



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo de Matrizes Elastoméricas de Borracha Natural e
PU/PBDO para Aplicações Tecnológicas**

Fabício Luiz Faixa

Florianópolis
Março 2014

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Curso de Pós-Graduação em Física

**Estudo de Matrizes Elastoméricas de Borracha Natural e
PU/PBDO para Aplicações Tecnológicas**

Fabício Luiz Faita

Tese apresentada ao curso de Pós
Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina como
requisito para obtenção do Grau de
Doutor em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Ivan Helmuth
Bechtold**

Florianópolis, Março 2014.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Faita, Fabrício Luiz
Estudo de Matrizes Elastoméricas de Borracha Natural e
PU/PBDO para Aplicações Tecnológicas / Fabrício Luiz Faita ;
orientador, Ivan Helmuth Bechtold - Florianópolis, SC, 2014.
221 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

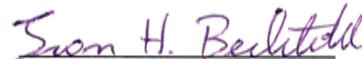
Inclui referências

1. Física. 2. Elastômeros e partículas Janus. 3. borracha
natural. 4. biomaterial. 5. eletrodos elastoméricos. I.
Bechtold, Ivan Helmuth. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Estudo de Matrizes Elastoméricas de Borracha Natural e PU/PBDO para Aplicações Tecnológicas

Fabício Luiz Fanta

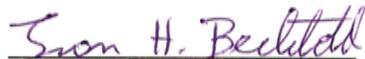
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC - orientador)



Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



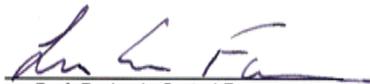
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC - presidente)



Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
(membro titular) - EMC/UFSC



Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi
(membro externo) - UFOP



Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
(membro titular) - FSC/UFSC



Dr. Fernando Ely
(membro externo) - Centro de Tecnologia da
Informação Renato Archer



Prof. Dr. Valderes Drago
(membro titular) - FSC/UFSC



Profª. Drª. Marta Elisa Rôssio Dotto
(membro suplente) - FSC/UFSC

Dedico essa tese a toda minha família que amo incondicionalmente!

Agradecimentos

Sinto-me honrado em poder agradecer a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, oportunizaram a realização deste trabalho de doutoramento, em especial:

Ao meu orientador Professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold pela confiança em mim depositada, dedicação, e companheirismo com que compartilhou seus conhecimentos e experiências ao decorrer de todas as etapas deste trabalho, qualidades e virtudes a serem seguidas por toda a vida.

Aos Professores Dr. Aldo E. Job e Dr. Deuber L. Agostini (UNESP Presidente Prudente) e alunos Flávio C. Cabrera, Elton e Renivaldo, pela vasta e produtiva colaboração.

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo e seus alunos, em especial a Patrícia, pela colaboração científica e síntese de materiais utilizados nesse estudo.

À Prof. Dra. Maria H. Godinho e à Dra. Ana Catarina Trindade (FCT-UNL Portugal), por orientar as pesquisas desenvolvidas durante o estágio sanduíche.

À Prof. Dra. Marta E. R. Dotto, pelas diversas discussões científicas principalmente a respeito da técnica de microscopia de força atômica e método de leis de escala.

Ao Dr. Pesquisador Fernando Ely – CTI-Campinas/SP, pela colaboração científica e valiosas discussões que ampliam as percepções a respeito de fenômenos físico-químicos, materiais e suas propriedades.

Aos amigos e colegas do LSA, pelas discussões, trocas de conhecimentos e companheirismo durante toda a caminhada do doutorado, auxílios dos mais diferentes tipos, enfim por toda contribuição quer seja direta ou indiretamente que possibilitaram o aprimoramento desse trabalho e bons momentos.

À equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC) e sua equipe, em especial ao prof. André Pasa (presidente do LCME) e aos técnicos Eduardo e Eliana pela disponibilidade, treinamento e auxílio cada vez que foi preciso realizar medidas.

Aos Laboratórios Multiusuários de difração de raios-X (LDRX) e caracterização magnética de materiais (LMCMM), pelas instalações que viabilizaram importantes medidas de caracterização utilizadas para a realização desta tese e confecção de artigos científicos.

A CAPES e ao CNPq, pelos suportes financeiros que viabilizaram a realização do estágio sanduíche em Portugal e todo o desenvolvimento das pesquisas sob constante financiamento.

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica – INEO, por viabilizar/fomentar encontros científicos, o que oportunizou amplas discussões com diversos colegas pesquisadores ampliando assim os horizontes do conhecimento.

A toda minha família, mãe Ivanise, pai Deonildo, irmãs Flávia e Márcia, cunhado Eliberto, aos sobrinhos João Vinícius, Luiz Fernando, Vítor Gabriele a amada Sara pelo apoio e incentivo, momentos de descontração e alegrias importantes para que não desanimasse pelo caminho.

Em especial a minha carinhosa e amável namorada/esposa e, também doutoranda em Física, Luana C. Benetti, que sempre foi uma companheira amiga, pela parceria, discussões de trabalho, auxílios científicos e de vida, apoio constante nessa jornada onde as dificuldades foram sempre vencidas em conjunto e as alegrias cada vez mais marcantes.

Obrigado a Todos!

“Tudo é interessante se você olhar o suficiente”

Richard Feynman

Resumo

Esta tese de doutorado aborda estudos relativos à síntese e caracterização de sistemas elastoméricos de borracha natural e uretano/uréia (PU/PBDO) visando aplicações tecnológicas. Foram investigados diferentes compósitos e/ou sistemas elastoméricos. Sendo caracterizado em função da relação elastômero/dopante e/ou funcionalizações específicas. Assim, cada trabalho seguiu objetivos específicos bem definidos para cada compósito e/ou sistema produzido. Dessa forma podemos dividir os trabalhos em dois grandes grupos, um baseado em amostras contendo a borracha natural outro para amostras produzidas com PU/PBDO.

Para o grande grupo da borracha natural, investigou-se o efeito de relaxação inversa em filmes finos dopados com moléculas de azocorante produzidos por *casting* e submetidos ao processo de fotoalinhamento, onde as anisotropias do substrato combinadas ao processo de secagem produzem a orientação das cadeias poliméricas. Em outro trabalho foram investigados os efeitos de diferentes solventes orgânicos na morfologia de membranas de borracha natural utilizando microscopia de força atômica e análises de leis de escala, onde processos experimentais permitiram obter membranas com baixa rugosidade e/ou altamente rugosas, além disso, uma relação da morfologia com a volatilidade dos solventes foi proposta. Visando propósitos biomédicos, blendas de borracha natural com fosfatos de cálcio (Ca/P) foram produzidas e investigadas, onde buscou-se combinar técnicas experimentais de purificação do processo de centrifugação do látex e incorporação de partículas de Ca/P no volume da matriz de borracha. Neste estudo foram analisadas as interações entre proteínas, na forma de vesículas, remanescentes do látex e partículas de Ca/P, onde verificou-se que as partículas de Ca/P são envolvidas pelas vesículas de proteínas dispersas no volume da matriz polimérica. As propriedades ópticas de membranas de borracha natural, pura e dopada com moléculas orgânicas luminescentes, bem como, a produção por eletrofiação de fibras altamente paralelas com diâmetros micro e sub-micrométricos de borracha natural pura e dopada com luminescente também foram investigadas. Por fim, a fabricação e caracterização de eletrodos elastoméricos pela deposição de nanotubos de carbono, por spray ultrassônico, sobre “substratos” de borracha natural foram estudadas.

Para o sistema elastomérico PU/PBDO realizamos os estudos das

propriedades ópticas, morfológicas e mecânicas para membranas dopadas com diferentes moléculas luminescentes, onde a birrefringência para a membrana pura e a emissão polarizada de um luminescente específico para uma membrana dopada foram testadas em função do alinhamento da matriz polimérica devido a deformação mecânica. Esferas luminescentes com uma face enrugada e outra lisa, chamadas de esferas Janus luminescentes, foram produzidas para o sistema PU/PBDO dopado com Alq3 e caracterizadas via técnicas de microscopia (força atômica, eletrônica de varredura e luminescência óptica) e espectroscopia UV-Vis, além disso, para esse mesmo sistema esferas luminescentes micrométricas foram produzidas pela técnica de microfluídica, onde, para ambos os estudos, o controle das condições experimentais foi alcançado. Por fim, a produção e as caracterizações ópticas de esferas de PU/PBDO luminescentes dopadas com diferentes compostos emissores foram investigadas.

Palavras-chave: Elastômero, borracha natural, cristal líquido luminescente, biomaterial, eletrodos elastoméricos, partículas Janus.

Abstract

This PhD thesis report the studies carried using as elastomeric materials the natural rubber (NR) and the urethane/urea synthetic elastomer (polyurethane/polybutadienediol - PU/PBDO) for technological applications. Different composites and/or elastomeric systems were investigated and characterized according to the specific elastomer/dopant system and/or due to their added functionalizations. Therefore, this study followed a specific well-defined objectives for each composite system produced. In this way we can divide this PhD thesis in two large groups, one based on samples containing natural rubber and another for samples produced with PU / PBDO.

For the large group of natural rubber, we investigated the effect of inverse relation in thin films doped with azo-dye molecules produced by casting and subjected to photoalignment process. Where the anisotropy of the substrates combined with the drying process produces the orientation on the polymer chains. In another study we investigate the effects in the morphology for natural rubber membranes produced using different organic solvents. For this analyses we used the atomic force microscopy (AFM) combined with scaling laws. This investigation allowed the achievement of membranes with low and/or high roughness. Moreover, we propose the dependence of the morphology due to the volatility of the solvents. In other study, blends of NR with calcium/phosphorous compounds (NR-Ca/P) were produced to be used in biomedical applications. In this study the interactions between NR protein-particles with pseudomicellar form that are remained after latex centrifugation process and Ca/P particles were investigated. Confocal laser scanning microscopy was used to observe these interactions and we can see that the Ca/P particles are involved by the NR protein-particles dispersed in the polymer matrix and a model was proposed to explain that. Optical properties of natural rubber membranes undoped and doped with luminescent organic molecules were investigated. Moreover, highly parallel fibers with diameters in the micro and sub-micrometer range produced by electrospinning from NR solutions undoped and doped with luminescent were also investigated. Finally, were studied the fabrication of elastomeric electrodes produced using NR membranes as substrate and depositing single-walled carbon nanotubes (SWNT) by ultrasonic spray deposition.

For the large group of PU/PBDO elastomeric system, we have studied the optical, mechanical and morphological properties of PU/PBDO membranes undoped and doped with luminescent organic molecules. The polarized photoemission for PU/PBDO luminescent membranes were tested on function of the polymer matrix alignment by mechanical deformation. In another study, we investigate the production of luminescent spheres with tuned surface, where one side was wrinkled and other has remained smooth. This spheres are called luminescent Janus spheres and were produced from PU/PBDO system doped with Alq3. Morphological and optical properties were characterized, being determinated the best parameters of the Janus obtention. In addition, micrometer spheres were produced from the same PU/PBDO-Alq3 system using the microfluidics technique, where the diameter sizes of this spheres were changed adjusting the experimental conditions. Finally, we investigate others luminescent compounds for production of new luminescent PU/PBDO spheres.

Keywords: Elastomer, natural rubber, luminescent liquid crystal, biomaterial, elastomeric electrodes, Janus particles.

Lista de Figuras

- Figura 1:** Exemplo de Cantil (*botija*) de couro historicamente utilizado, imagem meramente ilustrativa extraída da rede mundial de computadores (Internet). 36
- Figura 2:** Produção mundial (toneladas/ano) de borracha natural em 2011. Os percentuais são referentes à produção mundial total. Dados extraídos da Ref. [17]. 38
- Figura 3:** Estrutura molecular do monômero isopreno (a) e das configurações poliméricas do poliisopreno *cis* (b) e *trans* (c) que constituem a borracha natural. 39
- Figura 4:** Modelos representativos de partículas de borracha (a) estrutura de camadas e (b) formação de pseudomicela formado por cadeias poliméricas hidrofóbicas ligadas a moléculas “cabeças” hidrofílicas, imagens adaptadas da Ref. [21]. 41
- Figura 5:** Modelos representativos para diferentes partículas de borracha, (a) Hevb3 (SRPP – small rubber particle protein = proteína de partícula de borracha pequena) e b) Hevb1 (REF – rubber elongation factor = fator de alongamento da borracha). Figura adaptada da [22] 42
- Figura 6:** Esquema representativo da separação do látex em diferentes fases e as respectivas proteínas principais contidas em cada fase. Figura adaptada da ref. [3]. 43
- Figura 7:** Esquema representativo da organização supramolecular da borracha natural, adaptada ref. [27]. 44
- Figura 8:** Estrutura química molecular dos polímeros precursores (a) poliuretano - PU e (b) polibutadienodiol – PBDO. (c) representa a estrutura da matriz elastomérica após a síntese e suas respectivas ligações uretano e uréia. n e x se referem aos números de repetições dos monômeros constituintes dos respectivos polímeros. Figura adaptada da ref. [6]. 48
- Figura 9:** Esquema ilustrativo dos princípios físico da interação luz-molécula durante o processo de fotoalinhamento. 49
- Figura 10:** Estrutura química da molécula Tris(8-hidroxiquinolina)AlumínioIII - Alq3. 51
- Figura 11:** Estruturas moleculares, espectros de absorção e PL para os compostos (a) 3a e (b) 3e em solução de tolueno, respectivamente. 52
- Figura 12:** (a) e (c) Estruturas moleculares poliméricas, (b) e (d) espectros de absorção e fotoluminescência para os polímeros *Super Yellow* e OC₃C₈-PPV-

red, respectivamente. No canto superior direito para (b) e (d), fotos para os polímeros em solução de tolueno sob irradiação UV = 365 nm.54

Figura 13: Representação esquemática do estado fundamental e estados excitados (singlete e tripleto), processos radioativos (absorção/liberação de fótons) e processos isoenergéticos não-radioativos. Representações simplificadas dos spins para os estados fundamentais, singlete e tripleto.56

Figura 14: Esquema da transmissão de luz por um meio, onde c , l , α , I_0 e I_1 são concentração (mol/L), caminho óptico percorrido na amostra, absorvidade molar, intensidade da luz incidente e transmitida, respectivamente.57

Figura 15: Espectrofotômetro utilizado nas medidas de espectroscopia UV-Vis. No esquema em corte transversal é apresentado o esquema de funcionamento, sendo 1) abertura/entrada do feixe de luz; 2) espelho colimador; 3) grade de difração; 4) espelho focalizador; 5) detector tipo CCD que converte o sinal óptico em sinal digital.....59

Figura 16: Esquema experimental para medidas de birrefringência em função do estiramento de membranas elastoméricas.62

Figura 17: Microscópio de força atômica utilizado na caracterização topológica. No detalhe um esquema do funcionamento de medida (interação ponta-superfície e detecção da deflexão devido à reflexão do laser no foto detector). Imagem adaptada do manual da fabricante [49].63

Figura 18: Esquema da montagem experimental utilizada para o processo fotoalinhamento, onde 532 nm e 633 nm são os lasers de inscrição e de leitura, P e A são polarizadores, e D é o detector. Na parte inferior são apresentadas as duas diferentes posições dos filmes em relação ao eixo de laboratório. A polarização do laser de inscrição é ao longo do eixo-x.....70

Figura 19: Birrefringência induzida por fotoalinhamento do filme BN+CR, submetido a diferentes intensidades de irradiação, onde os processos de inscrição e relaxação são mostrados. (a) 90 graus e (b) zero grau, representam os ângulos entre o eixo principal do filme e a direção de fotoalinhamento.72

Figura 20: Birrefringência induzida por fotoalinhamento do filme de PS119[®] irradiado a zero e 90 graus, em relação ao eixo principal do filme, com intensidade de 100 mW/cm².73

Figura 21: Absorção polarizada final do filme de PS119[®] não irradiado e irradiado em 0 e 90 graus. Todos os filmes foram posicionados com o eixo principal paralelo ao eixo-y. A posição inicial do polarizador (zero grau) também é ao longo do eixo-y.....77

Figura 22: (a) Fotografia das membranas de BN, da esquerda para a direita: BN^{IN} , $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{CLF}}$ e $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{TOL}}$, (b) espectros de absorção UV-Vis das mesmas membranas.....	84
Figura 23: Micrografias de AFM obtidas para o lado superior da membrana BN^{IN} variando de (a) 20 μm ; (b) 15 μm ; (c) 10 μm ; (d) 7,5 μm ; (e) 5 μm ; e (f) 3,5 μm . As curvas $W_L \times L$ obtidas pela Eq. (17) são mostradas em (g).	85
Figura 24: Micrografias de AFM da membrana BN^{IN} (área de varredura de 50 $\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) para (a) lado superior (<i>top</i>) e (b) lado inferior (<i>bottom</i>). Os respectivos gráficos $W_L \times L$ obtidos a partir de processamento de imagem, utilizando a Eq. (17), são mostrados em (c).	86
Figura 25: Micrografias de AFM da membrana $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}}$ (área de varredura de 20 $\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) para (a) lado superior (<i>top</i>) e (b) lado inferior (<i>bottom</i>). As respectivas curvas obtidas a partir de processamento das imagens usando a Eq. (17) são mostradas no gráfico $W_L \times L$ (c).	87
Figura 26: Micrografias de AFM da membrana $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{TOL}}$ (área de varredura de 20 $\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) para (a) lado superior (<i>top</i>) e (b) lado inferior (<i>bottom</i>). As respectivas curvas obtidas a partir de processamento das imagens são mostradas no gráfico $W_L \times L$ (c).	88
Figura 27: Micrografias de AFM da membrana $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{CLF}}$ (área de varredura de 20 $\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) para (a) lado superior (<i>top</i>) e (b) lado inferior (<i>bottom</i>). As respectivas curvas obtidas a partir de processamento das imagens são mostradas no gráfico $W_L \times L$ (c).	88
Figura 28: Variação dos expoentes de rugosidade global (superior = <i>top</i> e inferior = <i>bottom</i>) em função do processo e/ou solvente utilizado na preparação das membranas de BN.	90
Figura 29: Equipamento utilizado para deposição de SWNT em colaboração com o Dr. Fernando Ely, CTI – Campinas.....	95
Figura 30: Espectros de absorção e transmitância óptica para membranas de BN^{IN} (linhas vermelhas) e BN^{C} (linhas azuis).	96
Figura 31: Sequência de fotos (superior) da membrana de BN^{C} em função do estiramento obtidas via microscópio de luz polarizada. Representação esquemática (inferior) do comportamento das cadeias poliméricas em função de deformações mecânicas.	98
Figura 32: Curvas de birrefringência em função do estiramento para membranas de BN^{IN} (círculos cheios) e BN^{C} (círculos abertos).	99

Figura 33: Imagens topográficas de AFM obtidas para membrana de BN ^C , sem estiramento (parte superior) e após deformação superior a 300 % (parte inferior).....	100
Figura 34: Fotografias gravadas para as amostras (a) BN ₇₀ ⁰ , (b) BN ₇₀ ²⁵ , (c) BN ₁₀₀ ²⁵ , (d) PDMS ₁₀₀ ²⁵ e (e) BN ₁₀₀ ⁵⁰	104
Figura 35: Micrografias de AFM (topografia e fase) coletadas para as amostras (a) BN ₁₀₀ ²⁵ e (b) PDMS ₁₀₀ ²⁵	105
Figura 36: Espectros de emissão polarizada (<i>//</i> - linhas cheias e <i>⊥</i> - linhas pontilhadas) para a membrana BN+3e (0,05 % <i>wt</i>) para diferentes deformações mecânicas.	106
Figura 37: Ilustração esquemática das tensões/alinhamentos (setas) devido à secagem em placa de Petri e (a e b) os corpos de prova testados para cada sentido do estiramento adotado.....	107
Figura 38: (a) Espectros de absorção e PL para o composto 3a em solução de tolueno (linhas cinza) e para a membrana BN3a. A linha cinza pontilhada é o espectro de absorção da membrana de BN pura e no detalhe uma foto do composto 3a em solução de tolueno sob luz UV (365 nm). (b) Fotos das membranas de BN pura e BN3a sob luz branca (superior) e irradiação UV (inferior).	109
Figura 39: (a) Fotografias sob luz branca (superior) e irradiação UV (inferior) para membranas de BN pura e dopadas com o composto 3e (BN3e-1 e BN3e-2). (b) Espectros de absorção e PL para o composto 3e em solução de tolueno (linhas tracejadas), BN pura (linha cinza claro) e amostras BN3e-1 e BN3e-2 linhas cinza e pretas, respectivamente. No detalhe, solução do composto 3e em tolueno sob irradiação UV ($\lambda = 365$ nm).	110
Figura 40: Espectros de emissão polarizada <i>//</i> (linhas cheias) e <i>⊥</i> (linhas pontilhadas) para a membrana BN3e-2 submetida a diferentes deformações..	111
Figura 41: Razão dicróica (D_{Em} - ●) e parâmetro de ordem (S_{Em} - ○) obtidos para os espectros de PL linearmente polarizada para cada grau de estiramento submetido à membrana BN3e-2.	112
Figura 42: Representação esquemática dos passos e montagem experimentais aplicados para o processamento e obtenção da BN e produção de fibras de BN pura, com elevado grau de paralelismo e, fibras luminescentes por eletrofiação. (a) seringa com solução precursora de BN, (b) agulha da seringa, ligada a (c) fonte de alimentação de alta voltagem, (d) jato da solução de BN em direção do (e) alvo coletor metálico em rotação, (f) motor rotativo. (g) e (h) micrografia óptica e fotografia (sob luz UV-365nm) das fibras de BN puras e dopadas, respectivamente.	119

Figura 43: Micrografias ópticas das fibras de BN pura, onde (a) e (b) possuem ampliação de 100x e (c-f) 500x de aumento. As setas em (e) e (f) indicam a orientação de polarizadores (P) e (A). A linha branca em (b) foi utilizado como referência para calcular o percentual de alinhamento Φ	120
Figura 44: Fotografias das fibras de BN+3a luminescentes eletrofiadas obtidas sob irradiação UV ($\lambda = 365$ nm).	122
Figura 45: Padrão de DRX obtido para o pó de Ca/P com a identificação dos principais picos mais intensos e as frações de fase estimadas pelo método de Rietveld usando o programa HighScore Plus [®]	132
Figura 46: (a) Micrografias de MEV do pó de Ca/P como sintetizado e (b) depositado após a dispersão e ultrasonicação em clorofórmio. Gráficos I e II mostram os histogramas para os tamanhos de partículas e o espectro de EDS para a imagem de MEV (a), respectivamente. Gráfico III apresenta o histograma para os tamanhos das partículas obtidas para a imagem MEV (b). (c) Apresenta a imagem MEV da blenda BN-Ca/P e os seus correspondentes mapas químicos em cores (via EDS) para (d) Ca e (e) P, respectivamente.	134
Figura 47: (a) Micrografias confocal de luminescência de uma única partícula de borracha capturada a partir da membrana de BN pura e, (b) e (c) aglomerados observados para a blenda BN-Ca/P. (d) Espectro de luminescência das regiões P1 e P2. As linhas, tracejada verde e pontilhada vermelha, são os deconvoluções gaussianas dos espectros de emissão.	136
Figura 48: Representação esquemática (a) sugerida de um aglomerado BN-Ca/P e descrição detalhada (b) da organização estrutural proposta para as partículas de BN, adaptada da Ref. [21], em que as proteínas e os terminais ω , assim como os fosfolípidios e os terminais α , e suas ligações, são representados.	139
Figura 49: Esquema experimental do procedimento adotado para a preparação das membranas elastoméricas uretano/uréia utilizando o método de <i>shear</i> . Imagem extraída da ref. [7].	146
Figura 50: Espectros de absorção (linha vermelha) e transmitância (linha azul) óptica para a membrana de PU/PBDO. No detalhe, fotografia da membrana sob luz branca.	149
Figura 51: Sequência de imagens de microscopias ópticas de luz polarizada, na condição de polarizadores cruzados, para a membrana de PU/PBDO pura em função do estiramento. As setas bancas representam as orientações dos polarizadores e a seta amarela à direção de estiramento da membrana.	150

Figura 52: Birrefringência para membrana de PU/PBDO não dopada em função do grau de estiramento e relaxação, considerando as orientações de deformação paralela e perpendicular ao <i>shear</i>	151
Figura 53: Ensaios de tração-deformação coletados para diferentes corpos de prova da membrana de PU/PBDO puro.	153
Figura 54: Imagens de AFM (a) lado superior e (b) lado inferior da membrana de PU/PBDO pura.	155
Figura 55: Fotografias sob luz branca e irradiação UV ($\lambda = 365$ nm) para as membranas de PU/PBDO dopadas com (a) Alq3 e (c) 3a em função da concentração de dopagem. (b) e (d) Curvas de absorção e PL para as mesmas membranas luminescentes.	156
Figura 56: Variações dos módulos elásticos em função da direção de estiramento, concentração de dopante e irradiação UV para a membrana PU/PBDO pura e para as membranas PU/PBDO+Alq3 e PU/PBDO+3a, esquerda e direita, respectivamente.	158
Figura 57: (a) Fotografias sob irradiação de luz branca e UV (365 nm), (b) espectros de absorção óptica e PL e (c) módulos elásticos para as membranas de PU/PBDO dopadas com o composto 3e em diferentes concentrações. As linhas tracejadas e pontilhadas são referentes aos espectros de absorção e fotoluminescência para o composto 3e em solução de tolueno.	160
Figura 58: (superior) valores máximos de absorção polarizada obtido para $\lambda = 468$ nm e (inferior) parâmetros de ordem devido o alinhamento das moléculas contidas na matriz elastomérica PU/PBDO+3e (0,025 % wt).....	161
Figura 59: Espectros de PL polarizada coletados para as direções paralelas (linhas cheias) e perpendiculares (linhas pontilhadas) em relação ao sentido do estiramento da membrana PU/PBDO+3e (0,025 % wt).....	162
Figura 60: (superior) razões dicróicas e (inferior) parâmetros de ordem calculados para as absorções e emissões polarizadas em função do estiramento da membrana PU/PBDO+3e (0,025 % wt), respectivamente.....	164
Figura 61: (a) e (b) Fotografias das esferas produzidas com diferentes concentrações de Alq3. Em (a), no topo irradiação sob luz branca e na parte inferior respectiva fotoluminescência sob luz UV. Imagens de MEV (c) e (d) da esfera S_0 após 20 horas de irradiação por UV e processo de inchamento, onde o hemisfério enrugado e a morfologia das rugas podem ser observados em detalhes.....	173

- Figura 62:** Espectros de absorvância (esquerda) e PL (direita) para Alq3 em solução de clorofórmio, membrana de PU/PBDO (S_0) e amostras de PU/PBDO+Alq3 (S_I , S_{II} e S_{III} - absorção de membranas e PL das esferas). ... 174
- Figura 63:** Parte superior, fotografias de esferas dopadas com Alq3 sob luz branca e irradiação UV. Parte inferior, micrografias ópticas, de uma esfera dopada cortada ao meio, coletadas nos modos de transmitância e fluorescência. Tanto as partes superiores quanto as inferiores se referem à amostra S_{II} 176
- Figura 64:** Micrografias de MEV para as partículas Janus S_0 , S_I , S_{II} e S_{III} em função do tempo de irradiação UV e da concentração do dopante Alq3. 177
- Figura 65:** Micrografias de AFM (comprimento de varredura 50 μm) para as partículas Janus em função do tempo de irradiação UV (12, 16, 20 e 24 horas) e para os sistemas elastoméricos PU/PBDO puro e dopado com diferentes concentrações de Alq3 (S_0 , S_I , S_{II} e S_{III}). (a) e (b) linhas de perfil da seção transversal para diferentes concentrações do dopante (linhas verdes) e em função do tempo de irradiação UV (linhas azuis), respectivamente. As barras verdes e azuis nas imagens de AFM indicam a posição para a coleta das respectivas linhas de perfil. 179
- Figura 66:** (a) Rugosidade RMS e (b) razão de inchamento para as diferentes partículas Janus (S_0 , S_I , S_{II} e S_{III}) em função do tempo de irradiação UV ($\lambda = 256 \text{ nm}$). 181
- Figura 67:** Esquema da montagem experimental utilizada na produção de esferas por microfluídica. 184
- Figura 68:** (a) Micrografia MEV e (b) micrografias ópticas e de luminescência para as esferas de [(99,5%wtPU/PBDO)+(0,5%wtAlq3)] produzidas por microfluídica, onde o fluxo da fase contínua foi de (a) 20 mL/h e (b) 30 mL/h e para fase descontínua um fluxo constante de 1,5 mL/h, respectivamente. 185
- Figura 69:** Micrografias ópticas coletadas para as esferas de 99,5%wtPU/PBDO+0,5%wtAlq3 produzidas por microfluídica, sendo nos modos de luz branca transmitida (lado esquerdo) e fotoluminescência (lado direito). Em (b) as imagens inseridas estão em um plano focal ligeiramente acima da imagem maior. 187
- Figura 70:** (a) Fotografias de esferas de PU/PBDO pura (S_0) e dopadas com o composto 3e em diferentes concentrações sob luz branca e irradiação UV. (b) Espectros de fotoluminescência para as respectivas esferas dopadas. 191
- Figura 71:** Micrografias de cortes transversais, em (lado esquerdo) modo de campo claro (luz branca transmitida) e (lado direito) fotoluminescência das esferas dopadas com 3e nas concentrações (a) 0,25 %wt, (b) 0,50 %wt e (c) 0,75 %wt. As barras (brancas e pretas) nas imagens corresponde à 200 μm 192

- Figura 72:** (a) e (c) Fotografias, sob luz branca e irradiação UV e, (b) e (d) espectros de PL (coletadas com excitação UV = 365 nm), para esferas de PU/PBDO pura e dopadas com os compostos 3a e 3c em diferentes concentrações, respectivamente.194
- Figura 73:** (a) e (c) Fotografias, sob luz branca e irradiação UV, das esferas de PU/PBDO dopadas com SY e OC₃C₈-PPV-red em 0,025 %wt e, (b) e (d) espectros de PL das respectivas esferas dopadas.195
- Figura 74:** Micrografias ópticas, (esquerda) no modo de campo claro e (direita) fotoluminescência, de cortes transversais das esferas de PU/PBDO dopadas com (a) 3a e (b) 3c em 0,25 %wt e, (c) SY e (d) OC₃C₈-PPV-red em 0,025 %wt de concentração de dopagem. As barras (brancas e pretas) nas imagens corresponde à 200 μm.....197
- Figura 75:** máquina comercial de fabricação de filmes por *casting-shear*.205
- Figura 76:** Máquina caseira de fabricação de filmes por *casting-shear* com velocidade controlada e constante.206

Lista de Tabelas

Tabela 1: Alergenicidade das proteínas do látex [3].	40
Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir de ajustes exponenciais das curvas de fotoalinhamento da Figura 20 para os filmes de PS119 [®] usando as equações (15) e (16).	75
Tabela 3: Parâmetros de leis de escalas obtidos para as membranas BN ^{IN} , BN ^{C_{Wat}} , BN ^{C_{TOL}} e BN ^{C_{CLF}} , juntamente com os valores de rugosidade RMS obtidos diretamente das imagens de AFM via software WSxM 5.0. Erros estão entre parênteses.	89
Tabela 4: Identificação das amostras de BN e PDMS e dados relativos às deposições de SWNT e Ag e suas análises.	102
Tabela 5: Módulos elásticos e percentuais médios de deformação máxima para a membrana de PU/PBDO pura considerando a direção do <i>shear</i> e, antes e depois de submeter à irradiação UV por 24 h.	154
Tabela 6: Compilação para os fluxos (Φ) das fases contínua e descontínua utilizadas e os respectivos diâmetros médios obtidos para as esferas PU/PBDO+Alq3 produzidas por microfluídica.	186
Tabela 7: Módulos elásticos obtidos para as membranas de PU/PBDO dopadas com compostos luminescentes em diferentes concentrações.	203

Lista de Abreviações

AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>);
Alq3	Tris(8-hidroxiquinolina)Alumínio(III);
BN	Borracha Natural;
Ca/P	Compostos de Calcio e Fósforo;
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (dispositivo de detecção de cargas acopladas);
CR	Vermelho Congo (<i>Congo Red</i>);
D	Razão dicrónica;
DRX	Difração de Raios X;
EDX ou EDS	fluorescência de raios X por dispersão de energia (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy microanalysis</i>);
EL	Eletroluminescência;
FWHM	Largura de linha à meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>);
Hev	Heveína – proteínas do látex
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>);
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (banco de dados cristalográficos);
LED	Diodo emissor de luz (<i>light emitting diode</i>);
LOOSA	Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos;
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>);
MCLV	Microscopia confocal de varredura a laser;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
OC ₃ C ₈ -PPV-red	Poly[2-propoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinylen];
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (<i>organic light emitting diode</i>);
PBDO	Polibutadienodiol;
PDMS	polidimetilsolixano;
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>);
PPV	Polifenilenoivinileno (<i>Polyphenylenvinylene</i>);

PS119®	poli[sulfanilamida(sódio-6-hidroxi-5-(4-sulfonatofenil) diazenil-naftaleno-2-sulfonato)];
PU	Poliuretano;
QL	Quimioluminescência;
RMS	Média quadrática (<i>root means square</i>);
RRIM	Instituto de pesquisa em borracha da Malásia (<i>Rubber Research Institute of Malaysia</i>);
S	Parâmetro de ordem;
SBR	estireno-butadieno (<i>styrene-butadiene rubber</i>);
SWNT	Nanotubo de carbono de parede simples;
SY	Super Yellow;
%wt	Fração em peso (<i>weight percent</i>);
λ	comprimento de onda;
3a	4,7-Bis(2-(4-(deciloxi)fenil)etinil)-[2,1,3]-benzotiadiazol;
3c	4,7-Bis((4'-(deciloxi)bifenil-4-il)etinil)-[2,1,3]benzotiadiazol;
3e	4,7-Bis(2-(4-(4-decilpiperazin-1-il)fenil)etinil)-[2,1,3]-benzotiadiazol;
Δn	Birrefringência;

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	IX
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
LISTA DE FIGURAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS.....	XXV
LISTA DE ABREVIACÕES.....	XXVII
INTRODUÇÃO.....	33
1.1 - BORRACHA NATURAL: UM BREVE RESGATE HISTÓRICO	35
1.2 - CARACTERÍSTICAS E CONSTITUINTES DO LÁTEX.....	39
MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
2.1 - COLETA E PROCESSAMENTO DO LÁTEX E A OBTENÇÃO DA BORRACHA NATURAL	45
2.2 - POLIURETANO/POLIBUTADIENODIOL - PU/PBDO: CARACTERÍSTICAS BÁSICAS E LIGAÇÕES URETANO/URÉIA	46
2.3 - MATERIAIS DE DOPAGEM.....	49
2.3.1 – <i>Azocorantes</i>	49
2.3.2 – <i>Moléculas orgânicas luminescentes</i>	50
2.3.2.1 - Alq ₃	51
2.3.2.2 - Compostos benzotiadiazóis.....	52
2.3.2.3 - Polímeros conjugados luminescentes	53
2.4 - CONCEITOS FÍSICOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS APLICADAS ÀS CARACTERIZAÇÕES.....	55
2.4.1 - <i>Luminescência</i>	55
2.4.2 - <i>Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i>	57
2.4.2.1 - Medindo a Absorção óptica	57
2.4.2.2 - Medindo a Fotoluminescência	58
2.4.2.3 - Espectrofotômetro Utilizado	59
2.4.3 - <i>Birrefringência</i>	60
2.4.3.1 - Medindo a Birrefringência.....	62
2.4.4 - <i>Microscopia de Força Atômica</i>	63
RESULTADOS E DISCUSSÕES: BORRACHA NATURAL.....	65
3.1. - EFEITO DE RELAXAÇÃO INVERSA EM MOLÉCULAS DE AZOCORANTES: A FUNÇÃO DA ANISOTROPIA DO FILME.	67
3.1.1 – <i>Introdução</i>	67
3.1.2 – <i>Procedimentos experimentais</i>	68
3.1.3 – <i>Resultados e discussões</i>	71
3.1.4 – <i>Conclusões</i>	77

3.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL USANDO ANÁLISES DE LEIS DE ESCALA	79
3.2.1 - <i>Introdução</i>	79
3.2.2 - <i>Procedimentos experimentais</i>	81
3.2.3 - <i>Resultados e discussões</i>	83
3.2.4 - <i>Conclusões</i>	91
3.3 - MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL COM AUTOSSUSTENTAÇÃO MECÂNICA PARA FINS OPTOELETRÔNICOS	93
3.3.1 - <i>Introdução</i>	93
3.3.2 - <i>Procedimentos experimentais</i>	94
3.3.3 - <i>Resultados e discussões</i>	96
3.3.3.1 - Membranas BN pura	96
3.3.3.2 - Eletrodos elastoméricos de BN	101
3.3.3.3 - Membranas de BN luminescentes	105
3.3.4 - <i>Conclusões</i>	113
3.4 - PRODUÇÃO DE FIBRAS LUMINESCENTES MICRO E SUB-MICROMÉTRICAS DE BORRACHA NATURAL POR ELETROFIAÇÃO.....	115
3.4.1 - <i>Introdução</i>	115
3.4.2 - <i>Procedimentos experimentais</i>	117
3.4.3 - <i>Resultados e discussões</i>	119
3.4.4 - <i>Conclusões</i>	123
3.5 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS TIPO BLENDA DE BN-Ca/P PARA FINS BIOMÉDICOS.....	125
3.5.1 - <i>Introdução</i>	125
3.5.2 - <i>Procedimentos experimentais</i>	127
3.5.2.1 - Materiais:	127
3.5.2.2 - Síntese e caracterização físico-química do composto Ca/P:.....	128
3.5.2.3 - Produção da solução e membrana de BN:.....	129
3.5.2.4 - Produção da blenda BN-Ca/P:.....	129
3.5.2.5 - Caracterização das membranas:	130
3.5.3 - <i>Resultados e discussões</i>	131
3.5.4 - <i>Conclusões</i>	139

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SISTEMAS ELASTOMÉRICOS PU/PBDO.....141

4.1 - <i>PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE PU/PBDO PURAS E DOPADAS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS LUMINESCENTES</i>	143
4.1.1 - <i>Introdução</i>	143
4.1.2 - <i>Procedimentos experimentais</i>	145
4.1.3 - <i>Resultados e discussões</i>	148
4.1.3.1 - Membrana PU/PBDO pura	148
4.1.3.2 - Membranas PU/PBDO luminescentes	155

4.1.4 - <i>Conclusões</i>	165
4.2 – PRODUÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS MELHORES PARÂMETROS PARA OBTENÇÃO DE ESFERAS ELASTOMÉRICAS JANUS E LUMINESCENTES	167
4.2.1 – <i>Introdução</i>	167
4.2.2 – <i>Procedimentos experimentais</i>	170
4.2.2.1 – Materiais e preparação das partículas Janus	170
4.2.2.2 – Caracterização óptica e morfológica	172
4.2.3 – <i>Resultados e discussões</i>	172
4.2.3.1 – Absorção óptica e Fotoluminescência.....	174
4.2.3.2 – Análises morfológicas	176
4.2.3.3 – Produção de microesferas luminescentes por microfluídica	183
4.2.4 – <i>Conclusões</i>	187
4.3 – PRODUÇÃO DE ESFERAS ELASTOMÉRICAS LUMINESCENTES USANDO SOLUÇÕES DE PU/PBDO DOPADAS COM DIFERENTES COMPOSTOS LUMINESCENTES	189
4.3.1 – <i>Materiais e procedimentos experimentais</i>	189
4.3.2 – <i>Resultados e discussões</i>	190
4.3.3 – <i>Conclusões</i>	198
CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	199
APÊNDICE I: TABELA DOS MÓDULOS ELÁSTICOS APRESENTADOS NA SEÇÃO 4.1, FIGURA 56 E FIGURA 57.....	203
APÊNDICE II: FABRICAÇÃO DE MÁQUINA PARA A PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS.....	205
APÊNDICE III: PUBLICAÇÕES:.....	207
REFERÊNCIAS.....	209

Introdução

Cada vez mais, novos materiais com funcionalidades específicas são buscados para fins de aplicações práticas e/ou tecnológicas. Contudo, por vezes é fisicamente impossível ter uma gama de funcionalidades distintas em um único material, mas podemos ter ótimas funcionalidades em dois ou mais materiais distintos. Então, combiná-las em um único objeto pode ser uma ótima estratégia científica. Partindo desse ponto de vista, podemos idealizar objetos com configurações que envolvam diversas funcionalidades e/ou características, tais como propriedades mecânicas, ópticas, morfológicas, biológicas, luminescentes, magnéticas, condutividade elétrica, entre tantas outras.

Materiais elastoméricos são em sua essência compostos poliméricos com ligações cruzadas flexíveis, passíveis de deformação, mas retornam à sua configuração inicial sem deformação permanente, após remoção de campo mecânico externo. Em geral essas ligações são do tipo C-C, C=C, C-N, C=O que unem um segmento polimérico a outro. Amplamente conhecida pela suas aplicações básicas a borracha natural (BN), oriunda da polimerização do isopreno presente no látex de diversas plantas, é um bom exemplo de elastômero natural. Há pelo menos 2.500 espécies diferentes de plantas produtoras de látex, mas apenas a *Hevea Brasiliensis* (seringueira brasileira) é uma fonte comercial e fontes alternativas de poliisopreno têm sido buscadas [1]. Contudo, atraídos pelas potencialidades e necessidades do uso de borrachas resistentes e baratas, muitos polímeros com ligações cruzadas flexíveis foram desenvolvidos a partir de derivados de petróleo tais como a borracha de estireno-butadieno (SBR), polidimetilsiloxano (PDMS), polibutadienos (PBDO) e poliuretanos (PU) [2].

Para aplicações usuais, tais como pneus, luvas, revestimentos, a BN recebe vários aditivos como, por exemplo, enxofre, negro de fumo, resinas e materiais cerâmicos nanoparticulados que promovem sua vulcanização. Dessa forma, a resistência mecânica à deformação e abrasão é aumentada consideravelmente. Contudo, esses tratamentos são prejudiciais às propriedades ópticas, inviabilizando aplicações onde a transparência é necessária. Além disso, o látex possui uma ampla gama de componentes que conferem baixa transparência e aspecto amarelado quando utilizado o látex In-Natura.

Assim, procedimentos de purificação que possibilitam a remoção de resinas e proteínas presentes no látex [3] e a não utilização de agentes de vulcanização, permitem que a BN receba atenção para aplicações ainda não testadas, como em dispositivos ópticos, eletrodos transparentes e até mesmo em mostradores (displays) orgânicos OLEDs. Além disso, a não vulcanização da BN afeta de forma significativa na sua biodegradação [4]. Combinando isso aos procedimentos de purificação que possibilitam a retirada de proteínas com elevado grau de alergenicidade [3], viabiliza a aplicação da BN para fins biomédicos [5].

Elastômeros uretano/uréia surgem como uma alternativa sintética à BN por apresentar boas propriedades mecânicas e ópticas. Sendo sintetizado a partir da reação química entre o PU e o PBDO. A matriz final é repleta de ligações cruzadas uretano/uréia e por isso é resistente à dissolução pela maioria dos solventes orgânicos [6]. Trabalhos recentes têm reportado a potencialidade de se produzir membranas e/ou esferas com alteração na morfologia superficial, de forma controlada, via irradiação ultravioleta (UV) e deformação mecânica [7-9]. Em adição, outras propriedades podem ser adicionadas dopando-se a matriz elastomérica PU/PBDO, como por exemplo, onde membranas elastoméricas magnéticas foram obtidas dopando a matrix elástica com ferrofluido [10, 11].

O Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos – LOOSA, do Departamento de Física da UFSC, coordenado pelo Prof. Dr. Ivan H. Bechtold, tem dedicado esforços em pesquisas relacionadas à eletrônica orgânica. De forma mais específica, aos estudos de biosensores e das propriedades fotofísicas de compostos orgânicos líquido-cristalinos luminescentes para fins de aplicações em diodos e transistores emissores de luz. Portanto, a partir deste trabalho de doutorado, os estudos de sistemas elastoméricos foram implementados no LOOSA enquanto linha de pesquisa.

Deste modo, os trabalhos de pesquisa desenvolvidos durante este doutoramento estiveram voltados para a obtenção e caracterização de matrizes elastoméricas de borracha natural e PU/PBDO dopadas e/ou funcionalizadas com diferentes materiais específicos visando aplicações tecnológicas. Assim, diferentes sistemas compósitos foram produzidos, utilizando sempre um dos dois elastômeros, o natural (BN) ou o sintético (PU/PBDO). As investigações relacionadas ao elastômero

PU/PBDO foram desenvolvidas parcialmente durante a realização de estágio sanduíche (sete meses), realizado na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa em Portugal, no grupo da Prof^a. Dr^a. Maria H. Godinho. As técnicas experimentais de síntese do elastômero e os conceitos teóricos envolvidos já eram bem estabelecidos no grupo português. Desta forma foi um período de bastante importância para o aprendizado e desenvolvimento de novos sistemas elastoméricos luminescentes. De forma geral, durante o estágio sanduíche foi aprendida a síntese do elastômero PU/PBDO e as técnicas experimentais de microfluídica e eletrofição.

Além da colaboração firmada entre o LOOSA e o grupo português, outras cooperações foram estabelecidas entre grupos de pesquisa nacionais, dentre elas cito as colaborações com o grupo do Prof. Dr. Aldo E. Job (UNESP - Presidente Pudente), com o pesquisador Dr. Fernando Ely (CTI Renato Archer – Campinas) e com o Prof. Dr. Gregório Couto Faria (IFUSP – São Carlos). Assim, esse trabalho de doutoramento também serviu para estreitar relações profissionais entre renomados centros de pesquisa nacionais e internacionais.

Na sequência serão apresentados, em subseções, alguns aspectos básicos e introdutórios sobre os polímeros elastoméricos utilizados, tais como estruturas moleculares e reações químicas de ligações cruzadas. Especificamente sobre a BN serão abordadas as características e constituintes do látex.

1.1 - Borracha natural: um breve resgate histórico

A borracha natural advinda da seringueira (*Hevea brasiliensis*) em sua forma mais bruta é conhecida pelos índios nativos da América do Sul desde os tempos mais remotos. Relatos históricos apontam para as primeiras observações do uso da borracha feito por Cristóvão Colombo no Haiti (~ 1495), mas também pelo Jesuíta Samuel Fritz e pelo Frei Carmelita Manoel de Esperança (missionários cristãos - por volta de 1525), onde indígenas da região amazônica praticavam uma espécie de esporte com bolas elásticas. Assim, os europeus, principalmente portugueses e espanhóis perceberam o potencial de uso do látex/borracha, indícios apontam que primeiramente fora aplicado para revestir cantis (em espanhol *botijas*) de couro onde vinhos eram armazenados. Banhar o cantil de couro no látex conferia um revestimento uniforme e boa impermeabilização, desta forma se

evitavam desperdícios de vinho e outras bebidas, além de preservar suas propriedades alcoólicas por maior tempo [12, 13].

A origem da denominação *borracha* não é muito clara, mas é bastante plausível especular que na época do início da

colonização européia, o látex fora relacionado com bebidas alcoólicas devido a uma de suas primeiras aplicações

(impermeabilização de cantis). Nessa época as fronteiras ainda não eram bem delimitadas e as línguas faladas eram basicamente o espanhol e o português, além disso, uma pessoa embriagada (que em espanhol recebe o adjetivo *borracho*) também era comumente chamada de *persona borracha* (pessoa bêbada). Fatos estes que podem ter dado origem à relação entre o nome borracha e o látex seco [13].

Cerca de duzentos anos após os primeiros relatos, a borracha começou a ter atenção de pesquisadores e inventores da época. Contudo apenas a partir de 1839, com o processo de vulcanização, por adição de enxofre, descoberto pelo norte americano Charles Goodyear, é que suas propriedades de elasticidade combinadas à resistência mecânica e abrasão puderam ser amplamente exploradas. Assim, o pneu rapidamente surgiu como principal produto da BN [12]. Nessa época o Brasil liderou as exportações de borracha seca, altamente valorizada, gerando riquezas para todo o país especialmente para Manaus-AM e Belém-PA. Contudo, nessa época a produção de BN brasileira estava baseada apenas em atividades extrativistas, não existiam plantios de seringais, muito menos pesquisas em aprimoramentos genéticos. Nesse contexto o Brasil foi palco do que é considerado até hoje *uma das maiores fábulas da era moderna*. Título esse atribuído ao “roubo” de milhares de sementes de seringueiras, em maio de 1876, pelo inglês Henry Wickham (1846-1928). Segundo registros, as sementes foram levadas para o jardim botânico real (em inglês *Royal Botanic Garden*), onde apenas cerca de 3% das sementes contrabandeadas chegaram a germinar. As mudas foram transportadas e plantadas na Malásia e Sri Lanka (antigo Ceilão), colônias britânicas da época. Assim, de maneira



Figura 1: Exemplo de Cantil (*botija*) de couro historicamente utilizado, imagem meramente ilustrativa extraída da rede mundial de computadores (Internet).

simplificada, aconteceu o que é lembrado como o caso mais clássico e bem sucedido de biopirataria do mundo moderno. Em pouco tempo, cerca de 30 anos depois, a coroa britânica dominava a produção de borracha mundial, mandou nos preços e fez com que a borracha nativa fosse inviável economicamente. Desta forma, o Brasil perdeu sua principal fonte de riqueza e o desenvolvimento da região amazônica foi interrompido [14].

Questões históricas econômicas e sociais, já mencionadas, levaram os novos produtores de BN a investir em pesquisas, visando o aprimoramento genético das seringueiras. As pesquisas realizadas com a *Hevea brasiliensis* podem ser comparadas ao trabalho da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) para com outras culturas vegetais. Desta forma, foram obtidos alguns híbridos mais resistentes às pragas, condições climáticas e com elevada produção de látex com alto teor de borracha. Atualmente, o Brasil importa clones híbridos que se adaptam a climas tropicais e temperados, possibilitando, por exemplo, o cultivo nos estados de São Paulo e Paraná, sendo o primeiro o maior produtor de borracha em cultivo do país [15].

Muitos outros fatos importantes aconteceram depois, como o aumento estratégico de preços da BN e as guerras mundiais, em especial a segunda grande guerra. Onde o recurso limitado de borracha dava pouca ou nenhuma autonomia aos países não produtores e que detinham a maior necessidade por serem celeiros os industriais da época, em especial os países do Oeste europeu e os Estados Unidos da América. Nesse episódio o Japão bloqueou todas as exportações de BN produzida nos países asiáticos, gerando a falta de BN como matéria prima. Tanto foi a necessidade gerada pelo bloqueio do Japão à borracha produzida no continente asiático, que o Brasil teve novamente a hegemonia na produção de BN. Contudo, agora contava com dinheiro norte-americano para fomentar melhorias na produção e exportação da BN, mas ao fim da guerra o Brasil não conseguiu se firmar como o principal (ou pelo menos um dos principais) produtor de borracha e voltou à decadência já conhecida [14].

Uma leitura interessante sobre esses fatos históricos pode ser encontrada na obra de Joe Jackson em *O Ladrão no Fim do Mundo* (em inglês, *The Thief at the End of the World* - Ref. [14]) que conta cronologicamente e com riqueza de detalhes fatos que podem ajudar a entendermos como o Brasil passou de principal produtor e exportador de BN para apenas um singelo contribuinte estatístico.

Atualmente, o Brasil é responsável por aproximadamente 1,45 % da produção mundial de BN, o que é insuficiente para o consumo interno, sendo necessário importar cerca de 60 % da BN consumida no país [16]. Além disso, com a importação de mudas (clones modificados) de *Hevea brasiliensis*, plantações de seringueiras estão sendo cada vez mais comum e fomentam grande parte da produção brasileira de látex. Mesmo assim, nossa produção é pequena e nos confere apenas a 8ª posição na classificação mundial de produtores de BN [17]. O gráfico da Figura 2 mostra os dez principais produtores de BN, destacando o percentual produzido em relação à produção total de BN em 2011.

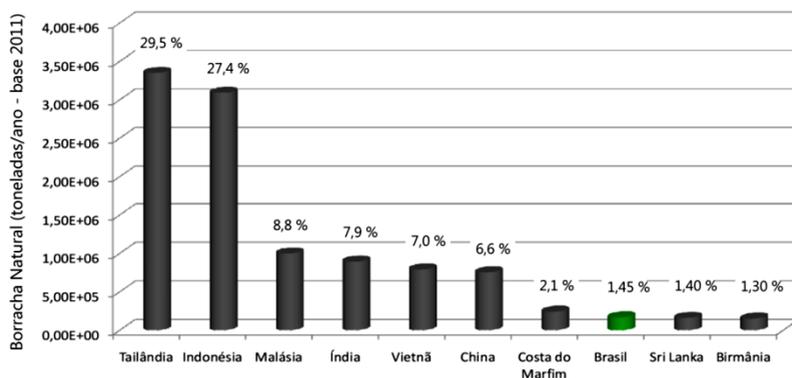


Figura 2: Produção mundial (toneladas/ano) de borracha natural em 2011. Os percentuais são referentes à produção mundial total. Dados extraídos da Ref. [17].

Por fim, fica evidente com esse breve resgate histórico a grande importância que a BN possui e possui, tanto para o avanço tecnológico quanto econômico de diferentes nações. Contudo, também se percebe a grande perda que o Brasil teve ao não investir cientificamente, como realizado pelos países asiáticos, tanto na produção quanto no processamento da BN. Por esse motivo, acredito que maiores investimentos e esforços científicos no estudo da BN em diferentes aplicações (científico tecnológicas, biomédicas, entre outras) podem revelar potenciais de uso em diferentes sistemas e/ou áreas. Abrindo assim novos horizontes científicos, agregando valor à borracha natural, o que por consequência se converte em tecnologia e riqueza pra o país.

1.2 - Características e constituintes do látex

De maneira simplificada, podemos assumir que o látex natural extraído da *Hevea brasiliensis* é uma emulsão de partículas coloidais polidispersas suspensas em um meio aquoso [18]. Contudo, por se tratar de um produto natural, tal simplificação não é muito adequada, pois o látex se apresenta como um sistema bastante complexo formado principalmente de polihidrocarbonetos, proteínas, fosfolipídios e lutóides. De forma mais cuidadosa, temos que o hidrocarboneto presente no látex é o 2-metil-1,3-butadieno, ou simplesmente isopreno - C_5H_8 , principalmente na configuração 1,4-*cis* (mas é possível ter pequenas frações de poliisopreno na configuração 1,4-*trans*), isto é, 1,4-*cis*-poliisopreno, com um alto peso molecular de 1.200 kDa e seu valor de n é de cerca de 18.000 [1]. A Figura 3 apresenta as estruturas químicas da molécula do monômero isopreno e as duas configurações de maior ocorrência (*cis* e *trans*) do poliisopreno encontradas no látex.

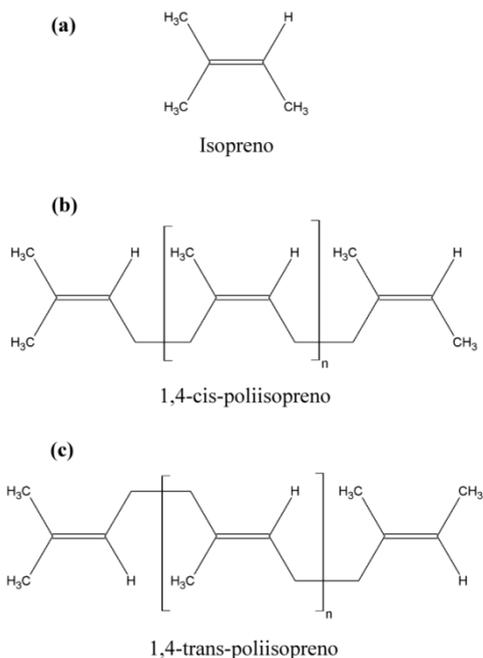


Figura 3: Estrutura molecular do monômero isopreno (a) e das configurações poliméricas do poliisopreno *cis* (b) e *trans* (c) que constituem a borracha natural.

O sistema coloidal é formado por partículas de borracha (ver Figura 4) suspensas em meio aquoso, cerca de 50-60% do látex é água, o restante (50-40 %) é composto por aproximadamente 96% de hidrocarbonetos (poliisopreno), 1-2% de proteínas, 0,4-1% lipídios neutros, 0,5-0,6 % lipídios polares e 0,4-0,6 % de componentes inorgânicos (incluindo vestígios de metais, tais como magnésio, ferro, potássio, zinco, cobre, entre outros) [19, 20]. Existem 16 diferentes tipos de proteínas identificadas, denominadas Heveína ou simplesmente pela abreviação Hev, contidas no látex e que recebem a identificação de Hev bX (X = 1; 2; 3; 4; 5; 6,01; 6,02; 6,03; 7,01; 7,02; 8; 9; 10; 11; 12; 13) como apresentado na Tabela 1. No sistema vegetal da seringueira/látex cada proteína desenvolve funções específicas, como por exemplo, a Hev b2, Hev b6,02 e Hev b11 são responsáveis para a defesa da planta contra fungos. Contudo, para os seres humanos as proteínas do látex podem apresentar elevado grau de alergenicidade, como é o caso da Hev b5, Hev b6.01 e Hev b6.02 [3].

Tabela 1: Alergenicidade das proteínas do látex [3].

Proteína	Função no látex	Alergenicidade
Hev b1	Biossíntese de borracha	Baixa
Hev b2	Antifúngico	Baixa
Hev b3	Biossíntese de borracha	Baixa
Hev b4	Lecitinase (<i>hidrólise de fosfolipídios</i>) e cianogênico (<i>liberação de cianeto de hidrogênio</i>)	Baixa
Hev b5	Não conhecida	Elevada
Hev b6,01	Precursor de Heveinas	Elevada
Hev b6,02	Antifúngico	Elevada
Hev b6,03	Não conhecida	Baixa
Hev b7,01	Esterase, inibidor da biossíntese de borracha	Baixa
Hev b7,02	Esterase, inibidor da biossíntese de borracha	Baixa
Hev b8	Citoesqueleto, inibidores de actina	Baixa
Hev b9	Manutenção do metabolismo celular (<i>Housekeeping enzyme</i>)	Baixa
Hev b10	Manutenção do metabolismo celular (<i>Housekeeping enzyme</i>)	Baixa
Hev b11	Antifúngico	Baixa
Hev b12	Manutenção do metabolismo celular (<i>Housekeeping enzyme</i>)	Baixa
Hev b13	Esterase lipolítica (degradação de lipídios em ácidos graxos e glicerol)	Baixa

Algumas dessas proteínas podem se agrupar na forma de micelas e/ou vesículas formando assim diferentes tipos de partículas de borracha. As partículas de borracha são formadas por um núcleo de várias moléculas poliméricas hidrofóbicas (poliisopreno) conectadas a terminais hidrofílicos (α e ω) que, por sua vez, interagem quimicamente com proteínas e fosfolípidios. Os primeiros modelos sugeriam que fosfatos e proteínas se organizavam numa estrutura de camadas (fosfolípidios em uma camada interna e proteínas na superfície) como mostrado na Figura 4(a). Porém, o modelo de estrutura na forma de camadas não tem sido observado por qualquer medição direta da espessura desta camada de superfície e do arranjo molecular das proteínas e dos fosfolípidios. Com base em análises morfológicas e estruturais um novo modelo foi proposto por Nawamawat *et al.*, onde sugere que a camada de superfície da borracha natural é composta principalmente por proteínas, que constituem 84% da superfície, e por fosfolípidios em 16% [21]. Atualmente este modelo de configuração é o mais aceito para representar partículas de borracha, uma vez que descreve a interação específica de cada terminal com fosfolípidios e proteínas formando pseudomicelas. Uma representação esquemática de uma partícula de borracha em corte transversal é mostrada na Figura 4(b) [21].

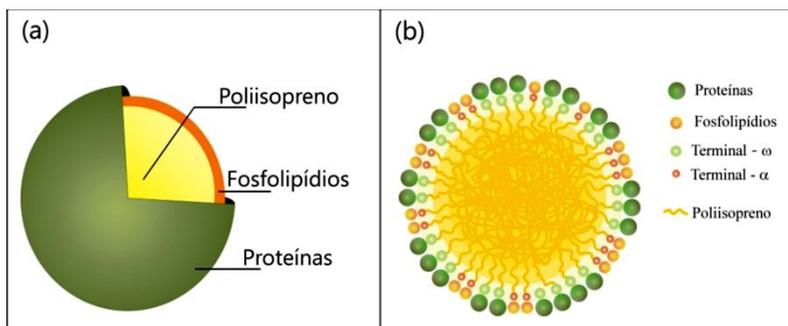


Figura 4: Modelos representativos de partículas de borracha (a) estrutura de camadas e (b) formação de pseudomicela formado por cadeias poliméricas hidrofóbicas ligadas a moléculas “cabecas” hidrofílicas, imagens adaptadas da Ref. [21].

Um trabalho bastante recente sugere novos modelos estruturais para as pseudomicelas, onde é levado em consideração o tipo de proteína que as formam. Basicamente, os autores sugerem a ocorrência

de diferentes interações entre cada tipo de proteína e os terminais e/ou cadeias poliméricas o que proporciona arranjos estruturais distintos para cada formação [22]. A Figura 5 apresenta os modelos sugeridos por Berthelot *et al.* para pseudomicelas formadas por proteínas Hev b1 (a) e Hev b3 (b) [22].

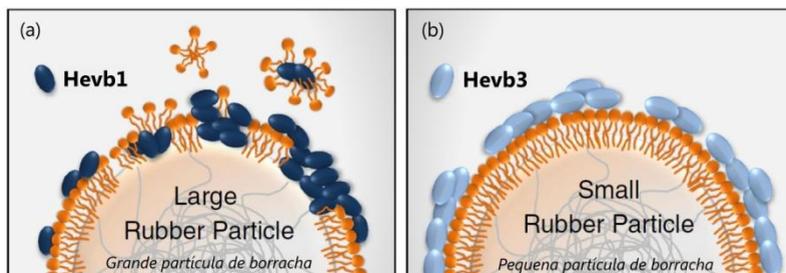


Figura 5: Modelos representativos para diferentes partículas de borracha, a) Hevb3 (SRPP – small rubber particle protein = proteína de partícula de borracha pequena) e b) Hevb1 (REF – rubber elongation factor = fator de alongamento da borracha). Figura adaptada da [22]

Através do processo de centrifugação o látex pode ser separado em três fases características: creme de borracha, soro (também conhecido como soro-C) e a fração de fundo (fonte do soro-B). O creme de borracha é composto principalmente de poli-1,4- cis-isopreno correspondente a aproximadamente 40% do volume total seco. Além disso, contém uma pequena porção de proteínas Hevein (Hev b1 e Hev b3) com baixa alergenicidade [3]. O soro é formado por diferentes compostos, incluindo hidratos de carbono, diversas proteínas (ver Figura 6), aminoácidos, enzimas e hidrogênio [20, 23]. Finalmente, a fração de fundo compreende uma parcela elevada de lutóides. Quando o látex é estabilizado com hidróxido de amônio $\geq 0,7\%$ em volume, esses lutóides são liberados para a do soro-C produzindo o chamado soro-B [3, 24]. A Figura 6 ilustra representativamente a separação do látex não estabilizado em hidróxido de amônio após centrifugação e as respectivas proteínas remanescentes em cada fase.

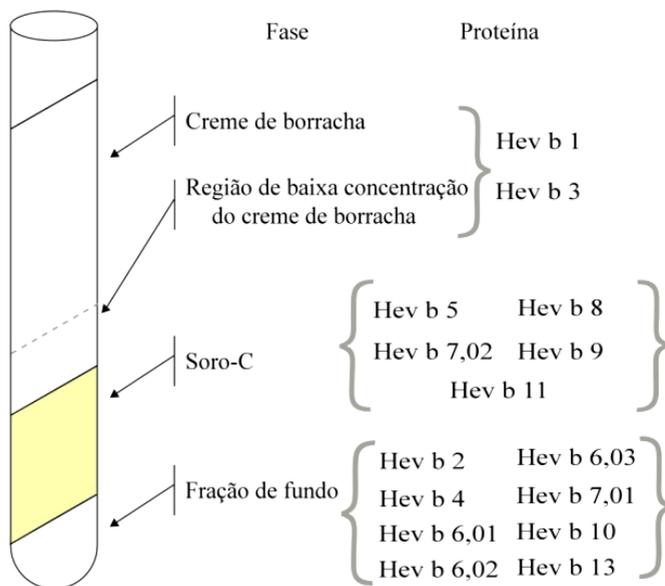


Figura 6: Esquema representativo da separação do látex em diferentes fases e as respectivas proteínas principais contidas em cada fase. Figura adaptada da ref. [3].

O processamento do látex é uma etapa bastante importante e que merece atenção, pois para determinados fins de aplicações (como por exemplo, para fins biomédicos) o látex deve estar o mais livre possível de proteínas alergênicas. Desta forma, durante os estudos de doutoramento, meios eficientes para reduzir ou separar significativamente proteínas indesejadas na fração de creme de borracha foram explorados e são apresentados na próxima subseção: *Coleta e processamento do Látex e a obtenção da Borracha Natural*.

Por fim, temos que nem todas as proteínas e fosfolipídios se estruturam na forma de pseudomicelas. Sendo assim, os compostos não isoprênicos, ligados as cadeias poliméricas dispersas, quando presentes na borracha natural coagulada se organizam e formam estruturas supramoleculares, gerando assim, uma rede elastomérica macromolecular complexa [25, 26]. A Figura 7 representa as interações desses compostos não isoprênicos na estrutura da matriz elastomérica, sendo que entre as proteínas e fosfolipídios ligados nas extremidades do

poliisopreno ocorrem interações do tipo ligações de hidrogênio o que pode explicar o comportamento mecânico diferenciado em relação ao seu análogo sintético [27].

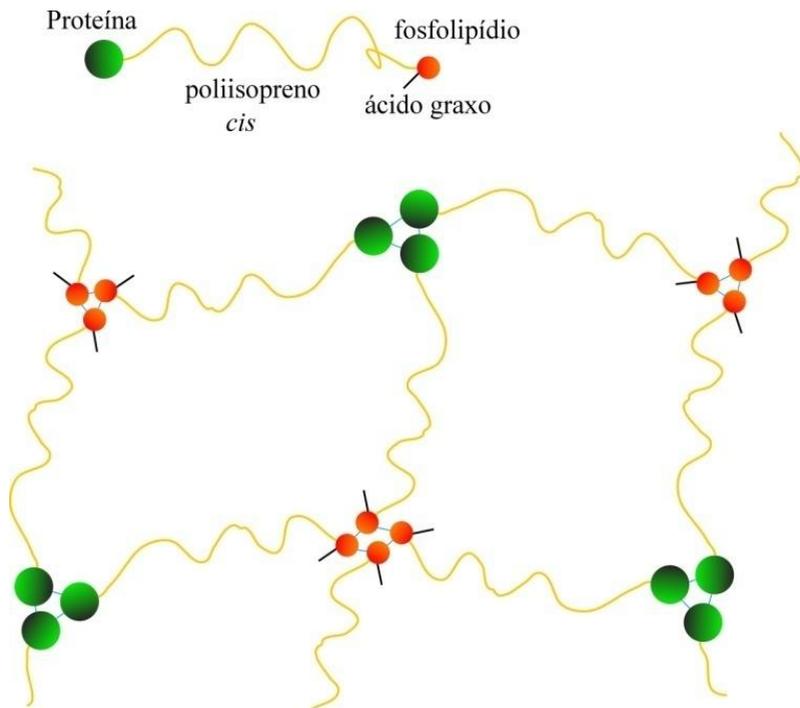


Figura 7: Esquema representativo da organização supramolecular da borracha natural, adaptada ref. [27].

Materiais e Métodos

Nessa seção são apresentados os materiais elastoméricos e os dopantes utilizados, bem como alguns conceitos físicos e técnicas experimentais aplicadas aos estudos realizados.

2.1 - Coleta e processamento do Látex e a obtenção da Borracha Natural

O látex utilizado nesse trabalho foi coletado em uma plantação de seringueiras híbridas, do tipo clone RRIM 600, na cidade de Indiana, São Paulo - Brasil. A coleta seguiu os procedimentos bem estabelecidos de sangria e gotejamento em frasco de vidro previamente limpo e fixado no tronco da árvore. Após obter um volume de cerca de 250 ml o látex foi reunido em um único frasco com capacidade de 1 litro, sendo adicionado hidróxido de amônio (2% em volume) para garantir a estabilidade da suspensão coloidal do látex e evitando sua coagulação. Esse procedimento foi seguido para todas as amostras coletadas. O látex estabilizado foi armazenado sob refrigeração à aproximadamente 5 °C até o processamento e/ou preparação das amostras.

O processamento, quando realizado, baseou-se em submeter o látex à centrifugação, a fim de separar o creme de borracha e proteínas específicas do restante do látex (soro e fração de fundo), com as demais proteínas indesejadas. Para a centrifugação, foi utilizada uma centrífuga refrigerada modelo Cientec – CT 5000R operando a 6000 rpm (5240 g) e 4 °C por 90 minutos. Mesmo tendo passado pelo processo de centrifugação e ter sido selecionada apenas a fase creme de borracha, este ainda não pode ser considerado borracha propriamente dito, uma vez que faz mais sentido se referir à BN para o material já seco. Desta forma, dois procedimentos, ambos partindo do creme de borracha, foram adotados para obter borracha natural seca. Um método foi secar o creme de borracha a temperatura de 60 °C, em estufa, por cerca de 10 horas. Esse método permitiu dissolver a borracha em solventes orgânicos e produzir membranas a partir dessas soluções. Outro procedimento adotado foi de re-dispersar o creme de borracha em água Milli-Q (destilada e deionizada) até a proporção de ~ 50 % em massa. A solução aquosa foi utilizada na fabricação de membranas puras e/ou dopadas. Esse procedimento foi desenvolvido neste doutoramento e pode-se dizer que é uma das principais contribuições deste trabalho, pois

permitiu otimizar as propriedades ópticas e morfológicas das membranas de borracha – ver secção de resultados.

2.2 - Poliuretano/Polibutadienodiol - PU/PBDO: Características básicas e ligações uretano/uréia

O sistema elastomérico sintético PU/PBDO, amplamente estudado pelo grupo da Prof^ª. Dr^ª. Maria H. Godinho, foi utilizado para a fabricação de membranas e esferas luminescentes. Este estudo fez parte do trabalho de investigação desenvolvido no período de estágio sanduíche na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa em Portugal sob a supervisão da Prof^ª. Godinho. As técnicas experimentais de síntese do elastômero e os conceitos teóricos envolvidos já eram dominados pelo grupo português. Desta forma, o estágio sanduíche, foi um período bastante importante para o aprendizado e desenvolvimento de novos sistemas elastoméricos luminescentes.

O elastômero baseado em ligações cruzadas do tipo uretano/uréia foi sintetizado a partir da reação entre os grupos de poli(propileno) baseados em óxido de pré-polímeros com três grupos terminais isocianato (poliuretano - PU) e polibutadieno com terminação hidroxila (polibutadienodiol - PBDO). Sendo utilizado para esse trabalho PU de baixo peso molecular 3500 g/mol, cedido gratuitamente pela indústria petroquímica portuguesa - Companhia Petroquímica do Barreiro (CPB). O outro polímero precursor, o PBDO, fora comprado da empresa química Sigma-Aldrich e consistia de uma mistura de 20-30 wt.% de *vinil*, 10-25 wt.% *cis*-1,4 e 50-60 wt.% *trans*-1,4 isômeros, com um peso molecular médio de 2800 g/mol.

A nomenclatura uretano/ureia é devido aos grupos uretano (originados da reação entre o isocianato do PU e o hidroxil do PBDO) e grupos uréia (reação entre os isocianatos do PU) presentes no produto final da síntese. A reação química se dá de forma espontânea entre os grupos terminais isocianatos do PU e os grupos terminais OH do PBDO. Por se tratar de uma reação lenta, algumas poucas gotas (1 a 2 gotas) de um catalisador dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL) – *Sigma-Aldrich* era adicionado à solução durante a reação. O catalisador acelera o processo de reação uretano/uréia entre os polímeros evitando assim que os grupos terminais isocianatos do PU reagissem com moléculas HO⁻ da atmosfera, pois quando ocorrem tais reações as propriedades elásticas

ficam prejudicadas [6]. O uso de um solvente orgânico apolar, como por exemplo, o Tolueno pode auxiliar a evitar a adsorção de moléculas de HO⁻ da atmosfera.

O grupo da Profa. Maria H. Godinho possui grande experiência na síntese dessas matrizes elastoméricas, conhecendo bastante suas propriedades mecânicas e químicas. Desta forma, é sabido que as melhores características elásticas são obtidas para matrizes PU/PBDO sintetizadas na proporção estequiométrica 60%PU/40%PBDO [7]. Os procedimentos experimentais de síntese e caracterização são descritos na seção de resultados para o sistema elastomérico PU/PBDO, subseção: *procedimentos experimentais*. A Figura 8 apresenta a estrutura química dos polímeros precursores e a representação final da matriz elastomérica de ligações uretano-uréia.

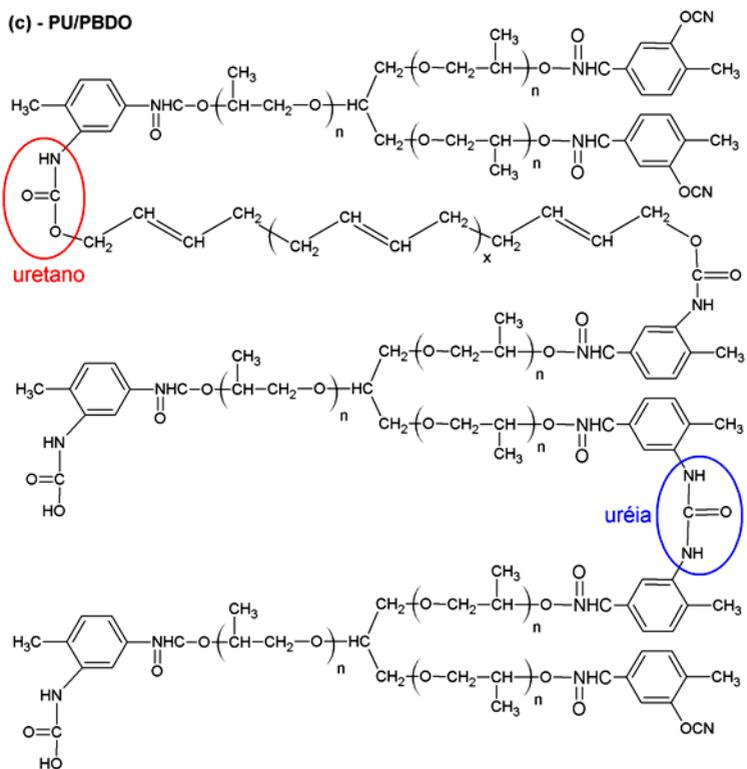
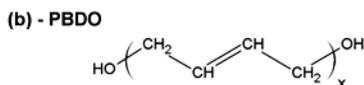
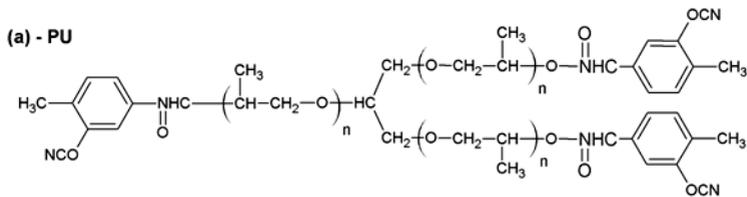


Figura 8: Estrutura química molecular dos polímeros precusores (a) poliuretano - PU e (b) polibutadienodiol - PBDO. (c) representa a estrutura da matriz elastomérica após a síntese e suas respectivas ligações uretano e uréia. **n** e **x** se referem aos números de repetições dos monômeros constituintes dos respectivos polímeros. Figura adaptada da ref. [6].

2.3 - Materiais de dopagem

Nesta seção serão abordadas algumas informações relevantes, tais como estrutura molecular, características e propriedades físicas, de alguns compostos utilizados como dopantes para os diferentes sistemas elastoméricos estudados.

2.3.1 – Azocorantes

Os estudos de investigação relacionados aos processos de fotoalinhamento foram realizados utilizando os compostos com grupos azo, o 3,3'-(4,4'-Bifenildiilbisazo)bis- (4-amino-1-naftalinsulfonato)- de dissódio - vermelho congo (do inglês *Congo Red*) e o poli[sulfanilamida(sódio6-hidroxi-5-(4-sulfonatofenil)diazenil-naftaleno-2-sulfonato)] (PS119[®]). Esses compostos são muitas vezes utilizados como corantes e por isso também são conhecidos como azocorantes. De forma simplificada, essas moléculas possuem grupos azo (ligações duplas entre átomos de nitrogênio, N=N) flexíveis, sendo *trans* a configuração molecular no estado de equilíbrio, mas devido a esses grupos azo podem assumir a configuração *cis* devido à absorção de energia.

Os princípios físicos relacionados ao processo de fotoalinhamento podem ser resumidamente explicados considerando uma molécula qualquer com um grupo azo. A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo para uma molécula qualquer contendo um grupo azo central. Para melhor entendermos o processo, faremos uso do modo mais otimizado (molécula na configuração *trans*-I paralela ao campo elétrico da luz). No entanto, quando a molécula (na configuração inicial) não está totalmente paralela ao campo elétrico da luz apenas uma parte da energia do fóton será absorvida pela componente do momento de dipolo que se encontra paralela a luz.

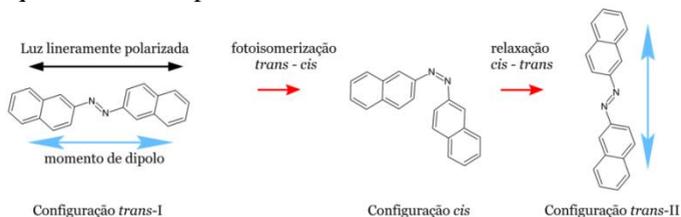


Figura 9: Esquema ilustrativo dos princípios físico da interação luz-molécula durante o processo de fotoalinhamento.

Considerando a incidência de luz linearmente polarizada e de comprimento de onda dentro da faixa de absorção das moléculas (fótons com energias $h\nu$ específicas e com campo elétrico linearmente polarizado), temos então, a interação e absorção de energia entre os fótons e os momentos de dipolo de mesma direção. Em outras palavras, a energia de um fóton é absorvida quando o momento de dipolo da molécula está paralelo ao seu campo elétrico. Dessa forma, o momento de dipolo é alterado e a molécula assume a configuração *cis*. A essa etapa se denomina fotoisomerização. A molécula na configuração *cis* pode relaxar para a configuração *trans* inicial (*trans-I*, paralelo ao campo elétrico da luz) e o processo de absorção e isomerização é reiniciado. Por outro lado, a molécula pode relaxar para uma nova configuração *trans* (*trans-II*, perpendicular ao campo elétrico da luz) e assim o processo de absorção e isomerização é cessado. Ainda a configuração *trans-II* pode relaxar na configuração *cis* devido a efeitos térmicos e retornar a configuração *trans-I* por uma nova relaxação. Algumas moléculas azo relaxam (perdem o alinhamento) com mais facilidade enquanto outras, por sua vez, retêm o alinhamento por longos períodos de tempo (semanas/meses).

De forma geral, o processo como um todo nada mais é do que um processo estatístico/probabilístico estocástico, de ocorrência aleatória (tanto as isomerizações quanto as relaxações *cis-trans-I* ou *trans-II-cis-trans-I*) e dependente do tempo, onde se tende a uma saturação do alinhamento perpendicular das moléculas azo durante o processo de fotoalinhamento e a completa perda da anisotropia após alguns períodos de tempo. Por fim, o fotoalinhamento e/ou fotoisomerização são processos bem conhecidos e estabelecidos na comunidade científica, assim maiores detalhes podem ser encontrados em publicações especializadas [28-31].

2.3.2 – Moléculas orgânicas luminescentes

Este trabalho de pesquisa utilizou diferentes tipos de materiais luminescentes, sendo dois tipos de moléculas orgânicas pequenas: o comercial Alq3 e três moléculas com propriedades líquido-cristalinas (chamadas apenas de 3a, 3c e 3e) sintetizadas na UFSC. Sendo que, os compostos líquido-cristalinos são derivados do heterociclo 2,1,3-Benzotiadiazol e sintetizados pelo grupo do Prof. Hugo Gallardo - QMC/UFSC. Além dos compostos baseados em moléculas orgânicas

pequenas, também foram utilizados compostos luminescentes de polímeros conjugados baseados em polifenilvinil (PPV). Na sequência, são apresentados alguns aspectos, propriedades e/ou características, considerados pertinentes para esse trabalho.

2.3.2.1 - Alq3

O composto Tris(8-hidroxiquinolina)Alumínio(III), comumente chamado de Alq3, possui fórmula química molecular $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$. O Alq3 é um complexo organometálico no qual o íon central de alumínio (Al^{3+}) coordena três ligantes 8-hidroxiquinolina. Esse composto é bastante estável em condições ambientes e apresenta alta eficiência de luminescência sendo um dos primeiros compostos orgânicos a serem utilizados em dispositivos eletroluminescentes, tanto como camada eletroemissora de luz quanto como camada transportadora de elétrons [32-34]. Na literatura, são reportadas três diferentes fases cristalinas (α e β -Alq3[35] e δ -Alq3[36]), sendo que as fases α e β possuem emissão na faixa verde do espectro óptico visível e a fase δ na azul.

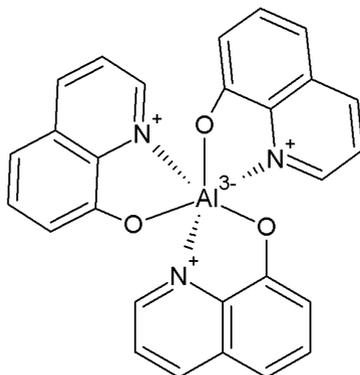


Figura 10: Estrutura química da molécula Tris(8-hidroxiquinolina)AlumínioIII - Alq3.

Devido aos bons resultados obtidos em *displays* uma série de pesquisas tem buscado obter novas características desse composto. Assim, modificações nos ligantes são reportadas, obtendo fotoluminescência desde azul ($\lambda_{m\acute{a}x} = 464$ nm) até um amarelo-alaranjado ($\lambda_{m\acute{a}x} = 579$ nm) [38, 39]. O Alq3 utilizado nesse trabalho foi adquirido da *Luminescence Technology Corporation - Lumtec*, e possui

fotoluminescência verde, com $\lambda_{\text{máx}} = 512$ nm em solução de clorofórmio.

2.3.2.2 - Compostos benzotiadiazóis

Para este trabalho foram escolhidos os compostos: 4,7-Bis(2-(4-(deciloxi)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol (chamado apenas de **3a**); 4,7-Bis((4'-(deciloxi)bifenil-4-il)etnil)-[2,1,3]benzotiadiazol (nomeado **3c**) e por fim, 4,7-Bis(2-(4-(4-decilpiperazin-1-il)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol (denominado **3e**). Os compostos foram preparados pelo método *Sonogashira* [40, 41], como descrito na literatura [42], pelo grupo do prof. Hugo Gallardo. Estes compostos apresentam comportamento líquido-cristalino termotrópico. Destacamos que essas moléculas possuem centros rígidos e anisotropia de forma que lhes conferem características de absorção e fotoluminescência (PL) preferencialmente na direção do maior eixo da molécula. Além disso, as moléculas possuem cadeias alquílicas flexíveis que auxiliam na solubilização dos compostos em solventes orgânicos e podem facilitar o processo de alinhamento das moléculas quando incorporadas em matriz elastomérica e sob deformações mecânicas. A estrutura molecular dos compostos **3a** e **3e**, bandas de absorção óptica e PL são apresentadas na Figura 11. A estrutura molecular do composto **3c** é bastante semelhante à molécula **3e**, apenas diferindo por possuir anéis benzênicos mais externos.

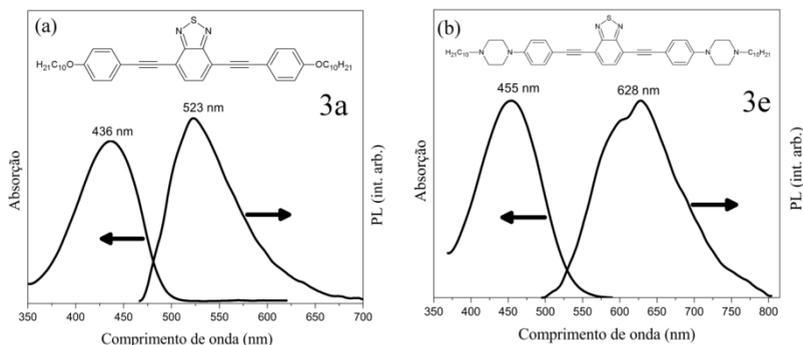


Figura 11: Estruturas moleculares, espectros de absorção e PL para os compostos (a) **3a** e (b) **3e** em solução de tolueno, respectivamente.

2.3.2.3 - Polímeros conjugados luminescentes

Uma série de compostos poliméricos conjugados foi sintetizada e reportada por Spreitzer *et al.* [213] e Becker *et al.* [214], onde a conjugação polimérica para diferentes monômeros de PPV foi estudada e o *Super Yellow* (SY) está entre os copolímeros resultantes. A composição final do SY para um mol é de $x = 4\%$ para o monômero M1b e $y, z = 48\%$ para cada um dos monômeros M2 e M3, ver Figura 12(a) e Tabela 1 da ref. [214]. O SY tem sido amplamente estudado devido suas propriedades ópticas e semicondutoras [214-216] e aplicado como camada emissora e/ou injeção de buracos na fabricação de dispositivos poliméricos e orgânicos emissores de luz (do inglês *polymer light-emitting diodes* – POLEDs, para diodos ou *organic light emitting field-effect transistors* – LEFETs, para transistores) [217-221].

A Figura 12(b) apresenta os espectros de absorção e PL do copolímero SY em solução de tolueno, com comprimentos de onda máximos de 446 nm e 514 nm, respectivamente. Uma fotografia da solução de SY em tolueno, sob irradiação UV, é apresentada inserida no lado superior esquerdo da Figura 12(b), onde uma luminescência verde clara brilhante pode ser observada. Contudo, esta emissão parece estar contraditória ao nome genérico do composto “*Super Yellow*” e/ou com *blue shift* para as emissões reportadas para o composto em estado sólido e/ou em dispositivos eletroluminescentes [215, 216, 218-220]. Esse efeito é comumente reportado para compostos fotoluminescentes poliméricos ou de moléculas orgânicas pequenas e está relacionado à redução/aumento de graus de liberdade vibracionais das moléculas quando em estado sólido ou solução, respectivamente [136, 157, 222-225]. O composto SY utilizado nesse trabalho foi comprado da empresa química Merck e utilizado como adquirido.

O composto *Poly[2-propoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]* (OC₃C₈-PPV-*red*) utilizado nesse trabalho foi sintetizado no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Matthias Rehahn, do Departamento de Química da Universidade Tecnológica de Darmstadt e, fez parte do trabalho de doutoramento do Dr. Nicole Vilbrandt (Julho/2013) [226]. Este composto foi também utilizado nos estudos de doutoramento da Dr^a. Katja Stegmaier do Departamento de Ciências dos Materiais e da Terra, da mesma universidade alemã, sob orientação do Prof. Dr. Heinz von Seggern, onde estudos sobre a fadiga de OLEDs utilizando esses PPVs foi investigada e reportada [227, 228].

A estrutura molecular do OC_3C_8 -PPV-red é apresentada na Figura 12(c) juntamente com os espectros de absorção e PL, onde o comprimento de onda máximo para emissão foi de 564 nm para o composto em solução de tolueno. O composto OC_3C_8 -PPV-red foi obtido na forma de colaboração pelo Prof. Dr. Ivan H. Bechtold, durante a realização de seu estágio pós-doutoral compreendido em 2011-2012 com o Prof. Dr. Heinz von Seggern.

O composto apresenta luminescência na região do vermelho do espectro visível quando em estado sólido (filme ou em dispositivos), contudo é observado que em solução de tolueno sua emissão apresenta *blue shift* em cerca de 30 nm para o máximo de emissão quando comparadas as luminescências [229]. Da mesma forma ao já discutido para o composto SY, temos que, para diferentes estados (sólido ou em solução) o composto OC_3C_8 -PPV-red sofre alterações de graus de liberdade vibracionais e/ou de distribuição de energia e assim a emissão sofre alteração [218-220]. Esse efeito pode ser observado comparando as emissões apresentadas na Figura 12 e Figura 73. Para a coleta da PL de ambos os polímeros foi utilizado uma excitação UV em 365 nm.

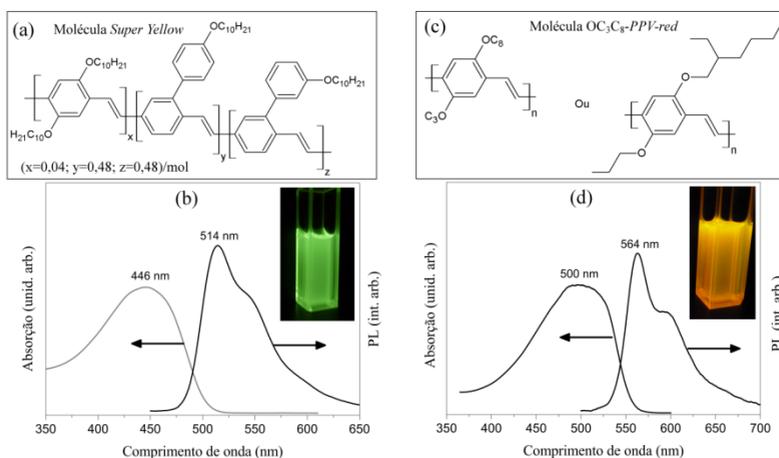


Figura 12: (a) e (c) Estruturas moleculares poliméricas, (b) e (d) espectros de absorção e fotoluminescência para os polímeros *Super Yellow* e OC_3C_8 -PPV-red, respectivamente. No canto superior direito para (b) e (d), fotos para os polímeros em solução de tolueno sob irradiação UV = 365 nm.

2.4 - Conceitos Físicos e Técnicas Experimentais Aplicadas às Caracterizações

Nesta seção, são abordadas breves descrições sobre alguns dos processos físicos investigados para os diferentes sistemas compósitos, métodos ou arranjos experimentais e equipamentos utilizados para a realização de medidas e/ou análises apresentadas neste trabalho.

2.4.1 - Luminescência

O termo luminescência foi introduzido em 1888 por Wiedemann Eilhard [43], sendo atribuído a emissões luminosas que ocorrem em baixas temperaturas, ou seja, é uma radiação de corpo frio. De maneira simplificada, alguns elétrons (da *banda de valência* ou HOMO) absorvem certa quantidade de energia e são excitados, acessando níveis ou orbitais moleculares mais externos (*banda de condução* ou LUMO), deixando uma vacância no orbital de origem, formando assim um par elétron-buraco (éxcitons). É mais apropriado utilizar os termos *banda de valência* e *banda de condução* para materiais inorgânicos. Por outro lado, os termos mais apropriados para materiais orgânicos (moléculas orgânicas) são orbital molecular mais alto ocupado (em inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) e orbital molecular mais baixo desocupado (em inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO). Para restabelecer as condições iniciais, onde todos os níveis HOMO estejam completos, um elétron decai de uma camada mais externa (recombinação par elétron-buraco) emitindo radiação (fóton). Quando os níveis de menor energia estiverem totalmente ocupados e não ocorra mais a absorção de energia a luminescência cessa.

Existem vários tipos de luminescência que são classificados de acordo com os diferentes modos de excitação, entre elas se destacam as que ocorrem por reações químicas *quimiluminescência* (QL), por energia elétrica *eletroluminescência* (EL), por absorção de fótons *fotoluminescência* (do inglês *photoluminescence* - PL), entre outras. Em particular, podem ocorrer duas formas principais e distintas de PL (como pode ser observado na Figura 13): *i) fluorescência*, onde os fótons emitidos são devido a recombinação dos éxcitons do estado singleto, ocorrendo a retenção da multiplicidade de spin. Para esse tipo de emissão o tempo entre a criação de éxcitons e a recombinação é bastante pequeno (cerca de poucos nanosegundos); *ii) fosforescência*, esta forma de emissão é devido a recombinação de éxcitons do estado

triplete, agora envolvendo mudança na multiplicidade de spin e o tempo de excitação e decaimento é geralmente muito maior. Assim, em alguns casos a emissão pode persistir por até alguns minutos após a extinção da fonte de excitação. Diferenciar fluorescência de fosforescência apenas pelos tempos de emissão é uma análise incompleta e pode induzir ao erro, pois o tempo de emissão não serve como principal critério de distinção. Uma vez que, existem fluorescências de longa vida (sais de Európio bivalente) e fosforescências de curta duração (a luminescência violeta de sulfeto de zinco) cujas durações são comparáveis e são da ordem de centenas de nanossegundos [43]. Desta forma é importante conhecer as energias de excitação dos elétrons e dos fótons emitidos, determinando assim de qual estado excitado (singlete e/ou triplete) está ocorrendo o decaimento.

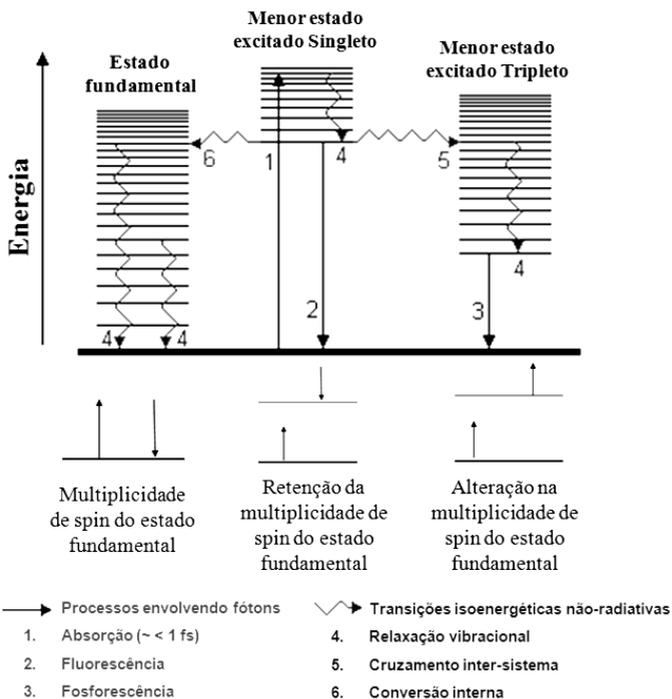


Figura 13: Representação esquemática do estado fundamental e estados excitados (singlete e triplete), processos radioativos (absorção/liberação de fótons) e processos isoenergéticos não-radioativos. Representações simplificadas dos spins para os estados fundamentais, singlete e triplete.

Para EL também pode ocorrer emissões correspondentes a fluorescência e fosforescência, assim temos *eletrofluorescência* e *eletrofosforescência*, ou seja, excitação via energia elétrica e emissão devido ao decaimento dos estados singlete e tripleto, respectivamente. No entanto é mais comum encontrarmos apenas o termo EL.

2.4.2 - Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica que utiliza principalmente luz na faixa do ultravioleta próximo e do visível (UV-Vis = $200 < \lambda < 800$ nm), no caso de utilizar também o infravermelho próximo teremos UV-Vis-Nir ($200 < \lambda < 3300$). São nessas faixas de energia que a maioria das moléculas sofrem transições eletrônicas, devido ao caráter semicondutor. Desta forma, UV-Vis é uma técnica bastante eficiente na investigação e caracterização de materiais que apresentam essas propriedades, permitindo ainda determinar as energias envolvidas nesses processos de excitação e decaimento.

2.4.2.1 - Medindo a Absorção óptica

Através de medidas de absorção óptica, é possível determinar a concentração e/ou a absorptividade molar (coeficiente de absorção) para caracterização de materiais/moléculas (ver equações 1 e 2). Basicamente, essa técnica consiste em inserir uma amostra (sólida, líquida ou gasosa) semitransparente no caminho óptico da luz incidente (com uma intensidade luminosa I_0) e analisar a intensidade da luz transmitida I_1 , como mostrado na Figura 14.

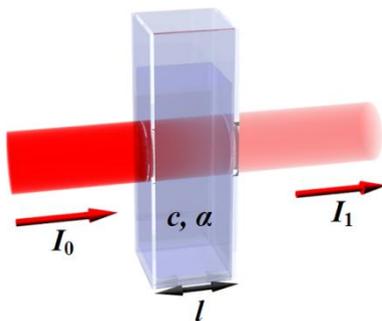


Figura 14: Esquema da transmissão de luz por um meio, onde c , l , α , I_0 e I_1 são concentração (mol/L), caminho óptico percorrido na amostra, absorptividade molar, intensidade da luz incidente e transmitida, respectivamente.

Assim a absorção pode ser dada em termos da transmitância da forma:

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-c l \alpha} \rightarrow \log_{10} T = \log_{10} 10^{-c l \alpha} = -\alpha c l$$

$$-\log_{10} T = \alpha c l$$

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ou

$$A = \alpha c l \dots\dots\dots (2)$$

Onde c , l e α representam a concentração (mol/L, g/ml ou g/cm³), o caminho óptico percorrido (cm³) na amostra e a absorvidade molar (mol⁻¹), respectivamente. Dessa forma, a absorção A é adimensional.

Para as medidas de absorção polarizada temos a plena validade dos conceitos, sendo que o método difere apenas na característica polarizada da luz incidente agora. Para as análises, considera-se a variação da intensidade de absorção em função do ângulo (0° e 90°) entre a polarização da luz e o eixo de estiramento dos filmes. Desta forma, é possível calcular a razão dicróica (D) e o parâmetro de ordem (S), pela equação:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} = 1 + \frac{3S}{1-S}, \dots\dots\dots (3)$$

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}, \dots\dots\dots (4)$$

Onde, A_{\parallel} e A_{\perp} são as absorções paralela e perpendicular, respectivamente. O parâmetro S é variável em $0 \leq S \leq 1$, sendo que o mínimo e máximo são devidos ao estado do meio totalmente isotrópico e anisotrópico, respectivamente. Para efeitos comparativos podemos considerar o parâmetro de ordem S para cristal líquido alinhado que em média é $S = 0,5$ [44].

2.4.2.2 - Medindo a Fotoluminescência

Como descrito anteriormente a PL é a emissão de luz devido à excitação por fótons. Para realizar esse tipo de medidas é crucial saber em qual faixa de comprimentos de onda ocorre a absorção óptica, para

isso é realizado primeiro a medida de absorção da amostra. Após determinar a banda de absorção, um comprimento de onda (geralmente o comprimento máxima absorção - $\lambda_{m\acute{a}x}^{Abs}$) é selecionado utilizando um filtro óptico. Esse procedimento garante que a amostra será irradiada de maneira eficiente pelo comprimento de onda que produz a formação de éxcitons. A PL é coletada a 90 graus da luz incidente. Ainda, como uma fração da luz irradiada sofre reflexão, é importante conhecer o comprimento de onda irradiado evitando assim eventuais sobreposições espectrais, o que acarretaria em possíveis confusões de análise do espectro coletado.

2.4.2.3 - Espectrofotômetro Utilizado

Neste trabalho utilizamos o espectrofotômetro USB4000 UV-Vis, operando na faixa de 200 à 850 nm com resolução de $\sim 1,5$ nm de largura de pico à meia altura (do inglês *full width at half maximum* – FWHM). Como fonte emissora de luz foram utilizadas duas lâmpadas, sendo uma para medidas de absorção DT-MINI-2-GS (operando de 200 à 1100 nm) e outra para medidas de fotoluminescência PX-2 Pulsed Xenon Lamp (operando de 220 à 750 nm). O caminho óptico lâmpada-detector foi estabelecido utilizando fibras ópticas poliméricas que são transparentes em toda a faixa de emissão das lâmpadas (200-1100 nm). Todos os equipamentos descritos são da Ocean Optics™. Na seqüência a Figura 15 é apresentado uma foto do espectrofotômetro e o esquema de funcionamento interno.

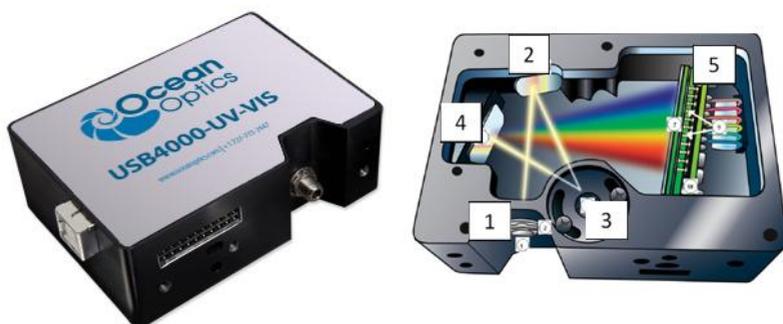


Figura 15: Espectrofotômetro utilizado nas medidas de espectroscopia UV-Vis. No esquema em corte transversal é apresentado o esquema de funcionamento, sendo 1) abertura/entrada do feixe de luz; 2) espelho colimador; 3) grade de difração; 4) espelho focalizador; 5) detector tipo CCD que converte o sinal óptico em sinal digital.

2.4.3 - Birrefringência

Materiais que não apresentam variações em suas propriedades (óptica, elétrica, magnética, etc.) e características físicas com relação a uma direção/eixo são denominados isotrópicos. Assim, a propagação de luz em meios translúcidos isotrópicos possui as mesmas propriedades em todas e/ou qualquer direção. Observa-se que a interação de uma onda eletromagnética com este meio é igual para qualquer ponto do meio. Desta forma, a velocidade de propagação da luz no meio é idêntica para qualquer direção, logo podemos assumir a existência de apenas um índice de refração (n).

Por outro lado, materiais anisotrópicos (que apresentam variações nas propriedades e/ou características físicas com relação a uma direção/eixo) interagem de maneira diferente com as mesmas ondas eletromagnéticas, dependendo da orientação relativa do campo elétrico da luz incidente e dos eixos de simetria do meio. Assim, a velocidade da luz depende da direção de propagação, onde esta direção pode ser decomposta em outras duas, paralela (ordinário) e perpendicular (extraordinário) ao eixo óptico. A velocidade de propagação será diferente para cada componente, assim podemos considerar dois índices de refração distintos n_o e n_e para o eixo ordinário e extraordinário, respectivamente. Os materiais que apresentam a característica de possuir dois índices de refração perpendiculares entre si são chamados de *birrefringentes* e a propriedade física definida como *birrefringência*.

Temos que a propagação de ondas eletromagnéticas em meios anisotrópicos pode ser tratada matematicamente utilizando as relações do campo elétrico incidente \vec{E}_0 e emergente \vec{E}_1 pela matriz de Jones [45, 46].

$$\begin{pmatrix} E_{1x} \\ E_{1y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} \\ J_{yx} & J_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\xi x} \\ E_{0y} e^{i\xi y} \end{pmatrix}, \dots\dots\dots (5)$$

Para um polarizador a matriz de Jones fica:

$$J_p = \begin{pmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{pmatrix}, \dots\dots\dots (6)$$

Sendo, $p_{x,y}$ o fator de atenuação do polarizador, desta forma temos:

$$\begin{cases} 0 \leq p_{x,y} \leq 1 \\ p_{x,y} = 0, & \text{para atenuação total} \\ p_{x,y} = 1, & \text{para transmissão total} \end{cases}$$

Para polarizadores, quando a transmissão é total em um determinado eixo e nulo em outro temos um polarizador linear ideal. Assim, as matrizes de Jones para polarizadores lineares ideais ficam:

$$J_{px} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ polarizador linear horizontal ideal (7)}$$

e

$$J_{py} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ polarizador linear vertical ideal (8)}$$

Já para um meio birrefringente de espessura d a matriz de Jones pode ser escrita da seguinte forma [47]:

$$J_{mb} = \begin{pmatrix} e^{\frac{-i\delta}{2}} \cos^2 \theta + e^{\frac{i\delta}{2}} \sin^2 \theta & -i \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \sin(2\theta) \\ -i \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \sin(2\theta) & e^{\frac{i\delta}{2}} \cos^2 \theta + e^{\frac{-i\delta}{2}} \sin^2 \theta \end{pmatrix}, \dots (9)$$

Onde δ é a defasagem que pode ser expressa por [47]:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_o - n_e) d, \dots (10).$$

Sendo $n_o - n_e = \Delta n$, que nada mais é do que a própria birrefringência e λ é o comprimento de onda da luz incidente/emergente. Para aplicações práticas se utiliza fonte de luz laser de λ conhecido.

Considerando um sistema onde o meio birrefringente esteja alocado entre dois polarizadores girados entre si em um ângulo $\theta = 90^\circ$, podemos construir uma relação matricial para o campo elétrico emergente do tipo, $J = (J_{px}) \times (J_{mb}) \times (J_{py})$ que resta:

$$J = \begin{pmatrix} 0 & -i \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \sin(2\theta) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \dots (11)$$

Podemos utilizar a relação do campo elétrico (eq. 5) e reescrever para as intensidades incidente (I_0) e emergente (I_1), sendo $I_1 = J^2 \times I_0$, que resta:

$$\frac{I_1}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \sin^2(2\theta), \dots \dots \dots (12)$$

Desta forma, incidindo luz linearmente polarizada, onde o plano de polarização forma um ângulo $\theta = 45^\circ$ em relação ao eixo de simetria do material, da equação (12) e (10) resta [48]:

$$\frac{I_1}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda}\right), \dots \dots \dots (13)$$

Assim, experimentalmente é possível estabelecer as condições de medidas necessárias, como na Figura 16, onde I_0, I_1, λ e d são mensuráveis.

2.4.3.1 - Medindo a Birrefringência

Um aparato experimental (ver Figura 16) foi montado afim determinar a birrefringência devido o estiramento dos filmes. Basicamente, foram sequencialmente medidos a intensidade luminosa emergente I_1 e a espessura d em função do estiramento periódico. Foi utilizada uma fonte de luz laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$.

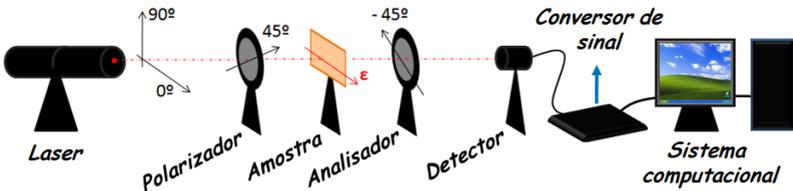


Figura 16: Esquema experimental para medidas de birrefringência em função do estiramento de membranas elastoméricas.

Assim, para tais medidas fizemos uso da equação (12) e determinamos a birrefringência (Δn) da amostra devido o grau de orientação das cadeias moleculares em função da aplicação de um campo mecânico externo.

2.4.4 - Microscopia de Força Atômica

As medidas de microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy* - AFM) foram realizadas utilizando o equipamento Nanosurf EasyScan 2 da *Nanosurf*TM. A técnica de AFM consiste basicamente em mapear a superfície da amostra de interesse através da interação entre uma ponta de varredura com a superfície amostral. A ponta de varredura (que possui um raio típico < 10 nm) é presa a um suporte chamado *cantilever* que sofre deflexões devido às interações ponta-superfície. A superfície do *cantilever*, oposta à ponta, é altamente refletora e nela incide um laser de leitura que é refletido para um fotodetector de quatro quadrantes que reconstrói a imagem em três dimensões. As direções espaciais x e y são referentes à área de varredura e z é devido as deflexões do *cantilever* que correspondem as variações nas alturas relativas. Os valores em z são utilizados para determinar a rugosidade quadrática média (RMS) e as formas topográficas da superfície estudada.



Figura 17: Microscópio de força atômica utilizado na caracterização topológica. No detalhe um esquema do funcionamento de medida (interação ponta-superfície e detecção da deflexão devido à reflexão do laser no foto detector). Imagem adaptada do manual da fabricante [49].

Todas as medidas foram realizadas utilizando o modo de varredura contato intermitente (*tapping mode*). Nesse modo de medida, a ponta possui um modo vibracional característico e a varredura da superfície é feita com a ponta "tateando" a amostra. Esse modo é mais adequado a superfícies consideradas macias, pois usando o modo contato existe a possibilidade de danificar a superfície a ser investigada.

Resultados e Discussões: Borracha Natural

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas investigações realizados em diferentes sistemas, compósitos ou simplesmente membranas não dopadas, produzidos utilizando a borracha natural como matriz elastomérica. Com o intuito de facilitar o entendimento ao leitor separamos os resultados em grupos seguindo uma organização em função de cada sistema específico, dessa forma apresenta-se na sequência:

- **BN+Azocorante:** *Efeito de relaxação inversa em moléculas de azocorantes: A função da anisotropia do filme;*
- **Membranas de BN pura:** *Caracterização morfológica de membranas de borracha natural usando análises de leis de escala;*
- **Membranas de BN pura e luminescentes:** *Membranas de borracha natural autossustentáveis para fins optoeletrônicos;*
- **Fibras de BN:** *Produção de fibras luminescentes micro e sub-micrométricas de borracha natural por eletrofiação;*
- **Blendas de BN-Ca/P:** *Produção e caracterização de membranas tipo blenda de BN-Ca/P para fins biomédicos;*

Assim, cada sistema compósito e/ou grupo amostral terá: i) uma breve introdução; ii) os procedimentos experimentais e técnicas de caracterização adotadas; iii) os resultados e discussões e iv) as conclusões para o sistema em discussão.

3.1. - Efeito de relaxação inversa em moléculas de azocorantes: A função da anisotropia do filme.

Esta etapa do trabalho consistiu em produzir filmes de BN+Azocorantes sobre substratos anisotrópicos (retangulares) e investigar as características relativas ao processo de fotoisomerização/fotoalinhamento. Vale destacar que este trabalho contou com a participação efetiva do estudante (de iniciação científica na época) André L. Sehnem e resultou em uma publicação em periódico científico de *Qualis* CAPES B1 (2º item do Apêndice III).

3.1.1 – Introdução

Azopolímeros têm sido intensamente estudados devido à sua potencialidade de aplicação em dispositivos de armazenamento óptico. A principal vantagem é a sua reversibilidade, uma vez que a informação pode ser escrita, lida, apagada e regravada na mesma área por um feixe de laser. Sendo a isomerização *trans-cis-trans* das moléculas poliméricas do azocorante responsáveis pelo processo de fotoalinhamento. A investigação a respeito de moléculas fotossensíveis aumentou nas últimas décadas devido ao aperfeiçoamento das novas tecnologias no que diz respeito à possibilidade do controle da luz e das propriedades ópticas dos materiais [50, 51]. É reportada a eficiência desses materiais azos em várias aplicações, incluindo o chaveamento óptico [52], o armazenamento de dados [53-56], reversibilidade holográfica [57], grades de relevo [58, 59], alinhamento de superfícies para telas de cristal líquido [60], e nanotecnologia [61]. A maior parte desses materiais é baseada em moléculas de azobenzeno, onde os grupos azocorantes podem fazer parte da cadeia principal do polímero ou serem ligados lateralmente a ela, bem como fisicamente disperso numa matriz polimérica. Grupos azo também foram sintetizados como parte central do núcleo de cristais líquidos colunares, permitindo, através da incidência de luz, o controle na condução de cargas e a aplicação em dispositivos orgânicos eletrônicos [62].

O fotoalinhamento das moléculas ocorre sob exposição de luz polarizada com comprimento de onda específico, onde o processo de fotoisomerização *trans-cis-trans* é o fator chave para o efeito observado [28]. A eficiência no fotoalinhamento de filmes azocorante é influenciada por muitos fatores externos, incluindo interações moleculares entre os grupos azo e a matriz polimérica [63], intensidade

da luz incidente [30] e o espaço livre para conformações durante a fotoisomerização [31]. O fotoalinhamento induz a orientação das moléculas, com o maior eixo perpendicular à direção da polarização da luz, resultando no aumento da birrefringência do filme, que pode ser monitorada colocando o filme entre polarizadores cruzados [64].

Após desligar a fonte de luz de inscrição, é esperada uma redução da anisotropia induzida ao filme. Isto acontece devido ao relaxamento das moléculas, ou seja, elas perdem a orientação adquirida durante o processo de fotoisomerização. A estabilidade da anisotropia, em filmes finos, depende das ligações químicas dos grupos azocorantes formados com cadeias poliméricas ou das interações físicas (ancoramento) quando simplesmente dispersos numa matriz polimérica. Neste último caso, o nível de relaxamento é normalmente mais elevado devido ao movimento molecular ser facilitado [65, 66]. Alguns autores sugerem que o movimento de cadeias poliméricas e partes fotossensíveis são responsáveis pela estabilidade da anisotropia, que pode ser armazenada durante meses, ou mesmo anos, sob condições ambientais [67]. No entanto, alguns trabalhos reportam que a anisotropia em filmes finos pode aumentar mesmo após desligar a luz de inscrição [29, 68]. Esse efeito tem sido descrito como um alinhamento espontâneo dos grupos azocorantes ou relaxamento inverso da birrefringência fotoinduzida e associada com as mudanças estruturais dos materiais [69], com efeitos térmicos [70] e com um efeito de auto-organização molecular [71, 72]. Dessa forma, este trabalho apresenta uma nova visão a fim de auxiliar na explicação do efeito de relaxação inversa.

3.1.2 – Procedimentos experimentais

Para esse trabalho, foi utilizado o azopolímero poli[sulfanilamida(sódio6-hidroxi-5-(4-sulfonatofenil)diazenil-aftaleno-2-sulfonato)] (PS119[®]), em que as moléculas com grupo azocorante estão ligadas de forma covalente, como um grupo lateral, à cadeia polimérica principal. A estrutura e características do PS119[®], bem como o seu espectro de absorção, são reportadas por Dawson *et al.* e dos Santos *et al.* em [73, 74]. Também foi utilizado o azocorante vermelho Congo (do inglês, *Congo red* - CR) e o seu espectro de absorção, estrutura química molecular e demais características podem ser encontradas na Ref. [60]. Ambos PS119[®] e CR foram adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich*, e utilizados como recebidos.

Para essa finalidade, foi feito primeiramente uma solução aquosa de (1,0 ml) de CR na concentração de 5,0 %wt foi misturado a 5,0 mL de látex processado. A solução de látex foi obtida a partir da extração do látex In-Natura, estabilizado, centrifugado e redispersado em água Milli-Q como descrito na seção 2.1. e referências [19, 75]. Outra solução foi preparada usando o PS119[®], que foi dissolvido em água Milli-Q na concentração de 0,5 %wt. Assim, tanto os filmes de azopolímero PS119[®] quanto os filmes de BN+CR foram produzidos pelo método de *casting*, usando substratos de vidro com geometria retangular 10 mm × 20 mm e as respectivas soluções aquosas. Assim, as soluções foram depositadas sobre os substratos e secas completamente sob condições ambientes (~25 °C e 1 atm) durante cerca de 12 horas. As espessuras finais dos filmes foram aferidas por medidas de perfilometria e os valores foram em torno de 1,83 µm para os produzidos com PS119[®], e de 280 µm para os de BN+CR.

O fotoalinhamento dos grupos azocorante foi induzido usando um laser de estado sólido Excel (laser de inscrição), com a irradiação de luz polarizada de máximo comprimento de onda em 532 nm. Um laser de He-Ne (comprimento de onda máximo de 633 nm) foi utilizado como uma sonda por possuir comprimento de onda (energia de fótons) fora da banda de absorção dos azocorantes. A dinâmica do processo de fotoalinhamento foi monitorada através de curvas de transmitância, com os filmes dispostos entre polarizadores (polarizador - P e analisador - A) cruzados em +45 e -45 graus em relação ao eixo y. O feixe do laser de He-Ne transmitido foi coletado por um detector (D) acoplado com uma interface a um computador (PC). O laser de inscrição foi incidido no sentido perpendicular ao filme (direção normal ao longo do eixo-z). Sendo que, a área do feixe de laser de inscrição foi inicialmente expandida, com um filtro espacial, e em seguida colimado com uma lente, a fim de se obter um ponto de intensidade homogênea com cerca de 20 mm de diâmetro. A intensidade do laser de inscrição foi medida com um medidor de potência óptica, posicionado na mesma distância e posição dos filmes.

A Figura 18 ilustra a montagem experimental usada e a posição do filme em relação ao eixo de laboratório. O sentido da polarização do feixe de laser de inscrição é ao longo do eixo-x. Isto significa que a direção de fotoalinhamento dos grupos azo foi induzida na direção ao longo do eixo-y. O processo de fotoalinhamento foi medido para diferentes posições angulares do maior eixo do filme (chamado eixo

principal do filme) com relação à direção de fotoalinhamento (eixo-y). Duas situações são apresentadas na parte inferior da Figura 18, onde no lado esquerdo é a direção do fotoalinhamento paralelo ao eixo principal do filme (0° - zero grau = paralelo), e no lado direito é a direção do fotoalinhamento perpendicular ao eixo principal do filme (90° = perpendicular).

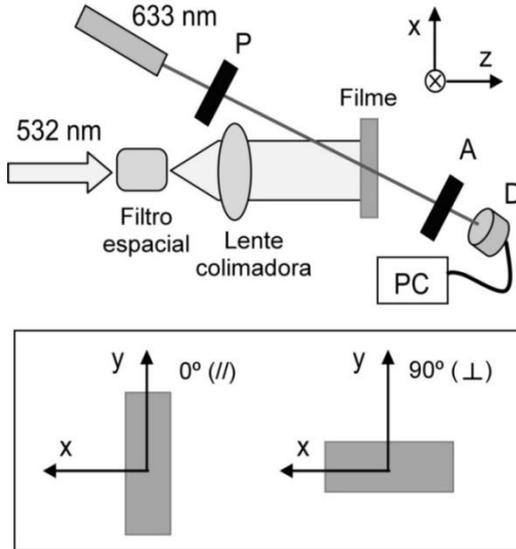


Figura 18: Esquema da montagem experimental utilizada para o processo fotoalinhamento, onde 532 nm e 633 nm são os lasers de inscrição e de leitura, P e A são polarizadores, e D é o detector. Na parte inferior são apresentadas as duas diferentes posições dos filmes em relação ao eixo de laboratório. A polarização do laser de inscrição é ao longo do eixo-x.

A birrefringência induzida (Δn) foi calculada pela equação (14), versão modificada da equação (13), onde $\lambda = 633$ nm é o comprimento de onda do laser de leitura, d é a espessura do filme, I é a intensidade da luz transmitida coletada pelo detector durante o processo de fotoalinhamento e I_0 é a intensidade máxima da luz detectada com os polarizadores paralelos antes de iniciar o processo de fotoalinhamento.

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \left(\frac{I}{I_0} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Assim que o processo de fotoalinhamento foi realizado, a absorção polarizada foi medida em várias direções no plano x-y. O

espectro ultravioleta-visível (UV-Vis) foi medido usando um espectrofotômetro modelo Ocean Optics (USB4000). Uma lâmpada de deutério-tungstênio (DTmini) de emissão entre 200-950 nm, foi usada para irradiar o filme e um polarizador linear rotativo foi colocado entre o filme fino e o espectrofotômetro. Os espectros de absorção foram coletados em intervalos de 10 e 15 graus, e as intensidades máximas dos picos de absorção foram representados graficamente em função da orientação angular do polarizador.

3.1.3 – Resultados e discussões

A Figura 19 apresenta a evolução da birrefringência dos filmes de BN+CR em função do tempo de irradiação, onde os processos de inscrição e relaxamento podem ser observados. Zero e 90 graus são definidos como os ângulos entre o eixo principal do filme e a direção de alinhamento induzida pela luz às moléculas de azocorantes. Por exemplo, zero e 90 graus significam que a direção do fotoalinhamento é paralela ou perpendicular ao eixo principal do filme, respectivamente (ver Figura 18). O filme fino foi irradiado pelo laser de inscrição em diferentes intensidades e depois de cada processo de fotoalinhamento estar completo (inscrição e relaxamento) a uma intensidade específica, o estado inicial (não alinhado) foi recuperado irradiando o filme com um feixe de luz polarizada circularmente [76, 77].

Para a irradiação em 90 graus (Figura 19(a)), foram observados processos de inscrição e de relaxação típicos para os grupos azo. Com o laser de inscrição ligado, Δn aumenta devido à foto-orientação dos grupos azo no filme, já quando o laser é desligado, Δn diminui devido à desorientação molecular em função de um processo de relaxação dos grupos azo. No entanto, para a irradiação na direção paralela ao eixo principal do filme (zero graus - Figura 19(b)), é possível observar um efeito anormal, dividido em dois passos distintos: primeiro um aumento de Δn depois que o laser de inscrição foi desligado, seguido por um relaxamento. Pan Xu *et. al* [71] explicaram esse efeito em termos de uma auto-organização cooperativa das moléculas, ativado somente quando a dose da energia de exposição, isto é, quando a energia do laser de inscrição atinge um valor limite. Mais tarde, novos resultados sugeriram que o valor da birrefringência, alcançado no momento em que o laser de inscrição é desligado, é o fator chave para a ocorrência de relaxação inversa [72]. A explicação atribuída à dose da energia de

exposição é consistente com nossos resultados, sendo a relaxação inversa mais pronunciada para as maiores intensidades de luz. Esse efeito pode ser observado quando as intensidades de luz foram superior a 75 mW/cm² (ver Figura 19(b)). Por outro lado, não explica a dependência com a direção do fotoalinhamento. As curvas da Figura 19(a) para o alinhamento em 90 graus demonstram que, nas mesmas condições de energia, as relaxações inversas não ocorrem.

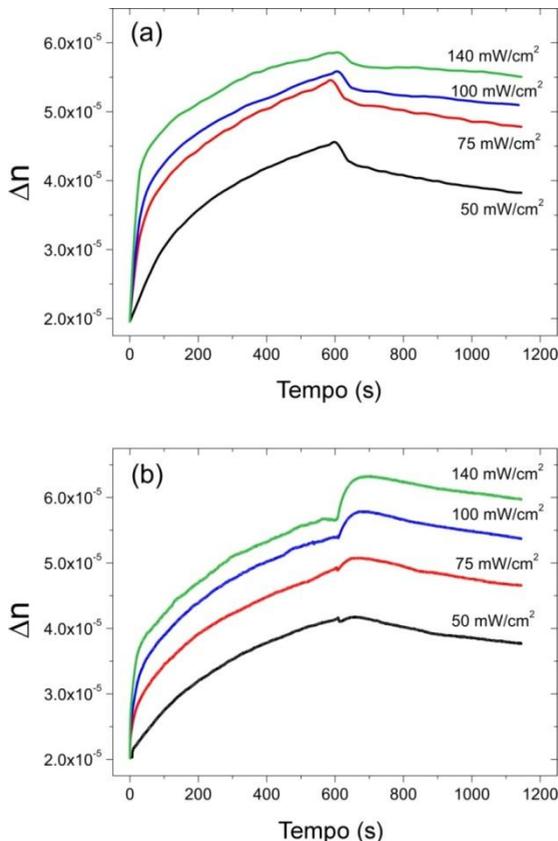


Figura 19: Birrefringência induzida por fotoalinhamento do filme BN+CR, submetido a diferentes intensidades de irradiação, onde os processos de inscrição e relaxação são mostrados. (a) 90 graus e (b) zero grau, representam os ângulos entre o eixo principal do filme e a direção de fotoalinhamento.

A fim de investigar se o comportamento de relaxação inversa é um fenômeno característico para os grupos azocorantes dispersos em

uma matriz polimérica, filmes de azopolímero PS119[®] foram produzidos de maneira análoga, por *casting* e em idênticos substratos anisotrópicos, e submetidos ao processo de fotoalinhamento. Nesse caso, os grupos azocorantes são ligados lateralmente à cadeia polimérica principal e, portanto, as cadeias poliméricas principais são responsáveis pela formação da matriz polimérica, semelhante ao estudado nos trabalhos referenciados [71, 72]. O resultado obtido é apresentado na Figura 20, em que a inscrição foi efetuada com uma intensidade de luz de 100 mW/cm². Onde, zero e 90 graus são os ângulos entre o eixo principal do filme e a direção de fotoalinhamento. Observou-se o mesmo comportamento como para as amostras anteriores, mas com uma birrefringência fotoinduzida superior, o que pode estar relacionado com a menor espessura do filme de PS119[®], bem como, características específicas e/ou concentração dos grupos azo. Quando o alinhamento foi induzido na direção de 90 graus, um forte processo de relaxação ocorreu assim que o laser de inscrição foi desligado, já para o alinhamento em zero grau o fenômeno de relaxação inversa novamente esteve presente.

Em ambos os casos, os filmes foram expostos à mesma dose energética do laser de inscrição, comprovando que a dose da energia de inscrição não é responsável pelo efeito. Além disso, também ficou evidente que a birrefringência fotoinduzida, durante o processo de inscrição, foi maior para a irradiação na direção de 90 graus, o que permite concluir que o efeito e/ou condição de birrefringência crítica não é dominante para a observação do fenômeno de relaxação inversa. Esses resultados sugerem a existência/ativação de um mecanismo adicional durante esse processo que induz a auto-organização.

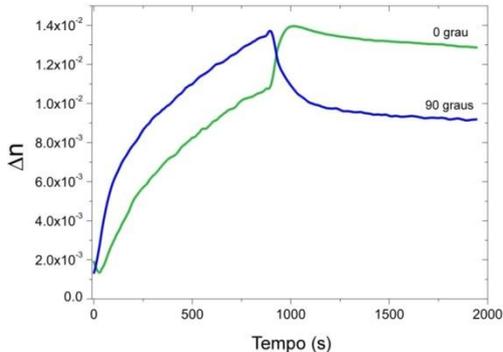


Figura 20: Birrefringência induzida por fotoalinhamento do filme de PS119[®] irradiado a zero e 90 graus, em relação ao eixo principal do filme, com intensidade de 100 mW/cm².

Para ambos os sistemas apresentados, defendemos que a diferença observada entre o processo de fotoalinhamento induzido paralelo (zero grau) e perpendicular (90 graus) ao eixo principal do filme está relacionada a uma anisotropia preexistente das cadeias poliméricas. Supomos que durante o método de produção dos filmes a evaporação do solvente induz um alinhamento preferencial das cadeias poliméricas ao longo do eixo mais longo do substrato de vidro. Além disso, o fato de ter grupos azo fisicamente dispersos numa matriz polimérica (BN+CR) ou quimicamente ligados à cadeia polimérica principal (como é o caso do PS119[®]) não influencia significativamente esse alinhamento de secagem. Para o caso de zero grau, onde a direção da organização das moléculas azo induzida pelo fotoalinhamento coincide com o alinhamento prévio das cadeias poliméricas. Resultando assim, em uma reorientação coletiva na mesma direção após o desligamento do laser de inscrição, devido ao efeito de memória de forma presente nos polímeros.

As cadeias poliméricas que, por ventura, tenham perdido o pré-alinhamento durante a irradiação devido a efeitos térmicos ou outros, tendem a retornar as suas posições e se auto-alinham novamente e, por consequência, organizam as moléculas de azocorantes na mesma direção, aumentando assim o sinal da birrefringência. A relaxação, que ocorre após o aumento de Δn , está relacionada com a clássica perda da orientação das moléculas azocorante. Por outro lado, para o caso de 90 graus, quando o laser de inscrição é desligado as moléculas orientadas aleatoriamente sofrem a influência de dois pontos de atração superficial (o pré-alinhamento das cadeias poliméricas e as moléculas fotoalinhadas), onde a orientação final depende dessa competição, resultando na desorganização de ambos.

Em um trabalho anterior, onde os processos de fotoalinhamento foram realizados em filmes automontados de CR na presença do cristal líquido comercial (E7), foi observado que o alinhamento das moléculas de cristal líquido criou um cenário anisotrópico, favorecendo a relaxação *cis-trans* paralelo a ele [60]. A dependência do efeito da relaxação inversa com a direção de fotoalinhamento também foi observada em filmes de BN+CR e PS119[®] de monocamadas automontadas produzidos pela técnica *layer-by-layer* (LBL). É bem conhecido que filmes poliméricos produzidos por LBL podem apresentar birrefringência espontânea, devido ao alinhamento das

cadeias poliméricas ao longo da direção de imersão [78]. No nosso caso, o sentido de imersão foi ao longo do eixo mais longo dos substratos de vidro, deste modo, também é criada uma anisotropia inicial que induz o efeito de relaxação inversa.

Vamos analisar, com mais detalhes, as curvas da Figura 20 para o fotoalinhamento dos filmes de PS119[®], sendo que para os filmes BN+CR foi observado o mesmo comportamento. As curvas de birrefringência para inscrição e relaxação ($\Delta n_I(t)$ e $\Delta n_R(t)$) foram ajustadas utilizando as equações (14) e (15), respectivamente. Os métodos empregados são bem estabelecidos/conhecidos e reportados em literatura correspondente [79, 80].

$$\Delta n_I(t) = A \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{I1}}\right) \right] + B \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{I2}}\right) \right] \quad (15)$$

$$\Delta n_R(t) = C \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R1}}\right) + D \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R2}}\right) + E \quad (16)$$

Onde τ_{I1} e τ_{I2} são os tempos característicos de inscrição e, τ_{R1} e τ_{R2} são tempos característicos associados aos processos de relaxação. Cada um desses tempos característicos está relacionado a processos físicos que ocorrem durante o processo de fotoalinhamento. A , B , C , D e E são constantes associadas com os ajustes de curvas exponenciais, em que E representa a birrefringência final armazenada no filme após a estabilização da relaxação. Nas curvas onde a relaxação inversa foi observada, o processo de relaxação foi ajustado após iniciar a diminuição da birrefringência. Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir de ajustes exponenciais das curvas de fotoalinhamento da Figura 20 para os filmes de PS119[®] usando as equações (15) e (16).

Direção	τ_{I1} (s)	τ_{I2} (s)	A	B	τ_{R1} (s)	τ_{R2} (s)	C	D	E
0°	514	-	$5,9 \times 10^{-3}$	-	146	$3,9 \times 10^7$	$5,5 \times 10^{-4}$	24,5	$12,0 \times 10^{-3}$
90°	68	1006	13×10^{-3}	$5,0 \times 10^{-3}$	66	440	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-3}$

A partir dos valores da Tabela 2, é possível verificar que para zero grau apenas um tempo característico foi suficiente para ajustar o processo de inscrição. Isto significa que o processo é descrito pela isomerização dos grupos azocorantes. Por outro lado, dois tempos de inscrição foram observados para a irradiação de 90 graus. O primeiro tempo está relacionado com a isomerização dos grupos azo, o segundo, pode ser atribuído a distorções moleculares induzidas nas cadeias poliméricas principais devido ao acoplamento lateral com os grupos azo.

Os menores tempos característicos de relaxação para os filmes fotoalinhados a 90 graus estão de acordo com o fato de que o fotoalinhamento induzido nessa direção é menos estável, isto é, após o laser de inscrição ser desligado a influência das cadeias poliméricas é mais forte sobre os grupos azocorante do que a interação intermolecular dos azos. A Figura 20 mostra o rápido tempo característico de relaxação para 90 graus, sendo este muito semelhante em valor para o tempo de relaxação inversa, relacionada com o aumento espontâneo da Δn , para a direção de fotoalinhamento em zero grau (cerca de 60 s). Contudo, é importante ressaltar que a birrefringência final armazenada para a irradiação a zero grau é 33% superior.

A fim de investigar a orientação final induzida nos filmes após o fim da relaxação, foram realizadas medidas de absorção polarizada para diferentes direções no plano x-y dos filmes de PS119[®]. O espectro de absorção polarizada foi coletado para a posição inicial do polarizador igual a zero grau e com um passo angular de 15 graus até completar uma volta completa, ou seja, 360 graus. Para efeitos de comparação, as mesmas medidas foram realizadas em um filme antes de ser submetido ao fotoalinhamento. Os gráficos polares apresentados na Figura 21 mostram a intensidade da absorção para o comprimento de onda de máxima absorção do PS119[®] (480 nm) em função do ângulo de polarização. Todos os filmes foram posicionados com o eixo principal do filme paralelo ao eixo-y e foi fixada a posição inicial do polarizador (zero grau) em paralelo com o eixo-y. Todos os espectros foram coletados em um mesmo ponto de um filme específico.

Na Figura 21 é possível observar que o filme medido antes de ser submetido ao fotoalinhamento apresenta uma anisotropia bastante fraca, mas existente ao longo do maior lado do substrato (eixo-y), adotado e representado graficamente como a direção zero grau. Isto significa que uma pequena porção dos grupos azo do filme assume um alinhamento inicial ao longo dessa direção. Esta informação corrobora a

interpretação dada anteriormente, onde as cadeias poliméricas se tornam de alguma forma organizadas ao longo do eixo-y durante a formação do filme. O filme fotoalinhado a zero grau mostra a anisotropia polar maior ao longo da direção de alinhamento, o que é consistente com a maior birrefringência armazenada, já o filme irradiado na direção de 90 graus exibe uma anisotropia muito inferior ao longo da direção do fotoalinhamento. Isto também é consistente com os resultados anteriormente obtidos para uma menor birrefringência armazenada, isso pode ser claramente observado na Figura 20.

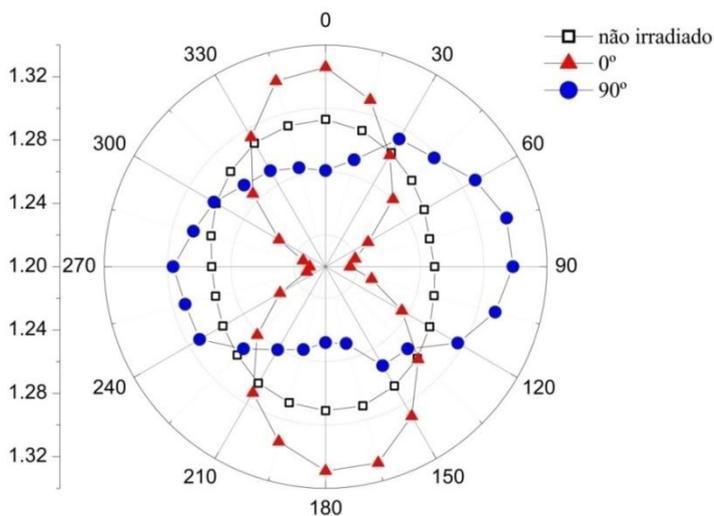


Figura 21: Absorção polarizada final do filme de PS119® não irradiado e irradiado em 0 e 90 graus. Todos os filmes foram posicionados com o eixo principal paralelo ao eixo-y. A posição inicial do polarizador (zero grau) também é ao longo do eixo-y.

3.1.4 – Conclusões

Nesse trabalho foi investigado o efeito do alinhamento espontâneo de azocorantes ou relaxação inversa da birrefringência fotoinduzida. Esse fenômeno está relacionado com o aumento da birrefringência dos filmes de azopolímero após o desligamento do laser de inscrição. A partir deste estudo concluímos que as interpretações que levam em consideração a auto-organização cooperativa das moléculas azocorantes, induzida por um valor mínimo de energia fornecida pelo laser de inscrição e/ou ao atingir uma birrefringência crítica, não são

suficientes para explicar o efeito da relaxação inversa. Ainda, mostramos que esse fenômeno é dependente da geometria do substrato e método de produção dos filmes (*casting* e/ou *layer-by-layer*). Dessa forma, uma anisotropia nos filmes poliméricos, na direção do maior lado (eixo) do substrato, pode ser criada o que induz o surgimento da relaxação inversa observada.

Uma vez que, os resultados obtidos demonstraram que a relaxação inversa é fortemente influenciada para o fotoalinhamento realizado paralelamente ao longo do maior lado do substrato. Desta forma, esses resultados suportam a hipótese de que o processo de secagem induz um alinhamento preferencial das cadeias poliméricas, criando um cenário anisotrópico no filme na direção de seu maior lado, o que propicia uma reorientação coletiva dos grupos azo após o desligamento do laser de inscrição. Assim, em outras palavras, podemos assumir que durante o processo de secagem ocorre um alinhamento das cadeias poliméricas na direção do maior eixo do substrato e isso desempenha um papel fundamental no processo de relaxação inversa e retenção da birrefringência.

Defendemos que a pré-organização das cadeias poliméricas oferece uma espécie de mínimo global para uma reorientação coletiva, após desligar o laser de inscrição, das moléculas aleatoriamente orientadas devido à fotoisomerização e moléculas fotoalinhas. Portanto, nesses sistemas é possível aumentar o armazenamento óptico com métodos de alinhamentos prévios apropriados. Ressaltamos que a birrefringência final armazenada no filme de PS119[®], após a estabilização do relaxamento final, é 33% mais elevado do que para BN+CR, o que sugere dependência tanto da espessura quanto da razão entre BN e azocorante. Assim, esses resultados são de extrema importância para a concepção de dispositivos mais eficientes para aplicações ópticas. Por fim, com base neste estudo, é possível estabelecer novas condições relacionadas a anisotropias pré-existentes em filmes com cadeias poliméricas, a fim de aumentar a eficiência de dispositivos baseados em sistemas azopoliméricos.

3.2 - Caracterização morfológica de membranas de borracha natural usando análises de leis de escala.

Esta fase do trabalho foi realizada com o intuito de estudar técnicas e procedimentos de produção de membranas de BN com boas propriedades ópticas, mecânicas e morfológicas. Em resumo, este estudo teve como objetivo identificar os melhores procedimentos experimentais para produzir membranas com potencial de aplicações tecnológicas, tanto para ser usadas como substratos elásticos quanto matrizes poliméricas de suporte. A microscopia de força atômica foi a principal técnica de caracterização adotada nesse estudo, sendo combinada à análises de leis de escala. Como motivação, temos a visão de que a borracha natural é o único biopolímero renovável o que permite o uso sustentável desse recurso natural. Destacamos que este trabalho foi publicado em revista científica de circulação internacional revisada por pares de *Qualis* CAPES B1 (3º item do Apêndice III).

3.2.1 - Introdução

A borracha natural (BN) tem sido aplicada por muito tempo em diversos segmentos industriais e medicinais. Mais recentemente, compostos e membranas de BN têm atraído a atenção devido ao seu grande potencial para aplicações biológicas e tecnológicas. BN modificada tem sido investigado como uma fonte de eletrólitos poliméricos gel para baterias de polímero de lítio e revelou excelente adequação, com 4,2 V de carga máxima [81]. Uma mistura BN/C₆₀ demonstrou oferecer boas propriedades em transistores, capazes de executar gravação, apagar o sinal e ler (do inglês: *write-erase and read*) funções [82]. Além disso, membranas BN têm sido aplicadas com sucesso como catalisadores na síntese de nanopartículas de ouro e demonstrou potencial notável para reduzir promastigotas de *Leishmania brasiliensis* em meio de cultura [83]. Ainda, membranas de BN foram aplicadas para atuarem como matriz de suporte de TiO₂ nanométrico (fase rutila) demonstrando ação antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* [84]. Por fim, temos que a BN também pode ser utilizada para produzir sistemas de fornecimento de drogas transdérmicos, onde a BN é a membrana de controle de liberação [5].

O potencial químico e interações físicas em diferentes interfaces de membrana de BN, envolvendo líquidos, micro e/ou nanopartículas,

bactérias e/ou microorganismos como promastigotas, são fortemente dependentes da morfologia e rugosidade superficial. Uma superfície com maior rugosidade e/ou porosidade tem uma área superficial maior e isto pode aumentar o número de sítios funcionalizados disponíveis para as interações com o meio. Por outro lado, quando se consideram aplicações para a fabricação de eletrodos transparentes e elásticos para dispositivos optoeletrônicos utilizando membranas de BN, uma baixa rugosidade superficial é desejável, pois é benéfico tanto para a injeção quanto para a coleta de cargas devido à reduzida barreira de interface [85]. Assim, a compreensão da relação entre a morfologia da superfície e o método de produção e/ou o solvente utilizado para obter as membranas de BN é essencial para a determinação do processo mais adequado para cada aplicação específica. Quanto a esse aspecto, a análise com base em leis de escala é uma ferramenta poderosa para a obtenção de uma descrição quantitativa da morfologia da superfície.

Os métodos baseados em leis de escala têm atraído a atenção devido à possibilidade de descrever as características de crescimento de filmes finos e outros depósitos superficiais [86, 87]. As superfícies podem ser crescidas utilizando diferentes técnicas experimentais por adição ou remoção de material da superfície (*sputtering*, *casting*, *spin-coating*, *chemical vapor deposition*, *chemical etching*, etc.). A morfologia criada é geralmente o resultado da concorrência entre diferentes dinâmicas de crescimento, o que pode dar origem a diferentes formas, dependendo de muitos fatores, conhecidos como parâmetros específicos de crescimento. Assim, compreender os processos que controlam o crescimento de superfícies representa um desafio considerável. Propriedades estatísticas semelhantes aos envolvidos em leis de escala podem estar presentes, e a universalidade dessas propriedades tem sido alvo de muitos estudos científicos [86-90]. A identificação desta universalidade contribui para a descrição e a compreensão da estrutura e a origem de uma vasta variedade de superfícies rugosas.

Neste estudo, membranas de BN foram produzidas usando diferentes métodos e solventes. As propriedades ópticas e morfológicas foram investigadas por espectroscopia de UV-Vis e microscopia de força atômica (AFM). As medidas de AFM foram submetidas ao processamento matemático via software computacional e analisados utilizando-se o formalismo de leis de escala.

3.2.2 – Procedimentos experimentais

Como já discutido anteriormente, as membranas de BN foram preparadas utilizando látex In-Natura de diferentes seringueiras clone RRIM 600, coletado na cidade de Indiana/SP e estabilizado em 2% do volume em hidróxido de amônio. Quatro diferentes amostras de membranas de BN foram produzidas com diferentes solventes e métodos, cada amostra foi denominada como segue: i) membrana BN^{IN}, produzida usando o látex In-Natura estabilizado; enquanto as membranas ii) BN^C_{H₂O}, iii) BN^C_{CLF} e iv) BN^C_{TOL} foram preparadas usando a fase de creme de borracha extraído do látex centrifugado e dissolvido em água Milli-Q, clorofórmio e tolueno, respectivamente. O creme de borracha foi obtido submetendo o látex In-Natura à centrifugação a 6000 RPM e 4 °C durante 90 min. Todas as membranas foram produzidas pelo método de *casting*, onde 10 mL de cada solução fora vertido em placas de Petri (com 90 mm de diâmetro) e submetendo a um tratamento térmico (secagem) à 55 °C por 10 horas em estufa à atmosfera ambiente. A concentração das soluções foram 400 mg/mL para BN^C_{H₂O} e 65 mg/mL para BN^C_{CLF} e BN^C_{TOL}. Nessas concentrações as viscosidades são semelhantes à água para as soluções BN^{IN} e BN^C_{H₂O} e de um gel para as soluções BN^C_{CLF} e BN^C_{TOL}. A membrana BN^{IN} foi produzida utilizando 10 ml de solução de látex In-Natura estabilizado. Essas concentrações foram almeçadas para obter membranas com espessura suficiente a serem autosustentáveis mecanicamente, assim as espessuras finais foram medidas com um micrometro digital.

Fotografias digitais foram coletadas em condições de luz ambiente com uma câmera digital de 16 mega-pixels. A morfologia de ambos os lados das membranas foi investigada: no topo (na interface com o ar) e na parte inferior (na interface com o vidro). Para os estudos morfológicos medidas de AFM foram realizadas utilizando um microscópio Nanosurf FlexAFM, operando em modo *tapping* em condições ambientes, com uma taxa de varredura de 1,0 Hz e 512×512 pixels. As imagens de AFM foram analisadas com o software WSxM 5,0 e a rugosidade superficial média (RMS) foi obtida. Além disso, as imagens de AFM foram matematicamente processadas em um programa computacional (escrito em linguagem C++) e analisadas de acordo com métodos estatísticos de leis de escalas. Temos que, na abordagem mais frequentemente aplicada o expoente de rugosidade da interface (α) é medido através da representação gráfica da largura da interface (W_L),

que caracteriza a rugosidade da interface, como uma função da matriz quadrada de tamanho L , tal como definido pela equação (17) [91]:

$$W_L = \left\{ \left[\frac{1}{L^2} \sum_{i,j} (h_{i,j} - \overline{h}_L)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

onde h é altura da superfície no ponto (i, j) , a barra sobre h indica médias dentro de uma dada matriz de tamanho L . A matriz de tamanho L varre toda a imagem em análise. Esta também é conhecida como matriz de deslizamento, em que a matriz de varredura desloca um pixel e cada passo e executa uma nova média espacial. Se a superfície apresenta um comportamento auto-afim, W_L escala com L de acordo com a relação $W_L \sim L^\alpha$, onde α caracteriza a dinâmica da rugosidade da interface saturada. O expoente de rugosidade pode ser associado com a dimensão fractal (D_f), seguindo a expressão $D_f = D_E - \alpha$, onde D_E é a dimensão Euclidiana, que é igual a 3 quando considerado um espaço tridimensional [91]. Assim, para valores de α próximos de 1,0, $D_f \sim 2$, que representa uma superfície mais homogênea e/ou com um menor grau de rugosidade.

O expoente de rugosidade α também pode ser descrito pelo modelo Kessler-Levine-Tu (KLT) [92], o qual descreve a evolução da frente de onda de um fluido que invade constantemente (sem oscilações) um meio poroso quando uma força de propulsão é aplicada (sendo esta, uma força externa para injetar o líquido no meio – os autores usam o termo *pushing force*), de acordo com a equação (18):

$$\frac{\partial y}{\partial t} = v \nabla^2 y + F + \eta(\mathbf{x}, y). \quad (18)$$

Para o modelo KLT, $\eta(\mathbf{x}, y)$ é um termo de correção para casos onde ocorram oscilações e/ou ruídos térmicos de fundo, F é a força de propulsão, e v é o parâmetro de tensão superficial. De acordo com este modelo, α é inversamente proporcional à velocidade da frente de fluido, sendo assim, quanto maior a velocidade do fluido menor o valor de α deverá ser [92].

As curvas características obtidas a partir dos gráficos usando a Eq. (17) mostram duas regiões bem definidas: para pequenos valores de

L , W_L segue uma lei de potência, tal como descrito acima; e para valores maiores de L um regime de saturação é atingido com W_L constante, conhecido como a rugosidade da saturação da superfície (W_{sat}). Na intersecção destes dois regimes é definido o comprimento de correlação (L_c), que representa a distância característica sobre as quais as alturas estão correlacionadas [91]. A partir destes procedimentos, foi possível obter os valores de α , W_{sat} e L_c para cada uma das diferentes membranas produzidas.

3.2.3 – Resultados e discussões

A Figura 22 (superior) mostra uma fotografia das membranas de BN produzidas, onde é possível observar a elevada translucidez para todas as amostras. Contudo, a BN^{IN} apresenta uma aparência amarelada, isso se deve a composição do látex In-Natura, ou seja, presença das fases de soro e fração de fundo, e por consequência todas as proteínas e resinas passíveis de estarem contidas no látex. Por outro lado, para as amostras BN^C_{H2O} , BN^C_{CLF} e BN^C_{TOL} que foram produzidas a partir do látex centrifugado, assim podemos assumir que, usando o creme de borracha, a transparência das membranas é melhorada. As medidas revelaram que as membranas possuíam $340\mu m$, $365\mu m$, $320\mu m$ e $319\mu m$ de espessura para BN^{IN} , BN^C_{H2O} , BN^C_{CLF} e BN^C_{TOL} , respectivamente. Portanto, a diferença na transparência é claramente associada não apenas com a espessura das membranas, mas com a purificação do poliisopreno pelo processo de centrifugação. A transparência óptica é um parâmetro muito importante em relação à aplicação destas membranas em sistemas e/ou dispositivos ópticos, podendo assim, ser facilmente obtida através de centrifugação [85, 93].

Os espectros de absorção óptica são apresentados na Figura 22 (inferior), onde uma mudança nas bandas de absorção para comprimentos de onda mais baixos podem ser observados para as membranas produzidas com látex centrifugado, essa mudança pode ser atribuída à ausência quase que total do soro e da fração de fundo em conjunto com a seleção de conjugações moleculares específicas do poliisopreno, ou seja, moléculas menos densas e com absorção óptica em mais alta energia [94]. Assim, o processo de centrifugação, não só separa as fases não-borracha (como soro e frações de fundo), mas também seleciona conjugações específicas de poliisopreno.

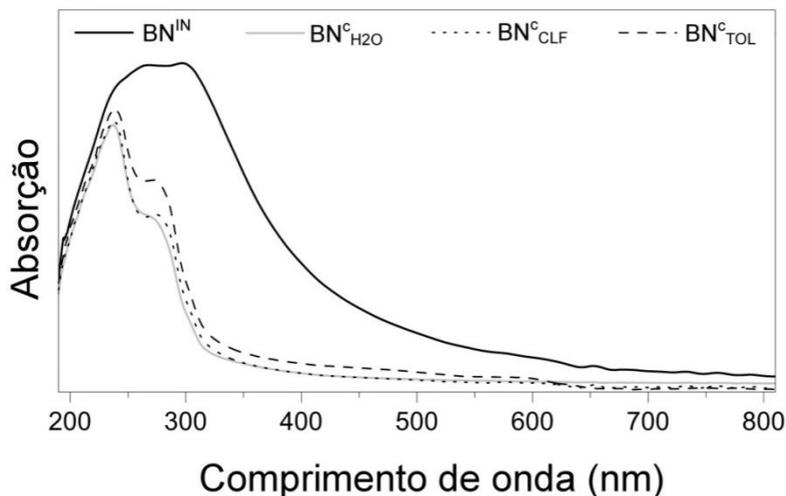
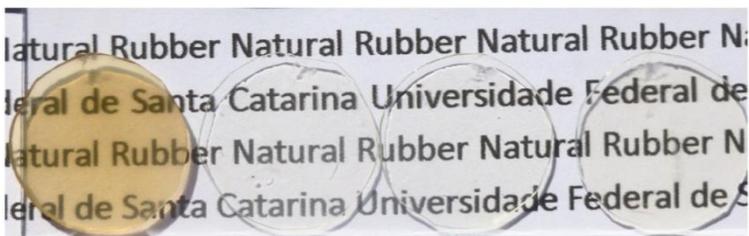


Figura 22: (a) Fotografia das membranas de BN, da esquerda para a direita: BN^{IN} , $BN^{C_{H_2O}}$, $BN^{C_{CLF}}$ e $BN^{C_{TOL}}$, (b) espectros de absorção UV-Vis das mesmas membranas.

As imagens AFM foram coletadas com comprimentos laterais de varredura que variaram de $75 \mu\text{m}$ a $3,5 \mu\text{m}$, usando uma variação logarítmica, de modo a determinar o regime de saturação de W_{sat} , ou seja, o tamanho da imagem sobre a qual o valor de W_{sat} é constante. Para as membranas centrifugadas este regime foi determinado com imagens de comprimentos laterais de varredura até $20 \mu\text{m}$, enquanto que para a parte superior da membrana BN^{IN} , foi necessário usar um comprimento lateral de $50 \mu\text{m}$ para atingir o regime de saturação.

A Figura 23 apresenta uma sequência de microscopias de AFM obtidas para o lado superior da membrana BN^{IN} , com comprimentos laterais de varredura variando de (a) $20 \mu\text{m}$; (b) $15 \mu\text{m}$; (c) $10 \mu\text{m}$; (d) $7,5 \mu\text{m}$; (e) $5 \mu\text{m}$; e (f) $3,5 \mu\text{m}$ e respectivos gráficos (g) $W_L \times L$ obtidos

a partir do processamento das imagens utilizando a Eq. (17). Através das micrografias podemos claramente observar uma superfície uniformemente irregular e rugosa. Sendo que com o aumento da área superficial varrida, novas irregularidades com maiores diferenças nas alturas ficam em evidência. Em consonância, os gráficos mostram que mesmo possuindo um valor praticamente constante para o expoente de rugosidade α , temos que a rugosidade de saturação W_{sat} e por consequência o comprimento de correlação L_c aumentam com o aumento da área de varredura, o que corrobora as considerações sobre o aumento das alturas para novas e maiores áreas de varredura e que o regime de saturação para a amostra ainda não está atingido para a Figura 23 e sendo este apenas atingido para uma área de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$.

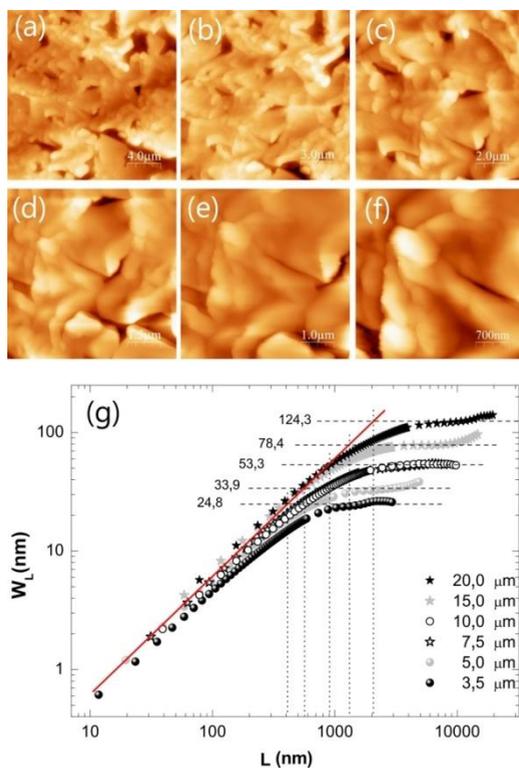


Figura 23: Micrografias de AFM obtidas para o lado superior da membrana BN^{IN} variando de (a) 20 μm; (b) 15 μm; (c) 10 μm; (d) 7,5 μm; (e) 5 μm; e (f) 3,5 μm. As curvas $W_L \times L$ obtidas pela Eq. (17) são mostradas em (g).

A fim de apresentar apenas os dados comparáveis, serão apresentadas apenas as micrografias e os respectivos gráficos $W_L \times L$ coletados para áreas de varreduras no regime de saturação. Desta forma, a Figura 24 mostra as imagens de AFM com uma área de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ da membrana BN^{IN} para (a) lado superior (*top*), (b) lado inferior (*bottom*), com os respectivos gráficos $W_L \times L$, onde são indicados (c) os parâmetros α_2 , W_{sat} e L_c . Sendo o α_2 o expoente de rugosidade global, uma vez que o expoente de rugosidade local foi nomeado α_1 . A partir da Figura 24(a) fica evidente que a superfície superior da membrana apresenta grandes irregularidades, em comparação com o lado inferior apresentado na Figura 24(b), o que reflete no valor mais elevado de W_{sat} . Além disso, o comprimento de correlação L_c para o lado superior é muito mais elevado, de acordo com o fato de que os valores de L , para a superfície superior irregular, necessitam ser maior para correlacionar com as alturas da morfologia afim de que a rugosidade possa permanecer inalterada.

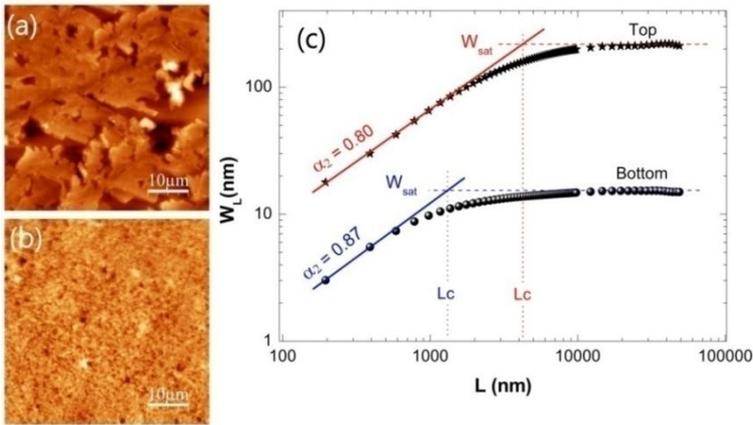


Figura 24: Micrografias de AFM da membrana BN^{IN} (área de varredura de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) para (a) lado superior (*top*) e (b) lado inferior (*bottom*). Os respectivos gráficos $W_L \times L$ obtidos a partir de processamento de imagem, utilizando a Eq. (17), são mostrados em (c).

De forma análoga, análises semelhantes foram realizadas para as micrografias de AFM coletadas para a membrana $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}}$. A Figura 25 mostra essa análise para uma área de varredura de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ e as respectivas curvas $W_L \times L$. O comportamento de W_{sat} foi semelhante ao observado para a membrana BN^{IN} , ou seja, o valor da rugosidade para o

lado inferior era menor do que para o lado superior, porém para micrografias com $20\ \mu\text{m}$ de comprimento lateral o regime de saturação fora atingido. O maior valor de W_{sat} para o lado superior da membrana BN^{IN} pode ser associado com "impurezas" presente na solução de látex não centrifugado, e que são separados do creme de borracha pelo processo de centrifugação, o que resulta na menor rugosidade observada para a amostra $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}}$.

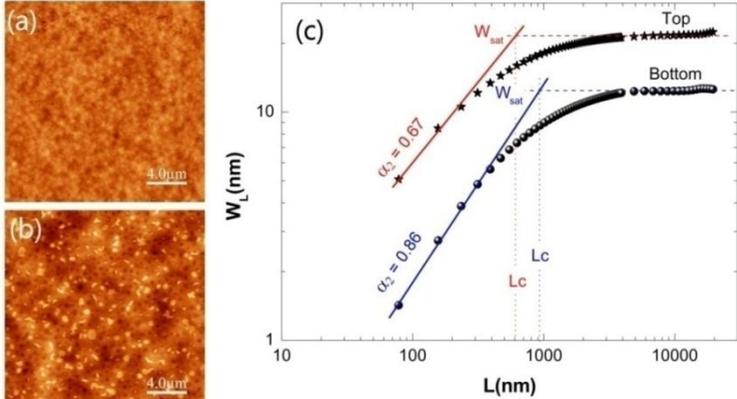


Figura 25: Micrografias de AFM da membrana $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}}$ (área de varredura de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) para (a) lado superior (*top*) e (b) lado inferior (*bottom*). As respectivas curvas obtidas a partir de processamento das imagens usando a Eq. (17) são mostradas no gráfico $W_L \times L$ (c).

Os resultados obtidos a partir das análises com base nas leis de escala para as membranas $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{TOL}}$ e $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{CLF}}$ são apresentados nas Figura 26 e Figura 27, respectivamente. Em ambos os casos, os gráficos $W_L \times L$ para o lado superior das amostras apresenta duas regiões de inclinação, com valores distintos de α , que estão associados aos comportamentos morfológicos distintos presentes. A primeira região, para menores valores de L , está relacionada com as estruturas locais, tendo um comprimento de curto alcance de correlação (L_{c1}) e um expoente de rugosidade local α_1 . A segunda região está relacionada com um comprimento global de correlação (L_{c2}), associado com correlações de longo alcance e nesta região, obtivemos um expoente de rugosidade global α_2 . Por outro lado, para ambas as membranas, os lados inferiores apresentam apenas os expoentes α_2 globais, como no caso das membranas BN^{IN} e $\text{BN}^{\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}}$ (ver Figura 24 e Figura 25, respectivamente).

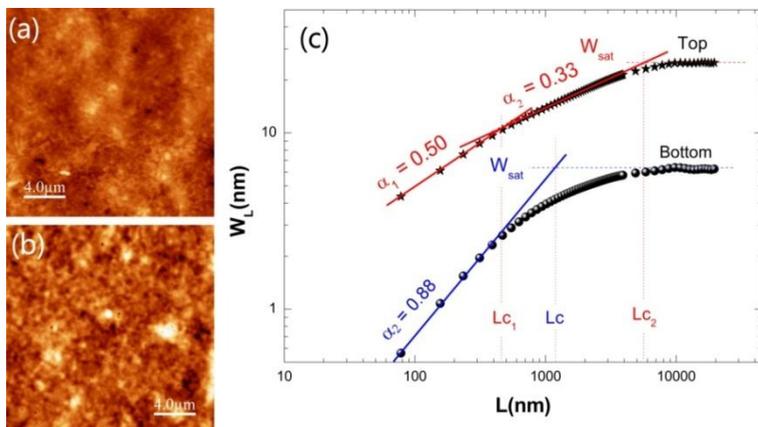


Figura 26: Micrografias de AFM da membrana BN_{TOL}^C (área de varredura de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) para (a) lado superior (*top*) e (b) lado inferior (*bottom*). As respectivas curvas obtidas a partir de processamento das imagens são mostradas no gráfico $W_L \times L$ (c).

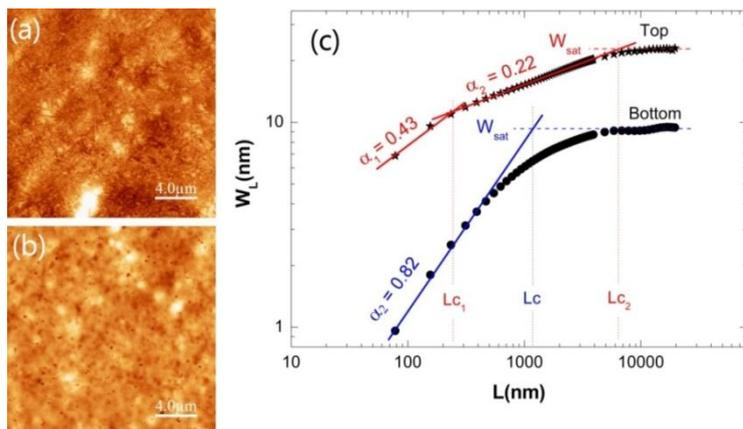


Figura 27: Micrografias de AFM da membrana BN_{CLF}^C (área de varredura de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) para (a) lado superior (*top*) e (b) lado inferior (*bottom*). As respectivas curvas obtidas a partir de processamento das imagens são mostradas no gráfico $W_L \times L$ (c).

Os valores dos parâmetros físicos obtidos a partir das análises com base em leis de escala encontram-se resumidos na Tabela 3. Os valores W_{sat} para as faces superiores de todas as membranas centrifugadas são semelhantes, ficando entre 21,5 nm e 24,9 nm, o que indica que o solvente não influenciou significativamente a morfologia da interface em contacto com o ar. Por outro lado, para as faces

inferiores, em que a interface é formada em contacto com o substrato de vidro, as variações percentuais no W_{sat} precisam ser consideradas. O valor mais baixo de 6,4 nm, para a amostra BN^C_{TOL} , onde o creme de borracha foi dissolvido em tolueno e este baixo valor pode ser associado com a natureza apolar em conjunto com a menor volatilidade do tolueno em relação ao clorofórmio. O caráter apolar destes solventes inibe a aglomeração das cadeias poliméricas em solução e a menor taxa de evaporação do tolueno facilita a acomodação na interface com o vidro, reduzindo o valor de W_{sat} . No caso da amostra $BN^C_{H_2O}$, a formação da superfície na interface com o vidro resulta da competição entre a natureza polar da água e à sua baixa velocidade de evaporação. Os valores de rugosidade média quadrática (rugosidade RMS) foram obtidos diretamente a partir das imagens de AFM (também mostrados na Tabela 3), a fim de verificar a validade do método de leis de escalas aplicado. Pode-se observar que os valores de W_{sat} estão em concordância satisfatória com os valores de rugosidade RMS.

O fato de que os lados superiores das membranas BN^C_{TOL} e BN^C_{CLF} apresentam um regime local e outro global pode ser associado com a maior volatilidade dos solventes, produzindo cavidades devido à rápida evaporação do clorofórmio e tolueno. Assim, o vapor se difunde através da matriz polimérica para sair do volume da membrana, resultando em cavidades internas e erupções superficiais, as quais estão associadas com o comprimento de correlação local L_{C1} .

Tabela 3: Parâmetros de leis de escalas obtidos para as membranas BN^{IN} , BN^C_{wat} , BN^C_{TOL} e BN^C_{CLF} , juntamente com os valores de rugosidade RMS obtidos diretamente das imagens de AFM via software WSxM 5.0. Erros estão entre parênteses.

Amostra		α_1	α_2	L_{C1} (nm)	L_{C2}	W_{sat}	RMS
		($\pm 0,01$)	($\pm 0,01$)		(nm)	(nm)	(nm)
BN^{IN}	<i>top</i>	...	0,80	...	4229	218,0	211,2
	<i>bot.</i>	...	0,87	...	1308	15,3	14,9
$BN^C_{H_2O}$	<i>top</i>	...	0,67	...	611	21,5	20,1
	<i>bot.</i>	...	0,86	...	928	12,4	12,5
BN^C_{TOL}	<i>top</i>	0,50	0,33	458	5596	24,9	22,8
	<i>bot.</i>	...	0,88	...	1192	6,4	6,3
BN^C_{CLF}	<i>top</i>	0,43	0,22	244	6398	22,6	25,2
	<i>bot.</i>	...	0,82	...	1185	9,4	9,5

Os expoentes de rugosidade global (α_2) para as diferentes membranas e para os lados superiores (*top*) e inferiores (*bottom*) são apresentadas na Figura 28. As membranas de BN produzidas com o creme de borracha são posicionadas da esquerda para a direita conforme aumenta a volatilidade do solvente. Para todas as membranas pode ser observado claramente que, para os lados superiores os valores α_2 são menores do que os obtidos para os lados inferiores das membranas. De acordo com a definição do α , em termos da dimensão fractal discutido acima, os resultados das interfaces inferiores resultam em valores de D_f próximos de 2, o que é consistente com maior homogeneidade e um menor grau de rugosidade das superfícies.

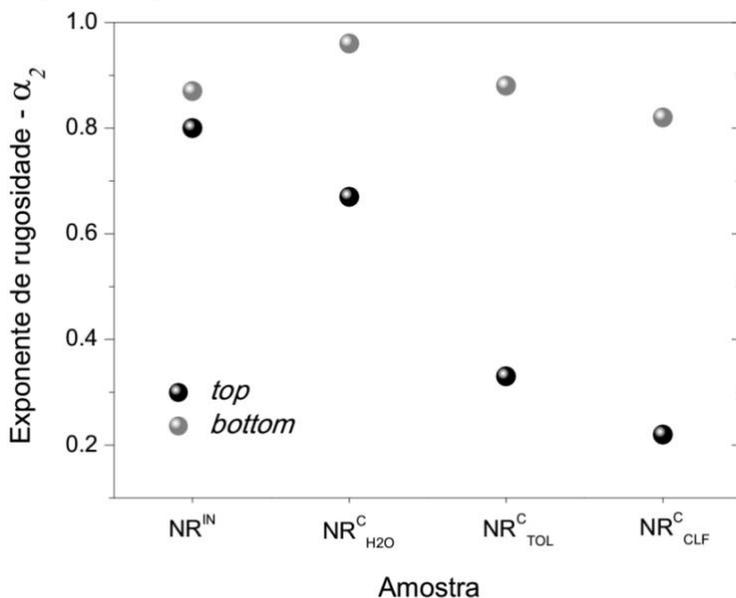


Figura 28: Variação dos expoentes de rugosidade global (superior = *top* e inferior = *bottom*) em função do processo e/ou solvente utilizado na preparação das membranas de BN.

O comportamento observado na Figura 28, pode ser descrito em termos de modelo de KLT, onde o meio poroso refere-se a matriz polimérica da borracha, a força de “propulsão” (*pushing force*) está associado com a força que expulsa o solvente que percola para fora da matriz da membrana de BN e o ruído de fundo é representado pelos aglomerados de BN na superfície, que podem ser regiões de

aprisionamento ou erupções de solvente. Assim, essas regiões funcionariam como barreiras físicas para a difusão do solvente. O número de moléculas de solvente no interior das membranas diminuiu ao longo do tempo devido à evaporação e, conseqüentemente, o poder do solvente sobre o polímero diminuiu. Portanto, podemos assumir que, quanto maior a volatilidade do solvente, mais rápido o solvente líquido se converte em gás no interior da membrana e assim maior a força de empuxo esse gás recebe. Dessa forma, maior será a velocidade da frente de fluido que tende a sair do volume da membrana. Como resultado, é esperado que esses processos causem uma maior quantidade de erupções e desuniformidades na superfície e conseqüentemente o expoente de rugosidade deverá diminuir. Esta análise é corroborada pelo gráfico apresentado na Figura 28 quando analisamos os valores de α_2 para o lado superior das membranas de BN. Esse efeito indica claramente que a dinâmica da formação da superfície no lado superior é fortemente dependente da volatilidade do solvente. No caso do lado inferior das membranas a redução do expoente de rugosidade global, para o solvente clorofórmio, não é tão pronunciado como no caso do lado superior, sendo esta consistente com a formação de uma interface em contato com o substrato de vidro.

3.2.4 – Conclusões

Em resumo, este estudo demonstrou que as propriedades ópticas e morfológicas de membranas de borracha natural são fortemente dependentes do processo de preparação, e que os solventes utilizados e as distintas interfaces devem ser considerados. A membrana produzida com o látex In-Natura apresentou um elevado grau de rugosidade na interface superior (em contato com o ar), o qual pode ser de interesse para a incorporação de nanomateriais e aplicações biológicas, bem como para a utilização como uma camada ativa para fins de liberação de drogas de forma controlada. As membranas produzidas a partir do creme de borracha extraído do látex centrifugado apresentaram transparência mais elevada, o que é necessária para viabilizar o uso dessas membranas em aplicações ópticas, e menor rugosidade na interface inferior (6,4 nm) observado para a dissolução em tolueno. Esses resultados indicam que estas membranas de BN^C são boas candidatas para atuarem como substrato e receberam a deposição de uma fina camada de nanotubos de

carbono, a fim de produzir eletrodos elásticos transparentes, para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos orgânicos.

Por fim, a análise com base nas leis de escala proporcionou uma melhor compreensão dos processos dinâmicos responsáveis pela formação das interfaces, onde os levados valores obtidos para o expoente de rugosidade global α_2 , para o lado inferior, estão de acordo com a maior homogeneidade e/ou com o menor grau de rugosidade da superfície. Além disso, a variação do α_2 para a interface do lado superior, dependente do solvente para as membranas BN^C pôde ser explicada em termos do modelo KLT, que considera a velocidade da frente de fluido durante a evaporação do solvente. O fato de apenas a interface superior das membranas BN^C, produzidas com tolueno e clorofórmio, terem apresentado parâmetros de escalonamento local e global provavelmente está relacionado fortemente com a volatilidade destes solventes, uma vez que α_1 e L_{CI} são menores para o solvente mais volátil (clorofórmio).

3.3 - Membranas de borracha natural com autossustentação mecânica para fins optoeletrônicos

Nesta seção serão apresentados os processos de produção de membranas de borracha natural pura e suas caracterizações, onde foram buscadas as melhores condições experimentais para se obter boas propriedades ópticas, morfológicas e mecânicas. O alinhamento das cadeias poliméricas e o surgimento de anisotropias estruturais em função da deformação foram aferidos por medidas de birrefringência e AFM. As melhores amostras foram testadas como substrato para deposição de nanotubos de carbono a fim de produzir eletrodos elásticos e transparentes. Além disso, foram produzidas membranas dopadas com os compostos luminescentes 3a e 3e, onde a fotoluminescência polarizada foi investigada para a membrana BN+3e usando diferentes métodos de produção (*casting* em placa de Petri e *casting-shear*). Observamos que o método de produção das membranas influencia significativamente no alinhamento prévio, durante a secagem, das cadeias poliméricas.

3.3.1 – Introdução

Como já discutido na seção 2.1.1, o látex extraído da *Haeva Brasiliensis* (seringueira) possui uma gama de componentes (poliisopreno, proteínas, lipídios, resinas, ácidos graxos, entre outros), sendo possível separá-lo em diferentes fases (creme de borracha, soro e fração de fundo) e assim obter o polímero livre de componentes prejudiciais às propriedades ópticas [1, 18, 20]. Uma vez livre de impurezas o látex pode apresentar interessantes propriedades ópticas e morfológicas com elevada transparência e baixa rugosidade, como já apresentado anteriormente e reportado na literatura [75].

A combinação das características ópticas e mecânicas da borracha natural (BN) com propriedades de outros materiais tais como condutores elétricos, surge como uma alternativa de aplicação para a borracha natural em dispositivos optoeletrônicos. Trabalhos recentes reportam a deposição de condutores inorgânicos nanoparticulados em substratos elastoméricos, mas estes não respondem bem às deformações e trincas surgem durante o acréscimo de dimensão interrompendo a condutividade [130-132]. Por outro lado, é reportado o uso de nanotubos de carbono para a obtenção de compósitos com PDMS, onde as

propriedades mecânicas foram melhoradas e a resistividade elétrica reduzida [133]. Usando a deposição de nanotubos de parede simples (do inglês *single-walled carbon nanotube* - SWNT) sobre substrato de PDMS, foram obtidos condutores elásticos e um dos primeiros dispositivos eletroluminescentes estiráveis [85, 134]. Aplicações baseadas na junção das características mecânicas desses sistemas elastoméricos com outros materiais são descritas para além do uso em condutores elásticos tais como, sensores, células solares, baterias, e OLEDs estiráveis [135]. Outra possibilidade de aplicações para membranas de BN é como matriz elastomérica de suporte para moléculas orgânicas luminescentes. Combinando as características de luminescentes específicos tais como o 3e e a orientação das cadeias poliméricas por deformação mecânica, pode-se induzir o alinhamento das moléculas luminescentes e assim obter emissões linearmente polarizadas [136].

Nesse trabalho, a produção e caracterização óptica, morfológica e mecânica de membranas de borracha natural pura foram investigadas. Ainda, investigou-se a viabilidade de deposição de SWNT sobre a membrana de borracha e as caracterizações ópticas e elétricas. Por fim, membranas de BN dopadas com compostos luminescentes foram produzidas, sendo caracterizadas opticamente. A fotoemissão linearmente polarizada e a influência do procedimento de fabricação da membrana foram medidas em função do estiramento mecânico da membrana BN+3e.

3.3.2 – Procedimentos experimentais

Membranas de borracha natural usando látex In-Natura (estabilizado em 2 % de volume de hidróxido de amônio - BN^{IN}) e creme de borracha (obtido da centrifugação do látex) dissolvido em tolueno (BN^C) foram produzidas utilizando os procedimentos apresentados e discutidos anteriormente. Para a membrana BN^{IN} foi utilizado o método de *casting* em placa de Petri, já para a BN^C utilizou-se o método de *casting-shear* a uma velocidade de espalhamento da solução de 5 mm/s. O método de *casting-shear* é mais bem discutido na seção 4.1. As membranas luminescentes também foram preparadas a partir da solução produzida pelo creme de borracha dissolvido em tolueno. Primeiramente, foram produzidas membranas BN+3e por *casting* em placas de Petri. Após análises da PL linearmente polarizada

adotou-se o método de *casting-shear* tanto para as membranas BN+3e quanto para a BN+3a.

Foram utilizadas as membranas de BN^C para a deposição de nanotubos de carbono SWNT, tomando o cuidado para utilizar a superfície formada em contato com o substrato de vidro que possui menor rugosidade, já discutido nessa tese e reportado [75]. As deposições foram realizadas no laboratório do Dr. Fernando Ely do CTI-Campinas, utilizando spray ultrassônico e dispersão aquosa dos SWNT. O princípio de funcionamento básico do equipamento utilizado consiste na aplicação de ondas ultrassônicas de alta frequência em um fluxo contínuo de solução a ser depositada. A solução é então pulverizada tornando-se um jato de gotículas muito pequenas, na ordem de micrometros. Além disso, o equipamento é totalmente automatizado e podem ser definidas áreas (inclusive desenhos não muito complexos), a altura de deposição e o número de camadas a serem depositadas. O elevado controle das condições de deposição é outra vantagem da utilização desse sistema, uma vez que o equipamento é totalmente fechado, possui a possibilidade de aquecimento do substrato e atmosfera inerte. A Figura 29 apresenta uma foto do equipamento utilizado e em detalhe (lado direito) uma ampliação da região da ponta com o jato da solução pulverizada.

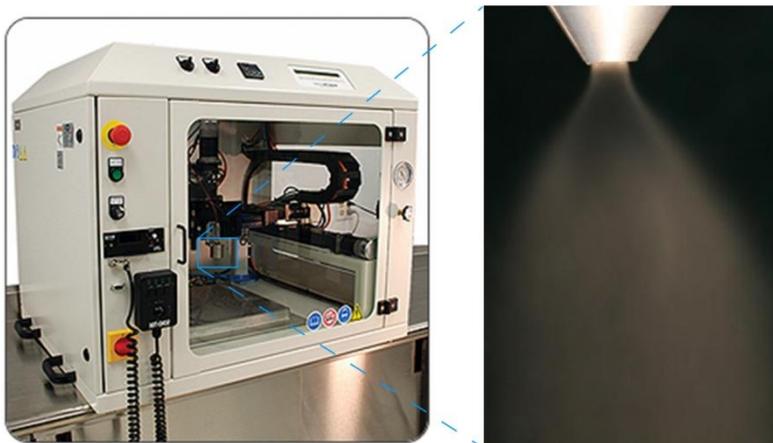


Figura 29: Equipamento utilizado para deposição de SWNT em colaboração com o Dr. Fernando Ely, CTI – Campinas.

Por fim, foi também depositado SWNT em substratos de PDMS para fins de comparação com substratos de BN. As amostras produzidas foram então caracterizadas óptica, morfológica e eletricamente via espectroscopia UV-Vis, PL polarizada, birrefringência em função do estiramento, AFM e medidas i vs. V no modo 4 pontas, respectivamente.

3.3.3 – Resultados e discussões

3.3.3.1 - Membranas BN pura

Como já apresentado em seções anteriores, temos que o processo de centrifugação do látex melhora consideravelmente as características ópticas das membranas de BN. Contudo, cabe resgatar essa análise atentando agora para otimização da transmitância óptica (em 550 nm), não contemplada anteriormente. A Figura 30 apresenta os espectros de absorção e transmitância óptica para membranas de BN produzidas com látex In-Natura (linhas vermelhas) e com o creme de borracha (linhas azuis).

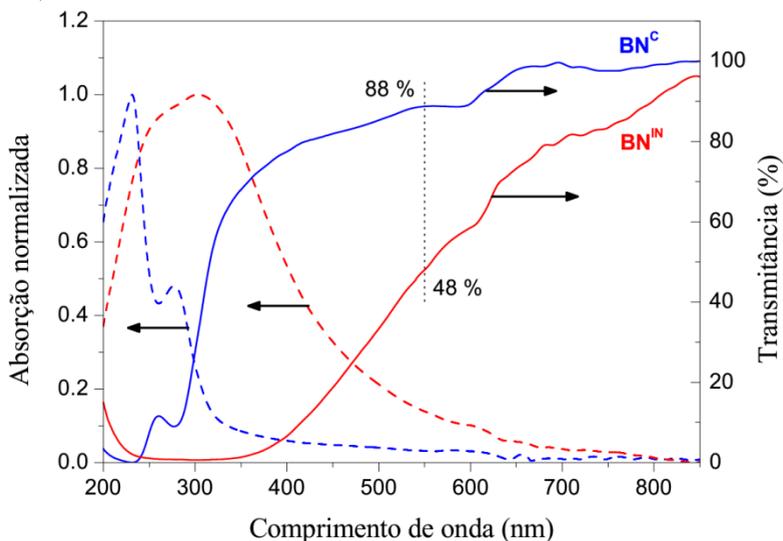


Figura 30: Espectros de absorção e transmitância óptica para membranas de BN^{IN} (linhas vermelhas) e BN^C (linhas azuis).

É bastante visível a redução da larga banda de absorção da BN^{IN} para a BN^C e o drástico aumento da transmitância para a membrana BN^C, chegando a ser quase duas vezes mais transparente quando comparada a BN^{IN}. Isso se deve principalmente ao processo de centrifugação que permite a remoção de proteínas e resinas (fase do soro) da fração que é rica em polímero (fase creme de borracha). Essa análise se faz oportuna nesse momento, pois na sequência será comparada às transmitâncias obtidas das membranas com SWNT depositados.

Uma vez que as membranas de BN são compostas por cadeias poliméricas e ao aplicar uma deformação essas cadeias se alinham na direção do estiramento, assim um meio anisotrópico é formado. Sendo as membranas transparentes podemos então analisar os efeitos de deformações na indução de birrefringência óptica. A Figura 31 apresenta uma sequência de fotos de microscopia óptica de luz polarizada obtidas para a membrana de BN^C e representações esquemáticas do comportamento das cadeias poliméricas em função da deformação. As direções do estiramento da membrana e da orientação dos polarizadores são indicadas, no canto superior esquerdo da Figura 31, pelas setas amarela e brancas, respectivamente. Observa-se um rápido aumento na intensidade de luz transmitida já para pouca deformação aplicada (~15 %). Acima de 170 % de deformação observa-se a criação de alinhamentos internos das cadeias não mais paralelos à direção de deformação, mas formando ângulos de até 45°. Esse efeito é representado nos últimos dois estágios do esquema e se deve principalmente ao estrangulamento (redução da largura) da membrana na parte central do corpo de prova enquanto a extremidade fixa mantém a largura inicial. Para fins de aplicação prática esse efeito pode não ser muito desejado, mas como seu surgimento ocorre apenas para grandes deformações isso pode ser desconsiderado se estiver fora do intervalo de aplicação/análise.

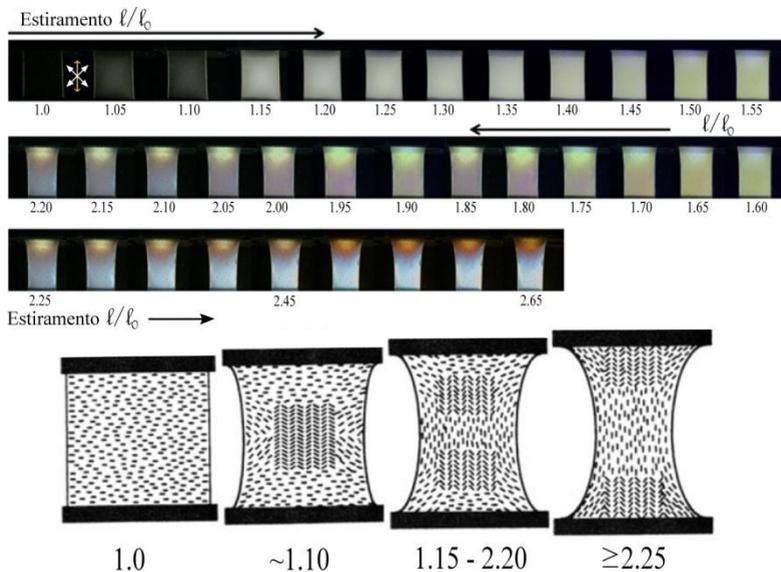


Figura 31: Sequência de fotos (superior) da membrana de BN^C em função do estiramento obtidas via microscópio de luz polarizada. Representação esquemática (inferior) do comportamento das cadeias poliméricas em função de deformações mecânicas.

A fim de quantificar a birrefringência gerada em função do estiramento medidas da intensidade de luz transmitida (como apresentado na seção 2.4.3.1) foram realizadas para as membranas BN^{IN} e BN^C. A Figura 32 apresenta as birrefringências para cada grau de deformação até 175 % para ambas as membranas de BN, onde é possível estabelecer análises comparativas entre as birrefringências encontradas e o comportamento geral da curva. Como esperado, a birrefringência aumenta com o aumento da deformação aplicada, tendendo a um limite máximo. No entanto, os comportamentos das duas curvas são parecidos, indicando a saturação da birrefringência para deformações maiores que 50% ($l/l_0 = 1,5$). Aparentemente, esse efeito pode ser relacionado ao fato de que as cadeias poliméricas da BN já terem atingido seu maior grau de ordem, porém foi observado o surgimento de alinhamentos oblíquos ao eixo de estiramento. Como o feixe de luz possui área não pontual esses alinhamentos oblíquos começam a contribuir mais significativamente para maiores estiramentos. Como os polarizadores estão girados à 45° do eixo de

estiramento essas contribuições acabam produzindo novos eixos ópticos, diferentes ângulos de rotação do campo elétrico da luz e entre o segundo polarizador, assim para regimes de maiores deformações a equação utilizada tende a perder sua validade. Logo, as medidas de birrefringência estão de acordo e corroboram os efeitos observados e esquematizados na Figura 31.

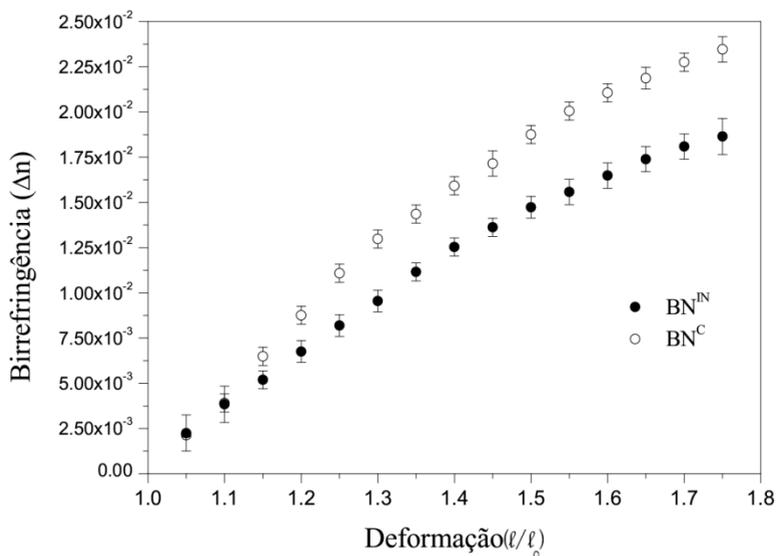


Figura 32: Curvas de birrefringência em função do estiramento para membranas de BN^{IN} (círculos cheios) e BN^C (círculos abertos).

Observa-se ainda que ao compararmos os valores da birrefringência, para os três primeiros pontos iniciais de deformação, temos valores praticamente iguais para as duas membranas. Contudo, para maiores deformações, a membrana BN^C apresentou maior birrefringência do que a BN^{IN} . Esse efeito pode estar relacionado ao fato de que a membrana BN^C possui menos impurezas (partículas/vesículas de proteínas, resinas, e outros compostos não poliméricos) do que a BN^{IN} . Assim, as impurezas devem dificultar o ordenamento das cadeias poliméricas e ao removê-las um maior grau de ordem pode ser alcançado.

A Figura 33 apresenta imagens de AFM (2D e 3D) para a membrana BN^C não estirada (parte superior) e durante deformação

(parte inferior) superior a 300 % ($l/l_0 > 3,0$). Ambas as imagens foram obtidas com a membrana apoiada sobre lâmina de vidro a fim de reduzir ruídos externos. Para a membrana não estirada, onde foi observada rugosidade (RMS) de 25 nm e uma morfologia granular e alguns buracos, semelhante ao que já fora apresentado anteriormente. Vale destacar que estes resultados são para membranas diferentes produzidas pelos mesmos métodos experimentais o que revela a boa reprodutibilidade da técnica. Ainda, para essas análises foi priorizada a superfície formada em contato com o ar, uma vez que efeitos topográfico-morfológicos anisotrópicos são mais facilmente observados.

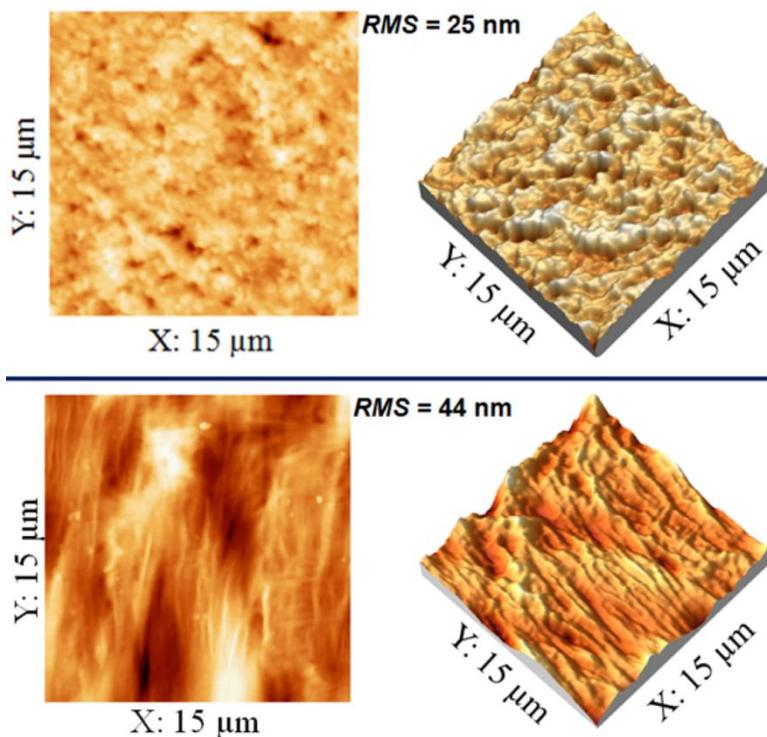


Figura 33: Imagens topográficas de AFM obtidas para membrana de BN^{C} , sem estiramento (parte superior) e após deformação superior a 300 % (parte inferior).

Para a membrana sob deformação (parte inferior) são observadas estrias orientadas na direção de deformação. Indicando assim, o alinhamento das cadeias poliméricas da BN e corroborando com o observado para as análises de birrefringência em função do estiramento. Ainda, nessa condição a rugosidade RMS medida foi maior do que sem deformação, isso se deve principalmente a alteração na topografia. Uma vez que, ao criar essas estrias criam-se também vales e assim a diferença de alturas aumenta como pode ser observado pelos contrastes de cores na imagem de AFM em 3D sob deformação. Após estas análises e caracterizações a deposição de SWNT em membranas de BN^C foi testada e os resultados são apresentados na sequência.

3.3.3.2 – Eletrodos elastoméricos de BN

Com o objetivo de obter eletrodos elastoméricos transparentes, amostras de membranas de BN^C foram utilizadas como substrato para a deposição de SWNT, através da cooperação científica junto ao Dr. Fernando Ely. Assim, as deposições foram realizadas no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI – Campinas), utilizando a fundamental infraestrutura disponível, principalmente o equipamento de spray ultrassônico.

É conhecido da técnica que o número de camadas depositadas possui grande influência tanto na homogeneidade da camada depositada quanto na condutividade. Contudo, quanto maior o número de camadas menor será a transparência do eletrodo. Assim, se faz necessário encontrar os melhores parâmetros para cada sistema a ser produzido, onde os melhores valores para a condutividade e a transparência são desejados. Dessa forma, uma série de amostras foi produzida e, os parâmetros e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4. Utilizou-se ainda, para fins de comparação, a deposição de SWNT em PDMS, uma vez que é o substrato comumente reportado para trabalhos semelhantes. Os valores relativos à transparência das amostras foram determinadas por espectroscopia Vis-nir para o comprimento de onda usual, de máxima sensibilidade do olho humano (550 nm) e as resistências de folha pelo método de van der Pauw, por curvas *i* vs. *V* no modo 4 pontas.

Tabela 4: Identificação das amostras de BN e PDMS e dados relativos às deposições de SWNT e Ag e suas análises.

	Plasma	Nº camadas	Temperatura dep. (°C)	Ag	(H ₂ O)	Resistência (Ω/□)	Transp. (%)
BN^C	-	-	-	-	-	-	78,5
BN₇₀⁰	-	0	70	-	X	3,3 x 10 ⁶	47,9
BN₇₀⁵⁰	-	50	70	-	X	100,7 x 10 ³	42,4
BN₁₀₀⁵⁰	-	50	100	-	-	2,53 x 10 ³	52,4
BN₁₀₀²⁵	X	25	100	X	-	1,36 x 10 ³	62,5
PDMS₁₀₀²⁵	X	25	100	-	X	2,54 x 10 ³	79,7
PDMS	-	-	-	-	-	-	88,5

Temos então que as amostras BN^C e PDMS são os substratos como produzidos, para as outras amostras os números, sobrescrito e subscrito, correspondem ao número de camadas de SWNT depositadas e a temperatura de deposição, respectivamente. Assim, BN₇₀⁰, BN₇₀⁵⁰, BN₁₀₀⁵⁰, BN₁₀₀²⁵ e PDMS₁₀₀²⁵ são as amostras produzidas em membranas de BN^C apenas aquecida a 70 °C, com 50 camadas a 70 °C, 50 camadas a 100 °C, 25 camadas a 100 °C com uma camada de “tinta” de Prata (Ag) e membrana de PDMS com 25 camadas depositadas a 100 °C, respectivamente.

Algumas amostras foram submetidas a um tratamento de lavagem em H₂O após a deposição para retirar o surfactante utilizado para dispersar os SWNT em H₂O. Além disso, devido ao elevado caráter hidrofóbico das membranas utilizadas, foi testado um tratamento superficial via plasma de oxigênio. Em linhas gerais, o plasma de oxigênio é um gás ionizado onde moléculas de O₂ colidem com a superfície da amostra. Dependendo da energia fornecida para as moléculas de O₂ as colisões terão diferentes interações com a matéria, usando elevadas energias acaba se removendo material da superfície. Contudo, se a energia não for tão elevada o gás ionizado pode interagir com os polímeros causando um reduzido número de quebras de ligações e criando grupos O⁻ na superfície, assim usando um gás de H ou expondo à atmosfera podem ser promovidos a grupos OH [137]. Uma superfície com uma densidade considerável de grupos OH na superfície possui caráter hidrofílico. Esse tratamento é bastante importante para os substratos e solução de SWNT em questão, uma vez que a solução de SWNT é aquosa é imprescindível possuímos substratos hidrofílicos,

pois isso garantirá um melhor espalhamento das gotículas, formando uma superfície depositada mais homogênea.

Inicialmente, podemos observar que o substrato de PDMS possui maior transparência devido às características de cada elastômero. Do ponto de vista da aplicação em dispositivos ópticos a elevada transparência é um fator importante e desejado. Além disso, o tratamento térmico da membrana BN^C a 70 °C (BN₇₀⁰) reduz a transparência em cerca de 40 %. Isso se deve ao fato da sensibilidade do poliisopreno e/ou outros compostos ainda presentes na membrana seca à temperatura, essa degradação térmica atribui um aspecto amarelado à membrana. Comparando as amostras BN₇₀⁵⁰ e BN₁₀₀⁵⁰, que possuem o mesmo número de camadas de SWNT depositadas, temos que a temperatura de deposição e/ou a não lavagem com H₂O pode estar garantindo a formação de uma camada mais uniforme e homogênea de SWNT. Por outro lado, a lavagem pode estar retirando uma grande quantidade de SWNT e assim a resistividade da amostra BN₇₀⁵⁰ é superior à obtida para a BN₁₀₀⁵⁰.

As amostras BN₁₀₀²⁵ e PDMS₁₀₀²⁵ estão mais próximas de comparação, contudo para a primeira uma camada adicional de tinta de Ag e a não lavagem podem estar contribuindo para a menor resistência de folha. Contudo, a transparência da amostra PDMS₁₀₀²⁵ é cerca de 20 % maior do que para a BN₁₀₀²⁵, o que pode ser devido a combinações da maior transparência inicial do PDMS, do amarelado natural da BN em função da temperatura de deposição e ainda da camada única de tinta de Ag. A Figura 34 apresenta fotos das amostras produzidas, onde o aspecto amarelado pode ser observado para as membranas de BN, o que não ocorre para o PDMS. Ainda, é possível observar que com o aumento da temperatura de deposição de 70 °C para 100 °C o aspecto amarelado aumenta o que está de acordo com as reduções de transparência apresentadas na Tabela 4.

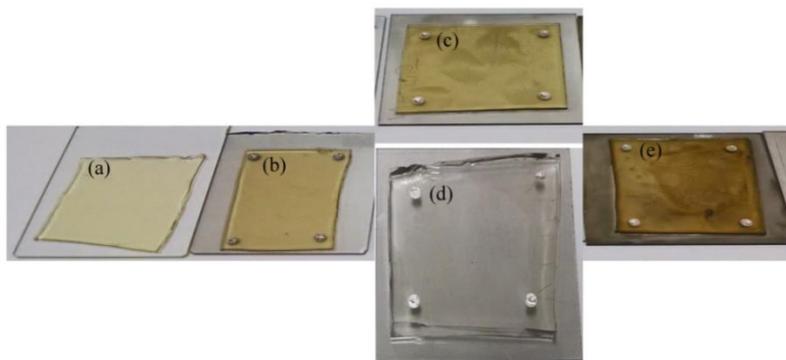


Figura 34: Fotografias gravadas para as amostras (a) BN_{70}^0 , (b) BN_{70}^{25} , (c) BN_{100}^{25} , (d) PDMS_{100}^{25} e (e) BN_{100}^{50} .

A partir dessas análises, podemos identificar que a BN não se apresenta como o melhor substrato elastomérico para a produção de eletrodos visando aplicação em dispositivo óptico-eletrônico. Contudo, pode ser utilizado em outras aplicações que não necessitem de elevada transparência. Por outro lado, esse trabalho ainda está sob investigação e novos parâmetros e/ou condições experimentais podem viabilizar a obtenção de boas propriedades elétricas e ópticas.

A Figura 35 apresenta micrografias de AFM (esquerda topografia e direita contraste de fase) para as amostras (a) BN_{100}^{25} e (b) PDMS_{100}^{25} , respectivamente. Através das imagens topográficas podem ser observados diversos aglomerados/feixes de SWNT. Contudo é mais fácil tal observação através das imagens de contraste de fase, uma vez que é grande a diferença entre as propriedades mecânicas dos dois materiais (polímero e SWNT). Dessa forma, a interação da ponta com o polímero (material mais dúctil do que superfícies cerâmicas e/ou metálicas) é detectada diferente da interação com os SWNT de maior rigidez. Além disso, a rugosidade RMS obtida para a amostra BN_{100}^{25} se mostrou cerca de 40 % maior do que para a amostra PDMS_{100}^{25} , isso deve estar relacionado ao fato do PDMS possuir menor rugosidade inicial (antes de depositar os SWNT).

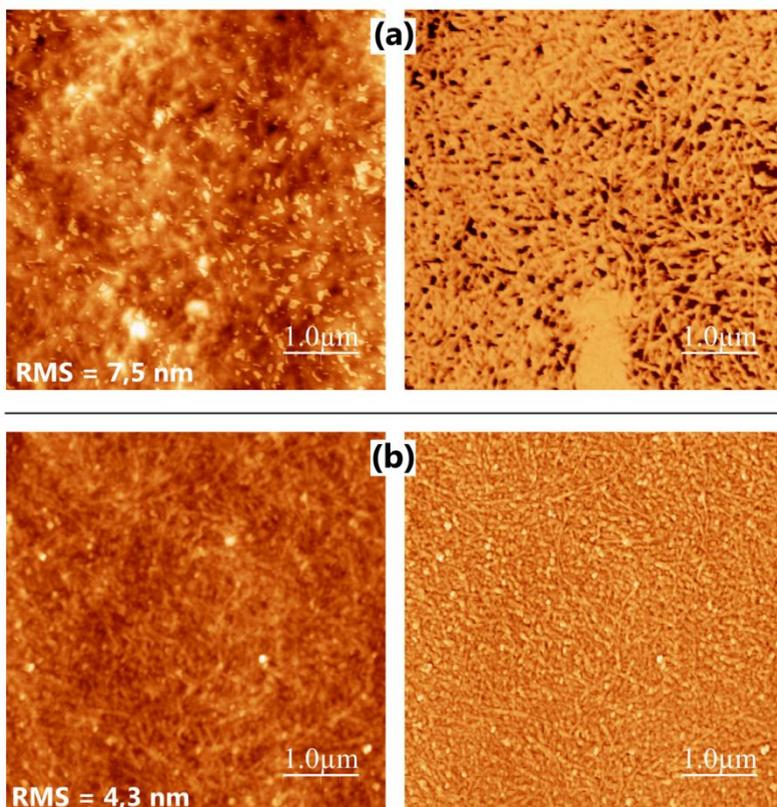


Figura 35: Micrografias de AFM (topografia e fase) coletadas para as amostras (a) BN_{100}^{25} e (b) PDMS_{100}^{25} .

Por fim, temos que a amostra PDMS_{100}^{25} se apresenta como um melhor candidato para aplicações optoeletrônicas, uma vez que boas propriedades ópticas e elétricas combinadas a baixas rugosidades são necessárias [85].

3.3.3.3 – Membranas de BN luminescentes

Inicialmente foram produzidas membranas de BN dopadas com o composto 3e, usando o creme de borracha dissolvido em tolueno e depositado em placas de Petri, como já apresentado e discutido. Com

esse procedimento foi possível obter membranas auto-sustentáveis mecanicamente com boas propriedades ópticas (translúcidas e fotoluminescentes). Contudo, efeitos do alinhamento radial das cadeias poliméricas da borracha foram observados quando se tentou obter PL linearmente polarizada. A Figura 36 apresenta os espectros de PL linearmente polarizada para a membrana BN+3e dopada em 0,05 % wt (percentual entre sólidos) em função do estiramento.

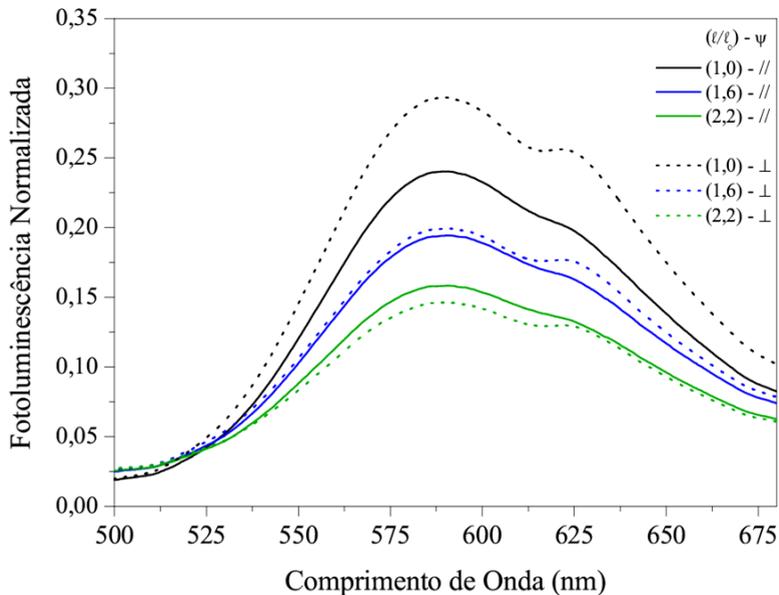


Figura 36: Espectros de emissão polarizada (// - linhas cheias e ⊥ - linhas pontilhadas) para a membrana BN+3e (0,05 % wt) para diferentes deformações mecânicas.

Era esperado observar espectros de PL com a mesma intensidade, ou muito próximas, para deformação nula ($l/l_0 = 1$), uma vez que a configuração das moléculas deveria ser isotrópica. No entanto, foi observada considerável diferença na intensidade entre os espectros (// e ⊥) ao eixo de estiramento (em $l/l_0 = 1$). Ainda, observou-se que tal diferença diminuiu gradativamente em função do aumento da deformação mecânica, sendo obtido o comportamento esperado ($// > \perp$) apenas para deformações maiores de 120 % (ver Figura 36).

Esse comportamento só pode ser explicado quando consideramos a existência de algum tipo de alinhamento inicial das moléculas

luminescentes e que esse era preferencialmente perpendicular ao eixo de estiramento. Cogitou-se a influência do processo de produção da membrana (secagem em placa de *Petri*) para a criação de alinhamentos radiais das cadeias poliméricas da BN durante a secagem. Em constatações puramente empíricas temos que a parte mais externa (borda) da membrana é seca por primeiro e a secagem segue gradativamente para o centro de forma circular. Assim, surgem tensões na direção radial, comum a secagem de polímeros.

Considerando que a secagem seja contínua, ocorrendo no sentido borda-centro, e que as tensões radiais são constantes nessa direção, assim, tanto as moléculas de BN quanto as do composto 3e sofrem a ação contínua dessas tensões, induzindo alinhamentos nessa mesma direção. A Figura 37 apresenta esquematicamente o sentido das tensões radiais e/ou alinhamentos das cadeias poliméricas da BN (setas), que surgem durante a secagem do filme. Desta forma, um corpo de prova a ser analisado apresentará características diferentes, devido ao local da membrana que fora coletado e/ou o sentido de estiramento adotado durante a realização de medidas de PL polarizada. Esse efeito foi corroborado através da comparação das análises realizadas para a condição (a) e (b) da Figura 37.

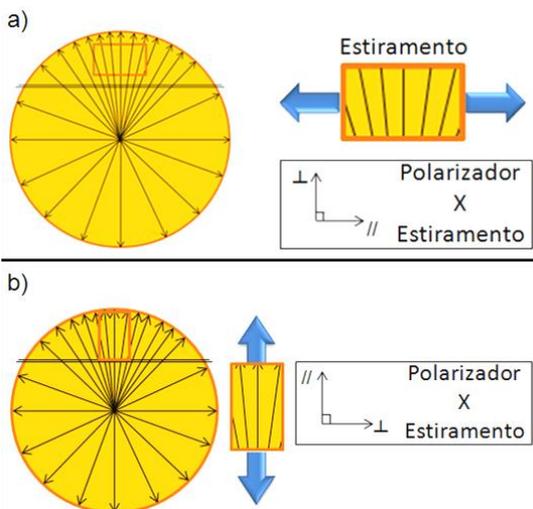


Figura 37: Ilustração esquemática das tensões/alinhamentos (setas) devido à secagem em placa de Petri e (a e b) os corpos de prova testados para cada sentido do estiramento adotado.

A fim de evitar tais alinhamentos radiais novas membranas de BN dopadas com os compostos 3a e 3e foram produzidas, agora pelo método de *casting-shear*. Os procedimentos são similares aos já descritos acima, onde uma máquina caseira de revestimento (*shear*) foi usada, uma descrição desse equipamento é apresentada no Apêndice II. As soluções BN:Tolueno foram preparadas na razão 1:15 g/ml e dopadas em 0,25 %wt para o composto 3a (BN3a). Já para o composto 3e a dopagem foi de 0,05 %wt (BN3e-1) e 0,25 %wt (BN3e-2). A solução foi espalhada a uma velocidade de *shear* de 5 mm/s e submetidas a tratamento térmico a 50 °C durante 4 horas. A espessura final das membranas foi medida com um micrômetro digital e verificou-se ser de cerca de 200 µm.

A Figura 38(a) apresenta os espectros de absorção e PL obtidos para o composto 3a em solução (linhas em cinza) e membrana BN3a (linhas pretas). O espectro de absorção da membrana BN^C é apresentado pela linha cinza tracejada. Em detalhe, canto superior direito do gráfico (a), é apresentada uma foto do composto em solução de tolueno sob irradiação UV ($\lambda = 365$ nm). Para o espectro de absorção da BN3a observa-se claramente a banda de absorção entre 350 nm à 500 nm, bem como a banda de PL (475 nm à 650 nm) características do composto 3a. Leves deslocamentos para maior comprimento de onda podem ser identificados no máximo de absorção, o que pode ser devido a efeitos da diferença entre os graus de liberdade das moléculas de 3a quando em solução.

Na Figura 38(b) mostramos fotos das membranas BN^C e BN3a sob luz branca e irradiação UV, superior e inferior, respectivamente. Onde a elevada transparência e/ou translucidez, na região do visível, pode ser observada. Além disso, observa-se luminescência verde característica (ver no detalhe PL do 3a em solução) homogênea em toda a membrana, indicando que a concentração de dopagem está abaixo do regime de aglomeração do dopante.

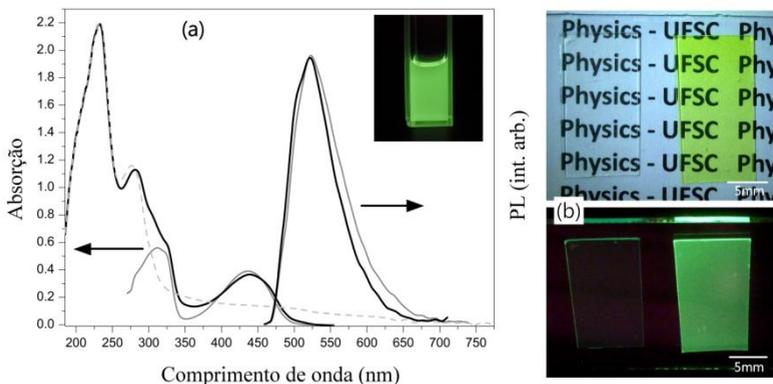


Figura 38: (a) Espectros de absorção e PL para o composto 3a em solução de tolueno (linhas cinza) e para a membrana BN3a. A linha cinza pontilhada é o espectro de absorção da membrana de BN pura e no detalhe uma foto do composto 3a em solução de tolueno sob luz UV (365 nm). (b) Fotos das membranas de BN pura e BN3a sob luz branca (superior) e irradiação UV (inferior).

A Figura 39(a) apresenta fotos das membranas BNC e BN3e-1 e BN3e-2 sob luz branca (superior) e irradiação UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$ - inferior), respectivamente. Observa-se, além da transparência e/ou translucidez e homogeneidade da dopagem, maior emissão para a membrana com maior concentração do composto 3e, que foi corroborado por espectroscopia UV-Vis e PL. A Figura 39(b) apresenta os espectros de absorção e PL para o composto 3e em solução de tolueno (linhas tracejadas) e para as membranas BN3e-1 e BN3e-2, linhas cinza e pretas, respectivamente. A absorção da membrana BNC^C (linha cinza) é apresentada para fins de comparação aos espectros das membranas dopadas. Ao analisarmos os espectros de absorção e PL observa-se que o máximo de absorção possui um leve *red shift*, contudo os espectros de PL apresentam *blue shift* mais pronunciado quando comparado aos espectros de absorção e PL do composto 3e em solução. De forma análoga ao observado para a membrana BN3a temos que estes deslocamentos se devem às diferenças nos graus de liberdade das moléculas do composto luminescente quando em solução e/ou imersos na matriz elastomérica. Uma discussão mais aprofundada sobre esse efeito é realizada na seção 4.1 para membranas de PU/PBDO dopadas com o mesmo composto 3e.

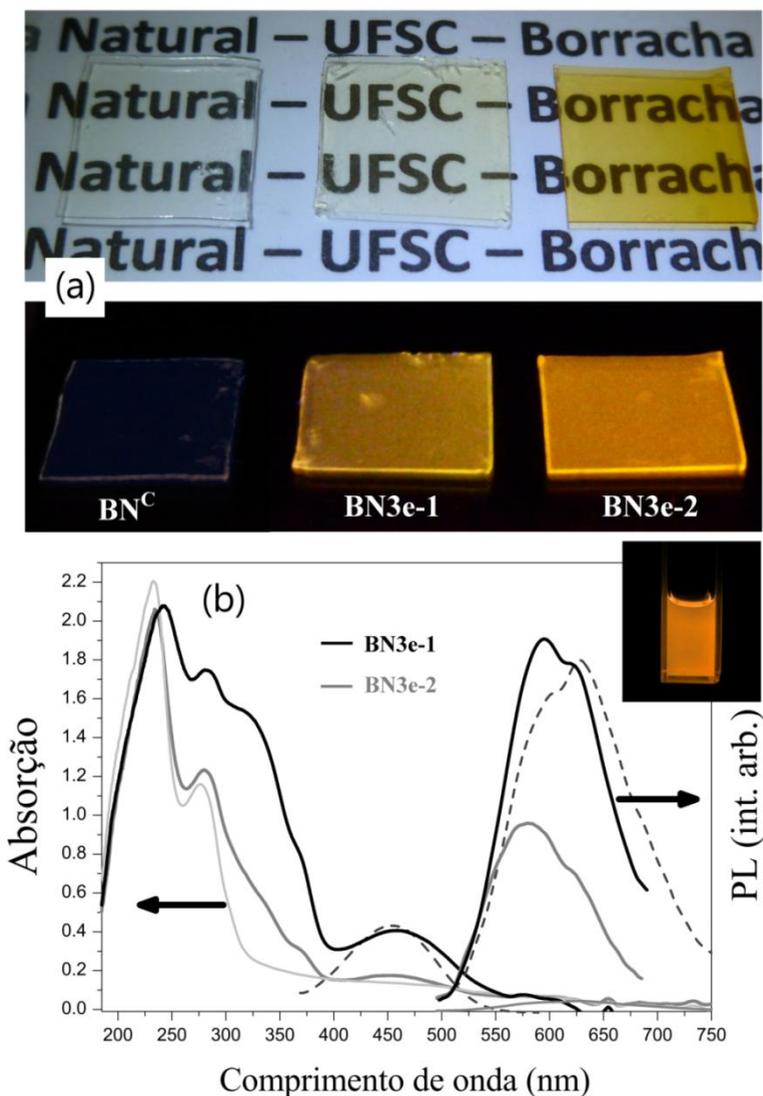


Figura 39: (a) Fotografias sob luz branca (superior) e irradiação UV (inferior) para membranas de BN pura e dopadas com o composto 3e (BN3e-1 e BN3e-2). (b) Espectros de absorção e PL para o composto 3e em solução de tolueno (linhas tracejadas), BN pura (linha cinza claro) e amostras BN3e-1 e BN3e-2 linhas cinza e pretas, respectivamente. No detalhe, solução do composto 3e em tolueno sob irradiação UV ($\lambda = 365$ nm).

Medidas de PL linearmente polarizada foram realizadas para a membrana BN3e-2, produzida por *casting+shear*, onde a direção de estiramento foi // ao sentido do *shear*. A Figura 40 apresenta espectros da fotoluminescência polarizada para a membrana BN3e-2 não estirada ($l/l_0 = 1,0$) e sob deformações de 30 %, 60 % e 120 % ($l/l_0 = 1,3$; 1,6 e 2,2). Observa-se que sem deformação as moléculas de 3e apresentam uma configuração praticamente isotrópica, uma vez que as componentes // e \perp da PL apresentam intensidades bastante semelhantes, com uma leve intensidade maior para a direção // aos *shear*. Para a membrana estirada é observado o aumento da diferença entre as intensidades da PL quando se aumenta o grau de deformação. Isso indica que a deformação está gerando alinhamento das moléculas do composto 3e na direção do estiramento. Tal alinhamento é obtido em função do alinhamento das cadeias poliméricas da BN, apresentado e discutido anteriormente (ver Figura 31 e Figura 32).

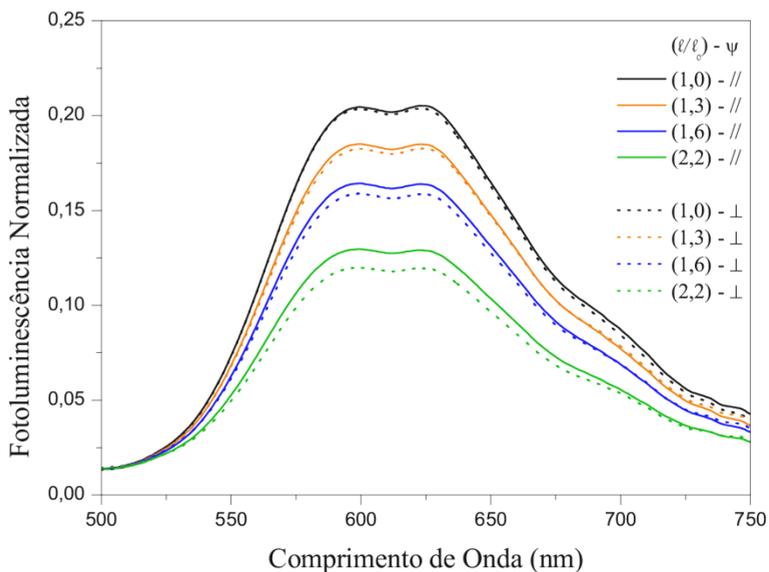


Figura 40: Espectros de emissão polarizada // (linhas cheias) e \perp (linhas pontilhadas) para a membrana BN3e-2 submetida a diferentes deformações.

A través dos máximos de intensidade da PL calculou-se a razão dicrótica (D_{Em}) e o parâmetro de ordem (S_{Em}) em função da deformação mecânica. A Figura 41 apresenta os valores para D_{Em} e S_{Em} obtidos

utilizando as equações (3) e (4). Para pequenas deformações observa-se que o alinhamento é bastante pequeno, tendo variações significativas a partir de deformações superiores a 40 % ($l/l_0 > 1,4$). O comportamento crescente, sem fortes indícios de saturação dos valores de D_{Em} e S_{Em} é observado até 120 % de deformação. Esses resultados sugerem que as moléculas luminescentes não estão completamente alinhadas até a deformação testada. Isso pode ser devido ao fato de que a membrana de BN3e-2 permite deformações superiores à 120 % e assim o alinhamento das cadeias poliméricas não está saturado, como é mostrado pelas medidas de birrefringência (ver Figura 32). Medidas para deformações superiores a 120 % ($l/l_0 > 2,2$) não foram realizadas devido a limitações na configuração experimental. Contudo, deseja-se controlar a polarização da luz, de forma eficiente, já para pequenos graus de deformações das membranas.

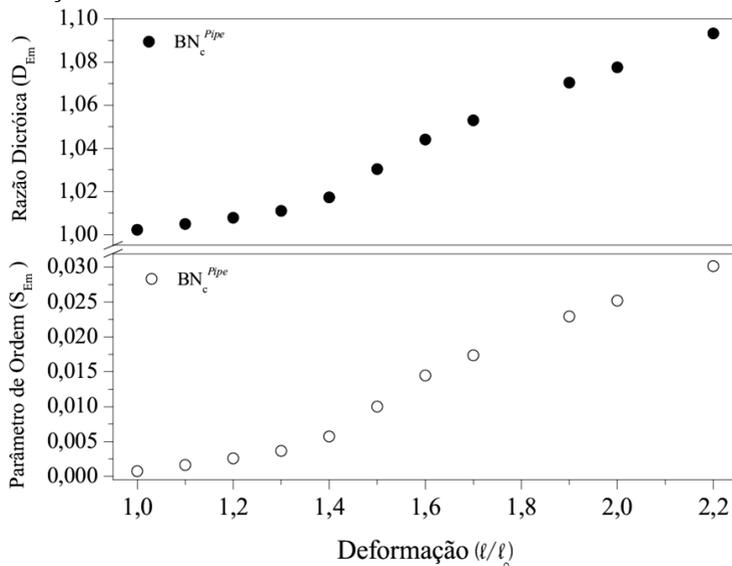


Figura 41: Razão dicroica (D_{Em} - ●) e parâmetro de ordem (S_{Em} - ○) obtidos para os espectros de PL linearmente polarizada para cada grau de estiramento submetido à membrana BN3e-2.

Por fim, a continuidade desse trabalho está prevista, assim medidas de elipsometria de emissão serão realizadas para determinar completamente as polarizações da luz emitida (circular ou linear), para fins de publicação.

3.3.4 - Conclusões

Os processos de purificação do látex se mostraram eficientes para a melhora das propriedades ópticas e permitiram a produção de membranas puras dopadas com luminescentes com menos impurezas, transparentes e translúcidas, respectivamente. O alinhamento das cadeias poliméricas da BN depende do procedimento de fabricação das membranas, onde pelo método de *casting* em placa de Petri ocorre um alinhamento radial e por *casting-shear* um leve alinhamento ao longo da direção de *shear* é obtido. Além disso, o alinhamento das cadeias poliméricas em função da deformação foi demonstrado por medidas de birrefringência e AFM. Membranas de BN^C e PDMS foram utilizadas como substrato para deposição de SWNT e comparando os resultados temos que as membranas de BN perdem consideravelmente a transparência, possuem maior rugosidade e maior resistividade. Dessa forma, podemos concluir que os melhores parâmetros para obtenção de um eletrodo transparente e elastomérico estão próximos de ser alcançados para membranas de PDMS e ainda não otimizados para membranas de BN. Ou ainda que membranas de BN não sejam os melhores substratos elásticos para essa finalidade. Em resumo este trabalho terá continuidades tanto para as membranas luminescentes quanto para a obtenção de eletrodos elastoméricos e suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, no laboratório de sistemas anisotrópicos e seus colaboradores.

3.4 – Produção de fibras luminescentes micro e sub-micrométricas de borracha natural por eletrofiação

Nesse trabalho relatamos a fabricação de fibras de borracha natural pura com diâmetros micro e submicrométricos usando a técnica de eletrofiação. Sendo, *electrospining* e/ou *electospun* os termos científicos usados em língua inglesa. A eletrofiação da solução de borracha natural pura resultou em fibras altamente transparentes e birrefringentes com elevado alinhamento paralelo. Além disso, fibras elastoméricas luminescentes paralelas foram produzidas utilizando uma solução de borracha natural dopada com moléculas orgânicas luminescentes, baseados em grupos benzotriazol. Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) foi empregada a fim de investigar a birrefringência das fibras produzidas. Análises das imagens de MOLP (via Image-J) revelaram uma faixa entre 0,4 a 2,5 μm para o diâmetro das fibras e o grau de alinhamento médio das fibras foi de 98 %. Esse trabalho traz a inovação de se produzir fibras de borracha natural pura através da técnica de eletrofiação e amplia a possibilidade tanto de estudo de ciência básica quanto de aplicações diversas.

3.4.1 – Introdução

Mesmo que já abordado anteriormente em outras seções, vale resgatar aqui que a borracha natural (BN), extraída do látex da *Hevea brasiliensis* é um biopolímero constituído principalmente pelo polímero poli-1,4-cis-isopreno [1]. Pesquisas recentes têm se atentado para o uso da BN em aplicações biológicas e biomédicas, usando a BN como um biomaterial. Além disso, estudos demonstraram um elevado potencial da BN agindo como catalisador na síntese de nanopartículas de ouro e a aplicação na redução de promastigotas de *Leishmania brasiliensis* em meio de cultura [83]. Como matriz de suporte para a incorporação de TiO_2 nanométrico, sendo aplicado como bactericida contra *Escherichiacoli* e *Staphylococcus aureus* [84]. Ainda, em sistemas transdérmicos de liberação de drogas, onde a BN é a membrana de controle [5]. A área superficial e a densidade de poros influenciam nas interações das substâncias ativas com o meio e, assim com a liberação propriamente dita das substâncias desejadas [138, 139]. Dessa forma, o emprego de técnicas experimentais capazes de produzir amostras que reúnem tanto as propriedades poliméricas específicas da BN quanto às

adicionadas, quer seja por dopagem ou mistura com outros materiais, é de extrema importância para viabilizar o avanço nesse campo de estudo. Nesse sentido, uma das possíveis técnicas que se mostram eficazes é a eletrofiação.

De forma resumida, podemos assumir que a técnica de eletrofiação consiste em aplicar um alto campo elétrico, na ordem de kV, a uma solução polimérica viscosa. Com o auxílio de uma bomba de infusão, essa solução é então forçada a fluir sob condições controladas, através de uma agulha metálica de seringa, onde é aplicado o potencial elétrico externo, formando uma diferença de potencial entre a agulha e um coletor metálico. Vários parâmetros, tais como as propriedades de solução (como viscosidade, tensão superficial, elasticidade e condutividade elétrica), as variáveis experimentais (solvente utilizado, potencial elétrico na ponta da agulha, a pressão hidrostática no interior da agulha e a distância entre a agulha e o coletor) e fatores ambientais (temperatura do ambiente e da solução, umidade e velocidade do ar) podem influenciar na produção de fibras eletrofiadas [140]. A taxa de infusão da solução polimérica também é um parâmetro importante para a obtenção de fibras homogêneas e com uma espessura regular. Dependendo da solução polimérica e das demais variáveis que devem ser levadas em consideração, é necessário estabelecer os melhores parâmetros para a produção das fibras desejadas de maneira reprodutível [141]. Além disso, a técnica de eletrofiação promove intrinsecamente um alinhamento molecular das cadeias do polímero ao longo da direção das fibras, devido ao estiramento da gota de solução que se estende desde a agulha até o coletor, induzindo assim uma birrefringência óptica característica para fibras transparentes.

Partindo desse ponto de vista, a técnica de eletrofiação permite a fabricação de fibras de micro e/ou nanométricas, que podem ser produzidas partindo de uma solução polimérica simples/pura ou de uma mistura. Onde, a mistura pode ser entre dois ou mais polímeros diferentes ou entre um polímero e outro material qualquer, como por exemplo, soluções dopadas com nanopartículas bioativas ou moléculas luminescentes estratégicas a fim de ajustar às suas aplicações, bem como, a produção de fibras coaxiais [142]. Dessa forma, eletrofiação surge como um método de baixo custo e modesta tecnologia, capaz de produzir fibras de modo contínuo e assim tecer membranas de fibras poliméricas com elevada área superficial e porosidade [141, 143-145] e

isso pode abrir novos horizontes para muitas aplicações biológicas e/ou tecnológicas [146-150].

Materiais luminescentes têm encontrado muitas aplicações na área de displays e geração de luz [151], análises e tratamentos médicos [152, 153] e biosensoriamento [154]. Desse modo, cristais líquidos luminescentes são atrativos uma vez que as suas propriedades inerentes de auto-organização podem ser exploradas para conseguir emissão de luz linearmente polarizada, devido à emissão, em alguns casos, se dar ao longo do maior eixo molecular e da possibilidade de alinhamento paralelo das moléculas [136]. Compostos à base de 2,1,3-benzotriazol, isto é, moléculas orgânicas luminescentes pequenas que apresentam anisotropia geométrica, têm sido estudadas como corantes fluorescentes altamente dicróicos. Essas moléculas possuem um centro rígido (como mostrado com mais detalhes na subseção 2.3.2.2) e momento de dipolo mais pronunciado na mesma direção do maior eixo da molécula, isso faz com que absorva e emita preferencialmente nessa direção, logo a emissão é linearmente polarizada. Esse efeito foi investigado dispersando e alinhando essas moléculas em meio a um cristal líquido nemático comercial (E7) [155, 156]. Portanto, essas moléculas luminescentes podem ser boas candidatas para dopar soluções de BN e produzir micro/nanofibras eletrofiadas, unindo o alinhamento polimérico intrínseco da BN e por consequência o alinhamento das pequenas moléculas para obtenção de luminescência linearmente polarizada.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de produzir fibras elastoméricas utilizando soluções de borracha natural pura e dopada com luminescentes. Cabe destacar que até o presente momento, não há registros de produção de fibras elásticas, pela técnica de eletrofiliação, usando apenas solução de BN pura. Por outro lado, relatos na literatura para a produção de fibras usando BN misturada a outros polímeros. Assim, foi objetivado determinar as melhores condições experimentais para a produção de fibras de BN, bem como caracterizar as fibras produzidas por microscopia óptica de luz polarizada e de luminescência.

3.4.2 – Procedimentos experimentais

As fibras de BN foram produzidas utilizando soluções de BN em tolueno usando o creme de borracha extraído, por centrifugação, do látex, como apresentado na seção 2.1. Assim, a fase de creme de

borracha foi selecionada, seca em estufa a 50 °C durante 10 horas, cortada e dissolvida em tolueno na concentração de 20 mg/mL. Duas soluções idênticas de BN-tolueno foram produzidas, uma fora utilizada para a produção de fibras de BN pura e a outra foi dopada em 0,05 % wt com moléculas orgânicas luminescentes de benzotiadiazol (4,7-Bis(2-(4-(deciloxi)fenil)etnil)-[2,1,3]- benzotiadiazol), por conveniência chamamos o composto de 3a, sendo que a síntese do luminescente está publicada em [157]. As propriedades ópticas já caracterizadas para membranas de BN (pura e dopadas com o mesmo composto) produzidas pelo método de *casting-shear*, para soluções com as mesmas concentrações descritas acima, apresentadas e discutidas na subseção 3.3.3.3 e Figura 38, foram considerados para efeitos de comparação.

As fibras foram produzidas utilizando uma montagem laboratorial de eletrofiação. As soluções de BN foram seladas em uma seringa de 1,0 ml equipada com uma agulha metálica de calibre 23. A seringa foi colocada em uma bomba de infusão para seringas (modelo KDS100) para garantir uma vazão de alimentação constante de 0,01 ml/h. Um anel condutor foi posicionado de forma coaxial com a ponta da agulha, de modo a obter um campo elétrico uniforme. Ambos os componentes (ponta da agulha e anel) estavam ligados na saída positiva da fonte de alimentação de alta tensão (modelo Glassman EL-30kV). A fim de obter fibras alinhadas e em suspensão, um coletor metálico foi estrategicamente construído em forma retangular (ver Figura 42(e)), utilizando um fio metálico de 1 mm de diâmetro. O coletor metálico foi aterrado ao ser conectado na posição terra da fonte de alimentação de alta tensão. Finalmente, o campo elétrico, entre agulha/polímero e o coletor, foi gerado utilizando uma voltagem de 10 kV, e a solução de BN foi acelerada em direção ao coletor, que foi posicionado a uma distância de 5,5 cm da agulha e mantido em rotação constante a 45 rpm.

Um esquema da montagem experimental utilizada para a produção de fibras é apresentado na Figura 42, onde a estrutura molecular de poliisopreno também é mostrada. A Figura 42 (a) e (b) representa ilustrativamente a seringa (com solução polimérica e fixada numa bomba de infusão não representada aqui – ver seringa e bomba na Figura 67) e a agulha metálica ligada à (c) fonte de alta tensão, respectivamente. A Figura 42(d) simula a fibra de BN acelerando em direção ao (e) alvo coletor rotativo. A posição do motor rotativo e o sentido da rotação são ilustrados na Figura 42(f).

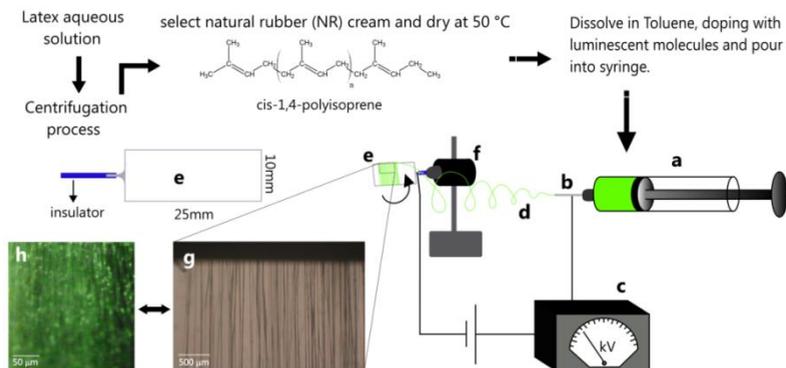


Figura 42: Representação esquemática dos passos e montagem experimentais aplicados para o processamento e obtenção da BN e produção de fibras de BN pura, com elevado grau de paralelismo e, fibras luminescentes por eletrofição. (a) seringa com solução precursora de BN, (b) agulha da seringa, ligada a (c) fonte de alimentação de alta tensão, (d) jato da solução de BN em direção do (e) alvo coletor metálico em rotação, (f) motor rotativo. (g) e (h) micrografia óptica e fotografia (sob luz UV-365nm) das fibras de BN puras e dopadas, respectivamente.

Micrografias ópticas das fibras elásticas de BN pura foram capturadas com um microscópio de luz polarizada (Olympus modelo BH), no modo de transmitância, equipado com uma câmera ccd (modelo Olympus Camedia C5060). Fotografias digitais das fibras foram registradas sob irradiação de luz UV (365 nm), utilizando uma câmera digital Olympus com resolução de 16 Mega-pixels. As Figura 42 (g) e (h) mostram as micrografias MOLP e fotografias das fibras de BN puras e dopadas como produzidas, respectivamente.

3.4.3 – Resultados e discussões

A Figura 43 apresenta as micrografias ópticas, (a) e (b) com aumento de 100x e, (c-f) aumento de 500x, para as fibras eletrofiadas de BN pura. Elevada transparência, alinhamento paralelo e homogeneidade nas fibras foram observadas em toda a área eletrofiada contida no coletor. As Figura 43 (a) e (b) foram coletadas para uma região central e da borda do coletor, respectivamente. Claramente pode ser observado que as fibras estão dispostas formando um ângulo de 90 graus com a borda do coletor (ver Figura 43(b)) e o paralelismo permanece por toda a extensão da abertura do coletor. O percentual de alinhamento (Φ) foi estimado usando a equação $\Phi = (\cos^2 \theta) \times 100\%$, onde θ é o ângulo entre cada fibra da Figura 43(b) e uma linha de referência perpendicular

à borda do coletor. Os ângulos foram medidos usando o programa Image-J[®]. Os valores calculados de Φ variaram entre um valor médio de 98 %, o que está de acordo com o alto paralelismo observado para as fibras.

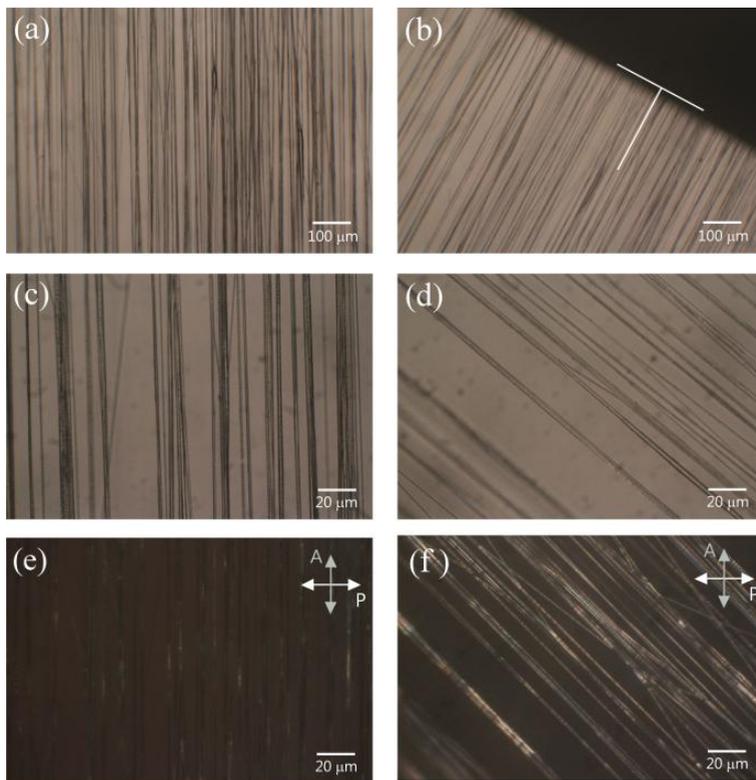


Figura 43: Micrografias ópticas das fibras de BN pura, onde (a) e (b) possuem ampliação de 100x e (c-f) 500x de aumento. As setas em (e) e (f) indicam a orientação de polarizadores (P) e (A). A linha branca em (b) foi utilizado como referência para calcular o percentual de alinhamento Φ .

As Figura 43(c-f) mostram uma sequência de micrografias gravadas com polarizadores paralelos ((c) e (d)) e cruzados ((e) e (f)), onde suas orientações estão indicadas por setas nas imagens. Na Figura 43(f), em que as fibras estão orientadas a 45 graus entre os polarizadores cruzados, é observado claramente a existência de birrefringência nas fibras, que está relacionado ao alinhamento das cadeias de poliisopreno

ao longo do eixo principal da fibra. Como demonstrado na subseção 3.3.3.1, a maior intensidade de luz transmitida através de um corpo birrefringente é obtida quando a anisotropia estiver em uma orientação de 45 graus com os polarizadores. Dessa forma, os pontos claros e escuros são explicados pela existência de torções das cadeias poliméricas ao longo da fibra, assim em algumas regiões essas torções tornam a orientação do poliisopreno diferente de 45 graus, como já reportado [158]. Os diâmetros das fibras foram medidos a partir da Figura 43(c) e da Figura 43(d) e os valores médios são de 0,4 μm a 2,5 μm . Além disso, as fibras eletrofiadas de BN apresentam uma forma cilíndrica, livres de ondulações ou torções macroscópicas, o que sugere a existência de um núcleo sólido homogêneo.

A Figura 44 mostra fotografias das fibras luminescentes eletrofiadas de BN sob irradiação de luz UV, onde uma fotoluminescência verde característica da fotoemissão do composto 3a pode ser observada, como apresentado na subseção 3.3.3.3 e Figura 38. Além disso, tanto a homogeneidade quanto o paralelismo das fibras estão presentes. Esses resultados revelam o grande potencial da técnica de eletrofiação para a produção de fibras elastoméricas luminescentes utilizando a BN como matriz elastomérica e o composto 3a (moléculas orgânicas luminescentes de dimensões pequenas) à base de benzotiadiazol. A partir do alinhamento das moléculas luminescentes anisotrópicas, dispersas no interior das fibras, uma emissão de luz polarizada é esperada.

A completa caracterização do grau de polarização da luz emitida dessas fibras luminescentes é desejada e pode abrir novas perspectivas para aplicações tecnológicas. Além disso, as propriedades mecânicas e ópticas podem ser combinadas para o desenvolvimento de um dispositivo com fotoluminescência polarizada que poderia ser utilizado como um sensor óptico.

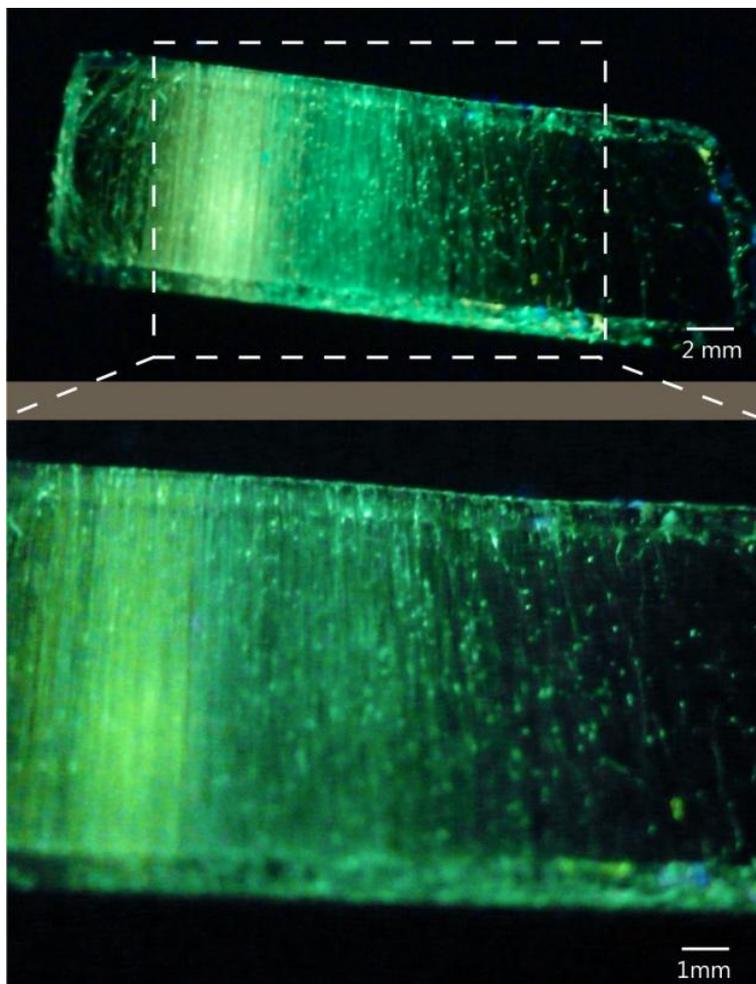


Figura 44: Fotografias das fibras de BN+3a luminescentes eletrofiadas obtidas sob irradiação UV ($\lambda = 365$ nm).

A produção das fibras foi realizada durante o período de estágio sanduíche na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL) e por questões de tempo a ampla caracterização não foi possível, tanto por questões práticas quanto por questões de falta de tempo. Dessa forma, este é um trabalho que se apresenta inacabado a

respeito das caracterizações conjecturadas, ficando assim como uma perspectiva de continuidade para trabalhos futuros. Contudo entendemos que o aprendizado da técnica de eletrofiação, o sucesso na obtenção pela primeira vez de fibras de BN pura (sem a adição de outros polímeros) e de fibras luminescentes, possui méritos científicos importantes tanto para a formação científica quanto para o estabelecimento de novas técnicas experimentais no grupo de pesquisa.

3.4.4 – Conclusões

Em resumo, demonstramos com esse trabalho o potencial de produção de fibras por eletrofiação usando soluções de BN pura e dopada com composto luminescente, onde um elevado alinhamento paralelo, transparência, birrefringência e conseqüentemente a luminescência foram obtidas. Foram estabelecidas as melhores condições eletrofiação para este sistema (solução de BN pura e dopada) e as fibras eletrofiadas produzidas apresentaram diâmetros entre 0,4 μm e 2,5 μm . Os resultados indicam a possibilidade de produzir membranas de fibras de BN com elevada porosidade onde suas aplicações podem seguir desde a atuação como membrana catalisadora para nanopartículas de ouro com maior eficiência até a aplicação de fibras contendo materiais específicos, como por exemplo, nanopartículas de Ca/P, para fins de degradação e liberação de modo mais eficaz quando comparado às membranas sólidas. Além disso, o sistema dopado com o composto luminescente possibilita vislumbrar possíveis aplicações tecnológicas para as micro/nanofibras, como em sensores ópticos, onde a emissão de luz polarizada poderia ser controlada pelo estiramento das fibras e conseqüente alinhamento das cadeias poliméricas e das moléculas luminescentes no sentido das deformações sofridas.

3.5 – Produção e caracterização de membranas tipo blenda de BN-Ca/P para fins biomédicos

Este estudo apresenta o desenvolvimento de misturas de borracha natural com partículas de Ca/P, como candidatos promissores para fins biomédicos. O objetivo específico foi à incorporação de Ca/P em matriz polimérica de borracha natural. Técnicas experimentais, previamente estabelecidas nos estudos anteriores, foram empregadas e aprimoradas a fim de produzir membranas de BN com a finalidade de atuar como matriz de suporte para compostos Ca/P, que fossem biocompatíveis e com potencialidade para aplicações biomédicas. A viabilização desse estudo, contou com a obtenção do creme de borracha natural com proteínas específicas (praticamente apenas as com baixa alergenicidade – Hev b1 e Hev b3) e com boas propriedades mecânicas e, também com a síntese e caracterização química e estrutural de fases cristalinas de Ca/P pelo método sol-gel solvotérmico. A idéia fundamental foi utilizar partículas de Ca/P como reservatório de Ca^{2+} a ser liberado de forma controlada pela degradação da BN a fim de favorecer a regeneração de tecidos ósseos. Dessa forma, para esse trabalho inicial, objetivamos caracterizar as interações entre o sistema polimérico/proteínas (partículas de borracha) com os grãos de Ca/P incorporados. A forma e tamanho das partículas de borracha presentes na membrana, assim como, a forma dos grãos de pó do Ca/P agregado na matriz polimérica foi investigada. Cabe registrar aqui que este trabalho foi recentemente publicado em revista científica internacional (4º item Apêndice III), onde contou com a efetiva participação do Dr. Rodney Nascimento, durante seu estágio de pós-doutoramento.

3.5.1 - Introdução

A perda de partes do corpo tem preocupado a humanidade desde os tempos antigos e tem estimulado a busca constante por materiais com superfícies funcionais que podem otimizar o processo de regeneração dos tecidos [95, 96]. O tratamento de defeitos ósseos em torno dos implantes é uma aplicação específica de biomateriais em terapias de regeneração, onde elas são usadas para isolar o ferimento no intuito de evitar a invasão de células epiteliais no local da lesão e para acelerar a cura [97-102]. Considerando as etapas de regeneração do osso, as partículas osteogênicas devem ser libertadas de maneira gradual e

controlada por sistemas de libertação a fim de melhorar a regeneração de tecidos e o sucesso desse processo é dependente das propriedades morfológicas da superfície [103, 104]. Tais sistemas de libertação devem cumprir duas funções específicas: *i*) agir como uma barreira física com resistência mecânica suficiente para manter a funcionalidade original no local da lesão ao longo do período em que os osteoblastos migram para o defeito; *ii*) induzir a regeneração dos tecidos, liberando partículas [105, 106]. Assim, os materiais devem ser cuidadosamente selecionados, em que a combinação dessas cerâmicas misturadas ao polímero de borracha natural pode ser particularmente interessante, devido às propriedades específicas destes dois materiais distintos, ou seja, a regeneração dos tecidos e barreira física, respectivamente. Fosfatos de cálcio (Ca/P) podem fornecer boa biocompatibilidade, dependendo da relação Cálcio/Fósforo, razões entre 0,5 a 2,0 com potencial biomédico têm sido reportadas [107-109]. O sistema de Ca/P pode apresentar várias fases cristalinas, em que a hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ e o fosfato tricálcico $[Ca_3(PO_4)_2]$ são os materiais comumente estudados, uma vez que desempenham um papel importante na regeneração dos tecidos ósseos. Além disso, a fase octafosfato pentacalcio (Ca_5P_8) foi aplicada como reservatório eficaz de íons de Ca e P em ambientes biológicos [110].

Diferentes procedimentos e rotas de síntese baseadas no método sol-gel (hidrotermal e solvotermal), utilizando diferentes precursores, têm sido aplicados na obtenção de fases cristalinas de Ca/P. Durante o processo de síntese, quando precursores contendo Ca e P são precipitados em soluções aquosas supersaturadas fases amorfas metaestáveis se formam rapidamente nos primeiros instantes da reação, sendo convertidas em fases cristalinas por crescimento de grãos e/ou auto-organização estrutural, tais como hidroxiapatita, fosfato tricálcico, octafosfato pentacalcio e outras [111]. A estabilidade química e estrutural bem como a obtenção de fases específicas pode ser alcançada submetendo o produto sólido oriundo da síntese a tratamentos térmicos em condições particulares.

Como já descrito anteriormente, o látex natural obtido a partir de diferentes árvores *Hevea brasiliensis* é passível separação por centrifugação em três fases distintas: o creme de borracha, de soro e a fração de fundo. Uma vez que o creme de borracha é composto principalmente de poliisopreno e partículas de borracha, com pequenas porções de proteínas (Heveína) (Hev b1 e Hev b3 de baixa

alergenicidade) e fosfolipídios [3, 112] e o soro e a fração de fundo contém diferentes de compostos, incluindo hidratos de carbono, várias proteínas alergênicas, aminoácidos, enzimas e íons de metais [20, 23], torna-se interessante utilizar apenas o creme de borracha para a produção das blendas BN-Ca/P. Dessa forma, a borracha natural, obtida a partir do creme de borracha, surge como um polímero biocompatível de baixo custo e renovável [113, 114]. Devido à baixa alergenicidade o creme de borracha tem sido utilizado para produzir sistemas de distribuição de drogas transdérmicos, onde a membrana de BN é a camada de controle [5, 115]. Além disso, membranas de látex têm sido utilizadas para promover a atividade de regeneração óssea através do sistema chamado de regeneração óssea guiada (do inglês, *guided bone regeneration* - *GBR*) por incorporação de proteínas morfogenéticas ósseas em membranas BN que atuam como sistema de entrega de proteína [116-119]. Neste contexto, observamos a possibilidade em combinar as características da BN como uma barreira física (para as células epiteliais ou outros componentes) com partículas de funcionalidades específicas, tais como Ca/P, para produzir um curativo funcionalizado. Além disso, um estudo morfológico para membranas de BN mostrou a influência do solvente sobre a rugosidade/porosidade, em que, para os solventes orgânicos tolueno e clorofórmio, foram obtidos os menores valores de rugosidade [75]. Esta baixa rugosidade permite obter membranas BN mais homogêneas que são desejadas para atuar como uma barreira física.

Neste trabalho nos concentramos primeiramente em caracterizar as membranas tipo blenda BN-Ca/P, onde descrevemos a síntese e caracterização de composto Ca/P, bem como a produção de membranas de BN autossustentáveis onde partículas de Ca/P foram incorporadas fisicamente no volume da matriz polimérica. O efetivo estudo de biocompatibilidade e aplicações biomédicas serão realizados em trabalhos futuros que já estão em andamento.

3.5.2 - Procedimentos experimentais

3.5.2.1 - Materiais:

Nitrato de Cálcio tetrahidratado - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureza de 99%), ácido ortofosfórico - H_3PO_4 (concentração $\geq 85\%$ dissolvido em H_2O), etileno glicol (PA, 99,8%), metanol (PA - 99,5%), hidróxido de

amônio (PA-ACS) e clorofórmio foram comprados da Sigma-Aldrich® e utilizados como adquiridos. A BN foi obtida do látex natural extraído de diferentes seringueiras do tipo clone RRIM 600 e submetido ao processo de estabilização e centrifugação.

3.5.2.2 - Síntese e caracterização físico-química do composto Ca/P:

Inicialmente, quatro sínteses de compostos Ca/P foram obtidos e submetidos a tratamentos térmicos diferentes. Desta forma, após análises apenas um composto Ca/P foi escolhido e utilizado para a produção da blenda BN-Ca/P. Desta forma, tanto a descrição da síntese quanto os resultados da caracterização serão apresentados apenas para a amostra de Ca/P utilizada para a fabricação da blenda.

O composto Ca/P foi sintetizado pelo método sol-gel (solvotérmico), utilizando como precursores o nitrato de cálcio tetra hidratado e o ácido ortofosfórico, na proporção de 80:20 com relação ao percentual de massa. Os precursores foram dissolvidos em 15 ml de uma solução composta pela mistura de metanol:etilenoglicol (proporção de 2:1) e mantido sob condições ambientes e agitação magnética durante 1 h, a fim de produzir a solução de sol. O produto obtido foi submetido a envelhecimento, secagem e recozimento em três passos: *i*) envelhecimento por 24 horas a 50 °C, sob agitação magnética constante, este processo resultou em um gel opaco (de aspecto leitoso) e viscoso; *ii*) esse gel foi vertido em recipientes cerâmicos e seco durante 1 h a 100 °C, em seguida, moído com um almofariz e pilão até virar um pó fino; e *iii*) o pó resultante foi submetido a tratamento térmico a 700 °C durante 1 h, sendo armazenadas sob condições ambientes para as futuras análises e produção da blenda BN-Ca/P. As propriedades estruturais, morfológicas e químicas do pó de Ca/P foram investigadas por difração de raios-X (DRX) combinada com análises de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).

Os padrões de DRX foram coletados utilizando um difratometro PanAnalytical X'pert PRO Multi-Purpose, com radiação de $\lambda = 0,15418$ nm provida pela fonte de raios-X de Cu-K $_{\alpha}$, operando a uma tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, equipado com um detector X'Celerator. As medidas foram realizadas usando a geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) com ângulos em 2θ que variaram de 10° a 110°, com um tamanho de passo de varredura de 0,033°. Análises pelo método Rietveld [120]

foram realizadas a partir do padrão de DRX completo usando o software X'Pert HighScore Plus (versão 2.2b de PANalytical) e as informações estruturais cristalográficas iniciais foram extraídas de cartões disponíveis no banco de dados cristalográficos internacional *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [121]. O refinamento de Rietveld permitiu a determinação estrutural e as frações das principais fases cristalinas contidas nas amostras. Micrografias de MEV e espectros EDS (raios-X da linha emissão de energia $K\alpha$) foram realizados com um microscópio eletrônico de varredura JEOLJSM-6390LV SEM (sob tensão de aceleração típica de 15kV) equipado com um sistema de micro-análise de raios-X NORAN Six. O software ImageJ[®] (de distribuição gratuita) foi utilizado para determinar a distribuição dos tamanhos de partículas a partir das imagens de MEV.

3.5.2.3 – Produção da solução e membrana de BN:

O látex coletado de seringueiras foi estabilizado com 2% (em volume) de hidróxido de amônio e submetido à centrifugação a 6000 RPM e 4 °C por 90 min. usando uma centrífuga refrigerada Cientec - CT 5000R. Este procedimento, anteriormente reportado [75], de centrifugação permitiu separar e coletar a fração do creme de borracha. O creme de borracha foi seco por uma noite a 60 °C, cortado em pequenas tiras e dissolvido em clorofórmio em uma concentração de 30 mg/mL. Membranas de BN puras (sem a mistura de partículas de Ca/P) foram produzidas pelo método de *casting* em placas de Petri seguidos por tratamentos térmicos a 45 °C por 6 horas, sendo que essas amostras serviram como sistema de referência para comparação entre um sistema puro e as blendas. A espessura final das membranas foram medidas usando um micrômetro digital e ficaram em torno de 200 μ m.

3.5.2.4 – Produção da blenda BN-Ca/P:

O composto Ca/P na forma de pó foi disperso em clorofórmio, a uma concentração de 0,1 mg/mL essa solução foi submetida a sonicação durante 30 min. Após este procedimento, a solução contendo o pó de Ca/P foi misturada com a solução de BN (produzida como descrito na subsecção 5.3.2.3), numa proporção BN: Ca/P de 9:1 (considerando o peso dos sólidos) e, em seguida, submetida à agitação magnética durante 20 minutos. Por fim, a membrana BN-Ca/P foi produzida por *casting* da

solução em placas de Petri, seguido por tratamento térmico em estufa a 45 °C durante 6 h. A espessura final da blenda BN-Ca/P ficou em torno de 200 µm, verificada com um micrometro digital.

3.5.2.5 – Caracterização das membranas:

As propriedades mecânicas foram investigadas em ambas as membranas (pura e blenda) por ensaios dinâmico-mecânico (do inglês, *dynamic mechanical analyses* - DMA), usando um analisador DMA-Q800 da TA Instruments® e operando no modo tensão-deformação. As curvas tensão-deformação foram obtidas a uma temperatura de 30 °C, com uma velocidade de deformação de 2 mm/min utilizando uma frequência fixa de deformação em 1 Hz. Cinco amostras de cada membrana foram submetidas a medidas de DMA e o módulo de elasticidade médio (E) ou o módulo elástico de cada amostra foi obtido usando a equação:

$$E = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (19)$$

Onde F é a força exercida sobre um corpo de prova, ΔL a variação do comprimento, A_0 e L_0 são a área da secção transversal e o comprimento original da amostra, respectivamente. Portanto, σ é a tensão de tração (F/A_0) e ε corresponde à deformação axial ($\Delta L/L_0$).

A incorporação das partículas de pó de Ca/P na membrana de BN foi verificada por medidas de EDS (mapeamento químico em cores). A forma e tamanho das partículas de borracha (compostas de proteínas/fosfolipídios) presentes na membrana de BN pura e as interações entre os grãos de Ca/P com a matriz polimérica e/ou partículas de borracha na blenda BN-Ca/P foram investigadas usando um microscópio confocal de varredura a laser modelo Carl Zeiss LSM 780, equipado com um diodo de laser multilinha, operando na linha de emissão em 405 nm, 6 mW e 20 MHz. Além disso, uma lente objetiva de imersão em água (com 63× de ampliação), juntamente com o software Zen 2010 Light Edition foram usados para a aquisição das imagens.

3.5.3 - Resultados e discussões

A Figura 45 apresenta o padrão de DRX obtido para o pó de Ca/P, tal como sintetizado, sendo as fases cristalinas identificadas e atribuídas a Ca_5P_8 monoclinica (cartão ICSD nº 74854), a CaCO_3 trigonal (cartão ICSD nº 28827) e duas fases hexagonais $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (cartão ICSD nº 81442) e Ca (cartão ICSD nº 52747). O método de Rietveld foi aplicado para estimar a contribuição das frações de cada uma das principais de fases cristalinas resultando em: Ca_5P_8 (47,8 %wt), CaCO_3 (36,3 %wt), $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (9,5 %wt) e Ca (6,3 %wt). Os parâmetros de rede finais ajustados permaneceram muito próximos aos relatados nos cartões ICSD, para todas as fases majoritárias, indicando que os processos de síntese e tratamento térmico resultaram em um composto com reduzidos defeitos estruturais e baixas microdeformações.

Do ponto de vista da estabilidade químico-estrutural temos que, quanto melhor a cristalinidade e/ou menor forem os níveis de defeito estrutural, mais estável o composto e/ou a fase cristalina será. Dessa forma, temos que amostras amorfas e/ou cristalinas com elevados níveis de defeitos estruturais se mostram metaestáveis estrutural e quimicamente. Assim, amostras metastáveis podem ser alteradas por pequenas taxas de baixas energias e/ou devido ao efeito de envelhecimento. Portanto, amostras com reduzidos defeitos estruturais são mais interessantes e desejáveis para se obter amostras cristalinas mais estáveis por longos períodos de tempo após a síntese e, apenas alterando as fases cristalinas por condições específicas, como por exemplo, por interações químicas com fluídos corporais. Além disso, temos que átomos localizados nos contornos de grãos e/ou nas componentes interfaciais (CI) não contribuem de forma coerente para a difração de raios-X, uma vez que não satisfazem a lei de Bragg e, dessa forma, padrões de DRX não são capazes de medir a contribuição da CI. Porém, por se tratar de um material particulado a existência da CI é indubitável e deverá ser considerada quando oportuno, pois esses átomos da CI e/ou de fases amorfas minoritárias podem atuar como um reservatório de íons de Ca^{2+} e também serem responsáveis pela regeneração de tecidos ósseos.

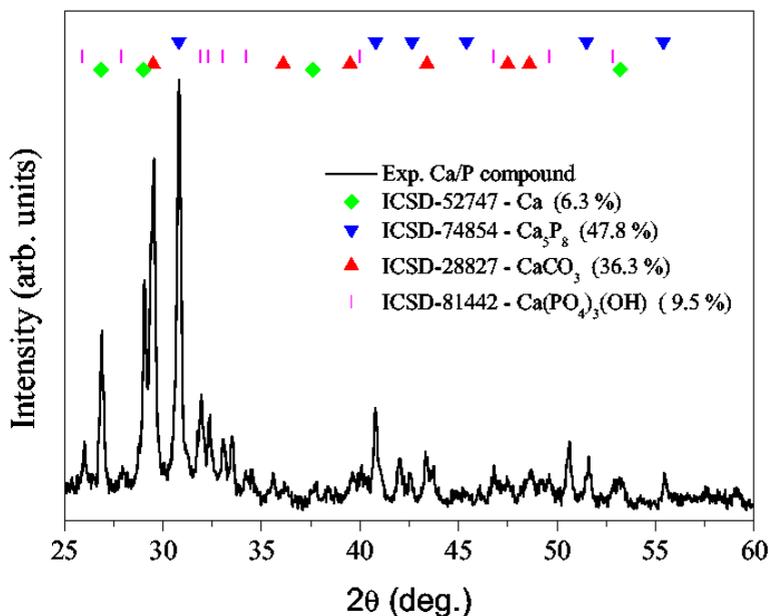


Figura 45: Padrão de DRX obtido para o pó de Ca/P com a identificação dos principais picos mais intensos e as frações de fase estimadas pelo método de Rietveld usando o programa HighScore Plus®.

Como é possível constatar pelas análises de DRX, o composto Ca/P apresenta uma mistura de diferentes fases cristalinas de Ca/P e isso pode propiciar a ocorrência de densidades e porosidades diferentes devido a cada fase polimorfa específica. Além disso, a mistura de fases polimorfas pode ser bastante interessante, pois permite que ocorram diferentes níveis de degradação causados por dissolução, a qual é dependente da solubilidade do material nas condições de pH e de temperatura. Dessa forma, em ambiente biológico, algumas dessas fases cristalinas, tais como Ca(PO₄)₃OH, podem promover a otimização da regeneração do tecido ósseo, criando um gradiente de proliferação celular. Ainda, a desintegração física em partículas menores também pode ocorrer devido às interações biológicas, neste processo, os íons de Ca²⁺ podem ser liberados no meio e a proporção tanto de cálcio quanto de fósforo alterada [105, 122].

A Figura 46 apresenta as micrografias de MEV, os gráficos de distribuição dos tamanhos de partículas, o espectro de EDS do pó de

Ca/P e o mapeamento químico para átomos de Ca e P presentes na blenda BN-Ca/P. A Figura 46(a) mostra a imagem de MEV para o pó de Ca/P, tal como sintetizado e depositado sobre fita carbono, os gráficos da Figura 46(I) e Figura 46(II) apresentam o histograma da distribuição dos tamanhos de partículas (centrada em 13 μm) e o espectro de EDS da micrografia Figura 46(a), respectivamente. A análise EDS mostrou uma relação Ca/P de 1,67. Este valor está dentro do intervalo de proporções de Ca/P típicos (0,5 a 2,0) para fomentar processos biológicos [107]. A Figura 46(b) apresenta a imagem de MEV para o pó de Ca/P, após dispersão em clorofórmio, submetido à ultrasonicação e depositado na superfície de uma membrana de BN que atuou como substrato, sendo a nova distribuição de tamanhos de partículas de Ca/P mostrada no gráfico da Figura 46(III). Pode-se observar pela nova dispersão de tamanhos de partículas de Ca/P que suas dimensões foram consideravelmente reduzidas, variando 2-16 μm , sendo predominantemente tamanhos abaixo de 5 μm . A Figura 46(c) mostra a imagem de MEV (coletada no modo *collor map*) para a blenda BN-Ca/P, onde é possível identificar, logo abaixo da superfície, partículas de Ca/P incorporados na membrana de BN, sendo corroboradas pela Figura 46(d) e Figura 46(e) que mostra, segundo análise EDS, o mapa químico em cores para presença dos átomos de Ca e P, respectivamente. Estes resultados confirmam a presença de Ca e P nas partículas observadas e a presença destas partículas distribuídas no volume da membrana.

Uma vez que as membranas de látex apresentam boa flexibilidade e resistência mecânica, característica importante para a manipulação cirúrgica, logo, é interessante produzir as blendas de forma a preservar essa característica. Com base nas medidas de DMA obtivemos módulos elásticos de $3,8 \pm 0,1$ MPa e $3,9 \pm 0,1$ MPa, para as membranas de BN pura e blenda BN-Ca/P, respectivamente. Assim, para a concentração usada, as propriedades mecânicas das membranas não foram afetadas pela incorporação do pó de Ca/P, uma das características que desejamos preservar para viabilizar aplicações biomédicas. Os módulos elásticos obtidos são baixos, porque a BN não foi vulcanizadas.

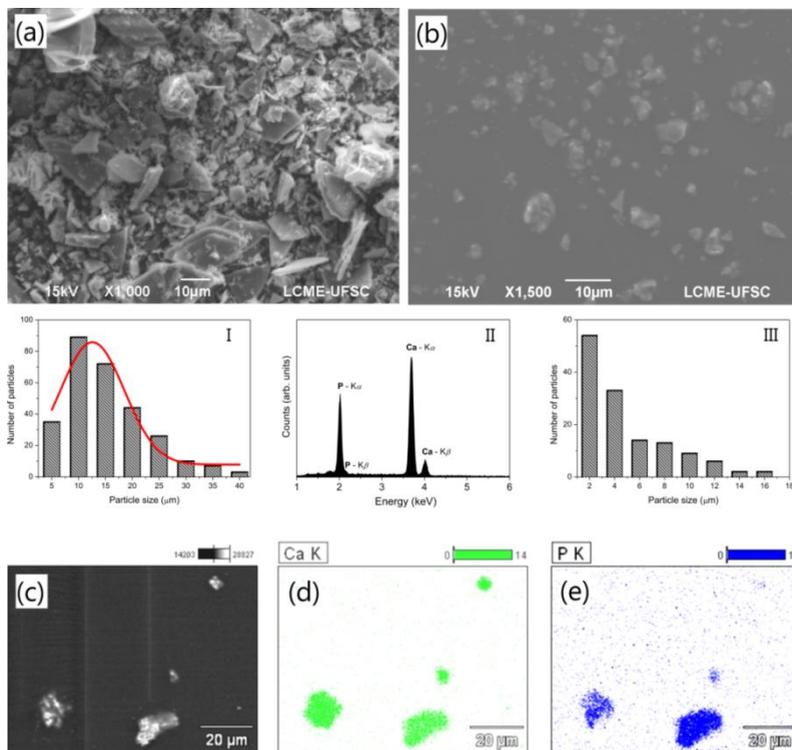


Figura 46: (a) Micrografias de MEV do pó de Ca/P como sintetizado e (b) depositado após a dispersão e ultrasonicação em clorofórmio. Gráficos I e II mostram os histogramas para os tamanhos de partículas e o espectro de EDS para a imagem de MEV (a), respectivamente. Gráfico III apresenta o histograma para os tamanhos das partículas obtidas para a imagem MEV (b). (c) Apresenta a imagem MEV da blenda BN-Ca/P e os seus correspondentes mapas químicos em cores (via EDS) para (d) Ca e (e) P, respectivamente.

Vale ressaltar, como já descrito na seção 1.2, a existência de modelos que descrevem as estruturas das principais partículas de borracha dependendo da proteína que as compõem. Ainda, com respeito a BN obtida a partir da fase de creme de borracha de látex as principais proteínas são Hev b1 e Hev b3 e o diâmetro máximo reportado para estas estruturas é de cerca de 5 µm. De forma geral essas partículas de BN são formadas por um núcleo hidrofóbico (poliisopreno) rodeado por uma camada mista de proteínas (84 %) e fosfolípidios (16 %), com cerca de 20 nm de espessura [21, 24]. Sendo que, as proteínas possuem carga

negativa, o que proporciona às partículas de BN uma carga resultante negativa e isso auxilia no controle da estabilidade coloidal do látex, favorecendo ainda a adsorção de íons na superfície das partículas de borracha [21]. Dessa forma, se faz necessário conhecer detalhadamente das propriedades do sistema de transporte/liberação, ou seja, a matriz de BN, a fim de produzir sistemas de liberação controlada utilizando partículas biofuncionais de Ca/P e fazendo uso das interações entre as partículas de BN de baixa alergenicidade com os grãos de Ca/P. Partindo deste ponto de vista, é de enorme importância a ampla caracterização dos constituintes da matriz e suas interações com o composto Ca/P no volume das membranas e para isso, as análises de microscopia confocal de varredura a laser (MCVL) no modo fluorescência puderam revelar tanto a estrutura das partículas de BN quanto as interações com o composto Ca/P.

Análises de MCVL em membranas de BN revelaram a presença de partículas de borracha com formato esférico bem definido e diâmetros entre 1-5 μm . A Figura 47(a) mostra uma micrografia de luminescência com plano focal definido para a superfície de apenas uma partícula de BN e revelou um diâmetro de cerca de 4 μm , o que está dentro da faixa de tamanhos para as partículas de BN formadas por proteínas do tipo Hev b1. É importante ressaltar que uma partícula de BN nunca tinha sido observada por essa técnica nessas condições de medida (sem o uso de um dopante de luminescência adicional para contraste) onde apenas os constituintes da camada externa da partícula (proteínas/fosfolipídios) são responsáveis pela fluorescência observada.

Na Figura 47(a), regiões de emissão no verde e no azul podem ser observadas ao longo de toda a superfície da partícula, resultando em um espectro de emissão de banda larga, apresentado na Figura 47(d) (curva vermelha contínua). A Figura 47(b) apresenta a micrografia confocal de fluorescência para a blenda BN-Ca/P, em que grandes aglomerados com tamanhos de até 30 μm podem ser vistos. Além disso, para os aglomerados com plano focal no centro das partículas apresentam um contorno emissivo com um núcleo não emissivo. A Figura 47(c) mostra dois aglomerados em detalhe, onde um está com o plano focal em seu centro e revela um centro assimétrico não luminescente, para o outro aglomerado o plano focal está ligeiramente no topo e uma superfície emissora quase contínua pode ser observada. O espectro de emissão coletado na região de P2 é muito semelhante à obtida para a única

partícula de borracha (Figura 47(a) - região P1) e é apresentada na Figura 47(d) (curva verde contínua). Além disso, blendas de polimetilmetacrilato (PMMA) e o composto Ca/P (PMMA-Ca/P) foram produzidas e submetidas a análises de microscopia confocal de luminescência, a fim de investigar se a emissão observada poderia estar relacionada com a emissão do polímero e/ou dos grãos de Ca/P devido à potência do laser ou eventuais interações polímero-Ca/P, não sendo detectada qualquer emissão nas mesmas condições experimentais. Dessa forma, podemos excluir quaisquer contribuições do Ca/P para luminescência detectada e atribuir os espectros aos constituintes das partículas de BN e compostos remanescentes contidos no látex.

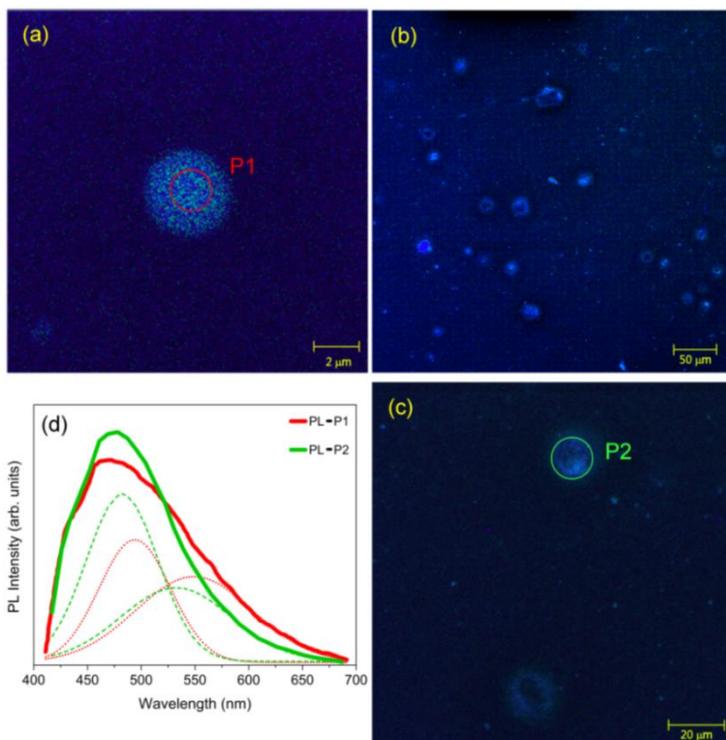


Figura 47: (a) Micrografias confocal de luminescência de uma única partícula de borracha capturada a partir da membrana de BN pura e, (b) e (c) aglomerados observados para a blenda BN-Ca/P. (d) Espectro de luminescência das regiões P1 e P2. As linhas, tracejada verde e pontilhada vermelha, são os deconvoluções gaussianas dos espectros de emissão.

Funções de deconvolução gaussianas foram aplicadas ao espectro de emissão (curva vermelha contínua) para uma única partícula de BN, coletado no ponto P1 e duas contribuições principais foram estimadas, com comprimentos de onda máximos de 492 nm e 559 nm (linha pontilhada vermelha). Um espectro de emissão semelhante (curva verde contínua) foi obtido para um aglomerado emissor presente na blenda BN-Ca/P no ponto P2 e as deconvoluções revelaram duas contribuições principais centradas em comprimentos de onda máximos de 484 nm e 536 nm (linha tracejada verde). Estas duas bandas de emissões específicas podem ser atribuídas às emissões associadas com duas estruturas distintas do triptofano presentes nas proteínas das partículas de BN.

A conformação estrutural das proteínas tem sido estudada [123], mas para o nosso caso em específico, a hipótese é de que o solvente pode alterar algumas cadeias de anéis aromáticos do triptofano ou outros componentes protéicos, durante o processo de dissolução da BN. Por outro lado, a presença de partículas de Ca/P pode interagir fracamente com as partículas de borracha natural, modificando apenas a distribuição dos níveis de energias das moléculas e/ou sítios emissores, como por exemplo, moléculas de triptofano das proteínas. Dessa forma supõe-se que as bandas de emissão sejam ligeiramente deslocadas devido a essa reconfiguração energética, de fato como foi observado para os espectros de emissão da blenda BN-Ca/P.

Relacionando as duas bandas de emissão dos triptofanos presentes nas proteínas e analisando a Figura 47(a), podemos sugerir uma distribuição aleatória e homogênea desses componentes por toda a superfície da partícula de BN. Essa análise apresenta contradições com os estudos anteriores reportados na literatura, onde têm sido propostos modelos para as partículas de BN, considerando as proteínas e fosfolipídios em uma distribuição heterogênea, com aglomerados de proteínas/fosfolipídios em posições distintas na superfície das partículas da BN [21, 124]. Por outro lado, a heterogeneidade e aglomerações podem ser devido aos diferentes métodos de preparação dos filmes de BN estudados, ou seja, as proteínas e os fosfolipídios podem estar sofrendo um rearranjo estrutural e adotarem a configuração de aglomerados na superfície da partícula para assumirem uma configuração de menor energia e maior estabilidade.

As partículas BN apresentaram uma carga negativa resultante em torno de $-56,7 \pm 0,7$ mV, conforme verificado por análises de potencial

Zeta, este resultado está em concordância com valores reportados na literatura para solução de látex com um pH de ~10 [125]. Grãos de Ca/P formados por regiões com fases cristalinas e átomos da componente interfacial podem apresentar cargas positivas localizadas devido à presença de Ca^{2+} que podem difundir até a superfície dos grãos. Assim, quando em solução, estes átomos da componente interfacial podem promover a atração eletrostática das partículas de BN, devido às cargas superficiais opostas. Além disso, íons de Ca^{2+} podem difundir e migrar para a matriz polimérica e se alojar em torno das partículas de BN, promovendo um pequeno grau de calcificação. A calcificação em torno das partículas de BN já foi observada e descrita na literatura [126]. Cátions e/ou ânions multivalentes (por exemplo, Ca^{2+} e PO_4^-) e partículas de BN compostas de proteínas aniônicas poderiam interagir (calcificação) a fim de ajustar sua estabilidade [127]. Íons de Ca^{2+} têm a capacidade de preencher organismos carregados negativamente, tais como grupos carboxilatos e/ou grupos fosfatos em espécies carregadas de lipídios e zwitteriônicos, ou cargas negativas da BN. O cálcio é um agente fusogênico e tem um efeito profundo na adsorção de vesículas [128]. Os íons de Cálcio não só participam na atração das cargas, modificando assim as interações eletrostáticas, mas também interagem diretamente com superfícies e lipídios presentes na NR [129]. Essas considerações podem explicar o aumento no tamanho dos aglomerados observados na blenda BN-Ca/P (ver Figura 47(b) e Figura 47(c)). Além disso, também podem ocorrer interações superficiais entre as partículas de BN e os grãos de Ca/P e assim contribuir para a formação de aglomerados de partículas BN-Ca/P.

A Figura 48(a) ilustra de maneira representativa uma configuração possível de estar ocorrendo e formando os aglomerados BN-Ca/P, onde uma representação esquemática das partículas de BN, adaptada da ref. [21], é proposta e apresentada na Figura 48(b). Este esquema representativo levou em consideração tanto a forma esférica da partícula de BN apresentado na Figura 47(a), quanto os formatos não esféricos dos aglomerados, as dimensões dos centros não emissores e a existência de bordas luminescentes, mostrado na Figura 47 (b) e (c). Ainda, o espectro de emissão também foi levado em consideração para inferir a interação das partículas de BN-Ca/P e tornar consistente o modelo proposto.

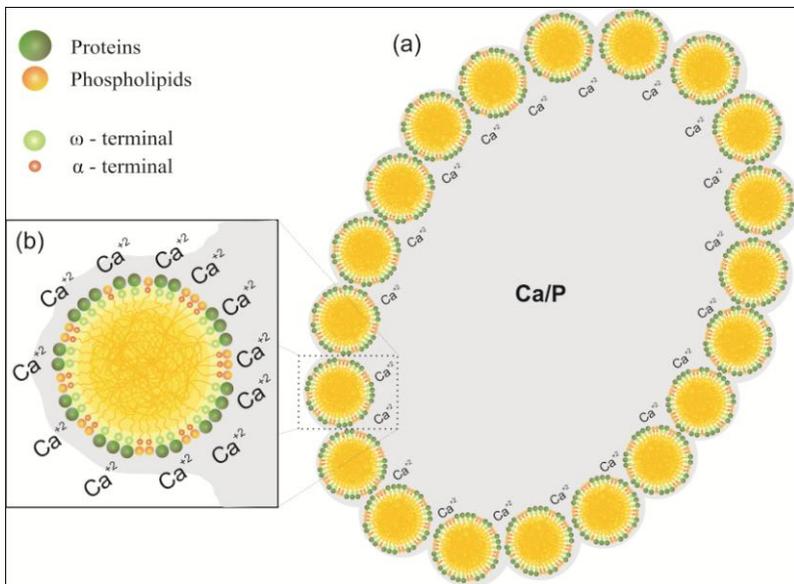


Figura 48: Representação esquemática (a) sugerida de um aglomerado BN-Ca/P e descrição detalhada (b) da organização estrutural proposta para as partículas de BN, adaptada da Ref. [21], em que as proteínas e os terminais ω , assim como os fosfolípidios e os terminais α , e suas ligações, são representados.

3.5.4 - Conclusões

Em resumo, o processo de síntese sol-gel utilizado foi eficaz em produzir partículas micrométricas de Ca/P, com múltiplas fases cristalinas, incluindo a Ca_5P_8 monoclinica e a $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ hexagonal. A contribuição percentual das frações de fases foi estimada pelo método de Rietveld para o padrão de XRD, onde os valores obtidos para as principais fases foram: Ca_5P_8 (47.8 %wt), CaCO_3 (36.3 %wt), $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (9.5 %wt) and Ca (6.3 %wt). A razão química entre Ca e P foi de 1,67, verificado por análises de EDS, estando dentro da faixa de bioatividade para os compostos Ca/P. A forma esférica, o diâmetro (cerca de 4 μm) e a distribuição homogênea das proteínas e fosfolípidios na superfície externa das partículas de BN foram aferidas por microscopia confocal de varredura a laser no modo luminescência. A interação entre as partículas de BN e os grãos de Ca/P foi confirmada através de micrografias confocal, o que dá suporte para o modelo de

estrutura proposta, ou seja, que os grãos de Ca/P são rodeados por partículas de BN, como mostrado na Figura 48. Vale destacar que esse aspecto constitui a principal novidade do presente estudo. Esse sistema pode então abrir novos horizontes em relação ao seu uso como um biomaterial para aplicação na regeneração do tecido ósseo. Os resultados aqui apresentados são o primeiro passo para a obtenção de um curativo que promova a liberação controlada de partículas e/ou íons bioativos. A degradação da borracha natural, liberação controlada de íons de Ca^{2+} em fluido corporal simulado e a biocompatibilidade do material com a regeneração dos tecidos ósseos estão previstos para um trabalho futuro.

Resultados e Discussões: Sistemas elastoméricos PU/PBDO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas investigações realizadas em diferentes sistemas utilizando o elastômero sintético PU/PBDO puro e/ou dopado com materiais luminescentes. A fim de facilitar o entendimento ao leitor separamos os resultados em três grupos na seguinte forma:

- **Membranas elastoméricas luminescentes:** *Produção e caracterização de Membranas de PU/PBDO puras e dopadas com moléculas orgânicas luminescentes;*
- **Esferas Janus luminescentes:** *Produção e determinação dos melhores parâmetros para obtenção de esferas elastoméricas Janus e luminescentes;*
- **Esferas elastoméricas luminescentes:** *Produção de esferas elastoméricas luminescentes usando soluções de PU/PBDO dopadas com diferentes compostos luminescentes;*

Assim, cada seção e/ou grupo amostral estudado está estruturado contendo: *i*) uma breve introdução; *ii*) os procedimentos experimentais e técnicas de caracterização adotadas; *iii*) os resultados e discussões e *iv*) as conclusões para o estudo em discussão.

4.1 – Produção e caracterização de Membranas de PU/PBDO puras e dopadas com moléculas orgânicas luminescentes.

Apresentam-se nesta seção os estudos da síntese, produção e caracterizações ópticas, mecânicas e morfológicas de membranas elastoméricas de PU/PBDO puras e dopadas com moléculas orgânicas luminescentes. Os materiais luminescentes de dopagem utilizados foram o composto comercial Alq3 e moléculas orgânicas sintetizadas pelo grupo do Prof. Hugo Gallardo na UFSC (3a e 3e).

4.1.1 – Introdução

Polímeros uretano/uréia consistem geralmente de segmentos duros, com pouca flexibilidade e sem elasticidade. Contudo, a reação entre o pré-polímero tri-isocianato-terminal à base de óxido de polipropileno com o polibutadieno diol produz grupos uretano/uréia de segmentos flexíveis de poliuretano, onde pode ocorrer ainda a separação completa de fase entre os segmentos duros e macios [6, 7]. Os grupos rígidos de uretano/uréia contêm geralmente funcionalidades polares que podem formar ligações químicas ou físicas muito fortes [159]. Uma vez completa a reação entre o PU e o PBDO, ou seja, a completa reticulação dos polímeros, a matriz elastomérica não é mais dissolvida pelo solvente precursor (tolueno), sendo apenas inchada [8]. As propriedades mecânicas das matrizes elastoméricas PU/PBDO são de grande importância para diversas aplicações, uma vez que as membranas podem ser esticadas em muitas vezes o seu comprimento inicial e retornam a sua forma e dimensões originais. Alguns estudos têm sido realizados a respeito da constituição estrutural e efeitos físicos devido à deformação de filmes de PU/PBDO [7, 160].

Estudos reportam a produção e caracterização de membranas de PU/PBDO com modificações físicas superficiais, onde o padrão de rugosidade (rugos/ondulações) pode ser controlado em função da direção do estiramento aplicado [7]. A modificação da morfologia pode ser estrategicamente projetada e utilizada para interações físicas com nanopartículas ou microorganismos, além de aumentar consideravelmente a área superficial. Desta forma, podemos projetar membranas com algumas outras funcionalidades adicionais tais como magnetismo [10, 11], ou outras que mais se adequem as aplicações desejadas. A aplicação de tensões mecânicas externas, que geram

deformações/estiramento, induz o alinhamento das cadeias poliméricas e assim as membranas se tornam birrefringentes, onde o grau de birrefringência aumenta com o aumento da deformação aplicada, contudo esse efeito também é dependente do método de fabricação das membranas/filmes [11, 161]. Adicionalmente temos que membranas de PU/PBDO possuem elevada transparência (ver Figura 50) o que pode permitir o uso dessas membranas como eletrodos flexíveis/estiráveis. Por questões de falta de tempo hábil a obtenção de eletrodo elastomérico, usando membranas de PU/PBDO, não foram testados e/ou investigados, ficando para trabalhos futuros. Contudo, os conhecimentos adquiridos usando outros sistemas elastoméricos poderão ser transmitidos para este material e, em trabalhos futuros essa pesquisa pode ser retomada.

Partindo da ideia de obter membranas elastoméricas com funcionalidades adicionais, temos então a luminescência como uma propriedade interessante a ser adicionada em membranas de PU/PBDO, tanto para fins de estudos de ciência básica quanto para prospecção em aplicações tecnológicas. Deste modo, moléculas orgânicas luminescentes possuem características e propriedades interessantes a serem exploradas. Por exemplo, a solubilidade em solventes orgânicos, tal como o tolueno, que facilita a obtenção de soluções homogêneas e, em alguns casos, para moléculas anisotrópicas baseadas em centros de benzotiadiazol ou similares, a ocorrência de emissão preferencialmente ao longo do maior eixo [157]. Como já reportado anteriormente e discutido em seções anteriores, a polarização da luz emitida pode ser obtida pelo alinhamento das moléculas [136, 156]. Assim, esta característica pode ser alcançada ao dopar uma matriz elastomérica com moléculas de benzotiadiazol e estirar a membrana, alinhando assim as cadeias poliméricas e por consequência também as moléculas. Desta forma, a polarização da luz emitida poderá ser controlada segundo o grau de deformação/tensão aplicada à membrana. Sendo ainda, um efeito reversível, por se tratar de uma matriz elástica reticulada. Além disso, membranas/filmes e/ou soluções de PU/PBDO podem servir como dispersante para materiais luminescentes estáveis e bem conhecidos como o Alq3 e dessa forma visar aplicações onde ambas as propriedades de luminescência e elasticidade são desejadas.

Nesse trabalho buscamos produzir e caracterizar as propriedades ópticas, morfológicas e mecânicas de membranas elastoméricas de PU/PBDO puras e dopadas com diferentes materiais luminescentes.

Absorções e fotoluminescências polarizadas em função do grau de estiramento foram investigadas para as membranas dopadas com moléculas anisotrópicas (benzotiadiazóis). Os módulos elásticos das membranas e efeitos de da irradiação UV nas propriedades mecânicas foram determinados via ensaios de tração para as direções paralelas e perpendiculares ao *shear*, antes e depois da irradiação.

4.1.2 – *Procedimentos experimentais*

Inicialmente foram produzidas membranas elastoméricas de PU/PBDO não dopado a partir da dissolução dos compostos poli(propileno) baseados em óxido de pré-polímeros com três grupos terminais isocianato (poliuretano – PU, ~3500 g/mol) e polibutadieno com terminações hidroxila (polibutadienodiol – PBDO, 2800 g/mol) em tolueno. Neste trabalho foi utilizada a razão entre os polímeros de 60/40 % *wt* para PU:PBDO de acordo com os procedimentos descritos e bem estabelecidos pela literatura [7-9]. Sendo a razão entre as massas dos polímeros (PU e PBDO) e a massa do solvente (tolueno) de 40:60 % *wt*, para formar a solução. Dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL) foi utilizado como catalisador para ativar os grupos hidroxílicos e acelerar a reação de reticulação entre o PU e o PBDO.

Neste trabalho foi utilizado o método de fabricação em que a solução polimérica foi espalhada, em uma direção uniaxial, usando uma régua (em inglês, comumente chamadas de *doctor blade* e/ou *gardner knife*) com altura ajustável, chamado aqui apenas pelo termo inglês *shear* (cisalhamento), tem sido utilizado e apresenta forte influência em favorecer um pré-alinhamento da cadeia polimérica ao longo do sentido de espalhamento [7]. A direção em que a régua se desloca é definida como direção de *shear* e definimos como d_1 , para a direção perpendicular a d_1 chamamos de d_2 , em coordenadas cartesianas assumimos: $d_1 = x$, $d_2 = y$ e a altura = z . Este processo acaba induzindo uma ordem orientacional no processo de ligações cruzadas uretano/uréia, definindo assim uma anisotropia constitucional e mecânica preferencialmente na direção de *shear*. Assim, alguns parâmetros podem ser ajustados para obter filmes/membranas com espessura, composição e/ou alinhamento homogêneo, tais como velocidade do *shear*, densidade e viscosidade da solução, altura da régua, entre outros. A Figura 49 apresenta um esquema ilustrativo do

procedimento de fabricação dos filmes elastéricos PU/PBDO utilizando o método de *shear*.

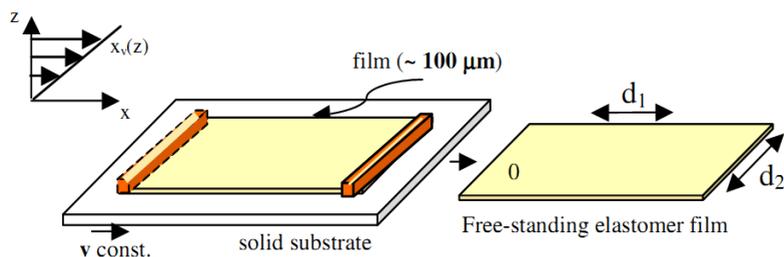


Figura 49: Esquema experimental do procedimento adotado para a preparação das membranas elastoméricas uretano/uréia utilizando o método de *shear*. Imagem extraída da ref. [7].

Assim, a solução foi mantida sob agitação constante por aproximadamente 30 minutos até atingir o ponto de gel, onde foi derramado no compartimento de um *doctor blade* e espalhado sobre um substrato de vidro tratado (solução de 20 % de Silano em etanol). A altura inicial ajustada foi de 250 μm e a velocidade do *shear* foi mantida constante em 5 mm/s. Na sequência, a membrana, em estágio de secagem, foi submetida à um tratamento térmico em uma estufa à 60 $^{\circ}\text{C}$ e pressão ambiente por 3 horas. Após esse procedimento as membranas já secas, mas ainda no substrato de vidro, eram mantidas em condições ambientais (luminosidade, temperatura, umidade, pressão, etc.) por 48 horas a fim de finalizar completamente as reações químicas dos grupos reativos. Este procedimento específico para as membranas já era bem estabelecido e conhecido do grupo da Prof^a. Godinho [7] e resulta em membranas homogêneas com cerca de 200 μm de espessura.

Para as membranas elastoméricas luminescentes um procedimento muito similar ao descrito acima foi adotado. Contudo, após a efetiva dissolução dos polímeros precursores PU e PBDO, onde a solução permanecia sob agitação constante e em processo de reticulação/gelificação era adicionado o luminescente dissolvido em ~ 1 ml de tolueno. Todos os procedimentos restantes, específicos para a produção das membranas, descritos acima, foram mantidos inalterados. Para esse estudo foram utilizados três diferentes compostos de pequenas moléculas orgânicas luminescentes, sendo eles: Alq3, 3a e 3e. Esses compostos já foram apresentados na subseção 2.3.2. As concentrações dos dopantes luminescentes foram variadas a fim de investigar efeitos

de otimização e/ou excessos de dopagem, tais como máxima luminescência, supressão de luminescência e/ou influências nas propriedades mecânicas, respectivamente. Desta forma, diferentes concentrações foram testadas, relacionadas com o teor das massas sólidas de PU/PBDO e luminescentes, sendo de: i) 0,25 %wt, 0,50 %wt e 0,75 %wt para o Alq3, nomeadas de S_I, S_{II} e S_{III}, respectivamente; ii) 0,025 %wt, 0,050 %wt, 0,10 %wt e 0,25 %wt para o composto 3a; e por fim iii) 0,025 %wt, 0,050 %wt, 0,10 %wt e 0,25 %wt 0,50 %wt e 0,75 %wt para o luminescente 3e. As membranas elastoméricas auto-sustentáveis já secas e totalmente curadas podem ser retiradas do substrato e acondicionadas entre folhas de *parafilm*® para proteger da luz, poeira, etc. e investigadas posteriormente. Descrições adicionais sobre a reação uretano/uréia e a fabricação das membranas elastoméricas podem ser encontrados nas referências [6, 7].

Vale destacar que as membranas foram preparadas no grupo da Prof^a. Godinho em Portugal, durante a realização do estágio sanduíche e as caracterizações foram realizadas tanto na UNL-Portugal quanto na UFSC-Brasil. Efetivando assim a relação de colaboração entre os dois grupos de pesquisa, como estava previsto no projeto inicial deste trabalho.

Absorções ópticas e fotoluminescências (PL) foram medidas usando um espectrofotômetro da Ocean Optics® – USB 400. Uma fibra óptica foi utilizada para guiar a luz transmitida e emitida pelas amostras até o espectrofotômetro. Para essas medições amostras quadradas similares de 1 cm de lado foram cortadas e dispostas em uma posição idêntica para evitar efeitos de condição de medida nas intensidades. Além disso, os tempos de integração foram mantidos constantes para todas as medidas, desta forma os espectros são amplamente correlacionáveis e o efeito da concentração de dopagem pode ser avaliado. Por fim, para uma amostra foi realizado medidas de absorção e PL polarizadas em função do estiramento para verificar a orientação das moléculas no interior da matriz elastomérica. Para esse estudo foi utilizado o mesmo aparato experimental (espectrofotômetro e fibra óptica) adicionando um polarizador entre a luz transmitida e emitida.

As propriedades mecânicas, basicamente o módulo elástico (E), foram investigadas utilizando uma minimáquina de tração-deformação, com velocidade de estiramento de 3 mm/min, tensão e deformação máximas de 20 N e 25 mm, respectivamente. Estas análises foram realizadas tanto para as direções paralelas (//) quanto perpendiculares

(\perp) ao *shear*, para membranas como produzidas e após serem irradiadas por UV ($\lambda = 255$ nm) por 24 horas e ainda para cada concentração de dopagem. Para cada amostra (\parallel e \perp , antes e depois da exposição UV), um conjunto de seis corpos de prova similares, de dimensões 1 cm de comprimento por 0,5 cm de largura, foi submetido a tensões mecânicas, onde os valores dos módulos elásticos mais coerentes foram utilizados para calcular o valor médio de E .

Microscopias de força atômica (AFM) foram realizadas usando um microscópio da Nanosurf easyScan 2 da Nanosurf™ no modo *tapping* a uma frequência de 1,5 Hz e comprimentos laterais de 20 μm . As análises foram realizadas para o lado superior (interface com o ar) e lado inferior (interface com o substrato de vidro), onde as rugosidades RMS foram obtidas pelo programa WSxM 5.0 (de distribuição gratuita).

4.1.3 – Resultados e discussões

Nesta seção apresentamos na ordem os resultados e discussões para as caracterizações realizadas às membranas de PU/PBDO (pura e luminescentes) para melhor discussão dos resultados.

4.1.3.1 – Membrana PU/PBDO pura

A Figura 50 apresenta os espectros de absorção (linha vermelha) e transmitância (linha azul) para a membrana de PU/PBDO pura. Uma forte banda de absorção na região do UV, entre 200-350 nm, pode ser observada, característica para a matriz elastomérica de PU/PBDO [11]. Esta absorção está fortemente relacionada às energias de ligação dos grupos C-C, C-O, C-N, N-H, entre outros. Ao absorver tais energias essas ligações podem ser quebradas e novos *cross links* formados o que produz uma camada superficial mais rígida e dá origem às rugas apresentadas e discutidas para as esferas Janus. Além disso, elevada transmitância é observada para comprimentos de onda acima de 450 nm, tendo uma transmitância superior a 90 % para o comprimento de onda de 550 nm, apresentando-se um material bastante interessante para aplicações ópticas, como por exemplo, para a confecção de eletrodos elastoméricos ou encapsulamento de dispositivos ópticos (LEDs, OLEDs, etc.).

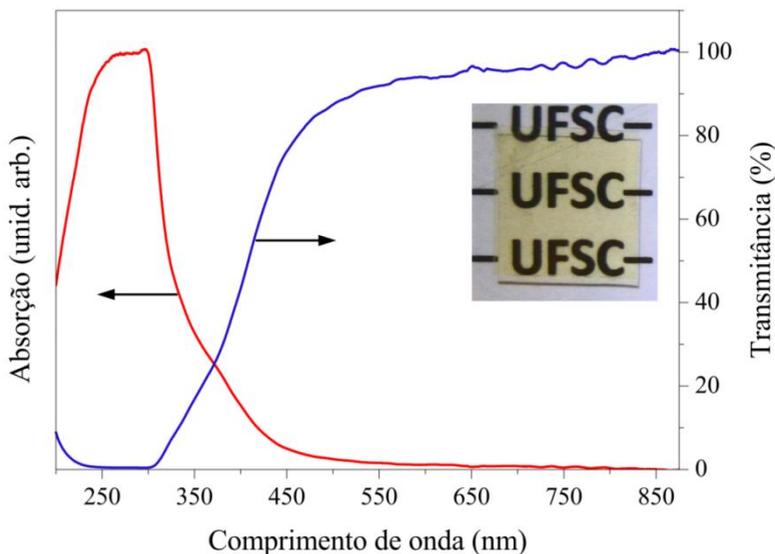


Figura 50: Espectros de absorção (linha vermelha) e transmitância (linha azul) óptica para a membrana de PU/PBDO. No detalhe, fotografia da membrana sob luz branca.

A Figura 51 apresenta uma série de imagens de microscopia ótica de luz polarizada obtidas para a membrana de PU/PBDO pura sob aplicação de campo mecânico externo e entre polarizadores cruzados, onde a direção de estiramento foi mantida à 45° dos polarizadores (ver representação na Figura 51(b)). A imagem (a) é para a membrana não estirada onde a amostra encontra-se praticamente isotrópica, isto é, o processo de *shear* não é capaz de produzir alinhamento das cadeias poliméricas a ponto de tornar a amostra birrefringente sem deformação mecânica. Desta forma, efeitos de birrefringência não são observados para esta condição da amostra. As imagens (b-e) são para pequenas variações de deformação ($\sim 12,5\%$), onde é possível observar estágios iniciais do surgimento da birrefringência devido ao alinhamento de algumas poucas cadeias poliméricas. Contudo, pequenas deformações, menos de 10% , já conferem elevada birrefringência e visualmente é quase imperceptível identificar diferenças nas imagens para deformações maiores. Assim, uma análise quantitativa da birrefringência pode auxiliar na investigação do alinhamento das cadeias

poliméricas em função do estiramento, esta análise é apresentada e discutida a partir dos resultados da Figura 52.

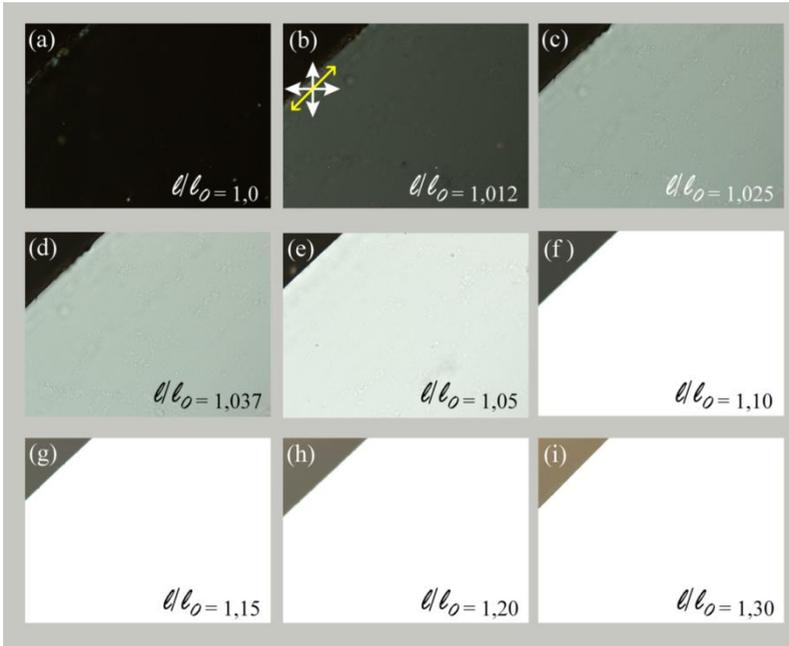


Figura 51: Sequência de imagens de microscopias ópticas de luz polarizada, na condição de polarizadores cruzados, para a membrana de PU/PBDO pura em função do estiramento. As setas brancas representam as orientações dos polarizadores e a seta amarela à direção de estiramento da membrana.

A Figura 52 apresenta os resultados obtidos para a birrefringência da membrana de PU/PBDO puro em função do estiramento e relaxação, considerando tanto a direção de estiramento paralela quanto perpendicular ao *shear*. Mesmo sendo possível esticar mais de 45 % do comprimento inicial da membrana, as medidas de birrefringência foram limitadas a esse grau de deformação devido ao início de alinhamentos internos não paralelos à direção de estiramento, esse efeito é mostrado na Figura 31, o que acabam reduzindo a birrefringência medida por esta configuração experimental.

Observamos que a birrefringência máxima obtida para o estiramento paralelo ao *shear* é cerca de 10% maior do que para o estiramento perpendicular. Contudo, nos estágios iniciais Δn_{\perp} é

ligeiramente superior ao $\Delta n_{//}$ até 20 % de deformação ($\ell/\ell_0 = 1,2$). Além disso, para 20 % de deformação os Δn ($//$ e \perp) atingem valores superiores á 50 % da birrefringência máxima e, para 30 % de deformação ambos Δn são superiores a 80% dos Δn máximos obtidos, tanto para a direção de estiramento paralela quanto perpendicular ao *shear*. Estes resultados mostram o quão eficaz é o alinhamento das cadeias poliméricas já para pequenas deformações e estão de acordo com o efeito observado nas imagens apresentadas na Figura 51. É reportado um comportamento e valores de Δn semelhantes para membranas desse elastômero não dopado [162]. Por fim, a birrefringência obtida para a membrana PU/PBDO não dopada, está na mesma ordem de grandeza para o observado em cristais de apatita ($\Delta n = 0,003$) [163].

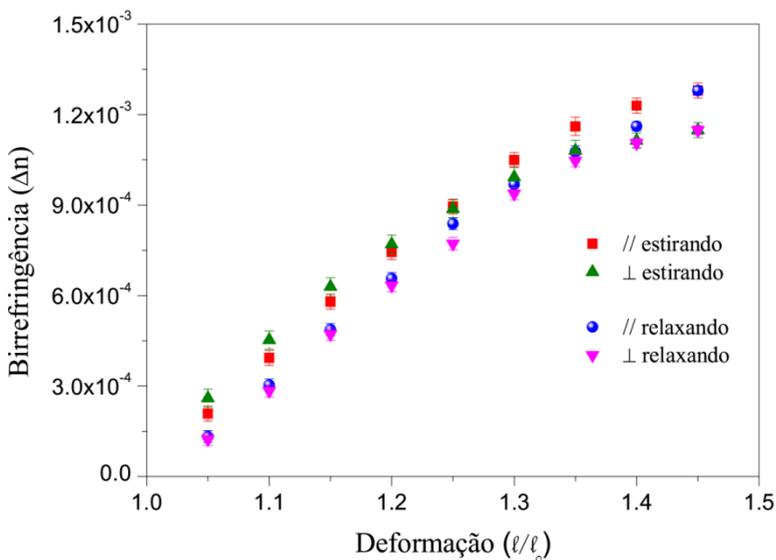


Figura 52: Birrefringência para membrana de PU/PBDO não dopada em função do grau de estiramento e relaxação, considerando as orientações de deformação paralela e perpendicular ao *shear*.

Condições de reversibilidade da birrefringência foram analisadas para o relaxamento das tensões de deformação, ou seja, redução dos campos mecânicos externos e redução natural da deformação devido à elasticidade do material. Dessa forma, podemos observar que os valores

de Δn são ligeiramente menores, cerca de 5 % à 10 %, para Δn^{\parallel} e Δn^{\perp} , respectivamente. Esse efeito pode ser relacionado à ocorrência de pequenas deformações plásticas (deformações permanentes) e/ou escoamento das cadeias poliméricas devido a elevadas deformações, o que está corroborado pelas análises mecânicas apresentadas na sequência, onde as deformações completamente elásticas estão presentes apenas até cerca de 10 % de deformação. Assim, na relaxação, retorno ao tamanho anterior, as cadeias poliméricas estão ligeiramente maiores e não se acomodam mais de forma paralelas/linhadas umas às outras e, dessa forma a birrefringência tende a ser menor do que o observado ao mesmo grau de deformação para o sentido crescente do estiramento.

A Figura 53(a) apresenta as curvas obtidas a partir dos ensaios de tração (tensão-deformação) para diferentes corpos de prova da membrana de PU/PBDO pura, considerando a direção de deformação paralela ao *shear* e (b) apresenta em detalhes as regiões de comportamentos puramente elásticos e, utilizadas para as análises dos módulos de elásticos. Observa-se que acima de 15 % de deformação o regime totalmente elástico não está mais presente, sendo acompanhado de deformações plásticas e/ou escoamento das cadeias poliméricas.

O percentual médio de deformação máxima, limite antes de romper a membrana, para a direção paralela foi de cerca de 170%, bastante superior ao reportado anteriormente (cerca de 30 %) [7]. Essa diferença pode estar relacionada ao polímero precursor PBDO utilizado por Godinho *et. al*, no trabalho anterior, ser “velho” e ter sofrido diversas exposições à atmosfera e o utilizado nesse trabalho ser “novo” e não ter sofrido tais exposições e, assim estar com condições reativas e de polimerização melhores para a formação das ligações uretano/uréia.

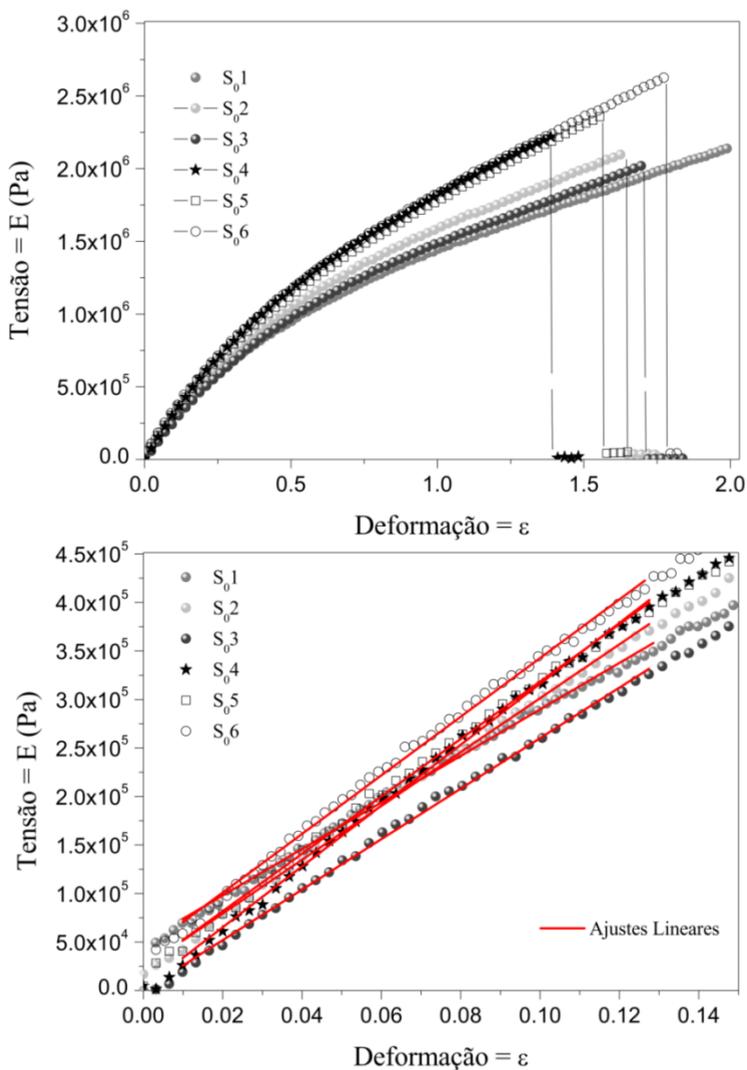


Figura 53: Ensaios de tração-deformação coletados para diferentes corpos de prova da membrana de PU/PBDO puro.

As propriedades mecânicas foram investigadas para as direções paralelas e perpendiculares ao *shear* e também para as amostras como

produzidas e após 24 horas de exposição ao UV. Os valores dos módulos elásticos e dos percentuais médios de deformação máxima obtidos são apresentados na Tabela 5. Observa-se que os módulos elásticos são sempre maiores para a direção paralela ao *shear*. Após submeter a membrana à irradiação UV ($\lambda = 255$ nm) por 24 h, os módulos elásticos aumentam consideravelmente, praticamente dobrando para a direção paralela e em cerca de 70 % para a direção perpendicular. As máximas deformações diminuem após a irradiação UV, contudo para a direção paralela essa redução é superior a 50 % e para a direção perpendicular essa redução não atinge 15 %. Esses resultados sugerem que as cadeias poliméricas ao longo da direção paralela ao *shear* sofrem maior influência da irradiação UV o que está de acordo com a literatura [7]. Como discutido em outro momento, a irradiação UV é capaz de quebrar algumas ligações químicas e induzir a novas ligações cruzadas de segmentos menores o que gera uma camada superficial com maior rigidez. A fim de facilitar comparações e análises das variações dos módulos elásticos devido a dopagem das membranas com luminescentes, com e sem irradiação UV, e em função da concentração de dopagem, os valores obtidos para a membrana PU/PBDO pura estão dispostos em gráficos e são apresentados em conjunto aos para as membranas luminescentes.

Tabela 5: Módulos elásticos e percentuais médios de deformação máxima para a membrana de PU/PBDO pura considerando a direção do *shear* e, antes e depois de submeter à irradiação UV por 24 h.

Amostra	// (MPa)	⊥ (MPa)	$\langle \epsilon_{\text{máx}}^{\parallel} \rangle$ (%)	$\langle \epsilon_{\text{máx}}^{\perp} \rangle$ (%)
Não irradiado	3,06	2,03	170	140
UV – 24h	6,11	3,48	80	120

A morfologia para a membrana PU/PBDO pura investigada via imagens de AFM para o lado superior (superfície em contato com o ar) e lado inferior (face em contato com o substrato de vidro) são apresentadas na Figura 54. A rugosidade RMS, estimada pelo programa WSxM, foi de cerca de 4 nm para o lado superior e 2 nm para o lado inferior. Além disso, é possível observar a existência de buracos com diâmetros entre 50 nm a 150 nm ao longo de toda a superfície inferior (em contato com o vidro, imagem (a)), o que é semelhante ao observado para as membranas de borracha natural apresentados anteriormente. Isso se deve à evaporação do solvente que cria “bolhas” de solvente gasoso,

conformando o polímero com um espaço vazio após a saída completa do vapor de solvente via permeação pela matriz.

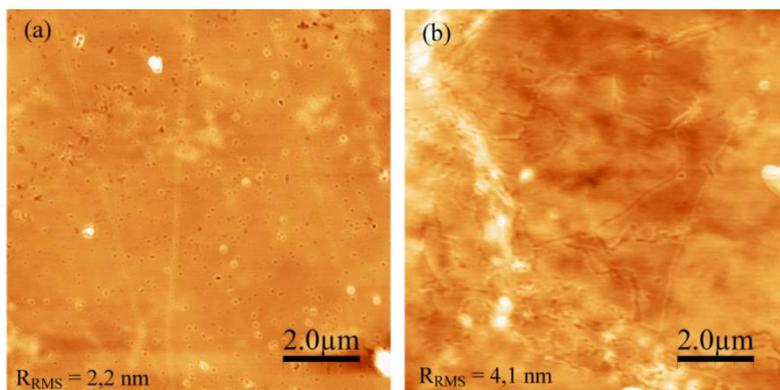


Figura 54: Imagens de AFM (a) lado superior e (b) lado inferior da membrana de PU/PBDO pura.

Contudo, a rugosidade RMS tanto para o lado superior quanto para o lado inferior é bastante baixa, característica bastante importante para determinadas aplicações como para uma alternativa de substrato flexível/elastomérico, uma vez que combinaria as boas propriedades ópticas.

4.1.3.2 – Membranas PU/PBDO luminescentes

A Figura 55 apresenta fotografias (a) e (c) sob irradiação de luz branca e UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) para as membranas de PU/PBDO dopadas com os compostos luminescentes Alq3 e 3a em função da concentração de dopagem, respectivamente. E os espectros de absorção e PL (b) e (d) para as mesmas membranas luminescentes juntamente com as curvas de absorção e PL dos compostos (linhas pontilhadas) luminescentes em solução.

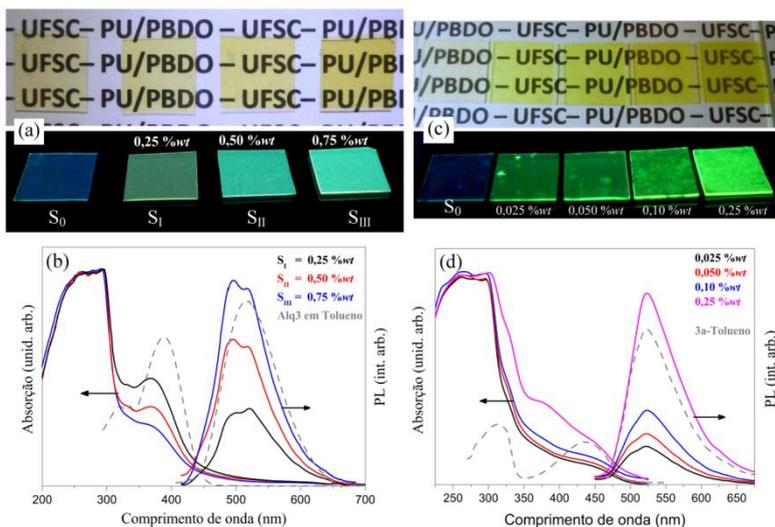


Figura 55: Fotografias sob luz branca e irradiação UV ($\lambda = 365$ nm) para as membranas de PU/PBDO dopadas com (a) Alq3 e (c) 3a em função da concentração de dopagem. (b) e (d) Curvas de absorção e PL para as mesmas membranas luminescentes.

De uma forma geral podemos observar que a transparência pra a região do visível continua presente nas membranas dopadas e que a fotoluminescência aumenta com o aumento da concentração do dopante na matriz. Contudo as membranas PU/PBDO+Alq3 são visualmente mais homogêneas quando comparadas as membranas PU/PBDO+3a, sendo que para este segundo grupo de amostras observa-se regiões que sugerem aglomerações do luminescente, principalmente para as concentrações acima de 0,05 %wt. A tonalidade azulada da membrana de PU/PBDO pura é devido a reflexão da luz UV e ajuste automático da sensibilização do detector da câmera utilizada e não relativa à efeitos de fotoluminescência, tanto que a tonalidade se altera quando o contraste é mais elevado, ver (a) e (c).

Na Figura 55(b) é observado, para as membranas PU/PBDO+Alq3, a absorção característica do elastômero (ver linha vermelha na Figura 50) até ~ 300 nm e a banda característica de absorção do Alq3 entre 350-450 nm, onde a intensidade da banda de absorção do luminescente aumenta com o aumento da concentração de dopagem. Contudo um deslocamento para menores comprimentos de

onda – *blue shift*, de cerca de 20 nm, é observado, quando comparado a absorção em solução de tolueno. O mesmo efeito de *blue shift* com mesma magnitude (~20 nm) é observado para a PL, com o surgimento de duas bandas de emissão sobrepostas. Esse efeito pode estar relacionado com a redução de graus de liberdade das moléculas luminescentes quando incorporadas à matriz de PU/PBDO, o que já é conhecido da literatura [164], mas não deve estar relacionado com degradação e/ou ligações químicas entre as moléculas de Alq3 e do polímero. Além disso, a PL para as membranas estão ligeiramente diferentes do que as coletadas para as esferas (apresentadas na sequência) o que sugerem um efeito de redução nos graus de liberdade em ambas os tipos de amostras, mas as emissões mais energéticas ocorrem para as membranas, o que pode estar relacionado com os diferentes volumes (diâmetros/espessuras) das amostras, uma vez que as esferas possuem cerca de 2 mm de diâmetro e as membranas em torno de 200 µm de espessura.

As bandas de absorção do composto 3a são bastante sutis, mascaradas pelos espectros de absorção da matriz PU/PBDO, porém perceptíveis e com ligeiros aumentos de intensidade para maiores concentrações de dopagem (ver Figura 55(d)). Por outro lado, a banda da PL característica do composto 3a é observada sem significativas variações sendo bastante similar à obtida para o composto em solução de tolueno. Podemos ainda observar o aumento na intensidade da PL devido ao aumento da concentração de dopagem, logo as aglomerações do luminescente, visualmente observadas, não atribuem efeitos de supressão da luminescência para as concentrações testadas.

A Figura 56 apresenta as variações dos módulos elásticos (módulos elásticos) em função da direção de estiramento ($//$ ou \perp) referente ao sentido do *shear*, concentração de dopante e antes e depois de submeter as amostras à irradiação UV para as membranas PU/PBDO+Alq3 e PU/PBDO+3a, respectivamente. Os valores dos módulos elásticos para a membrana PU/PBDO pura são apresentados (pontos iniciais) para fins de comparação do comportamento. Da mesma forma observada para a membrana pura, a irradiação UV (por 24 horas), para as membranas PU/PBDO+Alq3 produz uma camada mais rígida, elevando assim os módulos elásticos. Contudo, observa-se a redução da anisotropia mecânica, onde os módulos para deformações paralelas ao *shear* diminuem e os módulos perpendiculares aumentam para maiores concentrações de Alq3 (ver Figura 56). Esse efeito pode estar

relacionado ao fato de que as moléculas do Alq3 estejam atuando como impurezas em meio à matriz elastomérica, impossibilitando assim que as cadeias poliméricas se acomodem de forma anisotrópica no sentido paralelo ao *shear*, mas sim tornando a matriz anisotrópica.

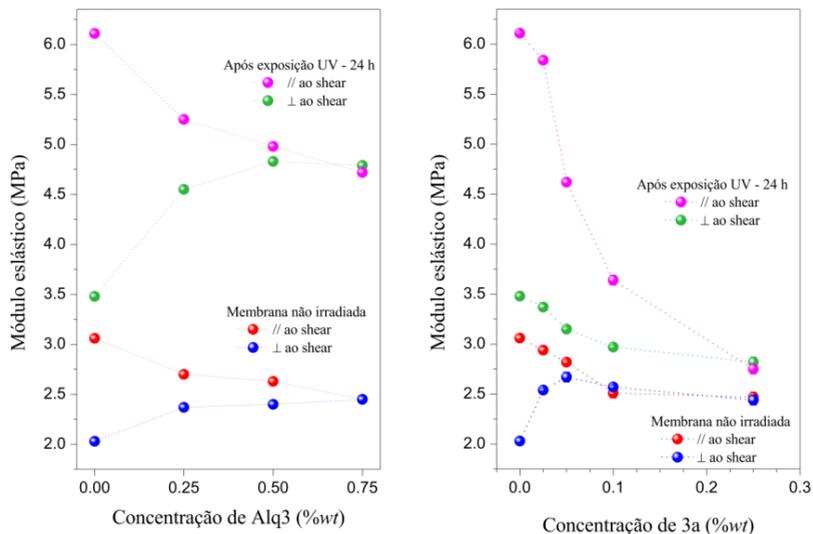


Figura 56: Variações dos módulos elásticos em função da direção de estiramento, concentração de dopante e irradiação UV para a membrana PU/PBDO pura e para as membranas PU/PBDO+Alq3 e PU/PBDO+3a, esquerda e direita, respectivamente.

Já para as membranas PU/PBDO+3a, uma redução mais acentuada nos módulos elásticos é observada para quando analisado as direções paralelas ao *shear*, tanto antes quanto após a irradiação UV por 24 h. Para os módulos calculados para a direção perpendicular observa-se que para a amostra não irradiada ocorre uma diminuição da anisotropia mecânica, semelhante ao observado para a membrana PU/PBDO+Alq3, onde primeiramente os valores aumentam se aproximando aos valores dos módulos paralelos e com o aumento da concentração do dopante 3a ambos diminuem (ver Figura 56). Por outro lado, os módulos na direção perpendicular, para a membrana exposta ao UV, reduzem com o aumento da concentração de dopagem até a máxima concentração testada onde os valores dos módulos // e \perp são praticamente iguais. Esses resultados indicam que, tanto para o dopante Alq3 quanto para o composto 3a, as anisotropias mecânicas são afetadas

e, as propriedades mecânicas (módulos elásticos) são depreciadas em função do aumento da concentração de dopagem. Dessa forma temos que os dopantes atuam como impurezas no interior da matriz elastomérica, impedindo assim de se organizar paralelamente ao *shear* e/ou de estabelecer novas ligações cruzadas quando exposta ao UV.

A Figura 57(a) apresenta fotografias sob irradiação de luz branca e UV ($\lambda = 365$ nm), onde pode ser observada a redução da translucidez em função do aumento da concentração da dopagem. Além disso, quando irradiado com UV é possível observar a ocorrência de redução da intensidade de luz emitida (supressão da luminescência) para as maiores concentrações de dopagem (0,50 % *wt* e 0,75 % *wt*), que foi corroborado por medidas de PL. A Figura 57(b) apresenta os espectros de absorção e PL para as membranas PU/PBDO+3e nas diferentes concentrações. As linhas pontilhadas e tracejadas são os espectros de absorção e PL do composto 3e em solução de tolueno, respectivamente. Analisando as curvas de absorção podemos ver claramente a presença da banda de absorção característica (responsável pela formação de éxcitons singletos [42]) do composto 3e que aumenta de intensidade com o aumento da concentração do dopante. Contudo para as membranas a banda de absorção se apresenta mais alargada com um sensível deslocamento para maiores comprimentos de onda – *red shift* (~ 15 nm, efeitos semelhantes são comumente reportados para filmes finos [165]). O que sugere até a existência de duas bandas de absorção sobrepostas e com o aumento da concentração (0,75 % *wt*) a banda fica mais semelhante ao obtido para o composto em solução. Esses efeitos podem estar relacionados tanto a interações molécula/rede poliméricas quando molécula/molécula luminescente devido a ocorrência de aglomerações e que estaria propiciando excitações dos níveis eletrônicos moleculares com menores energias, ou por acoplamento de fótons com fônons ou por inserção de subníveis energéticos entre os orbitais moleculares mais altos ocupados (HOMO) os orbitais mais baixos desocupados (LUMO) da molécula.

Fazendo uso da resposta à excitação, espectros de PL, observa-se um *blue shift* de cerca de 40 nm no comprimento de onda máximo emitido, dessa forma é mais plausível considerarmos o acoplamento fóton-fônon do que subníveis entre o HOMO e LUMO da molécula. Uma vez que, se esperaria emissões em menores comprimentos de onda para o segundo caso, o que não está ocorrendo. Além disso, os espectros de PL apresentam aumento na intensidade com o aumento da

concentração de dopagem até 0,25 %wt e para maiores concentrações a intensidade da PL decai significativamente, corroborando as análises qualitativas a respeito da supressão da fotoluminescência. Esse efeito está fortemente relacionado ao fato de que para maiores concentração do composto 3e se formam aglomerados, isso é mostrado para as esferas luminescentes dopadas com 3e (ver Figura 71).

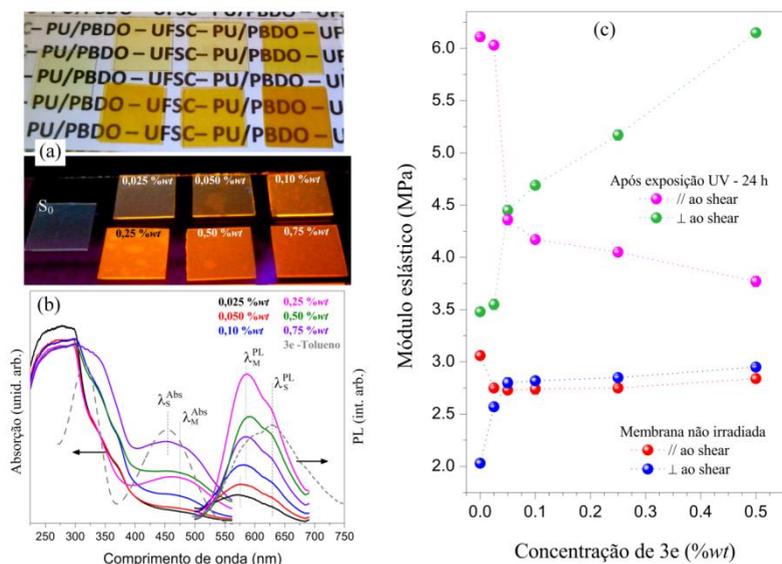


Figura 57: (a) Fotografias sob irradiação de luz branca e UV (365 nm), (b) espectros de absorção óptica e PL e (c) módulos elásticos para as membranas de PU/PBDO dopadas com o composto 3e em diferentes concentrações. As linhas tracejadas e pontilhadas são referentes aos espectros de absorção e fotoluminescência para o composto 3e em solução de tolueno.

As análises mecânicas revelaram uma redução na anisotropia mecânica em função da concentração de dopagem, similar ao observado para as membranas PU/PBDO dopadas com Alq3 e 3a. Contudo, ocorre uma leve inversão nos valores dos módulos // e \perp para as membranas como produzidas, sendo essa inversão significativamente ampliada após a exposição ao UV por 24 h. Esse efeito pode estar relacionado com a forma anisotrópica das moléculas de 3e, comprimento do centro rígido e/ou interações físicas entre as cadeias alquílicas dessas moléculas com a matriz de PU/PBDO. Podemos então assumir que o composto 3e também atua como uma impureza no interior da matriz elastomérica,

mas suas interações são distintas as outras moléculas testadas e com isso faz com que os módulos elásticos sejam não apenas isotrópicos, mas também invertidos quando consideramos a matriz de PU/PBDO pura. Desta forma, para dar sequência aos estudos ópticos adotamos a concentração de 0,25 %wt, uma vez que apresenta melhores propriedades de ópticas.

Como já discutido anteriormente, as moléculas do composto 3e absorvem e emitem principalmente na direção de seu maior eixo molecular. A fim de avaliar o alinhamento das moléculas incorporadas na matriz, médias sistemáticas de absorção óptica polarizada em função do estiramento foram realizadas. Para a realização dessas medidas, a luz incidente foi sempre linearmente polarizada, onde a absorção foi avaliada para eixos de polarização (\perp) e ($//$) a direção de estiramento da membrana. Dessa forma, devido as características da molécula 3e, a absorção óptica deve ocorrer principalmente e assim ser mais intensa quando a luz estiver polarizada paralelamente ao seu maior eixo. O comportamento da intensidade normalizada da absorção polarizada ($//$ e \perp) o e parâmetro de ordem (obtido pela equação (4) na subseção 2.4.2) em função do estiramento, podem ser observados na Figura 58.

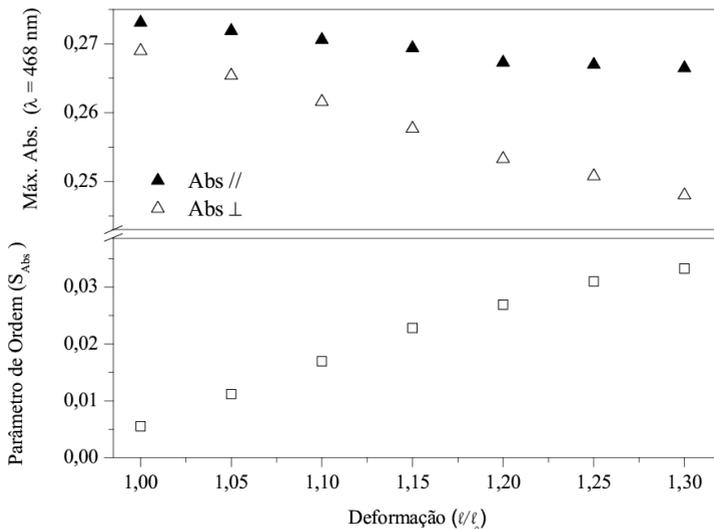


Figura 58: (superior) valores máximos de absorção polarizada obtido para $\lambda = 468$ nm e (inferior) parâmetros de ordem devido o alinhamento das moléculas contidas na matriz elastomérica PU/PBDO+3e (0,025 %wt).

É observado que para todas as deformações a intensidade normalizada da absorção foi sempre maior quando a polarização da luz incidente foi paralela ao estiramento em relação à orientação perpendicular. Além disso, é observado leve diferença nas intensidades de absorção para deformação nula, ou seja, sem estiramento as moléculas apresentavam uma leve organização, que pode ser atribuída ao processo de fabricação da membrana elastomérica (*shear*). A redução nos valores da absorção para a orientação perpendicular indica que o estiramento/alinhamento da matriz elastomérica está induzindo o alinhamento das moléculas do composto 3e, o que é também corroborado pelas análises dos parâmetros de ordem.

Uma vez que ocorra a orientação das moléculas devido ao estiramento da membrana essa deverá apresentar PL polarizada. A fim de avaliar previamente esse efeito medidas de PL polarizada foram realizadas em função do estiramento, partindo da membrana não estirada. A Figura 59 apresenta os espectros de PL para as direções de polarização // e \perp ao sentido do estiramento e para diferentes graus de deformação, para um limite de 30 % de deformação.

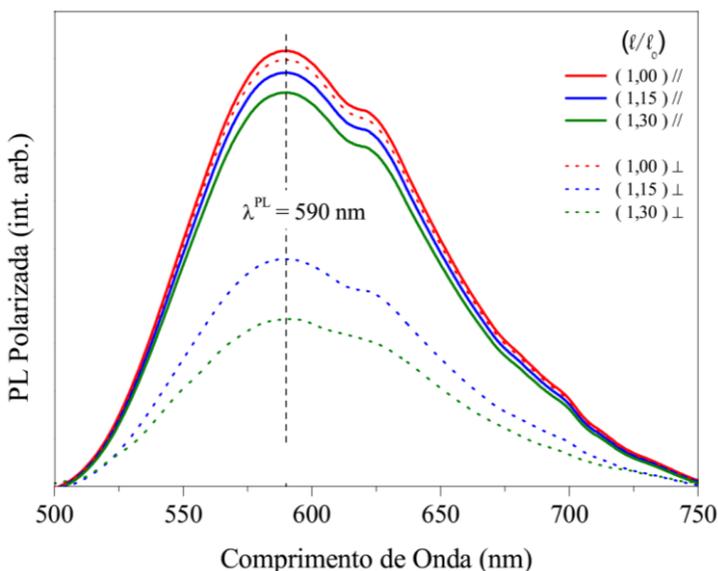


Figura 59: Espectros de PL polarizada coletados para as direções paralelas (linhas cheias) e perpendiculares (linhas pontilhadas) em relação ao sentido do estiramento da membrana PU/PBDO+3e (0,025 % wt).

Podemos observar que mesmo para o filme não estirado ($l/l_0 = 1$) é observado uma pequena diferença entre os espectros de emissão polarizada, esse efeito pode ser atribuído ao processo de fabricação da membrana (*shear*) que pode estar induzindo um leve alinhamento das moléculas luminescentes, corroborando as análises de absorção polarizada e parâmetro de ordem para o filme sem deformação. Contudo, variações de intensidade significativas são observadas em função do estiramento, onde a PL possui maior intensidade para a polarização paralela a direção do estiramento. Por outro lado, observam-se reduções nas intensidades da PL paralela o que pode ser devido à redução da espessura e/ou concentração de material luminescente. Porém, tais reduções (espessura/concentração) não podem levadas em consideração quando comparamos os espectros de PL para uma mesma deformação, uma vez que as condições da amostra são as mesmas. Desta forma, a diferença de intensidades entre emissões de mesmo grau de deformação só pode ser explicada devido a natureza da luz emitida, ou seja, devido a sua polarização. Vale reforçar que, esse efeito é causado pelo alinhamento das moléculas luminescentes devido ao alinhamento das cadeias poliméricas da matriz elastomérica, que se dá paralelamente a direção do estiramento. Assim, esses resultados estão de acordo com o esperado e corroboram mais uma vez os resultados obtidos para a absorção polarizada em função do estiramento.

As razões dicróicas (D_{Abs} e D_{Em}) e os parâmetros de ordem (S_{Abs} e S_{Em}) foram calculados pelas equações (3) e (4) usando os espectros de absorção e emissão (PL) polarizados, respectivamente. Uma vez que este formalismo é válido para ambos os casos (absorção e PL). A Figura 60 apresenta (superior) os valores das razões dicróicas (D) e (inferior) dos parâmetros de ordem (S), onde o comportamento das evoluções em função do estiramento pode ser comparado entre os obtidos para as absorções e emissões polarizadas.

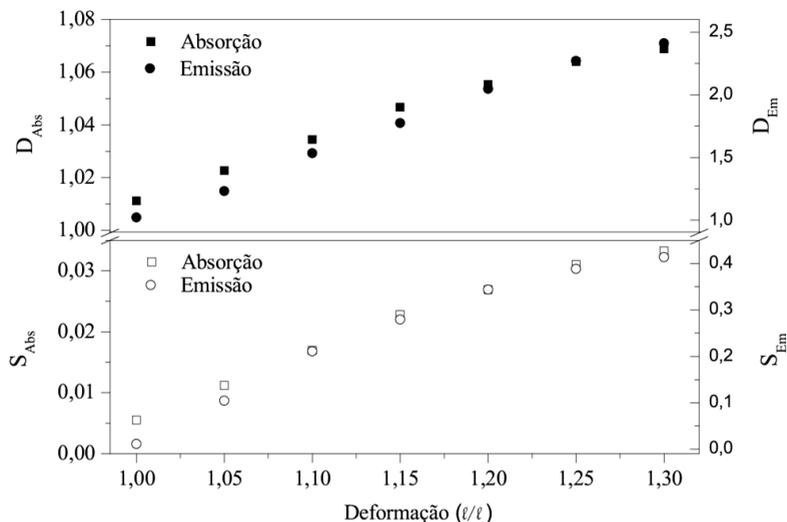


Figura 60: (superior) razões dicróicas e (inferior) parâmetros de ordem calculados para as absorções e emissões polarizadas em função do estiramento da membrana PU/PBDO+3e (0,025 %wt), respectivamente

Observa-se que os valores para a PL (D_{Em} e S_{Em}) são maiores dos obtidos para a absorção. No entanto, o comportamento em função do estiramento é bastante semelhante. O que sugere ser o mesmo efeito, porém estando mais amplificado para os espectros de PL. Medidas de elipsometria de emissão em função do estiramento poderão contribuir pra a melhor quantificação do parâmetro de ordem e caracterizar completamente o padrão de polarização da luz emitida pelas moléculas incorporadas na membrana [166]. Tais análises podem ser feitas através da colaboração com pesquisadores externos à UFSC, onde algumas medidas/análises já foram iniciadas e serão completamente investigadas para fins de publicações futuras. Contudo, os resultados apresentados já nos permitem inferir que as moléculas estão sofrendo alinhamento devido ao alinhamento das cadeias poliméricas da matriz PU/PBDO em função da deformação mecânica da membrana, sendo a direção de alinhamento paralela a de estiramento.

4.1.4 - Conclusões

Em resumo, a execução desse trabalho, permitiu o aprendizado das técnicas experimentais de síntese e caracterização de polímeros elastoméricos uretano/uréia. Membranas elastoméricas produzidas por *cating-shear* apresentaram leve orientação das cadeias poliméricas na direção paralela ao *shear* e com isso considerável anisotropia mecânica. As propriedades ópticas e morfológicas das membranas de PU/PBDO são bastante interessantes para aplicações em dispositivos ópticos e/ou como substratos elásticos transparentes, sendo que o último será investigado futuramente. O alinhamento das cadeias poliméricas em função da deformação mecânica foi confirmado por medidas de birrefringência, onde os valores obtidos foram consideravelmente elevados para sistemas poliméricos.

Membranas dopadas com compostos luminescentes apresentaram perda da anisotropia e propriedades mecânicas, onde o dopante deve estar atuando como uma espécie de impureza no interior da matriz elastomérica. O alinhamento das moléculas do composto 3e em função do alinhamento das cadeias poliméricas devido à deformação mecânica foi determinado via medidas de fotoluminescência polarizada, confirmando os efeitos esperados para esse sistema PU/PBDO+3e.

4.2 – Produção e determinação dos melhores parâmetros para obtenção de esferas elastoméricas Janus e luminescentes

Nesta seção relatamos a investigação de um método de baixo custo e que não necessita de elevadas tecnologias para a preparação de partículas elastoméricas luminescentes com dimensões micro e milimétricas e formato esférico com morfologia assimétrica. Partículas com duas faces distintas são comumente chamadas de partículas Janus. O método de fabricação consistiu em irradiar as esferas fluorescentes de uretano/uréia com UV (254 nm), sendo em seguida inchadas em tolueno e secas em estufa. Rugas aparecem nas superfícies dos hemisférios irradiados das partículas e a periodicidade espacial pôde ser controlada com a variação do tempo de exposição à irradiação UV e a quantidade do composto luminescente. Assim, as esferas são compostas por uma rede polimérica uretano/uréia em que o composto fluorescente comercial Alq3 foi incorporado. A morfologia assimétrica e as propriedades ópticas das partículas Janus foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, e espectroscopia óptica UV-Vis. O sistema mostrou encapsulamento com lixiviação insignificante do Alq3 sem recorrer à ligação covalente com a matriz polimérica, desta forma existe a vantagem de permitir a combinação das características da morfologia das esferas de PU/PBDO e a fluorescência do Alq3. Este trabalho resultou em publicação em revista científica indexada, revisada por pares e de circulação internacional (Anexo I).

4.2.1 – Introdução

Desde a primeira obtenção de partículas Janus (inicialmente nomeados de contas Janus - em inglês *Janus beads*) por Casagrande *et al.* em 1988 [167, 168] e Gennes em 1992 [169], onde o termo "grãos Janus" foi cunhado, pesquisas têm crescido a respeito das partículas assimétricas. A nomenclatura, partículas Janus (*Janus particles*, em língua inglesa) foi inspirado no deus Romano Janus, descrito como tendo duas faces distintas e opostas, isso porque estas partículas possuem dois lados com estruturas físicas de superfície distintas ou diferentes composições químicas [8, 169]. Partículas Janus idealizadas com propriedades distintas podem dar origem à atividade catalítica [170, 171], comportamento anfifílico [172, 173], resposta magnética [174],

marcadores celular [175], fluorescência [176] e/ou com combinações destas [177].

Portanto, partículas Janus têm atraído grande interesse devido às suas propriedades únicas (com base em suas interações de orientação seletiva e funcionalidades específicas) e o potencial para uma vasta gama de aplicações, tais como automontagem de estruturas ordenadas multidimensionais [178-180], surfactantes funcionais [181-184], manipulação remota [174, 185], papel eletrônico e/ou mostradores eletroforéticos [186-189] e sensores (ópticos, químicos e biológicos) [190-193]. Uma grande diversidade de partículas Janus de formas anisotrópicas, tamanhos reduzidos e diferentes funcionalidades foram obtidos através de diferentes métodos, incluindo modificação da superfície [8, 9, 194, 195], processo de discos giratórios (*spinning disks process*) [196, 197], impressão por microcontato (*microcontact printing*) [198], eletrojateamento (*electrified co-jetting*) [199, 200] e a técnica de microfluídica (*microfluidics technique*) [9, 201, 202], são exemplos de alguns métodos possíveis. Recentemente, uma compilação de vários trabalhos, na forma de revisão, mostrou diversos métodos de síntese, automontagem, propriedades físicas, e aplicações de partículas Janus, corroborando o grande potencial desses materiais [203].

Partículas elastoméricas Janus foram produzidas a partir da reticulação entre grupos terminais isocianato do poliuretano (PU) e as terminações hidroxilas polibutadienodiol (PBDO). Trabalhos anteriores demonstraram que as rugas podem ser produzidas na superfície de membranas e esferas elastoméricas de PU/PBDO usando luz UV para criar uma fina camada superficial que é muito mais dura do que o elastômero viscoelástico do volume interno [7-9]. Esse estudo abriu uma nova rota simples para transformar esferas de uretano/uréia em partículas Janus enrugadas, com forma semelhante a um labirinto, onde nenhum revestimento ou deposição de qualquer outro material está envolvido e o processo pôde ser realizado em condições ambientais. Além disso, este reticulado de PU/PBDO sob a forma de partículas Janus é muito interessante para aplicar em vários campos tecnológicos, devido à insolubilidade em uma vasta gama de solventes orgânicos e a sua não toxicidade para sistemas biológicos.

Basicamente, estas esferas elastoméricas podem ser produzidas por um método de gotejamento ou pela técnica de microfluídica [8, 9]. No entanto, a produção de esferas elastoméricas por microfluídica requer o controle de alguns parâmetros fundamentais para esse sistema.

Uma vez iniciada a reação química entre PU e PBDO um grande número de ligações cruzadas são formadas em curto espaço de tempo, de modo que, depois de cerca de 30 minutos (antes do ponto gel) a densidade, viscosidade, fluidez, entre outras características são alteradas e a solução não se comporta mais como um fluido newtoniano [204]. De forma a obter esferas homogêneas de PU/PBDO por microfluídica, alguns pesquisadores têm utilizado dispositivos e montagens sofisticadas de microfluídica [204], mas por outro lado, uma montagem experimental utilizando simples tubos micrométricos de cloreto de polivinila (PVC) conectados de forma coaxial foi usada por outros investigadores e bons resultados foram obtidos [9]. O ponto mais interessante da técnica de microfluídica é a possibilidade de produzir esferas com dimensões de poucos micrômetros e/ou sub-micrométricas, onde muitas aplicações tecnológicas da ciência dos materiais e da medicina podem exigir esferas com diâmetros nessa escala de grandeza [205-207]. Portanto, alguns parâmetros de produção, como a taxa de fluxo da solução polimérica, a geometria do dispositivo de microfluídica e a solução de polímero (viscosidade, densidade, fluidez, etc.) podem ser alteradas para se obter as esferas cada vez menores.

Nos últimos anos, os materiais luminescentes têm encontrado muitas aplicações na área de displays e geração de luz [151], análise e tratamento médico [152] e biosensoriamento [154]. O composto Alq₃ é um material luminescente orgânico comumente usado como camada transportadora de elétrons e/ou camada emissora em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs). Ele exibe intensa luminescência de luz verde e é muito estável às condições ambientais [208, 209]. Misturas de Alq₃ em matrizes poliméricas têm sido produzidas e as propriedades ópticas e elétricas investigadas [164, 210]. Recentemente, foram reportadas a síntese e caracterização de um sistema onde o Alq₃ fora ligado a cadeias poliméricas [211], em que os autores demonstraram que as propriedades emissivas quando em solução são preservadas em filmes finos sólidas, por fim a banda de emissão pôde ser deslocada/ajustada com modificações apropriadas na co-estrutura do polímero. Outro estudo reporta a fabricação de um dosímetro para a luz azul a fim de controlar a dose de radiação absorvida por recém-nascidos no tratamento da icterícia neonatal, sendo desenvolvido com filmes MEH-PPV/Alq₃ [212]. Assim, de um ponto de vista amplo, partículas elastoméricas Janus luminescentes têm um grande potencial de aplicação, como por

exemplo, atuando como marcadores/sensores em sistemas biológicos sob luz UV.

Neste trabalho, apresentamos um estudo sistemático sobre o método experimental para a formação de partículas Janus em um sistema polimérico dopado com o composto luminescente Alq₃, onde se verificou a dependência do tempo de irradiação UV e da concentração do dopante. Para este estudo as propriedades ópticas foram investigadas por absorção óptica e fotoluminescência (PL) na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e por microscopia óptica de luminescência. As propriedades morfológicas foram estudadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por fim, novos parâmetros de métodos experimentais para a técnica de produção de esferas de PU/PBDO por microfluídica foram estudados a fim de se obter as melhores esferas elastoméricas luminescentes de uretano/uréia monodispersas com diâmetros que variam entre dezenas de micrometros até milímetros. Ainda, focamos nosso estudo sobre o efeito do luminescente Alq₃ sobre a formação das rugas que podem ser desenvolvidos em uma das superfícies da esfera, onde foi observado que o mecanismo de rugas não é impedido pela presença do composto, além disso, constatamos que a rede polimérica impede a lixiviação das moléculas de Alq₃. Dessa forma, temos que este é um sistema ajustável em que as rugas características podem ser alteradas, jogando tanto com o tempo de exposição UV quando com a concentração do corante Alq₃ adicionada à rede de PU/PBDO.

4.2.2 – Procedimentos experimentais

O método de fabricação das esferas elastoméricas luminescentes seguiu os procedimentos apresentados na seção 4.1 até a obtenção da solução de PU/PBDO dopada com o luminescente comercial Alq₃, onde os detalhes de preparação e caracterização são apresentados na sequência.

4.2.2.1 – Materiais e preparação das partículas Janus

Esferas elastoméricas luminescentes foram sintetizadas a partir de uma solução precursora do composto de poli(propileno) baseados em óxido de pré-polímeros com três grupos terminais isocianato (poliuretano – PU, ~3500 g/mol) e polibutadieno com terminações hidroxila (polibutadienodiol – PBDO, 2800 g/mol). Neste trabalho foi

utilizada a razão de 60/40 %wt para PU:PBDO de acordo com procedimentos descritos na seção 8.1 e bem estabelecidos pela literatura [7-9]. Sendo os polímeros dissolvidos em 40 %wt (em relação das massas dos polímeros) de tolueno, logo os polímeros PU e PBDO perfazem 60 %wt da solução. Dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL) foi utilizado como catalisador para ativar os grupos hidroxílicos. O composto luminescente utilizado para esse estudo foi o tris(8-hydroxyquinolinato) de alumínio - $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ (Alq3) com peso molecular de 459 g/mol. O Alq3 foi adicionado a solução de PU/PBDO em diferentes concentrações, em que as amostras de S_I, S_{II} e S_{III} se referem a 0,25 %wt, 0,50 %wt e 0,75 %wt de Alq3 relacionada com o teor das massas sólidas de PU/PBDO, respectivamente. Estes sistemas foram chamados de PU/PBDO+Alq3. Por fim, a amostra S₀ não foi dopada com Alq3 e foi utilizada como amostra de referência.

A reação química ocorreu entre os grupos terminais de cianato do PU com os grupos hidroxílicos do PBDO, sob uma atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente, resultando numa solução viscosa fracamente reticulado (antes do ponto de gel) após cerca de 30 min. As soluções resultantes foram despejadas em seringa de 1 ml (com um diâmetro correspondente de 4,5 mm) tendo conectada uma agulha de calibre 8 (diâmetro nominal interno de 3,43 mm), que em seguida fora acoplada uma bomba de infusão específica para seringas (modelo KDS100) a fim de controlar a taxa de gotejamento da solução polimérica. Assim, as esferas elásticas foram produzidas por gotejamento da solução viscosa em um banho de óleo de silicone. Inicialmente, as gotas são menos densas do que o óleo de silicone, no entanto, a densidade aumenta devido à evaporação do tolueno. Portanto, as gotas afundam sob pressão hidrostática, o que constitui a forma esférica. Depois disso, as esferas elastoméricas foram isoladas, lavadas com n-Hexano e secas sob vácuo durante algumas horas. Este método permitiu obter esferas com alguns poucos milímetros de diâmetro. As partículas Janus luminescentes foram obtidas através de um método semelhante ao previamente descrito na ref. [9]. Foi utilizada a radiação UV ($\lambda = 254$ nm) com diferentes tempos de exposição (12, 16, 20 e 24 horas) e em seguida, as esferas foram inchadas em tolueno, utilizando um aparelho de Soxhlet, durante 24 horas a 60 °C.

4.2.2.2 – Caracterização óptica e morfológica

As propriedades ópticas das amostras foram analisadas por medidas de absorção óptica e fotoluminescência (PL) na região de UV-Vis. Para as análises de absorção óptica, faremos uso dos resultados obtidos para as membranas preparadas pelo método de *casting* usando a mesma solução viscosa para as amostras S₀, S_I, S_{II} e S_{III}, apresentados na seção 6.1. Enquanto as medidas de PL foram capturadas diretamente a partir das esferas luminescentes. Utilizou-se o espectrofotômetro Ocean Optics (USB4000) com fibras ópticas para guiar a luz de uma lâmpada de deutério e tungstênio (modelo DTmini) para as medidas de absorção das membranas. A PL das esferas luminescentes foi coletada utilizando uma fibra óptica para conduzir a luz até o espectrofotômetro, neste caso, foi utilizada para a irradiação uma lâmpada de emissão no UV (comprimento de onda $\lambda = 365$ nm). As posições, tanto da lâmpada de irradiação quanto da fibra óptica, foram mantidas constantes, a fim de possibilitar a comparação das intensidades dos espectros recolhidos. As características morfológicas das esferas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio JEOL JSM-6390LV. Para essas análises uma camada ultrafina (~ 5 nm) de ouro foi depositada sobre as esferas por pulverização catódica (*sputtering*) em atmosfera de Ar⁺, usando uma corrente de 25 mA, durante 20 segundos a uma taxa de deposição de 2,5 Ås⁻¹. Por fim, as imagens de MEV foram realizadas usando uma voltagem de aceleração de 10 kV. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas utilizando um microscópio Nanosurf FlexAFM, onde foi possível obter, utilizando o software gratuito WSxM 5.0 no tratamento das imagens, os valores para a raiz quadrática média (RMS) da rugosidade e linhas de perfil de seções transversais do lado enrugado das esferas. As medidas de AFM foram realizadas em modo intermitente (*tapping mode*) em condições ambientes, com uma frequência de varredura de 1,0 Hz e 512×512 linhas.

4.2.3 – Resultados e discussões

A Figura 61 apresenta fotografias das esferas produzidas e imagens de MEV para uma esfera irradiada, onde o formato esférico perfeito é possível de ser observado. A fotografia na parte superior da Figura 61(a) foi gravada sob luz branca para as amostras S₀, S_I, S_{II} e S_{III} (com cerca de 2 mm de diâmetro), e na parte inferior as mesmas esferas

sob irradiação de luz UV ($\lambda = 365$ nm). Sendo que a matriz de PU/PBDO pura (amostra S_0) não apresenta luminescência, a luz na região do UV próximo é atribuída à reflexão da luz UV irradiada, enquanto que, para as amostras S_I , S_{II} e S_{III} é possível observar a emissão verde, característica do Alq3, cuja intensidade aumenta com a concentração Alq3 (ver PL na Figura 62). As Figuras 61 (b-d) apresentam fotografia e micrografias de MEV, para a esfera S_0 , com cerca de 2 mm de diâmetro, depois de irradiada com UV por 20 horas, inchada em tolueno em extrator Soxhlet e seca, respectivamente. Duas regiões distintas, sendo uma semitransparente e outra totalmente opaca, podem ser claramente observadas na Figura 61(b). As micrografias de MEV realizadas na região opaca revelaram a existência de rugas (ver Figura 61(d)), onde o limite da formação das rugas pôde ser identificado na Figura 61(c) e está indicado com uma linha pontilhada para facilitar a visualização. No canto inferior esquerdo da Figura 61(b) é apresentada uma representação do deus romano Janus com suas duas faces distintas. Na sequência iremos apresentar a investigação completa deste sistema, realizada a fim de caracterizar a influência da concentração de Alq3 e o tempo de irradiação UV na morfologia das rugas e das propriedades de intumescência das esferas.

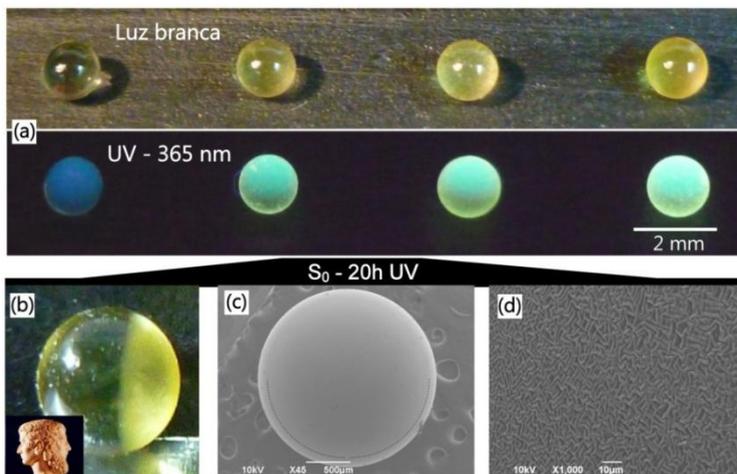


Figura 61: (a) e (b) Fotografias das esferas produzidas com diferentes concentrações de Alq3. Em (a), no topo irradiação sob luz branca e na parte inferior respectiva fotoluminescência sob luz UV. Imagens de MEV (c) e (d) da esfera S_0 após 20 horas de irradiação por UV e processo de inchamento, onde o hemisfério enrugado e a morfologia das rugas podem ser observados em detalhes.

4.2.3.1 – Absorção óptica e Fotoluminescência

Os espectros de absorção, obtidos para membranas de composição idênticas (PU/PBDO e PU/PBDO+Alq3) e apresentados na seção 6.1, são reapresentados juntamente com os espectros de PL das esferas de PU/PBDO+Alq3 na Figura 62 para fins de comparação. A linha tracejada cinza representa a absorbância e o espectro característico da PL para o composto Alq3 em solução de clorofórmio, com as bandas de absorção e de emissão centradas em 387 nm e 516 nm, respectivamente. A linha preta pontilhada representa a absorbância da membrana não dopada de PU/PBDO (S_0), em que apenas uma banda de absorção larga entre 200 nm e 300 nm, pode ser observada. Os espectros de absorção e de PL das amostras PU/PBDO+Alq3 para diferentes concentrações de Alq3 (S_I , S_{II} e S_{III}) são apresentadas pelas linhas contínuas. A elevada absorção da matriz elastomérica até 300 nm está claramente presente, mas em torno de 367 nm, é possível identificar a contribuição da banda de absorção característica do Alq3, cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração do luminescente, como é esperado. Um deslocamento para o azul de aproximadamente 20 nm em comparação com o espectro de absorção do Alq3 em solução pode ser observado, sendo este efeito bem conhecido e reportado na literatura [164]. Basicamente, isso se deve a redução de graus de liberdade da molécula emissora, impossibilitando a dissipação de energia por processos não radioativos e resultando em emissões mais energéticas.

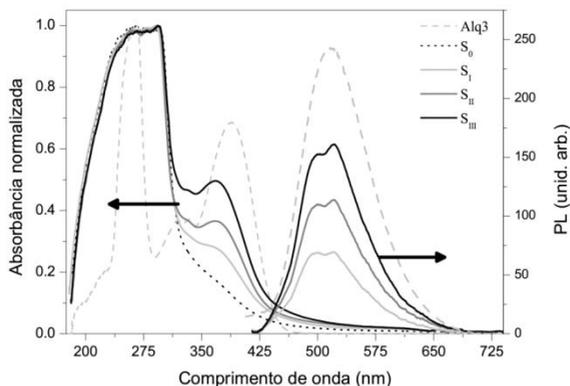


Figura 62: Espectros de absorbância (esquerda) e PL (direita) para Alq3 em solução de clorofórmio, membrana de PU/PBDO (S_0) e amostras de PU/PBDO+Alq3 (S_I , S_{II} e S_{III} - absorção de membranas e PL das esferas).

As medidas de PL das amostras S_I , S_{II} e S_{III} foram obtidas a partir das esferas (após o processo de irradiação UV, inchamento e secagem), sob irradiação usando uma lâmpada UV com comprimento de onda de 365 nm, que é característico da banda de absorção do Alq3. Os espectros de PL das esferas PU/PBDO+Alq3 (S_I , S_{II} e S_{III}) mostraram uma emissão verde com máximo de cerca de 520 nm, característica do Alq3, semelhante com a PL do composto luminescente em solução. Além disso, se observou que a intensidade da PL aumenta com o aumento da concentração do Alq3. A partir destes resultados, é possível constatar que as moléculas de Alq3 foram incorporadas com sucesso na matriz elastomérica e teve suas propriedades ópticas preservadas. É importante ressaltar que o espectro de PL não possui alteração se capturado exclusivamente no hemisfério enrugado, assim não foi necessário se preocupar com esse aspecto para a coleta dos espectros de PL.

A reprodutibilidade na produção das esferas e a homogeneidade da dopagem são apresentadas na Figura 63, onde na parte superior da figura fotografias das esferas, com diâmetro médio de 2 mm, dopadas com Alq3 (S_{II}) coletadas sob luz branca e UV, esquerda e direita, respectivamente. Na parte inferior da Figura 63 são apresentadas micrografias ópticas, de um corte de seção transversal de uma esfera S_{II} , obtidas a partir de um microscópio de fluorescência, nos modos transmitância de luz branca (inferior esquerdo) e luminescência quando irradiada com UV (inferior direito). A homogeneidade da dispersão do Alq3 pela matriz elastomérica pôde ser confirmada e observada na imagem inferior direta. As ondulações na parte de baixo da esfera são devidas ao corte não ter ficado contínuo, como pode ser visto também na micrografia inferior direita. Tanto as fotografias superiores quanto as micrografias inferiores foram realizadas em esferas S_{II} antes de serem submetidas ao processo de criação das rugas, ou seja, antes de serem partículas Janus.

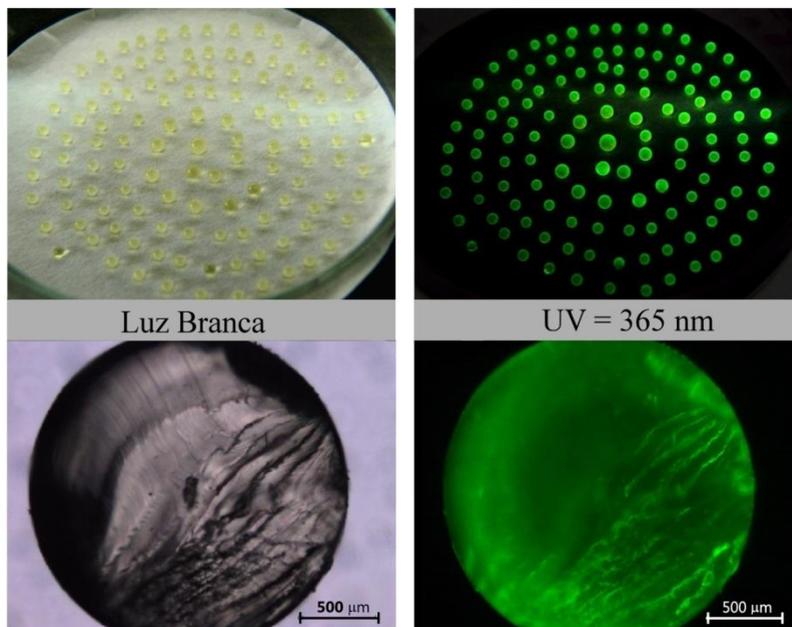


Figura 63: Parte superior, fotografias de esferas dopadas com Alq3 sob luz branca e irradiação UV. Parte inferior, micrografias ópticas, de uma esfera dopada cortada ao meio, coletadas nos modos de transmitância e fluorescência. Tanto as partes superiores quanto as inferiores se referem à amostra S_{II}.

4.2.3.2 – Análises morfológicas

A Figura 64 apresenta as micrografias de MEV para as partículas Janus em diferentes concentrações e tempos de irradiação UV. Observa-se claramente que a boa formação de rugas sem a ocorrência de rachaduras na superfície depende fortemente tanto do tempo de irradiação quanto da concentração do luminescente Alq3. Desta forma, quanto maior o tempo de exposição UV e a concentração do dopante menor a amplitude (profundidade) das rugas e aumenta o aparecimento de rachaduras. Além disso, o aumento na concentração de Alq3 faz com que a frequência das rugas também aumente em detrimento da amplitude (ver sequências verticais 12 h e 16 h da Figura 64). Essas tendências observadas foram corroboradas por análises a partir de medidas de microscopia de força atômica, onde os valores das alturas, rugosidades médias, e linhas de perfis puderam ser obtidos.

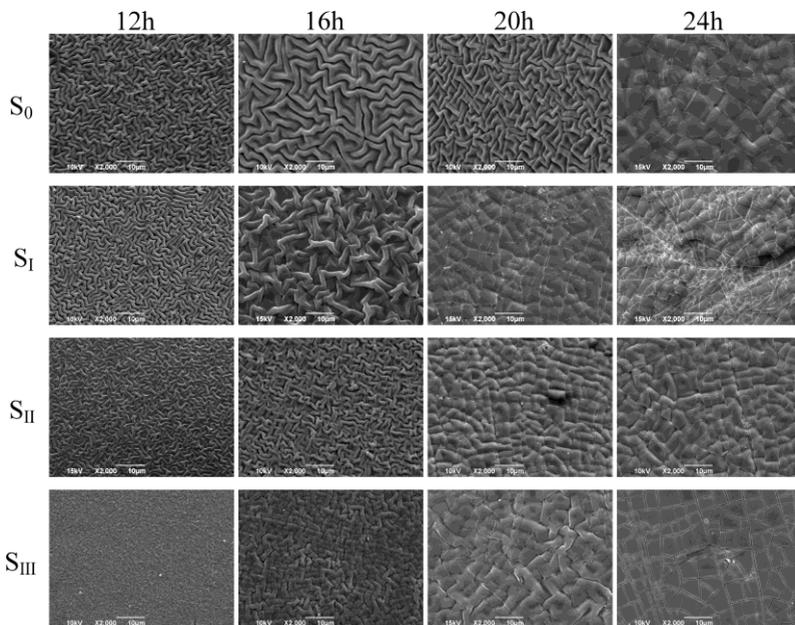


Figura 64: Micrografias de MEV para as partículas Janus S₀, S_I, S_{II} e S_{III} em função do tempo de irradiação UV e da concentração do dopante Alq3.

Deste modo, a técnica de AFM foi utilizada para estudar a morfologia das esferas e a influência do tempo de exposição UV e a concentração do Alq3 sobre a formação e características das rugas. Adotou-se uma região de análise semelhante para todas as amostras, assim as medidas foram realizadas no topo do hemisfério enrugado das esferas.

A Figura 65 apresenta um conjunto de imagens de AFM coletadas para um comprimento lateral de varredura de 50 µm, em que as colunas e as linhas são referentes ao tempo de exposição UV e a concentração do dopante, respectivamente. Em um primeiro momento, é possível ver que a periodicidade das rugas aumenta com o aumento da concentração de Alq3, por outro lado, diminui quando o tempo de irradiação é aumentado, o que corrobora as análises feitas a partir das micrografias de MEV. Como discutido anteriormente [7, 8], a radiação UV promove, na superfície exposta, a quebra de uma série de ligações químicas (C-C, C-O, N-H, C-H, entre outras) provocando assim novas ligações cruzadas (reticulação) entre os polímeros das cadeias de

PU/PBDO, o que resulta na formação de uma fina camada superficial mais rígida e com um comportamento menos elástico. Assim quando a esfera é submetida ao inchamento, a parte superficial não irradiada e o volume interno sofrem deformações elásticas, já a camada irradiada sofre deformação plástica, ou seja, deformação permanente e, esse processo é responsável pela formação dos padrões de rugas depois do processo de inchamento.

Para os tempos mais elevados de irradiação UV (20 h e 24 h) e concentrações de Alq3 (S_{II} e S_{III}), a formação de rachaduras na superfície é mais pronunciada. Entendemos que isso se deve ao fato de que as moléculas de Alq3 encapsuladas em meio à matriz polimérica atuam como uma espécie de impureza, aumentando a desordem e, conseqüentemente, reduzindo os segmentos poliméricos depois da irradiação UV, ou seja, novas reticulações com segmentos poliméricos menores. Por isso, para as situações de maiores tempos de irradiação e/ou concentrações de Alq3, a elasticidade da região irradiada é reduzida drasticamente. Para o limite superior investigado, amostra S_{III} irradiados por 24 h, a superfície ficou muito mais rachada, em comparação às outras, ficando ainda bastante plana o que indica que as rachaduras surgiram tão logo se iniciou o processo de inchamento das esferas, não tendo assim qualquer deformação plástica da superfície irradiada. A partir destas análises, foi possível estabelecer as condições ideais de concentração e tempo de irradiação UV para obter rugas com a morfologia desejada. Para ter uma melhor visualização deste efeito, investigamos as linhas de perfil de seções transversais das imagens de AFM, ver parte inferior da Figura 65.

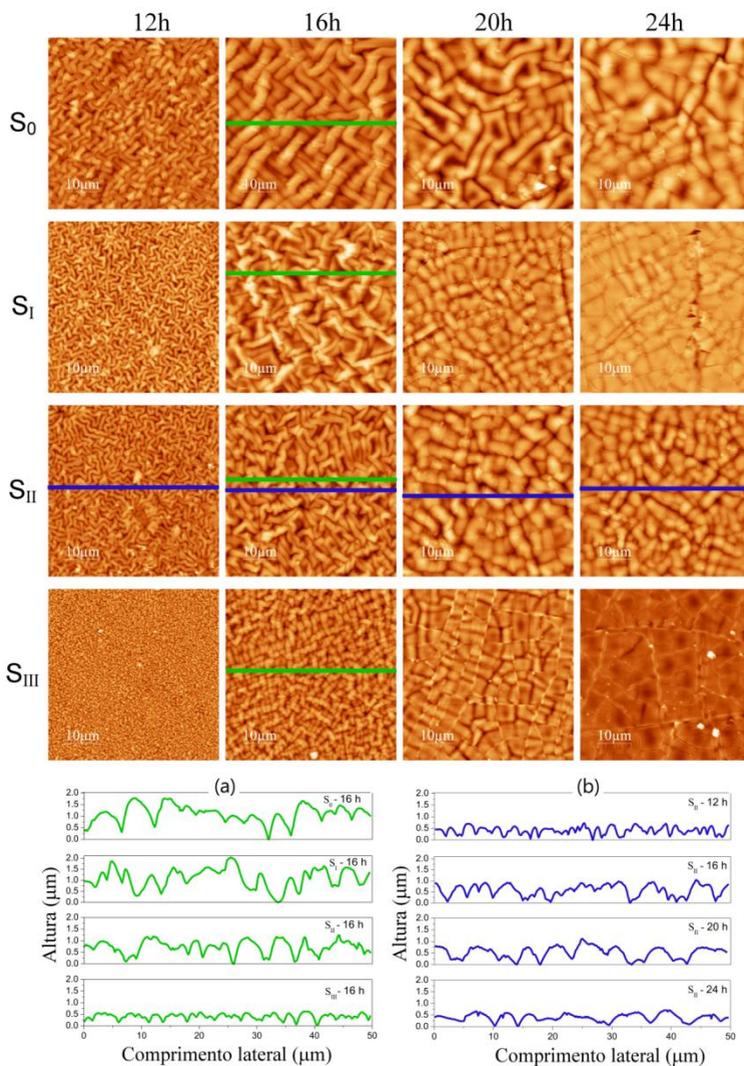


Figura 65: Micrografias de AFM (comprimento de varredura 50 μm) para as partículas Janus em função do tempo de irradiação UV (12, 16, 20 e 24 horas) e para os sistemas elastoméricos PU/PDBO puro e dopado com diferentes concentrações de Alq3 (S_0 , S_I , S_{II} e S_{III}). (a) e (b) linhas de perfil da seção transversal para diferentes concentrações do dopante (linhas verdes) e em função do tempo de irradiação UV (linhas azuis), respectivamente. As barras verdes e azuis nas imagens de AFM indicam a posição para a coleta das respectivas linhas de perfil.

As linhas de perfil de seção transversal são apresentadas na Figura 65(a) e Figura 65(b). Sendo para o lado esquerdo Figura 65(a), as curvas obtidas para as diferentes concentrações de Alq3 após 16 h de irradiação UV e o processo de inchamento, onde é possível observar que juntamente com a redução da periodicidade das rugas (cerca de 5 μm e 1,5 μm para S_0 e S_{III} , respectivamente), a profundidade também é drasticamente reduzida em função do aumento da concentração do dopante. O lado direito Figura 65(b) mostra o efeito do tempo de irradiação UV para a amostra de S_{II} . Neste caso, a periodicidade das rugas aumenta com o aumento do tempo de irradiação (cerca de 1 μm e 4 μm , durante 12 h e 24 h, respectivamente), mas a profundidade apresenta um valor máximo para a amostra submetida a 16 h de irradiação.

O gráfico das rugosidades RMS, obtidas para cada uma das imagens da Figura 65 é apresentada na Figura 66(a). Observa-se claramente que todas as amostras adotam o mesmo comportamento em função do tempo de irradiação UV, onde o tempo de 16 h de irradiação produz os máximos valores da rugosidade RMS para todas as amostras. Isto indica que, independentemente da concentração de Alq3, este tempo de irradiação otimiza a formação de rugas para esse sistema. Além disso, vemos que a rugosidade RMS diminui quando a concentração de Alq3 é aumentada, esse resultado está de acordo com as análises realizadas para as profundidades das rugas, investigadas via linhas de perfil de seção transversal e apresentadas na Figura 65.

Extrapolando as curvas de rugosidade da Figura 66 (para tempos inferiores a 12 h) até que o valor da rugosidade RMS fosse praticamente nulo, o que significaria uma superfície lisa e livre de rugas, é possível estimar um tempo de irradiação UV mínimo para ativar a formação das rugas. Desta forma, temos que o valor obtido é de cerca de 8 horas. De fato, testes foram realizados com tempos de irradiação menores (4 h e 8 h), os resultados não são apresentados aqui, uma vez que demonstraram formação de rugas quase imperceptíveis, mesmo para a amostra S_0 após irradiação de 8 horas. Já as amostras irradiadas por 4 horas nenhuma alteração morfológica pode ser detectada. Dessa forma, entendemos que uma dose mínima de energia deve ser fornecida ao sistema para que ocorram quebras e novas ligações químicas e uma camada superficial se torne consideravelmente mais rígida do que o restante da esfera.

A razão de inchamento (ε) para as amostras esféricas dos diferentes sistemas PU/PBDO puro e dopado em função do tempo de

irradiação UV é apresentado na Figura 66(b). Este gráfico pode ajudar a compreender os efeitos até aqui observados. Assim, o ε para cada esfera foi determinado a partir da equação (20):

$$\varepsilon = \left[\frac{D_s - D_d}{D_d} \right] \times 100 \quad (20)$$

Onde, D_s e D_d são os diâmetros das esferas medidos quando inchadas e após secas, respectivamente. Para este procedimento imagens de microscopia óptica das esferas (inchadas e secas) foram coletadas juntamente com uma escala micrométrica e os diâmetros medidos por meio da análise dessas imagens, utilizando o software ImageJ[®].

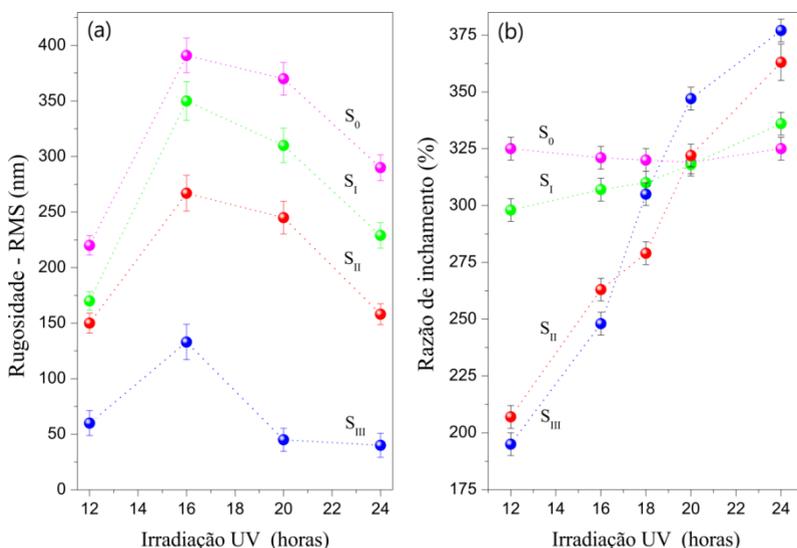


Figura 66: (a) Rugosidade RMS e (b) razão de inchamento para as diferentes partículas Janus (S₀, S_I, S_{II} e S_{III}) em função do tempo de irradiação UV ($\lambda = 256$ nm).

Podemos observar, na Figura 66(b), que até 16 horas de irradiação UV os valores de ε são menores para amostras com maiores concentrações de Alq₃ (S_{II} e S_{III}). Isso corrobora o fato de que a rugosidade RMS e a amplitude das rugas são maiores para as esferas não dopadas S₀ e/ou com baixa concentração de luminescente S_I. Considerando que a irradiação produz uma camada superficial mais rígida do restante da esfera, podemos interpretar as curvas de ε onde

tempos até 16 h de irradiação produz uma camada rígida o bastante para impedir um inchamento próximo ao sistema não dopado, mas ainda com deformação elástica uma vez que as rachaduras ainda não estão presentes. Assim, para os sistemas S_0 e S_I a camada irradiada ainda não é bastante rígida o que permite inchamentos maiores, logo as rugas tendem possuírem maiores amplitudes e/ou profundidade. No entanto, uma mudança de comportamento é observada, para tempos superiores a 18 h de irradiação, o que culmina em uma inversão, onde a razão de inchamento é mais elevada para as amostras S_{II} e S_{III} após 24 h de exposição ao UV. Este efeito coincide com a redução dos valores das rugosidades RMS obtidos para tempos superiores a 16 h de irradiação. Uma possível explicação é que para tempos de irradiação superiores a 18 h o inchamento é acompanhado por rupturas na camada reticulada da superfície, o que permite aumentas o volume da esfera durante o inchamento, mas sem que ocorra deformação plástica na pele mais rígida. A ocorrência dessas rupturas corrobora com o aparecimento de fissuras superficiais, especialmente para 24 h de irradiação e as maiores concentrações de Alq_3 (S_{III}), ver imagens de AFM na Figura 65. Este efeito pode ser explicado pelo aumento da dureza da camada superficial irradiada devido ao aumento do tempo de irradiação UV. Deste modo, a região irradiada se torna demasiadamente rígida e sua resistência mecânica não suporta o processo de inchamento que induz o aparecimento de fissuras nessa pele mais rígida.

Uma análise cuidadosa do comportamento, apresentado na Figura 66(b) para as esferas não dopadas (S_0), revela que os valores de ε inicialmente diminui ligeiramente com o aumento até 20 h de irradiação UV, porém ε aumenta quando S_0 é exposta ao UV por 24 h. Acreditamos que, neste caso, o efeito de longas exposições ao UV acarreta no aumento do número de segmentos de reticulação, fazendo com que a superfície irradiada se torne cada vez mais rígida, porém exibindo ainda resistência mecânica capaz de suportar as forças de deformação. Já para 24 h de irradiação é que se tem início ao surgimento de fissuras na superfície irradiada, como discutido acima, o que permite o volume da esfera inchar sem a ação de retenção da camada irradiada. Além disso, a variação de ε , em função tempo de irradiação, aumenta enormemente quando a concentração de Alq_3 é aumentada, o que corrobora e sugere que o dopante atua como uma impureza em entre as cadeias elastoméricas e cooperando com o

aumento no processo de reticulação, deixando assim a camada irradiada mais rígida com o aumento da dopagem.

4.2.3.3 – *Produção de microesferas luminescentes por microfluídica*

Como já discutido, temos que o método de microfluídica pode ser usado para produzir uma grande quantidade de esferas luminescentes homogêneas com diâmetros micrométricos. Esta técnica, envolvendo sofisticados aparatos tecnológicos, tem sido utilizada para produzir esferas elastoméricas de PU/PBDO com tamanhos micrométricos [202, 204]. Contudo, não só demonstramos aqui que também é possível produzir esferas de PU/PBDO dopadas com Alq3 por microfluídica, mas que uma sutil mudança na razão de tolueno na solução polimérica precursora permite produzir esferas menores e monodispersas sem necessidade de recursos tecnológicos demasiadamente sofisticados. A nova solução tem a razão entre os polímeros (PU e PBDO) e dopagem idêntica ao que foi descrito anteriormente para a amostra S_{II} [(99,5% wtPU/PBDO)+(0,5% wtAlq3)], apenas a proporção de tolueno foi aumentada de 40 %wt para 80 %wt. Com este procedimento, a solução se comporta mais próxima a um fluido newtoniano por maior período de tempo. Assim, o tempo para a produção de microesferas pôde ser aumentado por várias dezenas de minutos e os melhores parâmetros e procedimentos para a produção de gotas de homogêneas foram estabelecidos e são apresentados na sequência.

Resumidamente, usamos um fluxo (Φ) de dois líquidos imiscíveis (chamamos aqui de fases contínua e descontínua) em um tubo de ligação coaxial com a agulha, para produzir esferas de tamanho micrométrico (como mostrado na Figura 67). Estas duas fases foram continuamente injetadas usando duas bombas de infusão específicas para seringas (modelo KDS100) em taxas de fluxo independentemente que foram ajustadas para formar as gotas de PU/PBDO+Alq3.

Para a fase contínua foi utilizado óleo de silicone, condicionado numa seringa de 20 mL (18 mm de diâmetro interno) equipada com uma agulha de calibre 18 (com diâmetro interno de 0,84 mm) conectada a um tubo de PVC de 0,9 de diâmetro interno. A nova solução polimérica (PU/PBDO+Alq3 em 80 %wt de tolueno) foi despejada em uma seringa de 1 mL (com diâmetro interno de 4,3 mm) equipada com uma agulha de calibre 30 (0,15 mm de diâmetro interno), que foi usada como fase descontínua, precursora das pequenas gotas de solução polimérica

luminescente (ver Figura 67). Uma vez que a maioria das variáveis (viscosidade e densidade das fases, diâmetro interno das agulhas, geometria do canal, etc.) foram mantidas constantes, temos para este sistema, que o tamanho das esferas é fortemente dependente do fluxo (vazão) de cada fase. Esferas monodispersas com 170 μm e 50 μm de diâmetro foram obtidas com sucesso para um escoamento da fase contínua, de 20 mL/h e 30 mL/h, respectivamente. Em ambos os casos, o fluxo da fase descontínua foi mantida constante em 1,5 mL/h (ver Figura 68). As esferas resultantes foram curadas (evaporação máxima do solvente e, completa reticulação dos polímeros) imersas no banho de óleo de silicone durante pelo menos 3 h. Depois disso, as pequenas esferas elastoméricas foram separadas do óleo, lavadas com n-Hexano e secas sob vácuo durante algumas horas.

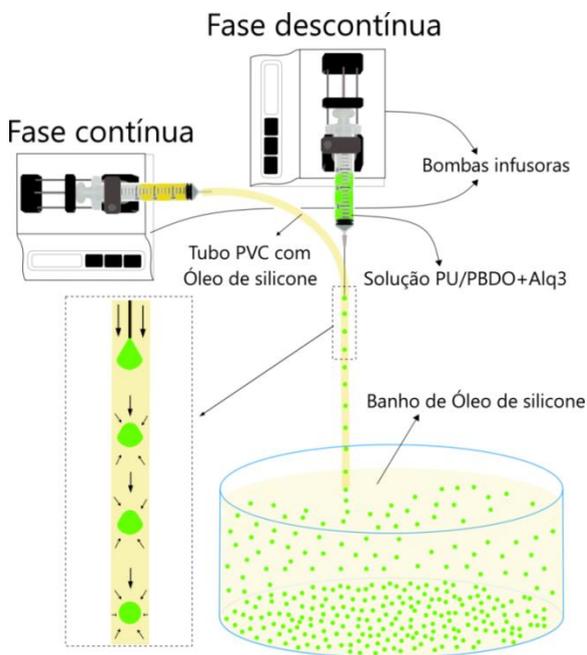


Figura 67: Esquema da montagem experimental utilizada na produção de esferas por microfluídica.

A Figura 68 apresenta micrografias de MEV e ópticas (para luz branca no modo transmitância e a fotoluminescência) das esferas

produzidas com fluxos (a) 20:1,5 mL/h e (b) 30:1,5 mL/h para as fases contínua:descontínua, respectivamente, onde é possível observar a monodispersividade das esferas de tamanhos micrométricos. A fotoluminescência foi capturada com um microscópio óptico de fluorescência e revela uma emissão na cor verde característica do Alq₃, sendo homogênea em todas as esferas.

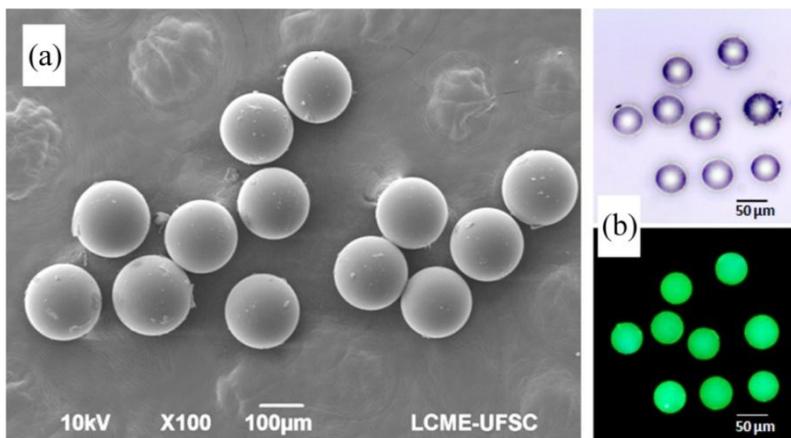


Figura 68: (a) Micrografia MEV e (b) micrografias ópticas e de luminescência para as esferas de [(99,5% wtPU/PBDO)+(0,5% wtAlq₃)] produzidas por microfluídica, onde o fluxo da fase contínua foi de (a) 20 mL/h e (b) 30 mL/h e para fase descontínua um fluxo constante de 1,5 mL/h, respectivamente.

Um estudo sistemático variando o fluxo da fase descontínua a fim de determinar a efetiva influência de cada fase nos diâmetros finais das esferas e os melhores parâmetros/valores para a produção de esferas luminescentes monodispersas por microfluídica foi realizado. Microscopia óptica de luminescência foi utilizada para investigar as esferas produzidas e os resultados são apresentados na Figura 69 para luz branca transmitida (lado esquerdo – imagens usadas para determinar o diâmetro médio das esferas) e para a luminescência (lado direito) quando irradiadas com UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). De maneira análoga ao procedimento anterior, mas agora a fase contínua foi mantida constante em 30 mL/h e o fluxo da fase descontínua foi variado em (a) 5 mL/h, (b) 2 mL/h e (c) 1 mL/h, resultando em esferas com diâmetros maiores de 300 µm, aproximadamente 70 µm e menores de 40 µm, respectivamente (ver Figura 69). Na Figura 69(b) onde uma esfera que ficou fora do plano focal pode ser facilmente ignorada, para a imagem de luz branca

transmitida, mas quando observada via luminescência fica evidente sua existência, assim ajustando o plano focal podemos identificar perfeitamente uma esfera de dimensões similares às demais (~70 μm – ver imagens inseridas na Figura 69(b)).

Os valores dos diâmetros médios obtidos em função dos respectivos fluxos (Φ) para as fases contínuas e descontínuas são apresentados na Tabela 6. Onde uma tendência de redução do diâmetro médio pode ser observada com o aumento da razão entre os fluxos das fases (contínua/descontínua). Contudo, os resultados sugerem que o fluxo da fase descontínua possui maior influência nos diâmetros médios finais.

Tabela 6: Compilação para os fluxos (Φ) das fases contínua e descontínua utilizadas e os respectivos diâmetros médios obtidos para as esferas PU/PBDO+Alq3 produzidas por microfluídica.

$\Phi_{\text{cont.}}$ (mL/h)	$\Phi_{\text{descont.}}$ (mL/h)	Diâmetro médio (μm)
30	5,0	330
30	2,0	70
30	1,5	50
30	1,0	38
20	1,5	170

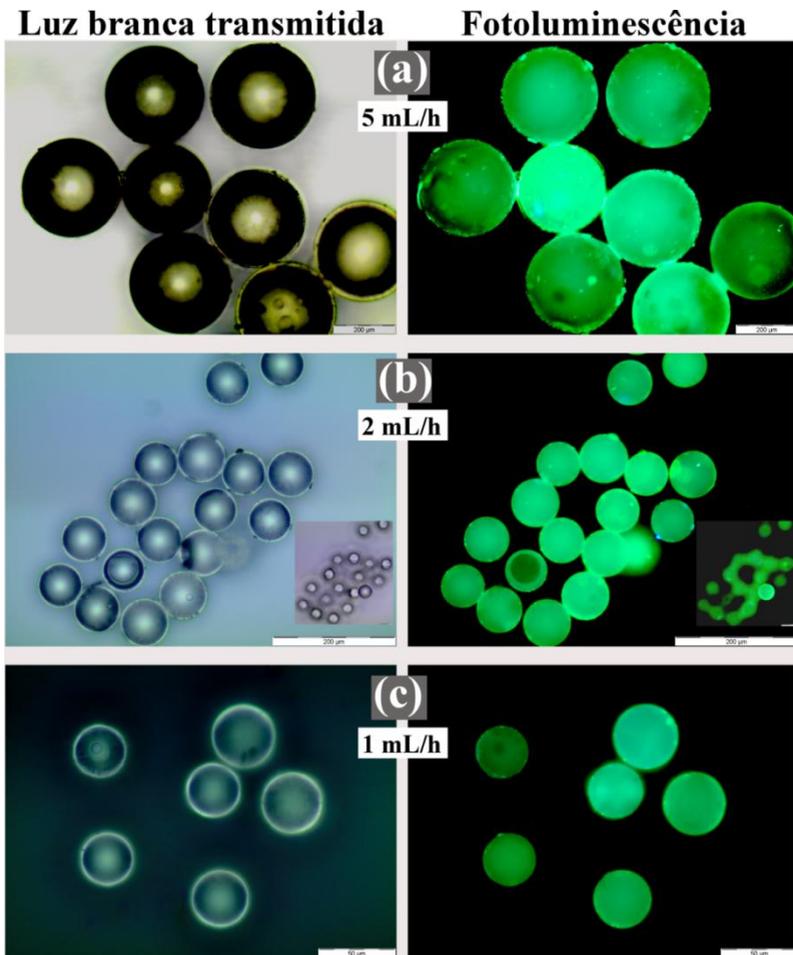


Figura 69: Micrografias ópticas coletadas para as esferas de 99,5% *w*rPU/PBDO+0,5% *w*rAlq3 produzidas por microfluídica, sendo nos modos de luz branca transmitida (lado esquerdo) e fotoluminescência (lado direito). Em (b) as imagens inseridas estão em um plano focal ligeiramente acima da imagem maior.

4.2.4 – Conclusões

Com este trabalho demonstramos que é possível produzir partículas Janus luminescentes utilizando como corante o composto bem conhecido Alq3 e uma matriz elastomérica de PU/PBDO. Os efeitos em

função do tempo da irradiação UV e a concentração de Alq3 foram investigados, a fim de estabelecer as condições otimizadas para originar uma superfície enrugada. Assim, concentrações de Alq3 abaixo de 0,75 % *w*t (em relação ao sistema PU/PBDO) são sugeridas, uma vez que esta concentração se mostrou prejudicial para a formação de rugas sem fissuras e reduz drasticamente a rugosidade RMS da superfície irradiada. De modo interessante, o tempo ideal de exposição UV, utilizado para a formação de rugas nos sistemas dopados e, que resultou em boas rugas com os valores mais elevados de RMS, foi de 16 h. Tempos de exposições ao UV mais elevados podem induzir o surgimento de fissuras na superfície irradiada, como resultado da reticulação e ruptura da “pele” mais rígida, durante o processo de inchamento, principalmente para as concentrações mais elevadas de Alq3. Analisando as rugas como se fossem ondulações que se repetem periodicamente temos que, o comprimento de onda das rugas produzidas é na ordem de micrometros, o que permite o aprisionamento e/ou liberação de micro objetos por inchamento e desinchamento das esferas em diferentes ambientes e/ou solventes. Para monitorar esse tipo interação é mais simples se as partículas Janus luminescentes foram utilizadas. A utilização de partículas Janus permite o uso dessas esferas em uma interface entre diferentes e imiscíveis solventes e/ou solubilidades distintas, permitindo diferentes características inchamento da rede polimérica. Por fim, demonstramos a possibilidade de produção de partículas luminescentes de tamanho micrométrico com a técnica de microfluídica. Os parâmetros foram investigados e uma nova rota de produção de baixa tecnologia e baixo custo foi desenvolvida. Tanto o aprendizado da técnica por si só quanto o aprimoramento dos procedimentos experimentais desse trabalho abrem novos horizontes para a continuidade da pesquisa, mas também para aplicações desses sistemas em sensoriamento óptico biológico.

4.3 – Produção de esferas elastoméricas luminescentes usando soluções de PU/PBDO dopadas com diferentes compostos luminescentes

Estudos sistemáticos com o intuito de investigar a viabilidade de fabricação de esferas elastoméricas de PU/PBDO, utilizando diferentes compostos luminescentes, foram realizados serão apresentados nessa seção. Basicamente, utilizamos como materiais luminescentes moléculas orgânicas pequenas baseadas em benzotiadiazol e dois polímeros distintos. As esferas produzidas foram analisadas via fotografias sob luz branca e irradiação UV, espectroscopia e microscopia ótica de luminescência. Para as moléculas pequenas foi observada supressão da luminescência e perda da característica esférica para concentrações iguais e superiores a 0,50 % *wt*. Sendo que, a dopagem de 0,25 % *wt* apresentou máxima intensidade de emissão, para todas as amostras dopadas com moléculas pequenas. A homogeneidade e/ou heterogeneidade da dopagem também foram investigadas. Nesse trabalho apresentamos os procedimentos experimentais e os resultados e discussões das caracterizações ópticas realizadas. Desta forma esse capítulo não seguirá a estruturação adotada anteriormente, pois entendemos que não existe a necessidade de uma introdução/revisão bibliográfica uma vez que já fora realizada na seção anterior.

4.3.1 – Materiais e procedimentos experimentais

Para esse estudo foram utilizados como matriz polimérica o elastômero PU/PBDO, na proporção 60/40, apresentado e discutido anteriormente e nas referências [7-9]. Entre os compostos luminescentes utilizados, podemos dividir em dois grupos; um primeiro englobando três diferentes moléculas baseadas em um centro de benzotiadiazol, descritas na seção 3.2.2 e aqui chamadas apenas de 3a, 3c e 3e (o composto 3c possui estrutura molecular semelhante aos compostos 3a e 3e e pode ser encontrado na ref. [157]). O segundo grupo envolve dois polímeros luminescentes distintos, baseados em conjugações de polifenilvinil (PPV), chamados aqui de *Super yellow* (SY) e *OC₃C₈-PPV-red*, já apresentados na seção de materiais de métodos. Os métodos de produção das esferas foi similar ao utilizado e apresentado na seção anterior.

4.3.2 – Resultados e discussões

Inicialmente foram produzidas esferas usando o composto luminescente 3e, nas concentrações 0,025 %wt; 0,050 %wt; 0,10 %wt; 0,25 %wt; 0,50 %wt; 0,75 %wt a fim de investigar efeitos e melhores concentrações de dopagem. A Figura 70(a) apresenta fotografias das esferas de PU/PBDO não dopada e dopadas com as diferentes concentrações de 3e irradiadas com luz branca e UV. Visualmente é possível observar o aumento da luminescência em função do aumento da concentração do dopante até a concentração de 0,25 %wt que apresentou maior intensidade e uma sensível redução na emissão para concentrações maiores. Esse efeito pode ser devido a supressão da luminescência devido a formação de aglomerados das moléculas luminescentes e por conseqüência transferência/dissipação de energia por processos não radioativos. Medidas de PL obtidas para as esferas em condições experimentais idênticas e são apresentadas na Figura 70(b) e comprovam o efeito de supressão, onde a intensidade da PL para a dopagem de 0,75 %wt decresceu cerca de 50 % quando comparado a emissão da amostra dopada com 0,25 %wt (ver Figura 70). Além disso, o fato da esfera dopada na concentração de 0,50 %wt não possuir formato esférico reforça a ideia da ocorrência de aglomerações dos compostos luminescentes, contudo o formato esférico foi novamente obtido para a concentração de 0,75 %wt. Como ambas as amostras apresentam supressão de luminescência crescente para o aumento da concentração do dopante, temos que uma possível explicação é que a aglomeração esteja ocorrendo em ambas as amostras, mas com formatos distintos. Assim, uma aglomeração está sendo prejudicial à conformação do polímero PU/PBDO na forma esférica e a outra não, mas ambos causam supressão da luminescência.

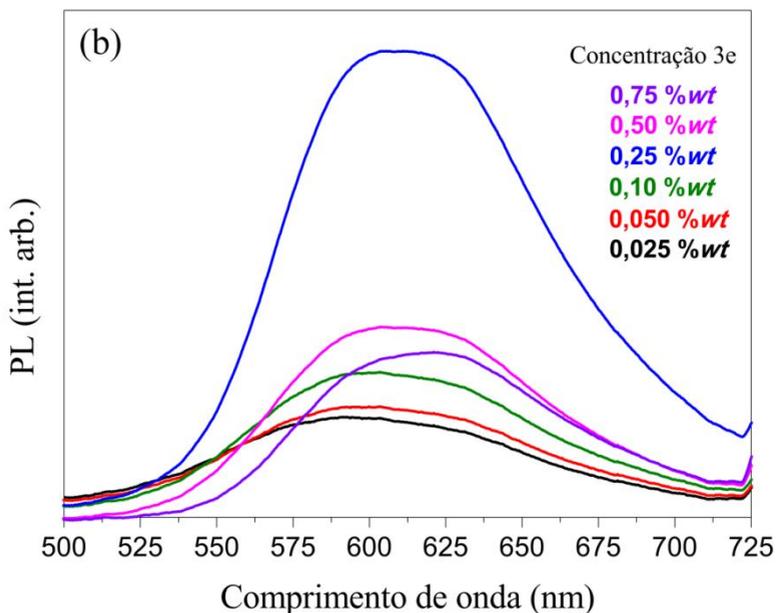
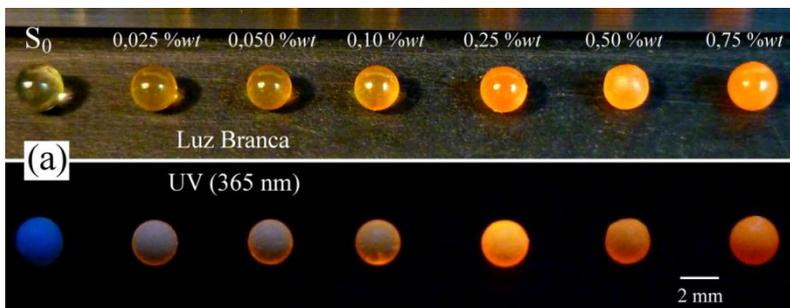


Figura 70: (a) Fotografias de esferas de PU/PBDO pura (S_0) e dopadas com o composto 3e em diferentes concentrações sob luz branca e irradiação UV. (b) Espectros de fotoluminescência para as respectivas esferas dopadas.

Cortes transversais foram realizados e analisados em microscópio de fluorescência, a fim de investigar possíveis ocorrências de aglomerados no volume da matriz polimérica das esferas de PU/PBDO dopadas com 3e. A Figura 71 apresenta micrografias obtidas nos modos de campo claro e fotoluminescência de cortes transversais das esferas

dopadas com o composto 3e nas concentrações (a) 0,25 % wt, (b) 0,50 % wt e (c) 0,75 % wt.

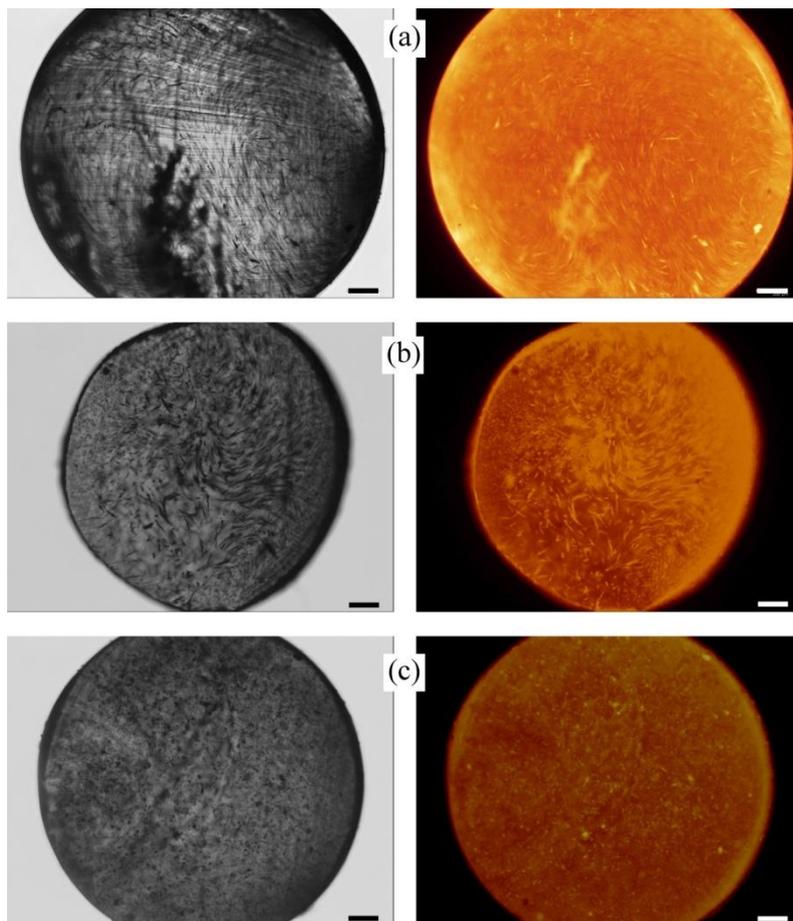


Figura 71: Micrografias de cortes transversais, em (lado esquerdo) modo de campo claro (luz branca transmitida) e (lado direito) fotoluminescência das esferas dopadas com 3e nas concentrações (a) 0,25 % wt, (b) 0,50 % wt e (c) 0,75 % wt. As barras (brancas e pretas) nas imagens corresponde à 200 μm .

É possível observar claramente a ocorrência de aglomerados do composto luminescente para as três concentrações de dopagem. Contudo, mesmo apresentando formatos anisotrópicos (formato de

agulhas) semelhantes entre si, os aglomerados são menores e mais finos (cerca de 100 μm de comprimento e geralmente menos de 5 μm de diâmetro) para a concentração de 0,25 % *wt* do que quando comparado para a amostra de dopagem em 0,50 % *wt*, cerca de 180 μm e 20 μm de comprimento e diâmetro, respectivamente. Os maiores formatos, tanto em comprimento quanto em diâmetro, dos aglomerados podem ser responsáveis para alcançar o regime de supressão da luminescência e por desestabilizar a matriz elastomérica. Aparentemente, os aglomerados anisotrópicos perdem sua estabilidade estrutural para a concentração de 0,75 % *wt* e uma nova configuração, agora de aglomerados particulados com dimensões quase isotrópicas podem ser observadas. Por sua vez, essa nova configuração não interfere de modo demasiado na matriz de PU/PBDO e, esferas puderam ser novamente conformadas. Porém, as aglomerações continuam apresentando efeito supressor para a luminescência (ver Figura 71).

A Figura 72 apresenta (a) e (c) fotografias, sob luz branca e irradiação UV para as esferas de PU/PBDO puras e dopadas, com os compostos 3a e 3c em diferentes concentrações e, (b) e (d) espectros de PL obtidos para as esferas dopadas. Claramente observa-se que a PL aumenta com o aumento da concentração do dopante, como era esperado. Além disso, como já observado para o composto 3e o efeito de supressão ainda não está presente para a concentração de 0,25 % *wt*. Dessa forma, tomando de exemplo o observado para o composto 3e, dopagens superiores a esta concentração não foram testadas. Macroscopicamente a matriz elastomérica das esferas foi homoganeamente dopada pelos compostos 3a e 3c, uma vez que não se observa regiões contrastantes com e sem luminescência. Análises de cortes transversais das esferas por microscopia óptica de fluorescência revelaram que para o composto 3a a dopagem estava realmente homogênea, mas para o composto 3c observou aglomerações do composto luminescente (ver Figura 74 (a) e (b)). De certa forma, para o composto 3c, mesmo tendo formado aglomerados não houve supressão de luminescência e tão pouco influência na conformação esférica da matriz elastomérica. Assim, acreditamos estar em um regime similar ao observado para as esferas dopadas com 3e a 0,25 % *wt* e muito provavelmente a supressão da luminescência e não formação esférica deve ocorrer para maiores concentrações de dopagem, contudo isso não foi investigado tendo em vista que esses efeitos não são desejados.

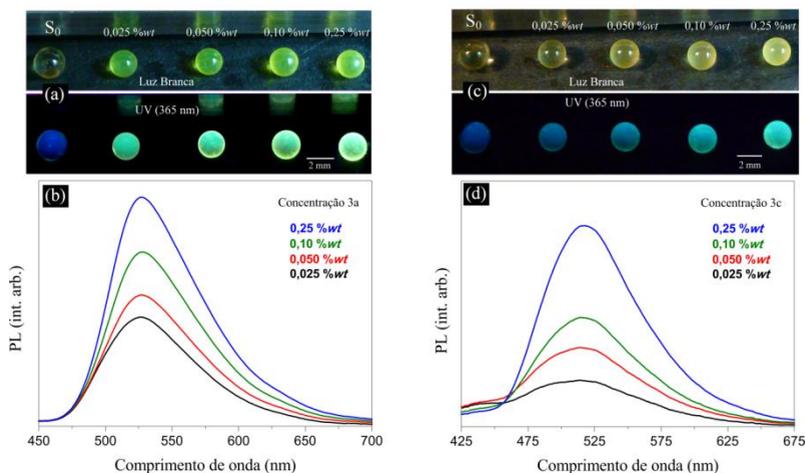


Figura 72: (a) e (c) Fotografias, sob luz branca e irradiação UV e, (b) e (d) espectros de PL (coletadas com excitação UV = 365 nm), para esferas de PU/PBDO pura e dopadas com os compostos 3a e 3c em diferentes concentrações, respectivamente.

Esferas milimétricas de PU/PBDO dopadas com os copolímeros luminescentes SY e OC₃C₈-PPV-red foram produzidas seguindo os procedimentos experimentais anteriormente descritos na seção 6.2, utilizando uma concentração de dopagem de 0,025 % wt em relação a massa dos polímeros sólidos. A Figura 74 apresenta (a) e (c) fotografias das esferas de PU/PBDO dopadas (em 0,025 % wt) com os copolímeros SY e OC₃C₈-PPV-red, sob luz branca e irradiação UV ($\lambda = 365$ nm) e, (b) e (d) espectros de PL coletados das esferas dopadas sob a mesma excitação UV. Diferentemente das esferas luminescentes produzidas com os compostos de benzotriazol, a heterogeneidade das esferas é visível, onde há regiões específicas que emitem e outras não. Contudo, uma particularidade entre os sistemas PPV é notória, para as esferas dopadas com o SY há regiões luminescentes pontuais distribuídas por toda a superfície da esfera (e aparentemente também no volume), já para as esferas de dopadas com o OC₃C₈-PPV-red ocorre uma aglomeração do polímero em uma região única na superfície da esfera (ver Figura 73 (a) e (c)).

Ambos os espectros de PL exibiram *red shift* quando comparados aos comprimentos de onda de máxima intensidade obtidos em solução de tolueno (ver Figura 12), sendo deslocamentos de aproximadamente 35 nm e 50 nm para o SY e OC₃C₈-PPV-red, respectivamente. Esses

efeitos e comprimentos de onda estão de acordo com os reportados na literatura para ambos os copolímeros [216, 229]. Desta forma, podemos constatar que a estrutura molecular polimérica não foi alterada e não ocorreram ligações químicas entre os PPVs e a matriz PU/PBDO, estando apenas fisicamente incorporados.

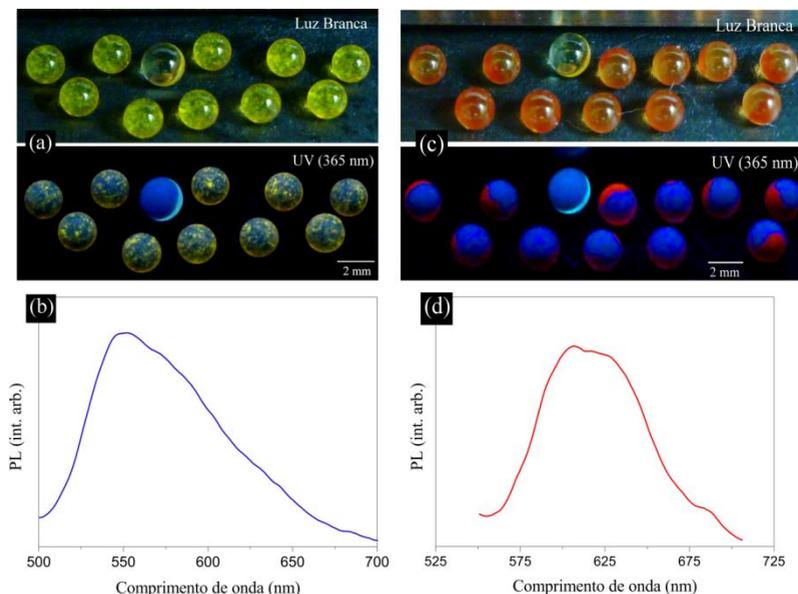


Figura 73: (a) e (c) Fotografias, sob luz branca e irradiação UV, das esferas de PU/PBDO dopadas com SY e OC₃C₈-PPV-red em 0,025 %wt e, (b) e (d) espectros de PL das respectivas esferas dopadas.

Imagens de microscopia óptica de fluorescência foram coletadas, para cortes transversais, a fim de investigar a heterogeneidade e formação de aglomerados dos copolímeros luminescentes na matriz elastomérica das esferas. A Figura 74 (c) e (d) apresentam as micrografias obtidas, nos modos de (esquerda) campo claro e (direita) fotoluminescência, para os cortes transversais das esferas dopadas com SY e OC₃C₈-PPV-red. Para a amostra dopada com SY observa-se a ocorrência de aglomerados aleatoriamente em todo o volume da esfera, já para a dopada com OC₃C₈-PPV-red se observa uma grande aglomeração na superfície da esfera, onde praticamente todo o polímero luminescente está concentrado. Porém, uma pequena parte do polímero,

em forma de aglomerados pequenos, permanece no volume da esfera. Por outro lado, o polímero que migrou para a superfície da esfera não produz qualquer protuberância ou esteja desconectado da matriz elastomérica de PU/PBDO, de maneira interessante o aglomerado de polímero luminescente mantém a circunferência da esfera inalterada.

Na literatura encontramos o termo em inglês *patchy particles*, que se refere a partículas irregulares ou de sua forma estrutural ou da distribuição de seus constituintes [230, 231]. O controle na fabricação (posição dos constituintes e/ou formato) dessas partículas permite interações específicas semelhante às esperadas para as partículas Janus, porém ligeiramente diferentes, pois agora além de ter apenas duas faces distintas é possível ter formas específicas e/ou diversas regiões diferentes em constituição química. Dessa forma, efeitos como auto-organizarão em “moléculas coloidais” de dimensões reduzidas à escala nano ou em estruturas tridimensionais são esperadas [232-235]. Estudos teóricos comprovados experimentalmente revelaram a potencialidade de fabricação de partículas com diferentes padrões usando três compostos distintos, onde os compostos se arranjam em regiões específicas devido a interações específicas entre eles e, dependendo da concentração é possível obter partículas irregulares com padrões de manchas, listras ou Janus [236]. Em comparação ao obtido nesse trabalho para as esferas PU/PBDO dopada com os copolímeros PPVs com os da ref. [236], podemos estar nos regimes de concentrações propícios a produzirem padrões de manchas para o SY e mais próximo de obter listras e/ou Janus para o OC₃C₈-PPV-*red*, como pode ser visto na Figura 74(c) e Figura 74(d), respectivamente. Estudos sistemáticos variando a concentração para esses dois copolímeros podem revelar maiores informações quanto ao comportamento da formação de regiões nas partículas irregulares. Ajustando valores de concentração e/ou mistura de mais de um copolímero pode ser possível controlar a formação desses padrões. Ainda, utilizando a técnica de microfluídica, apresentada e discutida anteriormente, pode se pensar em produzir partículas irregulares com regiões bem definidas e controladas usando sistemas PU/PBDO:PPV a serem potencialmente aplicáveis em sensoriamento óptico, por exemplo.

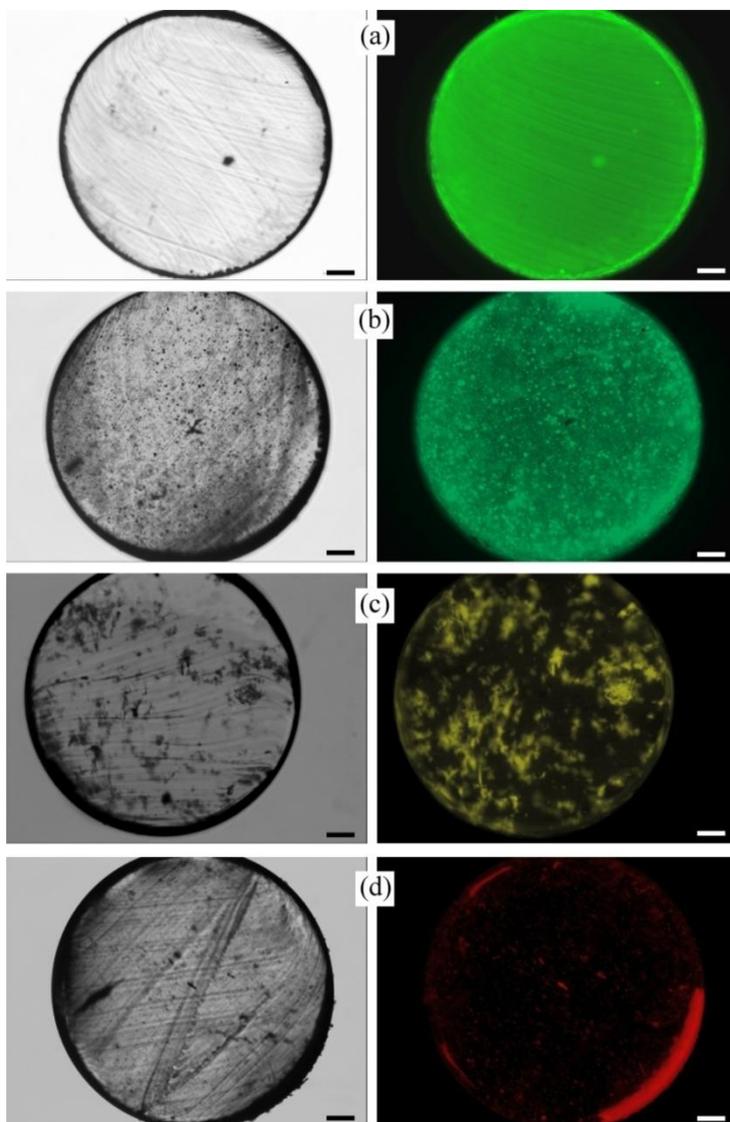


Figura 74: Micrografias ópticas, (esquerda) no modo de campo claro e (direita) fotoluminescência, de cortes transversais das esferas de PU/PBDO dopadas com (a) 3a e (b) 3c em 0,25 % wt e, (c) SY e (d) OC_3C_8 -PPV-red em 0,025 % wt de concentração de dopagem. As barras (brancas e pretas) nas imagens corresponde à 200 μm .

4.3.3 – Conclusões

Com esse trabalho demonstramos o potencial de produção de esferas elastoméricas luminescentes usando como elastômero reticulado a matriz de PU/PBDO e luminescentes orgânicos de moléculas pequenas baseadas em benzotiadiazol (3a, 3c e 3e) e de polímeros conjugados de PPV (SY e OC₃C₈-PPV-red). Para as esferas dopadas com os luminescentes de benzotiadiazol foram observadas luminescências homogêneas, mesmo para as esferas que apresentaram aglomerações dos compostos (3c e 3e). A máxima intensidade na luminescência foi observada para o composto 3e na concentração de 0,25 %wt e acima desta concentração a supressão da luminescência foi observada. Além disso, para a concentração de 0,50 %wt o formato esférico não foi possível de ser obtido o que temos atribuído a influência física dos aglomerados do composto 3e sobre a matriz elastomérica de PU/PBDO. As esferas produzidas com os copolímeros luminescentes apresentaram heterogeneidade na luminescência, devido a ocorrência de aglomerações dos polímeros de PPV em regiões distintas. Para as esferas de PU/PBDO:SY foram observadas manchas (aglomerados) luminescentes em toda a superfície e volume das mesmas. Por outro lado, para as esferas PU/PBDO:PPV-red os maiores aglomerados se formaram na superfície, indicando a migração do polímero do interior da matriz de PU/PBDO (no processo de reticulação e secagem) para a superfície e aglomerando-se em uma camada contínua.

Os resultados apresentados indicam a viabilidade tanto dos materiais quanto dos métodos experimentais para a produção de partículas com luminescência uniforme e/ou com padrões de luminescência irregulares específicos. Contudo, maiores estudos no sentido de controlar a criação de padrões desejados ainda estão em aberto e pode ser continuado em estudos futuros no grupo de pesquisa, abrindo assim linhas de trabalho ainda não existentes no mesmo.

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho de doutorado vem a contribuir com diferentes áreas de aplicações tecnológicas para sistemas elastoméricos naturais e/ou sintéticos. É importante destacar que a partir do desenvolvimento desta tese esta nova linha de pesquisa foi incorporada ao LOOSA do Departamento de Física da UFSC, contribuindo para a continuidade de novos trabalhos de investigação científica em todos os níveis acadêmicos.

Em linhas gerais, diferentes sistemas elastoméricos foram produzidos e tiveram suas propriedades ópticas, morfológicas, mecânicas e estruturais caracterizadas. Assim, podemos descrever as principais conclusões obtidas para cada estudo em específico.

A anisotropia do filme induz uma organização preferencial das cadeias poliméricas da borracha natural e esta desempenha um papel fundamental no processo de relaxação inversa e retenção da birrefringência. Com base neste estudo, foi possível estabelecer novas condições relacionadas à anisotropia pré-existente em filmes com cadeias poliméricas, a qual pode ser induzida pelo processo de preparação sobre substratos com dimensões anisotrópicas, a fim de aumentar a eficiência de dispositivos baseados em sistemas azopoliméricos para aplicação em memórias ópticas.

As propriedades ópticas e morfológicas das membranas de borracha natural são fortemente dependentes do processo de preparação e dos solventes utilizados. Além disso, as distintas interfaces apresentam morfologias bastante distintas e para fins práticos essa característica deve ser considerada. Considerando potencialidades de aplicações, a membrana produzida com o látex In-Natura é mais interessante para a incorporação de nanomateriais e/ou aplicações biológicas como uma camada ativa para fins de liberação de drogas de forma controlada. Por outro lado, as membranas produzidas a partir do creme de borracha apresentaram elevada transparência e menor rugosidade o que viabiliza aplicações ópticas e para atuarem como substrato elástico-transparente. Além disso, a morfologia das membranas se mostrou bastante influenciada pela volatilidade do solvente e essas variações puderam ser explicadas em termos do modelo KLT. Desta forma, membranas de borracha natural com características ópticas e morfológicas específicas podem ser projetadas e obtidas de acordo com as necessidades de cada aplicação desejada. Aqui vale enfatizar que o método de centrifugação,

separação da fase creme e secagem para posterior dispersão em diferentes solventes é uma das principais contribuições deste trabalho, pois permitiu a obtenção de membranas transparentes e com propriedades morfológicas controláveis.

O processo de síntese sol-gel se mostrou eficaz para obtenção de partículas de Ca/P com diferentes fases cristalinas. Foi possível identificar estruturas vesiculares de proteínas/fosfolipídios nas membranas produzidas com creme de borracha e que estas interagem envolvendo as partículas de Ca/P, onde um modelo de interpretação foi proposto. Esse sistema tipo blenda BN-Ca/P pode abrir novos horizontes para o uso da borracha natural como um biomaterial para aplicações na regeneração do tecido ósseo.

Os processos de purificação do látex se mostraram eficientes para a melhora das propriedades ópticas e permitiram a produção de membranas dopadas com luminescentes com menos impurezas e translúcidas. O alinhamento das cadeias poliméricas da borracha natural depende do procedimento de fabricação das membranas, onde pelo método de *casting* em placa de Petri ocorre um alinhamento radial e por *casting* combinado com *shear* um leve alinhamento ao longo da direção de *shear* é obtido. Além disso, o alinhamento das cadeias poliméricas em função da deformação foi comprovado por medidas de birrefringência e AFM.

Fibras de borracha natural, pura e dopada com composto luminescente, com diâmetros reduzidos (entre 0,4 e 2,5 μm), elevado grau de alinhamento paralelo, transparência, birrefringência e luminescência foram obtidas pela técnica de eletrospinação. Os resultados indicam a possibilidade de produzir membranas de fibras de BN com elevada porosidade onde suas aplicações podem seguir desde a atuação como membrana catalisadora para nanopartículas metálicas até a aplicação de fibras funcionalizadas, por exemplo, contendo nanopartículas de Ca/P, para fins mais eficientes de degradação e liberação controlada de Ca e P para induzir regeneração de tecido ósseo.

Membranas de PU/PBDO demonstraram boas propriedades ópticas, de transmitância e elevada birrefringência, morfológicas e mecânicas, sendo um bom candidato para aplicações em dispositivos ópticos e/ou como substratos elásticos transparentes. A dopagem da matriz com compostos luminescentes reduz tanto as propriedades quanto a anisotropia mecânica. Além disso, a emissão polarizada foi obtida em função do alinhamento das cadeias poliméricas e por

consequência o alinhamento das moléculas do composto 3e devido à deformação mecânica.

Os melhores parâmetros para produção de partículas Janus luminescentes foram obtidos para os sistemas PU/PBDO+Alq3, bem como o efeito do dopante luminescente na formação das rugas foi bem determinado. Esferas elastoméricas luminescentes com diâmetros de poucas dezenas de micrometros foram obtidas pela técnica de microfluídica. Além disso, esferas elásticas de PU/PBDO dopadas com diferentes compostos luminescentes (3a, 3e, SY e OC₃C₈-PPV-*red*) foram produzidas, onde as influências dos dopantes na conformação esférica e a homogeneidade da dispersão dos luminescentes foram investigadas com sucesso.

Apêndice I: Tabela dos módulos elásticos apresentados na seção 4.1, Figura 56 e Figura 57.

Tabela 7: Módulos elásticos obtidos para as membranas de PU/PBDO dopadas com compostos luminescentes em diferentes concentrações.

Amostra		// (MPa)	⊥ (MPa)	$\langle \epsilon_{\text{máx}}^{\parallel} \rangle$ (%)	$\langle \epsilon_{\text{máx}}^{\perp} \rangle$ (%)
3e1 (0,025 % wt)	Não irradiado	2,75(±0,020)	2,57(±0,015)	115	95
	UV – 24h	6,03(±0,050)	3,55(±0,050)	95	110
3e2 (0,05 % wt)	Não irradiado	2,73(±0,030)	2,80(±0,050)	143	88
	UV – 24h	4,36(±0,040)	4,45(±0,050)	91	100
3e3 (0,1 % wt)	Não irradiado	2,74(±0,050)	2,82(±0,030)	120	93
	UV – 24h	4,17(±0,050)	4,69(±0,020)	91	90
3e4 (0,25 % wt)	Não irradiado	2,75(±0,020)	2,85(±0,020)	142	143
	UV – 24h	4,05(±0,020)	5,17(±0,050)	99	92
3e5 (0,5 % wt)	Não irradiado	2,84(±0,030)	2,95(±0,020)	98	78
	UV – 24h	3,77(±0,050)	6,15(±0,030)	84	77
3a1 (0,025 % wt)	Não irradiado	2,94(±0,030)	2,54(±0,020)	142	92
	UV – 24h	5,84(±0,030)	3,37(±0,020)	130	88
3a2 (0,05 % wt)	Não irradiado	2,82(±0,020)	2,67(±0,050)	122	93
	UV – 24h	4,62(±0,030)	3,15(±0,030)	106	82
3a3 (0,1 % wt)	Não irradiado	2,51(±0,050)	2,57(±0,030)	119	117
	UV – 24h	3,64(±0,050)	2,97(±0,020)	87	96
3a4 (0,25 % wt)	Não irradiado	2,47(±0,020)	2,44(±0,030)	112	103
	UV – 24h	2,75(±0,050)	2,82(±0,050)	134	116

Apêndice II: Fabricação de máquina para a produção de filmes poliméricos.

Os trabalhos desenvolvidos durante o doutoramento, por vezes consistiram na produção de membranas usando soluções poliméricas. Alguns métodos podem ser utilizados para tal finalidade, contudo alguns podem apresentar resultados indesejados ou pouco controle no produto final, como é o caso da produção de membranas por *casting* em placas de Petri (ver Figura 37). Desta forma, a produção de membranas usando uma régua de altura ajustável (*doctor blade*, *gardner knife*, etc.) combinada com o espalhamento a velocidades constantes (*shear*) permite maior controle no processo de produção bem como nas características do produto final, sendo assim uma técnica reproduzível.

Contudo o laboratório LSA não possuía tais equipamentos (*doctor blade* e máquina pra o *shear* sob velocidades constantes) e, efetuando uma pesquisa de mercado percebemos que deveríamos importá-los, pois não encontramos fabricas nacionais, assim os valores comercializados para tais equipamentos (tarifados em dólar) eram bastante elevados, ~ U\$ 800,00 para



o *doctor blade* e superior à U\$ 9.000,00 para a máquina. Como pode ser verificado no link:

Figura 75: máquina comercial de fabricação de filmes por *casting-shear*.

<http://www.mtixtl.com/longtapecastingcoater250mmwx800mmlvacuumbedmsk-afa-1800.aspx>.

Como o tempo de importação é geralmente longo e os poucos recursos financeiros disponíveis (praticamente em todas as instituições e/ou grupos de pesquisa brasileiros) para compra de equipamentos decidimos pela usinagem da régua em uma empresa local e a fabricação de uma máquina caseira no próprio laboratório. A régua foi confeccionada em alumínio fundido (bastante leve e resistente a oxidação) custando menos de 1/3 (em Reais – R\$) do valor descrito acima.

A fabricação da máquina foi realizada utilizando “sucatas”, peças e equipamentos disponíveis no próprio laboratório e/ou doados por oficinas mecânicas. Como por exemplo, utilizamos motor de limpador

de pára-brisas de carro, motor de corrente contínua (3 A) e baixa voltagem (12 V), entre outras. O conjunto foi montado sobre uma base metálica pelo funcionário da oficina mecânica do CFM-UFSC o Sr. Zampiron. Assim o custo para a máquina não pôde ser estabelecido, mas foi diversas vezes inferior ao que custaria se fosse importada.

Por fim, duas velocidades bem definidas, 12 mm/s e 5 mm/s, podem ser aplicadas à fabricação de filmes, estas velocidades são usualmente aplicadas e presentes nos equipamentos comerciais. Obviamente, as máquinas comerciais possuem uma gama maior de possibilidades de velocidades, aquecimento de substrato, sucção para fixar o substrato, entre outras. Testes de produção de membranas utilizando a máquina caseira foram realizados com sucesso e pretende-se utilizar amplamente esse processo de fabricação em trabalhos futuros. Uma foto da máquina caseira fabricada é apresentada na Figura 76, onde no lado direito está posicionada a fonte de alimentação de corrente contínua 12 V e, sobre a máquina podemos ver a régua de altura ajustável.



Figura 76: Máquina caseira de fabricação de filmes por *casting-shear* com velocidade controlada e constante.

Este trabalho não está diretamente relacionado com os estudos desse doutoramento, mas fazem parte da formação adquirida durante esse período. Ainda, vale destacar que tais equipamentos agora fazem parte da infraestrutura do laboratório LSA e permitirá a alunos/pesquisadores a ampla utilização em trabalhos futuros.

Apêndice III: Publicações:

Journal of Colloid and Interface Science 410 (2013) 124–130

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



1º:

Luminescent elastomeric Janus particles

F.L. Faita^{a,*}, A.C. Trindade^b, M.H. Godinho^b, I.H. Bechtold^{a,*}

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^bDepartamento de Ciência dos Materiais e CENMAT/3N, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal



Chemical Physics Letters 588 (2013) 150–154

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett



2º:

Inverse relaxation effect of azo-dye molecules: The role of the film anisotropy

A.L. Sehnem^a, F.L. Faita^a, F.C. Cabrera^b, A.E. Job^b, I.H. Bechtold^{a,*}

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^bFaculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, Departamento de Física, Química e Biologia, CP 467, CEP 19060-080 Presidente Prudente, SP, Brazil



European Polymer Journal 50 (2014) 249–254

Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj



3º:

Characterization of natural rubber membranes using scaling laws analysis

F.L. Faita^{a,*}, M.E.R. Dotto^{a,*}, L.G. França^a, F.C. Cabrera^b, A.E. Job^b, I.H. Bechtold^{a,*}

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^bFaculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, Departamento de Física, Química e Biologia, CP 467, CEP 19060-080, Presidente Prudente, SP, Brazil



Materials Science and Engineering C 39 (2014) 29–34

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science and Engineering C

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msec



4º:

Production and characterization of natural rubber–Ca/P blends for biomedical purposes

R.M. Nascimento^{a,b}, F.L. Faita^a, D.L.S. Agostini^c, A.E. Job^c, F.E.G. Guimarães^d, I.H. Bechtold^a

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista, 13506-900 Rio Claro, SP, Brazil

^c Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, Departamento de Física, Química e Biologia, CP 467, CEP 19060-080, Presidente Prudente, SP, Brazil

^d Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, 1356-6500, São Carlos, SP, Brazil



REFERÊNCIAS

- [1] J.B. van Beilen, Y. Poirier, Trends in biotechnology, 25 (2007) 522-529.
- [2] D. Threadingham, W. Obrecht, W. Wieder, G. Wachholz, R. Engehausen, Rubber, 3. Synthetic Rubbers, Introduction and Overview, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [3] J.M. Rolland, R.E. O'Hehir, Clinical and experimental allergy : journal of the British Society for Allergy and Clinical Immunology, 38 (2008) 898-912.
- [4] A. Ali Shah, F. Hasan, Z. Shah, N. Kanwal, S. Zeb, International Biodeterioration & Biodegradation, 83 (2013) 145-157.
- [5] W. Pichayakorn, J. Suksaeree, P. Boonme, W. Taweeprada, T. Amnuakit, G.C. Ritthidej, Chemical Engineering Research and Design, 91 (2013) 520-529.
- [6] C.T. Zhao, M.N.d. Pinho, Polymer, 40 (1999) 6089-6097.
- [7] M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, L.V. Melo, P. Brogueira, A.M. Deus, P.I. Teixeira, The European physical journal. E, Soft matter, 21 (2006) 319-330.
- [8] A.C. Trindade, J.P. Canejo, L.F.V. Pinto, P. Patrício, P. Brogueira, P.I.C. Teixeira, M.H. Godinho, Macromolecules, 44 (2011) 2220-2228.
- [9] A.C. Trindade, J.P. Canejo, P. Patricio, P. Brogueira, P.I. Teixeira, M.H. Godinho, J Mater Chem, 22 (2012) 22044-22049.
- [10] C. Sena, C. Bailey, M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, P. Palfy-Muhoray, A.M. Figueiredo Neto, J Magn Magn Mater, 300 (2006) 79-82.
- [11] C. Sena, M.H. Godinho, A.M.F. Neto, J Appl Phys, 102 (2007) 073524.
- [12] A.H. KING, Metallurgical and Chemical Engineering, xiv (1916).
- [13] F.W. BARLOW, Rubber Compounding: Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988.
- [14] J. Jackson, The thief at the end of the world : rubber, power, and the seeds of empire, Viking, New York, 2008.
- [15] IBGE, - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; Censo Agropecuário 2006: Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação, 2006.
- [16] IRSG, International Rubber Study Group - Natural Rubber Statistical Bulletin, 58, p.9, 2004.

- [17] FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations,
<http://www.factfish.com/statistic/natural%20rubber,%20production%20quantity>, acessado em: 09-11-2013.
- [18] M.R. Sethuraj, N.M. Mathew, Natural rubber : biology, cultivation, and technology, Elsevier, Amsterdam ; New York, 1992.
- [19] F.C. Cabrera, D.L.S. Agostini, R.J. dos Santos, S.R. Teixeira, M.A. Rodríguez-Pérez, A.E. Job, *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (2013) 186-192.
- [20] D.L.S. Agostini, C.J.L. Constantino, A.E. Job, *J Therm Anal Calorim*, 91 (2008) 703-707.
- [21] K. Nawamawat, J.T. Sakdapipanich, C.C. Ho, Y. Ma, J. Song, J.G. Vancso, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390 (2011) 157-166.
- [22] K. Berthelot, S. Lecomte, Y. Estevez, V. Zhendre, S. Henry, J. Thevenot, E.J. Dufourc, I.D. Alves, F. Peruch, *Biochimica et biophysica acta*, 1838 (2014) 287-299.
- [23] M.M. Rippel, C. Leite, L.-T. Lee, F. Galembeck, *Colloid and Polymer Science*, 283 (2004) 570-574.
- [24] R. Wititsuwannakul, K. Rukseree, K. Kanokwiroon, D. Wititsuwannakul, *Phytochemistry*, 69 (2008) 1111-1118.
- [25] J.R.D. Marinho, Y. Tanaka, *Journal of Rubber Research*, 2 (1999) 231-238.
- [26] Y. Tanaka, *Rubber Chem Technol*, 74 (2001) 355-375.
- [27] J.R.D. Marinho, *Macromoléculas e polímeros*, Manole, 2005.
- [28] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, *J Phys Chem-Us*, 99 (1995) 17226-17234.
- [29] Z. Sekkat, J. Wood, E.F. Aust, W. Knoll, W. Volksen, R.D. Miller, *J Opt Soc Am B*, 13 (1996) 1713-1724.
- [30] L.T. Thieghi, F. Batalioto, I.H. Bechtold, L.R. Evangelista, V. Zucolotto, D.T. Balogh, O.N. Oliveira, E.A. Oliveira, *Physical Review E*, 74 (2006).
- [31] F.F. Dall'Agnol, O.N. Oliveira, J.A. Giacometti, *Macromolecules*, 39 (2006) 4914-4919.
- [32] C.W. Tang, S.A.V. Slyke, *Appl. Phys. Let.*, 1987, pp. 913.
- [33] W.-C. Shen, Y.-K. Su, L.-W. Ji, *J. Cryst. Grow.*, 2006, pp. 48-51.
- [34] Y.-M. Jeon, I.-H. Lee, H.-S. Lee, M.-S. Gong, *Dyes and Pigments*, 2011, pp. 29-36.

- [35] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, pp. 5147-5157.
- [36] M. Cölle, R.E. Dinnebier, W. Brütting, *Chem. Comm.*, 2002, pp. 2908-2909.
- [37] M. Rajeswaran, T.N. Blanton, K.P. Klubek, *Z. Kristallogr. NCS*, 2003, pp. 439-440.
- [38] M.-M. Shi, J.-J. Lin, Y.-W. Shi, M. Ouyang, Wang, H.-Z. Chen, *Mat. Chem. Phys.*, 2009, pp. 841-845.
- [39] J.P. Heiskanen, O.E.O. Hormi, *Tetrahedron*, 2009, pp. 8244-8249.
- [40] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron*, 1975, pp. 4467-4470.
- [41] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, 2002, pp. 46-49.
- [42] A.A. Vieira, R. Cristiano, A.J. Bortoluzzi, H. Gallardo, *J. Mol. Struc.*, 2008, pp. 364-371.
- [43] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.*, 2011, pp. 731-738.
- [44] C. V., *Inorganic and Organometallic Polymers*, SPRINGER-VERLAG, New York, 2005.
- [45] P. Alliprandini Filho, *Efeitos de Ordenamento na Polarização da Luz Emitida por Filmes de Polímeros Semicondutores*, Universidade Federal de Uberlândia, (Dissertação de Mestrado em Física), 2007.
- [46] S.C. Zílio, *Óptica Moderna - Fundamentos e Aplicações*, Compacta Gráfica Editora, São Carlos, 2009.
- [47] P. Yeh, C. Gu, *Optics of liquid Crystals Displays*, Jon Wiley & Sons, New Jersey, 2010.
- [48] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, New York, 1999.
- [49] *Nanosurf EasyScan 2 - AFM System*, Nanosurf AG, Suíça, 2009.
- [50] K. Ichimura, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1847-1873.
- [51] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem Rev*, 102 (2002) 4139-4175.
- [52] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science*, 268 (1995) 1873-1875.
- [53] Z.F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature*, 347 (1990) 658-660.
- [54] C. Wang, W.J. Young, C. Chang, *Mol Cell Biochem*, 195 (1999) 19-23.
- [55] V. Likodimos, M. Labardi, L. Pardi, M. Allegrini, M. Giordano, A. Arena, S. Patane, *Appl Phys Lett*, 82 (2003) 3313-3315.
- [56] M. Savoini, P. Biagioni, L. Duo, M. Finazzi, *Opt Lett*, 34 (2009) 761-763.

- [57] B. Kilosanidze, G. Kakauridze, I. Chaganava, *Applied optics*, 48 (2009) 1861-1868.
- [58] D.H. Chung, T. Fukuda, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Matsuda, H. Takezoe, M.A. Osipov, *J Appl Phys*, 92 (2002) 1841-1844.
- [59] Z. Sekkat, W. Knoll, *Photoreactive organic thin films*, Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2002.
- [60] G.E. Nunes, A.L. Sehnem, I.H. Bechtold, *Liq Cryst*, 39 (2012) 205-210.
- [61] W.R. Browne, B.L. Feringa, *Nat Nanotechnol*, 1 (2006) 25-35.
- [62] E. Westphal, I.H. Bechtold, H. Gallardo, *Macromolecules*, 43 (2010) 1319-1328.
- [63] Q. Ferreira, P.A. Ribeiro, O.N. Oliveira, M. Raposo, *Acs Appl Mater Inter*, 4 (2012) 1470-1477.
- [64] A. Dhanabalan, C.R. Mendonca, D.T. Balogh, L. Misoguti, C.J.L. Constantino, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, O.N. Oliveira, *Macromolecules*, 32 (1999) 5277-5284.
- [65] C.R. Mendonca, L. Misoguti, A.A. Andrade, S.B. Yamaki, V.D. Dias, T.D.Z. Atvars, O.N. Oliveira, *Opt Mater*, 30 (2007) 216-221.
- [66] N.C. de Souza, A.S. Cavalheri, J.B. Brito, A.E. Job, O.N. Oliveira, J.A. Giacometti, J.R. Silva, *Chem Phys Lett*, 531 (2012) 110-113.
- [67] T.G. Pedersen, P.M. Johansen, *Phys Rev Lett*, 79 (1997) 2470-2473.
- [68] V. Zucolotto, N.M.B. Neto, J.J. Rodrigues, C.J.L. Constantino, S.C. Zilio, C.R. Mendonca, R.F. Aroca, O.N. Oliveira, *J Nanosci Nanotechnol*, 4 (2004) 855-860.
- [69] S. Wu, S.Y. Duan, Z.Y. Lei, W. Su, Z.S. Zhang, K.Y. Wang, Q.J. Zhang, *J Mater Chem*, 20 (2010) 5202-5209.
- [70] J. Minabe, K. Kawano, Y. Nishikata, *Applied optics*, 41 (2002) 700-706.
- [71] X. Pan, C.S. Wang, X.Q. Zhang, *Chinese Physics Letters*, 25 (2008) 3227-3230.
- [72] F.L. Zhao, J. Wu, Z.H. Pan, C.S. Wang, J.W. Zhang, Y. Zeng, X.M. Lu, *Opt Commun*, 285 (2012) 4180-4183.
- [73] D.J. Dawson, R.D. Gless, R.E. Wingard, *J Am Chem Soc*, 98 (1976) 5996-6000.
- [74] D.S. dos Santos, M.R. Cardoso, F.L. Leite, R.F. Aroca, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira, C.R. Mendonca, *Langmuir*, 22 (2006) 6177-6180.

- [75] F.L. Faita, M.E.R. Dotto, L.G. França, F.C. Cabrera, A.E. Job, I.H. Bechtold, *Eur Polym J*, 50 (2014) 249-254.
- [76] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules*, 25 (1992) 2268-2273.
- [77] V. Zucolotto, C.R. Mendonca, D.S. dos Santos, D.T. Balogh, S.C. Zilio, O.N. Oliveira, C.J.L. Constantino, R.F. Aroca, *Polymer*, 43 (2002) 4645-4650.
- [78] D.S. dos Santos, A. Bassi, L. Misoguti, M.F. Ginani, O.N. de Oliveira, C.R. Mendonca, *Macromol Rapid Comm*, 23 (2002) 975-977.
- [79] M.S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, *Can. J. Chem*, 73 (1995) 1173-1178.
- [80] D.S. dos Santos, A. Bassi, J.J. Rodrigues, L. Misoguti, O.N. Oliveira, C.R. Mendonca, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 1502-1505.
- [81] A.M.M. Ali, R.H.Y. Subban, H. Bahron, M.Z.A. Yahya, A.S. Kamisan, *Journal of Power Sources*, (2013).
- [82] P. Predeep, D. Devasia, J. Aneesh, N.M. Faseena, *Microelectronic Engineering*, 107 (2013) 54-57.
- [83] C.G. Barboza-Filho, F.C. Cabrera, R.J. Dos Santos, J.A. De Saja Saez, A.E. Job, *Experimental parasitology*, 130 (2012) 152-158.
- [84] B. Seentrakoon, B. Junhasavasdikul, W. Chavasiri, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013) 566-578.
- [85] Z. Yu, X. Niu, Z. Liu, Q. Pei, *Advanced materials*, 23 (2011) 3989-3994.
- [86] M.E.R. Dotto, M.U. Kleinke, *Phys Rev B*, 65 (2002) 245323.
- [87] T.A. de Assis, R.M. Benito, J.C. Losada, R.F. Andrade, J.G. Miranda, N.C. de Souza, C.M. de Castilho, B. Mota Fde, F. Borondo, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 25 (2013) 285106.
- [88] S.-W. Son, M. Ha, H. Jeong, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2009 (2009) P02031.
- [89] M.E.R. Dotto, S.S. Camargo, *J Appl Phys*, 107 (2010) 014911.
- [90] T.J. Oliveira, F.D.A. Aarão Reis, *Physical Review E*, 83 (2011) 041608.
- [91] A.-L.s. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Press Syndicate of the University of Cambridge, New York, NY, USA, 1995.
- [92] D.A. Kessler, H. Levine, Y. Tu, *Phys Rev A*, 43 (1991) 4551-4554.
- [93] M. Buffa, S. Carturan, M.G. Debije, A. Quaranta, G. Maggioni, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 103 (2012) 114-118.

- [94] L.M. Dai, J.W. White, *Polymer*, 32 (1991) 2120-2127.
- [95] M.M. Stevens, *Mater Today*, 11 (2008) 18-25.
- [96] P. Broz, Knovel (Firm), *RSC nanoscience and nanotechnology 9*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2010, pp. 1 online resource (xv, 372 p.).
- [97] S.Y. Shin, H.N. Park, K.H. Kim, M.H. Lee, Y.S. Choi, Y.J. Park, Y.M. Lee, Y. Ku, I.C. Rhyu, S.B. Han, S.J. Lee, C.P. Chung, *J Periodontol*, 76 (2005) 1778-1784.
- [98] N.S. Satarkar, J.Z. Hilt, *Acta Biomater*, 4 (2008) 11-16.
- [99] N.S. Satarkar, D. Biswal, J.Z. Hilt, *Soft Matter*, 6 (2010) 2364-2371.
- [100] W.F.P. Neves-Junior, M. Ferreira, M.C.O. Alves, C.F.O. Graeff, M. Mulato, J. Coutinho-Netto, M.S. Bernardes, *Braz J Phys*, 36 (2006) 586-591.
- [101] A. Sculean, G.C. Chiantella, P. Windisch, N.B. Arweiler, M. Brex, I. Gera, *J Clin Periodontol*, 32 (2005) 720-724.
- [102] M. Kikuchi, Y. Koyama, T. Yamada, Y. Imamura, T. Okada, N. Shirahama, K. Akita, K. Takakuda, J. Tanaka, *Biomaterials*, 25 (2004) 5979-5986.
- [103] G.R. Owen, J. Jackson, B. Chehroudi, H. Burt, D.M. Brunette, *Biomaterials*, 26 (2005) 7447-7456.
- [104] S. Liao, W. Wang, M. Uo, S. Ohkawa, T. Akasaka, K. Tamura, F.Z. Cui, F. Watari, *Biomaterials*, 26 (2005) 7564-7571.
- [105] H.H.K. Xu, M.D. Weir, L.M. Sun, *Dent Mater*, 25 (2009) 535-542.
- [106] R.D. Herculano, A.A.A. de Queiroz, A. Kinoshita, O.N. Oliveira, C.F.O. Graeff, *Mat Sci Eng C-Mater*, 31 (2011) 272-275.
- [107] R.Z. LeGeros, *Monographs in oral science*, 15 (1991) 1-201.
- [108] H.H. Xu, J.L. Moreau, L. Sun, L.C. Chow, *Dent Mater*, 27 (2011) 762-769.
- [109] W. Thein-Han, J. Liu, H.H. Xu, *Dent Mater*, 28 (2012) 1059-1070.
- [110] C. Hadenfeldt, F. Barlels, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620 (1994) 1247-1252.
- [111] A.H. Aparecida, M.V.L. Fook, M.L.d. Santos, A.C. Guastaldi, *Química Nova*, 30 (2007) 892-896.
- [112] A.M. Smith, H.S. Amin, R.E. Biagini, R.G. Hamilton, S.A. Arif, H.Y. Yeang, D.I. Bernstein, *Clinical and experimental allergy : journal*

- of the British Society for Allergy and Clinical Immunology, 37 (2007) 1349-1356.
- [113] F. Mrué, J.C. Netto, R. Ceneviva, J.J. Lachat, J.A. Thomazini, H. Tambelini, *Materials Research*, 7 (2004) 277-283.
- [114] C.A. Balabanian, J. Coutinho-Netto, T.L. Lamano-Carvalho, S.A. Lacerda, L.G. Brentegani, *Journal of oral science*, 48 (2006) 201-205.
- [115] E. Abraham, P.A. Elbi, B. Deepa, P. Jyotishkumar, L.A. Pothan, S.S. Narine, S. Thomas, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 2378-2387.
- [116] R.D. Herculano, C.P. Silva, C. Ereno, S.A.C. Guimaraes, A. Kinoshita, C.F.D. Graeff, *Mater Res-Ibero-Am J*, 12 (2009) 253-256.
- [117] C. Ereno, S.A.C. Guimaraes, S. Pasetto, R.D. Herculano, C.P. Silva, C.F.O. Graeff, O. Tavano, O. Baffa, A. Kinoshita, *J Biomed Mater Res A*, 95A (2010) 932-939.
- [118] M.A.C. Frade, I.B. Cursi, F.F. Andrade, J. Coutinho-Netto, F.M. Barbeta, N.T. Foss, *Méd. Cutan Iber Lat. Am.*, 32 (2004) 157-162.
- [119] M. Ferreira, R.J. Mendonca, J. Coutinho-Netto, M. Mulato, *Braz J Phys*, 39 (2009) 564-569.
- [120] H.M. Rietveld, *J Appl Crystallogr*, 2 (1969) 65-71.
- [121] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum, FIZ, Karlsruhe, 2007.
- [122] W.I. Abdel-Fattah, F.M. Reicha, T.A. Elkhooly, *Biomed Mater*, 3 (2008) 034121.
- [123] L. Bateman, *Natural Rubber Producers' Research Association*, *The chemistry and physics of rubber-like substances*, Maclaren, London, 1963.
- [124] K. Berthelot, S. Lecomte, Y. Estevez, V. Zhendre, S. Henry, J. Thevenot, E.J. Dufourc, I.D. Alves, F. Peruch, *Biochimica et biophysica acta*, (2013) 10.1016/j.bbamem.2013.1008.1025.
- [125] J. Sansatsadeekul, J. Sakdapipanich, P. Rojruthai, *Journal of bioscience and bioengineering*, 111 (2011) 628-634.
- [126] M.M. Rippel, C.A. Leite, L.T. Lee, F. Galembeck, *J Colloid Interface Sci*, 288 (2005) 449-456.
- [127] B.Y. Ha, *Physical Review E*, 64 (2001).
- [128] R.P. Richter, R. Berat, A.R. Brisson, *Langmuir*, 22 (2006) 3497-3505.
- [129] I. Reviakine, A. Simon, A. Brisson, *Langmuir*, 16 (2000) 1473-1477.

- [130] T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, M. Kogure, O. Kirihara, *Electron Device Letters*, IEEE, 32 (2011) 1424-1426.
- [131] O. Graudejus, Z. Jia, T. Li, S. Wagner, *Scripta Mater*, 66 (2012) 919-922.
- [132] T.C. Hauger, A. Zeberoff, B.J. Worfolk, A.L. Elias, K.D. Harris, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 124 (2014) 247-255.
- [133] J.-B. Lee, D.-Y. Khang, *Composites Science and Technology*, 72 (2012) 1257-1263.
- [134] K.H. Kim, M. Vural, M.F. Islam, *Advanced materials*, 23 (2011) 2865-2869.
- [135] S.J. Benight, C. Wang, J.B.H. Tok, Z. Bao, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1961-1977.
- [136] N.F. Marcelo, A.A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, I.H. Bechtold, *Synthetic Met*, 159 (2009) 675-680.
- [137] D. Bodas, C. Khan-Malek, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123 (2007) 368-373.
- [138] M.V. Dozzi, E. Selli, *Catal Today*, 206 (2013) 26-31.
- [139] J. Zhao, Y. Liu, X. Li, G. Lu, L. You, X. Liang, F. Liu, T. Zhang, Y. Du, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181 (2013) 802-809.
- [140] J.R. Doshi, D. H. , *Journal of Electrostatic*, 35 (1995) 151-160.
- [141] Z.-M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 2223-2253.
- [142] A.L. Yarin, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (2011) 310-317.
- [143] I.S. Chronakis, *J Mater Process Tech*, 167 (2005) 283-293.
- [144] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, *Biotechnology advances*, 28 (2010) 325-347.
- [145] B. Sun, Y.Z. Long, H.D. Zhang, M.M. Li, J.L. Duvail, X.Y. Jiang, H.L. Yin, *Progress in Polymer Science*, (2013)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.1006.1002>.
- [146] D. Yang, X. Niu, Y. Liu, Y. Wang, X. Gu, L. Song, R. Zhao, L. Ma, Y. Shao, X. Jiang, *Advanced materials*, 20 (2008) 4770-4775.
- [147] Y. Choi, R. Nirmala, J.Y. Lee, M. Rahman, S.-T. Hong, H.Y. Kim, *Ceram Int*, 39 (2013) 4937-4944.
- [148] J. Bai, C. Li, S. Wang, Y. Zhang, *Rare Metal Mat Eng*, 42 (2013) 474-477.
- [149] S. Agarwal, A. Greiner, J.H. Wendorff, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 963-991.
- [150] D. Li, Y.L. Wang, Y.N. Xia, *Nano letters*, 3 (2003) 1167-1171.

- [151] T. Justel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew Chem Int Edit*, 37 (1998) 3085-3103.
- [152] B.C. Grabmaier, *J Lumin*, 60-1 (1994) 967-970.
- [153] G. Cui, Z. Ye, J. Chen, G. Wang, J. Yuan, *Talanta*, 84 (2011) 971-976.
- [154] J.F. Callan, A.P. de Silva, D.C. Magri, *Tetrahedron*, 61 (2005) 8551-8588.
- [155] X. Zhang, R. Yamaguchi, K. Moriyama, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *J Mater Chem*, 16 (2006) 736.
- [156] P. Alliprandini-Filho, G.F. Borges, W.B. Calixto, I.H. Bechtold, A.A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, R.A. Silva, N.M.B. Neto, A. Marletta, *Chem Phys Lett*, 487 (2010) 263-267.
- [157] A.A. Vieira, R. Cristiano, A.J. Bortoluzzi, H. Gallardo, *J Mol Struct*, 875 (2008) 364-371.
- [158] J. Canejo, M. Godinho, *Materials*, 6 (2013) 1377-1390.
- [159] I.D. Fridman, E.L. Thomas, *Polymer*, 21 (1980) 388-392.
- [160] F. Yeh, B.S. Hsiao, B.B. Sauer, S. Michel, H.W. Siesler, *Macromolecules*, 36 (2003) 1940-1954.
- [161] B.B. Postacchini, E.A. de Oliveira, L.F.C.P. de Lima, Y. Kawano, *Mol Cryst Liq Cryst*, 437 (2005) 11/[1255]-1223/[1267].
- [162] B.B. Postacchini, L.F.C.P.d. Lima, Y. Kawano, E.A.d. Oliveira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, pp. 1255-1267.
- [163] A.J.R. Nardy.
- [164] J.G. Mahakhode, S.J. Dhoble, C.P. Joshi, S.V. Moharil, *B Mater Sci*, 34 (2011) 1649-1651.
- [165] N.F. Marcelo, A.A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, I.H. Bechtold, *Synth. Met.*, 2009, pp. 675.
- [166] P. Alliprandini-Filho, G.F. Borges, W.B. Calixto, I.H. Bechtold, A.A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, R.A. Silva, N.M.B. Neto, A. Marletta, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, pp. 263.
- [167] C. Casagrande, M. Veysie, *C.R. Acad. Science (Paris)*, 306 (1988) 1423-1425.
- [168] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphaël, M. Veysié, *EPL (Europhysics Letters)*, 9 (1989) 251.
- [169] P.G. Gennes, *Science*, 256 (1992) 495-497.
- [170] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D.E. Resasco, *Science*, 327 (2010) 68-72.

- [171] J.R. Howse, R.A.L. Jones, A.J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, *Phys Rev Lett*, 99 (2007) 048102.
- [172] S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K.S. Schweizer, S. Granick, *Advanced materials*, 22 (2010) 1060-1071.
- [173] B.J. Park, T. Brugarolas, D. Lee, *Soft Matter*, 7 (2011) 6413-6417.
- [174] C.-H. Chen, A.R. Abate, D. Lee, E.M. Terentjev, D.A. Weitz, *Advanced materials*, 21 (2009) 3201-3204.
- [175] M. Yoshida, K.-H. Roh, S. Mandal, S. Bhaskar, D. Lim, H. Nandivada, X. Deng, J. Lahann, *Advanced materials*, 21 (2009) 4920-4925.
- [176] R.F. Shepherd, J.C. Conrad, S.K. Rhodes, D.R. Link, M. Marquez, D.A. Weitz, J.A. Lewis, *Langmuir*, 22 (2006) 8618-8622.
- [177] C.-H. Choi, D.A. Weitz, C.-S. Lee, *Advanced materials*, 25 (2013) 2536-2541.
- [178] Y. Lu, Y. Yin, Y. Xia, *Advanced materials*, 13 (2001) 415-420.
- [179] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Nano letters*, 6 (2006) 2510-2514.
- [180] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Langmuir*, 24 (2008) 621-625.
- [181] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, *Advances in colloid and interface science*, 100-102 (2003) 503-546.
- [182] N. Glaser, D.J. Adams, A. Böker, G. Krausch, *Langmuir*, 22 (2006) 5227-5229.
- [183] A. Walther, M. Hoffmann, A.H.E. Müller, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 711-714.
- [184] J.-W. Kim, D. Lee, H.C. Shum, D.A. Weitz, *Advanced materials*, 20 (2008) 3239-3243.
- [185] S.-H. Kim, J.W. Shim, S.-M. Yang, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 1171-1174.
- [186] J.R. Millman, K.H. Bhatt, B.G. Prevo, O.D. Velev, *Nat Mater*, 4 (2005) 98-102.
- [187] M. Fialkowski, A. Bitner, B.A. Grzybowski, *Nat Mater*, 4 (2005) 93-97.
- [188] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Advanced materials*, 18 (2006) 1152-1156.
- [189] S.-H. Kim, S.-J. Jeon, W.C. Jeong, H.S. Park, S.-M. Yang, *Advanced materials*, 20 (2008) 4129-4134.
- [190] H. Takei, N. Shimizu, *Langmuir*, 13 (1997) 1865-1868.

- [191] J. Choi, Y. Zhao, D. Zhang, S. Chien, Y.H. Lo, *Nano letters*, 3 (2003) 995-1000.
- [192] C.J. Behrend, J.N. Anker, B.H. McNaughton, M. Brasuel, M.A. Philbert, R. Kopelman, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 10408-10414.
- [193] S.-N. Yin, C.-F. Wang, Z.-Y. Yu, J. Wang, S.-S. Liu, S. Chen, *Advanced materials*, 23 (2011) 2915-2919.
- [194] X.Y. Ling, I.Y. Phang, C. Acikgoz, M.D. Yilmaz, M.A. Hempenius, G.J. Vancso, J. Huskens, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 7677-7682.
- [195] R.M. Erb, N.J. Jenness, R.L. Clark, B.B. Yellen, *Advanced materials*, 21 (2009) 4825-4829.
- [196] N.K. Sheridan, E.A. Richley, J.C. Mikkelsen, D. Tsuda, J.M. Crowley, K.A. Oraha, M.E. Howard, M.A. Rodkin, R. Swidler, R. Sprague, *J Soc Inf Display*, 7 (1999) 141-144.
- [197] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J Mater Chem*, 15 (2005) 3745-3760.
- [198] O. Cayre, V.N. Paunov, O.D. Velez, *J Mater Chem*, 13 (2003) 2445-2450.
- [199] K.H. Roh, D.C. Martin, J. Lahann, *Nat Mater*, 4 (2005) 759-763.
- [200] M.C. George, P.V. Braun, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 8606-8609.
- [201] N. Prasad, J. Perumal, C.-H. Choi, C.-S. Lee, D.-P. Kim, *Adv Funct Mater*, 19 (2009) 1656-1662.
- [202] C.-H. Chen, R.K. Shah, A.R. Abate, D.A. Weitz, *Langmuir*, 25 (2009) 4320-4323.
- [203] A. Walther, A.H.E. Müller, *Chem Rev*, 113 (2013) 5194-5261.
- [204] A.R. Abate, M. Kutsovsky, S. Seiffert, M. Windbergs, L.F.V. Pinto, A. Rotem, A.S. Utada, D.A. Weitz, *Advanced materials*, 23 (2011) 1757-1760.
- [205] S.M. Yang, S.G. Jang, D.G. Choi, S. Kim, H.K. Yu, *Small*, 2 (2006) 458-475.
- [206] W.N. Ng, C.H. Leung, P.T. Lai, H.W. Choi, *Nanotechnology*, 19 (2008) 255302.
- [207] K. Saralidze, L.H. Koole, M.L.W. Knetsch, *Materials*, 3 (2010) 3537-3564.
- [208] D.F. O'Brien, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl Phys Lett*, 74 (1999) 442-444.

- [209] H. Jang, L.-M. Do, Y. Kim, T. Zyung, Y. Do, *Synthetic Met*, 121 (2001) 1667-1668.
- [210] A. Bolognesi, C. Botta, L. Cecchinato, V. Fattori, M. Cocchi, *Synthetic Met*, 106 (1999) 183-186.
- [211] A. Meyers, M. Weck, *Chem Mater*, 16 (2004) 1183-1188.
- [212] G.R. Ferreira, C.K.B. de Vasconcelos, R.F. Bianchi, *Medical Physics*, 36 (2009) 642-644.
- [213] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo, *Advanced materials*, 10 (1998) 1340-1343.
- [214] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao, *Advanced materials*, 12 (2000) 42-48.
- [215] E.W. Snedden, L.A. Cury, K.N. Bourdakos, A.P. Monkman, *Chem Phys Lett*, 490 (2010) 76-79.
- [216] P.L. Santos, B.B. Costa, K.S. Araujo, L.A. Cury, E.W. Snedden, K.N. Bourdakos, F.B. Dias, A.P. Monkman, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 24 (2012) 015801.
- [217] X. Gong, D. Moses, A.J. Heeger, S. Liu, A.K.Y. Jen, *Appl Phys Lett*, 83 (2003) 183.
- [218] E.B. Namdas, P. Ledochowitsch, J.D. Yuen, D. Moses, A.J. Heeger, *Appl Phys Lett*, 92 (2008).
- [219] E.B. Namdas, M. Tong, P. Ledochowitsch, S.R. Mednick, J.D. Yuen, D. Moses, A.J. Heeger, *Advanced materials*, 21 (2009) 799-+.
- [220] H. Siemund, F. Bröcker, H. Göbel, *Organic Electronics*, 14 (2013) 335-343.
- [221] H. Zheng, Y.N. Zheng, N.L. Liu, N. Ai, Q. Wang, S. Wu, J.H. Zhou, D.G. Hu, S.F. Yu, S.H. Han, W. Xu, C. Luo, Y.H. Meng, Z.X. Jiang, Y.W. Chen, D.Y. Li, F. Huang, J. Wang, J.B. Peng, Y. Cao, *Nat Commun*, 4 (2013).
- [222] M. Zheng, F. Bai, D. Zhu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116 (1998) 143-145.
- [223] S.-H. Jung, J.-H. Choi, S.-K. Kwon, W.-J. Cho, C.-S. Ha, *Thin Solid Films*, 363 (2000) 160-162.
- [224] Q. Zhao, Z. Huang, C. Wang, Q. Zhao, H. Sun, D. Wang, *Mater Lett*, 61 (2007) 2159-2163.
- [225] R. Traiphol, N. Charoenthai, *Synthetic Met*, 158 (2008) 135-142.
- [226] N. Vilbrandt, *Fachbereich Chemie, Technischen Universität Darmstadt, Germany*, 2013, pp. 173.
- [227] K. Stegmaier, A. Fleissner, H. Janning, S. Yampolskii, C. Melzer, H.v. Seggern, *J Appl Phys*, 110 (2011) 034507.

- [228] K. Stegmaier, Departamento de Ciências dos Materiais e da Terra, Technischen Universität Darmstadt, Alemanha, 2011, pp. 99.
- [229] N. Vilbrandt, Departamento de Química, Technischen Universität Darmstadt, Alemanha, 2013, pp. 173.
- [230] A.B. Pawar, I. Kretzschmar, *Macromol Rapid Commun*, 31 (2010) 150-168.
- [231] G. Loget, A. Kuhn, *J Mater Chem*, 22 (2012) 15457-15474.
- [232] S.C. Glotzer, M.J. Solomon, *Nat Mater*, 6 (2007) 557-562.
- [233] K.J. Lee, J. Yoon, J. Lahann, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16 (2011) 195-202.
- [234] Y. Wang, Y. Wang, D.R. Breed, V.N. Manoharan, L. Feng, A.D. Hollingsworth, M. Weck, D.J. Pine, *Nature*, 491 (2012) 51-55.
- [235] H. Bao, T. Bihl, A.-S. Smith, R.N. Klupp Taylor, *Nanoscale*, (2014).
- [236] I.C. Pons-Siepermann, S.C. Glotzer, *Soft Matter*, 8 (2012) 6226-6231.