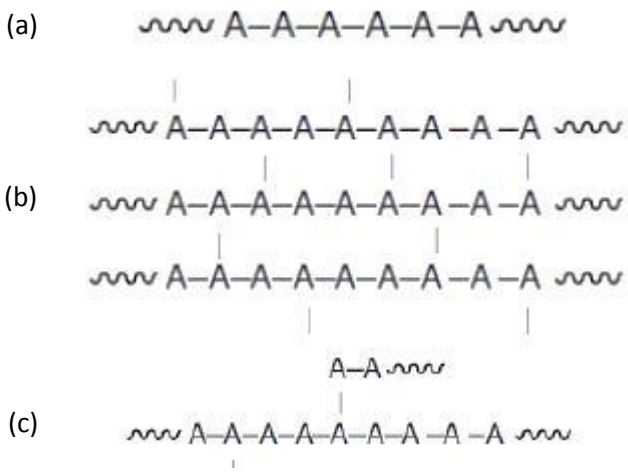


Figura 1: Representação esquemática de um polímero (a) linear, (b) reticulado e (c) ramificado.

A polaridade dos monómeros é um outro fator importante para a classificação dos polímeros sintéticos. Podem-se então dividir em apolares (ex.: poliestireno), polares, mas insolúveis em água (ex.: poli(acetato de vinilo) ou solúveis em água (ex.: poli(óxido de etileno), e por fim os ionizáveis, ou polielectrólitos, como o dibrometo de poli{9,9-bi[6-N,N,N-trimetilamonio) hexa] fluoreno-*co*-1,4-fenileno} (HTMA-PFP).

A massa molecular dos polímeros é um parâmetro a ter em conta pois, no caso dos polímeros sintéticos, vai depender do método pelo qual é sintetizado e também pelo método como é fraccionado. Geralmente, os sistemas são polidispersos, e há uma distribuição das massas moleculares do polímero. O valor que se tem da massa molecular é o valor médio, normalmente em termos da média numérica (M_n) ou da média ponderal (M_w). A razão M_w/M_n indica o grau de polidispersividade (PDI) do polímero. Propriedades térmicas, como os pontos de fusão, dependem da estrutura, morfologia e massa molecular do polímero.

Uma característica muito importante destes polímeros é o seu comportamento em solução e isso claramente é uma função do tipo de monómero e do tipo de estrutura que adota. Estas características determinam as interações monómero - solvente que, no final, irão determinar o comportamento do polímero em solução. Tendo em conta as grandes dimensões das cadeias que compõem os polímeros, as interações intermoleculares presentes podem envolver interações de van der Waals e pontes de hidrogénio, podendo também existir ainda interações iónicas. Fatores entrópicos são, também, importantes para a solubilidade e podem ser determinantes na separação de fases.

A viscosidade de um polímero em solução, ou seja, a capacidade de fluir quando fundido, depende do comprimento da cadeia: quanto mais longas as cadeias, mais emaranhadas podem estar, o que leva a que fluam mais lentamente, resultando em soluções de viscosidade mais elevada.

Este facto é relevante na determinação da massa molecular e do estudo da forma do polímero em solução, tal como foi verificado aquando da realização deste trabalho com uma solução aquosa de HTMA-PFP.

Para polímeros sintéticos em geral, a estrutura adotada é aleatória, embora também possam ocorrer na forma distendida ou, então, sob a forma de hélice. No caso dos polielectólitos onde o monómero é carregado, podem, em certas circunstâncias, formar estruturas cilíndricas pouco flexíveis [9].

Polímeros, também chamados "macromoléculas", são normalmente compostos de elementos orgânicos como carbono e hidrogénio. Eventualmente, ligados a estes, aparecem também oxigénio, nitrogénio e halogéneos. Uma classe de moléculas orgânicas de especial interesse é a dos compostos orgânicos conjugados, visto que estes apresentam propriedades elétricas, electrónicas, óticas e mecânicas de interesse. Estes compostos orgânicos formam geralmente uma cadeia principal de átomos de carbono ligados lateralmente por átomos de hidrogénio e com a deslocalização dos eletrões na cadeia de carbono.

Os eletrões das orbitais σ são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e estão localizados entre os dois núcleos adjacentes. Os eletrões π, também envolvidos na ligação, tendem a formar ligações fracas e não localizadas [10].

1.1.1) Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero não tóxico, solúvel em água de grande interesse porque apresenta inúmeras características desejáveis, especialmente em aplicações biomédicas e farmacêuticas.

O referido polímero apresenta uma estrutura relativamente simples com um grupo hidroxilo lateral (ver Figura 2).

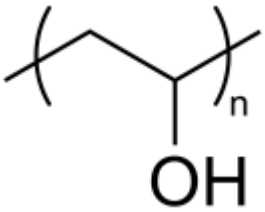


Figura 2: Estrutura química do poli(álcool vinílico) (PVA).

Normalmente, o PVA é produzido pela hidrólise de poli(acetato de vinilo) e as propriedades básicas dependem do grau de polimerização, grau de hidrólise e da massa molecular. A presença dos grupos hidroxilo (-OH) na cadeia polimérica pode mudar a hidrofilicidade do polímero; o PVA dissolve-se em maior ou menor extensão, de acordo com o grau de hidrólise. Apesar de ser solúvel em água, a sua solubilidade diminui com o aumento do grau de hidrólise, sendo que os polímeros totalmente hidrolisados são solúveis em água apenas a temperaturas superiores a 85 °C. O potencial de PVA no encapsulamento de polielectrólitos conjugados já foi indicado em trabalhos recentes [11,12,13].

1.2 Polímeros Conjugados

Relativamente aos eletrões de valência, que participam das ligações, podem-se distinguir os chamados eletrões *sigma* σ, dos eletrões *pi*, π. Tomando como exemplo uma molécula de poliacetileno, as ligações σ, unindo um átomo de carbono C com dois átomos C adjacentes e um de hidrogénio H, são formadas pela combinação linear das três orbitais atómicas $2s$, $2p_x$, $2p_y$ de cada átomo de carbono. Estas são chamadas ligações σ de hibridação sp^2, pois apresentam uma simetria axial em relação ao eixo que passa pelos átomos adjacentes ligantes. Já a ligação π é formada pela sobreposição lateral das orbitais atómicas $2p_z$ perpendiculares ao plano da molécula. A configuração eletrónica, resultante das ligações σ e π destes polímeros orgânicos, é responsável pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula e é denominada conjugação. Podemos considerar que os eletrões nas orbitais π são deslocalizados na cadeia polimérica. Na Figura 3 encontram-se representadas as estruturas químicas de alguns dos polímeros conjugados mais importantes e mais estudados.

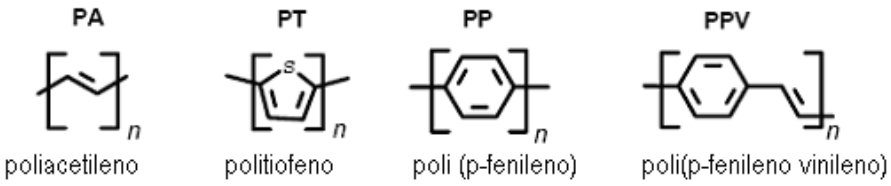


Figura 3: Alguns exemplos de polímeros conjugados [14].

Podemos introduzir o conceito de comprimento de conjugação de um polímero que tem uma enorme influência no estudo de polímeros conjugados. O comprimento de conjugação ou tamanho de um

segmento conjugado é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples (C-C) e duplas (C=C) alternadas ao longo da molécula. O comprimento de conjugação é inversamente proporcional à energia da primeira banda e absorção, ou seja, o aumento do comprimento de conjugação resulta na diminuição da diferença entre a HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do polímero [15].

Um sistema polimérico condutor ou semicondutor é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal (impurezas, inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) ou por torções conformacionais da molécula conjugada.

Para aumentar e controlar a condutividade dos polímeros conjugados, ou seja, a mobilidade dos condutores de carga, estes são sujeitos a um processo designado por dopagem química. A dopagem química consiste na introdução de pequenas quantidades de agentes redutores ou oxidantes (agentes de transferência de carga), utilizados com o objetivo de adicionar eletrões à banda condutora ou remover eletrões à banda de valência, respetivamente.

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977, quando o poliacetileno sob a forma isolante foi colocado na presença de agentes dopantes [16].

O poliacetileno ainda constitui o polímero que alcança os mais elevados valores de condutividade. Contudo, devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros condutores têm sido

extensivamente investigados, com o objetivo de superar estes problemas.

As moléculas conjugadas com as suas orbitais π são genericamente chamadas de sistemas-π conjugados.

Nos sistemas-π conjugados, os eletrões-π das orbitais moleculares comportam-se de um modo especial - estes eletrões-π estão fracamente ligados e podem mover-se ao longo do segmento conjugado da molécula em vez de estarem localizados numa região particular da molécula, como estão os eletrões da ligação σ. Uma nuvem eletrónica correspondente distribui-se perpendicularmente ao plano dos átomos de carbono consecutivos, pela sua distribuição de probabilidade. Desta forma, sistemas-π conjugados apresentam os seus eletrões-π não localizados ao longo do segmento conjugado. Isto permite uma mobilidade da carga, de modo que a mesma não possa ser identificada como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos [9]. Quando a cadeia principal é completamente planar, existe uma estrita distinção entre as orbitais π (antissimétricas em relação ao plano da cadeia) e as orbitais σ (simétricas).

Uma das características observadas em muitos polímeros orgânicos conjugados, e que é esperada em sistemas intensamente deslocalizados, é uma coloração devida às transições electrónicas permitidas.

Estes materiais podem combinar as propriedades mecânicas (flexibilidade) e processabilidade dos polímeros convencionais com as propriedades electrónicas e óticas dos metais e semicondutores inorgânicos, sendo que a forma como as orbitais de uma molécula se arranjam determinam a sua estrutura eletrónica [9].

1.3 Estrutura eletrónica de polímeros conjugados

Tal como nos metais, as orbitais dos átomos sobrepõem-se com as orbitais equivalentes dos seus átomos vizinhos formando orbitais moleculares. A diferença dos metais é que se sobrepõe em todas as direções, enquanto nos polímeros conjugados as orbitais se sobrepõem de acordo com a estrutura molecular da cadeia, implicando que a condução elétrica ocorra somente na direção da cadeia polimérica. Os polímeros conjugados são semicondutores devido à deslocalização ao longo da cadeia dos seus eletrões π como uma nuvem eletrónica existente devido à sobreposição de orbitais p_z [17].

Como já foi acima referido, na banda de valência, o nível eletrónico mais energético ocupado é chamado de HOMO e, na banda de condução, o nível eletrónico menos energético desocupado é chamado de LUMO. A estrutura eletrónica dos polímeros conjugados é intermédia entre as estruturas de sólidos e de moléculas pequenas e as descrições em termos de exitões localizados e bandas deslocalizadas são utilizadas, no tratamento da teoria das bandas, sendo o valor energético que existe entre esses níveis, chamado gap ou lacuna, define a banda proibida e indica a natureza elétrica do sólido [18].

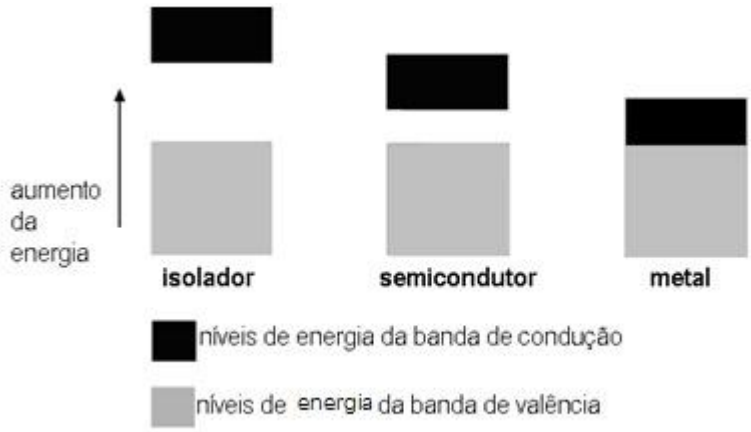


Figura 4: Esquema ilustrativo sobre a natureza elétrica dos sólidos, com particular ênfase sobre a diferença do *gap* energético entre as bandas de valência e de condução [19].

Quando o tamanho da lacuna é superior a 4eV, o sólido é considerado um isolante, quando é menor que 4eV é considerado semicondutor e, quando existe a sobreposição das duas bandas, isto é, não havendo clara distinção entre a banda de valência e a banda de condução, tem-se um sólido de condução (Figura 4).

Para semicondutores poliméricos, a faixa de energia do gap é de 1,4 a 3,3 eV, que corresponde aos comprimentos de onda da luz emitida entre 890 a 370nm. Assim, a cor emitida por estruturas moleculares emissoras de luz visível é controlada pela energia do gap, a qual é característica da estrutura química do polímero utilizado.

A luminescência deve-se ao facto destes polímeros terem orbitais π de menor energia que estão completamente ocupadas por eletrões emparelhados. Ao receber radiação esta promove a excitação de um eletrão da orbital HOMO à orbital LUMO. Depois da excitação eletrónica, o eletrão volta ao seu estado fundamental e o polímero emite luz [18].

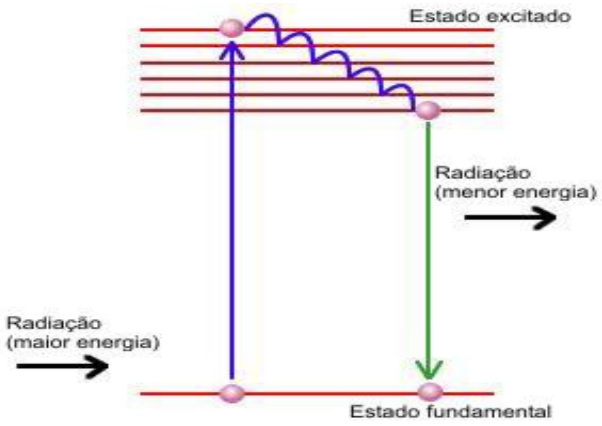
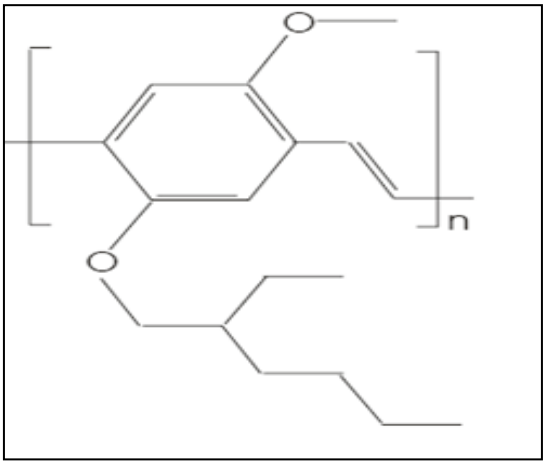


Figura 5: Esquema ilustrativo da excitação/emissão electrónica responsável pela fotoluminescência [adaptado de 18].

A caracterização fotofísica de um composto envolve a determinação das energias dos estados singletos e tripletos, a determinação dos rendimentos quânticos de desativação da molécula excitada, os tempos de vida desses processos e consequentemente as constantes de velocidade desses mesmos processos.

Normalmente espera-se que os polímeros conjugados tenham um estado fundamental singleto não degenerado. Através da recombinação de cargas serão produzidos ambos os estados excitados singletos e tripletos. Segundo as estatísticas de spin, serão produzidos na proporção 1:3, no caso de existir um forte acoplamento. No caso de o acoplamento ser mais fraco, esta proporção será inferior. Como apenas o singleto é luminescente, isto reduz grandemente a eficiência do sistema. É normalmente aceite que uma das principais causas de perda de eficiência dos polímeros orgânicos conjugados é a formação do estado tripleto, o qual pode reduzir a concentração das espécies emissivas.

Os estudos iniciais de polímeros conjugados eletroluminescentes incidiram sobre o PPV (poli (-fenileno vinileno) [20] que, sendo insolúvel e de difícil tratamento, promoveu o surgimento e estudo de novos materiais, bem como a sua manipulação química com a inserção de grupos que conferem facilidade de processamento a temperatura ambiente em filmes finos de boa qualidade e de grandes dimensões, aumentando a sua solubilidade em solventes comuns (como é o caso do MEH-PPV representado na figura abaixo).



1.4 Aplicações dos polímeros conjugados

Desde da descoberta da condutividade nos materiais poliméricos, em 1977 [21], sistemas π-conjugados estão no foco principal da pesquisa académica e industrial, sendo chamados de "eletrónicos plásticos" por oferecerem a possibilidade dos polímeros convencionais, juntamente com a possibilidade do controlo molecular gerando estruturas com propriedades optoelectrónicas e eletro-ópticas

bem definidas [22]. Estas estruturas têm potencial em todas as áreas de eletrónica, incluindo transístores, díodos que emitem luz, camadas de transporte de carga e sistemas fotovoltaicos.

A etapa inicial e primordial para a obtenção desses materiais é denominada síntese dos polímeros. A preparação dos monómeros requer várias etapas e diferentes rotas sintéticas, tendo sido exploradas para a obtenção de estruturas específicas, as quais utilizam métodos, até agora, seguidos em procedimentos de sínteses orgânicas mais complexas.

A tecnologia dos díodos poliméricos, em particular, é muito eficiente e possibilita a montagem de dispositivos emissores de luz muito finos, com baixo custo, pois não necessitam o uso de elementos adicionais, tais como canhões de eletrões, filtros ou polarizadores. Por isso, os mostradores de informação, feitos a partir desses díodos, podem ser maiores, flexíveis e possuírem alto brilho e nitidez, mesmo a temperaturas mais baixas, apresentando baixo tempo de resposta e pequeno consumo elétrico [21]. Esta tecnologia já está no mercado nos mostradores de telemóveis, tablets, televisões de alta definição, e, em breve, vai ser utilizada na iluminação como em lâmpadas de luz branca do estado sólido.

1.4.1) Estrutura e funcionamento de dispositivos eletroluminescentes

O fenómeno da eletroluminescência em semicondutores foi observado, primeiramente por Round em 1907 [23], durante a

passagem de uma corrente elétrica por um cristal (carborundum e carbeto de silício, SiC) que emitia luz amarelada.

A estrutura mais comum de um díodo polimérico emissor de luz ("Polymer Light Emitting Diode" – PLED) consiste num filme polimérico emissor, que se encontra em contacto com uma fina camada metálica que constitui o cátodo. O cátodo é, geralmente, um metal com baixo potencial de ionização (alumínio, cálcio ou magnésio) e é responsável pela injeção de eletrões na matriz polimérica. A outra face do filme está em contacto com o ânodo, que é constituída por uma liga metálica de alto potencial de ionização, sendo a responsável pela injeção de cargas positivas ("lacunas"). Esta liga metálica, muito fina e transparente, é de óxido de estanho e índio (ITO), que por sua vez será depositada sobre um substrato, também transparente (vidro ou filme polimérico inerte), por onde a luz será transmitida para o exterior [24]. A Figura 6 ilustra os principais componentes de um dispositivo eletroluminescente.

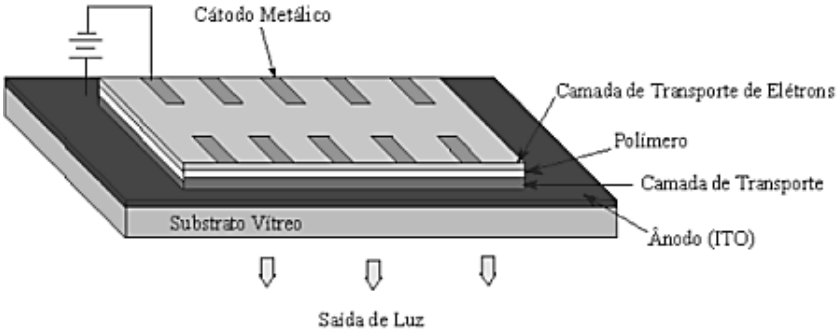


Figura 6: Esquema de um dispositivo eletroluminescente (PLED) com os diferentes componentes da sua estrutura [25].

As cargas positivas são injetadas pelo ITO e as cargas negativas são injetadas pelo elétrodo de alumínio ou cálcio. Essas cargas fluem através do filme polimérico emissor em direções opostas formando uma espécie excitada denominada excitão ou par polarónico. Depois da excitação, ocorre o decaimento do excitão que produz uma emissão de fluorescência cuja diferença, como referido atrás, depende da diferença de energia entre os estados fundamental (HOMO) e excitado (LUMO) do centro emissor [26].

A utilização e o desenvolvimento de díodos emissores de luz orgânicos tem vindo a substituir, gradualmente, a utilização de semicondutores inorgânicos. Os LEDs inorgânicos parecem ideais em todos os aspetos, em particular por possuírem um grande ângulo de visão, não o sendo contudo no preço, limitações espectrais de emissão e dimensões possíveis. Os dispositivos eletroluminescentes constituídos por materiais orgânicos e/ou poliméricos apresentam algumas vantagens importantes comparativamente aos materiais inorgânicos: necessitam de uma voltagem menor; têm uma maior eficiência luminosa; são leves e brilhantes; têm uma emissão multicolor; tem uma área emissiva muito maior; o custo de fabrico é menor e são de fácil manuseamento. No geral, apresentam uma melhor resposta temporal em termos de vídeo e animação. Um dos principais estudos sobre os LEDs visa obter dispositivos em painéis planos de cor total, os quais devem ser suficientemente finos e podem ser flexíveis.

As principais limitações para o desenvolvimento dos LEDs, inclusive em termos comerciais, residem na eficiência, estabilidade a longo prazo, intervalos de cores disponíveis e facilidade de processamento. Apesar dos polímeros orgânicos conjugados aplicados nos LEDs serem já uma realidade comercial, as suas propriedades

óticas e fotofísicas ainda não são completamente compreendidas, em parte, devido à sua complexidade.

Os estados excitados formados nos materiais eletroluminescentes orgânicos típicos têm propriedades fotofísicas semelhantes à dos cromóforos orgânicos. Os espectros fotoluminescentes e eletroluminescentes são normalmente idênticos. Os parâmetros fotofísicos estudados são aplicáveis na caracterização dos dispositivos eletroluminescentes.

A enorme investigação na eficiência eletroluminescente em filmes orgânicos e polímeros conjugados tem produzido uma vasta literatura sobre díodos emissores de luz orgânicos (OLEDs). Com o evidente progresso neste campo, os monitores de ecrã plano baseados em OLEDs estão a emergir em produtos comerciais (Figura 7), tais como telemóveis, computadores portáteis, televisões de alta definição e câmaras digitais. O maior desafio permanece, contudo, ~~incluindo~~ na necessidade de melhorar significativamente o desempenho e a durabilidade de OLEDs azuis, verdes, vermelhos e brancos em monitores e sistema luminosos [27].

Figura 7: Ecrã curvo baseado em OLEDs. É mais fino e mais eficiente do que os monitores de LCD, além de ter um ângulo de visão muito maior. O tempo de resposta é muito rápido [28].

Figura 8: Lâmpadas de LED inorgânica com durabilidade de 11 anos [29].

O aumento da durabilidade do dispositivo, da eficiência do transporte de carga e da versatilidade da sincronização da cor de fluorescência podem ser conseguidos pela composição das camadas emissivas com outros compostos além do cromóforo emissor tais como transportadores de eletrões ou de "buracos", ou ainda dopantes (Figura 8) [30,31].

1.5 Polieletrólitos conjugados

Os polieletrólitos 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 óticas e eletrónicas únicas, com a possibilidade de solubilizar em água e solventes próticos [32-40].

Uma das principais vantagens dos CPEs, em relação aos polímeros conjugados neutros, é possuírem grupos iónicos na sua

estrutura (tais como sulfatos, carboxilatos, fosfatos, amónios...) que aumenta a sua solubilidade em água e outros solventes polares [41,42].

Os polieletrólitos conjugados apresentam uma absorção intensa na região do visível [43,44], bem como uma fluorescência bem definida [45,46]. No entanto, estes polímeros apresentam, geralmente, uma solubilidade limitada em água, devido à agregação que é consequência da hidrofobicidade que lhe é conferida pelas ligações conjugadas e as interações π-π entre as cadeias adjacentes do polímero.

Os polieletrólitos conjugados que têm sido obtidos, e apesar dos esforços realizados por os diferentes grupos de síntese no desenho de polímeros com elevada solubilidade, através do estudo já anteriormente 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 [41,47-50].

A agregação dos CPEs apresenta-se como um problema sério, uma vez que as propriedades fotofisicas são afetadas, 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 tensioativos [48,51,52]. As propriedades óticas dos CPEs podem ser controladas, otimizadas, 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 óticas de diferentes CPEs [53-55].

1.6 Agregação em Polieletrólitos Conjugados

Um dos principais objetivos para a preparação de CPEs é que estes sejam solúveis em água ou em outros solventes polares, de modo a serem utilizados tanto em quimio/biossensores como na preparação de soluções aquosas. Contudo, foi observado [5] que os CPEs, no geral, não formam soluções simples em água pura onde cada um tem presente ligações isoladas, mas mostra a presença de agregados. Estes efeitos negativos afetam as suas propriedades, incluindo os espectros de fluorescência e o rendimento quântico, o que limita a aplicação em áreas como sensores ou dispositivos emissores de luz. Além disso, a formação de agregados pode ser uma desvantagem para dispositivos que utilizam metodologias de processamento baseadas no solvente, tais como jato de tinta e tela. No entanto, seria vantajoso saber como controlar a sua agregação. Em algumas aplicações, em particular nos sensores, a agregação pode ter um papel relevante na agregação induzida por *quenching*, enquanto que a formação de agregados, bem definidos através de *self-assembly* é provável que seja importante para nanoestruturação em várias aplicações electrónicas do dispositivo.

Os agregados dos CPEs mostram uma hierarquia das estruturas em solução, que dependem de uma mistura complexa de fatores, incluindo a estrutura e a rigidez da cadeia principal, das interações das cadeias laterais, ou com um solvente ou com outras cadeias laterais, excluindo os efeitos do volume, e das interações electroestáticas de atração ou repulsão, incluindo o efeito e o tamanho do contra-ião, e as possíveis interações com as ligações de hidrogénio ou ligações π. Algumas das estruturas possíveis dos agregados são obtidas a partir de

aglomerados altamente desorganizados até se obterem micelas, cristais líquidos e estruturas em forma de vesículas [5].

A caracterização espectroscópica e fotofísica dos polímeros conjugados e dos CPEs é extremamente importante para o desenvolvimento destes materiais em células solares e sensores e também fornece informação sobre a sua agregação em solução. As propriedades fotofísicas dos polímeros conjugados e dos CPEs dependem da sua estrutura química, da cadeia e do comprimento de conjugação. A combinação dos diferentes grupos, em forma alternada ou em bloco, resulta da nova classe de materiais com propriedades fotoluminescentes e eletroluminescentes bem conhecidas.

A adição de surfactantes e co solventes a CPEs produz diferentes efeitos nas suas propriedades óticas. No caso da adição de um polímero a uma solução de tensioativo pode induzir a sua auto-agregação e, no caso dos co solventes, comprova-se que são eficazes na quebra de agregados formados pelos CPEs [11,12,13].

1.7 Hidrogéis de PVA com Bórax

Para as aplicações dos CPEs em sensores, seria importante incorporar numa matriz apropriada. Os hidrogéis são polímeros hidrofílicos, reticulados e, quando colocados em água, são capazes de absorver e reter um grande volume de água, mantendo a sua forma estrutural [56]. Esta insolubilidade e estabilidade acontecem devido há existência duma rede polimérica tridimensional bem definida, como está exemplificado na figura 9 [57].

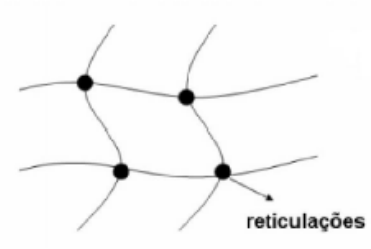


Figura 9: Exemplo de uma rede polimérica dum hidrogel.

A sua estrutura tridimensional é formada por ligações químicas ou por forças de coesão como interações iónicas, forças de van der Waals ou pontes de hidrogénio [57]. Outras propriedades específicas que os hidrogéis apresentam são: elasticidade, robustez e estabilidade mecânica [58]. Esses permitem a possibilidade de utilização em sensores.

O PVA pode ser reticulado de forma a ser útil para variadas aplicações, nomeadamente nas áreas da medicina e das ciências farmacêuticas [59]. A reticulação tem de estar presente para evitar a dissolução do polímero hidrofílico na solução aquosa [60,61,62].

A reticulação pode ser química ou física. No primeiro caso, para obter hidrogéis, o PVA é reticulado com um agente reticulante. No entanto, se o resíduo não for removido, o gel não será aceitável para aplicações biomédicas, pois o resíduo tóxico libertado (mesmo em pequenas quantidades) poderá ter efeitos indesejáveis; nem para aplicações farmacêuticas porque o agente tóxico poderá alterar a atividade biológica ou degradar o agente biologicamente ativo no caso de libertação de fármacos [59].

O Bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), também conhecido como borato de sódio ou tetraborato de sódio, é um composto importante do boro, que sofre hidrólise em meio aquoso, libertando iões borato.

A adição de uma solução aquosa de borato de sódio a uma solução aquosa de PVA, seguido por agitação vigorosa da mistura, inicia imediatamente o processo de gelificação do PVA. O sucesso deste processo depende da utilização do PVA de peso molecular apropriado e que este seja altamente hidrolisado, de forma a assegurar a resistência mecânica do gel formado [63].

1.8 Sondas e Sensores Óticos

Sensores e sondas são utilizados para detetar e estudar espécies químicas. A distinção entre um sensor ótico e uma sonda ótica tornou-se um pouco ambígua nos últimos tempos, sendo estes conceitos usados de forma idêntica [64]. Um sensor ótico pode ser definido como um aparelho que reage a uma entrada externa (ou seja, o analito), gerando um sinal opticamente mensurável e reversível. A definição de uma sonda ótica é menos direta. Muitas vezes a resposta é conduzida por uma interação de ligação entre o analito-alvo e da sonda, quando isso ocorre como uma interação de alta afinidade, a resposta da sonda é irreversível. Tais sondas ou indicadores óticos são mais adequados para medições de um único tiro. No caso de sondas de reversíveis a distinção entre um sensor e uma sonda torna-se incerta. De acordo com a descrição acima, uma sonda molecular só se torna verdadeiramente um sensor ótico, quando imobilizada dentro de uma plataforma de sensores integrados. Em outras situações, o termo sonda é mais adequado.

A resposta de um sensor ótico ou de uma sonda é determinada a partir da alteração das suas propriedades óticas na presença/ausência da substância a analisar. Quando a luz atinge uma solução ou um sólido contendo uma sonda molecular, um certo número de diferentes interações são possíveis. Se absorvido em uma transição eletrónica, o estado excitado resultante estará disponível para reagir com outras espécies ou para relaxar radiativamente ou não radiativamente. Se a sonda é imobilizada numa matriz de suporte sólida, em seguida, a dispersão, refração e de reflexão da luz incidente pode também ser importante. Em alternativa, o sinal de resposta primária pode surgir a

partir destas interações de luz e uma superfície sensível, ao invés de a partir de uma combinação de interações em locais discretos de sonda. O princípio subjacente do sensor ótico é que a presença da substância a analisar afeta a velocidade e/ou eficiência de um ou mais destes processos. Desde que a luz tem um número de propriedades mensuráveis, tais como o comprimento de onda, intensidade, de fase e de polarização, os quais são facilmente monitorizados com técnicas espectroscópicas, é possível correlacionar a alteração de qualquer destes parâmetros óticos com a concentração do analito.

Os biossensores baseados em tensão superficial são uma nova tecnologia de micro-escala e sistema de "*label-free*" e têm imenso potencial para satisfazer a procura de uma qualidade melhor do sensor, daí ter sido investigado arduamente nos últimos anos. Um biossensor é um dispositivo para a deteção de um analito que combina uma componente biológica com um sistema de detetor físico. Um conceito de biossensores, baseados em tensão superficial, engloba duas características principais: o sensível elemento biológico e o transdutor. Além disso, um biossensor, teoricamente, tem sempre um transportador associado, usado para o transporte de substâncias a analisar, e um processador de sinal, usado para exibir os resultados de forma clara.

A camada seletiva proporciona sítios de ligação específicos para o analito de interesse, tais como moléculas de proteínas e células. O transdutor da camada transforma o sinal de tensão de superfície, induzida pela interação entre analitos e a camada seletiva, noutro sinal que pode ser medido e quantificado, mais facilmente, através de propriedades físico-químicas e formas electro-óticas [65].

1.9 Objetivos

Neste trabalho pretende-se estudar a interacção entre polieletrólitos conjugados, como o PBS-PFP e o HTMA-PFP, e polímeros solúveis em água com o objetivo de preparar filmes e géis biocompatíveis para aplicações em sensores fluorescentes de iões metálicos e aniões. Os polímeros solúveis a serem estudados são o poli(álcool vinílico) (PVA) de massas moleculares diferentes, e vai ser investigada a possibilidade de formar géis luminescentes utilizando a reação com o bórax.

Capítulo II
Parte Experimental

2.1 Materiais

2.1.1) Polímeros

As estruturas dos polímeros, PBS-PFP e HTMA-PFP, em estudo, encontram-se representadas na figura 10. O PBS-PFP tem massa molecular M_n~6500 g mol^{-1} e possui aproximadamente 9 unidades de repetição de peso molecular 740,8 g mol^{-1}, e o HTMA-PFP tem massa molecular M_n~14,5×10^3 g mol^{-1} e índice de polidispersividade 1,9, ou seja, possui aproximadamente 21 unidades de repetição de peso molecular 694,71 g mol^{-1}. O coeficiente de absorção molar é 4,37×10^5 M^{-1}cm^{-1} (em termos da unidade de repetição) tendo sido calculado a partir da dissolução do HTMA-PFP em água.

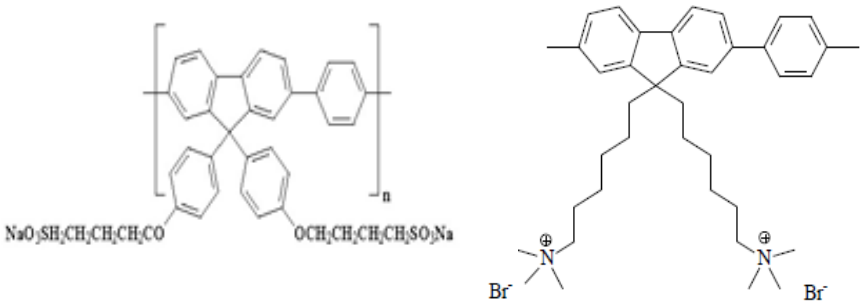


Figura 10: Estruturas químicas do 9,9-bis (4-sulfonilbutoxifenil) fluoreno-co-1,4-fenileno] (PBS-PFP) e do poli{9,9-bi[hexa-6-N,N,N-trimetilamonio)] fluoreno-co-1,4-fenileno} dibrometo (HTMA-PFP).

Foram utilizadas quatro soluções de Poli (álcool vinílico) de diferentes massas moleculares. Estas vão ser designadas por PVA_1, PVA_2, PVA_3 e PVA_4, provenientes da empresa Sigma-Aldrich, cujas massas moleculares se encontram na Tabela 2.

Tabela 2: Massas moleculares das amostras de PVA e respectivo grau de hidrólise.

Polímero	M_w	% Hidrólise
PVA_1	-	-
PVA_2	89.000-98.000	99%
PVA_3	85.000-124.000	99%
PVA_4	46.000-186.000	99%

Foram usados diversos sais nas várias técnicas utilizadas neste projeto. Em potenciometria foi usado nitrato de potássio, KNO_3, de marca Fluka e em fluorescência foi usado iodeto de potássio (KI) da Panreac grau PA-ISSO.

Para o processo de gelificação foi usado o tetraborato de sódio-10-hidratado (bórax) da marca Riedel-de Haën.

2.1.2) Preparação das amostras

Devido à possibilidade de degradação dos CPEs, todas as soluções usadas neste estudo foram preparadas com água Milipore Mili-Q. As soluções de HTMA-PFP foram preparadas por pesagem. Após a adição do solvente foram protegidas da luz por uma folha de papel de alumínio e foram agitadas, num agitador magnético, durante 24 horas, de forma a obter uma maior homogeneidade da solução. Todas as soluções de HTMA-PFP foram medidas nos 15 dias seguintes à sua preparação, período durante o qual não se observou qualquer alteração das suas propriedades fotofísicas.

No caso dos estudos em que se variaram as concentrações de iodeto de potássio e das diferentes amostras de PVA, estas soluções foram preparadas através de diluições de soluções mais concentradas de

ambos os compostos até se atingir as concentrações desejadas de cada uma delas para cada estudo efetuado.

As medidas de absorvância e de fluorescência dos polieletrólitos catiónicos conjugados em solução foram obtidas utilizando uma célula de quartzo com quatro faces e com um percurso ótico de 1 cm. Os comprimentos de onda de excitação utilizados correspondem ao máximo da banda de absorção do HTMA-PFP.

Os géis foram obtidos através da adição de gota a gota de uma solução aquosa de bórax a uma solução aquosa de PVA, seguido de agitação vigorosa da mistura. O processo de gelificação do PVA inicia-se imediatamente após a primeira adição.

O sucesso da gelificação depende, principalmente, do uso do PVA apropriado. Para a criação de um gel estável, é necessário um PVA altamente hidrolisado. Tal polímero possui um grande número de grupos OH distribuídos ao longo da cadeia. Igualmente importante é o peso molecular do PVA, que deve ser elevado, a fim de assegurar a resistência mecânica da rede de ligação cruzada. Pelos motivos apresentados, 99 - 100% de PVA hidrolisado possui um peso molecular de pelo menos 100.000, tendo sido adquirido para fins de gelificação.

2.2 Métodos

Neste trabalho recorreu-se a um leque variado de técnicas experimentais, com a finalidade de se obter um estudo mais completo destes polímeros luminescentes.

As técnicas experimentais que se seguem foram aplicadas aos polímeros luminescentes em solução e incorporados numa matriz polimérica de PVA.

2.2.1) Caracterização Fotofísica

Uma vez que os compostos em estudo são polieletrólitos aniónico e catiónico conjugados ou polímeros conjugados, que são luminescentes, a caracterização fotofísica torna-se um dos estudos mais importantes. Nesta caracterização, usaram-se. como técnicas espectroscópicas. a absorção do ultravioleta e visível (UV-visível) e a fluorescência.

2.2.1.1) Espectroscopia absorção UV-visível

A espectroscopia de absorção UV-Visível utiliza radiação eletromagnética, cujos comprimentos se encontram na faixa de 200 a 800 nm. Quando excitada com este tipo de radiação, a molécula do composto pode sofrer transições electrónicas por absorção de energia quantizada [66].

A espectrofotometria do visível baseia-se na interação das radiações eletromagnéticas com a matéria e constitui um meio poderoso de informação estrutural e análise quantitativa, uma vez que uma grande variedade de espécies (orgânicas e inorgânicas) absorve nesta região.

Quando um feixe de radiação UV-Vis incide na molécula ela absorve energia e, consequentemente, um eletrão é transferido do estado fundamental para uma orbital de maior energia. Assim, esta técnica baseia-se na energia de excitação necessária para a transição entre orbitais moleculares que permite obter informação sobre a estrutura do sistema.

O diagrama seguinte mostra as possíveis transições que podem ocorrer numa molécula orgânica, aquando da excitação.

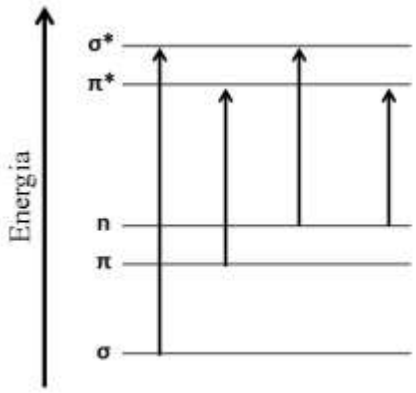


Figura 11: Diagrama das transições electrónicas das moléculas [67].

As transições mais importantes para a espectroscopia UV-Vis são as transições π→π* que ocorrem em compostos que contêm um grupo funcional insaturado, envolvendo absortividades molares extremamente elevadas ($\varepsilon > 1000\ M^{-1}\ cm^{-1}$), cujas bandas se encontram no UV próximo ($\lambda_{máx}$ = 200-700 nm) e as transições n→π* são observadas em compostos com orbitais π e heteroátomos com eletrões não-ligantes. As suas bandas são facilmente detetadas no UV próximo e visível [67,68].

A intensidade de luz absorvida segue a lei de Beer-Lambert para um certo intervalo de concentrações:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon bc} \Leftrightarrow -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \varepsilon bc = A$$

Na equação anterior, I_t representa a intensidade da luz transmitida, I_0 a intensidade de luz incidente na molécula. A razão I_t/I_0 é designada por transmitância, ε representa o coeficiente de absorção molar do soluto, c a concentração da espécie absorvente, b o comprimento do percurso óptico (em cm) e A a absorvância.

As medidas de absorvância em alguns sistemas químicos reais não conduzem a uma completa linearidade sobre todas as faixas de concentração, pois podem ocorrer desvios à lei de Beer-Lambert: desvios reais, devido a interações que envolvem os centros absorventes e à variação do índice de refração com a concentração. A lei de Beer-Lambert é válida apenas para soluções diluídas (normalmente concentração inferior a 10^{-3}M), dado que o coeficiente de absorção molar do soluto é função do índice de refração da solução, e que este varia para concentrações elevadas. Existem ainda desvios químicos (dissociação, associação ou reação da espécie absorvente com o solvente) e instrumentais (instabilidade da fonte, radiações estranhas que atingem o detetor e que levam à existência de sobreposição de bandas de absorção de uma ou mais substâncias).

Os espectros foram registados através do uso de um espectrofotómetro UV/Visível modelo UV-2100, comercializado por Shimadzu.

Os espectros de absorção das diferentes amostras foram obtidos para uma gama de comprimentos de onda entre 200 e 600 nm com espaçamento de 1 nm.

2.2.1.2) Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão e excitação de fluorescência foram obtidos através do espectrofluorímetro Jobin Yvon-SPEX-Fluorolog 3-2.2. Todos os espectros foram obtidos com a radiação a incidir em *"front face"* na amostra para evitar problemas de dispersão de luz. Nos espectros de emissão foram usadas fendas de 0.5 mm e as amostras foram excitadas a um comprimento de onda igual a 381 nm.

Depois das moléculas terem absorvido energia radiante e de terem sido excitadas para um estado eletrónico superior (S_n), tem de perder o excesso de energia para regressarem ao estado eletrónico fundamental (S_0) [15].

A energia de excitação molecular pode ser dissipada de vários modos, nomeadamente por processos radiativos ou não-radiativos, os quais são usualmente ilustrados pelo digrama de Jablonski representado na figura 12.

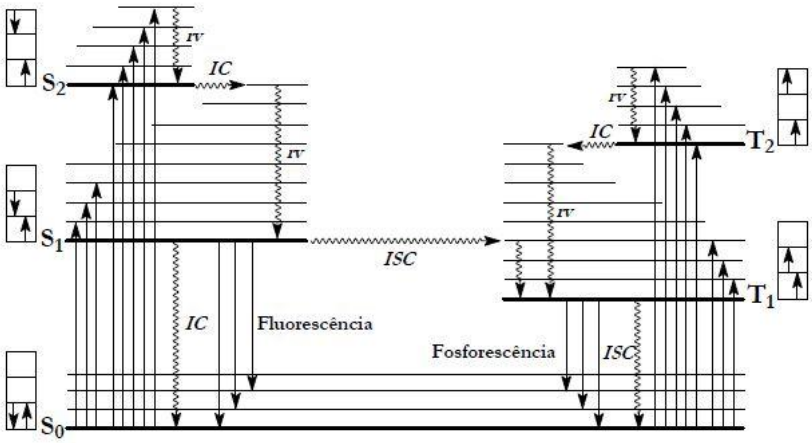


Figura 12: Diagrama de Jablonski representando os diversos níveis decorrentes de uma excitação eletrónica e os processos de desativação deles resultantes [15].

Os processos radiativos são geralmente classificados como fenómenos de luminescência, em que uma molécula eletronicamente excitada pode perder energia de excitação pela emissão de radiação eletromagnética. Dentro da luminescência podemos distinguir dois processos principais: a fluorescência e a fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. A fluorescência distingue-se da fosforescência pelo simples facto da fluorescência se tratar de um processo de emissão radiativa entre dois estados eletrónicos com a mesma multiplicidade de spin (normalmente singleto-singleto), isto é, entre o estado singleto de menor energia (S_1) e o estado fundamental (S_0). Assim, o seu retorno ao estado fundamental tende a ocorrer rapidamente, sendo que a velocidade é tipicamente da ordem dos 10^8.

Como parâmetros característicos da fluorescência temos: o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F), o qual é dado pela razão entre o número de fotões emitidos por fluorescência e o número de fotões absorvidos, que pode variar entre 0 e 1; e o tempo de meia vida que varia entre 10^{-12} s e 10^{-7} s.

A fosforescência envolve também uma transição entre dois estados eletrónicos, no entanto, neste caso, os estados eletrónicos envolvidos possuem multiplicidade de spins diferentes, normalmente entre um estado tripleto (de menor energia que S_1) T_1 e o estado fundamental S_0. Isto resulta em transições com velocidades lentas, na ordem dos 10^3 s^{-1}, pois trata-se de transições proibidas por spin. Os tempos de vida de fosforecência são bastante mais longos do que os de fosforescência (10^{-3} a 10^2 s).

Os processos não-radiativos envolvem a transição de um estado eletrónico para outro, sem emissão de radiação eletromagnética. Assim, de acordo com a multiplicidade de spin, pode ocorrer conversão interna

(CI), quando há transição entre dois estados com a mesma multiplicidade de spin, sem emissão do fotão ($S_n \rightarrow S_0$). A conversão intersistemas (CIS) também é um processo não radiativo, pois ocorre transferência de eletrões entre estados de diferentes multiplicidades de spin ($T_n \rightarrow S_0$). Também pode ocorrer relaxação vibracional em que a molécula excitada perde rapidamente o seu excesso de energia vibracional, devido às colisões com outras moléculas, o que se manifesta por libertação de calor [15, 69].

2.2.1.3) Dispersão de Luz

Os estudos de dispersão de luz foram feitos num intervalo de comprimento de onda de 480 a 520nm, tendo-se colhido a dispersão a 500nm, onde não há influência da fluorescência.

Os eletrões de uma molécula encontram-se numa configuração de equilíbrio, ou seja, num estado não perturbado. Numa experiência de dispersão de luz, um feixe monocromático de luz é focado na amostra, e a luz dispersa por esta é medida por um detetor. A interação das moléculas com o campo elétrico oscilante do feixe de luz faz com que os eletrões oscilem em torno da posição de equilíbrio, induzindo um momento dipolar, cuja magnitude depende da polarizabilidade da molécula (isto é a facilidade com que os eletrões são desviados da sua posição de equilíbrio). Desta forma, as moléculas atuam como uma segunda fonte de luz, a qual é irradiada em todas as direções.

Podemos distinguir entre duas técnicas de dispersão de luz: dispersão estática de luz (*static light scattering*, SLS) e dispersão dinâmica de luz ou dispersão quasi-elástica de luz (*dynamic light scattering*, DLS). Na técnica dispersão estática de luz, a dispersão

ocorre sem perdas de energia durante a interação das moléculas com radiação incidente, isto é, a frequência de radiação dispersa é idêntica à radiação incidente. A dispersão de luz elástica ainda se pode classificar como: dispersão de Rayleigh e dispersão de Debye. No primeiro caso, as partículas possuem dimensões pequenas, relativamente ao comprimento de onda da radiação ($d < \lambda/20$) e as partículas atuam como centros pontuais de dispersão. No segundo caso, as partículas são relativamente grandes ($d > \lambda/20$), não existe diferença significativa entre o seu índice de refração e do meio. Na nossa pesquisa foram feitos estudos sobre a dispersão estática de luz.

Em solução, as moléculas de polímero encontram-se distribuídas aleatoriamente na solução, ou seja, verificam-se flutuações no número de moléculas em cada elemento de volume. Desta forma, verificam-se ligeiros desvios na frequência emitida pelas moléculas relativamente à frequência da radiação incidente, devido ao movimento Browniano das moléculas.

2.2.1.4) Supressão de Fluorescência

Supressão de fluorescência refere-se a qualquer processo de diminuição da intensidade de fluorescência da amostra. Existem dois tipos de supressão básicos: supressão estática e dinâmica. Ambos os tipos requerem uma interação entre o fluoróforo e o supressor. No caso de supressão dinâmica, o supressor apenas difunde para o fluoróforo durante o tempo de vida do estado excitado. Após o contacto, o fluoróforo regressa ao estado fundamental sem emissão de fotão.

$$[F]^* + [Q] \xrightarrow{k_D} [F] + [Q]$$

No caso de supressão estática, forma-se um complexo entre o fluoróforo e o supressor, e esse complexo é não-fluorescente. A formação desse complexo não depende da população do estado excitado.

$$[F]+[Q] \underset{}{\overset{K_S}{\rightleftharpoons}} [FQ]$$

Quando a supressão dinâmica é o processo não-radiativo dominante, a equação prevê que o tempo de vida de fluorescência diminua com a concentração do supressor. A intensidade de fluorescência, na presença do supressor *F*, também diminui em relação à intensidade de fluorescência na ausência do supressor, F_0. Este efeito é descrito pela equação de Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \qquad \textbf{Equação 1}$$

onde $K_{SV} = k_q \tau_0$ é a constante de Stern-Volmer (unidades M^{-1}).

No caso da supressão estática, esta pode ocorrer pela formação de um complexo não fluorescente entre o fluoróforo e o supressor. Este complexo ao absorver luz, imediatamente retorna ao seu estado fundamental sem emissão de fotão.

Pode-se obter a dependência da intensidade de fluorescência a partir da constante de associação na formação do complexo (K_S). Sendo definida pela seguinte equação:

$$K_S = \frac{[FQ]}{[F] \times [Q]} \qquad \textbf{Equação 2}$$

sendo

[FQ]- concentração do complexo não fluorescente

[F] – concentração do fluoróforo

[Q] – concentração do supressor

Se as espécies complexadas não são fluorescentes, então a fração fluorescente remanescente, F/F_T, é obtida pela fração de fluoróforos totais que ainda não complexaram, $f = F/F_T$:

$$[F]_T = [F] + [FQ] \qquad \textbf{Equação 3}$$

Combinando as equações 2 e 3, obtemos a seguinte relação:

$$K_S = \frac{[F]_T - [F]}{[F] \times [Q]} = \frac{[F]_T}{[F] \times [Q]} - \frac{1}{[Q]} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Substituindo a intensidade de fluorescência pela concentração do fluoróforo e rearranjando a equação 4, obtemos:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S [Q] \qquad \textbf{Equação 5}$$

em que F_0 é a concentração do fluoróforo na ausência do supressor.

A dependência F_0/F com [Q] é linear no caso da supressão dinâmica, exceto que a constante de supressão K_D é agora a constante de associação K_S.

Num sistema onde ocorrem ambos os processos de supressão - estático e dinâmico -, a intensidade relativa de fluorescência é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{F_0}{F} = \left(1 + K_S[Q]\right)\left(1 + k_D[Q]\right) \qquad \textbf{Equação 6}$$

Após a absorção de luz e na presença do supressor, o fluoróforo, no estado excitado, pode formar um complexo luminescente com o supressor ou com outra molécula fluorescente. Tais complexos recebem o nome de excíplexo e de excímero, respetivamente.

No caso de interação entre CPEs e supressores, o mecanismo geralmente envolve uma mistura de *quenching* estática e dinâmica.

2.2.2) Condutibilidade Elétrica

A resistência elétrica das soluções foi medida num medidor Wayne-Kerr model automatic LCR a 1 KHz, usando uma célula de condutância dip-type, com uma constante de 0,1002 cm^{-1}. O sistema é mantido num termóstato a 25.0 ± 0.1 ºC durante 24 horas, de forma ao sistema equilibrar termostaticamente.

A condutibilidade elétrica é a capacidade de uma solução, metal ou gás, conduzir eletricidade. Esta depende da concentração e natureza das várias espécies iónicas presentes em solução. Quando se aplica uma diferença de potencial entre dois elétrodos imersos numa solução, os iões dissolvidos migrarão para os elétrodos; esta migração constitui o fluxo de corrente elétrica através da solução. Contudo, a corrente depende não só do número de iões presentes, mas também da velocidade com que estes se movem.

A condutibilidade de uma solução é dada por uma equação da forma:

$$\frac{1}{R} = K\,(C_A\lambda_A + C_B\,\lambda_B + \ldots C_Z\,\lambda_Z) \qquad \textbf{Equação 7}$$

onde K é uma constante de proporcionalidade, C_i é a concentração em equivalentes por litro do ião *i* e λ_i é uma constante numérica, característica de cada ião.

Para medir a condutividade elétrica duma solução introduzem-se dois elétrodos de metal inerte, de igual tamanho e forma, colocados em frente um do outro. Nestas condições, entre os dois elétrodos ficará uma coluna de líquido e a resistência elétrica será em função, somente, das dimensões da coluna, da natureza da solução e da temperatura.

A resistência (R) de uma coluna de solução de secção transversal uniforme de área A (cm^2) entre dois elétrodos distanciados de d (cm) é dada por:

$$R = l \times d/A \qquad \textbf{Equação 8}$$

A constante de proporcionalidade *l* é chamada a resistência específica, ou resistividade e é, evidentemente, igual à resistência medida numa célula, em que d e A são iguais. *l* é uma função da temperatura em que se faz a medição. Para soluções de eletrólitos, a resistência específica diminui com o aumento da temperatura, ao contrário do que acontece com um condutor metálico.

À grandeza (d/A) chama-se *constante da célula* e, com o tipo de células usadas em química analítica, é impossível calcular a constante da célula, a partir de medições diretas das áreas dos elétrodos e da distância entre eles, principalmente porque o campo elétrico não é homogéneo e não é limitado ao volume da solução entre os elétrodos.

Consequentemente, em condutimetria direta, a constante da célula, tem que ser determinada por medição da resistência de uma solução para a qual se conheça *l*.

Como a condutividade (L) de uma solução é o recíproco da sua resistência, pode-se escrever:

$$\boldsymbol{L = \frac{1}{R} = \frac{1}{l} \times \frac{A}{d} = K \times \frac{A}{d}} \qquad \textbf{Equação 9}$$

em que K é a condutividade específica.

A condutividade exprime-se em ohm (Ω) e a condutividade específica em ohm por centímetros (Ω cm^{-1}).

A condutividade equivalente Λ é a condutividade específica de uma solução hipotética que contém 1 equivalente grama de soluto por cm^3. Exprimindo a concentração C em equivalentes gramas por litro será:

$$\Lambda = 1000 \times \frac{K}{C} = 1000 \ \frac{d}{A} \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{C} \qquad \textbf{Equação 10}$$

2.2.3) Titulação Potenciométrica

Neste trabalho foram usados elétrodos combinados de vidro para medir as mudanças de pH e um elétrodo seletivo de brometo. O elétrodo de vidro combinado é um dispositivo que possui um elétrodo indicador, no qual é medido o potencial e um elétrodo de referência de

Ag/AgCl, cujo potencial tem de ser aproximadamente constante ao longo da titulação para servir como referência.

Este elétrodo tem uma superfície com uma membrana de vidro muito sensível à concentração hidrogeniónica. A membrana deste elétrodo, que tem geralmente a forma de uma esfera, é feita a partir de um vidro especial cuja composição é rigorosamente controlada. Esse vidro apresenta uma propriedade singular, que o distingue dos vidros comuns: ao entrar em contacto com uma solução aquosa provoca uma modificação superficial na sua estrutura uma vez que, quando a água da solução entra em contacto com a camada externa do vidro que é inicialmente dura e compacta, a transforma numa película hidratada do tipo gel. Essa camada, extremamente fina, permite a penetração dos iões H+ e, consequentemente, o aparecimento de uma tensão elétrica que é função linear do pH.

A potenciometria faz parte dos métodos eletroquímicos e tem como base a diferença de potencial entre duas células. Dentro das técnicas potenciométricas podemos ter a potenciometria direta, onde se utiliza uma única medida de potencial para determinar a concentração de uma espécie iónica em solução, e a titulação potenciométrica. Neste caso trata-se de um processo de titulação, no qual é medida a força eletromotriz da célula após a adição de um certo volume de titulante. As medidas adquiridas no decorrer da titulação são relativas, uma vez que só informam sobre as mudanças ocorridas no potencial da célula. Esta técnica possui algumas vantagens tais como: elevada sensibilidade, uma vez que pode ser aplicada a soluções muito diluídas; pode ser usada em soluções coloradas ou turvas, porque não necessita da adição de indicadores visuais; facilita a determinação de vários componentes sucessivamente e, nos dias de hoje, é um processo, na

maioria dos casos, automatizado, o que torna as medições mais precisas, quando comparado com as titulações potenciométricas manuais.

As técnicas potenciométricas permitem uma medida direta da atividade do ião em estudo. Esta informação tem de ser posteriormente combinada com balanços de massa entre o ligando e o protão e a eletroneutralidade do meio, com objetivo de determinar a concentração de todas as espécies em solução e assim podem-se calcular as constantes de equilíbrio.

As medidas potenciométricas são baseadas na equação de Nernst, que foi desenvolvida através de relações termodinâmicas e apenas válidas em condições de equilíbrio. A equação de Nernst relaciona o potencial com a concentração das espécies eletroativas, como representada na Equação 11.

$$\boldsymbol{O + ne^{-} \rightleftharpoons R}$$

$$\boldsymbol{E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_R}} \qquad \textbf{Equação 11}$$

onde O corresponde à espécie oxidada e R à espécie reduzida, *n* ao número de electrões transferido no processo de oxidação - redução, E^0 é o potencial padrão para a reacção de oxidação redução, R é a constante dos gases reais (8.314 $JK^{-1}mol^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e F é a constante de Faraday (96.487 C mol^{-1}).

2.2.4) Viscosimetria

A viscosidade depende da temperatura, de forma inversamente proporcional; assim, o controlo de temperatura é crítico nas medidas de viscosidade, para que se possa fixar essa variável num ponto bem definido, enquanto tomamos os valores (desconhecidos), por exemplo, do tempo, que nos permitem calcular a viscosidade para aquela temperatura.

Com esses pares de valores de viscosidade/temperatura bem definidos, podemos calcular relações através de modelos (equações), juntamente com outras grandezas com valor conhecido ou determinado para a mesma temperatura.

Ou, através da determinação da viscosidade (não da "medição" porque não é direta no equipamento de tempos de escoamento) para várias temperaturas, podemos interpolar valores para temperaturas às quais não trabalhamos experimentalmente.

A viscosidade, η, é a propriedade física dos fluídos que caracteriza a resistência por eles oposta ao movimento devido a uma força externa. A nível molecular a viscosidade é, na realidade, a expressão do transporte de momento cinético na direção perpendicular ao movimento global do fluido.

A adição de macromoléculas a um solvente aumenta a viscosidade, mesmo em soluções muito diluídas. O efeito observado depende da concentração, da massa molecular e da conformação da cadeia. A viscosimetria é um método indicado para fornecer informações sobre o tamanho e a forma das macromoléculas em solução. Para obter parâmetros de uma macromolécula isolada é necessário analisar o seu efeito na viscosidade de uma solução

infinitamente diluída. O principal desses parâmetros é designado por viscosidade intrínseca.

A viscosidade específica determina a contribuição do polímero sobre a viscosidade da solução, ou seja, pode ser considerada como o aumento na viscosidade da solução, devido à presença do polímero, em relação à viscosidade do solvente. A viscosidade reduzida é uma grandeza que expressa a viscosidade específica por unidade de concentração. Quando este parâmetro é extrapolado a uma diluição infinita, obtém-se um valor de viscosidade (viscosidade intrínseca) em condições onde as moléculas podem ser consideradas como isoladas. Assim, a partir da medida da viscosidade específica, é possível obter a viscosidade intrínseca por meio de extrapolação gráfica. Este parâmetro, a partir das equações de Mark-Houwink-Sakurada e Flory-Huggins [7,70], fornece informação sobre o tamanho e a forma dos polímeros em solução.

$$[\boldsymbol{\eta}] = \boldsymbol{K M^{a}} \qquad \textbf{Equação 11}$$

onde

a = 0,64

K= $4{,}53\times10^{-4}$ dl/g

$$\frac{\boldsymbol{\eta_{sp}}}{\boldsymbol{c}} = [\boldsymbol{\eta}] + \boldsymbol{k_1}[\boldsymbol{\eta}]^{\boldsymbol{2}}\boldsymbol{c} \qquad \textbf{Equação 12}$$

Capítulo III
Apresentação e discussão de resultados

Como foi referido no Capítulo I, os derivados iónicos da família dos poli(fluorenos) possuem uma limitação, isto é, têm tendência para formar agregados em soluções aquosas, com efeitos negativos nas suas propriedades fotofísicas tais como, a diminuição do rendimento de fluorescência e desvio no comprimento de onda de emissão. Para contornar esses efeitos, foram efetuados vários estudos de modo a minimizar a formação de agregados.

3.1 Polielectrólito aniónico conjugado – PBS-PFP

3.1.1) Características Fotofísicas em Soluções Aquosas

A primeira parte do trabalho experimental consistiu em testar a solubilidade do polieletrólito aniónico conjugado em estudo (PBS-PFP) em vários solventes, tendo como principais objetivos encontrar um solvente apropriado, no qual o polímero não agregue.

Neste estudo, sobre a quebra de agregados do PBS-PFP, usando o co solvente metanol/água obteve-se que a partir de uma mistura de 1:1 (v/v) de metanol e água ocorre um desvio pronunciado para a zona do azul do espectro eletromagnético.

O PBS-PFP forma agregados em solução aquosa, por isso preparou-se uma solução com um tensioativo não-iónico, $C_{12}E_5$, uma vez que é sabido que a presença deste surfactante quebra os agregados do PBS-PFP [71]. Foi também preparada uma solução de 6,5% de PVA_1 com PBS-PFP. Como se pode observar na figura 13, os espectros de fluorescência de ambas as soluções são semelhantes, ocorrendo o

máximo de emissão no mesmo comprimento de onda. Isso mostra que o PBS-PFP não se encontra sob a forma de agregados na solução de PVA. A partir da solução de 6,5% de PVA com PBS-PFP preparou-se um filme, cujo espectro de fluorescência está representado a azul na figura 13. Observa-se um ligeiro deslocamento do máximo de emissão do PBS-PFP para comprimentos de onda maiores, observando-se também diferenças na estrutura vibracional do espectro. Isso poderá ser devido ao facto de o PBS-PFP estar inserido numa matriz sólida.

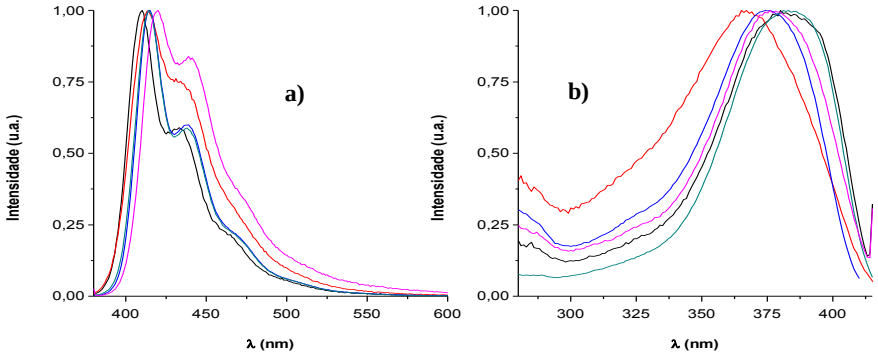


Figura 13: a) Espectros de fluorescência normalizados do PBS-PFP num gel de PVA (solução 4% PVA adicionando Bórax) (preto), numa solução de 4% MeOH/H_2O (vermelho), numa solução com o tensioativo não-iónico $C_{12}E_5$ (azul), numa solução 6,5% PVA (verde) e num filme dessa mesma solução (rosa). **b)** Espectros de excitação de fluorescência normalizados do PBS-PFP num gel de PVA (solução 4% PVA adicionando Bórax) (preto), numa solução de 4% MeOH/H_2O (vermelho), numa solução com o tensioativo não-iónico $C_{12}E_5$ (azul), numa solução 6,5% PVA (verde) e num filme dessa mesma solução (rosa).

3.1.2) Interação do PBS-PFP com iões cálcio

Este estudo foi realizado com uma solução de PBS-PFP (concentração constante) em 4% PVA e fazendo variar a concentração de $CaCl_2$, com vista a estudar a interação entre o polieletrólito e os iões Ca^{2+}.

Na figura 14 encontram-se representados os espectros de emissão de fluorescência do PBS-PFP na presença de várias concentrações de $CaCl_2$. Podemos observar que, na presença de PVA, não se verifica praticamente nenhuma alteração dos espectros. Estudos anteriores, em que o PBS-PFP está dissolvido numa mistura de co solventes, mostram que o ião cálcio provoca a supressão de fluorescência do PBS-PFP induzindo a agregação do polieletrólito [72]. O facto de não se observar supressão na presença de PVA poderá estar associado à formação de uma camada protetora de moléculas de PVA em redor do PBS-PFP, de forma semelhante ao que acontece com o surfactante não-iónico $C_{12}E_5$ (Figura 15) [72].

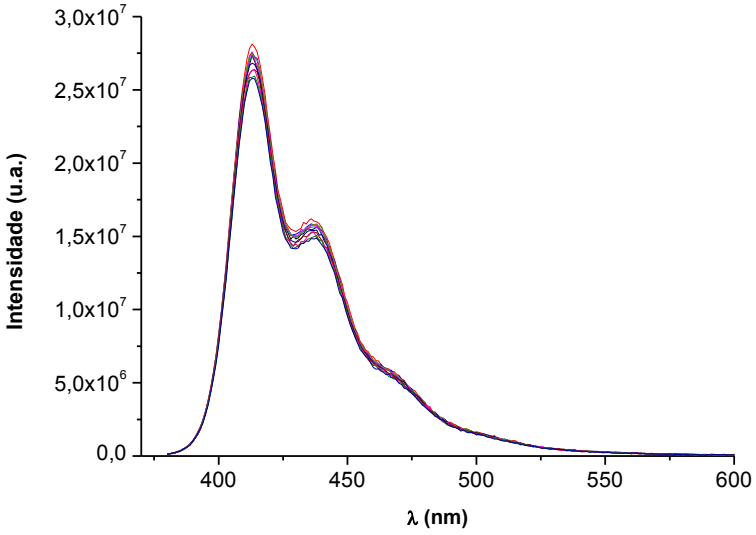


Figura 14: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA com PBS-PFP na ausência e na presença de Ca^{2+} (4.2×10^{-6} – 2.2×10^{-4} M).

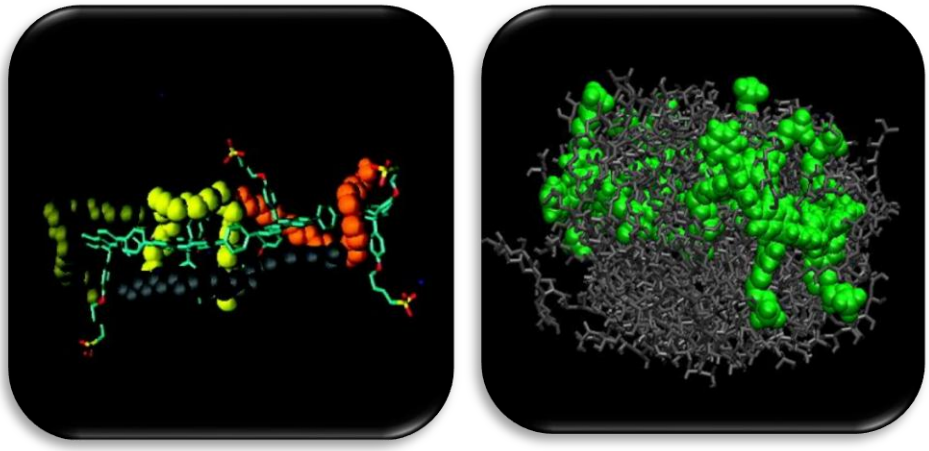


Figura 15: Simulações moleculares dinâmicas da interação entre um tetrâmero PBS-PFP e quatro $C_{12}E_5$ tensioativos (esquerda); Simulações moleculares dinâmicas da interação entre o PBS-PFP e trinta unidades de repetição de PVA (direita) [72].

O gráfico de Stern-Volmer está representado na Figura 16. Através do declive da reta obteve-se a constante de Stern-Volmer, cujo valor é de $\leq 290\ M^{-1}$.

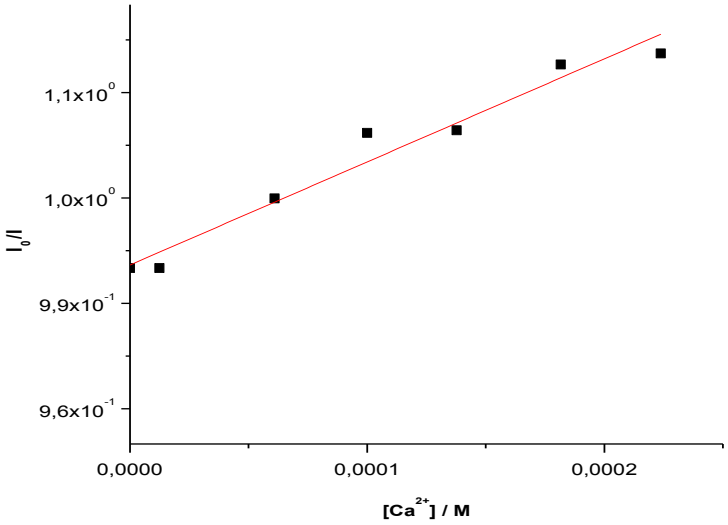


Figura 16: Representação gráfica de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do PBS-PFP devido a sucessivas adições de Ca^{2+}.

3.1.3) Estudos sobre a Supressão de Fluorescência e de Transferência de Energia com sucessivas adições de Ruténio

Nesta parte experimental usou-se o complexo de tri(2,2-bipiridilo)ruténio(II) ($Ru(bpy)_3^{2+}$) como aceitador de energia eletrónica de PBS-PFP, uma vez que existe uma boa sobreposição espectral com a transição eletrónica singleto – singleto de menor energia do espectro de absorção do $Ru(bpy)_3^{2+}$ com o espectro de emissão do PBS-PFP. Esta sobreposição espectral é determinante para que haja transferência de energia do PBS-PFP para o $Ru(bpy)_3^{2+}$ segundo o mecanismo de Förster [73].

O complexo metálico $Ru(bpy)_3^{2+}$ é um sistema bastante estudado, com aplicações em sistemas fotoquímicos, fotovoltaicos e sensores óticos. Normalmente a associação de polieletrólitos conjugados com complexos metálicos conduz a problemas de segregação de fase. Contudo como o $Ru(bpy)_3^{2+}$ é catiónico, este vai interagir por forças eletrostáticas com o PBS-PFP, atenuando muito desses problemas, uma vez que formam sistemas de multicamada.

O complexo metálico apresenta uma banda de absorção estruturada entre 400-500 nm. A presença do complexo metálico $Ru(bpy)_3^{2+}$ originou uma diminuição da intensidade de emissão de característica do PBS-PFP e o aparecimento de uma nova banda de emissão, com um máximo cerca dos 640 nm,, correspondente ao processo radiativo de fosforescência do $Ru(bpy)_3^{2+}$. Isto é devido à transferência de energia que ocorre do estado singleto do PBS-PFP para o estado singleto do complexo de ruténio. De seguida ocorre conversão inter-sistemas para o estado tripleto do complexo de ruténio numa escala temporal muito rápida (100-300 fs) [74]. A transição radiativa a

partir desse estado tripleto dá origem à nova banda de emissão observada de acordo com o seguinte esquema:

$$\text{PBS-PFP} + h\nu \rightarrow {}^{1}\text{PBS-PFP}^{*}$$

$${}^{1}\text{PBS-PFP}^{*} \rightarrow \text{PBS-PFP} + h\nu_{\text{PBS-PFP}}$$

$${}^{1}\text{PBS-PFP}^{*} + \text{Ru(bpy)}_3^{2+} \rightarrow \text{PBS-PFP} + {}^{1}{}^{*}\text{Ru(bpy)}_3^{2+}$$

$${}^{1}{}^{*}\text{Ru(bpy)}_3^{2+} \rightarrow {}^{3}{}^{*}\text{Ru(bpy)}_3^{2+} \rightarrow \text{Ru(bpy)}_3^{2+} + h\nu_{\text{Ru}}$$

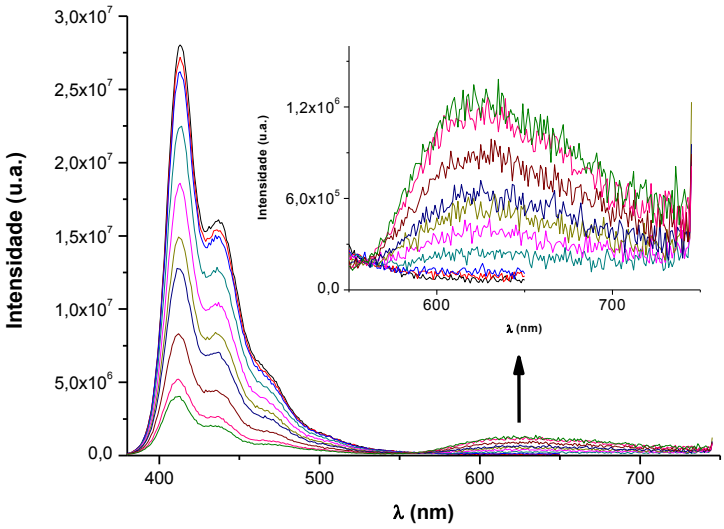


Figura 17: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA com PBS-PFP na ausência e na presença de $Ru(bpy)_3^{2+}$ ($4.5\times10^{-7} – 4.1\times10^{-5}$ M).

A partir do declive da reta da Figura 18 obtivemos a constante de Stern-Volmer de $1{,}44 \times 10^5$ M^{-1}. Este valor é cerca de uma ordem de grandeza mais baixo do que o obtido para um sistema semelhante, mas em que o PBS-PFP se encontra dissolvido numa solução do

surfactante $C_{12}E_5$ [73]. Isto sugere que a complexação entre o $Ru(bpy)_3^{2+}$ e o PBS-PFP, e em consequência a transferência de energia, será mais eficiente no sistema com $C_{12}E_5$ em relação ao sistema com PVA. Se em vez de um polieletrólito conjugado aniónico usarmos um polieletrólito com uma estrutura semelhante, mas catiónico, quase não ocorre supressão de fluorescência do polímero (o valor de K_{SV} é da ordem de 10^4 M^{-1}) e a transferência de energia para o complexo de ruténio é praticamente inexistente [73]. O facto de se observar uma maior supressão do que com o polímero catiónico deve-se à complexação do Ru(II) com a carga oposta do PBS-PFP, uma vez que este possui uma carga -2 por unidade de repetição que corresponde à neutralização de carga do complexo, o que evidencia que as interações eletrostáticas são predominantes em relação às interações hidrofóbicas na associação do polímero conjugado com complexos metálicos de carga oposta. Deve notar que o gráfico de Stern-Volmer não é linear, que esta de acordo com uma interação estática (complexação eletrostática) antes da transferência de energia.

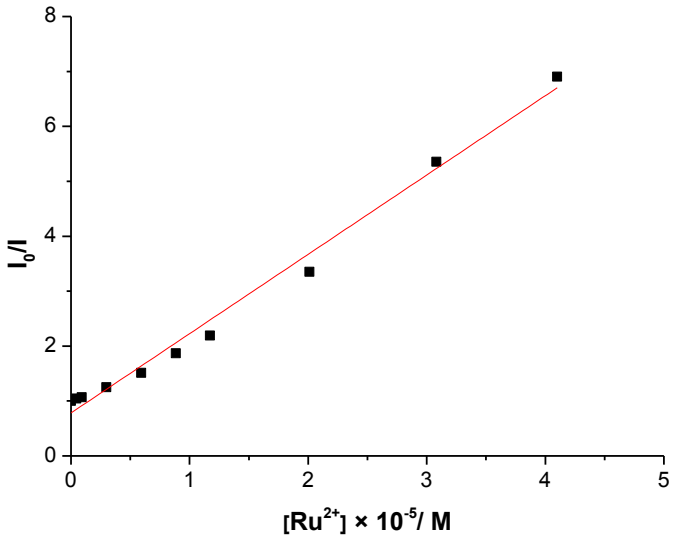


Figura 18: Representação gráfica de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência do PBS-PFP devido a sucessivas adições de $Ru(bpy)_3^{2+}$.

A figura 19 apresenta os espectros de excitação de fluorescência de uma solução 4% PVA com PBS-PFP e 3.0×10^{-6} M $Ru(bpy)_3^{2+}$ com λ_{em} = 413 nm, que corresponde à banda de emissão do PBS-PFP, e λ_{em} = 600 nm, que corresponde à banda de emissão do complexo de ruténio. O facto de observarmos duas bandas no espectro de excitação com λ_{em} = 600 nm, uma correspondente ao PBS-PFP (~ 375 nm) e outra correspondente ao complexo de ruténio (~ 450 nm), confirma que ocorre transferência de energia do PBS-PFP para o complexo de ruténio.

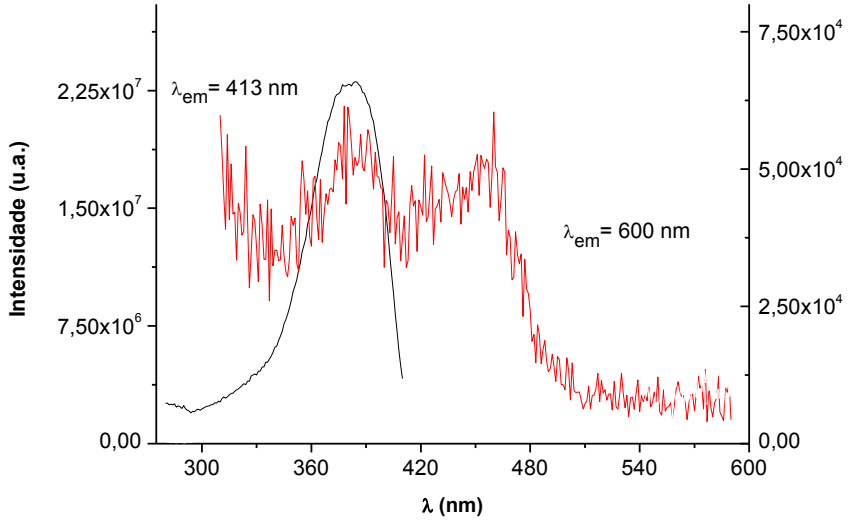


Figura 19: Espectros de excitação de fluorescência de uma solução 4% PVA com PBS-PFP e 3.0×10^{-6} M $Ru(bpy)_3^{2+}$ com λ_{em} = 413 nm (preto) e λ_{em} = 600 nm (verde).

3.1.4) Interação do PBS-PFP em diferentes pesos moleculares de PVA

Para estudar o efeito do peso molecular do PVA na interação com o PBS-PFP, dissolveu-se o polieletrólito em soluções 4% de PVA com 4 pesos moleculares diferentes (ver capítulo II). Os respetivos espectros de fluorescência apresentam uma estrutura vibracional semelhante, mas os máximos de emissão ocorrem para comprimentos de onda ligeiramente diferentes. Um desvio para o azul no espectro de fluorescência corresponde a uma solução onde o PBS-PFP não se encontra sob a forma de agregados. No presente caso, não é possível estabelecer uma relação simples entre o aumento do peso molecular do PVA e o grau de agregação do PBS-PFP.

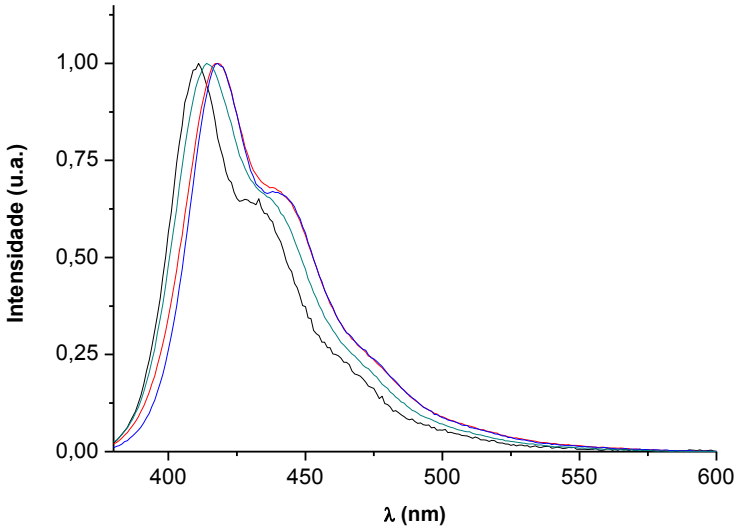


Figura 20: Espectros de emissão normalizados do PBS-PFP em soluções 4% PVA_1 (preto), PVA_2 (vermelho), PVA_3 (azul) e PVA_4 (verde).

Procedeu-se à gelificação das 4 amostras de PVA, adicionando bórax. Obtiveram-se géis transparentes e à medida que aumentava o peso molecular do PVA, aumentava a reticulação induzida pelo bórax, dando origem a géis mais consistentes (figura 21). Os espectros de fluorescência dos géis estão apresentados na figura 22. Verifica-se que o bórax não afeta as propriedades fotofísicas do PBS-PFP.

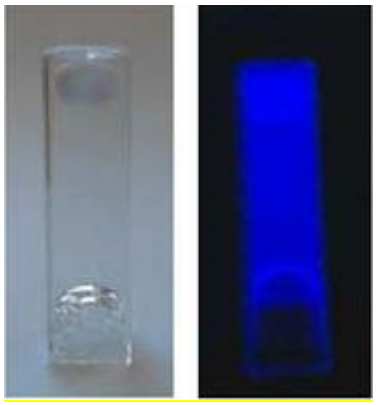


Figura 21: Fotografias de géis de PVA com PBS-PFP incorporada sob a luz ambiente e UV, respetivamente.

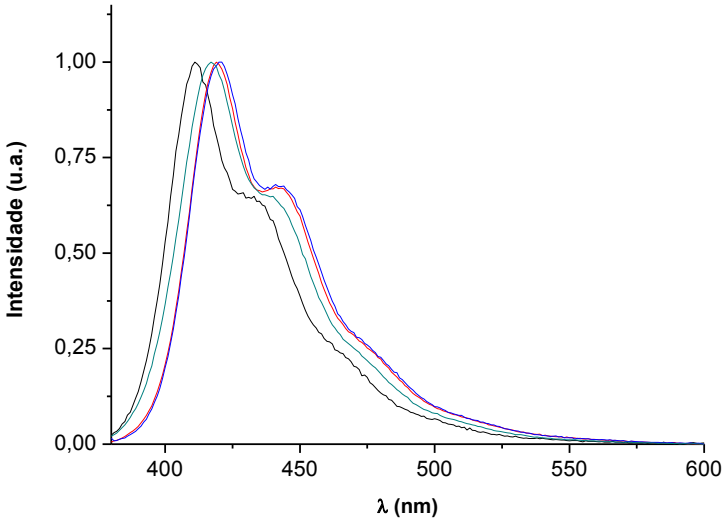
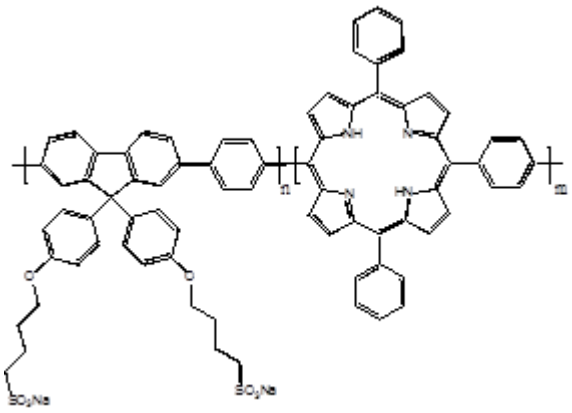


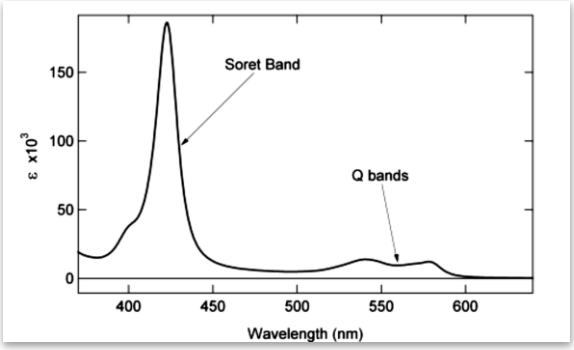
Figura 22: Espectros de emissão normalizados do PBS-PFP em géis obtidos a partir de soluções 4% PVA_1 (preto), PVA_2 (vermelho), PVA_3 (azul) e PVA_4 (verde).

3.1.5) Interação do PBS-PFP-DPP com o PVA na ausência e na presença de Bórax

O copolímero PBS-PFP-DPP é composto por unidades fluoreno (PBS-PFP) e unidades porfirina (DPP – 5,15-difenilporfirina) que permite a transferência de energia eletrónica dentro da cadeia [75].



A estrutura básica das porfirinas consiste em quatro heterociclos pirrólicos interligados por quatro grupos metil nas posições 2 e 5. A estrutura eletrónica é baseada nos 20 átomos de carbono à volta de um anel central com quatro átomos de azoto. Este arranjo atómico confere à configuração de ligações simples e duplas uma estabilidade elevada. Uma das mais importantes propriedades características das porfirinas é o seu espectro de absorção UV-visível que consiste em duas regiões distintas. Há uma absorção intensa entre 390 e 425 nm, chamada banda de Soret, que corresponde à transição forte do estado fundamental para o segundo estado excitado e duas a quatro bandas de absorção mais fraca entre 480 e 700 nm chamada bandas Q, que correspondem à transição fraca do estado fundamental para o primeiro estado excitado.



O copolímero PBS-PFP-DPP apresenta duas emissões diferentes, uma localizada na região azul do espectro, correspondendo à unidade de poli(fluoreno) (PF), e outra no vermelho devido à fluorescência das unidades DPP (Figura 23). Verifica-se que ocorre transferência de energia das unidades PF para as unidades porfirina presentes na cadeia polimérica dentro da cadeia poliérica. Isso pode ser comprovado através do espectro de excitação de fluorescência com λ_{em} = 656 nm (Figura 24), pelo facto de se observar uma banda correspondente às unidades fluoreno (~ 375 nm) e outras bandas correspondentes às unidades porfirina (Soret e bandas Q).

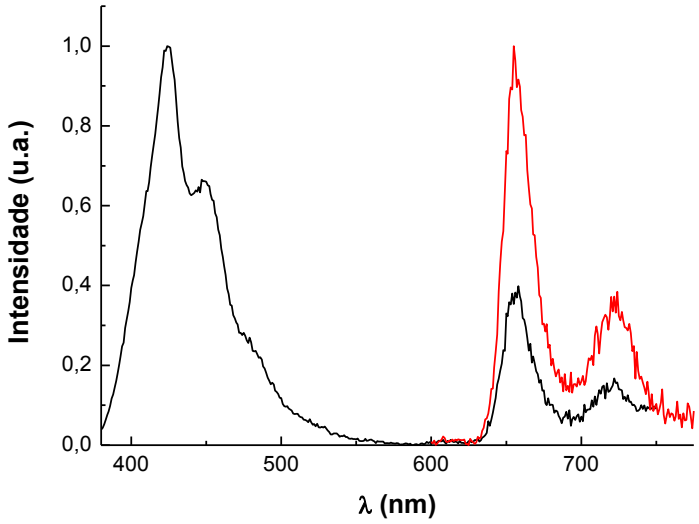


Figura 23: Espectros de emissão normalizados de uma solução 4% PVA_3 com PBS-PFP-DPP com λ_{ex} = 374 nm (preto) e com λ_{ex} = 430 nm (vermelho).

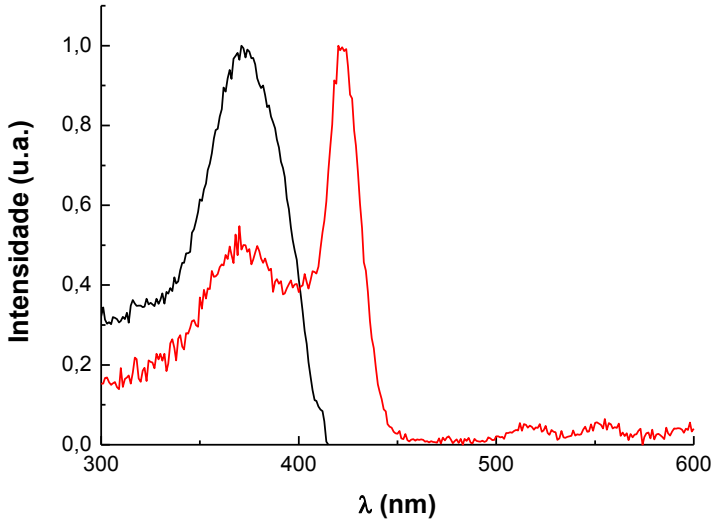


Figura 24: Espectros de excitação normalizados de uma solução 4% PVA_3 com PBS-PFP-DPP, com λ_{em} = 415 nm (preto) e λ_{em} = 656 nm (vermelho).

Procedeu-se à gelificação das amostras de PVA adicionando Bórax. Obtiveram-se igualmente géis transparentes e verificou-se que o Bórax também não afeta as propriedades espectroscópicas do PBS-PFP-DPP, mas que, no gel, a relação das intensidades das bandas DPP/PF é inferior ao caso da solução em PVA, indicando uma transferência de energia menos eficiente. Isto pode ser devido a uma mudança na conformação da cadeia polimérica no gel.

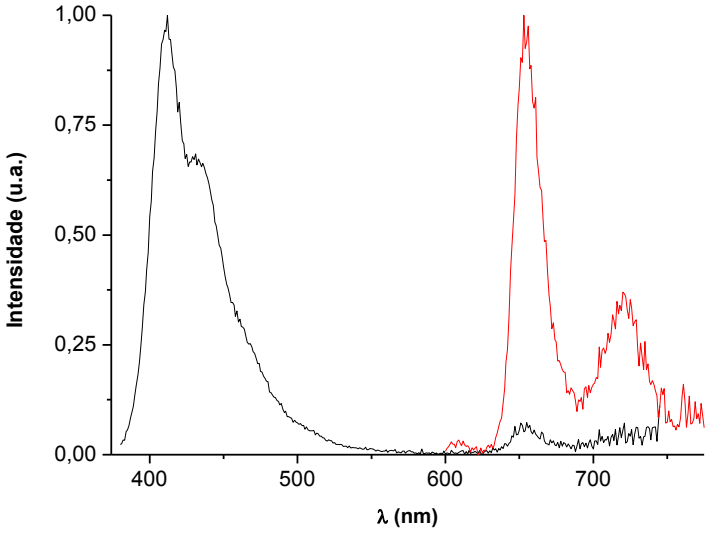


Figura 25: Espectros de emissão normalizados de um gel obtido a partir de uma solução 4% PVA_1 com PBS-PFP-DPP com λ_{ex} = 374 nm (preto) e com λ_{ex} = 430 nm (vermelho).

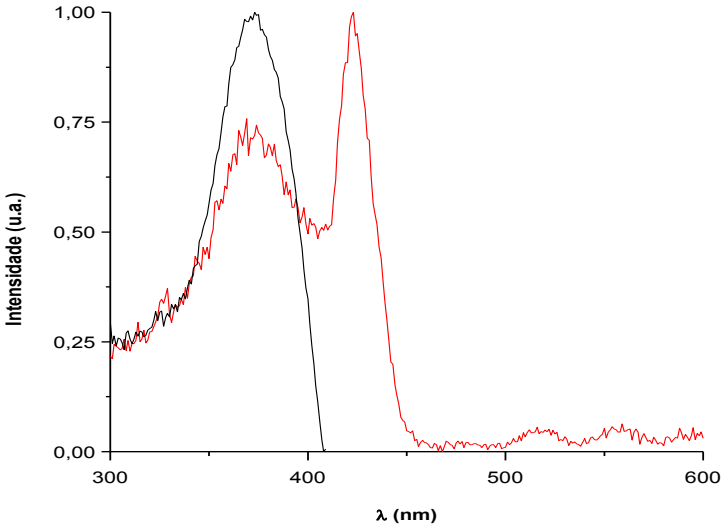


Figura 26: Espectros de excitação normalizados de um gel obtido a partir de uma solução 4% PVA_1 com PBS-PFP-DPP, com λ_{em} = 415 nm (preto) e λ_{em} = 656 nm (vermelho).

3.1.6) Estudo das viscosidades das diferentes amostras de PVA

A viscosidade de soluções de polímeros fornece informação sobre o tamanho e a forma dos polímeros. Devido à polidispersidade do polímero, pode haver cadeias de baixo peso molecular que estão a dominar o processo de escoamento do fluido (solução de PVA). Foram feitas medidas da viscosidade das soluções dos quatro polímeros em água (Figura 27) e os pesos moleculares foram calculados utilizando a equação de Mark-Houwink. Os resultados foram concordantes (Tabela 3).

Também foi feito um estudo da viscosidade de soluções do PVA_1, na presença de PBS-PFP (Tabela 4). O valor aparente para o

peso molecular determinado foi aproximadamente 25% do valor atual. A diminuição do peso molecular "virtual" do PVA, na presença do PBS-PFP, indica que há uma mudança na forma de PVA em solução para ter uma forma mais compacta, o que indica interações entre o PBS-PFP e o PVA, que justifica a capacidade deste dissolver o PBS-PFP.

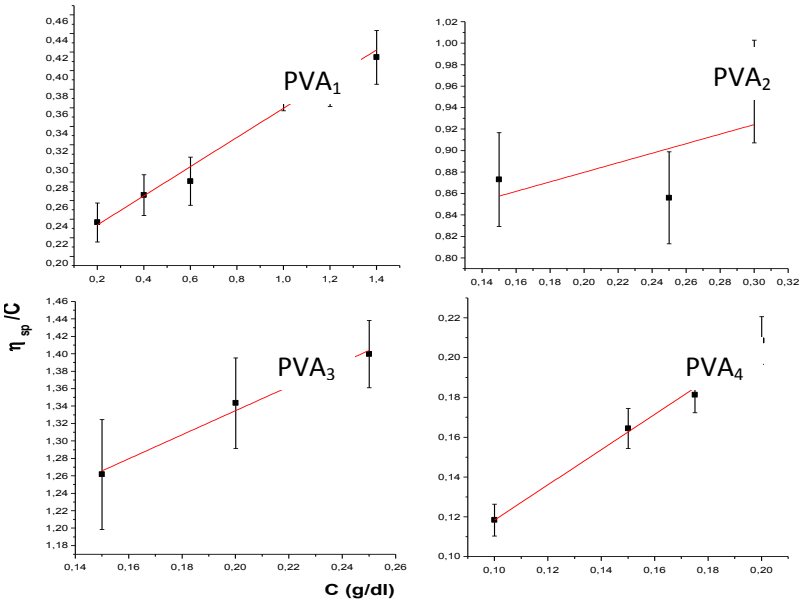


Figura 27: Representação gráfica das viscosidades específicas, com a respetiva margem de erro das diferentes amostras de PVA.

Tabela 3: Peso molecular teórico e experimental, das diferentes amostras de PVA, obtido por viscosimetria.

PVA	Mn (aproximada)	Mn (obtida por viscosimetria)
1	-	13800
2	89.000 - 98.000	116300
3	85.000 – 124.000	160000
4	146.000 – 186.000	97800

Tabela 4: Comparação entre o peso molecular obtido pela solução de PVA_1 e pela solução de PVA_1 com o PBS-PFP.

	PVA_1	**PVA_1 + PBS-PFP**
Mn (obtida por viscosimetria)	13829	3400

3.2 Estudos com polieletrólito catiónico conjugado – HTMA-PFP

Sendo o HTMA-PFP derivado da família dos poli(fluorenos), este emite na zona azul do espectro eletromagnético.

Quando preparado em soluções aquosas, estas apresentam-se turvas, ou seja, formam-se agregados. A formação destes deve-se, em parte, às fortes interações hidrofóbicas que estes estabelecem entre eles. Estes agregados têm efeitos negativos nas características fotoquímicas, levando a uma diminuição da intensidade de emissão, uma diminuição nos rendimentos quânticos de fluorescência e um desvio no máximo de emissão para a zona do vermelho do espectro eletromagnético.

3.2.1) Características Fotofísicas em Solução Aquosa

Foram utilizadas várias concentrações de PVA, mantendo sempre a concentração de HTMA-PFP constante ($6{,}0\times10^{-6}$ M, em termos da unidade de repetição) e foram realizados os espectros de absorção (Figura 28) e de fluorescência (Figuras 29-33).

O espectro de absorção do HTMA-PFP em solução aquosa apresenta uma banda de absorção com máximo a 385nm. O aumento da concentração de PVA em solução provoca um aumento da intensidade de absorção a 423 nm, assim como uma diminuição na gama de comprimentos de onda entre os 425-600nm.

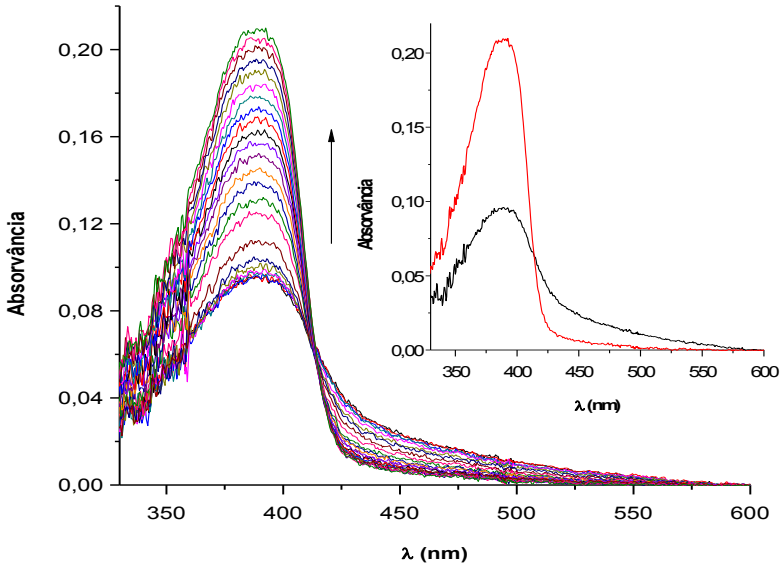


Figura 28: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_1 ($1,15\times10^{-5}$ – $172,8\times10^{-5}$ M)

Pode dizer-se que à medida que a concentração de PVA aumenta, a absorvância das soluções de PVA com HTMA-PFP também aumenta, havendo sobreposição da absorção do PVA com a banda de absorção correspondente ao HTMA-PFP, que apresenta um máximo de absorção a 385nm.

Os espectros de fluorescência possuem um máximo a 423 nm. Com o aumento da concentração de PVA, ocorre um desvio no máximo de emissão de 415 nm, para o azul (ver Figura 29). Simultaneamente, observa-se também um aumento da intensidade de emissão de fluorescência.

O aumento pronunciado na intensidade de emissão e o desvio no comprimento de onda evidenciam que existe de facto a quebra dos agregados, conseguindo-se, deste modo, melhorar as propriedades luminescentes.

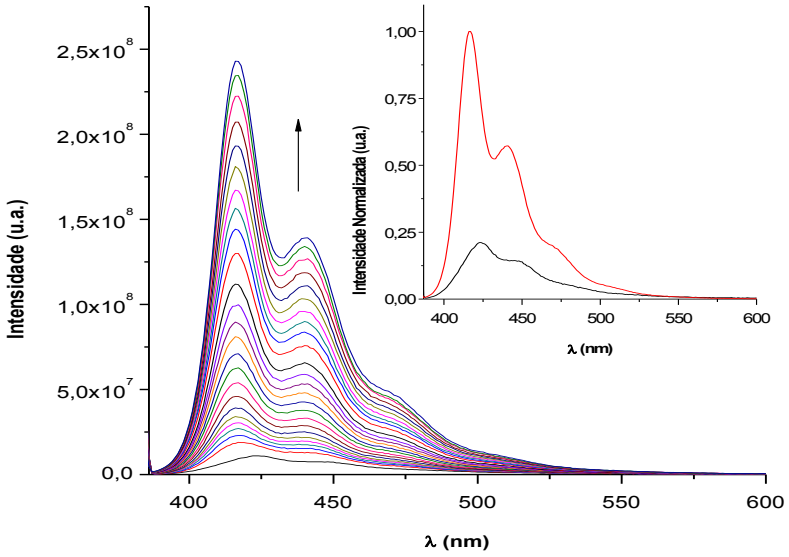


Figura 29: Espectro de emissão do HTMA-PFP ($6{,}0\times10^{-6}$ M), variando a concentração de PVA_1 ($0 – 172{,}8\times10^{-5}$ M). A ampliação mostra a variação dos espectros de emissão para a concentração máxima e mínima de PVA adicionado.

Na Figura 30 encontram-se os espectros de excitação de fluorescência para na presença de $1{,}15\times10^{-5}$ M e $1{,}728\times10^{-3}$ M de

PVA_1. Podemos observar que o aumento da concentração de PVA_1 origina o desvio do espectro de excitação de fluorescência para maiores comprimentos de onda, mais uma vez refletindo uma alteração no estado de agregação do polímero.

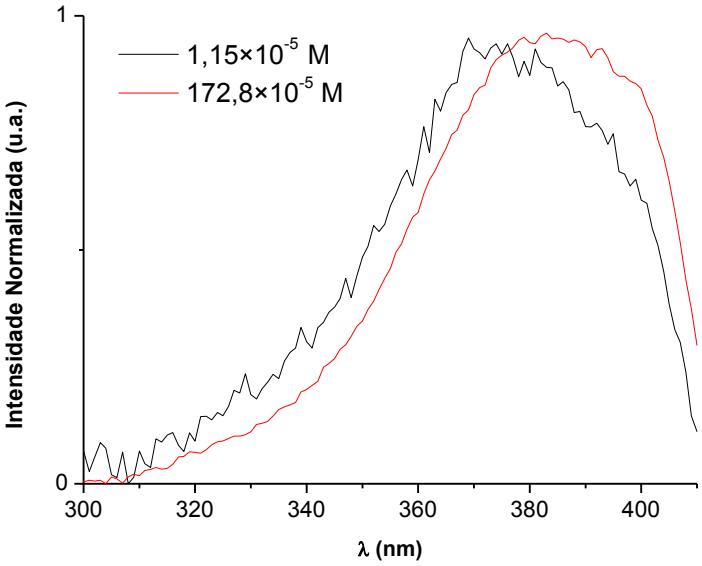


Figura 30: Espectro de excitação do HTMA-PFP ($6{,}0\times10^{-6}$ M), para concentração máxima ($172{,}8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1{,}15\times10^{-5}$ M) de PVA_1 adicionado.

O aumento do peso molecular do PVA, tem um efeito diferente sobre as propriedades fotofísicas do HTMA-PFP. Pelo que se observa nas Figuras 31 e 32 podemos concluir que o PVA_4 (PVA de maior peso molecular) não provoca qualquer alteração nos espectros de absorção e emissão de fluorescência do HTMA-PFP. Logo, o PVA_4 não é tão eficiente na quebra dos agregados, comparativamente com o PVA_1.

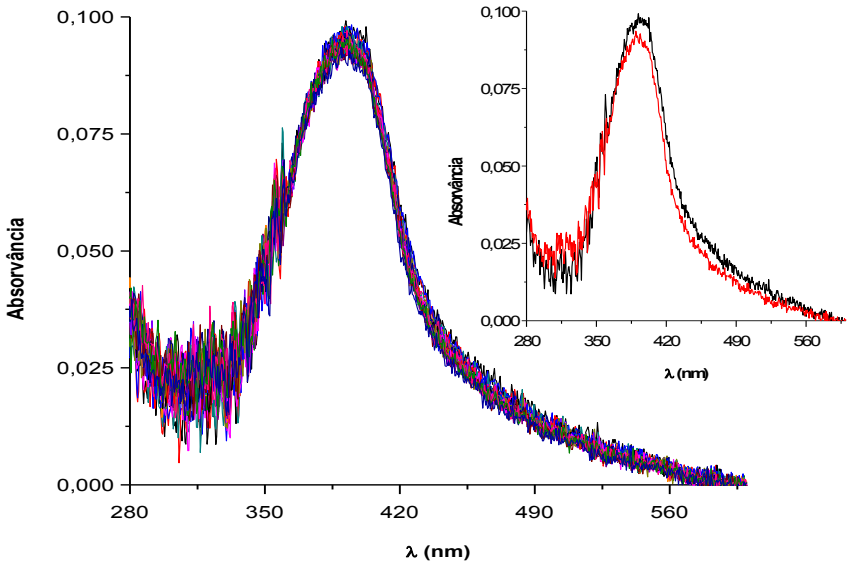


Figura 31: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_4 ($1,15\times10^{-5}$ – $172,8\times10^{-5}$ M).

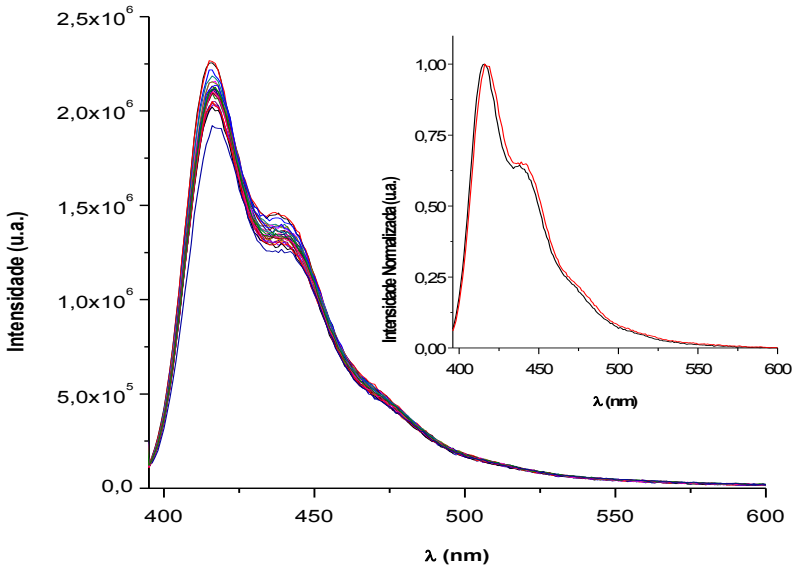


Figura 32: Espectro de emissão do HTMA-PFP ($9,8\times10^{-6}$ M), variando a concentração de PVA_4 (0 – $172,8\times10^{-5}$ M). A ampliação mostra a variação os espectros de emissão para concentração máxima e mínima de PVA adicionados

Na figura 33 estão representados os espectros de HTMA-PFP, na ausência e na presença de todas as amostras de PVA.

Com o PVA_1 e o PVA_2 obtém-se um espectro de emissão bem definido, isto é, possuí uma estrutura eletrónica bem definida. Observando o comportamento do PVA_3 e do PVA_4 verifica-se que existe um desvio para o azul, evidenciando a quebra dos agregados.

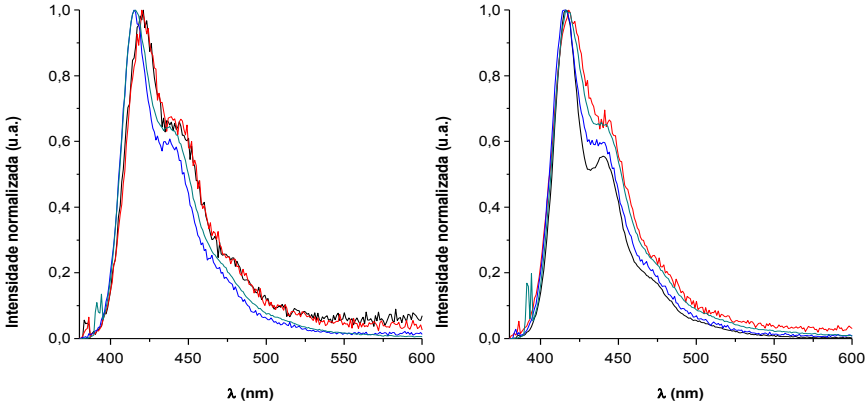


Figura 33: Espectros de emissão normalizados do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência (esquerda) e na presença (direita) de PVA_1 (preto), PVA_2 (vermelho), PVA_3 (azul) e PVA_4 (verde).

3.2.2) Dispersão de luz

Nos estudos de dispersão averiguamos se a diminuição da intensidade observada estava relacionada com o aumento da turbidez da solução, e, para isso, procedeu-se à medição da dispersão de Rayleigh nesta solução. Escolheu-se um comprimento de onda em que a nossa amostra não emitisse, de modo a não interferir com a intensidade de dispersão de luz. A Figura 34 mostra a intensidade de dispersão de Rayleigh obtida para três soluções aquosas: HTMA-PFP, PVA_1 e para uma mistura HTMA-PFP/PVA_1. Verifica-se que a intensidade do pico

é superior na solução aquosa de HTMA-PFP. Sabendo que a dispersão de luz se encontra relacionada com o tamanho das partículas em solução, podemos concluir que a presença de PVA_1 em solução provoca uma diminuição do tamanho dos agregados.

Observa-se que ambas as intensidades estão inversamente relacionadas, ou seja, a formação de agregados leva a um aumento da dispersão de Rayleigh, diminuindo a intensidade emitida aos 385 nm (correspondente ao máximo de emissão). Assim, podemos concluir que o aumento da intensidade de emissão de fluorescência (observado na Figura 29) se deve à redução dos agregados, na presença de PVA_1.

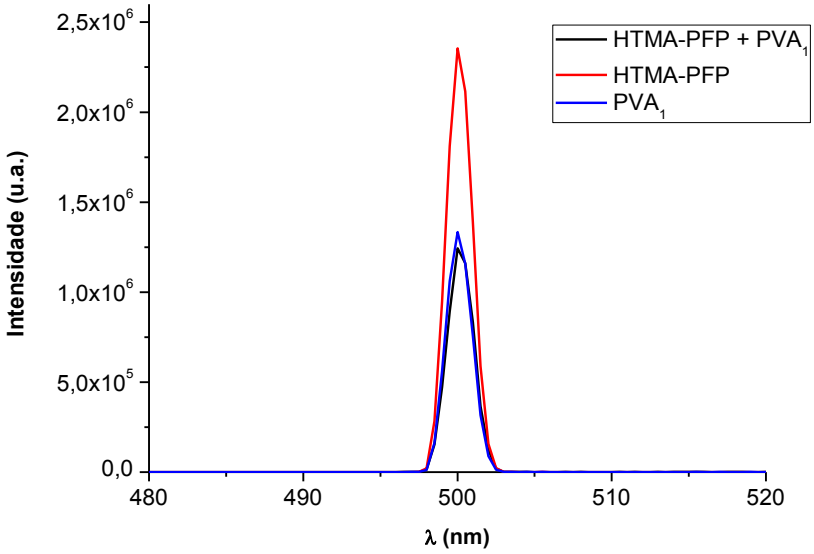


Figura 34: Espectro de emissão de uma solução 4% PVA_1, outra de HTMA-PFP e da mistura destas duas soluções.

3.2.3) Supressão de fluorescência

O iodeto é supressor de emissão de vários compostos aromáticos [76]. O estudo da interação do HTMA-PFP com iões iodeto foi realizado de duas maneiras, na ausência e na presença de PVA_1. Para o segundo caso, o PVA_1 foi adicionado, inicialmente, à solução de HTMA-PFP numa razão de 1:1 antes de qualquer adição de iões potássio. Este estudo foi, assim, realizado com uma solução de HTMA-PFP e uma solução de PVA_1, ambas de concentração $1{,}3\times10^{-5}$ M, e com diferentes concentrações de iodeto de potássio.

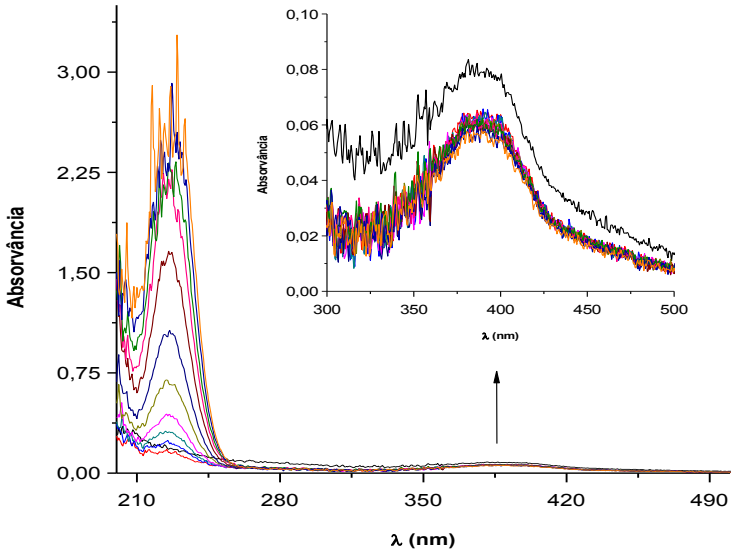


Figura 35: Espectro de absorção do UV-visível de uma solução aquosa de HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4{,}2\times10^{-6}$ – $2{,}8\times10^{-4}$ M).

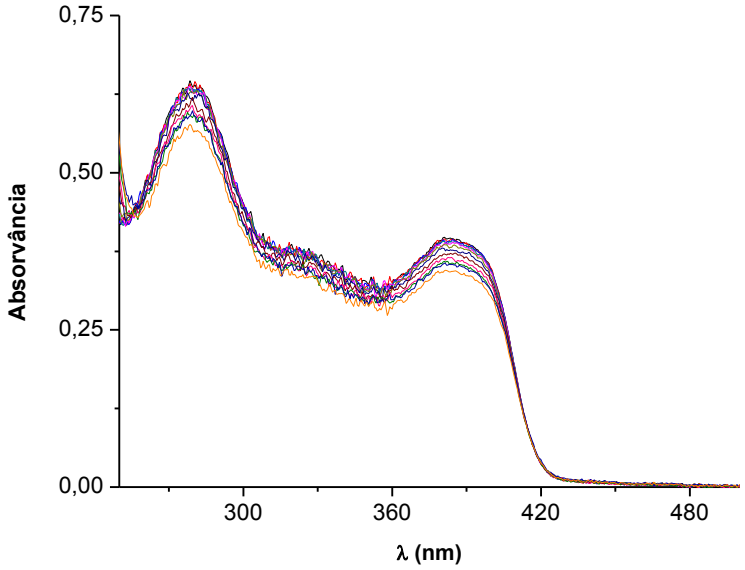


Figura 36: Espectro de absorção do UV-visível de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4{,}2\times10^{-6}$ – $2{,}8\times10^{-4}$ M).

As Figuras 37 e 38 representam os espectros de emissão de fluorescência na ausência e na presença de PVA_1, respetivamente, e, em ambos os casos, observou-se supressão para baixas concentrações de iodeto de potássio. No entanto, esta verificou-se de forma mais pronunciada na ausência de PVA_1.

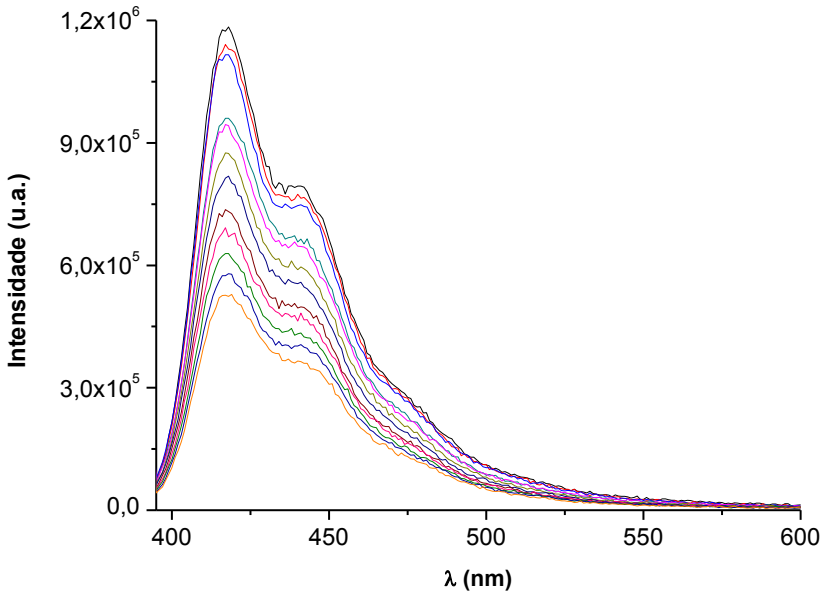


Figura 37: Espectros de emissão de uma solução aquosa de HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4,2\times10^{-6}$ – $2,8\times10^{-4}$ M).

Pela análise da Figura 38, observou-se que a adição do ião potássio não provocou nenhum desvio no comprimento de onda. Além disso, observou-se também um ligeiro alargamento das bandas, que pode sugerir um aumento da flexibilidade da estrutura do polímero.

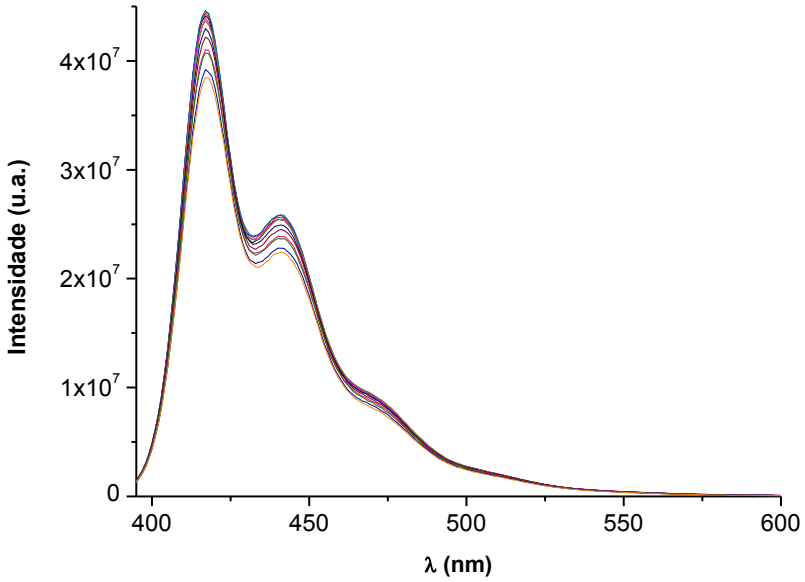


Figura 38: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP na ausência e na presença de iodeto de potássio ($4{,}2\times10^{-6}$ – $2{,}8\times10^{-4}$ M).

Para analisar estes resultados, realizou-se um gráfico de Stern-Volmer em termos da razão entre a razão da intensidade de fluorescência (I_0/I) e a concentração de iodeto de potássio (Figura 39).

Pela análise dos gráficos de Stern-Volmer, observou-se supressão de fluorescência. Isto pode ser supressão pelo iodeto ou um efeito resultante do aumento da força iónica, visto o contra ião ser o potássio. No entanto, a supressão de fluorescência na ausência do PVA_1 foi mais acentuada do que na presença deste. Isto é previsível na medida em que, o facto de existir PVA_1 na solução do polieletrólito faz com que o polímero esteja menos disponível para os iões de iodeto, uma vez que se encontra na forma de agregados pela complexação com o PVA_1, diminuído a eficiência da supressão. Os resultados são parecidos com os estudos de supressão de fluorescência de PBS-PFP

por Ca^{2+} na presença de PVA, confirmando que o PVA forma uma camada protetora sobre os polieletrólitos conjugados.

Fazendo um ajuste linear aos gráficos representados na Figura 39, obtiveram-se os seguintes valores para as constantes de Stern-Volmer: 5021 M^{-1} para a solução de HTMA-PFP e 604 M^{-1} para a mistura de HTMA-PFP/PVA_1. A constante de Stern-Volmer é o produto da constante de velocidade de *quenching* (k_q) e o tempo de vida de fluorescência do HTMA-PFP (τ). Utilizando um tempo de vida média de τ = 460 ps para este polímero [77], podemos calcular um valor de constante de velocidade de *quenching* k_q = 1,1 x $10^{13}M^{-1}s^{-1}$ para o processo em água. O valor é mais elevado do que a constante de velocidade do processo controlado por difusão (10^{10}-$10^{11}M^{-1}s^{-1}$ para polieletrólitos conjugados em água), sugerindo que o processo também envolve a associação electroestática do I^- com a superfície de HTMA-PFP.

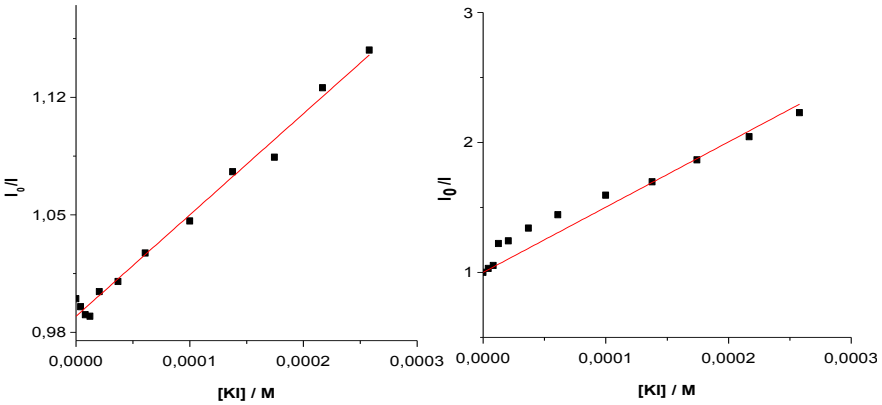


Figura 39: Representação gráfica de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de uma solução aquosa de HTMA-PFP e de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP, devido a sucessivas adições de iodeto de potássio, respetivamente.

Foram também feitos estudos da supressão de fluorescência em géis de PVA com bórax. As Figuras 40 e 41 representam os espectros de fluorescência dos géis formados a partir de uma solução 4% de PVA_1 e PVA_4 com HTMA-PFP e bórax.

Tanto em solução aquosa, como em gel, o comportamento é semelhante. À medida que o tempo aumenta, observa-se supressão de fluorescência, indicando a difusão relativamente lenta do KI. No caso do gel formado com o PVA_1, a supressão ocorre de forma mais gradual, enquanto no caso do PVA_4, a supressão de fluorescência ocorre de forma mais abrupta durante os primeiros 5-10 minutos, mantendo-se aproximadamente constante a partir daí.

Foi também estudado o efeito da adição de nitrobenzeno, na fluorescência do HTMA-PFP em gel. Os resultados encontram-se em Apêndice.

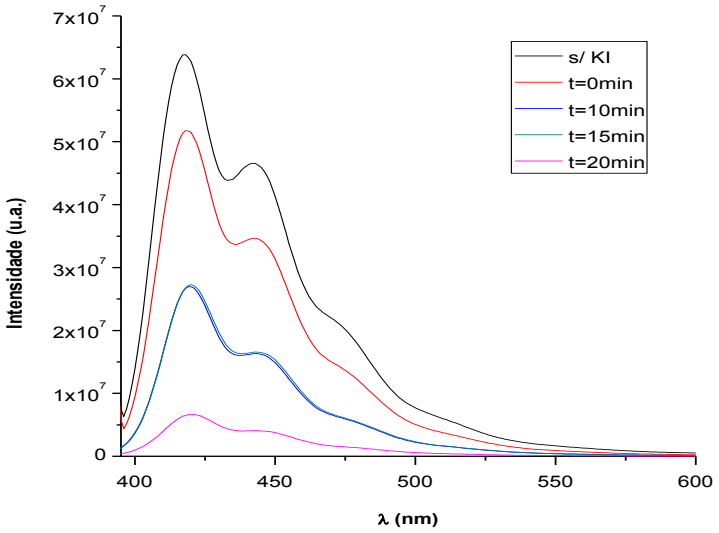


Figura 40: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP, em gel, na ausência e na presença de iodeto de potássio, ao longo do tempo.

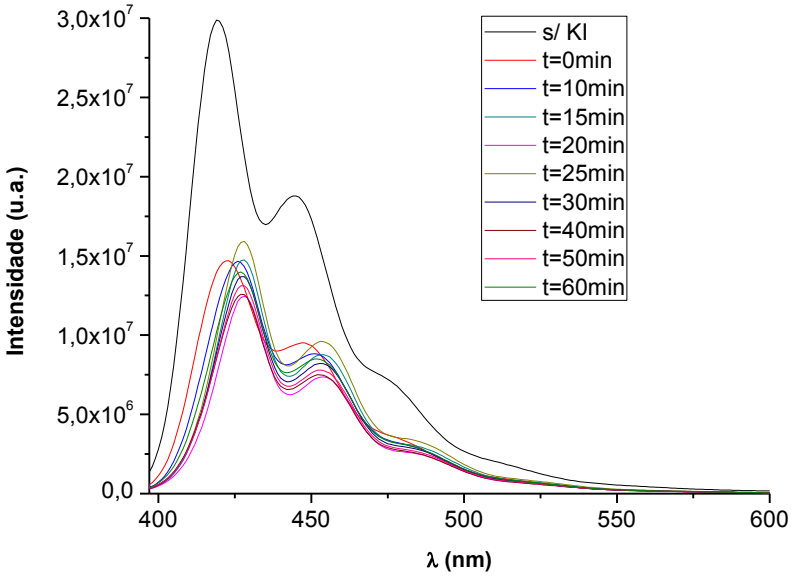


Figura 41: Espectros de emissão de uma solução 4% PVA_4 com HTMA-PFP, em gel, na ausência e na presença de iodeto de potássio, ao longo do tempo.

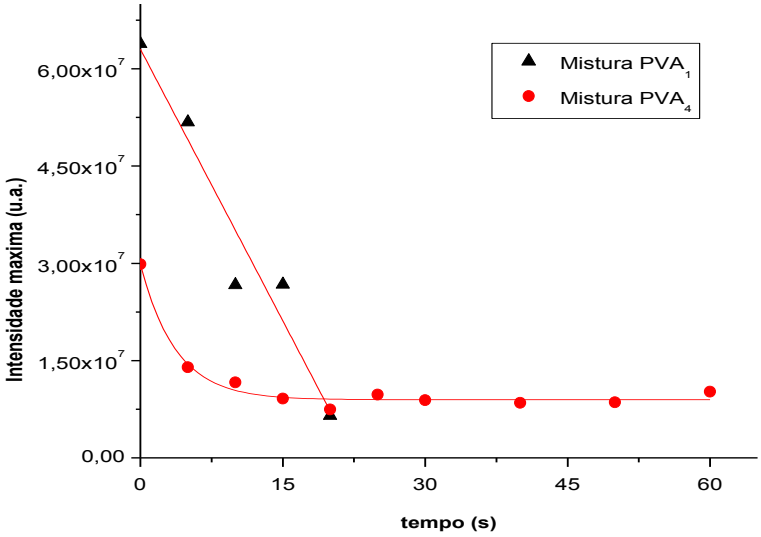


Figura 42: Representação da evolução temporal da variação das intensidades máximas emitidas em intervalos de tempos constantes, de uma solução 4% PVA_1 com HTMA-PFP e de uma solução 4% PVA_4 com HTMA-PFP.

3.2.4) Condutibilidade Elétrica

Para uma melhor compreensão do comportamento do sistema HTMA-PFP/PVA_1, foram feitas medidas da condutibilidade elétrica para a mesma gama de concentrações usadas na caracterização fotofísica. Foram realizados gráficos da variação da condutância específica (Figura 43) do ião na presença e na ausência do HTMA-PFP em função da razão entre a concentração do PVA_1 e a concentração da unidade monomérica. A condutibilidade elétrica depende do número de espécies que transporta a carga e da mobilidade delas. Os resultados sugerem ou que há uma dissociação dos contra-iões (Br^-) ou uma mudança na coeficiente de difusão na presença de PVA. Verifica-se na Figura 43 que existe interação do HTMA-PFP com o PVA, pois a adição conduz a um aumento da condutibilidade do HTMA, que pode ser justificada pelo aumento da densidade de carga (quer pelo aumento do grau de dissociação dos contra-iões quer por possível desagregação do HTMA). Para uma determinada concentração, qualquer adição de PVA não altera a condutibilidade da solução; ou altera ligeiramente (devido, provavelmente, à variação da viscosidade dessa solução), isto significa que o HTMA é o reagente limitante nesta titulação, o que permite calcular a relação estequiométrica da interação PVA-HTMA. Estudos de potenciometria, utilizando um elétrodo seletivo de brometo foram feitos para testar essas hipóteses.

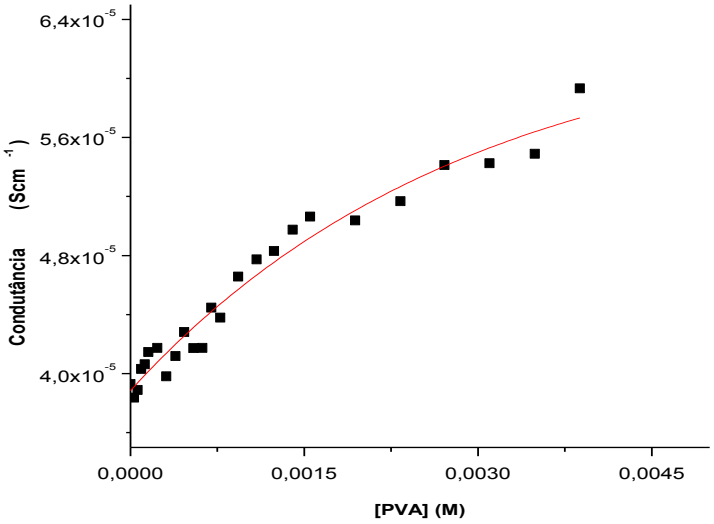


Figura 43: Representação gráfica da variação da condutibilidade específica obtida com as sucessivas adições de PVA_1 para a solução de HTMA-PFP.

3.2.5) Potenciometria

Um parâmetro que poderá influenciar o processo de agregação é a variação do pH do meio reacional. Para conseguirmos experimentalmente estudar o efeito que poderá produzir na solução contendo o polieletrólito HTMA-PFP, adicionamos pequenas quantidades de PVA_1, medindo a respetiva grandeza de pH. Através da Figura 44 observa-se que o pH aumenta à medida que a concentração de PVA_1 aumenta, no entanto, a concentração de polieletrólito em solução e o pH do meio reacional, não estão diretamente relacionados com o processo de agregação. Este fenómeno poderá estar a ocorrer na posição mais substituída da cadeia monomérica principal, sendo uma reação de substituição nucleofílica, devido ao aumento da alcalinidade do meio promovida pelo grupo OH^-. Essa substituição nucleofílica

origina uma nova espécie com características fotoquímicas e fotofísicas distintas ao do nosso sistema em estudo.

Por sua vez, na medição do potencial, existe um aumento significativo de Br^- no meio após a introdução de PVA na solução, estando subjacente que este interage pouco com o polímero (contra-ião lábil).

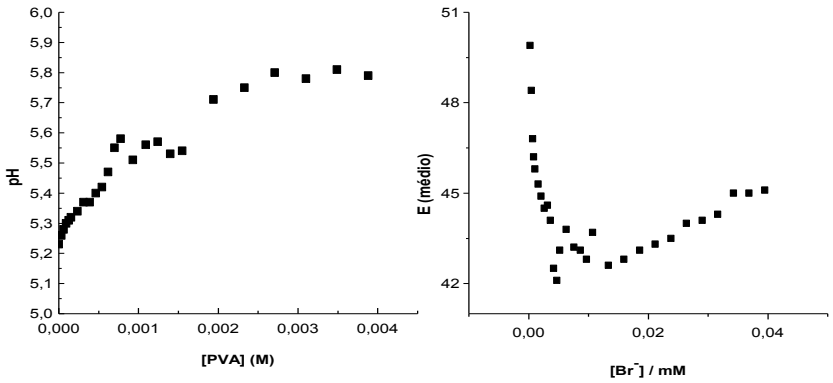


Figura 44: Representação gráfica da variação do pH de uma solução de HTMA-PFP, com adições sucessivas de PVA_1 (esquerda); Representação gráfica da variação do potencial médio de uma solução de HTMA-PFP, com adições sucessivas de PVA_1 (direita).

3.2.6) Viscosidade

Perante os resultados obtidos na Figura 45, por viscosidade observa-se que o sistema não obedece à equação de Mark-Houwink.

A viscosidade da solução aquosa de HTMA-PFP na presença de PVA_1 diminui até se atingir a concentração de aproximadamente 0,6 g/dl. Acima desta concentração, não observamos alterações significativas na viscosidade da solução. Este resultado está de acordo com o previamente obtido por condutibilidade elétrica, onde também se

atingiu um patamar no gráfico da condutibilidade em função concentração de PVA_1 (Figura 43).

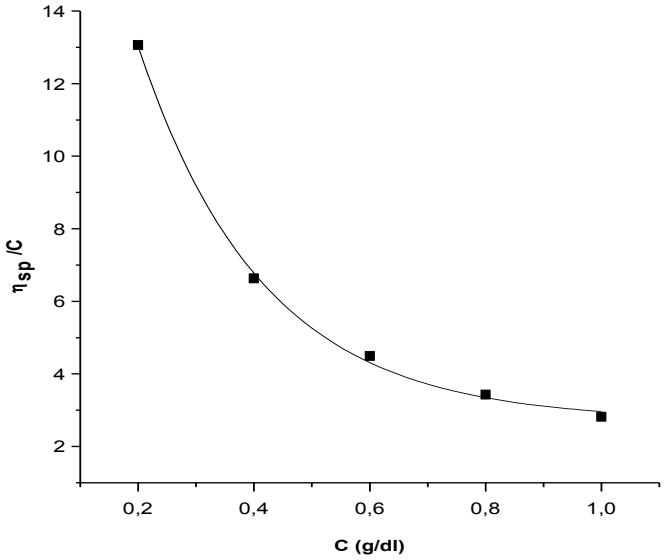


Figura 45: Representação gráfica da viscosidade específica do HTMA-PFP em solução aquosa em função da concentração de PVA_1

Capítulo IV
Conclusões

Este estudo permitiu verificar que o PVA quebra os agregados e solubiliza os polieletrólitos conjugados PBS-PFP e HTMA-PFP em água, tal como já tinha sido observado com uma mistura de co solventes ou com um surfactante não-iónico como o $C_{12}E_5$.

Na presença de PVA, a supressão de fluorescência do PBS-PFP pelos iões cálcio é praticamente inexistente devido, em parte, à formação de uma camada protetora de moléculas de PVA em torno do polieletrólito, que limita a agregação entre cadeias de PBS-PFP pelo Ca^{2+}.

Verificou-se que ocorre transferência de energia do tipo Förster entre o polieletrólito conjugado aniónico PBS-PFP e o complexo metálico catiónico $Ru(bpy)_3^{2+}$ em soluções de PVA em água.

No co polímero PBS-PFP-DPP observa-se transferência de energia intracadeia das unidades fluoreno para as unidades porfirina presentes na cadeia, em soluções aquosas de PVA.

As propriedades espectroscópicas dos polieletrólitos conjugados permanecem inalteradas quando se procede à gelificação do PVA com Bórax, mas há algumas diferenças na eficiência dos processos fotofísicos, o que proporciona potenciais aplicações em dispositivos optoelectónicos e sensores.

No estudo da interação do HTMA-PFP com o iodeto de potássio, os resultados mostram a supressão de fluorescência em água e em soluções de PVA. Mas a eficiência da supressão foi muito mais pequena na presença de PVA devido ao encapsulamento do polímero. A supressão pode envolver ou o efeito do átomo pesado ou transferência de um eletrão. Estudos futuros podem tentar identificar o mecanismo. Foi feito também um estudo de supressão de fluorescência de HTMA-PFP por KI em géis PVA/bórax. Os resultados mostram um

processo lento de difusão do supressor, mas confirmam a possibilidade de utilização dos géis em sensores.

Medidas de condutibilidade elétrica mostram um aumento da condutibilidade com a concentração de PVA. Os resultados podem ser interpretados ou em termos de dissociação dos contra-iões na presença de PVA ou num aumento na mobilidade de HTMA-PFP. Estudos, utilizando o elétrodo seletivo de brometo, mostram que existe um aumento significativo de Br^- livre com a adição de PVA. Pode ser que exista uma mistura dos dois fatores a contribuir para as observações de condutibilidade elétrica. Trabalhos futuros podem concentrar-se no estudo mais quantitativo desses efeitos

Referências Bibliográficas

[1] S. R. Forrest, M. E. Thompson, Ed., Chem. Rev. 107 (2007) 923 - 2386

[2] M.J. Tapia, M. Monteserín, A. Costoyas, H.D. Burrows, A.T. Marques, A.A.C.C. Pais, A.J.M. Valente, R. Mallavia, U. Scherf, A. Pinazo, L. Pérez, M.C. Morán, J. Mol. Liq. 72 (2012) 420 – 426

[3] M.J. Tapia, M. Monteserin, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, R. Mallavia, Adv. Colloid Interf. Sci. 158 (2010) 94 –107.

[4] M.L. Davies, H.D. Burrows, S. Cheng, M.C. Moran, M.G. Miguel, P.D. Douglas, Biomacromolecules 10 (2009) 2987 – 2997.

[5] Bin Liu, Guillermo C. Bazan, *Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH 1fst edn, 2013.

[6] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, J.N.P.L. Gomes, R.F.P. Pereira, D. Cerqueira, A. Jimenez, N. Burgos, C. Moran, R. Mallavia, G.R. Filho, Reactive & Functional Polymers 72 (2012) 420 – 426

[7] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry. An Introduction*, Oxford Universirty Press, New York, 3rd edn., 1999.

[8] Daniels, C. A., Polymers – Structure and Properties. Technomic Pub Co., 1989

[9] Holmberg, K.; Josson, B.; Lindman, B.; "Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions"; 2ª Edição; John Wiley and Sons, Ltd.; West Sussex; 2003.

[10] Célio Aécio Medeiros Borges; Dissertação em *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*; Universidade de São Paulo, Instituto de física de São Carlos, Departamento de Física e Ciências de Materiais, 2001

[11] Al Attar, H. A.; Monkman, A. P. Phys. Rev. B 86 (2012) 235 - 420.

[12] Attar, H. A.; Monkman, A. P. Adv. Funct. Mater 22 (2012) 3824 - 3832.

[13] Di Stasio, F.; Korniychuk, P.; Brovelli, S.; Uznanski, P.; McDonnell, S O.; Winroth, G.; Anderson, H L.; Cacialli, F. Adv. Mater. 23 (2011) 1855

[14]http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/1998/h.j.brouwer/c1.pdf. Disponível em Abril 2013

[15] Seixas de Melo, J. S.; Moreno, M. J.; Burrows, H. D.; Gil, M. H.; "*Química dos Polímeros.*" Impressa da Universidade de Coimbra. Coimbra, 2004.

[16] Friend, R.H. Pure Appl.Chem. 73 (2001) 425 - 430

[17] Guilletid J; Polymer Photophysics and Photochemistry – An introduction to the study of photoprecesses in macromolecules. Cambridge. University Press, 1985, London

[18] Atkings, P. and Palua, J.; Physical Chemistry. Vol 2. 7th edition. Oxford University Press, London UK.

[19] Troisi, A.; Nature Materials 8 (2009) 538 – 540

[20] Shirakawa, H; Louis E.J; MacDiarmid, A,G; Chiang,C.K; Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 579

[21] Selaneck,W.R.; Lundrtrö,I; Randy B. Polymers and Related Materials. Oxford University Press, 1993, New York USA

[22] Migura, M. and Suzuki, A. Chem. Rev. 95 (1995) 2437 – 2453

[23] Round, H. J.; "*The electroluminescence of inorganic materials*", Electrical World, 9 (1907) 309

[24] Akcelru,L. Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 875 – 962

[25] de Oliveira, H.P.M.;. Cossiello, R.F.; Atvars, T.D.Z.; Akcelrud, L. Quim. Nova Rev. 29 2 (2006) 277 - 286

[26] Friend, R. H,; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J.H; Marks, R, N.; Taliani, C.; Bradley, D. D.; Dos Santos P.A,; Nature (1997) 397 – 128

[27] Abhishek P. Kulkarni, Christopher J. Tonzola, Amit Babel, Samson A. Jenekhe, Chem. Mater 16 (2004) 4556

[28]http://statichetzner.mediasaturnrussia.ru/blog/wpcontent/uploads/2013/01/Samsung_Curved_OLED.jpg

[29]http://2.bp.blogspot.com/_yIHkOkofUss/TFgJzX7iE1I/AAAAAAAACtE/T2sngv7jSp0/s1600/lampada+led+colorida.jpg

[30] Curran, S.A,; Ajayan, P.M,;Blau, W.J.; Carroll, D.L,; Baltan, A.B.; Davey, A.P.; Adv. Mater. 10 (1998) 1091

[31] Kannan, R., He, G.S.; Yuan, L.; Faming, B.A.; Baur, J.W.; Vaia, R.A. and Tan, L.S. Chem. Mater. 13 (2001) 1896 – 1904

[32] 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 397 (1999) 121

[33] Bredas, J. L.; Cornil, J.; Beljonne, D.; dos Santos, D.; Shuai, Z. G. Accounts of Chemical Research 32 (1999) 267

[34] Chen, L. H.; McBranch, D. W.; Wang, H. L.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Whitten, D. G. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 96 (1999) 12287
[35] Heeger, A. J. J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8475
[36] Harrison, B. S.; Ramey, M. B.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Journal of the American Chemical Society 122 (2000) 8561
[37] Kim, Y. H.; Lee, W.; Cai, G.; Baek, S. J.; Han, S. H.; Lee, S. H. J. Nanosci. Nanotechnol 8 (2008) 4842
[38] Pu, K. Y.; Liu, B. Macromolecules 41 (2008) 6636
[39] Seo, J. H.; Nguyen, T. Q. J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 10042
[40] Neher, D. Macromol. Rapid Commun. 22 (2001) 1366
[41] Rehahn, M.; Schluter, A. D.; Wegner, G.; Feast, W. J. Polymer 30 (1989) 1054
[42] Pinto, M. R.; Schanze, K. S. Synthesis-Stuttgart (2002) 1293
[43] Tan, C. Y.; Pinto, M. R.; Schanze, K. S. Chem. Commun (2002) 446
[44] Chen, L. H.; McBranch, D.; Wang, R.; Whitten, D. Chem. Phys. Lett. 330 (2000) 27
[45] Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Journal of the American Chemical Society 109 (1987) 1858
[46] Yamaguchi, I.; Mizoguchi, N.; Sato, M. Macromolecules 42 (2009) 4416
[47] Garcia, A.; Nguyen, T. Q. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 7054
[48] Ma, W. L.; Iyer, P. K.; Gong, X.; Liu, B.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Adv. Mater. 17 (2005) 274
[49] Lavigne, J. J.; Broughton, D. L.; Wilson, J. N.; Erdogan, B.; Bunz, U. H. F. Macromolecules 36 (2003) 7409
[50] 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 1 (2009) 864
[51] Brustolin, F.; Goldoni, F.; Meijer, E. W.; Sommerdijk, N. Macromolecules 35 (2002) 1054
[52] Xia, C.; Locklin, J.; Youk, J. H.; Fulghum, T.; Advincula, R. C. Langmuir 18 (2002) 955
[53] Burrows, H. D.; Fonseca, S. M.; Silva, C. L.; Pais, A.; Tapia, M. J.; Pradhan, S.; Scherf, U. Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2008) 4420
[54] Fiesel, R.; Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F. Macromol. Rapid Commun. 20 (1999) 107

[55] Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. Macromolecules 33 (2000) 652
[56] Baker, J. P.; Stephens, D. R.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M., Macromolecules 25 (7) (1992) 1955 - 1958
[57] Peppas, N. A., Hydrogels in medicine and pharmacy: vol.3 properties and applications. CRC Press: Boca Raton, Fla., 1987
[58] Peppas, N. A., Current Opinion in Colloid & Interface Science 2 (5) (1997) 531 – 537
[59] C. Hassan, N. Peppas, Adv. Polymer Science 153 (2000 37 - 65
[60] C.S. Satish, K.P. Satish, H.G. Shivakumar,. Ind. J. Pharm. Sci. 68 (2006) 133 – 140
[61] S.J Kim, K.J. Lee, I.Y. Kim, Y.M. Lee, S.I. Kim, J. Appl. Polym. Sci. 90 (2003) 3310 - 3313
[62] J.K. Li, N. Wang, X.S. Wu, , J. Control. Release 56 (1998) 117 - 126
[63] Zea Bermudez, V; de Almeida, PP; Seita, JF J.Chem.Ed. 75 (1998) 1410-1418
[64] Rachel C. Evans, Peter Douglas, Cap.12 em *Applied Photochemistry* , ed.Evans, R.C.; Douglas, P.; Burrows, H.D., Springer, Dordrecht, 2013
[65] Shengbo Sang, Yuan Zhao, Wendong Zhang, Pengwei Li, Jie Hu, Gang Li; Biosensors and Bioelectronics 51 (2014) 124–135
[66] Owen T., *Fundamentals of UV-visible spectroscopy.* Hewlett-Packard, 1996
[67] Gonçalves Maria de Lurdes, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções,* Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edição, 2001
[68] Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., *Fundamentos de Química Analítica.* Pioneira 2006
[69] Lakowicz J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy,* Springer, 3rd ed., 2006
[70] Kurata.M.; Tsunashima, Y.; Iwana, M.; Kamada, em Polymer Handbool, Brandrup, J.; Immergut, E.H.. (ed.) Wiley-Interscience, New Yourk, 2nd ed. 1975, p.IV-14.
[71] H. D. Burrows, V. M. M. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. Seixas de Melo, A. J. M. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan, and U. Scherf, Macromolecules **37 (2004)** 7425-7427.
[72] Hugh D. Burrows, Maria J. Tapia, Sofia M. Fonseca, Swapna Pradhan, Ullrich Scherf, Claudia L. Silva, Alberto A. C. C. Pais, Artur J. M. Valente, Karin Schillen, Viveka Alfredsson, Anna M. Carnerup, Matija Tomsic, and Andrej Jamnik, *Langmuir*, **25 (2009)**, 5545-5556.

[73] Hugh D. Burrows, Sofia M. Fonseca, Fernando B. Dias, J. Seixas de Melo, Andrew P. Monkman, Ullrich Scherf, and Swapna Pradhan, Adv. Mater. 2009 21 (2009) 1155-1159.
[74] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Skank, J. K. McCusker, Science, 275 (1997), 54.
[75] Ana T. Marques, Sara M. A. Pinto, Carlos J. P. Monteiro, J. S_ergio Seixas de Melo, Hugh D. Burrows, Ullrich Scherf, Mario J. F. Calvete, Mariette M. PereiraJournal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **50** (2012) 1408-1417.
[76] A.R. Watkins, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2555-2558
[77] M. L. Davies, P. Douglas, H. D. Burrows, M. da G. Miguel, A. Douglas, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 6885-6892

Apêndice

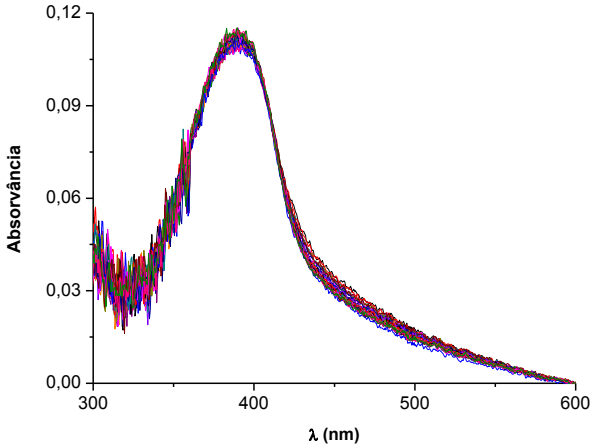


Figura 46: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_2 ($1,15\times10^{-5}$ – $172,8\times10^{-5}$ M).

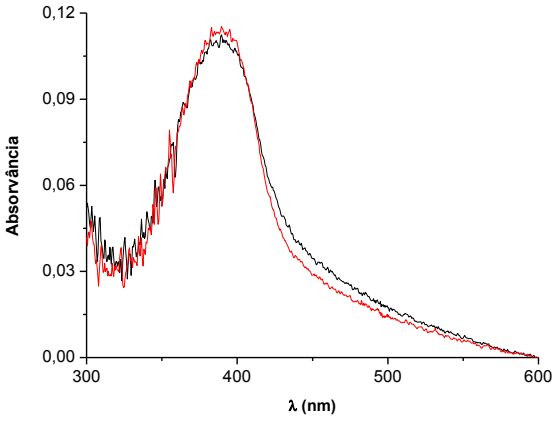


Figura 47: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_2 adicionado.

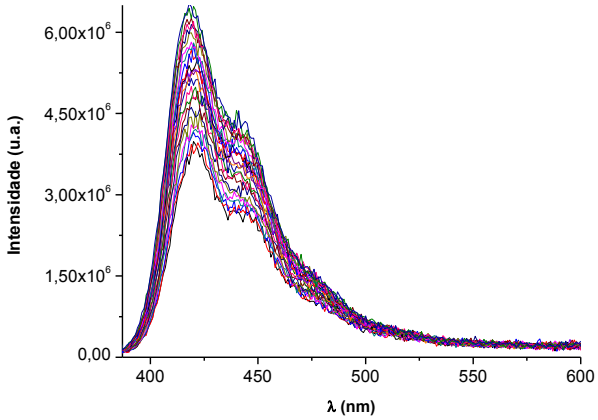


Figura 48: Espectro de emissão do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_2 (0 – 172,8×10^{-5} M).

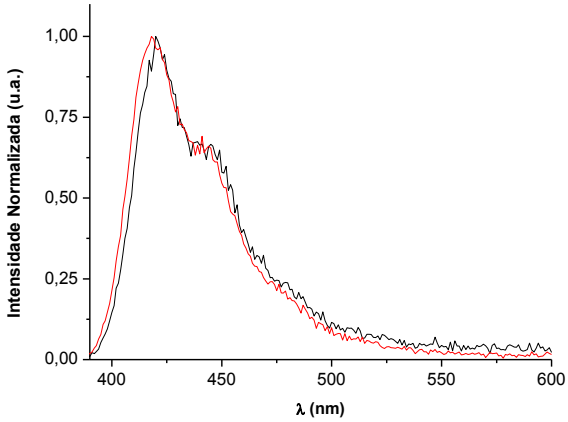


Figura 49: Espectro de emissão do HTMA-PFP, para concentração máxima (172,8×10^{-5} M) e mínima (1,15×10^{-5} M) de PVA_2 adicionado.

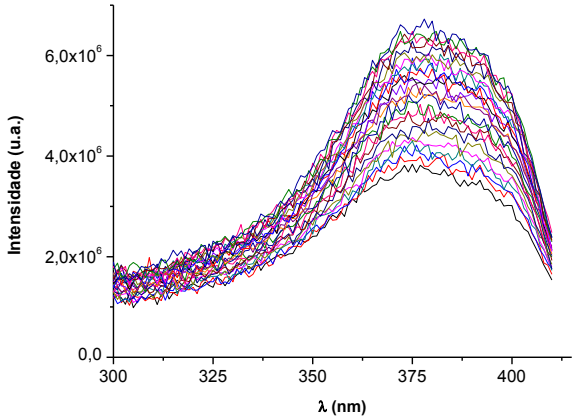


Figura 50: Espectro de excitação do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_2 (0 – 172,8×10^{-5} M).

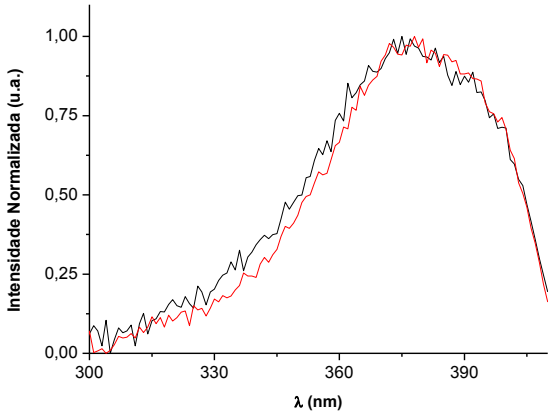


Figura 51: Espectro de excitação do HTMA-PFP, para concentração máxima (172,8×10^{-5} M) e mínima (1,15×10^{-5} M) de PVA_2 adicionado.

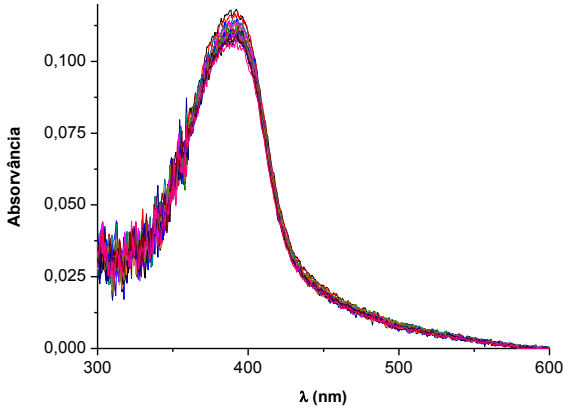


Figura 52: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP em solução aquosa, na ausência e na presença de PVA_3 ($1,15\times10^{-5}$ – $172,8\times10^{-5}$ M).

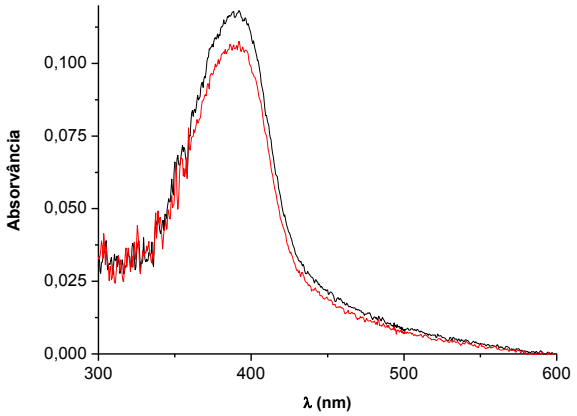


Figura 53: Espectro de absorção do UV-visível do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_3 adicionado.

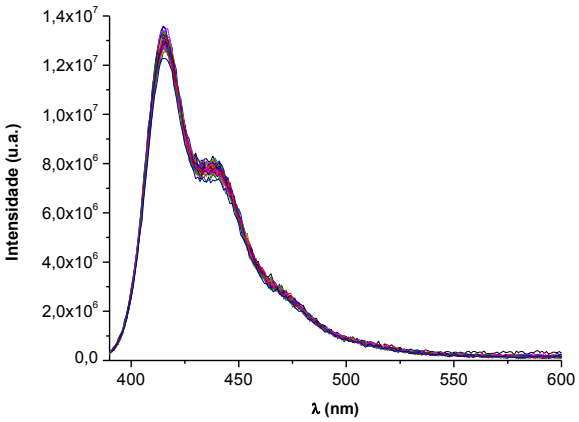


Figura 54: Espectro de emissão do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_3 (0 – $172,8\times10^{-5}$ M).

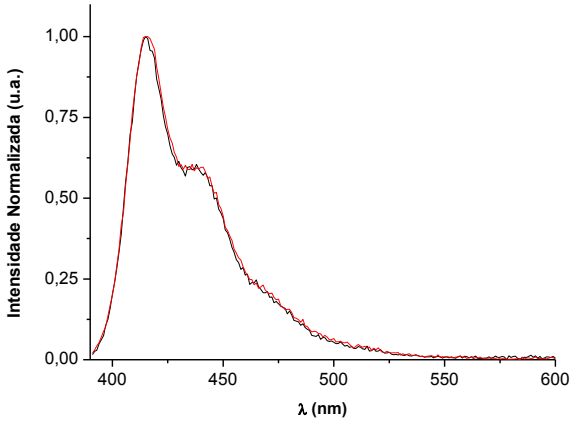


Figura 55: Espectro de emissão do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172,8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1,15\times10^{-5}$ M) de PVA_3 adicionado.

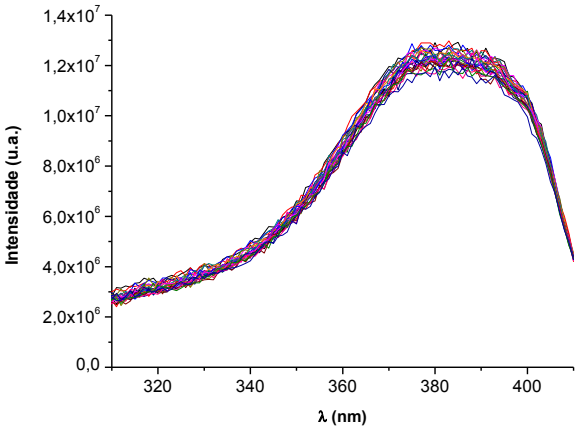


Figura 56: Espectro de excitação do HTMA-PFP, variando a concentração de PVA_3 (0 – $172{,}8\times10^{-5}$ M).

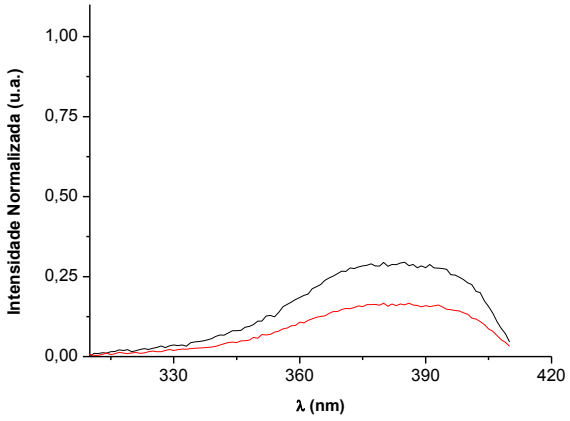


Figura 57: Espectro de excitação do HTMA-PFP, para concentração máxima ($172{,}8\times10^{-5}$ M) e mínima ($1{,}15\times10^{-5}$ M) de PVA_3 adicionado.

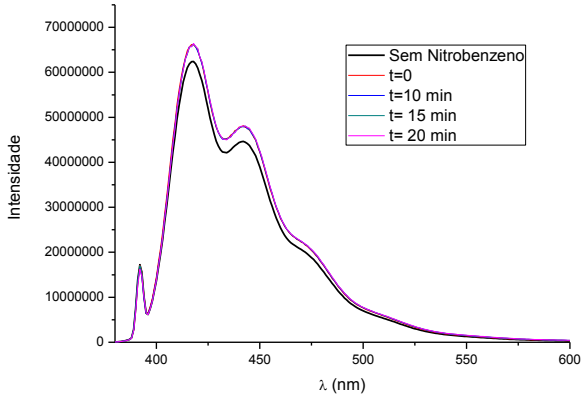


Figura 58: Espectro de emissão da HTMA-PFP com PVA_1 (gel), na presença de nitrobenzeno.

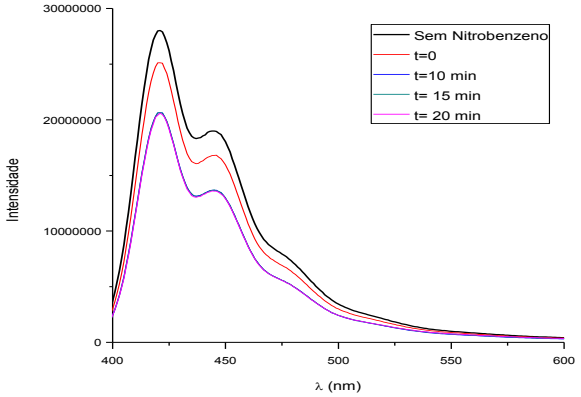


Figura 59: Espectro de emissão da HTMA-PFP com PVA_2 (gel), na presença de nitrobenzeno.

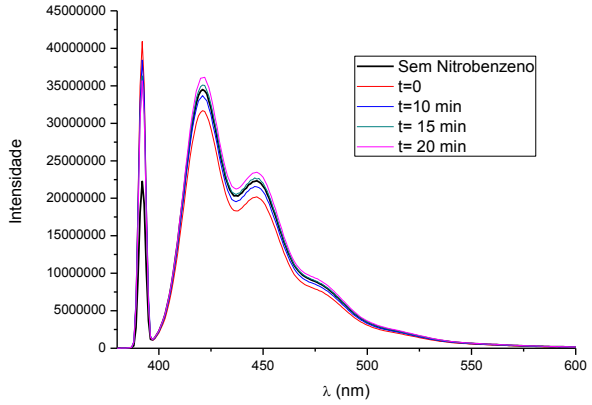


Gráfico 65: Espectro de emissão da HTMA-PFP com PVA_3 (gel), na presença de nitrobenzeno.

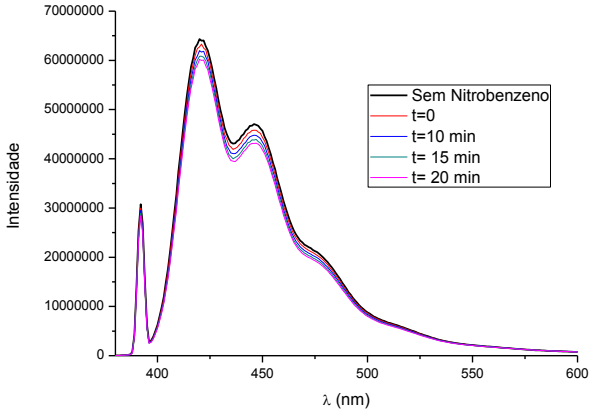


Gráfico 66: Espectro de emissão da HTMA-PFP com PVA_4 (gel), na presença de nitrobenzeno.

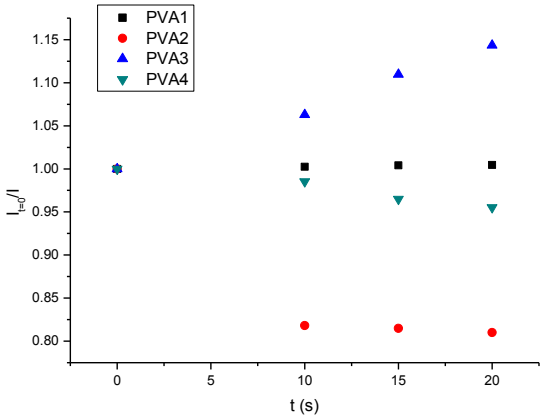


Figura 60: Razão de intensidades I(t=0)/I em função do tempo, HTMA-PFP+PVA (gel).

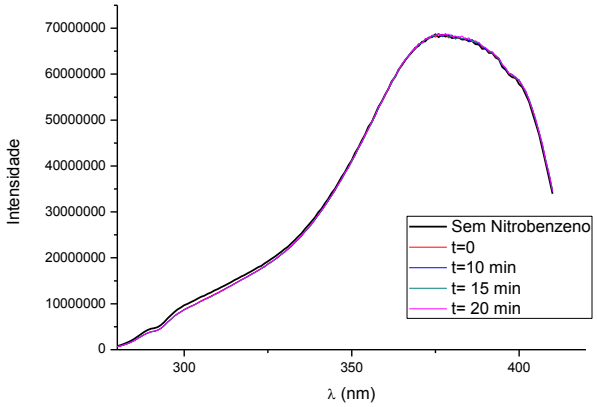


Figura 61: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA_1 (gel), na presença de nitrobenzeno.

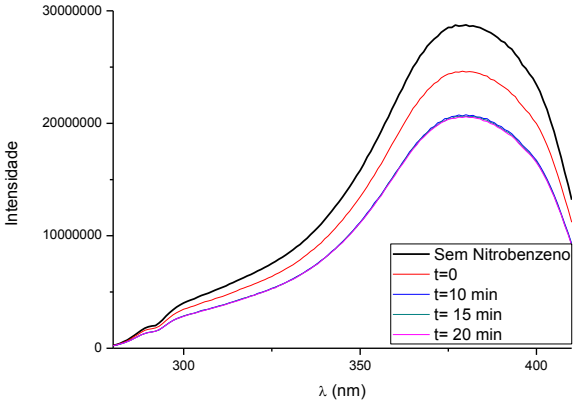


Figura 62: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA_2 (gel), na presença de nitrobenzeno.

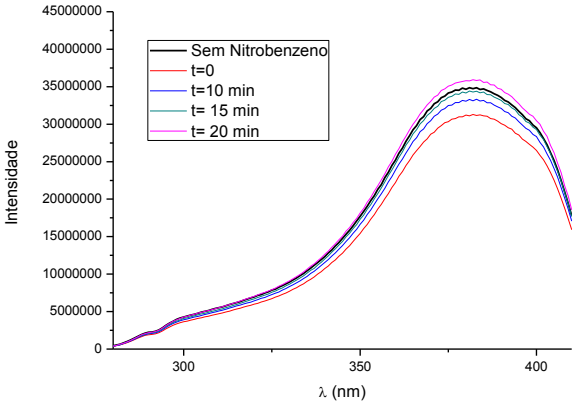


Figura 63: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA_3 (gel), na presença de nitrobenzeno.

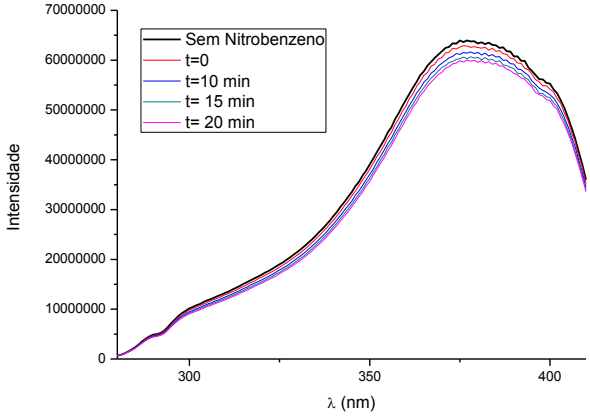


Figura 64: Espectro de excitação da HTMA-PFP com PVA4 (gel), na presença de nitrobenzeno.