

Eduardo Simões Temido Pereira Gomes

INTERAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS CONJUGADOS COM TENSIOATIVOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Mestrado em Química
Departamento de Química
FCTUC

Junho de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Eduardo Simões Temido Pereira Gomes

Interação de polieletrólitos conjugados com tensioativos em solução aquosa

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de
especialização em Controle de Qualidade e Ambiente

Orientadores: Professor Doutor Hugh Burrows
Doutora Maria Luísa Ramos
Doutora Telma Costa

Junho 2017

Universidade de Coimbra

“Recomeça... se puderes, sem angústia e sem pressa e os passos que deres, nesse caminho duro do futuro, dá-os em liberdade, enquanto não alcances não descanses, de nenhum fruto queiras só metade.”

Miguel Torga

Agradecimentos

No final desta jornada, gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Antes de tudo, gostaria de expressar a minha mais profunda gratidão ao Professor Hugh Douglas Burrows, o meu supervisor, por me dar a oportunidade de desenvolver o meu trabalho no Laboratório de Fotoquímica. Também estou muito agradecido pela sua orientação, assim como toda a ajuda e conhecimento transmitido.

À Doutora Maria Luísa Ramos agradeço por toda a ajuda no tratamento de dados relativos à Ressonância Magnética Nuclear e pelo apoio dado em alguns momentos-chave.

À Doutora Telma Costa queria agradecer pela sua orientação e disponibilidade, relativamente ao trabalho de Laboratório. Obrigado por ter tido sempre muita paciência para me ajudar e por todo o seu apoio, essencial neste projeto científico.

Passo a agradecer a todos os meus amigos, especialmente aqueles que mais me acompanharam durante esta caminhada: Patrícia Prazeres; Diana Santos; Mariana Albuquerque; Elisa Brás; Rita Félix; Andreia Filipa; Gonçalo Abreu; Rui Barata; Pedro Simões; Diogo Carvalho; César Neves; Ricardo Carvalho; Ricardo Fernandes; Diogo Pereira; Jaime Samelo; Alexandre Silva; Bernardo Albuquerque; Ulisses Marques; Américo Alves; Alexandre da Costa; Pedro Paulino; Ricardo Costa e Fábio Lima, pela lealdade, apoio, amizade e por todos os momentos vivenciados ao longo deste percurso.

Queria também agradecer à minha namorada, Bruna Alexandra, pelo apoio nos momentos mais difíceis e por nunca ter desistido de mim nem do meu sucesso académico.

Aos meus pais e restante família, obrigado por nunca terem deixado de me apoiar apesar de todas as dificuldades vivenciadas, e obrigado também por nunca terem permitido que desistisse deste nosso/vosso sonho.

O mundo sabe que (...)

Índice

Capítulo I.....	1
Introdução.....	1
1.1 Polímero: conceito básico e classificação	3
1.2 Polímeros conjugados: Estrutura e propriedades eletrônicas	4
1.3 Aplicação dos polímeros conjugados.....	7
1.3.1) Estrutura e funcionamento dos dispositivos poliméricos emissores de luz.....	8
1.3.2) Estrutura e funcionamento das células fotovoltaicas.....	11
1.4. Polieletrólitos conjugados: estrutura, agregação e aplicações.....	12
1.5. Surfactantes: estrutura, classificação e interação com CPEs	15
1.6. Transferência de energia eletrônica	18
1.7. Nanopartículas: nanopartículas de ouro.....	19
1.8. Coroas de éter	21
1.9. Objetivos	22
Capítulo II	25
Material e Métodos Utilizados	25
2.1 Reagentes e solventes utilizados	27
2.2 Métodos Utilizados	28
2.2.1 Espectroscopia absorção UV-visível.....	28
2.2.2) Espectroscopia de Fluorescência.....	31
2.2.3) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	34
2.2.4) Condutibilidade elétrica	35
2.2.5) DLS – <i>Dynamic Light Scattering</i>	36
2.2.6) Preparação de amostras	37
Capítulo III.....	41
Resultados.....	41
3.1.1) Teste de solubilidade do polímero BA3 e efeito do solvente: solventes orgânicos e misturas DMSO-H ₂ O	43
3.1.2) Caracterização fotofísica do polímero BA3	45
3.1.3) Estudo do efeito da adição de diferentes surfactantes ao polímero BA3	45
3.1.3.1) Estudo do efeito da adição do DTAB ao polímero BA3	46
3.1.3.2) Estudo do efeito da adição do CTAB ao polímero BA3	47

3.1.3.3) Estudo do efeito da adição do SDS ao polímero BA3	49
3.1.3.4) Estudo do efeito da adição do C ₁₂ E ₅ ao polímero BA3	51
3.1.4) Análise por espectroscopia de RMN do CPE BA3	52
3.1.5) Análise por condutimetria.....	53
3.2) Preparação e caracterização de suspensões coloidais de ouro	56
3.2.1) Interação Au-S – ligação química entre o polímero Ba3 e nanopartículas de ouro.....	57
3.2.2) Estudo fotofísico do efeito do polímero BA3 ligado às nanopartículas de ouro e o efeito da alteração das razões molares entre o polímero BA3 e a AuNP	58
3.3) Caracterização do polímero BG2 em clorofórmio	64
3.3.1) Estudos fotofísico do polímero BG2 em água na presença de surfactantes	65
3.3.2) Estudo do efeito dos metais no polímero BG2	69
3.3.3) Análise por espectroscopia de RMN do polímero BG2.....	75
Capítulo IV	79
Conclusões.....	79
Referências Bibliográficas	83

Siglas

Abs – Absorvância

AuNP – Nanopartículas de ouro.

BA3 – Poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) de tetrabutilamónio

BG2 – Poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno]

BHJ – do inglês “Bulk-heterojunction”

C₁₂E₅ – Pentaetilenoglicol monododecil éter

CMC – Concentração Micelar Crítica

CPE – Polieletrólitos conjugados

CTAB – Brometo de cetiltrimetialamónio

DLS – do inglês “Dynamic Light Scattering”

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DTAB – Brometo de dodeciltrimetilamónio

EDL – do inglês “*Electrical double layer*”

HOMO – do inglês “Highest Occupied Molecular Orbital”

IC – Conversão interna

ISC – Conversão intersistemas

LEDs – do inglês “Organic light-emission diode”

LUMO – do inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”

MeOH – Metanol

OLED – do inglês “Organic light-emission diode”

P3HT - Poli-3-hexiltiofeno regioregular

PCBM – éster metílico do ácido fenil-C61-butírico

PDI – grau de polidispersividade

PLED – do inglês “Polymer Light Emitting Diode”

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SDS – Dodecilsulfato de sódio

Resumo

Os polieletrólitos conjugados (CPE), polímeros conjugados com grupos iônicos ligados quimicamente, são materiais importantes visto que têm aplicações em diversas áreas: sensores químicos e biológicos; camadas de transporte de carga; diodos emissores de luz (LEDs) e sistemas fotovoltaicos [1].

Neste trabalho experimental estudou-se as interações que se estabelecem entre o polieletrólito conjugado aniônico, poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) (BA3) solubilizado numa mistura dimetilsulfóxido-água (DMSO-H₂O), com diferentes surfactantes: brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB); brometo de hexadecilamônio (CTAB); dodecilsulfato de sódio (SDS) e pentaetilenoglicol monododecil éter (C₁₂E₅). Também se recorreu à condutimetria em que foram realizados testes entre o BA3 e os surfactantes DTAB e C₁₂E₅.

Posteriormente, sintetizaram-se e caracterizaram-se soluções coloidais de ouro. No caso do polímero BA3, que contém grupos de tiosulfato na sua estrutura, é possível promover a interação Au-S entre o polímero e as nanopartículas. Para tal, recorreu-se à modificação das nanopartículas de ouro (AuNP), usando diversas concentrações de BA3 para uma constante concentração de AuNP.

Por último, estudou-se a interação do poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno] (BG2) com diversos solventes, surfactantes e sais de metais.

Estes estudos foram realizados recorrendo às técnicas de Espectroscopia de Absorção UV/Vis, Fluorescência e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ¹H e ¹³C), Condutimetria e *Dynamic Light Scattering* (DLS). A combinação de todas estas técnicas permitiu uma caracterização estrutural e pormenorizada destes sistemas.

Palavras-chave: Polímeros; Surfactantes; Interações; Agregação; LEDs.

Abstract

Conjugated polyelectrolytes, conjugated polymers which have ionic groups, are important materials that have applications in a wide variety of areas, including chemical and biological sensors, charge transport layers, light emitting diodes (LEDs) and photovoltaic systems [1].

In this experimental work the interactions have been studied between the anionic conjugated polyelectrolyte, poly(9,9'-thiosulfatohexyl)fluorene) (BA3), dissolved in dimethylsulfoxide-water solution, with various surfactants, DTAB, CTAB, SDS and C₁₂E₅. In addition, electrical conductivity was used to study the behavior of poly(9,9'-thiosulfatohexyl)fluorene) with DTAB and C₁₂E₅.

Subsequently, colloidal solutions of gold nanoparticles were prepared and characterized. Since this polymer contains a thiosulfate group in its structure, it is possible to induce the chemical reaction to form Au-S bonds between the polymer and the nanoparticles. Because of this, a study was made of the modification of the gold nanoparticles using various concentrations of poly(9,9'-thiosulfatohexyl)fluorene) for a constant concentration of AuNP.

Finally, a study was made of the interaction of poly[N-(1-aza-16-crown-6)-carbamido-2,5-thienileno-alt-1,4-phenileno] (BG2) with various solvents, co-solvents, surfactants and metal salts.

These experiments were carried out using the techniques of UV-vis absorption, fluorescence and multinuclear NMR (¹H and ¹³C) spectroscopy, conductimetry and dynamic light scattering (DLS). The combination of all these methods allowed a detailed structural characterization of these systems.

Key-words: Polymers; Surfactants; Interactions; Aggregation; LEDs

Capítulo I

Introdução

1.1 Polímero: conceito básico e classificação

Este trabalho envolve o estudo do comportamento de polímeros conjugados. O nome polímero é derivado do grego, *poli* que significa muitos e *mero*, unidade de repetição.

Polímeros, macromoléculas longas, são sintetizados a partir de unidades estruturais mais simples e menores, denominadas por monómeros através de um processo químico que se designa de polimerização. É difícil representar uma cadeia polimérica completa, uma vez que os polímeros possuem uma massa molecular elevada, ou seja, uma cadeia macromolecular extensa, por isso, apenas se representa a sua unidade estrutural (figura 1.1).

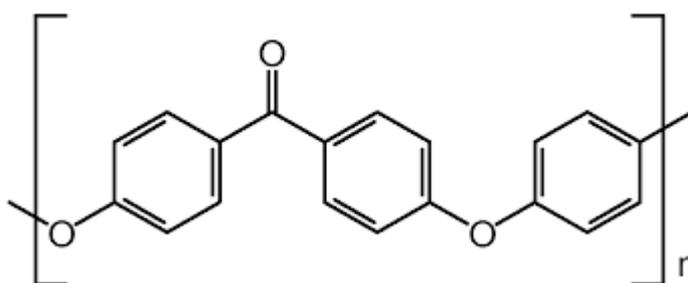


Figura 1.1- Representação da unidade monomérica de um polímero

A molécula é representada como um todo recorrendo à sua unidade estrutural colocada entre parênteses.

Relativamente ao número de monómeros que constituem a cadeia macromolecular, se apenas uma espécie de monómeros está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero. Caso apresente dois ou mais tipos de monómeros, o polímero é designado por copolímero.

Nos copolímeros, as unidades monoméricas poderão ter diferentes distribuições, podem ser distribuídas de forma aleatória sem ordem aparente (copolímero aleatório), de modo regular e alternado (copolímero alternado), em blocos (copolímero em blocos) e, por último, copolímero enxertado, existe quando os blocos de um monómero se inserem na cadeia constituída por outro monómero, como ramificações (figura 1.2) [2-4].

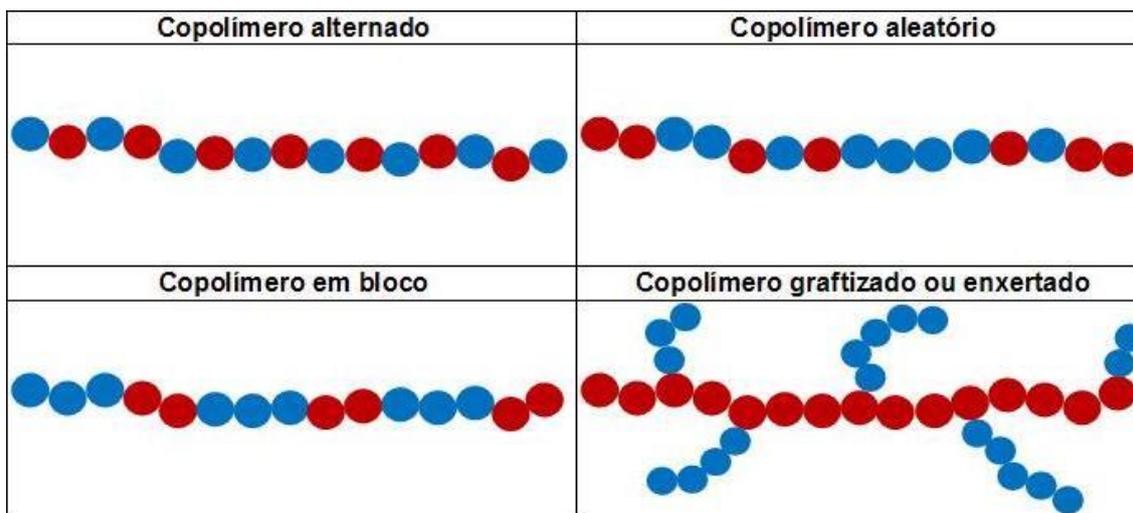


Figura 1.2- Representação esquemática dos diferentes copolímeros

Nos polímeros descritos anteriormente, em bloco e polímeros inseridos na cadeia principal, apresentam características próprias oriundas da junção de homopolímeros. Nos copolímeros em bloco existe competição entre as propriedades de cada bloco, o que confere a este tipo de copolímeros propriedades únicas, que surgem das ligações químicas entre as sequências de homopolímeros, o que os impede de agir de forma independente uma da outra [5].

A massa molecular dos polímeros é uma característica importante. Geralmente, os polímeros são polidispersos, e 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. O monómero e o tipo de estrutura do polímero influenciam o seu próprio comportamento em solução. As características do monómero determinarão assim as interações deste com o solvente sendo que, as interações intermoleculares presentes podem envolver interações de Van der Waals, pontes de hidrogênio, podendo também existir ainda interações iônicas.

1.2 Polímeros conjugados: Estrutura e propriedades eletrônicas

Os átomos de carbono da cadeia principal nos polímeros conjugados estão ligados através de uma sequência alternada de ligações simples e duplas ao longo da cadeia [6,7]. A natureza deste arranjo molecular confere aos polímeros propriedades semicondutoras devido à deslocalização dos elétrons π ao longo da cadeia e as

interações intermoleculares exercem também uma influência significativa nas propriedades macroscópicas deste tipo de materiais [8,9].

A deslocalização eletrônica é responsável pelo transporte de carga em polímeros conjugados e esta é obtida devido às fortes ligações atômicas dentro da rede, assim, a pouca correlação entre cadeias contribui para a deslocalização dos elétrons π e também para o fenómeno de fluorescência. A deslocalização dá-se ao longo de todo o sistema conjugado por efeito de ressonância. A conjugação da molécula influencia a diferença de energia entre os níveis energéticos e o comprimento de onda de absorção e emissão da molécula em estudo. Quanto maior for a conjugação, menor é a diferença de energia entre os níveis energéticos $\pi \rightarrow \pi^*$ e, conseqüentemente, o comprimento de onda de absorção e emissão da molécula serão maiores [10]. A conjugação pode encontrar-se apenas na unidade monomérica ou pode estender-se por um trecho da cadeia do polímero dependendo da conformação deste. O número de unidades monoméricas que compartilham elétrons deslocalizados depende da própria estrutura polimérica, da rigidez e da conformação da cadeia. O que faz com que as propriedades de luminescência desses polímeros dependam, em grande parte, do ambiente químico em que eles se encontram, da concentração do polímero, da polaridade do solvente, entre outros fatores.

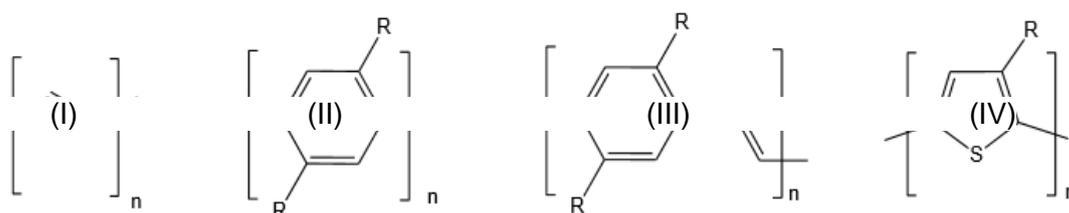


Figura 1.3- Estruturas de diferentes polímeros conjugados: (I) poliacetileno-PA. (II) poli(p-fenileno)-PPP. (III) poli(p-fenilenovinileno)-PPV. (IV) poli(tiofeno) [11]

Alguns dos polímeros conjugados mais comuns estão representados na figura 1.3.

Os grupos R podem ser átomos de hidrogênio, cadeias alquílicas, assim como grupos que contêm oxigênio [11].

A estrutura dos polímeros conjugados é conferida pela configuração da orbital híbrida, do tipo sp^2 , dos átomos de carbono que compõem a cadeia principal como se pode verificar na figura 1.4.

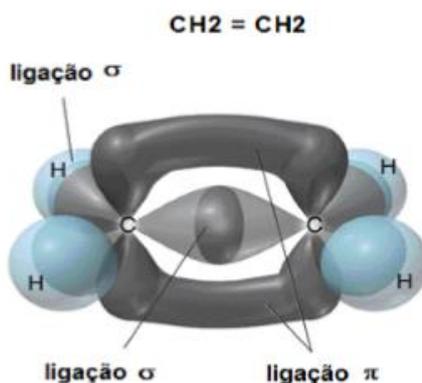


Figura1.4- Representação das orbitais moleculares π e σ que se estabelecem entre dois átomos de carbono

Neste arranjo molecular as orbitais não hibridizadas p_z formam as ligações duplas (π), enquanto, as orbitais coplanares sp^2 formam as ligações simples (σ). A formação das ligações π deve-se ao facto das orbitais p_z se encontrarem dispostas ortogonalmente ao plano das orbitais híbridas sp^2 e o espaçamento existente entre os átomos de carbono permitir a sobreposição entre orbitais vizinhas. A sobreposição conjugada das orbitais p_z ao longo da estrutura conjugada polimérica promove a deslocalização da densidade eletrónica, tanto acima como abaixo do plano da cadeia polimérica, através de um efeito de ressonância como já foi referido anteriormente.

A combinação linear entre as orbitais atómicas p_z dos carbonos constituintes de uma molécula conjugada gera orbitais moleculares ocupadas (ligantes- π) e orbitais moleculares desocupadas (antiligantes- π^*) com uma diferença de energia característica. Num polímero conjugado as n orbitais atómicas p_z geram orbitais moleculares ligantes e antiligantes com níveis de energia muito próximos entre si, respondendo de uma forma conjunta [12,13].

A estrutura eletrónica dos polímeros conjugados pode ser tratada como uma molécula, recorrendo à Teoria das Orbitais Moleculares, ou como semicondutora, recorrendo à Teoria das Bandas.

No modelo de bandas, o conjunto de orbitais π ocupadas corresponde à banda de valência, que é responsável pela mobilidade de cargas na cadeia polimérica, e a orbital limite em termos da Teoria das Orbitais Moleculares é designada por HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Por outro lado, o conjunto de orbitais π desocupadas corresponde à banda de condução e a orbital limite é denominada por LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) [14].

Recorrendo à Teoria de Bandas, a diferença energética que se verifica entre as orbitais LUMO e HOMO é chamada de hiato energético (“*band gap*”) do semicondutor (E_g) como

se pode observar na figura 1.5.

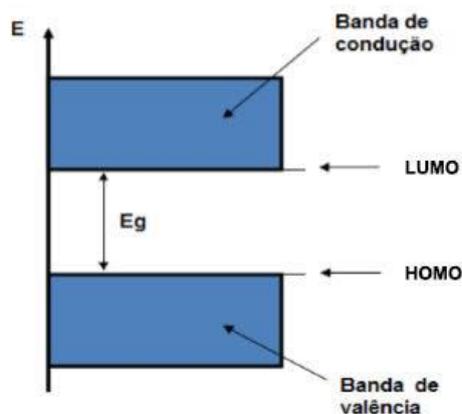


Figura 1.5- Representação do diagrama de energias para um material semiconductor [15]

Quando se incide luz constituída por fótons sobre um material semiconductor com energia superior a E_g , são excitados elétrons da banda de valência (HOMO) e transferidos para a banda de condução (LUMO). Essa energia absorvida corresponde a um comprimento de onda característico. Os elétrons na banda de condução podem voltar à banda de valência, caso exista um estado desocupado, e esse retorno ocorre através da emissão de um fóton de energia igual a E_g , ou seja, depois da excitação eletrônica, os elétrons voltam ao estado fundamental e o polímero emite luz (fluorescência) [15,16].

1.3 Aplicação dos polímeros conjugados

Esta classe de polímeros poderá ter aplicações em dispositivos optoeletrônicos, uma vez que, os polímeros semicondutores apresentam um hiato energético entre 1.5 e 4 eV, faixa essa de energia que corresponde à região visível da radiação eletromagnética, como pode ser observado na figura 1.6.

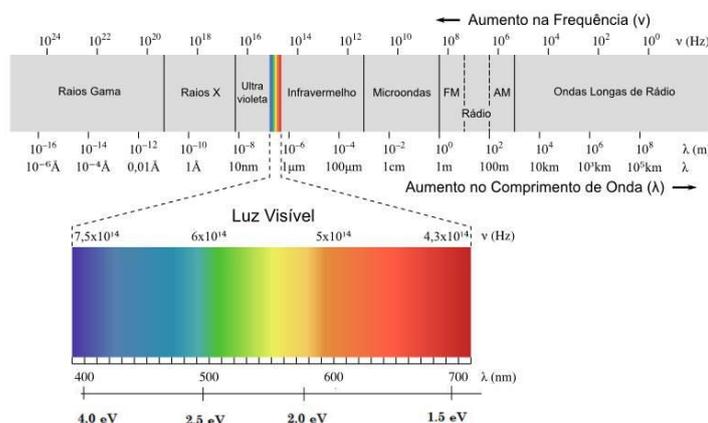


Figura 1.6- Espectro eletromagnético [17]

O espectro eletromagnético permite saber que a energia entre 1.5 eV e 4 eV abrange toda a região do visível. Considerando que muitos dos polímeros conjugados emitem luz neste intervalo de frequência, estes poderão ser usados em dispositivos optoeletrônicos como já foi referido acima [17].

Desde a constatação de que estes materiais poliméricos conjugados também poderiam ser condutores, em 1977 [18], passou a existir um interesse crescente no estudo dos mesmos. O interesse no estudo desses materiais provém da possibilidade de ajustar a estrutura molecular polimérica para se obter as propriedades optoeletrônicas e eletro-ópticas, de flexibilidade e a processabilidade desejada para esses materiais, oferecendo ainda as mesmas garantias dos polímeros convencionais. Relacionado com essas vantagens, estes materiais poliméricos têm sido largamente trabalhados devido à diversidade de possíveis aplicações nas áreas de optoeletrônica, como LEDs, células fotovoltaicas e sensores. Este interesse surge essencialmente com o objetivo de otimizar a estrutura molecular polimérica de forma a produzir materiais de menor custo e com a possibilidade de serem flexíveis [19].

1.3.1) Estrutura e funcionamento dos dispositivos poliméricos emissores de luz

De entre os dispositivos orgânicos, os díodos orgânicos emissores de luz (OLED, *organic light emitting diodes*) são os que assumem maior relevo [20,21]. Estes não são usados para substituir os aparelhos com base de silício, mas sim, para permitir o fabrico de determinados aparelhos optoeletrônicos a custos inferiores ou com outras funcionalidades. A variedade de propriedades que estes dispositivos apresentam são a base do seu grande interesse e, na tecnologia do dia-a-dia, encontram-se presentes nos ecrãs mais recentes de telemóveis, televisões e tablets. Os ecrãs produzidos baseados nestes materiais podem ser maiores, apresentar um baixo tempo de resposta, um custo de preparação relativamente baixo, são mais flexíveis, têm um elevado brilho/nitidez e um baixo consumo energético [22,23].

A estrutura tradicional dos dispositivos poliméricos emissores de luz (PLED) consiste num filme polimérico inserido entre dois elétrodos. Uma das faces do filme polimérico encontra-se em contacto com uma fina camada metálica que constitui o cátodo, este pode ser de alumínio, magnésio, ouro ou cálcio. O cátodo é responsável pela injeção de eletrões na matriz polimérica e, para que tenha um bom desempenho, necessita de ter uma baixa função de trabalho, ou seja, a ejeção de um eletrão tem de ocorrer usando uma pequena quantidade de energia, daí serem usados metais com baixo potencial de ionização.

A face do filme contrária ao do cátodo encontra-se em contacto com o ânodo, sendo que esta deverá ser constituída por um óxido metálico com elevada função de trabalho (alto potencial de ionização) de modo a facilitar a injeção de cargas positivas. Este óxido metálico, fino e transparente, é, normalmente, de óxido de índio dopada com estanho (ITO) e é o mais utilizado na preparação dos PLEDs por apresentar baixa resistência superficial. Por sua vez, esta liga metálica será depositada sobre um substrato, também ele transparente (vidro comum ou filme polimérico), por onde a luz será transmitida para o exterior. Quando o substrato usado é de vidro, o resultado é um LED rígido, por outro lado, quando o substrato trata-se de um filme polimérico inerte, como por exemplo polietileno tereftalato (PET), resulta num PLED flexível. A figura 1.7 ilustra a estrutura básica de um dispositivo emissor de luz [24].

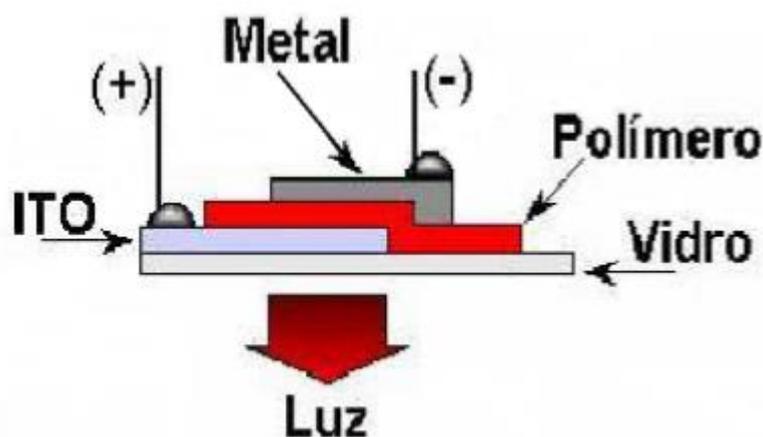
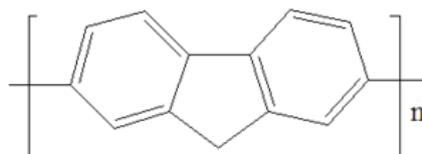


Figura 1.7- Esquema de um dispositivo eletroluminiscente com os diferentes componentes da sua estrutura [25]

O dispositivo funciona mediante a aplicação de uma corrente elétrica, que resulta na injeção de cargas positivas pelo ITO e de cargas negativas pelo elétrodo de alumínio ou cálcio. As cargas aplicadas percorrem o filme polimérico emissor em direções contrárias formando uma espécie denominada de excitação. Esta espécie excitada que se forma sofre decaimento e pode emitir luz quando, através de relaxamento, retorna radiativamente ao estado fundamental [26]. E aqui, a luz é gerada. Um polímero que é tipicamente usado neste tipo de sistemas é o polifluoreno (figura 1.8).



Polifluoreno

Figura 1.8- Representação da estrutura química do polifluoreno

Para aplicação em LEDs, o material polimérico tem requisitos fundamentais, o polímero deverá: ser amorfo e apresentar elevada temperatura vítrea; apresentar um comportamento semiconductor; eletroafinidade próxima da função de trabalho do metal (cátodo); potencial de ionização próximo da função de trabalho do ITO e apresentar elevada estabilidade química.

Relativamente aos materiais semicondutores inorgânicos, os dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLEDs) apresentam algumas vantagens: são fáceis de manusear; área emissiva superior; necessitam de menor voltagem e apresentam uma maior eficiência luminosa. De forma a melhorar, aperfeiçoar e otimizar os OLEDs, nos últimos anos tem surgido imensa literatura sobre os mesmos, focada essencialmente nas limitações que estes apresentam [27].

Com o evidente progresso no campo dos OLEDs estão a emergir diversos produtos comerciais (figuras 1.9 e 1.10) baseados nesta tecnologia, tais como telemóveis, tablets, portáteis, televisões com alta definição e lâmpadas com elevada durabilidade.



Figura 1.9- Ecrã de telemóvel baseado num OLED flexível, sendo capaz de desligar/ligar os seus pixéis 3x mais rápido que os dispositivos comuns, o que, permite a exibição mais fluída de imagens/vídeos (tempo de resposta rápido)



Figura 1.10- Ecrã espelhado desenvolvido com base na tecnologia OLED

1.3.2) Estrutura e funcionamento das células fotovoltaicas

Na comunidade científica, células solares poliméricas têm atraído uma especial atenção devido às vantagens que estas apresentam relativamente às células solares de silício. As células solares poliméricas apresentam: baixa densidade; baixo custo de preparação e instalação; maior flexibilidade; semitransparência e podem ser manufaturadas por um processo contínuo de impressão, o que reduz significativamente os custos de fabricação comparativamente às células tradicionais [28].

Todavia, estas células fotovoltaicas baseadas em polímeros conjugados para competirem com as células tradicionais têm que ser eficientes e apresentar um tempo de vida útil, uma vez que a eficiência das células tradicionais é, normalmente, mais elevada [29].

A conversão de luz solar em eletricidade por células fotovoltaicas é conhecida há largos anos, e a sua descoberta deve-se a Bequerel [30]. A primeira célula solar inorgânica foi desenvolvida posteriormente, em 1954, baseada em silício e tinha uma eficiência baixa, cerca de 6%. Ao longo do tempo a eficiência destas células foi aumentando, atingindo uma eficiência próxima dos 24% [31].

Nas células solares orgânicas, a camada ativa localiza-se entre dois elétrodos, com diferentes funções de trabalho, com o intuito de criar um campo elétrico dentro do material e assim coletar as cargas geradas pela absorção de fotões.

Para que se obtenha maior eficiência, é necessário que a camada ativa seja composta por uma mistura de materiais. Os diferentes materiais deverão possuir diferenças consideráveis quanto à sua eletroafinidade. Um dos materiais será o doador de eletrões, sendo o outro material, o aceitador de eletrões. Logo após a dissociação do excitão nas interfaces dos materiais, as cargas são transportadas e, de seguida, “recolhidas” pelos próprios elétrodos [32,33]. Uma das formas de colocar os dois materiais em contacto é fazer uma mistura entre eles (blenda) para formar assim, a camada ativa. O dispositivo que se forma quando se usa este tipo de camada ativa é conhecido como célula solar em heterojunção (BHJ) [34].

Os materiais usados que apresentam melhores resultados, resultam da combinação do poli-3-hexiltiofeno regioregular (P3HT) com o éster metílico do ácido fenil-C61-butírico (PCBM) e a estrutura destes encontra-se representada na figura 1.11.

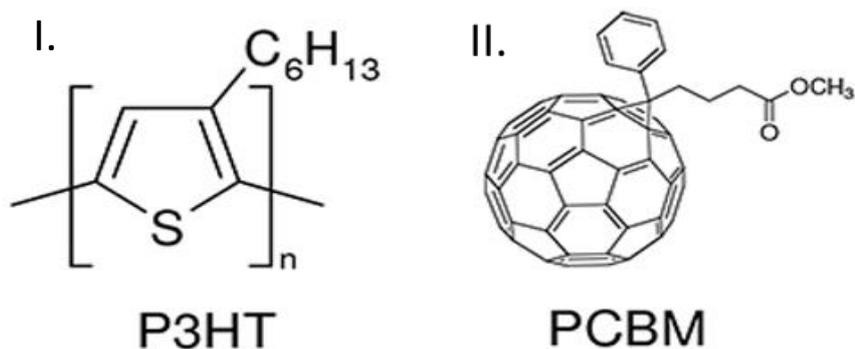


Figura 1.11- Estrutura molecular do P3HT e do PCBM [34]

As células fotovoltaicas orgânicas BHJ conseguem competir com as células de silício. A eficiência de conversão de energia tem vindo a aumentar, sendo estas, capazes de atingir a eficiência que se verifica quando se usam aparelhos fotovoltaicos inorgânicos [35].

Na figura 1.12 pode observar-se um painel fotovoltaico baseado em tecnologia polimérica.



Figura 1.12- Painel fotovoltaico desenvolvido tendo por base polímeros conjugados [36]

1.4. Polieletrólitos conjugados: estrutura, agregação e aplicações

Os CPEs são polímeros que possuem na sua estrutura ligações duplas conjugadas e cadeias laterais com grupos carregados, o que confere a estes propriedades óticas e eletrónicas únicas. Os CPEs têm a possibilidade de solubilizar em água e em solventes próticos [37].

Tendo em conta a estrutura da unidade repetitiva nestes polímeros, na figura 1.13, são apresentadas algumas das mais comuns.

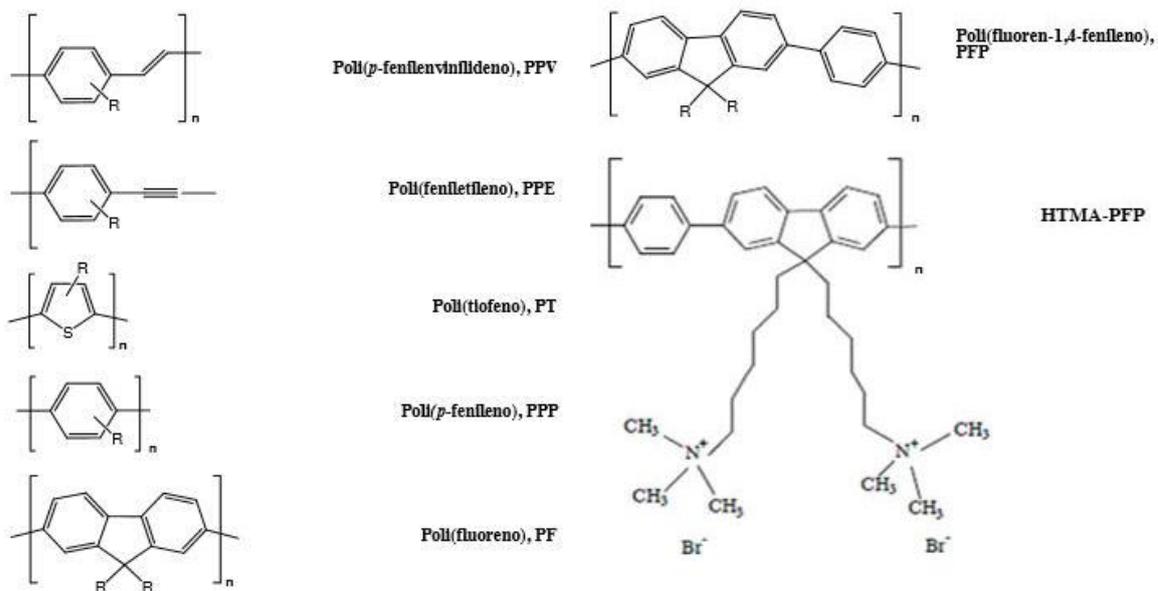


Figura 1.13- Estrutura das unidades monoméricas de alguns dos principais CPEs [40]

Os CPEs, em relação aos polímeros conjugados neutros, apresentam grupos iônicos na sua estrutura, o que aumenta a sua solubilidade em água, e outros solventes polares, o que se torna vantajoso [38].

Os CPEs apresentam uma absorção intensa na região do visível, bem como uma fluorescência bem definida [39]. Estes polímeros apresentam uma solubilidade limitada em água, que resulta da hidrofobicidade que lhe é conferida pelas ligações conjugadas e as interações π - π entre as cadeias adjacentes do polímero, devido à agregação. Os CPEs que se têm produzido com a adição de cadeias laterais com grupos iônicos ao polímero têm demonstrado uma grande tendência para se agregarem em meio aquoso, formando uma dispersão instável [40]. A agregação dos CPEs provoca alteração das propriedades fotofísicas, ocorrendo uma diminuição da fluorescência, embora este efeito possa ser resolvido com o recurso à adição de surfactantes [41].

Na preparação de CPEs, o objetivo principal é que estes sejam solúveis em água ou em outros solventes polares, de modo a serem usados em sensores ou outras aplicações em solução aquosa. Os CPEs, no geral, não formam soluções simples em água pura onde cada um tem presentes 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 LEDs.

Nos agregados dos CPEs observa-se uma hierarquia de estruturas em solução. As estruturas dependem de uma mistura complexa de diversos fatores, entre esses destacam-se: estrutura e rigidez da cadeia; interações das cadeias laterais com um

solvente ou com outras cadeias laterais; interações eletrostáticas repulsivas ou atrativas e possíveis interações com ligações de hidrogénio ou ligações π . As estruturas dos agregados por vezes surgem a partir de aglomerados altamente desorganizados [42].

De forma a promover o desenvolvimento dos CPEs em células solares e sensores é importante que haja uma caracterização espectroscópica e fotofísica destes. As propriedades fotofísicas e espectroscópicas dependem da estrutura química, da cadeia e do comprimento da conjugação do CPE em estudo.

De forma a quebrar a agregação dos CPEs pode alterar-se a polaridade com o uso de surfactantes, que através da interação hidrofóbica e/ou eletrostática com o CPE o envolve em micelas ou outros agregados [43].

Os CPEs podem ser aplicados em LEDs. O uso destes em aparelhos optoeletrónicos permite formar diferentes produtos relativamente aos tradicionais e com funções também elas distintas. Também são usados em camadas de transporte de carga nos elétrodos em OLEDs.

Os CPEs catiónicos têm a capacidade para terem uma camada de injeção e transporte de eletrões. A sua capacidade de injetar eletrões melhora o desempenho do dispositivo onde é aplicado. O facto de serem solúveis em solventes polares e insolúveis em solventes apolares permite um processamento ortogonal de um dispositivo com várias camadas por um tratamento “*wet-processing*”. Por outro lado, os contra-íões presentes nos CPEs podem causar problemas nos LEDs devido à geração de cargas desnecessárias [44].

Abaixo encontra-se a estrutura de um CPE (figura 1.14) que foi estudado. É aniónico visto que, nas extremidades das cadeias carbonadas ligadas ao polifluoreno, observam-se cargas negativas. Neste polímero o contra-íão influencia o comportamento da cadeia [45].

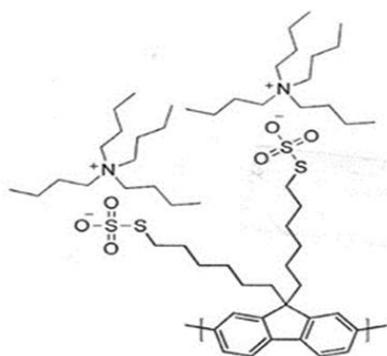


Figura 1.14- Estrutura do poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) de tetrabutylamónio; $M_n = 15000$ g/mol (ID= 2); número de unidades de repetição 30

Também foi estudado um polímero que na sua estrutura apresenta uma coroa de éter. Esta coroa aumenta a solubilidade do polímero em água e confere, simultaneamente, a capacidade de detetar, seletivamente, catiões de éter alcalino, catiões de metal de transição e catiões de amónio. No polímero poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno] (figura 1.15), o átomo de azoto (N) coordena com o metal. Caso o metal se encaixe na cavidade, poderão formar-se complexos 1:1, mas se o catião metálico for demasiado grande, formar-se-ão complexos “sanduíche”, onde duas coroas de éter se coordenam ao mesmo catião. Este polímero não é um polieletrólito, mas vai ter cargas iónicas quando complexa com sais metálicos ou surfactantes iónicos.

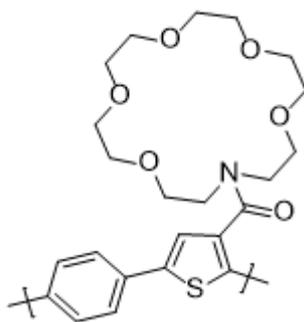


Figura 1.15- Estrutura do Poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno]; $M_n=7870$, número de unidades de repetição 18

1.5. Surfactantes: estrutura, classificação e interação com CPEs

Os surfactantes têm uma grande aplicabilidade industrial e científica. Na área científica são muito utilizados como agentes para solubilizar compostos, co-catalisadores de reações químicas, entre várias outras aplicações.

Os surfactantes são agentes tensoativos, conhecidos como sabões e detergentes. Têm a tendência de adsorverem-se em interfaces ar-água e em polímeros, produzindo estruturas ordenadas. Esta tendência em acumular-se em interfaces é uma das propriedades fundamentais dos surfactantes, a outra é a formação de agregados, como micelas, cristais líquidos e vesículas em solução.

Nos últimos anos, o estudo dos tensoativos alcançou um aumento significativo em praticamente todos os campos da Química Experimental, desde Analítica até à Química Sintética [46].

Os surfactantes são moléculas cuja estrutura química possui grupos com afinidades distintas, ou seja, uma “cauda” hidrofóbica (apolar), geralmente acima de doze átomos de

carbono, ligada a uma “cabeça” formada por grupos funcionais hidrofílicos (polares), como se observa na figura 1.16. É considerada uma molécula anfifílica por apresentar, na sua molécula, duas regiões com afinidades diferentes (parte polar e apolar). Os tensoativos possuem propriedades, tais como: capacidade de formar espumas, na superfície de um líquido, e redução da tensão superficial, ao se adsorver nas superfícies ou nas interfaces líquido-líquido e líquido-gás.

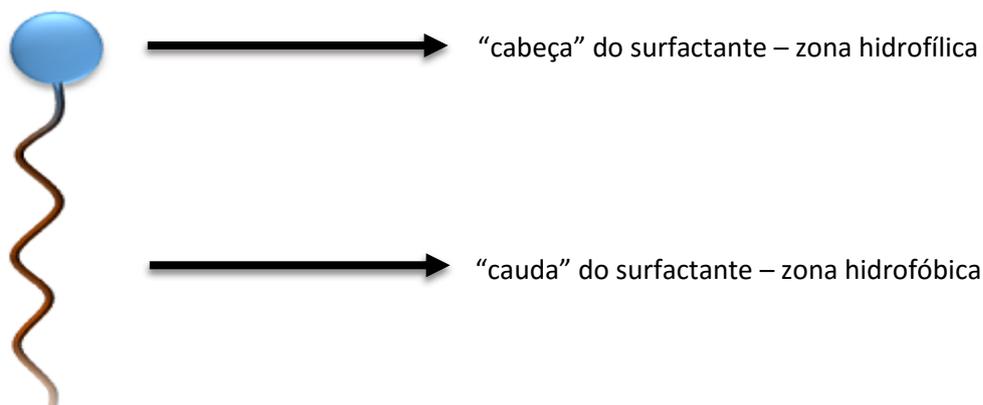


Figura 1.16- Esquema da estrutura anfifílica de um surfactante [3]

As moléculas de surfactante associam-se podendo formar uma variedade de estruturas dependendo da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema.

A adição de surfactantes em água reduz a tensão superficial desta até atingir um limite. Este limite ocorre quando a superfície está coberta com uma monocamada de surfactante e se inicia a formação de agregados na solução, chamados de micelas. As micelas são agregados coloidais nano-estruturados. Em solução diluída, os surfactantes atuam como eletrólitos fortes, porém, com o aumento da concentração, observam-se mudanças das propriedades físico-químicas da solução. Esta concentração é definida como concentração micelar crítica (CMC) [47].

A CMC é considerada a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam. Os valores da CMC dependem: da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbonada; da carga do surfactante; da natureza da cabeça polar; do contra-íão; da temperatura e do tipo e concentração de qualquer eletrólito adicionado. A partir desta concentração os monómeros rearranjam-se espontaneamente de tal forma que adquirem uma conformação termodinamicamente estável. Este fenómeno deve-se à ação do efeito hidrofóbico (à alta organização das moléculas de água que promovem a agregação das caudas hidrofóbicas dos monómeros) [48].

A classificação dos surfactantes é feita com base na natureza do grupo hidrofílico (que se encontra em contacto com a água). Estes podem ser catiónicos (quando a parte hidrofílica da molécula é constituída por um átomo carregado positivamente), aniónicos (quando apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo carregado negativamente),

zwitteriônicos (quando a extremidade hidrofílica contém um íon positivo e outro negativo, formando um dipólo elétrico globalmente neutro) ou não iônicos (quando possuem uma estrutura polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações por pontes de hidrogênio).

Os surfactantes usados neste trabalho experimental encontram-se representados na tabela 1.1 e para melhor compreensão da sua estrutura química eles encontram-se explanados na figura 1.17.

Surfactante	Fórmula molecular	Classificação	CMC (M)
DTAB (I)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico	$1,56 \times 10^{-2}$
CTAB (II)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+\text{Br}^-$	Catiônico	$9,2 \times 10^{-4}$
SDS (III)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	Aniônico	$8,3 \times 10^{-3}$
C_{12}E_5 (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{OH}$	Não iônico	$6,5 \times 10^{-5}$

Tabela 1.1- Surfactantes usados neste trabalho e suas: fórmulas moleculares, classificações e concentrações micelares críticas [3]

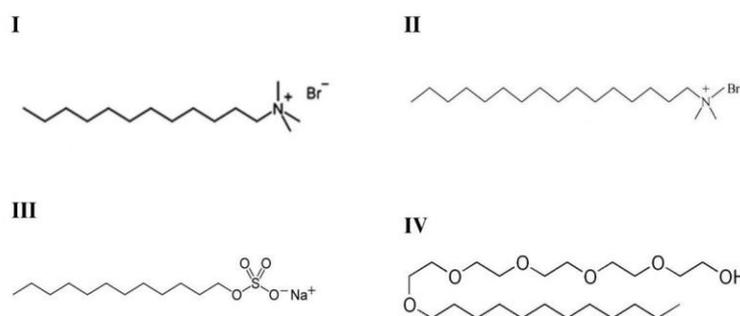


Figura 1.17 Representação da estrutura química dos surfactantes usados neste trabalho experimental. I) SDS; II) C12E5; III) DTAB e IV) CTAB

A adição de surfactantes a CPEs provoca diversos efeitos nas suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas [49].

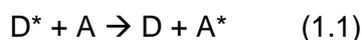
Os primeiros estudos, efetuados por *Whitten*, envolviam a interação de surfactantes catiônicos com um polímero conjugado aniônico, e observou-se que a fluorescência do CPE aumentou significativamente na presença dos surfactantes [50]. Existem diversos estudos na literatura que relatam as alterações provocadas pela adição de surfactantes a polieletrólitos relativamente à fluorescência. Estudos recentes, demonstraram que a adição de surfactantes a CPEs permite, comumente, melhorar as propriedades óticas

dos polieletrólitos, caso fosse usado o surfactante adequado, e por consequência as suas aplicações [51].

1.6. Transferência de energia eletrónica

A transferência de energia eletrónica é um fenómeno que usualmente constitui uma parte dos processos mais complexos, tais como por exemplo, a fluorescência. A transferência de energia é o termo usado para descrever a transferência de excitação eletrónica de uma espécie química para outra. A espécie química envolvida neste fenómeno poderá ser: átomo, molécula, ião ou radical. A transferência poderá ocorrer para uma espécie igual ou diferente (transferência intermolecular de energia), ou mesmo entre grupos de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia) [52,53].

A cor da emissão do espectro visível poderá ser selecionada devido às propriedades dos polímeros conjugados e com o uso de dopantes adequados. A transferência de energia é definida como a doação da energia de uma molécula (polímero conjugado) doadora excitada (D^*) para outra molécula aceitadora no estado fundamental (A) e a emissão ocorre a partir do estado excitado do dopante como se pode esquematizar na equação 1.1.



Existem duas formas que permitem a transferência de energia, mecanismos de *Förster* e de *Dexter*, sendo que para qualquer um destes mecanismos, o dopante deve possuir uma energia mais baixa que a do estado excitado do polímero. A transferência do tipo *Dexter* envolve um mecanismo de permuta de eletrões. Por outro lado, a transferência do tipo *Förster* envolve uma interação dipolo-dipolo entre o doador e o aceitador. Nos materiais poliméricos a direção de propagação da energia de excitação ocorre tendencialmente para moléculas com maiores comprimentos de conjugação (menor energia). A probabilidade deste processo se verificar é nos dada por vários fatores como: a sobreposição espectral dos espectros de emissão do polímero e o espectro de absorção do dopante e a proximidade entre eles. Este tipo de transferência de energia origina a emissão a partir do estado singleto (fluorescência).

Por tudo o que foi dito anteriormente, este mecanismo tem uma importância fulcral para a transferência de energia singleto-singleto observada em PLEDs. Quando se trata de sistemas que envolvem dipolos pontuais, os modelos de *Förster* e *Dexter* envolvem simplificações.

Para além da cor do LED, na transferência de energia também se pode observar um aumento de eficiência de eletroluminiscência [54].

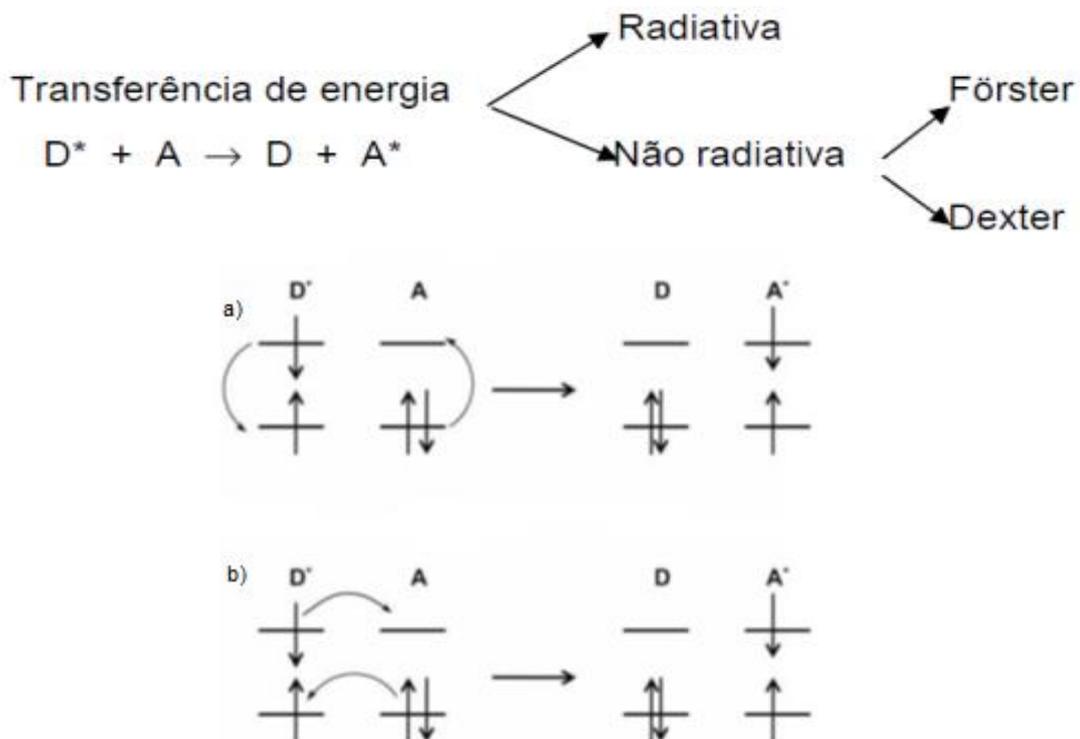


Figura 1.18- Em a) encontra-se esquematizado o processo de transferência de energia do tipo *Förster* e em b) a transferência de energia do tipo *Dexter* [55]

1.7. Nanopartículas: nanopartículas de ouro

O termo nanotecnologia, originalmente, designava a engenharia à escala molecular, construindo-se e manipulando sistemas a partir de componentes à nanoescala. O desenvolvimento progressivo vivido nesta área, nanotecnologia, fez com que o termo fosse alargado, abrangendo, atualmente, uma variedade de tecnologias que manipulam a matéria a uma escala abaixo dos 100 nm [56].

A nanotecnologia envolve a produção e manipulação de materiais com o objetivo de criar, desenvolver e otimizar materiais que apresentem novas propriedades e consequentemente novas funções. O rearranjo dos materiais à nanoescala requer pouca energia e permite a reversibilidade do sistema uma vez que as interações envolvidas, são interações moleculares fracas [57].

As nanopartículas podem apresentar propriedades novas ou otimizadas relativamente às suas características específicas (intrínsecas do material que as origina) como tamanho, morfologia, etc., quando comparadas com partículas de dimensões superiores da mesma fonte (origem) de onde as nanopartículas se formaram [58].

As AuNP apresentam propriedades que diferem significativamente dos materiais mais comuns à escala macroscópica, o que as torna importantes para diversas aplicações. Poderão ser aplicadas em eletrocatalise, biosensores e em dispositivos eletrônicos.

Estas nanopartículas esféricas, quando irradiadas por luz, sofrem oscilação coletiva de elétrons livres na superfície da partícula, absorvendo apenas parte da luz visível. Este efeito que se observa especificamente para um leque reduzido de nanopartículas esféricas denomina-se por efeito de ressonância do plasmão de superfície e depende essencialmente da forma, do material e do tamanho da partícula [59]. Mesmo estas partículas, que apresentam escalas nanométricas, frequentemente sofrem aglomeração/agregação originando partículas secundárias com dimensões superiores. Esse efeito verifica-se com o fim de minimizar a área total diminuindo assim, a tensão superficial do sistema. A aglomeração das partículas são causadas por forças de *Van der Waals*, que permitem que a energia do sistema diminua.

Uma forma de combater a aglomeração das nanopartículas passa pelo uso de técnicas de estabilização. Dois métodos são comumente usados para evitar a agregação das nanopartículas. Pode recorrer-se a uma técnica que provoca a dispersão por repulsão eletrostática resultante da interação entre a dupla camada eletrônica – *electrical double layer* (EDL) que cerca as partículas. A estabilização eletrostática ocorre quando as forças atrativas de *Van der Waals* entre as partículas são superadas pelas forças eletrostáticas repulsivas. A EDL é constituída por duas camadas de iões paralelos. A primeira camada, denominada por carga de superfície tanto pode ser negativa como positiva e coincide com a superfície do corpo. A segunda camada encontra-se na superfície do líquido e é eletricamente oposta à primeira camada. É formada por iões livres que resultam da influência da atração elétrica e movimento térmico, sendo, por isso, denominada de camada difusa.

O segundo tipo de estabilização envolve forças esféricas. A interface ocorre quando as cadeias moleculares ligadas a um ponto da superfície possuem um “ramo” termicamente móvel na solução. As partículas tendem a aproximarem-se umas das outras e, com este tipo de estabilização, é restringida a mobilidade das cadeias no solvente produzindo um efeito de natureza entrópica. Neste método, recorre-se ao uso de surfactantes. As moléculas destes são absorvidas pela superfície das partículas e as suas cadeias liofílicas interagem com o solvente. A interação que se verifica produz uma barreira energética

contra a interação das partículas. A estabilização esférica pode ocorrer na ausência de barreiras elétricas, sendo efetiva em meios aquosos e não aquosos [60,61]. Os métodos de estabilização relatados atrás encontram-se esquematizados na figura 1.19.

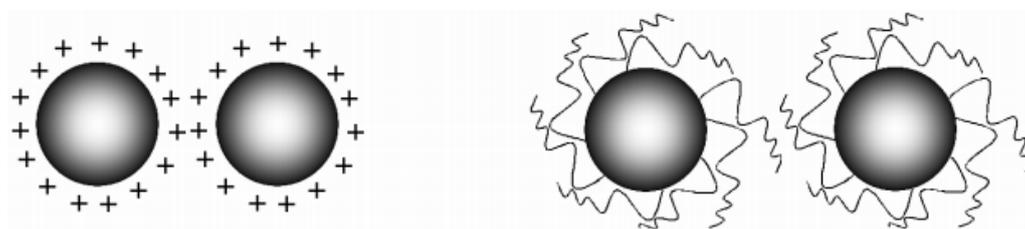


Figura 1.19- I) Estabilização de tamanhos das partículas por EDL; II) estabilização do tamanhos das partículas por forças esféricas [62]

A ressonância plasmônica do ouro, sofre desvios do comprimento de onda no espectro visível devido ao seu tamanho, forma e também ao meio que envolve o sistema. Devido a estas propriedades e comportamentos muito específicos das nanopartículas de ouro elas podem ter diversas aplicações, aplicações essas que já foram enumeradas anteriormente [63].

1.8. Coroas de éter

Coroas de éter são heterociclos que, na sua forma mais simples, são oligômeros cíclicos do dioxano, figura 1.20. A unidade repetitiva essencial das coroas de éter é o óxido de etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) que se repete por duas vezes no dioxano e por 6 vezes na 18-coroa-6. Não existe nenhuma definição formal da transição existente entre o heterociclo e o heteromacrociclo. O anel de nove membros 1,4,7-trioxanano (9-coroa-3) também poderá ser designado como uma coroa e pode interagir com catiões. Os macrociclos do tipo $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, quando o n é superior ou igual a 4, são geralmente designados por coroas de éter em vez do seu nome sistemático. Isto verifica-se, uma vez que estes compõem um grupo especial de heterociclos que se ligam a catiões. Alguns exemplos destes heterociclos têm surgido na literatura [64].

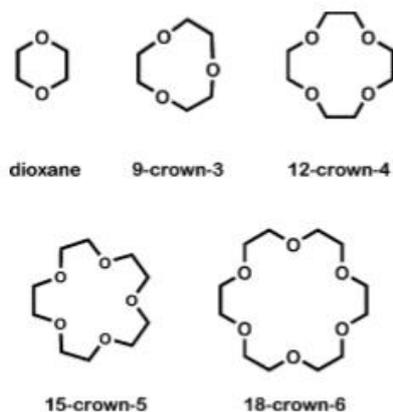


Figura 1.20- Oligômeros cíclicos do óxido de etileno, desde o dioaxno à 18-coroa-6 [64]

Na literatura existem numerosos exemplos de coroas de éter que são usadas como sensores para uma ampla gama de iões inorgânicos. As suas propriedades como recetor seletivo em conjugação com uma facilidade relativa de os sintetizar e estabelecer modificações estruturais torna as coroas de éter alvos bastante atrativos. A maioria das aplicações destes é relativa à aplicação para sensores de iões seletivos, no entanto, também se aplicam em dispositivos optoeletrónicos.

Polímeros com coroas de éter na sua estrutura têm vindo a ter o interesse acrescido na nanociência e na ciência dos materiais. Este sistema, de polímeros com coroas de éter incorporadas na sua estrutura começaram por ser reportados nos anos 70 [65]. A maior parte dos polímeros desenvolvidos na época tinham limitadas aplicações devido à capacidade deste, em ligar a catiões. À medida que o estudos neste tipo de sistema se desenvolveram, as aplicações destes expandiram-se. As coroas foram integradas em unidades estruturais tendo sido desenvolvido ao longo do tempo uma série de novos compostos e materiais [64].

1.9. Objetivos

Neste trabalho experimental pretende-se estudar as interações que se estabelecem entre o polieletrólito conjugado aniónico, poli(9,9'-tiosulfonatohexilo)fluoreno) solubilizado em DMSO-H₂O, com diferentes surfactantes; SDS, C₁₂E₅, DTAB e CTAB.

Posteriormente, pretende-se promover a interação Au-S entre o polieletrólito e as AuNP, uma vez que o polieletrólito em estudo apresenta grupos de enxofre na sua estrutura. Para tal, recorrer-se-á a modificações de AuNP com diferentes concentrações de polieletrólito.

Por último, tenciona-se estudar a interação do poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno] com diversos solventes, co-solventes e sais de metais.

Capítulo II

Materiais e Métodos Utilizados

2.1 Reagentes e solventes utilizados

Nome sistemático ou comum ou abreviatura	Fórmula Química	Fornecedor do Reagente
Metanol (MeOH)	CH ₃ OH	Fisher-Scientific
Dimetilformamida (DMF)	HCON(CH ₃) ₂	Sigma-Aldrich
Dimetil Sulfóxido (DMSO)	(CH ₃) ₂ SO	Sigma-Aldrich
Água mili-Q		
Brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ Br	Sigma
Brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ Br	Sigma
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	Sigma-Aldrich
Pentaetilenoglicol monododecil éter (C ₁₂ E ₅)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OH	Sigma-Aldrich
DMSO deuterado	(CD ₃) ₂ SO	Sigma-Aldrich
Citrato de sódio	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	Acros-Organics
Cloreto de Ouro	HAuCl ₄ · x(H ₂ O)	Sigma-Aldrich
Cloreto de Bário	BaCl ₂ · 2H ₂ O	Sigma-Aldrich
Cloreto de lantânio	LaCl ₃ · xH ₂ O	Sigma-Aldrich
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Sigma-Aldrich
Nitrato de Zinco	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Merck
Nitrato de Európio	Eu(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	Sigma-Aldrich
Clorofórmio deuterado	CDCl ₃	Aldrich
Água deuterada	² H ₂ O	Acros-Organics
poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) de tetrabutilamónio (BA3)		Sintetizado em laboratório pelo grupo do Professor Ullrich Scherf. <i>Macromolecular Chemistry Group (buwmacro), Bergische Universität Wuppertal, Alemanha.</i>
Poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno] (BG2)		Sintetizado em laboratório pelo grupo do Professor Ullrich Scherf. <i>Macromolecular Chemistry Group (buwmacro), Bergische Universität Wuppertal, Alemanha.</i>

2.2 Métodos Utilizados

A caracterização fotofísica baseou-se no recurso às técnicas espectroscópicas de absorção do ultravioleta-visível (UV-vísivel) e emissão de fluorescência. Tendo em conta que os polímeros conjugados em estudo são luminiscentes, esta caracterização fotofísica apresenta uma importância relevante no estudo dos mesmos.

2.2.1 Espectroscopia absorção UV-visível

Os espectros de absorção UV-visível foram obtidos no espectrofotómetro UV-2100 (espectrofotómetro comercializado pela Shimadzu) (figura 2.1), assim como no espectrofotómetro Cary 5000, comercializado pela Agilent Technologies (figura 2.2).



Figura 2.1- Espectrofotómetro UV-2100 (espectrofotómetro comercializado pela Shimadzu)



Figura 2.2 Espectrofotómetro Cary 5000, comercializado pela Agilent Technologies

Para as medições, recorreu-se a células de quartzo, com percurso ótico de 1 cm, tendo sido feitas à temperatura ambiente. Os espectros de absorção obtidos das diferentes amostras apresentam uma gama de comprimentos de onda entre os 200 e os 800 nm.

Nesta técnica, uma fonte de radiação contínua passa por um monocromador (que separa a radiação policromática) e atravessa a célula que contém a amostra. Esta energia é recebida por um detetor que a converte num sinal elétrico. Esse sinal é registado por um mostrador resultando na absorção ótica.

A espectroscopia de absorção UV-vísivel baseia-se na absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou iões e está normalmente associada a transições eletrónicas. As transições eletrónicas ocorrem por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um eletrão é promovido de um estado eletrónico de baixa energia (HOMO) para outro de energia mais elevada (LUMO). Esta técnica baseia-se na energia de excitação que é necessária para a transição de eletrões entre orbitais moleculares e permite obter informações importantes sobre a estrutura do sistema [66].

As transições que podem ocorrer numa molécula orgânica aquando da sua excitação encontram-se na figura 2.3.

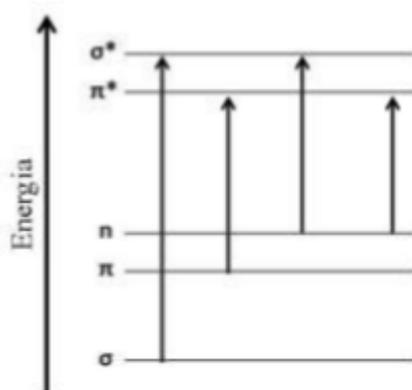


Figura 2.3- Diagrama das transições eletrônicas [67]

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem em compostos que contêm grupos funcionais insaturados e envolvem absorvidades molares elevadas e as transições $n \rightarrow \pi^*$, por outro lado, ocorrem em compostos com orbitais π e heteroátomos com eletrões não-ligantes.

A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente pode ser obtida recorrendo à Lei de *Beer-Lambert*, sendo que, depende da concentração do meio absorvente, do coeficiente de absorção molar e do percurso ótico da radiação. O estudo da variação da quantidade de luz absorvida com a concentração permite: determinar quantitativamente um grande número de substâncias químicas; determinar curvas de titulação e o estudo cinético de reações lentas em solução. Por outro lado, uma “biblioteca” de espectros de absorção permite identificar e verificar o grau de pureza dos compostos, calcular o momento dipolar da transição e por fim calcular a diferença energética entre estados eletrónicos.

Esta técnica é revista regularmente na *Analytical Chemistry* desde 1945 o que demonstra um grande desenvolvimento da mesma ao longo dos anos [68].

A absorvância de uma espécie química depende diretamente da sua concentração na amostra em estudo daí esta técnica ser considerada uma técnica quantitativa.

O feixe de radiação eletromagnética que atravessa o meio absorvente pode ser atenuado devido a processos de absorção, reflexões e fenómeno de dispersão como se verifica na figura 2.4.

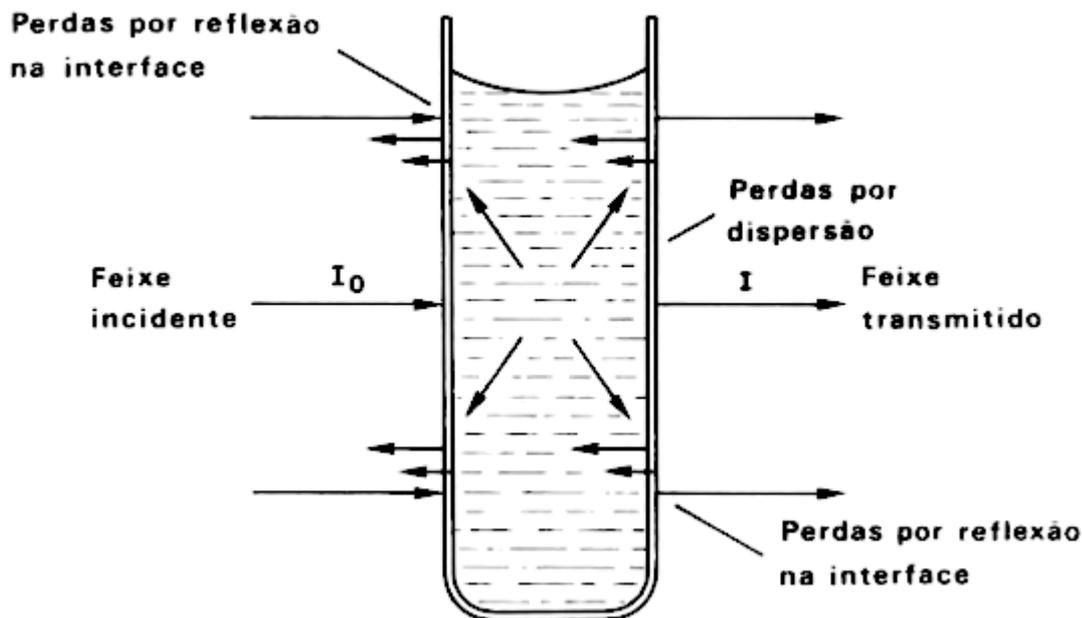


Figura 2.4- Esquema dos processos que podem ocorrer quando se incide um feixe de radiação eletromagnética num meio com uma espécie absorvente

Tendo em conta apenas o fenómeno de absorção, a intensidade do feixe transmitido, I , relaciona-se com o feixe incidente, I_0 (paralelo e monocromático de comprimento de onda) pela lei de *Beer-Lambert*:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon(\lambda)cb} \quad (2.1)$$

onde c (mol l^{-1}) é a concentração da espécie absorvente, ε ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) o coeficiente de absorção molar ao comprimento de onda λ , e b (cm) o percurso óptico da radiação no meio. Experimentalmente obtêm-se a razão das intensidades:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon(\lambda)cb} \quad (2.2)$$

que se designa por transmitância (T). A transmitância poderá ser nula, quando o meio é totalmente absorvente, por outro lado, a transmitância poderá ser ter um valor unitário quando o meio é completamente transparente. A transmitância é substituída pela absorvência apesar da transmitância ser um grandeza com significado intuitivo e obtêm-se a equação final de *Beer-Lambert*:

$$A = -\log_{10} T = \varepsilon(\lambda)cb \quad (2.3)$$

a absorvência apresenta a vantagem de variar linearmente com o percurso óptico, concentração do absorvente e com o coeficiente de absorção molar [69].

A lei de *Beer-Lambert* é válida apenas para soluções diluídas, usualmente para concentrações inferiores a 10^{-3} M. Esta lei pode apresentar desvios, uma vez que as medidas de absorvância não apresentam linearidade para todas as faixas de concentrações. Os desvios que esta lei apresenta podem ter diversas origens: devido a interações que envolvem os centros absorventes; desvios reais; desvios relativos à variação do índice de refração com a concentração; desvios químicos (quando ocorrem reações entre a espécie absorvente e o solvente) e desvios instrumentais (relacionados com a instabilidade da fonte, radiações estranhas que atingem o detector e originam sobreposições de bandas de absorção).

2.2.2) Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos através do espectrômetro Spex Industries Inc., modelo Fluorolog DM 3000 F (figura 2.5) em células de quartzo com percurso óptico de 1cm.



Figura 2.5- Espectrômetro Spex Industries Inc., modelo Fluorolog DM 3000 F

Nesta técnica, uma fonte de radiação contínua passa por um monocromador (que separa a radiação policromática). Como a luz sofre um desvio de 90° , a luz que chega ao detector é unicamente luz de fluorescência, que vai passar novamente por um detector. Após isso o sinal chega ao receptor em forma de espectro de intensidade de fluorescência vs comprimento de onda.

A emissão de radiação eletromagnética de moléculas que foram anteriormente excitadas por absorção de luz quando regressam ao seu estado fundamental é designada por luminescência molecular [68]. Uma molécula excitada é energeticamente instável e vai ter de perder energia para voltar ao estado fundamental. Isso pode ocorrer por dois processos: processos não radiativos – onde os elétrons inicialmente em estados excitados são transferidos a outros de menor energia, sem que haja emissão de radiação

eletromagnética; processos radiativos – a relaxação da molécula ocorre por emissão de energia sob a forma de radiação eletromagnética.

A emissão de radiação eletromagnética pode ocorrer por duas vias distintas, por fluorescência e fosforescência dependendo da natureza dos estados eletrônicos envolvidos no processo. A fluorescência é um processo que ocorre quando o estado excitado é singleto, ou seja, onde o spin do elétron na orbital excitada mantém o valor original. Por outro lado, o processo de fosforescência ocorre quando a orientação do elétron que foi excitado ao estado superior é invertida (estado excitado tripleto, T_n).

Esta transição, que ocorre no processo de fosforescência é proibida pela regra de spin, $\Delta s = 0$. Como consequência, o tempo de vida de fosforescência (ms-s) é bastante superior ao tempo de vida de fluorescência (ns) [70].

Na figura 2.6, observa-se um esquema do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.

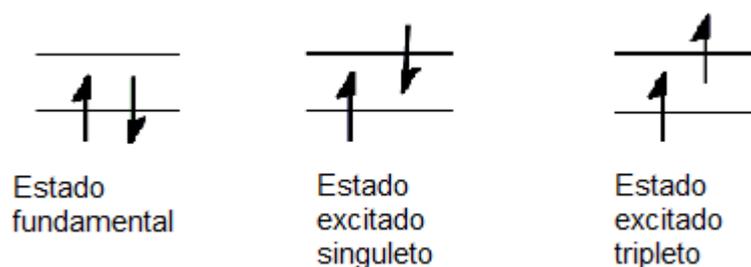


Figura 2.6- Representação esquemática do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto [71]

As moléculas são excitadas para o estado singleto após a absorção de radiação no comprimento de onda característico, representado por um S_n como se observa na figura 2.6 [72].

A molécula que é sujeita à excitação é desativada por relaxação através dos níveis vibracionais, de estados eletrônicos com a mesma multiplicidade até atingir o primeiro nível vibracional de estado excitado singleto de energia menor, segundo a regra de Kasha [69]. A esta desativação por relaxação da molécula designa-se por a conversão interna (IC).

A energia de excitação molecular pode ser libertada através de diversos modos, os quais encontram-se representados pelo diagrama de Jablonski, figura 2.7.

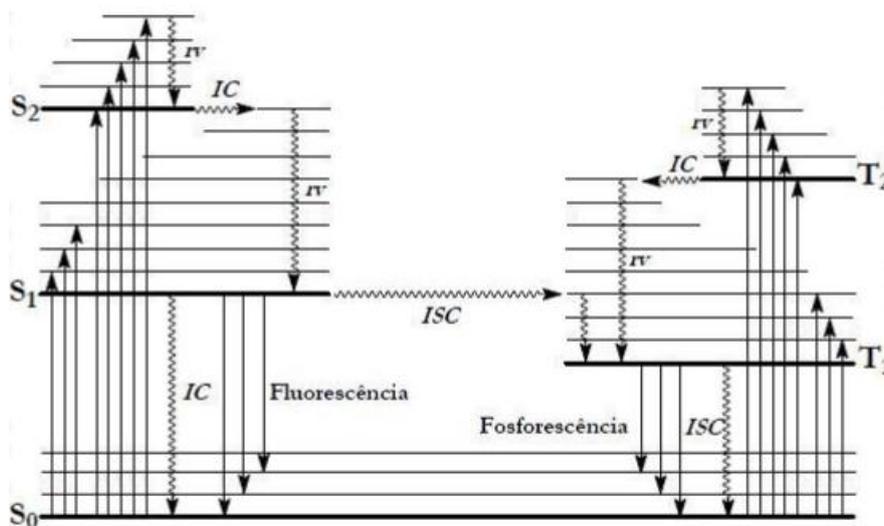


Figura 2.7- Diagrama de Jablonski apresentando os diferentes estados eletrônicos referentes a uma excitação eletrônica e os processos de desativação resultantes. S₀-estado fundamental; S₁-primeiro estado excitado singleto; S₂-segundo estado excitado singleto; T₁-primeiro estado excitado tripleto; T₂-segundo estado excitado tripleto. rv-relaxação vibracional; IC-conversão interna; ISC-conversão intersistemas [72]

Os processos radioativos que se encontram ilustrados no diagrama de Jablonski são geralmente classificados como fenômenos de luminescência (fluorescência e fosforescência), como já foi dito anteriormente. Caso a diferença energética entre os estados S₁ e S₂ seja elevada e o sistema rígido, a desativação do primeiro estado excitado para o estado fundamental ocorre com emissão de radiação eletromagnética na forma de fluorescência. Mas, se a orientação do elétron que foi excitado for invertida (estado excitado tripleto), a desativação para o estado fundamental ocorre com a emissão de fosforescência.

Por outro lado, nos processos não radiativos, a IC ocorre quando há transição entre dois estados com a mesma multiplicidade de spin, sem que ocorra emissão de fóton (S_n → S₀). A conversão intersistemas (ISC) que também é um processo radiativo, verifica-se quando há transferência de elétrons entre estados de diferentes multiplicidades de spin (T_n → S₀). Por fim, a relaxação vibracional verifica-se quando a molécula perde rapidamente o seu excesso de energia vibracional devido a colisões com outras moléculas, fenômeno que é responsável pela libertação de calor [73].

2.2.3) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos num espectrômetro de 500 MHz (Bruker Avance III HD), usando sw de 6000 Hz, tempos de aquisição de 5,0 s. A amostra foi colocada num tubo de 5 mm de diâmetro, tendo sido usada como referência interna o DMSO ($\delta=2,5$ ppm relativamente ao TMS) no estudo com o BA3 e D₂O ($\delta=4.79$ ppm relativamente ao TMS) no estudo com o BG2.

A RMN é uma técnica analítica que permite obter informação estrutural e dinâmica sobre a matéria. Esta baseia-se na deteção das propriedades magnéticas dos núcleos dos compostos em análise [74].

A RMN explora as propriedades magnéticas dos núcleos dos átomos. Os núcleos dos átomos com carga rodopiam em torno do seu eixo, gerando o seu próprio campo magnético. Estes núcleos estão dispostos de forma aleatória mas sob a influência de um forte campo magnético externo, são obrigados a alinhar-se em orientações específicas. Estas orientações alinhadas com o campo magnético caracterizam-se por terem diferentes níveis energéticos. Ao retomarem à sua orientação original os núcleos libertam energia, emitindo uma radiação característica. Este fenómeno designa-se por ressonância magnética nuclear [75].

Em RMN sujeita-se uma amostra a um intenso campo magnético, seguidamente, expõe-se a amostra a um varrimento de radiação eletromagnética. No momento em que a frequência do aparelho corresponde exatamente à frequência de ressonância característica do núcleo, os núcleos mudam para outra orientação. Desligando a fonte de radiação eletromagnética, os núcleos retomam a sua orientação original emitindo uma radiação que origina um sinal elétrico. Após tratamento matemático (transformação de Fourier - FT) é possível traçar um gráfico da intensidade do sinal em função da frequência aplicada a que chamamos espectro de RMN.

As frequências de ressonância dos núcleos dependem, não só da natureza do núcleo em estudo, mas também do ambiente químico, aparecendo em sítios diferentes do espectro de RMN. As frequências de ressonância são expressas numa unidade que se designa por desvio químico (e é expressa em ppm). Este desvio químico indica a localização de um sinal de RMN em relação a um padrão, que por convenção tem um desvio químico igual a 0 ppm. Assim sendo, a RMN permite determinar o número e o tipo de grupos químicos num composto, sendo desta forma uma técnica valiosa para a obtenção de informação sobre a estrutura de moléculas.

A RMN pode ser aplicada não só na elucidação estrutural de pequenas e médias moléculas, como também no estudo de macromoléculas, como proteínas ou ácidos nucleicos. Para além de ser muito útil na elucidação da estrutura molecular, a RMN pode ser também usada para estudar processos dinâmicos de moléculas e para estudar interações/reações entre moléculas.

As experiências mais comuns de espectroscopia de RMN baseiam-se na observação direta de núcleos de ^1H em solução. O núcleo do hidrogénio comporta-se como um eletrão que tem valores do número quântico de spin $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, o que pressupõe a existência de momentos magnéticos. O sinal é proporcional à diferença populacional entre os estados considerados. Uma vez que a capacidade de detetar estas pequenas diferenças populacionais é acentuada sendo a espectroscopia de RMN é um método sensível [77].

Em RMN existe acoplamento spin-spin, este é provocado pelas influências magnéticas dos átomos de hidrogénio adjacentes aos átomos responsáveis pelo sinal elétrico. Quando estamos na presença de um acoplamento entre 2 prótons estamos na presença de um duplete, se esse mesmo acoplamento for entre 3 prótons teremos um sinal triplo e assim sucessivamente [78].

2.2.4) Condutibilidade elétrica

As resistências elétricas das soluções foram medidas num medidor *Wayne-Kerr* model automatic LCR a 1 kHz, usando uma célula de condutância *dip-type*, com uma constante de $0,1002 \text{ cm}^{-1}$. O sistema é mantido num termóstato a $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, de forma a equilibrar o sistema termostaticamente.

A capacidade que uma solução apresenta para conduzir eletricidade é designada por condutibilidade elétrica. Esta depende da concentração e da natureza das espécies iónicas presentes na solução. Ao aplicar uma diferença de potencial entre dois elétrodos imersos numa solução, os iões dissolvidos migram para os elétrodos. Esta migração é a base do fluxo de corrente elétrica através da solução. A corrente elétrica criada depende do números de iões que presentes e também da velocidade com que estes se movem.

Na equação anterior, K é uma constante de proporcionalidade, C é a concentração em equivalentes por litro do ião e λ é uma constante numérica, característica de cada ião.

Numa solução, para se medir a condutividade elétrica introduz-se dois elétrodos de metal inerte frente a frente, de igual tamanho e forma. Entre os dois elétrodos haverá uma

coluna de líquido e a resistência eléctrica dependerá das dimensões da coluna, da temperatura e da natureza da solução.

A resistência (R) de uma coluna de solução uniforme de área A (cm²) entre dois eléctrodos distanciados de d (cm) é dada por:

$$R = l \times d/A \quad (2.4)$$

A constante de proporcionalidade *l* é a resistência específica ou resistividade e quando *d* e A são iguais é igual à resistência medida numa célula. A temperatura em que a medição ocorre é dada pela função *l*. Para soluções de eletrólitos, a resistência específica diminuiu com o aumento da temperatura.

A grandeza (d/A) denomina-se constante da célula, a partir de medições das áreas dos eléctrodos e da distância entre eles, uma vez que o campo eléctrico não é homogéneo e não é limitado ao volume da solução entre os eléctrodos torna-se quase impossível determinar a constante da célula usadas em química analítica. Por consequência, a constante da célula, tem que ser determinada por medição da resistência de uma solução para a qual se conheça *l*.

A condutividade (L) de uma solução é o inverso da sua resistência e pode-se escrever:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{l} \times \frac{A}{d} = K \times \frac{A}{d} \quad (2.5)$$

sendo que K é a condutividade específica.

A condutividade representa-se em ohm (Ω) e a condutividade específica em ohm por centímetro (Ω/cm⁻¹).

2.2.5) DLS – *Dynamic Light Scattering*

É uma técnica não invasiva e bem estabelecida de medição de tamanho e da distribuição do tamanho de moléculas e partículas. Pode ser aplicada na caracterização de partículas, emulsões e moléculas que foram dispersas ou dissolvidas num líquido.

Os eletrões de uma molécula encontram-se numa configuração de equilíbrio – num estado não perturbado. Numa experiência de dispersão de luz, foca-se um feixe monocromático de luz na amostra, e a luz dispersa e, é medida por um detetor. A interação das moléculas com o campo eléctrico oscilante do feixe de luz provoca uma oscilação dos eletrões em torno da posição de equilíbrio, induzindo um momento dipolar,

cuja magnitude depende da polarizabilidade da molécula – facilidade com que os elétrons se afastam da sua posição de equilíbrio. Desta forma, as moléculas atuam como uma segunda fonte de luz, a qual é irradiada em todas as direções.

O movimento browniano das partículas ou moléculas em suspensão faz com que a luz laser seja espalhada com intensidades diferentes. A análise dessas flutuações de intensidade resulta na velocidade do movimento browniano e assim, determina-se o tamanho da partícula.

Em solução, as moléculas de AuNP e as modificações das mesmas, encontram-se distribuídas aleatoriamente, ou seja, verificam-se flutuações no número de moléculas em cada elemento de volume.

2.2.6) Preparação de amostras

As soluções envolvendo CPEs, foram preparadas por pesagem. Após a adição dos diferentes solventes foram protegidas da luz com o recurso a uma folha de papel de alumínio, num agitador magnético.

Devido às dificuldades de homogeneização das soluções envolvendo o polímero BA3, a agitação magnética durou cerca de 15 dias e foi preciso submeter estas soluções a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura ambiente.

As soluções referentes ao polímero BG2 foram submetidas a agitação magnética, sendo que, o tempo de agitação foi aproximadamente 3 dias.

Todos os estudos envolvendo estes CPEs foram efetuados nos 25 dias seguintes após a sua preparação.

Os surfactantes usados, antes de serem adicionados aos CPEs foram pesados e sofreram agitação magnética, tendo sido dissolvidos com água Milipore Mili-Q. O mesmo tratamento foi efetuado aos sais de metais que foram adicionados ao polímero BG2. Tanto os surfactantes como os sais de metais foram preparados horas antes da sua adição aos CPEs.

A síntese de AuNPs foi feita a temperatura elevada, usando um sal de Au(III) e citrato de sódio como agente redutor – Método *Turkevich* [79]. Preparou-se uma solução de HauCl_4 ($5,36 \times 10^{-5}$ mol em 50 ml de H_2O) num Erlenmeyer. Esta solução foi submetida a agitação e a temperaturas elevadas (≈ 100 °c). A solução atingiu a temperatura de ebulição passado 30 minutos e após 5 minutos de estar submetido a esta temperatura adicionou-se uma solução de citrato de sódio ($2,16 \times 10^{-4}$ mol em 5 ml de H_2O). A agitação manteve-

se durante mais 15 minutos já com o aquecimento desligado. A solução mudou de cor após a adição do citrato de sódio, mudou de uma cor amarelada para uma cor avermelhada.

As modificações das AuNPs com o polímero BA3 foram feitas numa reação com um tempo de duração aproximadamente de 15 horas. A solução, (v/v) 2:1 (MeOH/H₂O), foi submetida a uma temperatura aproximadamente de 80 °c e agitação magnética. As concentrações usadas da AuNP sintetizada anteriormente manteve-se constante, tendo sido alterada a concentração de polímero BA3 adicionado à solução.

As medidas de absorvância e de fluorescência foram obtidas utilizando uma célula de quartzo com quatro faces e com um percurso ótico de 1 cm.

Capítulo III

Resultados

3.1.1) Teste de solubilidade do polímero BA3 e efeito do solvente: solventes orgânicos e misturas DMSO-H₂O

O teste de solubilidade do polímero foi efetuado uma vez que, se verificou que o polímero BA3 era pouco solúvel em água devido ao efeito hidrofóbico. Para determinar em qual solvente o polímero seria mais solúvel fez-se um teste simples de solubilidade com diferentes solventes utilizando o espectro de absorção UV-visível de uma solução saturada. Entre os solventes utilizados e representados temos a dimetilformamida (DMF), o DMSO e o metanol (MeOH). Também foi feito este teste com dioxano, etanol e acetona, mas a sua representação não foi feita, uma vez que, com estes os espectros de absorção não apresentavam nenhuma banda de absorção significativa.

Abaixo, encontra-se o espectro de absorção do polímero BA3 na presença dos diferentes solventes.

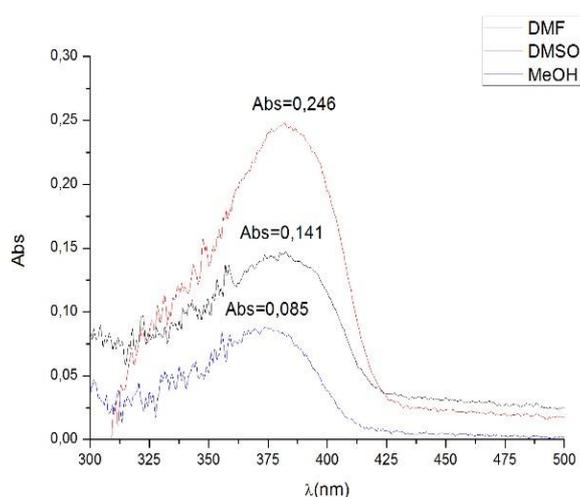


Figura 3.1- Espectro de absorção do polímero BA3, de concentração 5×10^{-3} M na presença

Da análise do espectro de absorção representado na figura 3.1, é possível observar-se que, o polímero BA3 quando misturado em DMSO, apresenta uma absorvância máxima de 0,246, em DMF, uma absorvância máxima de 0,141 e em MeOH uma absorvância máxima de 0,085. Tendo em conta os valores destas absorvâncias máximas, e assumindo que o coeficiente de absorção molar é igual para todos os solventes, verifica-se que o polímero BA3 misturado em DMSO, apresenta uma absorção máxima superior quando comparado com os restantes solventes podendo assim formular-se que este solvente é o mais indicado para promover a dissolução do polímero BA3.

O interesse dos CPEs está relacionado com o estudo do mesmo em soluções na presença de água, fez-se um estudo sobre o efeito que provocaria no polímero BA3 a variação da razão (v/v) numa mistura DMSO-H₂O.

Na figura 3.2, apresenta-se o espectro de absorção, emissão e excitação de fluorescência obtidos pela variação da razão (v/v) da mistura DMSO-H₂O.

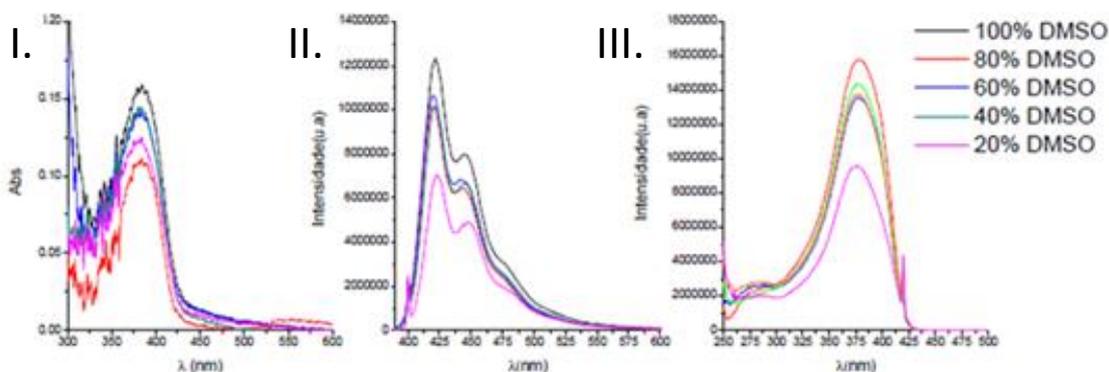


Figura 3.2- Espectro de absorção (I), emissão de fluorescência (II) e excitação de fluorescência (III) do polímero BA3 com diferentes razões (v/v) da mistura DMSO-H₂O.

No espectro de absorção, espectro (I), da figura 3.2, a absorvância máxima observada é de aproximadamente 0,16 para um $\lambda=385\text{nm}$. Esta, ocorre quando estamos perante a ausência de água. Também no espectro de emissão de fluorescência, espectro (II), da figura 3.2, o polímero BA3, apresenta intensidades máximas de emissão quando o solvente usado é composto na sua totalidade por DMSO. No espectro de excitação de fluorescência, espectro (III), da figura 3.2, o comportamento fotofísico é moderadamente distinto relativamente às intensidades máximas de excitação. No entanto, é possível observar-se que a mistura que apresenta maior % de H₂O é a que apresenta valores de intensidades de excitação de fluorescência mais baixas quando comparadas com as restantes.

Este efeito já seria de esperar visto que o DMSO é um solvente eficaz na dissolução do polímero e por outro lado o polímero na presença de H₂O tende a agregar-se provocando alterações significativas nos espectros de absorção e de fluorescência. Este comportamento já foi observado com outros CPEs onde se observa também, a diminuição da absorvância e fluorescência quando estamos na presença de agregação, comportamento verificado na literatura [80].

Os CPEs como é o caso deste têm tendência para se agregarem em solução aquosa provocando alterações significativas tanto no espectro de absorção como nos espectros de fluorescência. A formação de agregados diminui a solubilidade reduzindo assim a intensidade da emissão e da excitação de fluorescência.

3.1.2) Caracterização fotofísica do polímero BA3

Antes de iniciar o estudo do efeito da adição dos diferentes surfactantes ao polímero fez-se uma caracterização do polímero BA3.

Na figura 3.3 tem-se o espectro de absorção e emissão de fluorescência normalizado do polímero BA3 de concentração 5×10^{-5} M em DMSO.

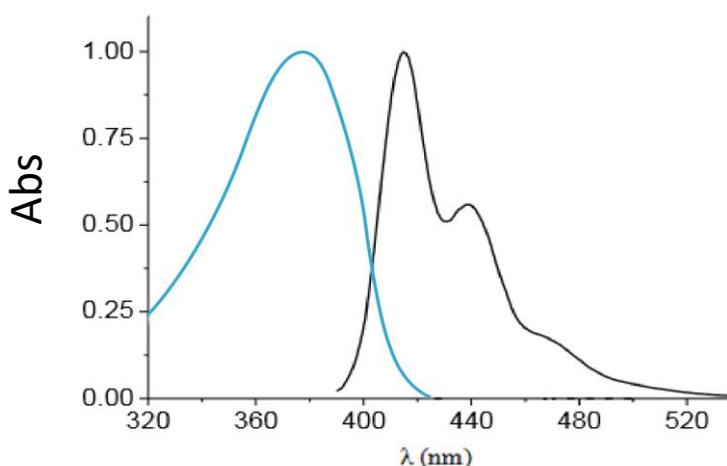


Figura 3.3- Espectro de absorção e emissão de fluorescência com excitação a 390 nm do polímero em DMSO sem adição de surfactante.

Como se pode observar na figura 3.3, a absorção eletrônica é caracterizada por uma banda larga e sem estrutura. O perfil desta banda reflecte a absorção do sistema conjugado do polímero. No entanto, a emissão de fluorescência, é estruturada e independente do comprimento de onda de excitação. O perfil da banda de emissão de fluorescência evidencia a presença de um único estado emissivo que será do sistema conjugado de menor energia. Os espectros de absorção e fluorescência são concordantes com resultados na literatura para polifluorenos [81].

3.1.3) Estudo do efeito da adição de diferentes surfactantes ao polímero BA3

O polímero BA3 encontra-se dissolvido em misturas distintas de DMSO-H₂O e apresenta uma concentração de 5×10^{-3} M. Os diferentes tipos de surfactantes adicionados ao polímero BA3 são usados para analisar a influência da carga e do efeito hidrofóbico na formação de agregados polieletrólito-surfactante. Este estudo, surge com a necessidade de avaliar as interações que se estabelecem entre o polímero BA3 e os distintos surfactantes.

Os surfactantes usados neste estudo foram: o DTAB, CTAB, SDS e por fim o $C_{12}E_5$.

3.1.3.1) Estudo do efeito da adição do DTAB ao polímero BA3

Na figura 3.4, está representado o espectro de absorção, emissão e excitação de fluorescência do polímero BA3 de concentração 5×10^{-3} M dissolvido numa mistura DMSO- H_2O (15%) com a adição de diferentes concentrações de DTAB. O gráfico presente nesta figura representa as intensidades máximas observadas no espectro de emissão em função das diferentes concentrações de DTAB adicionadas ao polímero.

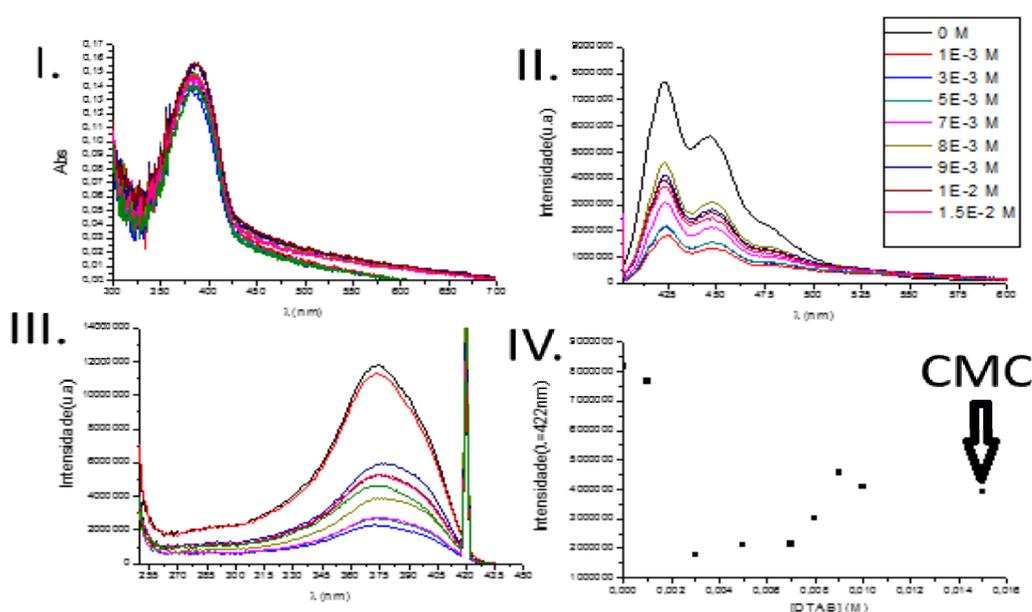


Figura 3.4- Espectro de absorção, (I), espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc}=385$ nm), (II), espectro de excitação de fluorescência, (III), com a adição de DTAB ao polímero numa mistura de 15% DMSO. O gráfico (IV) é relativo à intensidade máxima de emissão em função da concentração de DTAB nesse comprimento de onda específico ($\lambda=422$ nm)

No espectro de absorção, (I), a absorvância máxima observada é 0,16 para um comprimento de onda igual a 385 nm. A absorvância verificada neste espectro é superior às absorvâncias que se observaram quando foram adicionados o $C_{12}E_5$ e o SDS e esse comportamento estará relacionado diretamente com as interações que este surfactante estabelece com o polímero BA3, que são distintas relativamente às interações que esses surfactantes estabelecem com o polímero.

Nos espectros de emissão e excitação de fluorescência, (II) e (III), as intensidades máximas ocorrem quando ainda não foi adicionado qualquer volume de surfactante ao polímero BA3. As intensidades diminuem abruptamente quando a concentração aumenta

para valores superiores a 3×10^{-3} M de DTAB. O gráfico presente na Figura 3.3, (IV), demonstra de forma mais detalhada o que se verifica no espectro de emissão, ou seja, uma diminuição drástica da intensidade de fluorescência para pequenas concentrações de DTAB adicionadas. As concentrações a que se verifica esta diminuição ($1 \times 10^{-3}/3 \times 10^{-3}$ M) são concentrações de DTAB muito baixas e esta mudança brusca na intensidade poderá ocorrer devido a interações específicas que ocorram entre o polímero e o surfactante.

O comportamento verificado é semelhante aos resultados presentes na literatura do efeito de um surfactante aniônico com um polieletrólito com carga oposta [82,83].

O polímero BA3 e o surfactante DTAB possuem cargas opostas portanto, as interações dominantes que se estabelecem são interações eletrostáticas atrativas, as cargas negativas do polímero ($-S_2O_3^-$) irão interagir com a cabeça polar positiva do surfactante DTAB até à neutralização das cargas. Na gama de concentrações estudadas, verifica-se que para concentrações mais elevadas de DTAB, a intensidade de fluorescência aumenta e o polímero sofre desagregação provocada pela formação de micelas do surfactante e a incorporação do BA3.

3.1.3.2) Estudo do efeito da adição do CTAB ao polímero BA3

Na figura 3.5, está representado o espectro de absorção, emissão e excitação de fluorescência do polímero BA3 de concentração 5×10^{-3} M dissolvido numa mistura DMSO-H₂O (19%) com a adição de diferentes concentrações de CTAB. O gráfico observado nesta imagem representa as intensidades máximas observadas no espectro de emissão em função das diferentes concentrações.

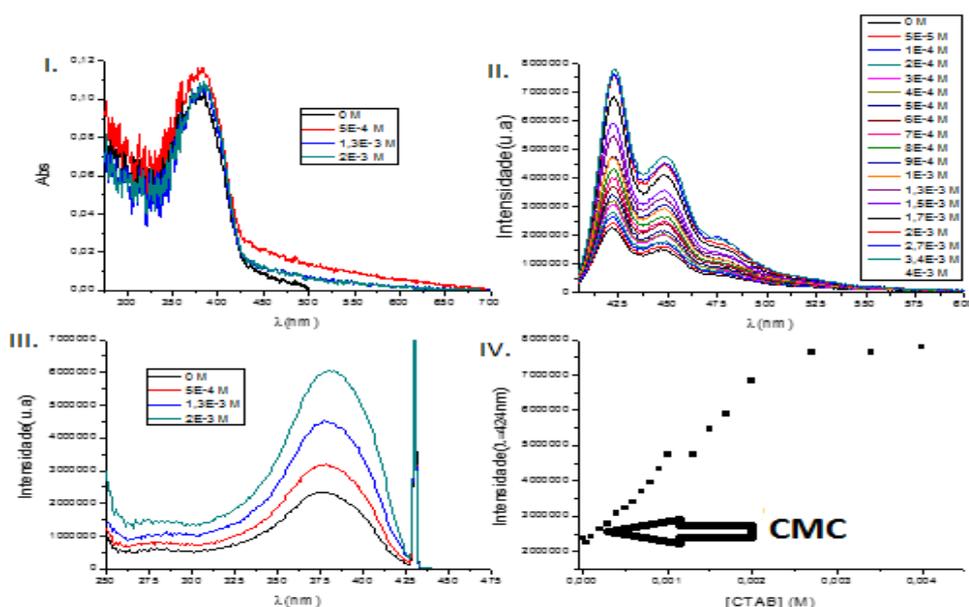


Figura 3.5- Espectro de absorção, (I), espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc}=385\text{ nm}$), (II), espectro de excitação de fluorescência, (III), com a adição de CTAB ao polímero dissolvido numa mistura de 19% DMSO. O gráfico (IV) é relativo à intensidade máxima de emissão em função da concentração de CTAB nesse comprimento de onda específico ($\lambda=424\text{ nm}$).

No espectro de absorção, (I), a absorvância mínima verifica-se quando ainda não foi adicionado surfactante ao polímero BA3, $Abs_{mínima}=0,10$. A adição de surfactante provoca um aumento da absorvância do sistema mas não muito abrupto. A absorção máxima é de 0,12 para uma concentração de CTAB igual a $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ para um comprimento de onda de 380nm.

No espectro de emissão de fluorescência, (II), denota-se o aumento da concentração de CTAB adicionado permite um aumento da intensidade de emissão de fluorescência sendo que esta atinge um patamar. Tendo em conta a análise somente deste espectro não é possível concluir corretamente para que valores da concentração de CTAB é que esse patamar é atingido para tal recorrer-se-á ao gráfico (IV).

No espectro de excitação de fluorescência, (III), ocorre um aumento da intensidade de fluorescência do polímero à medida que a concentração de CTAB aumenta, sendo que a intensidade máxima observada ocorre para uma concentração de CTAB de $2 \times 10^{-3}\text{ M}$ para o comprimento de onda de 385 nm. Temos uma melhor noção do efeito do surfactante no polímero neste espectro, uma vez que, foram usadas apenas quatro diferentes concentrações de CTAB para o representar, daí poderem tirar-se informações mais conclusivas acerca do mesmo.

O gráfico das intensidades máximas do espectro de emissão de fluorescência em função da concentração de CTAB, (IV), permite observar que à medida que a concentração de

CTAB aumenta a intensidade emissão também aumenta sendo que atinge um patamar quando a concentração de CTAB é cerca de $2,7 \times 10^{-3}$ M. O comportamento é semelhante ao caso do polímero com DTAB, excepto que este aumento ocorre numa concentração muito mais baixa. Isto deve ser devido a formação de micelas que ocorre numa concentração mais baixa de CTAB ($CMC = 9,2 \times 10^{-4}$ M) do que de DTAB ($CMC = 1,56 \times 10^{-2}$ M).

O aumento da intensidade de emissão de fluorescência deve-se ao facto do CTAB ser um surfactante catiónico pelo que este, interage com o polímero através de interações eletrostáticas atrativas promovendo a desagregação do polímero. Quando o polímero se encontra totalmente desagregado, a intensidade de emissão permanece constante atingido-se assim o patamar que se verifica no gráfico (IV) para concentrações de CTAB superiores a $2,7 \times 10^{-3}$ M.

3.1.3.3) Estudo do efeito da adição do SDS ao polímero BA3

Na figura 3.6, está representado o espectro de absorção, emissão e excitação de fluorescência do polímero BA3 de concentração 5×10^{-3} M dissolvido numa mistura DMSO- H_2O (17%) com a adição de diferentes concentrações de SDS. O gráfico observado nesta imagem representa as intensidades máximas observadas no espectro de emissão em função das diferentes concentrações de SDS adicionadas ao polímero BA3.

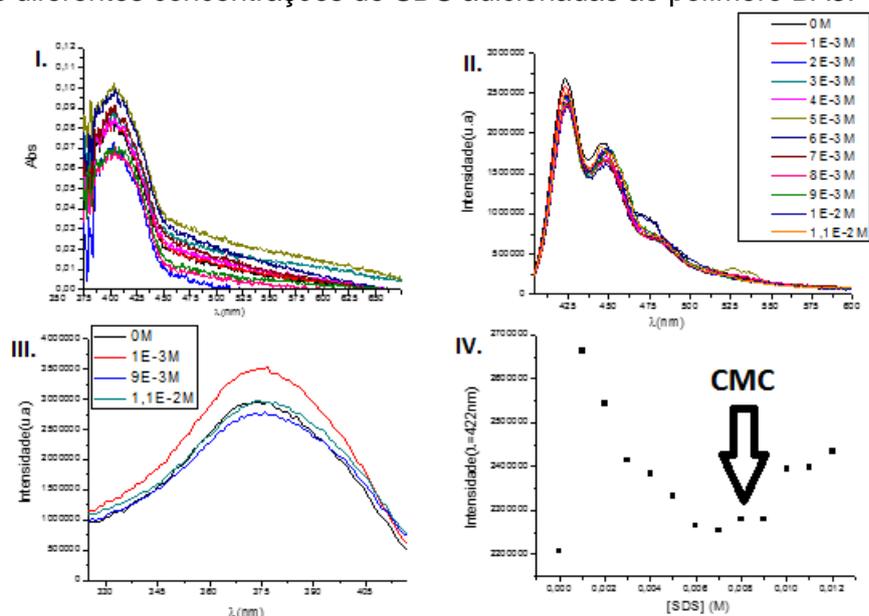


Figura 3.6- Espectro de absorção, (I), espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc}=403$ nm), (II), espectro de excitação de fluorescência, (III), com a adição de SDS ao polímero com 17% de DMSO. O gráfico, (IV), é relativo à intensidade máxima de emissão em função da concentração do SDS nesse comprimento de onda específico ($\lambda=422$ nm).

No espectro de absorção, (I), os valores de absorvância são baixos e a absorvância máxima observada é aproximadamente 0,10 para um comprimento de onda de 408 nm. O espectro de absorção é alargado o que significa que o polímero não sofreu desagregação com a adição das diferentes concentrações de SDS e que a absorção verificada se deve à absorção de agregados do polímero BA3. Os resultados são muito parecidos ao efeito de SDS no comportamento do polímero conjugado aniônico PBS-PFP [84].

No espectro de emissão de fluorescência, (II), a intensidade máxima de emissão ocorre para um comprimento de onda de 422 nm. Neste espectro de emissão e no espectro de excitação de fluorescência, (III), não é possível observar-se um efeito específico provocado no polímero BA3 com a adição do SDS, ou seja, o surfactante SDS não interage com o polímero de forma a se verificar uma tendência de aumento ou diminuição das intensidades de emissão e excitação de fluorescência.

O gráfico, (IV), mostra de forma elucidativa uma diminuição da intensidade de emissão de fluorescência até uma concentração de SDS de 7×10^{-3} M. Acima dessa concentração (CMC do surfactante SDS), a intensidade de emissão de fluorescência aumenta sem aparentemente atingir um patamar no intervalo de concentrações usadas de SDS.

As interações dominantes que o SDS estabelece com o polímero BA3 (aniônico) são repulsivas, uma vez que tanto o polímero como o SDS possuem cargas negativas, logo o surfactante não provoca destruição dos agregados do polímero como é constatado na análise fotofísica feita acima. No entanto, acima da CMC existe a possibilidade de formação de micelas que envolvem o polímero BA3.

3.1.3.4) Estudo do efeito da adição do C₁₂E₅ ao polímero BA3

Na figura 3.7, está representado o espectro de absorção, de emissão de fluorescência do polímero BA3 de concentração 5×10^{-3} M dissolvido numa mistura DMSO-H₂O com a adição de diferentes concentrações de C₁₂E₅. O gráfico observado nesta imagem representa as intensidades máximas observadas no espectro de emissão em função das diferentes concentrações de C₁₂E₅ adicionadas ao polímero BA3.

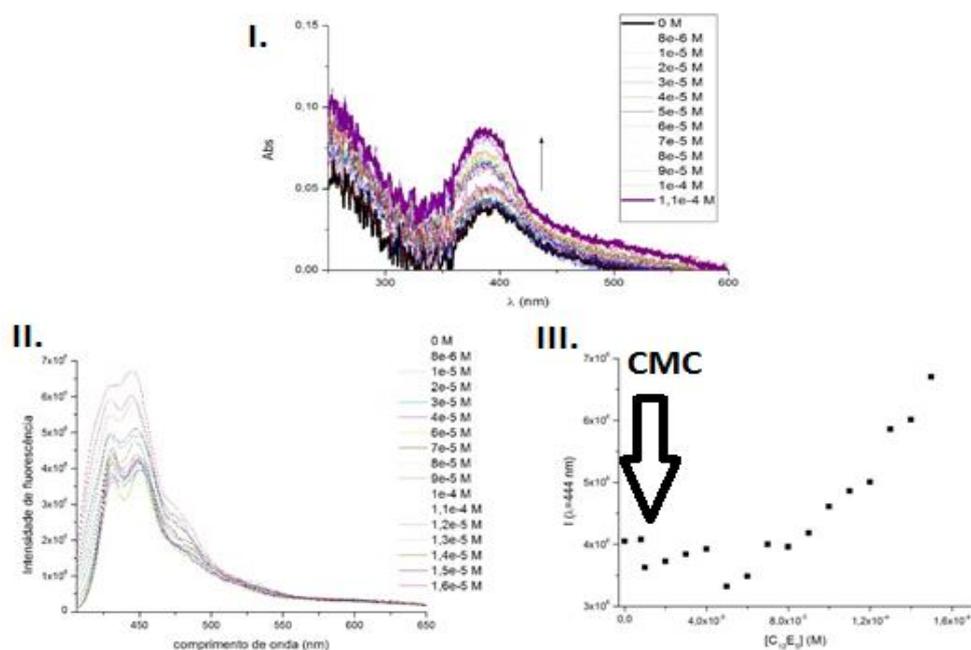


Figura 3.7- Espectro de absorção, (II), espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc}=385$ nm), (II), com a adição de C₁₂E₅ ao polímero BA3 numa mistura 22% DMSO. O gráfico (III) é relativo à intensidade máxima de emissão em função da concentração do C₁₂E₅ nesse comprimento de onda específico ($\lambda=444$ nm).

No espectro de absorção, (I), a absorvância máxima observada é 0,08 para um comprimento de onda de 385 nm. À medida que é adicionado o surfactante C₁₂E₅ ao polímero BA3 denota-se um aumento da absorvância. O polímero quando se encontra em solução sem que ainda tenha sido adicionado C₁₂E₅ apresenta uma absorvância aproximada de 0,04. Para uma concentração de $1,1 \times 10^{-4}$ M de C₁₂E₅ adicionado verifica uma absorvância aproximada de 0,08.

No espectro de emissão de fluorescência, (II), verifica-se a mesma tendência observada no espectro de absorção, ou seja, a adição do surfactante C₁₂E₅ ao polímero BA3 promove um aumento da intensidade de fluorescência. Para comprovar esta observação fez-se o gráfico (III), relativo à intensidade máxima de emissão em função da concentração de C₁₂E₅ nesse mesmo comprimento de onda. Neste gráfico, constata-se efetivamente o

aumento da intensidade fluorescência à medida que o surfactante $C_{12}E_5$ é adicionado ao polímero.

O surfactante $C_{12}E_5$, sendo não iônico, estabelece interações hidrofóbicas com o polímero, entre a cauda do surfactante e a cadeia principal do polímero. Este efeito, permite a solubilização do polímero BA3, ou seja, provoca desagregação do mesmo e a incorporação em micelas. Este comportamento também foi observado na literatura, entre polieletrólitos conjugados aniônicos e o $C_{12}E_5$ [84].

3.1.4) Análise por espectroscopia de RMN do CPE BA3

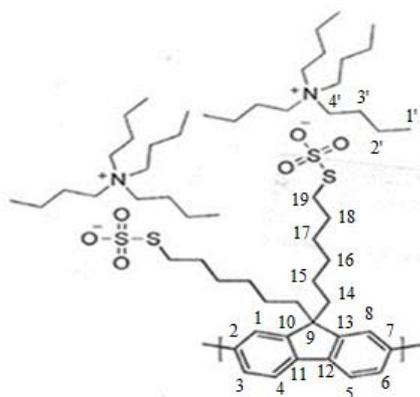


Figura 3.8- Estrutura do poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno)

Na figura 3.9 apresenta-se o espectro de RMN de 1H do sal de tetrabutilamônio do poli(9,9'-tiosulfonatohexilo)fluoreno) em DMSO enquanto que a 3.10 ilustra a expansão de 1,5 a 4,5 ppm do espectro RMN de 1H do poli(9,9'-tiosulfonatohexilo)fluoreno) em DMSO.

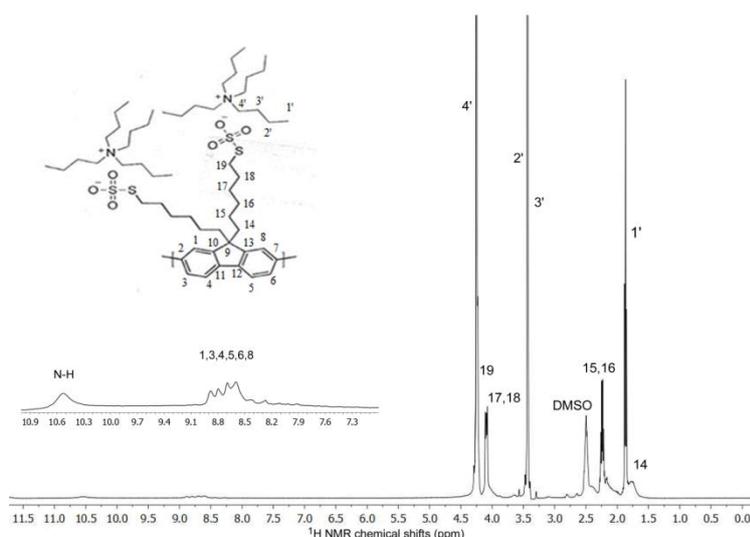


Figura 3.9- Espectro RMN de 1H do poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) em DMSO deuterado.

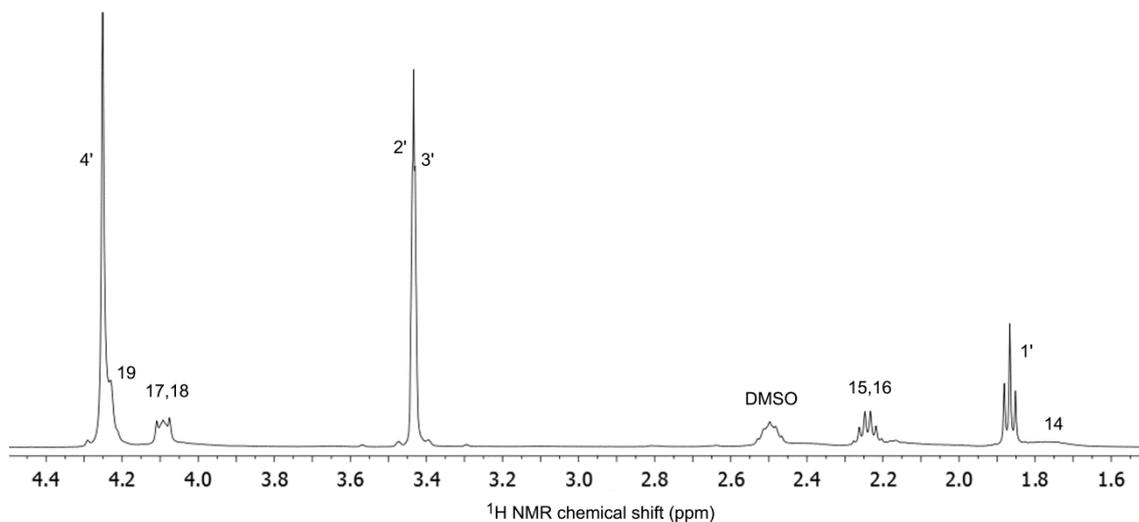


Figura 3.10- Expansão de 1,5 a 4,5 ppm do espectro RMN de ^1H do poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) em DMSO

Os sinais RMN de ^1H foram atribuídos, tendo em conta os deslocamentos químicos e a respetiva intensidade. Na zona alquílica, de 1,8 a 4,3 ppm, detectam-se dois conjuntos de sinais, além do sinal do DMSO ($\delta=2,5$ ppm). O conjunto de sinais mais intensos é atribuído aos prótons directamente ligados aos carbonos C1'- C4' do contra-íão e o menos intenso aos prótons directamente ligados aos carbonos C14-C19 do polímero. Os sinais detetados entre 7,9 a 9,1 ppm correspondem aos prótons aromáticos do polímero. Adicionalmente, surge um sinal a 10,5 ppm, que pode ser devido a prótons N-H resultando de alguma degradação do catião tetraalquilamónio. A atribuição dos sinais do polímero é feita por analogia com a ref^a [85] , com as necessárias alterações pela presença do íão tiosulfato na parte terminal das cadeias laterais.

De salientar a relação entra a largura dos sinais e a mobilidade dos respetivos átomos dos núcleos que originam o sinal. Assim, os sinais mais largos correspondem aos prótons directamente ligados aos carbonos C14 e à zona aromática, zona da molécula com maiores restrições à mobilidade. O sinal correspondente a prótons N-H é um sinal largo por efeito do quadrupolo do isótopo ^{14}N , isótopo mais abundante do elemento N.

3.1.5) Análise por condutimetria

Nesta parte experimental foram realizados três estudos experimentais. Primeiramente adicionou-se surfactante ao polímero em estudo, poli(9,9-tiosulfatohexilo)fluoreno) que se encontrava em água. Posteriormente adicionou-se as mesmas quantidades que a primeira experiência mas desta vez de água, ao polímero. Por fim, adicionou-se

surfactante a um volume de água. Todas estas experiências têm um significado distinto. Recorreu-se à adição da água ao polímero para corrigir os valores de condutibilidade do primeiro estudo experimental. Esta correção foi feita pela subtração dos valores da condutibilidade do segundo estudo pelos valores da condutibilidade do primeiro. O terceiro estudo é apenas usado para controlar os resultados obtidos. A limitação deste estudo foi que a concentração usada foi muito baixa.

Na figura 3.11, encontra-se representado os gráficos da variação da condutibilidade elétrica e da sua correção, provocado pela adição de surfactante DTAB ao polímero BA3.

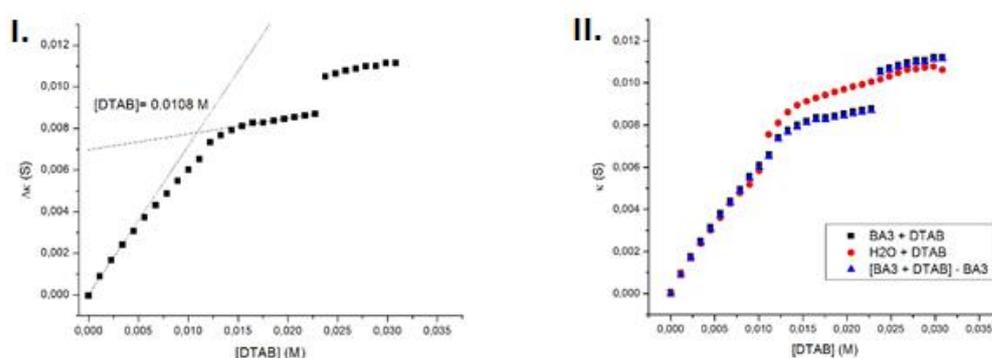


Figura 3.11- O gráfico (I), representa a variação da condutibilidade elétrica provocada pela adição de diferentes concentrações de surfatante DTAB ao polímero de concentração $1,13 \times 10^{-4}$ M. No gráfico (II) temos a correção dos valores da condutibilidade elétrica.

A condutibilidade elétrica depende do número de espécies que transporta carga e a mobilidade delas. Existe interação entre o polímero BA3 e o surfactante DTAB, pois a adição de DTAB conduz a um aumento da condutibilidade do polímero, que pode ser devido ao aumento da densidade de carga (tanto pelo aumento do grau de dissociação do contra ião quer pela desagregação do polímero). É atingido um patamar quando a concentração de DTAB é próxima dos 1×10^{-2} M para uma condutibilidade 8×10^{-3} S, em que a variação da condutibilidade elétrica é ligeira para qualquer adição de DTAB. Este patamar revela que ocorreu destruição total dos agregados entre as cadeias de BA3 e/ou a formação de micelas de DTAB.

Para determinar os valores de condutibilidade mais próximos do valor correcto, foram subtraídos os valores da condutibilidade elétrica polímero/surfactante pelos valores da condutibilidade elétrica polímero/água, retirando assim, o efeito provocado pela água no polímero tomando assim os valores mais próximos dos desejados.

Na figura 3.12, encontra-se representado os gráficos da variação da condutibilidade eléctrica provocada pela adição do surfactante $C_{12}E_5$ ao polímero BA3 e a sua correcção.

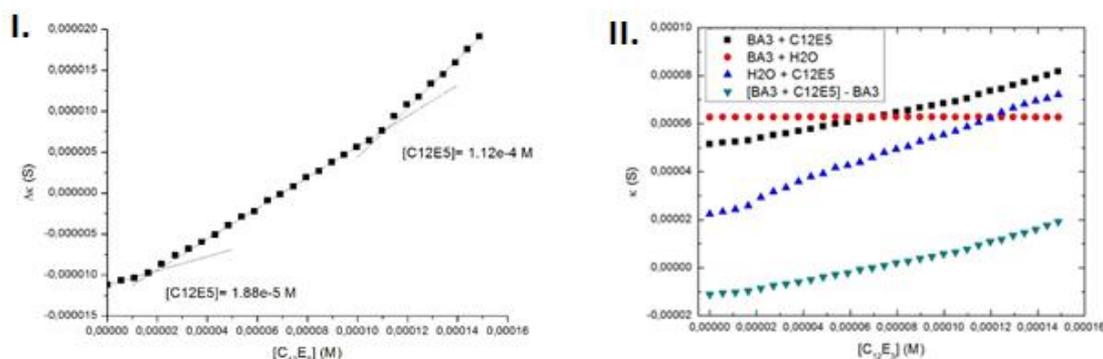


Figura 3.12- No gráfico (I), apresenta-se a variação da condutibilidade eléctrica provocada pelas sucessivas adições de $C_{12}E_5$ ao polímero BA3. No gráfico (II), encontra-se representado a dependência da condutibilidade eléctrica com a adição sucessiva de $C_{12}E_5$ na presença e ausência do polímero de concentração $2,26 \times 10^{-5}$ M.

Tendo em conta os resultados obtidos, verifica-se que ocorreu interação entre o polímero e o surfactante pois, a adição sucessiva de $C_{12}E_5$ conduz a um aumento a condutibilidade do polímero BA3. Existe um aumento contínuo da condutibilidade eléctrica sem que se atinja um patamar na gama de concentrações usadas, o que indica que não terá ocorrido destruição total dos agregados. Os resultados são concordantes com o estudo de efeito de $C_{12}E_5$ na condutibilidade eléctrica de uma solução do polieletrólito aniónico conjugado PBS-PFP, onde adição do surfactante quebra os agregados resultando no aumento da condutibilidade [86].

No gráfico (II) encontra-se representado as correções dos valores da condutibilidade pela subtração dos valores obtidos pela adição de água ao polímero tornando assim os valores de condutibilidade mais próximos dos valores reais. A condutibilidade eléctrica neste sistema apresenta valores mais baixos quando comparado com o sistema estudado anteriormente (BA3/DTAB). Estes resultados estarão relacionados diretamente com o comportamento do polímero em solução com surfactantes que apresentem diferentes cargas como já foi explicado acima durante o estudo fotofísico.

3.2) Preparação e caracterização de suspensões coloidais de ouro

Como indicado no Capítulo II, foram preparadas AuNP usando um método da literatura [79]. As suspensões coloidais de AuNP foram caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-vísivel, e absorvem luz na região do visível, a um comprimento de onda de 520 nm como se pode verificar na figura 3.13.

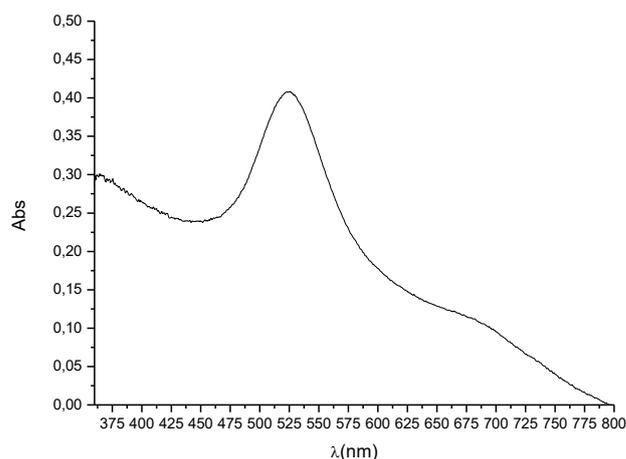


Figura 3.13- Espectro de absorção na gama do UV-Vis de suspensões coloidais de nanopartículas de ouro estabilizadas por iões citrato.

A banda observada é característica de suspensões coloidais de nanopartículas de ouro por apresentar um máximo de absorvância próximo dos 520 nm, devido à ressonância de plasmão da superfície. O ião citrato adsorve-se na superfície das Au-NPs, estabilizando-as, prevenindo a sua agregação e conferindo-lhes uma carga negativa. A concentração das AuNP foi determinada tendo em conta a Lei de Beer-Lambert, assumindo que, o coeficiente de absorção molar das AuNPs sintetizadas é de $2,47 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Para complementar esta caracterização, recorreu-se à técnica DLS (*Dynamic Light Scattering*). É uma técnica de caracterização físico-química que mede a distribuição do tamanho de pequenas partículas e moléculas em solução líquida e os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.14.

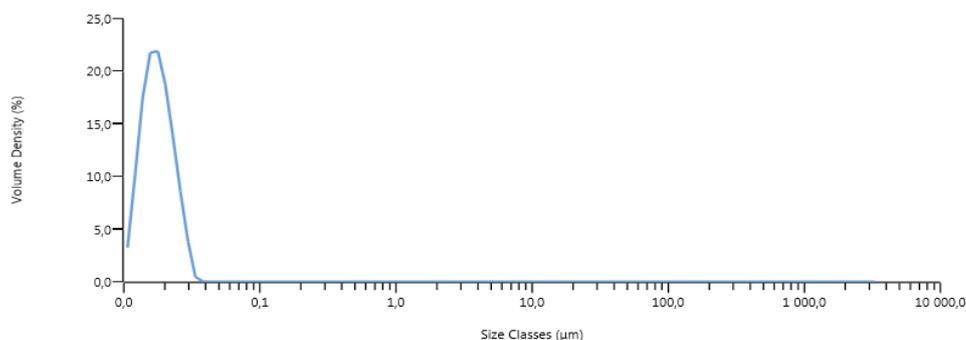
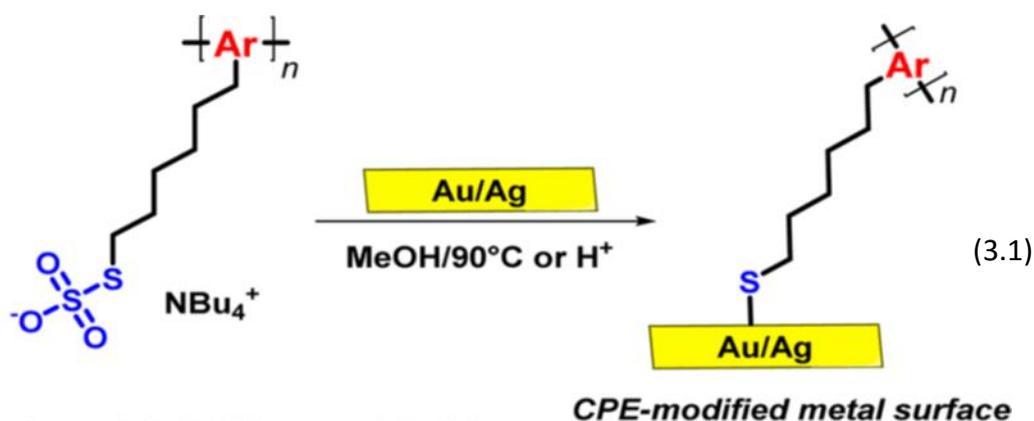


Figura 3.14- Distribuição de tamanhos obtidos por DLS das AuNP sintetizadas - gráfico da densidade de volume em percentagem em função de classes de tamanho em micrômetros (μm).

Esta análise permite confirmar a formação de AuNP. Obtém-se uma distribuição unimodal, que corresponde a uma distribuição relativamente monodispersa e um tamanho de $17,4 \pm 3,5$ nm de AuNP.

3.2.1) Interação Au-S – ligação química entre o polímero Ba3 e nanopartículas de ouro

Após a síntese de AuNP procedeu-se à ligação das mesmas com o polímero BA3 promovendo assim a interação Au-S. A reação que permite esta interação encontra-se representada na Equação 3.1 [87].



Ar = Thiophene-2,5-diyl/Fluorene-2,7-diyl

Para testar se na solução de AuNP modificadas de facto existiam iões sulfato, preparou-se uma solução de BaCl_2 de concentração próxima de 0,5M que foi adicionada posteriormente à solução de AuNP modificadas. Após a adição de sucessivas gotas da solução de BaCl_2 observou-se que a solução de AuNP sofreu precipitação, formando um precipitado sólido. A reação ocorrida encontra-se representada na Equação 3.2.



3.2.2) Estudo fotofísico do efeito do polímero BA3 ligado às nanopartículas de ouro e o efeito da alteração das razões molares entre o polímero BA3 e a AuNP

A alteração das razões molares entre o polímero BA3 e a AuNP provoca alterações fotofísicas que poderão ser observadas nos espectros de absorção e emissão apresentados nas imagens que se seguem. As razões molares BA3:AuNP variam entre a mesma concentração (1:1) e a concentração de polímero BA3 20 vezes a concentração de AuNP (5:1) e foram feitos estudos para uma concentração constante de AuNP de 1×10^{-8} M e 2×10^{-8} M.

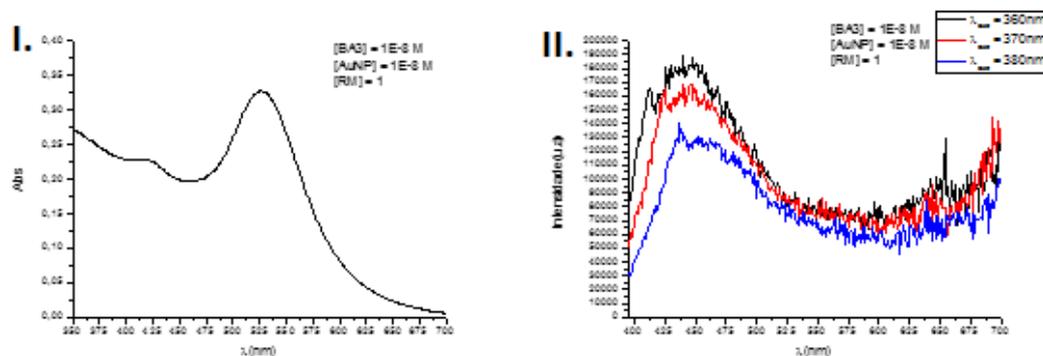


Figura 3.15- Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência da AuNP modificada com o polímero BA3 de razão molar 1, com uma concentração de polímero BA3 de 1×10^{-8} M e igual concentração de AuNP.

Na figura 3.15, encontra-se representado o espectro de absorção e emissão da modificação das AuNP para uma razão molar de 1 entre a concentração de polímero e AuNP. No espectro de absorção (I) representado na Figura 3.15, observa-se uma banda absorção com um máximo para um comprimento de onda de 520 nm, relativo à AuNP e um pico relevante a 420 nm que será relativo à absorção na forma do polímero BA3.

No espectro de emissão (II) de fluorescência representado na figura 3.15, constata-se que o aumento do comprimento de onda de excitação provoca uma diminuição da intensidade da emissão de fluorescência. A intensidade fluorescência máxima verificada ocorre quando o comprimento de onda de excitação é de 360 nm. Relativamente ao perfil da banda de emissão, esta apresenta diferenças relativamente ao perfil da banda de emissão de fluorescência do polímero BA3 dissolvido em DMSO, figura 3.3. Esta banda, não estruturada, apresenta apenas um pico de intensidade de emissão e ruído relativo à possível emissão na forma de agregado. Por outro lado, a banda de emissão representado na figura 3.3, é estruturada e não depende da alteração do comprimento de onda de excitação.

Na figura 3.16, encontra-se representado o espectro de absorção e de emissão de fluorescência da modificação das AuNP para uma razão molar de 5:1 (BA3:AuNP).

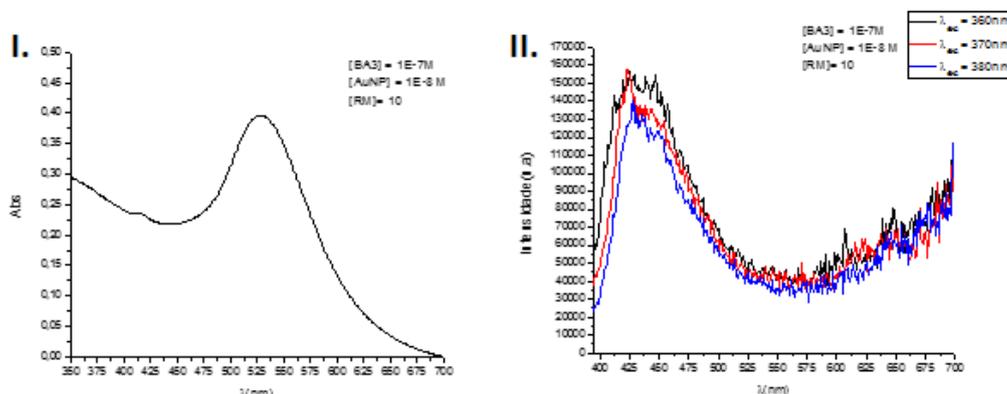


Figura 3.16- Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência da AuNP modificada com o polímero BA3 de razão molar 5, com uma concentração de polímero BA3 5×10^{-8} M e 1×10^{-8} M

No espectro de absorção (I) representado na figura 3.16, a absorvância máxima verifica-se para um comprimento de onda de 420 nm. A absorvância verificada nesta gama de comprimentos de onda é relativa à absorção do polímero BA3 da solução da modificação. A 520 nm a banda espectral apresenta um pico relativo à absorvância da AuNP sendo este valor bastante inferior quando comparado com os valores obtidos de absorvância para a RM 1:1. (Abs=0,08 para 5:1 e Abs=0,32 para 1:1).

O espectro de emissão (II) de fluorescência demonstra o mesmo efeito verificado no espectro de emissão de RM 1:1. O aumento do comprimento de onda de excitação provoca a diminuição da intensidade de fluorescência, sendo assim, maior para o comprimento de onda de excitação de 360 nm.

Na figura 3.17, está representado o espectro de absorção e de emissão de fluorescência da modificação das AuNP para uma razão molar de 10:1 (BA3:AuNP).

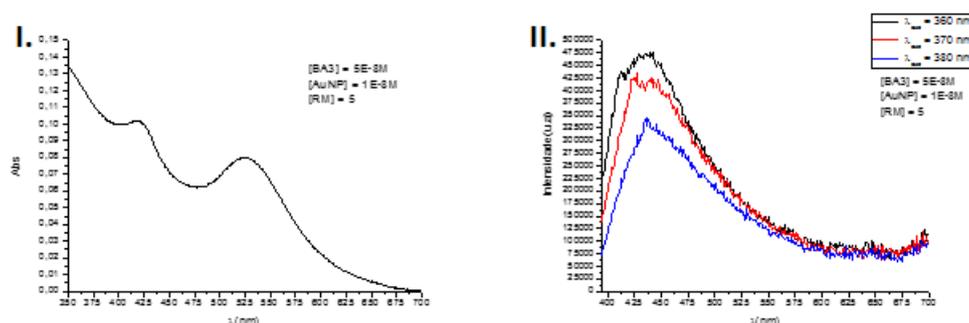


Figura 3.17. Espectro de absorção (I) e emissão(II) de fluorescência da nanopartícula modificada com o polímero BA3 de razão molar 10, com uma concentração de polímero Ba3 de 10×10^{-8} M e 1×10^{-8} M de

No espectro de absorção (I) representado na figura 3.17 verifica-se que para esta gama de concentrações usadas do polímero Ba3 (1×10^{-7} M) e AuNP (1×10^{-8} M) o pico de absorvância máxima ocorre a cerca de 520 nm (absorção da AuNP) tendo este um valor mais elevado quando comparado com espectros de absorção das razões molares estudados anteriormente. O pico de absorvância relativo ao polímero BA3 neste sistema apresenta uma relevância menor quando comparado com os picos de absorvância das razões molares estudadas anteriormente.

O espectro de emissão (II) de fluorescência, nesta figura 3.17, apresenta um comportamento próximo ao comportamento verificado nos espectros de emissão estudados anteriormente, ou seja, maior comprimento de onda de excitação menor intensidade de fluorescência. O aumento da intensidade para comprimentos de onda acima de 575 nm pode ser devido em parte à fluorescência das nanopartículas com sobreposição de bandas de segunda ordem de excitação [88].

Na figura 3.18, encontra-se representado o espectro de absorção e de emissão de fluorescência da modificação das AuNP para uma razão molar de 20:1 (BA3:AuNP).

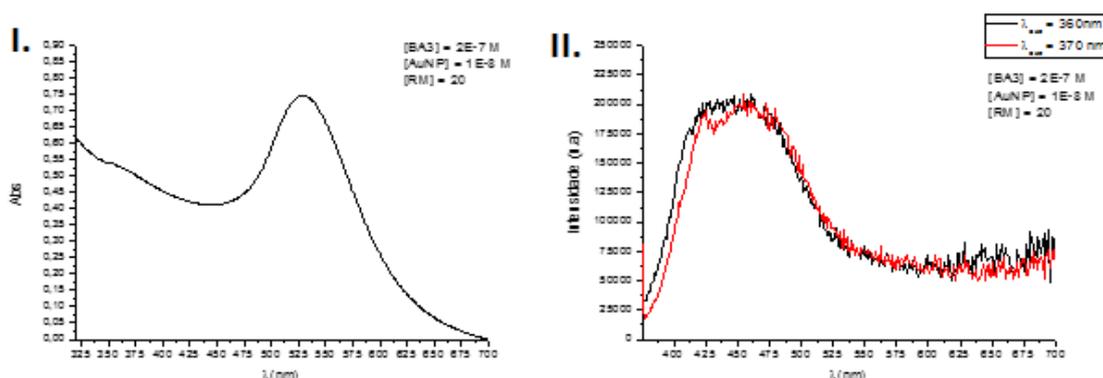


Figura 3.18- Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência da nanopartícula modificada com polímero BA3 de razão molar 20, com uma concentração de polímero Ba3 de 20×10^{-8} M e 1×10^{-8} M de

No espectro de absorção (I) da figura 3.18, o pico de absorção ocorre para um comprimento de onda de 520 nm. A absorvância máxima verificada é 0,75 e é devida à absorção na forma de AuNP. Neste espectro a absorvância relativa ao polímero é bastante baixa, uma vez que, para os valores de comprimento de onda relativos à absorção do polímero regista-se um aumento muito reduzido da absorvância.

No espectro de emissão (II) de fluorescência, constata-se que, a variação do comprimento de onda de excitação não provoca alterações significativas na variação da intensidade da emissão de fluorescência.

O estudo do efeito das diferentes razões molares na modificação das AuNPs foram repetidos apenas alterando as concentrações usadas. As concentrações usadas de polímero BA3 e de AuNP foram aumentadas, mantendo-se as razões molares entre ambos inalteradas. A concentração de AuNP manteve-se constante para um valor de 2×10^{-8} M e as concentrações usadas de polímero foram de 2×10^{-8} M (RM=1), 1×10^{-7} M (RM=5), 2×10^{-7} M (RM=10) e 4×10^{-7} M (RM=20). Os resultados verificados para as diferentes razões molares são similares aos estudados anteriormente, embora, apresente algumas pequenas diferenças que serão explicitadas. Por isso, apenas se representará um espectro de absorção e emissão de fluorescência relativo às diferentes razões molares envolvidas neste estudo.

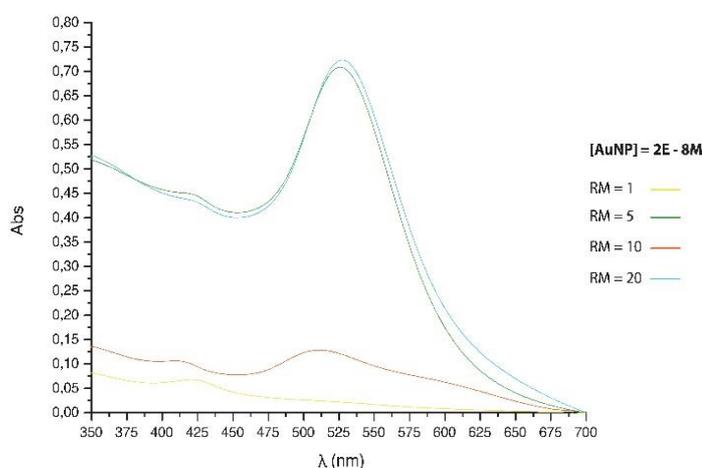


Figura 3.19- Espectro de absorção representativo das diferentes razões molares de polímero BA3:AuNP usadas. RM = 1 → 1:1(2×10^{-8} : 2×10^{-8}). RM = 5 → 5:1(10×10^{-8} : 2×10^{-8}). RM = 10 → 10:1(2×10^{-7} : 2×10^{-7}). RM = 20 → 20:1(4×10^{-7} : 1×10^{-8})

Para a RM=1, o espectro de absorção apresenta uma absorvância na forma polímero superior à absorvância na forma de AuNP. A absorvância máxima observada é de 0,08 e ocorre para um comprimento de onda de 425 nm. Para as restantes RM estudadas, a absorvância na forma de AuNP é superior à absorvância na forma de polímero. A absorvância máxima verificada ocorre quando a RM = 20. Neste caso, a absorvância máxima observada é de 0,73 para um comprimento de onda de 525 nm e é relativa à absorvância na forma de AuNP. Comparando com o espectro de absorção da AuNP não modificada da Figura 3.14, a banda espectral apresenta semelhanças.

Na figura 3.20, está representado um espectro de emissão de fluorescência para um $\lambda_{exc}=360$ nm. Neste espectro estão representados as diferentes razões molares envolvidas neste estudo.

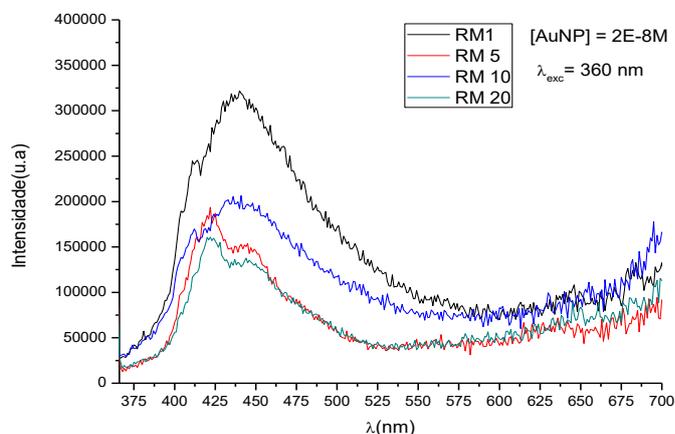


Figura 3.20- Espectro de emissão de fluorescência com um $\lambda_{exc}=360$ nm representativo das diferentes razões molares de polímero BA3:AuNP usadas. RM = 1 \rightarrow 1:1(2×10^{-8} : 2×10^{-8}). RM = 5 \rightarrow 5:1(10×10^{-8} : 2×10^{-8}). RM = 10 \rightarrow 10:1(2×10^{-7} : 2×10^{-7}). RM = 20 \rightarrow 20:1(4×10^{-7} : 1×10^{-8}).

Tendo em conta este espectro de emissão pode-se constatar que, a intensidade máxima de emissão ocorre para uma RM = 1 a um comprimento de onda de emissão de 427 nm. As bandas espectrais de emissão de fluorescência verificadas para uma RM = 5 e RM = 1, apresentam bandas estruturadas e independentes do comprimento de onda de excitação. Este comportamento é semelhante ao verificado na Figura 3.3, aquando da caracterização fotofísica do polímero BA3 em DMSO sem adição de surfatante. Para um comprimento acima de 575 nm verifica-se um aumento da intensidade de fluorescência nas bandas relativas às diferentes razões molares e pode dever-se à fluorescência das AuNPs.

3.2.3) Estudo do tamanho das AuNP modificadas com o polímero BA3

De forma a complementar os resultados de natureza fotofísica recorreu-se à técnica DLS. Esta técnica permitiu ter uma noção do tamanho das AuNPs modificadas com o polímero BA3. Este estudo foi efetuado para diferentes razões molares: RM=40 e RM=100.

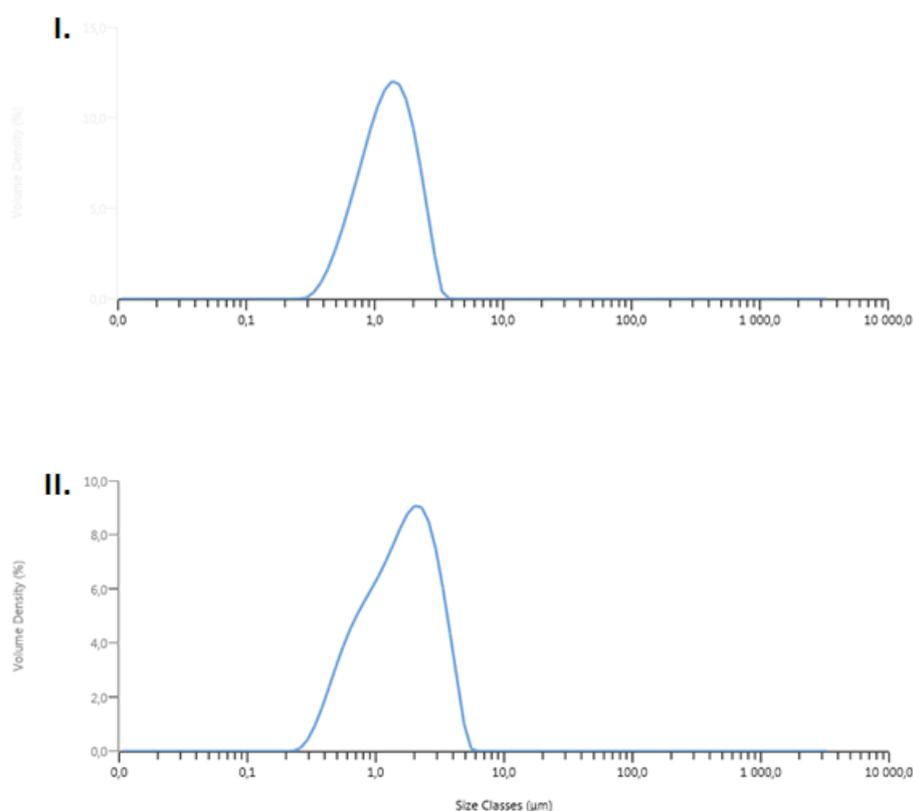


Figura 3.21- Distribuição de tamanhos obtidos por DLS das AuNP modificadas com o polímero BA3 - gráficos da densidade de volume em percentagem em função de classes de tamanho em micrómetros (μm). Gráfico I – RM=40. Gráfico II – RM=100

Quando se modificam as AuNPs, utilizando uma razão molar de 40 ou 100, o tamanho aumenta para 1270 nm e 1580 nm, respetivamente. Para RM = 40 a distribuição é unimodal mas mais alargada. Para RM = 100, a distribuição é bastante alargada e parece sugerir uma outra população de AuNPs.

Tendo em consideração, que se obteve um aumento tão grande no tamanho das n, é provável, que se esteja a medir aglomerados, e não AuNP isoladas. O tamanho e polidispersividade destes agregados parecem aumentar com a quantidade de polímero

(aumento da razão molar). Talvez, usando razões molares inferiores a agregação pudesse diminuir.

3.3) Caracterização do polímero BG2 em clorofórmio

Nesta parte experimental numa fase primordial fez-se um estudo fotofísico do polímero BG2, figura 3.22.

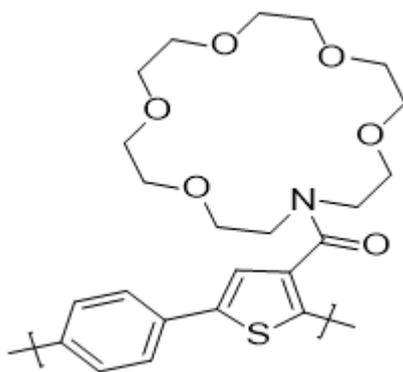


Figura 3.22- Estrutura do polímero BG2

O clorofórmio (CHCl_3) é um bom solvente para o polímero BG2. Inicialmente o polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M (em termos de unidade de repetição) foi caracterizado fotofisicamente após ter sido solubilizado numa solução de CHCl_3 e, na figura 3.23 apresentam-se os espectros de absorção e emissão de fluorescência do sistema.

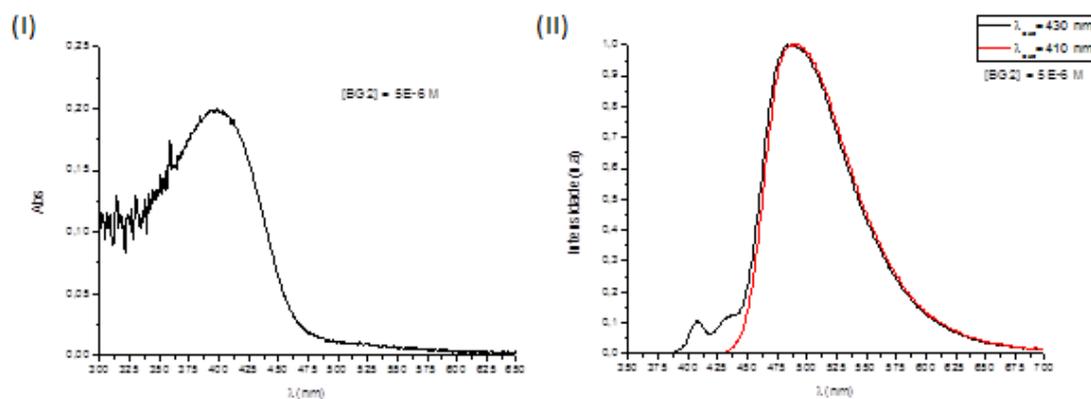


Figura 3.23- Espectro de absorção (I) e de emissão (II) de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M em clorofórmio.

Da análise do espectro de absorção (I) presente na Figura 3.23, observa-se que o espectro de absorção tem uma banda larga, sem estrutura, com um comprimento de onda máximo a 400 nm, e a absorvância máxima observada é de 0,20 ($\epsilon = 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

No espectro de emissão de fluorescência (II), a banda observada também não tem estrutura e apresenta um máximo de emissão a 485 nm nos dois diferentes comprimentos de onda a que o sistema foi excitado.

3.3.1) Estudos fotofísico do polímero BG2 em água na presença de surfactantes

Tendo em conta os espectros analisados acima constata-se que, o clorofórmio é um bom solvente para o polímero BG2 e, não permite a formação de agregados do polímero BG2, uma vez que, as bandas estão bem resolvidas não ocorrendo absorção nem emissão de fluorescência na forma de agregado.

Os polímeros que possuem coroas de éter incorporadas na sua estrutura apresentam uma baixa solubilidade em água mas foi possível obter uma dispersão de polímero em água, como se pode verificar no espectro de emissão de fluorescência da Figura 3.24.

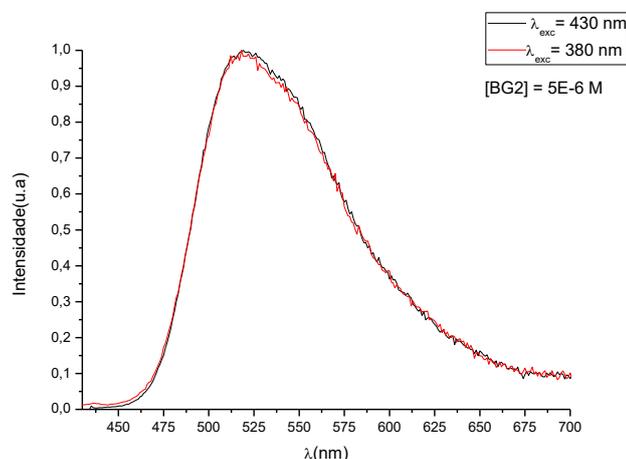


Figura 3.24- Espectro de emissão de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ em água.

Nesta figura, figura 3.24, a banda de emissão apresenta um máximo de intensidade para um comprimento de onda próximo dos 525 nm para ambos os comprimentos de onda a que o sistema foi excitado.

A banda espectral é larga e apresenta ruído. A cadeia altamente hidrofóbica do polímero BG2 torna este polímero pouco solúvel em água e como consequência as propriedades fotofísicas neste sistema sofrem grandes alterações. No sistema BG2- CHCl_3 , o máximo de emissão ocorre para um comprimento de onda próximo dos 485 nm e neste sistema

BG2-H₂O, o máximo de emissão verifica-se para o comprimento de onda de 525 nm, que sugere a formação de agregados poliméricos.

De forma a aumentar a solubilidade do polímero BG2 em água, este, foi testado com três diferentes surfactantes que apresentam cadeias com o mesmo tamanho e grupos com polaridades distintas: catiónico DTAB, aniónico SDS e não-iónico C₁₂E₅.

Na figura 3.25, estão representados o espectro de absorção e emissão de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5x10⁻⁶ M numa solução de DTAB de concentração 0,102 M (valor acima da CMC do surfactante DTAB).

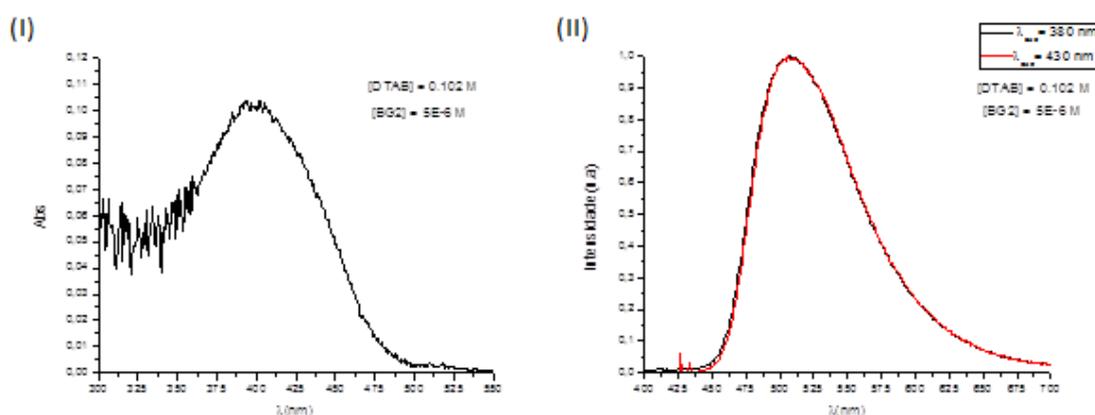


Figura 3.25. Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5x10⁻⁶M em DTAB de concentração 0,102 M

Na Figura 3.25, a absorvância máxima observada é 0,10 para um comprimento de onda de 400 nm e o comprimento de onda relativo ao máximo de emissão de fluorescência para ambos os comprimentos de onda a que foi excitado foi de 505 nm.

O sistema BG2-DTAB foi testado para que a solubilidade do polímero BG2 numa solução aquosa pode-se aumentar. Tendo em conta o espectro de absorção (I) observa-se que a absorvância máxima (0,10) verificada apresenta um valor bastante mais baixo quando comparado com a absorvância máxima (0,20) do espectro de absorção do sistema BG2-CHCl₃ (figura 3.23). A banda de absorção também apresenta uma forma alargada, ou seja, estamos perante absorção do polímero BG2 na forma de agregado. Relativamente ao espectro de emissão (II), denota-se que a banda é mais larga quando comparada com espectro de absorção do polímero BG2 em clorofórmio mas mais estreita relativamente ao espectro de absorção ao sistema BG2-H₂O (Figura 3.24). O mesmo se verifica relativamente ao comprimento de onda máximo da emissão de fluorescência.

O estudo do sistema BG2-DTAB permitiu aumentar a solubilidade do polímero BG2 relativamente ao sistema BG2-H₂O e aproximar-se assim, do comportamento fotofísico do sistema BG2-CHCl₃.

O polímero BG2 também foi estudado na presença de um surfactante aniônico, SDS, de forma a testar se este provoca um aumento da solubilidade do polímero BG2 relativamente ao sistema BG2-H₂O. Na Figura 3.26, estão representados os espectros de absorção e de emissão de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M numa solução de SDS de concentração 0,04 M (valor acima da CMC do surfactante SDS).

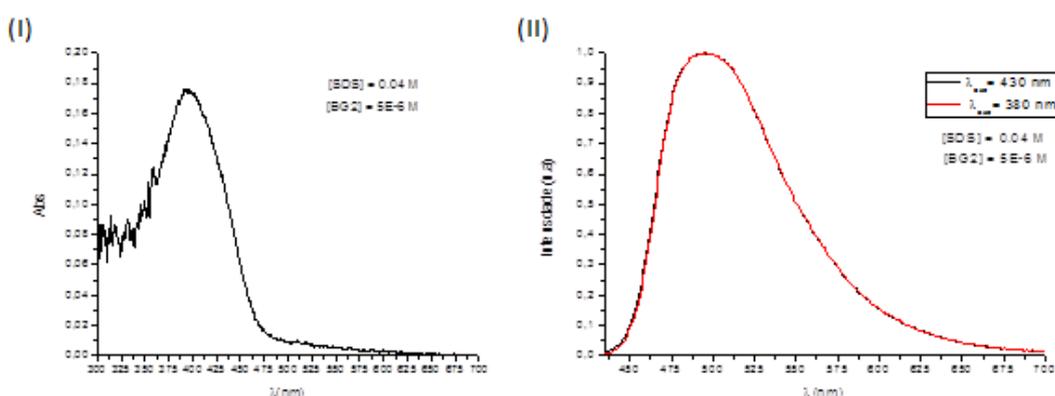


Figura 3.26- Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M em SDS de concentração 0,04 M

Na figura 3.26, a absorvância máxima verificada é 0,18 para um comprimento de onda de 394 nm e a emissão de fluorescência máxima observada ocorre para um comprimento de onda de 494 nm.

O espectro de absorção (I) representativo do sistema BG2-SDS apresenta uma banda espectral estreita, absorção na forma de polímero. A absorção máxima observada neste sistema é superior à verificada no espectro de absorção do polímero BG2-DTAB (figura 3.25), o que pode indicar que, o polímero neste sistema apresenta uma maior solubilização do que relativamente ao sistema BG2-DTAB. No espectro de emissão (II) de fluorescência normalizado, a emissão máxima observada ocorre para um comprimento de onda de 494 nm, valor mais próximo do máximo de emissão do sistema BG2-CHCl₃ ($\lambda = 485$ nm) quando comparado com o máximo de emissão do sistema BG2-DTAB ($\lambda = 505$ nm).

Da análise dos espectros, o surfactante aniônico SDS aumenta a solubilidade do polímero BG2. A concentração de DTAB usada (0,04M) é muito acima da CMC (8,2mM), ou seja, neste sistema o polímero está totalmente dissolvido no interior das micelas.

Por último, fez-se um estudo do polímero BG2 solubilizado numa solução de surfactante não-iônico, $C_{12}E_5$ com o intuito de testar se neste sistema, a solubilidade do polímero relativamente ao sistema BG2- H_2O aumenta. Na Figura 3.27, estão representados os espectros de absorção e emissão de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M numa solução de $C_{12}E_5$ de concentração $1,34 \times 10^{-4}$ M (acima da CMC do surfactante $C_{12}E_5$).

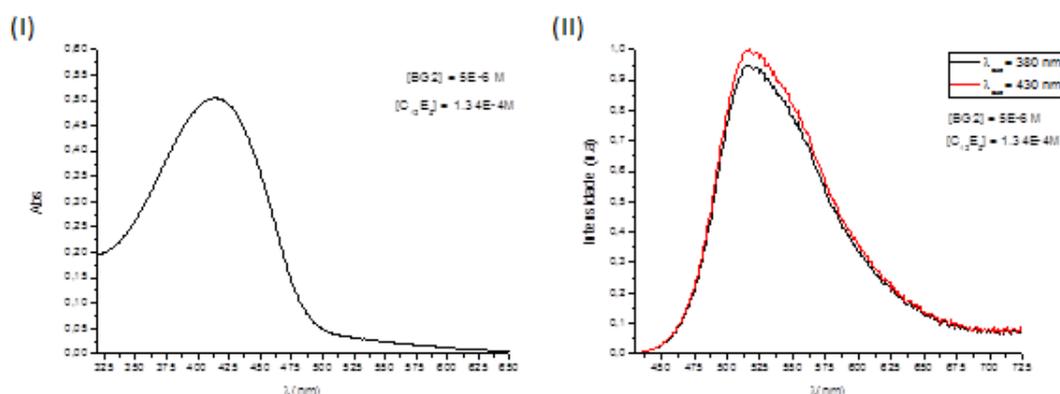


Figura 3.27- Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência normalizado do polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M em $C_{12}E_5$ de concentração $1,34 \times 10^{-4}$ M

Da análise dos espectros da Figura 3.27, constata-se que a absorvância máxima é de 0,50 para um comprimento de onda próximos dos 412 nm e da análise do espectro de emissão de fluorescência normalizado, a máxima emissão do sistema BG2- $C_{12}E_5$ verifica-se para um comprimento de onda de 518 nm. Para o $\lambda_{exc}=430$ nm, o máximo de emissão de fluorescência toma valores de intensidade superiores relativamente à banda onde a solução é excitada para um $\lambda_{exc}=380$ nm. Tendo em conta a banda estreita verificada no espectro de absorção podemos deduzir que, o polímero se encontra dissolvido quando interage com o surfactante $C_{12}E_5$.

O surfactante $C_{12}E_5$ tem uma CMC próxima do $6,5 \times 10^{-5}$ M, e a concentração usada do mesmo neste sistema, foi de $1,34 \times 10^{-4}$ M. Como a concentração de surfactante usada neste sistema foi bastante superior é de prever que o polímero BG2 se encontre dissolvido no interior das micelas provocadas pela adição deste surfactante, provavelmente na forma de agregado.

De forma a convergir os estudos do comportamento fotofísico baseado na emissão de fluorescência, fez-se um espectro de emissão normalizado do polímero BG2 solubilizado nos diferentes solventes e surfactantes, figura 3.28.

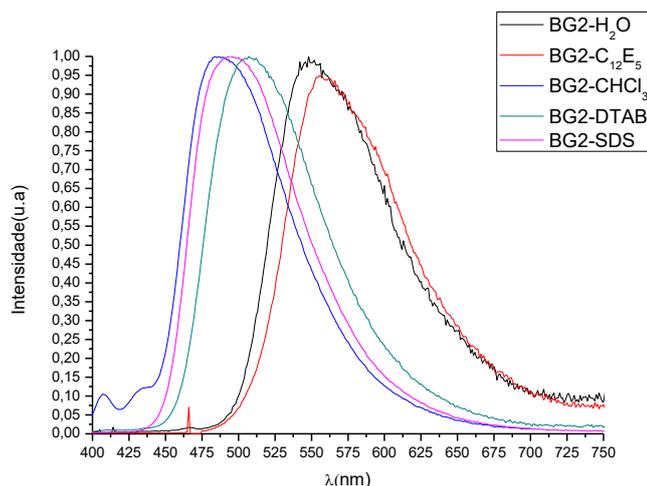


Figura 3.28- Espectro de emissão de fluorescência normalizado do polímero BG2 em H₂O, C₁₂E₅, CHCl₃, DTAB e SDS

Da análise do espectro de emissão da figura 3.28, verifica-se que, o clorofórmio é um bom solvente para o polímero BG2 e, não permite a formação de agregados do polímero BG2, as bandas estão bem resolvidas não ocorrendo emissão de fluorescência na forma de agregado.

A cadeia altamente hidrofóbica do polímero BG2 torna este polímero pouco solúvel em água e como consequência as propriedades fotofísicas neste sistema sofrem grandes alterações, como se pode verificar na banda espectral relativamente ao sistema BG2-H₂O.

De forma a aumentar a solubilidade do polímero BG2 em água, este, foi testado com três diferentes surfactantes que apresentam cadeias com o mesmo tamanho e grupos com polaridades distintas: catiónico DTAB, aniónico SDS e não-iónico C₁₂E₅. O polímero em interação com o surfactante catiónico DTAB e o surfactante aniónico SDS tem um comportamento fotofísico mais próximo do verificado quando comparado com o sistema BG2-CHCl₃. As concentrações usadas foram superiores às CMC dos respetivos surfactantes, portanto, é provável que, no sistema BG2-DTAB e BG2-SDS o polímero se encontre totalmente solubilizado incorporado nas micelas. Por outro lado, no sistema BG2-C₁₂E₅, o polímero provavelmente está incorporado nas micelas mas na forma de agregado.

3.3.2) Estudo do efeito dos metais no polímero BG2

A incorporação de coroas de éter nos polímeros confere-lhes a capacidade de complexar seletivamente catiões. A seletividade para um determinado catião depende da natureza do heteroátomo, da carga do catião e da forma como o catião poderá emparelhar com o polímero tendo em conta o diâmetro da coroa. É com base nestas premissas que a seguir se apresenta um sistema BG2-C₁₂E₅, que foi estudado com a adição de diferentes sais

de metais: LaCl_3 , CaCO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Os diferentes sais metais, antes de serem adicionados ao polímero BG2 solubilizado em C_{12}E_5 , foram primeiramente solubilizados em água.

Nos estudos que se seguem a concentração do polímero BG2 utilizada foi constante para todos os sistemas, 2×10^{-5} M, estando este dissolvido numa solução de C_{12}E_5 de concentração 1×10^{-3} M.

O primeiro estudo efetuado com sais de metais foi feito com o cloreto de lantânio (LaCl_3). Ao sistema BG2- C_{12}E_5 foram adicionadas sucessivas quantidades de LaCl_3 , Figura 3.29.

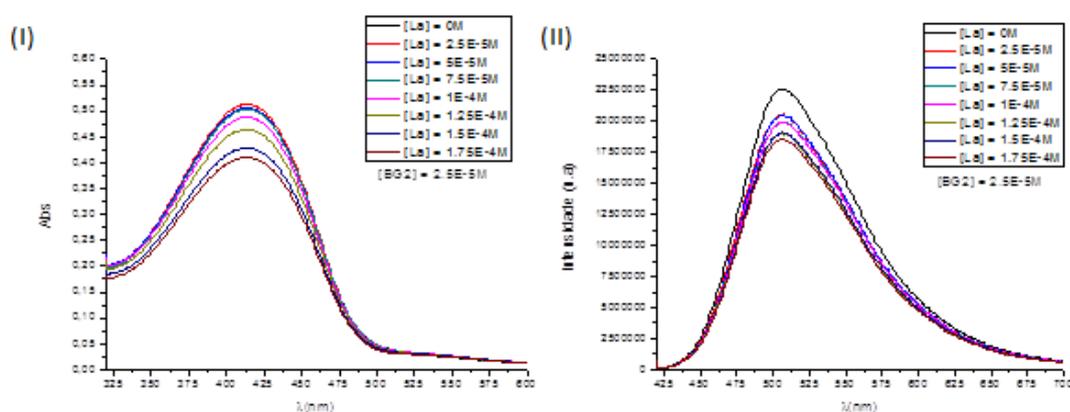


Figura 3.29- Espectro de absorção (I) e emissão (II) de fluorescência do sistema BG2- C_{12}E_5 com sucessivas adições de LaCl_3 .

Da análise do espectro de absorção (I), da figura 3.29, a absorvância máxima observada é de aproximadamente 0,50 e ocorre para um comprimento de onda de 412 nm. Para concentrações mais baixas do sal LaCl_3 , as absorvâncias ligeiramente mais elevadas, ou seja, à medida que a concentração do sal adicionado aumenta estes valores tendem a diminuir. A absorvância mínima, é de 0,40, e ocorre para uma concentração no sistema de LaCl_3 de $1,75 \times 10^{-4}$ M.

Analisando o espectro de emissão (II) de fluorescência da mesma figura, figura 3.33, o máximo de intensidade da emissão do sistema acontece para um comprimento de onda de 507 nm, quando ao sistema ainda não foi adicionado qualquer volume de sal. O comportamento verificado neste espectro é concordante com o espectro de absorção, ou seja, à medida que o sal é adicionado a intensidade de emissão tende a diminuir.

O polímero BG2 encontra-se dissolvido em C_{12}E_5 e a adição do sal de lantânio provoca um aumento da agregação no sistema BG2- C_{12}E_5 . A natureza desse efeito deve-se ao fato dos cátions provindos do sal, coordenarem-se/ligarem-se no interior da coroa de éter do polímero BG2.

Ao sistema BG2-C₁₂E₅ também foram adicionadas sucessivas quantidades de carbonato de cálcio (CaCO₃), figura 3.30.

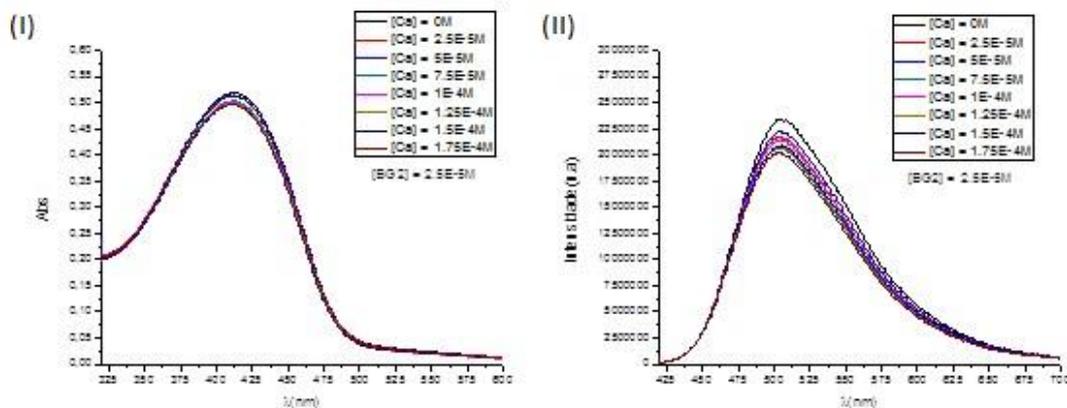


Figura 3.30- Espectro de absorção (I) e emissão(II) de fluorescência do sistema BG2-C₁₂E₅ com sucessivas adições de CaCO₃.

Da análise do espectro de absorção (I), da figura 3.30, a absorvância máxima observada é de aproximadamente 0,52 e ocorre para um comprimento de onda de 412 nm. Para concentrações mais baixas do sal CaCO₃, as absorvâncias são mais elevadas, ou seja, à medida que a concentração do sal adicionado aumenta estes valores tendem a diminuir. A absorvância mínima, é de 0,48, e ocorre para uma concentração no sistema de CaCO₃ de 1,75x10⁻⁴M.

Analisando o espectro de emissão (II) de fluorescência da mesma figura, figura 3.30, o máximo de intensidade da emissão do sistema acontece para um comprimento de onda de 502 nm, quando ao sistema ainda não foi adicionado qualquer volume de sal. O comportamento verificado neste espectro é concordante com o espectro de absorção, ou seja, à medida que o sal é adicionado a intensidade de emissão tende a diminuir.

O polímero BG2 encontra-se dissolvido em C₁₂E₅ e a adição do CaCO₃ provoca um aumento moderado da agregação no sistema BG2-C₁₂E₅

A natureza desse efeito deve-se ao fato dos catiões provindos do sal, coordenarem-se/ligarem-se no interior da coroa de éter do polímero BG2, e uma vez que, as alterações verificadas pela adição de CaCO₃ nos espectros analisados acima são moderadas poderá indicar que este sal, não tem tanta capacidade para se ligar ao polímero quando comparado com o sal de lantânio, Figura 3.29.

O estudo do comportamento fotofísico do sistema BG2-C₁₂E₅ com a adição de sais de metais, também foi realizado com nitrato de zinco Z_n(NO₃)₂, e os efeitos da sua adição encontram-se representados na figura 3.34.

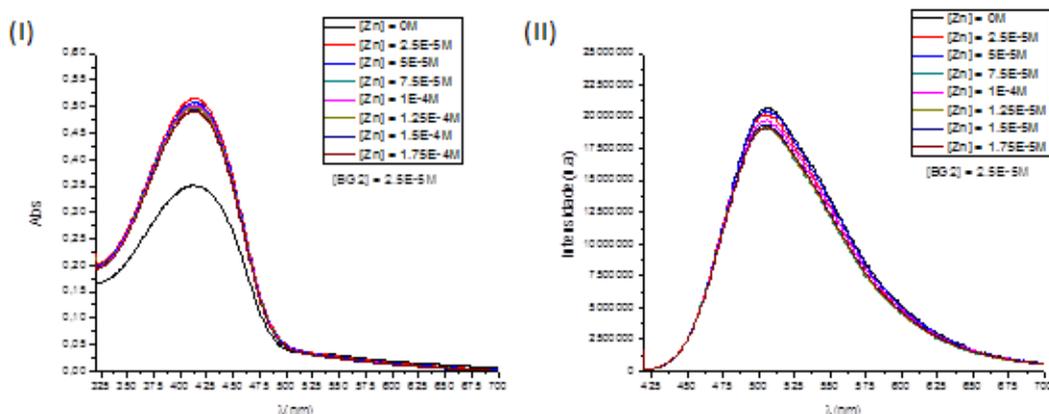


Figura 3.31- Espectro de absorção(I) e emissão(II) de fluorescência do sistema BG2-C₁₂E₅ com sucessivas adições de Zn(NO₃)₂

Da análise do espectro de absorção da figura 3.31, a absorvância máxima observada é de aproximadamente 0,52 e ocorre para um comprimento de onda de 412 nm. Esta absorvância máxima ocorre quando a concentração de Zn(NO₃)₂ é de 2,5x10⁻⁵ M.

O espectro de absorção (I) tem uma particularidade relativamente aos espectros de absorção dos sais de metais analisados anteriormente. Neste caso, em específico a absorvância mínima, 0,45, observada ocorre quando ainda não foi adicionado qualquer volume de nitrato de zinco ao sistema BG2-C₁₂E₅.

A partir da concentração de 2,5x10⁻⁵ M de Zn(NO₃)₂ adicionado ao sistema até à concentração máxima adicionada, 7,5x10⁻⁵ M, o comportamento verificado do sistema é concordante com os restantes espectros dos sais estudados anteriormente, ou seja, tende a diminuir.

Analisando o espectro de emissão (II) de fluorescência da mesma figura, figura 3.31, o máximo de intensidade da emissão do sistema acontece para um comprimento de onda de 507 nm, quando ao sistema ainda não foi adicionado qualquer volume de sal. O comportamento verificado neste espectro é concordante com o espectro de absorção, ou seja, à medida que o sal é adicionado a intensidade de emissão tende a diminuir.

À semelhança do que se sucedeu com o sistema BG2-C₁₂E₅ aquando da adição de CaCO₃ (figura 3.30), as alterações fotofísicas provocadas pela adição de nitrato de zinco foram ligeiras. O polímero BG2 encontra-se dissolvido em C₁₂E₅ e a adição do nitrato de zinco provoca um aumento moderado da agregação no sistema BG2-C₁₂E₅.

Sabendo de antemão que os catiões poderão coordenar-se no interior das coroas de éter, é possível que, a agregação verificada seja provocada pela coordenação dos iões Zn²⁺ no interior da coroa de éter.

Por fim, estudou-se o efeito provocado pela adição de sal de lantânio ao sistema BG2- $C_{12}E_5$ e o comportamento resultante da sua adição poderá verificar-se na seguinte figura, Figura 3.32.

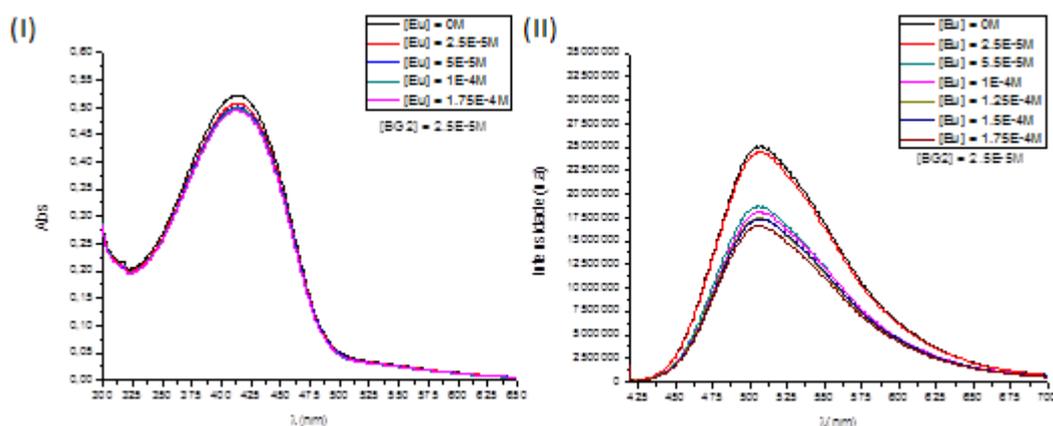


Figura 3.32- Espectro de absorção e emissão de fluorescência do sistema BG2- $C_{12}E_5$ com sucessivas adições de $Eu(NO_3)_3$

Da análise do espectro de absorção (I) da figura 3.32, a absorvância máxima observada é de aproximadamente 0,52 e ocorre para um comprimento de onda de 412 nm. Para concentrações mais baixas do sal de európio, as absorvâncias são mais elevadas, ou seja, à medida que a concentração do sal adicionado aumenta estes valores tendem a diminuir. A absorvância mínima, é de 0,48, e ocorre para uma concentração no sistema de európio de $1,75 \times 10^{-4}$ M.

Analisando o espectro de emissão (II) de fluorescência da mesma figura, figura 3.31, o máximo de intensidade da emissão do sistema acontece para um comprimento de onda de 506 nm, quando ao sistema ainda não foi adicionado qualquer volume de sal. O comportamento verificado neste espectro é concordante com o espectro de absorção, ou seja, à medida que o sal é adicionado a intensidade de emissão tende a diminuir.

O polímero BG2 encontra-se dissolvido em $C_{12}E_5$ e a adição do sal de európio aparenta provocar um aumento moderado da agregação no sistema BG2- $C_{12}E_5$

A natureza desse efeito deve-se ao facto dos catiões provindos do sal, coordenarem-se/ligarem-se no interior da coroa de éter do polímero BG2, e uma vez que, as alterações verificadas pela adição de $CaCO_3$ nos espectros analisados acima são moderadas poderá indicar que este sal, não tem tanta capacidade para se ligar ao polímero quando comparado como o sal de lantânio, Figura 3.29.

Para complementar estes resultados, preparou-se uma solução de volume total de 2ml, com um volume parcial de 1 ml do polímero BG2 de concentração 5×10^{-6} M dissolvido em $C_{12}E_5$ e 1 ml de uma solução de $CaCO_3$ de concentração 1×10^{-4} M. A esta solução foram

adicionados sucessivos volumes de SDS. Na figura 3.33, podemos verificar os efeitos provocados pela adição do surfactante SDS a este novo sistema.

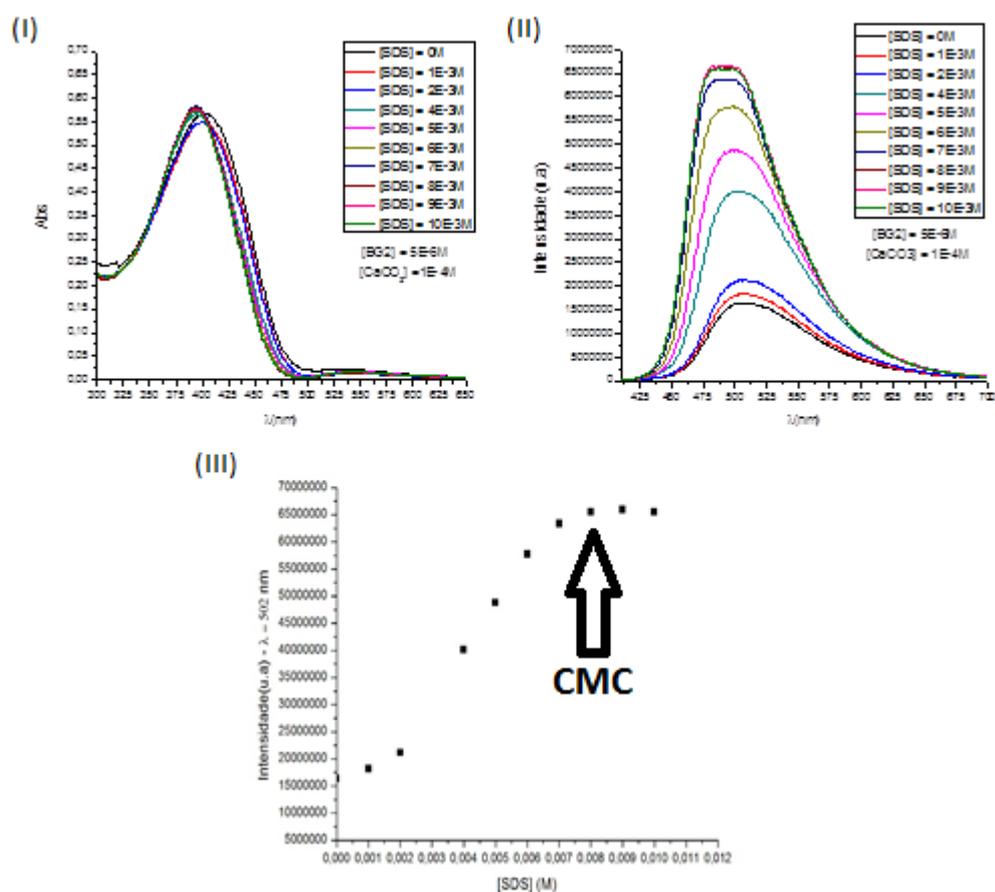


Figura 3.33- Espectro de absorção e de emissão (I) de fluorescência do sistema BG2-C₁₂E₅ com CaCO₃, ao qual foi adicionado quantidades de SDS. Gráfico da intensidade (II) máxima de emissão de fluorescência em função da concentração de SDS

Da análise do espectro de absorção presente da figura 3.33, podemos precisar que a adição de SDS provocou uma alteração muito insignificante da absorvância. No entanto, a partir da concentração $2 \times 10^{-3} \text{M}$ o pico de absorção sofre um ligeiro desvio. Inicialmente o pico de absorvância ocorre a um comprimento de onda de 404 nm, e após as adições de SDS este toma o valor de 396 nm.

Tendo em conta o espectro de emissão de fluorescência, verifica-se um aumento da intensidade de fluorescência à medida que é adicionado o surfactante SDS.

A natureza deste comportamento fotofísico verificado de forma mais veemente no espectro de emissão está relacionado com o fato do sistema BG2-C₁₂E₅ com CaCO₃ sofre agregação. A agregação é promovida pela coordenação do carbonato de cálcio com a coroa de éter presente no polímero BG2. À medida que a concentração de SDS

adicionada, começa a desagregação do sistema, e assim as propriedades fotofísicas sofrem alterações mais significativas, e o BG2 pode ser incorporado em micelas de SDS.

Do gráfico presente na Figura 3.33, verifica-se que, para a concentração 8×10^{-3} M de SDS (concentração próxima da CMC do surfactante SDS) o sistema atinge um patamar, ou seja, nesta gama de concentrações próximas da CMC, o sistema em estudo encontra-se desagregado e incorporado nas micelas do surfactante.

3.3.3) Análise por espectroscopia de RMN do polímero BG2

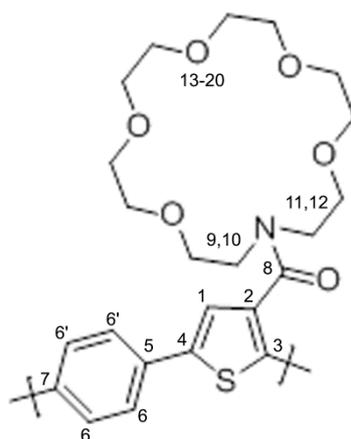


Figura 3.34- Estrutura química do polímero BG2

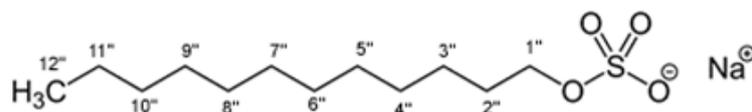


Figura 3.35- Estrutura química do surfactante SDS

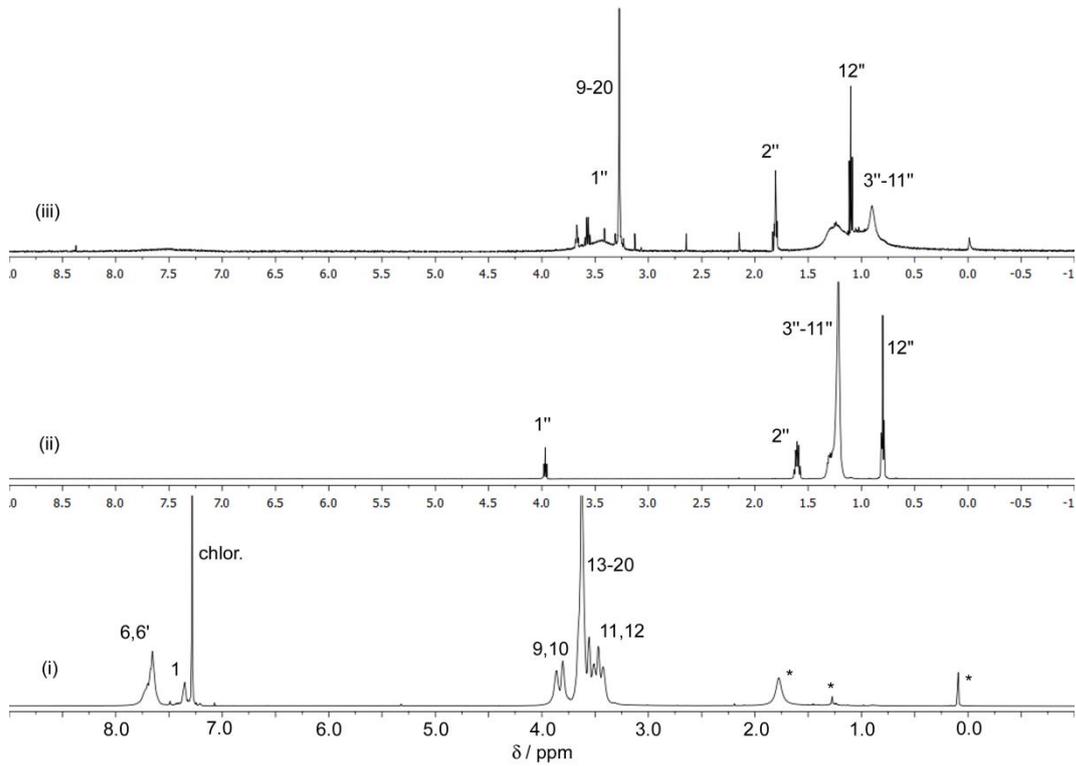


Figura 3.36- Espetros RMN de ^1H , de BG2 16 mmol dm^{-3} em CDCl_3 ; SDS 16 mmol dm^{-3} em D_2O e BG2/SDS 15 mmol dm^{-3} ; 13 mmol dm^{-3} em D_2O , 298 K

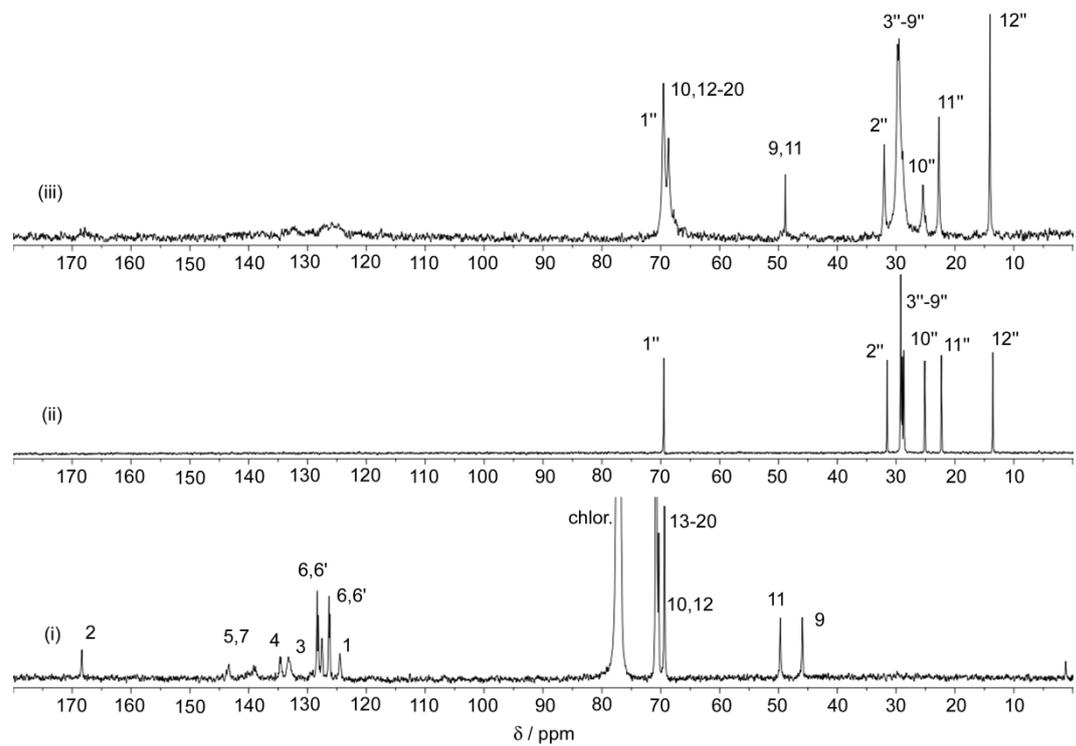


Figura 3.37- Espetros RMN de ^{13}C de BG2 16 mmol dm^{-3} em CDCl_3 ; SDS 16 mmol dm^{-3} em D_2O e BG2/SDS 15 mmol dm^{-3} ; 13 mmol dm^{-3} em D_2O , 298 K

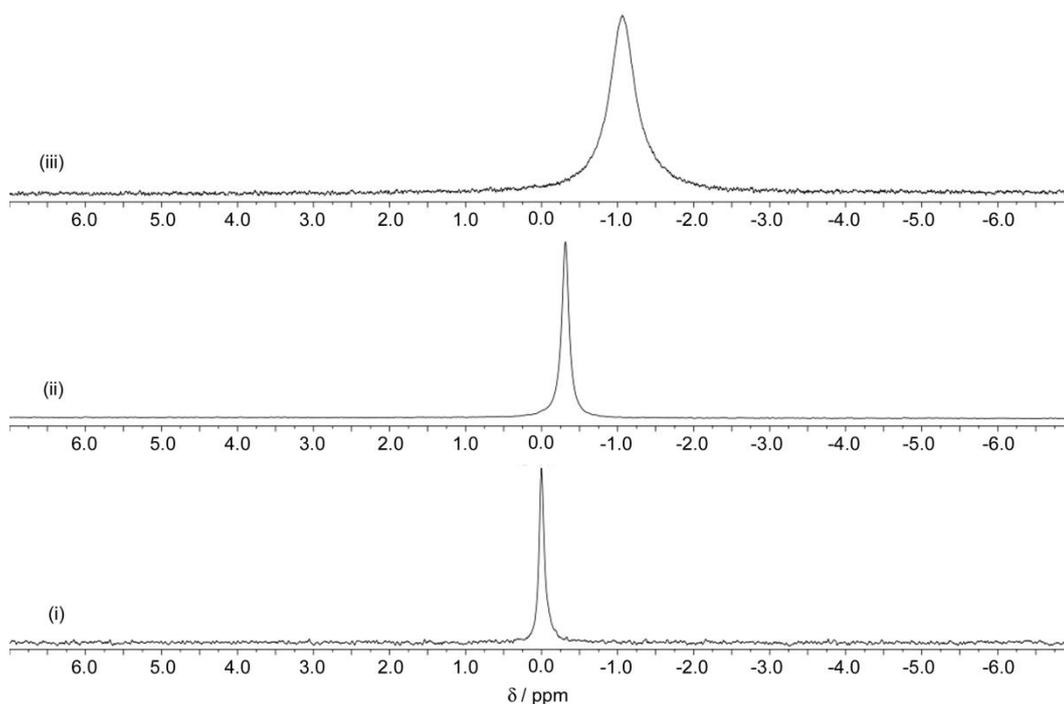


Figura 3.38- Espectros RMN de ^{23}Na de soluções de NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; SDS 16 mmol dm^{-3} em D_2O e BG2/SDS 16 mmol dm^{-3} ; 16 mmol dm^{-3} em D_2O , 298 K

O polímero BG2 é pouco solúvel em água, aumentando a solubilidade com a adição de SDS, provavelmente à custa de interações BG2-SDS. O espectro de RMN de ^1H de BG2 em CDCl_3 mostra, além do sinal do solvente (7.27 ppm), outros sinais que podem ser atribuídos com base no deslocamento químico e intensidade. O conjunto de sinais detectados entre 3.25-4.00 ppm deve corresponder aos 24 prótons da coroa $\text{CH}_2\text{-O}$, enquanto os sinais largos observados a 7.3 e 7.7 ppm correspondem, respectivamente, ao próton do grupo tiofeno e aos prótons do grupo fenilo. O espectro RMN de ^{13}C apresenta dois sinais para os dois grupos metil terminais (46.0 e 49.7 ppm), um conjunto de sinais (≈ 70 ppm) correspondentes à coroa e na zona aromática, sinais de 120-145 ppm, correspondentes aos grupos fenil e tiofeno e, ainda, um sinal ≈ 169 ppm correspondente ao núcleo do átomo de carbono do grupo amida. Na presença de SDS, em D_2O , são visíveis alterações quer no espectro RMN de ^1H , quer no espectro de ^{13}C da mistura BG2/SDS relativamente aos espectros do polímero na ausência de SDS e do SDS na ausência do polímero. Os sinais RMN de ^1H de BG2 na presença de SDS mostram um alargamento pronunciado dos sinais da coroa e da zona aromática, relativamente aos sinais de BG2. Também os sinais de SDS sofrem alterações, sugerindo interações entre o surfactante e o polímero. Normalmente, existe uma relação entre a largura dos sinais do polímero e a mobilidade dos respectivos átomos dos núcleos que originam o sinal.

Assim, os sinais mais largos correspondem a zonas da molécula com maiores restrições à mobilidade, o que ocorre para os prótons diretamente ligados aos carbonos da coroa e da zona aromática. Essa restrição pode ser explicada pela alteração da dinâmica do polímero resultante da inclusão da zona aromática de BG2 em micelas (cilíndricas) de SDS. As interações hidrofóbicas do polímero com o SDS na micela são também compatíveis com os sinais largos observados para o SDS (1.23/0.88) e com o desvio sofrido pelo sinal do grupo CH₃ terminal na presença do polímero (de 0.79 a 1.09 ppm). Como a concentração de SDS é bastante elevada comparativamente com a do polímero, poderão existir, além das micelas de SDS com a parte aromática do polímero incorporada, outras, que poderão não incluir polímero. Adicionalmente, poderão existir ainda outras micelas em que os grupos OSO₃⁻ estabeleçam interações hidrofílicas com os grupos CH₂-O da coroa do polímero, explicando o alargamento dos sinais de ¹H da coroa. Esta hipótese de organização de SDS em vários agregados micelares discretos ao longo de toda a cadeia de polímero é compatível com os vários sinais de ¹H observados para o grupo R-CH₂OSO₃⁻ do SDS na presença do polímero BG2. O contra-íon Na⁺ provavelmente está incorporado na coroa, como é sugerido pelos espectros de RMN de ²³Na presentes na figura 3.38.

O espectro RMN de ¹³C da mistura é compatível com aquela hipótese de organização micelar do SDS, em que algumas micelas podem incorporar a parte aromática do polímero (alargamento dos sinais de 120 - 145 ppm) e, outras poderão estar envolvidas com a coroa do polímero, através de uma interação hidrofílica dos grupos OSO₃⁻ do SDS com os grupos CH₂-O da coroa do polímero. A dar suporte a esta última hipótese é o facto do conjunto de sinais (≈ 70 ppm) correspondentes à coroa de BG2 coalescer num só (δ = 69.6 ppm), o que manifestamente pode indicar a maior rigidez da coroa de BG2 na presença de SDS.

Capítulo IV

Conclusões

Estudou-se o CPE poli(9,9'-tiosulfatohexilo)fluoreno) de tetrabutílamônio (BA3) em solução e o polímero conjugado Poli[N-(1-aza-16-coroa-6)-carbamido-2,5-tienileno-alt-1,4-fenileno] (BG2) com vários solventes e também a interação com diferentes surfactantes em solução.

Relativamente aos efeitos verificados da adição dos diferentes surfactantes ao CPE BA3 destacam-se:

- I. A adição dos surfactantes catiónicos, DTAB e CTAB, provocam inicialmente uma diminuição da fluorescência (agregação) e à medida que são adicionados, provocam um aumento da fluorescência que está relacionado com a dissolução do polímero em micelas de surfactante.
- II. A adição do surfactante aniónico, SDS, origina a formação de agregados mistos devido a interações hidrofóbicas que estabelece com o polímero.
- III. A adição do surfactante não iónico, C₁₂E₅, provoca inicialmente um aumento da fluorescência, mas para concentrações mais elevadas continua a existir agregação do polímero.

Foram sintetizadas AuNPs monodispersas de tamanho ≈ 17 nm, usado o Método de Turkevich. Existem indicações da ligação Au-s entre o polieletrólito conjugado BA3 e a nanopartícula.

Estudou-se a fluorescência e a absorvância das modificações usando diferentes razões molares.

O DLS mostra que, a modificação induz a aglomeração e a formação de uma partícula com o tamanho de ouro de 1 micrómetro.

Futuramente, teria interesse melhorar os complexos formados entre a AuNP e o polieletrólito BA3 para evitar aglomeração, usando possivelmente surfactantes.

Demonstrou-se que, o polímero BG2 é solúvel em clorofórmio, no entanto, possui baixa solubilidade em água devido à formação de agregados.

De forma a aumentar a solubilidade do polímero BG2 em solução aquosa, estudou-se a adição de diferentes surfactantes: DTAB, SDS e C₁₂E₅.

A adição de DTAB, provoca um aumento da solubilidade do polímero e desvio da fluorescência para o azul, ou seja, ocorre desagregação.

A adição de SDS, provoca um efeito mais eficaz/dramático, com concentrações de SDS acima da CMC, ocorre dissolução do polímero BG2 e o espectro de fluorescência é semelhante ao espectro do BG2 solubilizado em clorofórmio, ou seja, o polímero não se encontra agregado.

A adição do $C_{12}E_5$, não provocou alterações significativas quando comparado com o espectro de emissão de fluorescência do polímero BG2 em água, ou seja, o polímero é pouco solúvel nesta solução e apresenta agregação.

Estudou-se ainda, a interação de íons metálicos numa solução aquosa de surfactante $C_{12}E_5$, verificando-se para os diversos sistemas, aumentos ligeiros da fluorescência e desvios nos máximos.

O efeito mais dramático, observou-se quando se adicionou surfactante SDS a uma solução de polímero BG2 dissolvido numa solução aquosa de $C_{12}E_5$ e $CaCO_3$, provavelmente, devido à complexação do sódio no interior da azacoroa.

Futuramente, os complexos obtidos deveriam ser caracterizados por SAXS e SANS.

Referências Bibliográficas

- [1] Valente, A. J. M., et al., Cellulose acetate-poly{ 9,9-bis(6'-N,N,N-trimethylammonium) hexyl fluorene-phenylene} bromide blends: Preparation, characterization and transport properties, *React Funct Polym*, **72**(6), p. 420-426 (2012).
- [2] Stevens, M. P., Polymer Chemistry: An Introduction, Oxford University Press: New York, 3rd edn (1999).
- [3] Holmberg, B. L. K., Jonsson, B., Kronberg, B., Surfactants and Polymers in aqueous solution, John Wiley & Sons: Chichester, 2nd edn (2002).
- [4] Mano, E. B., Mendes, L. C., Introdução a Polímeros, Edgard Blucher: São Paulo, 2nd edn (1999).
- [5] Young, R. J., Lovell, P. A., Introduction to Polymers, CRC Press: Boca Raton, 3rd edn (2011).
- [6] AlSalhi, M. S., Alam, J., Dass, L. A., Raja, M., Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices, *Int. J. Mol. Sci.*, **12** (3), p. 2036 - 2054 (2011).
- [7] Callister, W. D., Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada, LTC, 2nd edn, p. 70 (2006).
- [8] De Paoli, M., Gazotti, W. A., Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (4), p. 410-424 (2002).
- [9] Weder, C., Poly(arylene ethynylene)s: From Synthesis to Applications, *Adv. Polym. Sci.*, **177**, (2005).
- [10] Valeur, B., Molecular Fluorescence, WILEY-VCH, 1st edn, p. 20-23 (2001).
- [11] Salaneck, W. R.; Friend, R. H.; Brédas, J. L., Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling, *Phys. Rep.*, **319**, p. 231-251 (1999).
- [12] Heeger, A. J., Semiconducting Polymers: The Third Generation, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, p. 2354-2371 (2010).
- [13] Moliton, A., Hlorns, R. C., Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: Applications in optoelectronics, *Polym. Int.*, **53**, p. 1397-1412 (2004).
- [14] Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., et al., Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*, **397**, p. 121-128 (1999).

- [15] Hümmelgen, I. A., Roman, L. S., Lima, J. R., Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **8**, p. 55-63 (1998).
- [16] Atkins, P., Paula, J., Physical Chemistry, *Oxford University Press*: London, **2**, 7th edn.
- [17] Grimsdale, A. C., Chan, K. L., Martin, R. E., et al., Synthesis of Light - Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices, *Chem. Rev.*, **109** (3), p. 897–1091 (2009).
- [18] Selaneck, W. R., Lundström, I., Rand, B., Polymers and Related Materials, *Oxford University Press*: New York (1993).
- [19] Cataldo, S., Pignataro, B., Polymeric Thin Films for Organic Electronics: Properties and Adaptive Structures, *Materials*, **6**, p1159-1190 (2013).
- [20] Burroughes, J. H., et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **347**, p. 539-541 (1990).
- [21] Akcelrud, L., Electroluminescent Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, p. 875-962 (2003).
- [22] Marletta, A., Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz, Tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos – USP (2001).
- [23] Hong, Z., Wang, D., Ma, D., Zhao, X., Jing, X., Wang, F., Synthesis and high efficiency lightemitting diode of a soluble polymer, *Synthetic Met.*, **91**, p. 321-322 (1997).
- [24] Akcelrud, L., Revista de Química Industrial, **701**, p. 20-24 (1995).
- [25] <http://www.informatics.buzdo.com/p202-computer-monitor.htm>
- [26] Drolet, N., Beauprée, S., Morin, J.-F., Tao, Y., Leclerc, M., Red–green–blue light-emitting diodes, *J. Opt. A- Pure App. Op.*, **4** (6), p. S252–S257 (2002).
- [27] Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A., Jenekhe, S. A., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, **16**, p. 4556-4573 (2004).
- [28] Brabec, C. J., Organic photovoltaics: technology and market, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **83** (2-3), p. 273–292 (2004).
- [29] He, Z., Zhong, C., Su, S., Xu, M., Wu, H., Cao, Y., Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, *Nat. Photonics*, **6**, p. 591–595 (2012).

- [30] Becquerel, E., Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons, *Comptes Rendues*, **9**, p. 561 (1839).
- [31] Spanggaard, H., Krebs, F. C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **83** (2-3), p. 125–146 (2004).
- [32] Hains, A. W., Liang, Z., Woodhouse, M. A., Gregg, B. A., Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells, *Chem. Rev.*, **110**, p. 6689 – 6735 (2010).
- [33] Canestraro, C.D., Rodrigues, P.C., Marchiori, C. F. N., et al., The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor – acceptor – donor copolymers. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2287-2294 (2011).
- [34] Günes S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, **107**, p. 1324–1338 (2007).
- [35] Scharber, M. C., Sariciftci, N. S., Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, p. 1929-1940 (2013)
- [36] Louwen, A., et al., Re-assessment of net energy production and greenhouse gas emissions avoidance after 40 years of photovoltaics development, *Nat. Commun.*, **7** (2016).
- [37] Bredas, J. L., Cornil, J., Beljonne, D., Santos, D., Shuai, Z. G., Excited-State Electronic Structure of Conjugated Oligomers and Polymers: A Quantum-Chemical Approach to Optical Phenomena, *Accounts Chem. Res.*, **32** (3), p. 267-276 (1999).
- [38] Pinto, M. R., Schanze, K. S., Conjugated polyelectrolytes: Synthesis and Applications, *Synthesis-Stuttgart*, p. 1293-1309 (2002).
- [39] Yamaguchi, I.; Mizoguchi, N.; Sato, Self-Doped Polyphenylenes Containing Electron-Accepting Viologen Side Group, *Macromolecules*, **42** (13), p. 4416-4425 (2009).
- [40] Burrows, H. D., Tapia, M. J., Fonseca, S. M., et al., Aqueous Solution Behavior of Anionic Fluorene-co-thiophene-Based Conjugated Polyelectrolytes, *Acs Appl Mater. Inter.*, **1** (4), p. 864-874 (2009).
- [41] Xia, C., Locklin, J., Youk, J. H., Fulghum, T., Advincula, R. C., Distinct aggregation and fluorescence properties of a water-soluble oligothiophene (6TN) bolaform amphiphile, *Langmuir*, **18**, p. 955-957 (2002).
- [42] Liu, B., Bazan, G. C., Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, 1st edn (2013).

- [43] Al Attar, H. A., Monkman, A. P., Controlled energy transfer between isolated donor-acceptor molecules intercalated in thermally self-ensemble two-dimensional hydrogen bonding cages, *Phys. Rev. B*, **86**, p. 235-420 (2012).
- [44] Scherf, U., Counterion Pinning in Conjugated Polyelectrolytes for Applications in Organic Electronics, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50**, p. 5016–5017 (2011).
- [45] Pu, K., Wang, G., Liu B., Design and synthesis of conjugated polyelectrolytes. In: Liu, B., Bazan, G. C., Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH: Weinheim, p.1-64 (2013).
- [46] Shaw, D., Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworth-Heinemann: Oxford, 4th edn (1992).
- [47] Holmberg, K., et al., Surfactants and polymers in aqueous solution, John Wiley & Sons: Chichester, 2nd edn (2003).
- [48] Folmer, B. M., Kronberg, B., Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams and Thin Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone), *Langmuir*, **16**, p. 5987-5992 (2000).
- [49] Tapia, M. J., Montserin, M., Valente, A. J. M, et al., Binding of polynucleotides to conjugated polyelectrolytes and its applications in sensing, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **158**, p. 94-107 (2010).
- [50] Chen, L. H., Xu, S., McBranch, D., et al., Tuning the properties of conjugated polyelectrolytes through surfactant complexation, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, p. 9302-9303 (2000).
- [51] Lavigne, J. J., Broughton, D. L., Wilson, J. N., Erdogan, B., Bunz, U. H. F., "Surfactochromic" conjugated polymers: Surfactant effects on sugar-substituted PPEs *Macromolecules*, **36**, p. 7409-7412 (2003).
- [52] Berlman, I. B., Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds, Academic Press: New York (1973).
- [53] Souza, E. R., Silva, I. G. N., Teotonio, E. E. S., et al., Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds, *J. Lumin.*, **130**, p. 283-291 (2010).
- [54] Burrows, H. D., Fonseca, S. M., Dias, F. B., et al., Singlet Excitation Energy Harvesting and Triplet Emission in the Self-Assembled System Poly{1,4-phenylene-[9,9-bis (4-

phenoxy-butylsulfonate)]fluorene-2,7-diyl} copolymer/tris(bipyridyl)ruthenium(II) in Aqueous Solution, *Adv. Mater.*, **21**, p.1155-1159 (2009).

[55] Evans, R., Douglas, P., Burrows, H. D., Applied Photochemistry, Springer (2013).

[56] Mohanpuria, P., Rana, N. K., Yadav, S. K., Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications, *J. Nanopart. Res.*, **10** (3), p. 507-517 (2008).

[57] Roco, M. C., Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine, *Curr. Opin. Biotech.*, **14** (3), p. 337-346 (2003).

[58] Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., et al., Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, *J. Phys. Chem. B*, **110**, p. 15700-15707 (2006).

[59] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. et al., "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, **107** (3), p. 668-677 (2003).

[60] Gibbs, R., Silver Colloids Do they work [S.1.] Edição do Autor (1999).

[61] Cao, G., Nanostructures and nanomaterials, Imperial College Press: EUA, p. 36-42 (2004).

[62] Oliveira, M., Ugarte, D., Zanchet, D., Zarbin, A. J. G., Influência das variáveis de síntese e do tipo de passivante na obtenção de nanopartículas de prata, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Brasil, **1**, p. QM-89 (2002).

[63] Sonnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., et al., Plasmon resonances in large noble metal clusters, p. 93.1-93.8 (2002).

[64] Gokel, G. W., Leevy, W. M., Weber, M. E., Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models, *Chem. Rev.*, **104**, p. 2723-2750 (2004).

[65] Gokel, G. W., Korzeniowski, S. H., Macrocyclic polyether syntheses, Springer-Verlag: Berlin, Chapter 6 (1962).

[66] Owen, T., Fundamentals of UV-visible spectroscopy, Hewlett-Packard (1996).

[67] Gonçalves, M. L., Métodos Instrumentais para Análise de Soluções, Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edn (2001).

- [68] Skoog, D. A., West, D. W., Holler, F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th edn, Saunders College Publishing: New York (1992).
- [69] Hargis, L. G., Howell, J., Ultraviolet and light absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **64** (12), p. 66-79, (1992).
- [70] Strong, F. C., Theoretical Basis of Bouguer-Beer Law of Radiation Absorption, *Anal. Chem.*, **24** (2), p. 338-342 (1952).
- [71] Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley- VCH Verlag GmbH (2001).
- [72] Seixas de Melo, J. S., Moreno, M. J., Burrows, H. D., Gil, M. H., *Química dos Polímeros*, Imprensa da Universidade de Coimbra: Coimbra (2004).
- [73] Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, 3rd edn (2006).
- [74] Collinson, S. R., Fenton, D. E., Metal complexes of bibaracchial Schiff base macrocycles, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, p. 19-40 (1996).
- [75] Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, LTD: New York, 5th edn (1988).
- [76] Grant, D. M., Harris, R. K., *Encyclopedia of NMR*, John Wiley & Sons, LTD: New York (1996).
- [77] Gil, V. M. S., Geraldes, C. F. G. C., *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2nd edn (2002).
- [78] Günter, H., *NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, LTD (1980).
- [79] Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hiller, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, p. 55 (1951).
- [80] Burrows, H. D., Fonseca, S. M., Silva, C. L., et al., Aggregation of the hairy rod conjugated polyelectrolyte poly{1,4-phenylene-[9,9-bis(4-phenoxy-butylsulfonate)]fluorene-2,7-diyl} in aqueous solution: an experimental and molecular modelling study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, p. 4420-4428 (2008).
- [81] Monkman, A., Rothe, C., King, S., Dias, F., Polyfluorene Photophysics, *Adv. Polym. Sci.*, **212**, p. 187-225 (2008).
- [82] Tapia, M. J., Burrows, H. D., Valente, A. J. M., et al., Interaction between the water soluble poly{1,4-phenylene-[9,9-bis(4-phenoxy-butylsulfonate)]fluorene-2,7-

diyl)copolymer and ionic surfactants followed by spectroscopic and conductivity measurements, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, p. 19108-19115 (2005).

[83] Monteserin, M., Burrows, H. D., Valente, A. J. M., et al., Modulating the emission intensity of poly-(9,9-bis(6'-N,N,N-trimethylammonium)hexyl)-fluorene phenylene) bromide through interaction with sodium alkylsulfonate surfactants, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, p. 13560-13569 (2007).

[84] Burrows, H. D., Lobo, V. M. M., Pina, J., et al., Interactions between surfactants and {1,4-phenylene-[9,9-bis(4-phenoxy-butylsulfonate)]fluorene-2,7-diyl}, *Colloid Surface A*, **270-271**, p. 61-66 (2005).

[85] Justino, L. L. G., Ramos, M. L., Abreu, P. E., et al., Structural and electronic properties of poly(9,9-dialkylfluorene)-based alternating copolymers in solution: an NMR spectroscopy and density functional theory study, *J. Phys. Chem. C.*, **117**, p. 17969–17982 (2013).

[86] Burrows, H. D., Lobo, V. M. M., Pina, J., et al., Fluorescence enhancement of the water soluble poly{1,4-phenylene-[9,9-bis(4-phenoxy-butylsulfonate)]fluorene-2,7-diyl)copolymer in n-dodecyl pentaoxyethylene glycol ether (C12E5) micelles, *Macromolecules*, **37**, p. 7425-7427 (2004).

[87] Kraft, M., Adamczyk, S., Polywka, A., et al., Polyanionic, Alkylthiosulfate-Based Thiol Precursors for Conjugated Polymer Self-Assembly onto Gold and Silver, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **6** (14), p. 11758-11765 (2014).

[88] He, H., Xie, C., Ren, J., Nonbleaching Fluorescence of Gold Nanoparticles and Its Applications in Cancer Cell Imaging, *Anal. Chem.*, **80** (15), p. 5951-5957 (2008).