

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS (CPNs): ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES FÍSICAS FUNDAMENTAIS**

Caio Henrique Viana da Silva  
*Magister Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**CAIO HENRIQUE VIANA DA SILVA**

**NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS (CPNs): ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES FÍSICAS FUNDAMENTAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Andreza G. da Silva Subtil

Coorientadora: Mariana da C. N. P. Brandao

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586n  
2025  
Silva, Caio Henrique Viana da, 1997-  
Nanopartículas de polímeros conjugados (CPNs): estudo das propriedades físicas fundamentais / Caio Henrique Viana da Silva. – Viçosa, MG, 2025.  
1 dissertação eletrônica (79 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Andreza Germana da Silva Subtil.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2025.  
Referências bibliográficas: f. 77-79.  
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.280>  
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Nanoestruturas. 2. Polímeros conjugados.  
3. Nanopartículas. I. Subtil, Andreza Germana da Silva.  
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 547.7

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

**CAIO HENRIQUE VIANA DA SILVA**

**NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS (CPNs): ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES FÍSICAS FUNDAMENTAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 17 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

---

Caio Henrique Viana da Silva  
Autor

---

Andreza Germana da Silva Subtil  
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 14/05/2025 às 15:26:00 e pela orientadora em 14/05/2025 às 16:28:00. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ.

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)."

Além das agências de fomento, expresso minha profunda gratidão à minha família por sempre acreditar em mim. Em especial, à minha mãe, que, embora tenha partido cedo e não tenha presenciado minhas conquistas acadêmicas, deixou em mim ensinamentos valiosos que carrego para toda a vida.

Agradeço também a todos que estiveram ao meu lado ao longo desta jornada acadêmica, oferecendo apoio e incentivo. Um agradecimento especial à minha orientadora, Andreza Germana, por sua dedicação e orientação inestimáveis. A você, meus mais sinceros agradecimentos.

## RESUMO

SILVA, Caio Henrique Viana da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS (CPNs): ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS FUNDAMENTAIS**. Orientadora: Andreza Germana da Silva Subtil. Coorientadora: Mariana da Costa Novo Pimenta Brandao.

A contribuição da nanotecnologia em diversas áreas como ciências biológicas, saúde e farmacêuticas é notória. A tecnologia em torno dos nanomateriais é uma das áreas mais promissoras do cenário científico atual devido às características físicas e químicas dos materiais que a compõe. Nos últimos anos, nanopartículas semicondutoras luminescentes vêm despertando interesse na comunidade científica devido a suas propriedades ópticas. Dentre essa classe de nanopartículas, as nanopartículas luminescentes de polímeros conjugados, CPNs (*Conjugated Polymer Nanoparticles*), têm se destacado por possuírem características versáteis e grande potencial de aplicações em optoeletrônica, fotônica, biossensores, nanomedicina, entre outras áreas. Além disso, é evidente que a fácil síntese, propriedades ajustáveis, menor toxicidade, maior compatibilidade com materiais biológicos e excelente fotoestabilidade, faz com que esses materiais despertem ainda mais interesse em diversas escolhas para aplicações e estudos de física básica. Dentro deste contexto, visando o estudo de características físicas fundamentais dessa classe de nanopartículas, neste trabalho foram produzidos CPNs através do método da reprecipitação, utilizando os polímeros conjugados MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), que emite predominantemente na região do vermelho, e PFD (Poly(9,9-di-n dodecylfluorenyl-2,7-diyl)), que emite predominantemente no azul. Inicialmente foram produzidas e caracterizadas CPNs utilizando diferentes solventes e concentrações de polímeros, sendo que um dos principais comportamentos observados foi o deslocamento dos picos máximos de fluorescência nos espectros de emissão. Ademais, foram produzidos grupos distintos de CPNs: nanocompósitos de CPNs alterando a relação entre as concentrações dos diferentes polímeros utilizados e CPNs de blendas poliméricas dos respectivos polímeros, alterando a concentração entre eles no preparo das blendas. Todas as amostras foram estudadas pelas principais técnicas ópticas, como, espalhamento de luz, fotoluminescência do estado estacionário e resolvida no tempo, absorção, eficiência quântica de fotoluminescência, permitindo obter informações das principais propriedades físicas fundamentais destas CPNs. Como caracterização adicional, imagens de FEG-SEM foram feitas para certificar a existência das nanopartículas, seus formatos e tamanhos aproximados.

Conseguimos observar comportamentos distintos de acordo com a quantidade de polímero utilizada e da forma de preparo das nanopartículas. Nesse caso os estudos indicaram a existência de processos de interação entre a mesma espécie do polímero e processos de transferência de energia de um polímero para o outro, que depende das condições de síntese escolhidas para a amostra produzida. Apesar das diferenças observadas nas caracterizações ópticas por meio das técnicas de fotoluminescência, absorbâncias e eficiência quântica, para CPNs de diferentes concentrações e grupos, os diâmetros hidrodinâmicos obtidos para as diferentes amostras não apresentaram grandes variações, resultando em nanopartículas esferoides de tamanhos similares.

Palavras-chave: Nanoestruturas luminescentes.; Emissão.; Polímero Conjugado. ; Nanopartículas.

## ABSTRACT

SILVA, Caio Henrique Viana da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **CONJUGATED POLYMER NANOPARTICLES (CPNs): STUDY OF FUNDAMENTAL PHYSICAL PROPERTIES**. Adviser: Andreza Germana da Silva Subtil. Co-adviser: Mariana da Costa Novo Pimenta Brandao.

The contribution of nanotechnology in various fields such as biological sciences, health, and pharmaceuticals is remarkable. The technology surrounding nanomaterials is one of the most promising areas in today's scientific landscape due to the physical and chemical characteristics of the materials involved. In recent years, luminescent semiconducting nanoparticles have attracted interest in the scientific community due to their optical properties. Among this class of nanoparticles, luminescent conjugated polymer nanoparticles (CPNs) have stood out for their versatile characteristics and significant potential for applications in optoelectronics, photonics, biosensors, nanomedicine, and other fields. Moreover, the ease of synthesis, adjustable properties, lower toxicity, greater compatibility with biological materials, and excellent photostability make these materials even more appealing for various applications and fundamental physics studies. Within this context, aiming to study the fundamental physical characteristics of this class of nanoparticles, this work produced CPNs using the reprecipitation method with the conjugated polymers MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), which predominantly emits in the red region, and PFD (Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)), which predominantly emits in the blue region. Initially, CPNs were produced and characterized using different solvents and polymer concentrations, with one of the main observed behaviors being the shift of fluorescence peak maxima in the emission spectra. Additionally, distinct groups of CPNs were produced: CPN nanocomposites by altering the concentration ratio of the different polymers used and polymer blend CPNs by modifying their concentration in the blend preparation. These were also studied using major optical techniques such as light scattering, steady-state and time-resolved photoluminescence, absorption, and quantum efficiency of luminescence, providing insights into the fundamental physical properties of these CPNs. As additional characterization, FEG-SEM images were taken to confirm the presence of nanoparticles, their shapes, and approximate sizes. Distinct behaviors were observed depending on the amount of polymer used and the nanoparticle preparation method. The studies indicated the existence of interaction processes between the same polymer species and energy transfer processes from one polymer to another, which depend on the

chosen synthesis conditions of the produced sample. However, despite the differences observed in optical characterizations through photoluminescence, absorption, and quantum efficiency techniques, the hydrodynamic diameters obtained for the different samples did not show significant variations, resulting in spheroids nanoparticles of similar sizes.

Keywords: Luminescent nanostructures.; Emission. ; Conjugated Polymer; Nanoparticles

## Sumário

1	Introdução.....	9
2	Nanopartículas de polímeros conjugado(CPNs).....	12
3	Física de polímeros.....	19
4	Metodologia.....	30
4.1	Técnicas experimentais de caracterizações .....	30
4.1.1	Espectroscopia de fluorescência do estado estacionário e absorbância .....	30
4.1.2	FEG - SEM .....	31
4.1.3	Eficiência quântica de fotoluminescência .....	33
4.1.4	Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo .....	36
4.1.5	Espalhamento dinâmico de luz.....	39
5	Produção e estudo das propriedades físicas fundamentais de nanopartículas de polímeros conjugados (CPNs).....	42
5.1	Introdução.....	42
5.2	Preparação das amostras.....	42
5.3	Resultados e discussão .....	46
5.4	Conclusões.....	75
6	Referências bibliográficas .....	77

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos em nanociência e nanotecnologia estão permitindo o surgimento de novas tecnologias capazes de alterar significativamente o mundo moderno, levando a novos avanços em vários campos. A nanotecnologia vai além do tamanho, abrangendo as propriedades físicas, químicas, biológicas e ópticas únicas que surgem naturalmente ao trabalhar com materiais na nanoescala. Entre esses materiais, as nanopartículas de polímero conjugado têm mostrado grande potencial para aplicações que vão desde marcadores biológicos até aplicações em optoeletrônica. Os polímeros conjugados em filmes finos e nanopartículas têm propriedades fotofísicas que dependem da morfologia e conformações, devido ao comprimento da cadeia, distribuição e interações inter/intra cadeia [1,2]. Além disso, essas propriedades podem mudar com a formação de agregados de diferentes tamanhos e tipos. Em geral, os polímeros são isolantes, mas a maioria dos polímeros conjugados  $\pi$  são semicondutores. Essa classe de polímero exibe uma ampla lacuna de banda direta (ou gap direto), que absorve luz em um comprimento de onda relacionado à lacuna de energia  $\pi$ - $\pi^*$  e pode apresentar intensa emissão de fluorescência. Polímeros com propriedades eletro-ópticas e fotoluminescentes, como polifluorenos, ou de condutividade intrínseca, como a polianilina, são os mais estudados para síntese de nanopartículas poliméricas [1]. As propriedades fotofísicas geralmente dependem da conformação da cadeia do polímero, portanto, mudanças ao longo da estrutura do polímero, de um estado estendido para um colapsado, podem levar a mudanças espectrais de absorção e emissão [3,4]. O estado colapsado tem contato próximo entre as cadeias do polímero, o que pode facilitar os processos de transferência de energia intracadeia e intercadeia, resultando em um impacto significativo nas propriedades fotofísicas [4,5]. As nanopartículas de polímero conjugado (CPNs, *Conjugated Polymer Nanoparticles*) são desejadas por várias razões, pois suas propriedades podem ser facilmente adaptadas para aplicações específicas por meio da escolha do polímero conjugado e modificação da superfície. Além disso, sua síntese simples, propriedades ajustáveis, menor toxicidade, maior compatibilidade e excelente fotoestabilidade tornam esses materiais ainda mais intrigantes [3]. O estudo das CPNs oferece grande promessa para o desenvolvimento de novos agentes de imagem, biossensores, dispositivos fotônicos e materiais ou dispositivos optoeletrônicos [3]. Além das nanopartículas de polímeros conjugados, blendas poliméricas são bastante estudadas devido às suas propriedades físicas distintas antes de passar pelo processo de síntese para criação de nanopartículas. Os avanços em dispositivos eletrônicos com materiais orgânicos promovem extensas pesquisas sobre novos sistemas em desenvolvimento de iluminação de baixo custo, flexíveis e energeticamente mais

eficientes. Alternativas promissoras para emissão de luz vêm se expandindo em torno de estudos em células eletroquímicas com emissão de luz branca, utilizando a mistura de um ou mais polímeros, as blendas de polímeros conjugados [2]. Estudos vêm sendo ampliados em torno destes polímeros, tornando-se uma área de pesquisa central e crucial no campo da eletrônica orgânica. A transferência de energia, também presentes em blendas poliméricas, foi demonstrada como uma estratégia viável para melhorar a eficiência quântica e ajustar cores de emissão de dispositivos optoeletrônicos. Vale ressaltar que, nanopartículas e conjuntos de nanopartículas são normalmente considerados sistemas heterogêneos. Portanto, estudo de transferência de energia em sistemas de nanopartículas de blendas poliméricas, ou conjuntos de nanopartículas doador-aceitador, podem ser tornar extremamente complexos.

Neste trabalho, fabricamos nanopartículas de polímero conjugado luminescente dispersíveis em água, CPNs, nanopartículas de blendas poliméricas e nanocompósitos, a partir de dois polímeros conjugados: Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MEH-PPV, que emite predominantemente na região vermelha e é amplamente estudado para diversas aplicações [6,7], e Poly(9,9-di-n-dodecylfluorene-2,7-diyl), PFD, que emite predominantemente na região azul e pertence a uma classe de polímeros conjugados com estudos recentes de CPNs [8,9]. O polímero MEH-PPV é constituído por uma estrutura rígida aromática combinada com grupos laterais alcóxi que podem se automontar em uma nanopartícula, estado colapsado, em um precipitante (água). O PFD contém um bloco médio conjugado em forma de haste e blocos finais em forma de bobina, o que sugere que ele pode produzir nanopartículas automontadas. O propósito deste trabalho é estudar as propriedades ópticas desses CPNs fabricados usando quatro solventes distintos e, após escolher o melhor solvente, usar diferentes concentrações para fabricar as nanopartículas de polímeros conjugados. Uma vez definido o melhor solvente, nanopartículas de blendas poliméricas e nanocompósitos foram sintetizadas para estudar as propriedades ópticas, como transferência de energia, entre diversos outros fenômenos físicos.

Além deste capítulo de introdução, a organização do trabalho foi feita da seguinte forma: nos Capítulos 2 e 3 apresentaremos uma breve revisão de literatura envolvendo os tipos de nanopartículas luminescentes que foram produzidas, nanopartículas de polímeros conjugados, as CPNs. No Capítulo 4 abordaremos as principais técnicas experimentais ópticas e morfológicas utilizadas para a caracterização das amostras, no Capítulo 5 serão apresentadas a metodologia, os resultados, discussões e conclusões referentes às nanopartículas luminescentes.

E por fim, no Capítulo 6, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho.

## 2 NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADO(CPNS)

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de outras unidades muitos menores, denominadas monômeros, que se ligam por ligações covalentes. O termo polímero, origina-se do grego, poli (muitos) e mero (unidade de repetição), tais materiais podem ser classificados em três grandes classes, sendo eles [10]:

- 1- **Homopolímeros:** Compostos por apenas um tipo único de monômero, que se repete ao longo de toda cadeia, como o polietileno, que é criado ao passar pelo processo de polimerização do etileno, um gás derivado de petróleo.
- 2- **Copolímeros:** Formado por dois ou mais diferentes tipos de monômeros. A maneira de organização destes monômeros pode variar, podendo ser alternadas ou de forma aleatória. Os copolímeros mais conhecidos são as borrachas sintéticas com ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) de grande uso por empresas em fabricação de pneus, telefones entre outros materiais do cotidiano.
- 3- **Blendas poliméricas:** São compostas pela mistura física de dois ou mais polímeros, sejam eles homo ou copolímeros, com objetivo de produzir um terceiro material com propriedades diferentes de seus constituintes.

Em meados de 1980, os polímeros conjugados entraram em destaque comercial, despertando ainda mais interesse de cientistas e indústrias, com intuito de desenvolver tecnologia de dispositivos emissores de luz economicamente viáveis para iluminação e displays de estado sólido. As características dos polímeros conjugados, que os tornaram promissores para dispositivos emissores de luz, são a estrutura eletrônica, *gap* de banda de energia, flexibilidade entre outros [11].

Macromoléculas orgânicas, que consistem em pelo menos uma cadeia de ligações duplas e simples alternadas, que dão origem aos polímeros conjugados. Eles possuem propriedades semicondutoras por terem a extensa deslocalização de ligações de elétrons  $\pi$  ao longo da cadeia polimérica e esse sistema de elétrons  $\pi$  deslocalizados os tornam capazes de absorver luz, criando, portanto, portadores de carga fotogerados e transportando-os [11].

Uma característica marcante desses materiais é que, a partir dos mesmos, é possível criar estruturas tal que as propriedades físicas de absorção e luminescência ainda estejam presentes, com características semelhantes, como no caso de nanopartículas de polímero conjugado e filmes finos. Os polímeros conjugados, em filmes finos e nanopartículas, têm propriedades fotofísicas que dependem da morfologia e conformações, devido ao comprimento da cadeia,

distribuição e interações inter/intra cadeia [1,2]. Há diversos métodos para sínteses conhecidas das CPNs, sendo a miniemulsão e reprecipitação, caso do presente trabalho, os mais utilizados e discutidos na literatura.

O método de miniemulsão é o método mais comum utilizado na síntese de nanopartículas de polímero conjugado. Para o preparo por este método, o polímero é dissolvido em um solvente orgânico incapaz de se misturar em água e em seguida, a solução resultante é transferida para uma solução aquosa de um surfactante apropriado, por exemplo o SDS (*Sodium Dodecyl Sulfate*). A solução resultante é agitada rapidamente por ultrassom, para formação de miniemulsões estáveis, contendo pequenas gotículas da solução de polímero. O solvente orgânico é evaporado para obter uma dispersão estável de nanopartículas de polímero em água. A distribuição de tamanho médio das nanopartículas obtidas por esse processo pode variar entre 30 nm e 50 nm, dependendo da concentração de solução polimérica utilizada. No entanto, devido ao amadurecimento de Ostwald, as gotículas podem ser desestabilizadas, bem como pela floculação<sup>1</sup> causada pela coalescência<sup>2</sup> das gotículas. Por essa razão, o uso de surfactantes adequados é necessário neste processo de síntese. O amadurecimento de Ostwald pode ser reduzido pela adição de um agente hidrofóbico a fase dispersa, promovendo uma pressão osmótica dentro das gotículas que neutraliza a pressão de Laplace (diferença de pressão entre o interior e o exterior de uma gotícula), o que impede a difusão da gotícula para o meio aquoso que o cerca [12,13]. O esquema de miniemulsão pode ser visualizado na Figura 2.1.

**Figura 2.1:** Esquema simplificado para preparação de nanopartículas utilizando o método de miniemulsão.

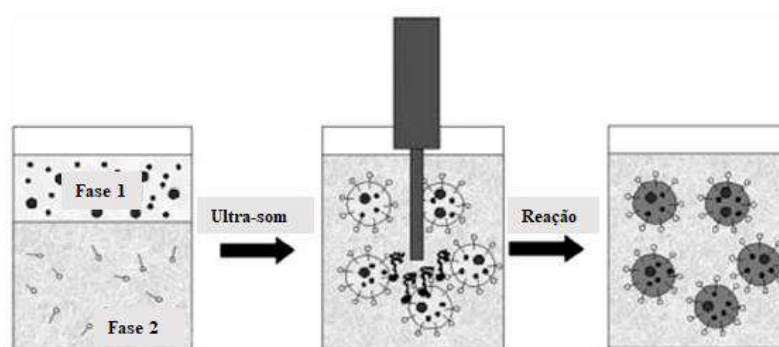


Imagem extraída e adaptada da referência [12].

Já no método de reprecipitação, o polímero conjugado é primeiramente dissolvido em um solvente orgânico adequado, THF (Tetrahidrofurano) por exemplo, e logo em seguida é adicionada a um meio precipitante, geralmente água. A mistura do solvente com o meio

<sup>1</sup> Processo em que partículas finas em suspensão se aglomeram formando flocos maiores.

<sup>2</sup> Processo em que duas ou mais partículas ou gotículas fundem-se, formando apenas uma única.

precipitante resulta em uma diminuição repentina da qualidade do solvente, o que induz a precipitação do polímero. A principal força motriz para a formação de nanopartículas é o efeito hidrofóbico. Quando a solução de polímero se encontra em um solvente orgânico e água é adicionada ao sistema, as cadeias do polímero tendem a evitar o contato com a mesma, uma vez que os polímeros possuem características hidrofóbicas. Conseqüentemente, para atingir a exposição mínima ao meio aquoso, as cadeias do polímero se dobram em formas esféricas, saindo de um estado estendido para o estado colapsado. Neste método, a preparação não necessita de uso de qualquer aditivo, como surfactante, podendo ser aplicado a uma ampla variedade de polímeros conjugados que são solúveis em solventes orgânicos. Além disso, por este método, é possível variar o tamanho das nanopartículas ajustando a concentração do polímero e usando polímeros com pesos moleculares apropriados [12]. O esquema de reprecipitação pode ser visualizado na Figura 2.2.

**Figura 2.2:** Esquema simplificado para a preparação de nanopartículas pelo método de reprecipitação.

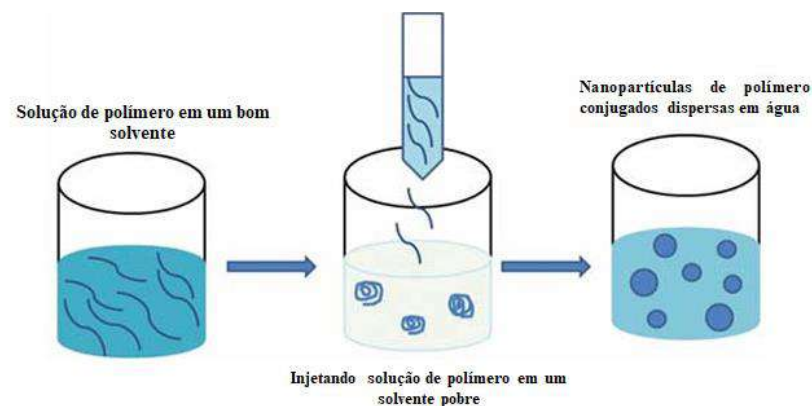


Imagem extraída e adaptada da referência [12].

Se as nanopartículas de polímeros conjugados (CPNs) são de interesse na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, é essencial saber se as propriedades fotofísicas e ópticas dos polímeros que as originam se modificam enquanto nanopartículas. No caso das CPNs preparadas pela rota de miniemulsão, por conterem aditivos, como os surfactantes e hidrófobos, os efeitos desses aditivos podem se tornar relevantes nas propriedades fotofísicas das nanopartículas estudadas. Estudos realizados mostram que até determinados diâmetros, entre 60 e 160 nanômetros, as propriedades fotofísicas de nanopartículas não são alteradas de forma considerável, ou seja, não há mudanças em seus espectros de absorção e emissão, quando comparadas às mesmas propriedades do polímero utilizado na sua composição [12].

Diferente de pontos quânticos inorgânicos, no qual as propriedades fotofísicas dependem fortemente de seu tamanho, devido à efeitos de confinamento quântico, nas CPNs tais efeitos não se aplicam, uma vez que a natureza de suas propriedades ópticas dependem fortemente das mudanças nas cadeias poliméricas e da natureza dos agregados. Tais mudanças podem causar pequenos deslocamentos para o vermelho (*redshift*) ou para o azul (*blueshift*), como será discutido ao longo deste trabalho. Na Figura 2.3 pode ser visto, de forma simplificada, um esquema das principais propriedades e características vantajosas das nanopartículas de polímero conjugado.

**Figura 2.3:** Propriedades e características vantajosas de nanopartícula de polímero conjugado (CPN). Imagem meramente ilustrativa.

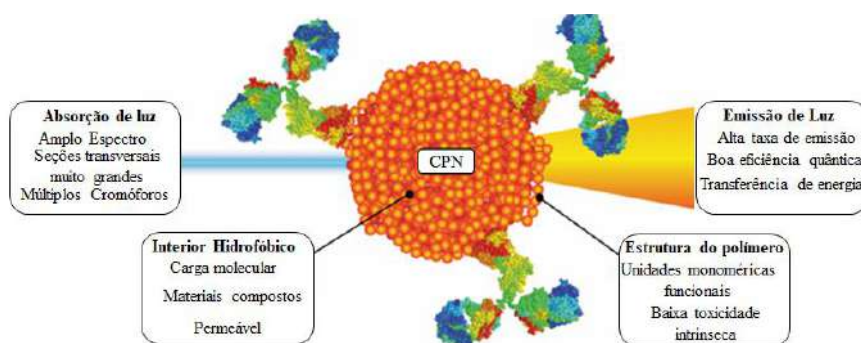


Imagem extraída e adaptada da referência [13].

Para entender as propriedades ópticas fundamentais dessas nanopartículas é de importância compreender os efeitos de diferentes solventes e concentrações nos espectros do polímero. Solventes aromáticos e alifáticos têm efeitos diferentes no espectro de absorção do MEH-PPV, por exemplo [13]. Sabe-se que o espectro de absorção do polímero conjugado depende de sua conformação molecular devido à alteração do comprimento de conjugação do polímero, embora alterações no espectro são visualizadas mais facilmente nos espectros de emissão, que são mais estreitos e bem definidos. Geralmente, espectros de emissão do cromóforo mudam para o vermelho com o aumento da polaridade dos solventes devido a interação dipolo-dipolo do estado excitado [12,13]. Os espectros de emissão em solventes aromáticos são mais deslocados para o vermelho do que em solventes alifáticos, de mesma polaridade. É suposto que este desvio se dê, parcialmente, devido ao resultado de diferenças nas interações  $\pi - \pi$  entre as cadeias poliméricas e os diferentes solventes. Apesar da existência de inúmeras possibilidades de interações, para o MEH-PPV, por exemplo, as principais interações entre solvente-polímero são do tipo dipolo-dipolo. O tetrahidrofurano (THF) é um solvente polar, o que pode fazer com que o polímero seja mais retorcido nestes tipos de solventes. Esse tipo de comportamento também pode ser explicado pela forte interação entre os

grupos alcóxi e os solventes polares que torcem a cadeia principal do polímero (*backbone*) MEH-PPV, evitando de forma mais efetiva o empacotamento das cadeias conjugadas. Portanto, o comprimento efetivo da conjugação deste polímero diminui devido à torção. Para distintas concentrações do polímero, utilizando o mesmo solvente, o espectro de absorção mantém sua forma, sem mudanças significativas na região espectral ou na intensidade, e não depende do comprimento de onda de excitação, da mesma maneira, a emissão de fluorescência não apresenta variação em relação ao comprimento de onda de excitação para uma mesma concentração. No entanto, espectros de emissão podem sofrer alterações com diferentes concentrações, apresentando mudanças na forma, deslocamentos na região espectral e variações na intensidade, como pode ser observado na Figura 2.4 [12,13].

**Figura 2.4:** Espectro da solução de MEH-PPV em THF com diferentes concentrações.

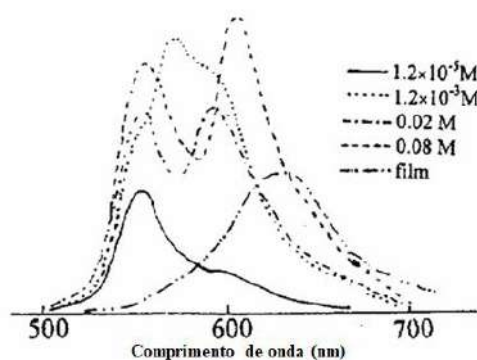


Imagem extraída e adaptada da referência [13].

Efeitos de temperaturas também podem alterar de forma significativa as propriedades ópticas do material. Em baixas temperaturas, a intensidade de fluorescência pode ser beneficiada, devido a menor perda de energia devido a transições não radiativas. Na Figura 2.5, pode ser visualizado o espectro do polímero MEH-PPV em Xileno, em diferentes temperaturas. Com o resfriamento, é possível melhorar a estabilidade do segmento conjugado, suprimindo a mudança conformacional que pode ser induzida pelo dobramento do segmento. Há diversos fenômenos físicos envolvidos em torno de polímeros conjugados, como transferência de energia, criação de excímeros e dímeros, interações intra/inter cadeias que podem alterar de forma significativa as propriedades de luminescência de polímeros conjugados, e que devem ser consideradas para essa classe de materiais. Estes efeitos serão discutidos com mais detalhes no Capítulo 3.

**Figura 2.5:** Fluorescência do MEH-PPV em Xileno, em diferentes temperaturas.

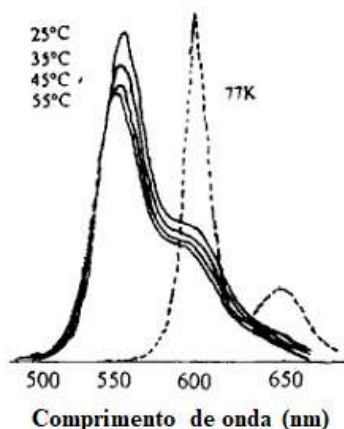
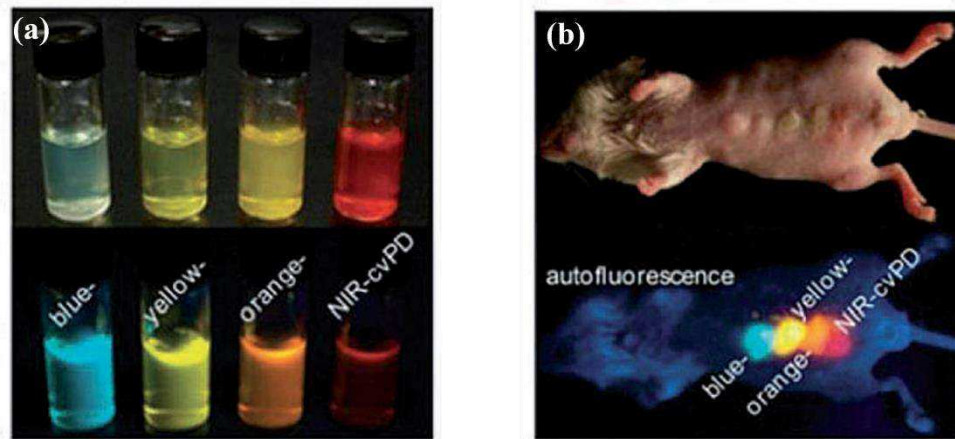


Imagem extraída e adaptada da referência [23].

Nos últimos anos, as pesquisas vêm indicando que as CPNs têm demonstrado excelentes características como sondas fluorescentes, devido à sua alta taxa de fluorescência, alta taxa de emissão, grande fotoestabilidade e não toxicidade [3]. Há grande motivação para estudos em CPNs em função de corantes fluorescentes, que mais comumente são utilizados como sondas, pelo fato de tais corantes não serem suficientemente fotoestáveis e não possuírem altas taxas de emissão para aplicações mais avançadas. Como mencionado anteriormente, sua síntese de caráter simples quando comparado aos pontos quânticos inorgânicos, biocompatibilidade e baixa toxicidade, tornam esses materiais altamente atraentes para aplicações e estudos a respeito da interação da luz com a matéria. Nanopartículas de polímero conjugado vêm sendo desejadas por diversas razões, uma vez que suas propriedades podem ser facilmente ajustadas para aplicações de interesse com base na escolha dos polímeros conjugados e modificação de superfície.

Uma aplicação de CPNs é demonstrada na Figura 2.6. Nanopartículas poliméricas semicondutoras dispersas em água, com diferentes comprimentos de onda de emissão, foram injetadas em um camundongo vivo e excitadas com um comprimento de onda no ultravioleta. É observado com clareza as áreas que foram marcadas com os CPNs de diferentes cores de emissão. Além disso, pesquisadores foram capazes de produzir CPNs que puderam cruzar a barreira hematoencefálica, atingindo especificamente o tumor de um camundongo. Sinais fortes de fluorescência foram detectados apenas nas regiões de tumor cerebral dos camundongos. Na Figura 2.7, pode ser visualizado na imagem de fluorescência, à esquerda, cérebros saudáveis de camundongos, e tumores de meduloblastoma, à direita, também em camundongos, ilustrando o potencial de aplicação das CPNs.

**Figura 2.6:** Em (a) nanopartículas de polímero conjugado dispersas em água, em (b) injetadas em um camundongo vivo para marcação biológica. Amostras foram excitadas com comprimento de onda de 365 nm.



Imagens extraída referência [3].

**Figura 2.7:** Imagem de fluorescência de nanopartículas de polímero conjugado em cérebros saudáveis de camundongos (à esquerda) e tumores (à direita).

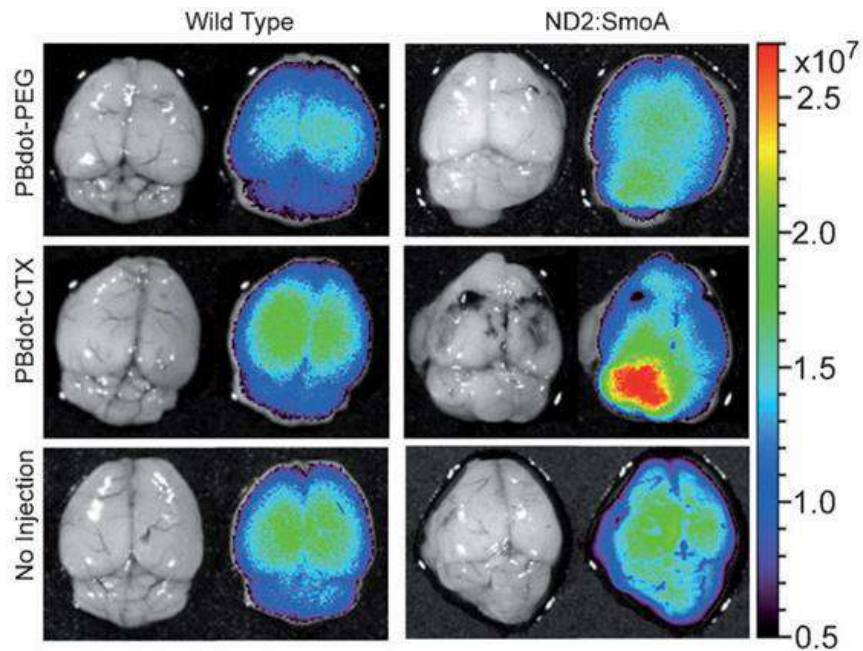


Imagem extraída referência [3].

### 3 FÍSICA DE POLÍMEROS

Para compreender as propriedades físicas envolvidas em nanopartículas de polímeros conjugados, precisamos compreender sobre os fenômenos físicos que circundam estes materiais orgânicos que exibem processos luminescentes, ou seja, os próprios polímeros quando estão em solventes orgânicos adequados, ou seja, cadeias poliméricas estendidas (estado estendido).

A luminescência é a emissão de luz de qualquer substância, que ocorre a partir de estados eletronicamente excitados. A fotoluminescência, um caso particular da luminescência, se dá quando a excitação da substância em estudo é feita a partir de fótons, é formalmente dividida em duas categorias, a fluorescência e a fosforescência [14]. Para estados singletos excitados o elétron no orbital excitado é emparelhado (por spins opostos) ao segundo elétron no orbital do estado fundamental. Consequentemente, ao retornar ao estado fundamental, permitido pelo emparelhamento que se encontra o spin, ocorre rapidamente a emissão de um fóton, processo denominado com fluorescência. A fosforescência é a emissão de luz a partir de estados excitados tripleto (spins paralelos), no qual o elétron, no orbital excitado, tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental (singlete). Estes tipos de transições para o estado fundamental a princípio são proibidas, e as taxas de emissão são baixas, de modo que os tempos de vida deste fenômeno são tipicamente mais longos. Geralmente, a fosforescência não é observada em soluções em temperatura ambiente, devido aos diversos processos como *quenching* e decaimentos não radiativos [14,15].

No caso dos polímeros, uma transição de portadores de carga consiste na promoção de um portador de um orbital de uma molécula no estado fundamental para um orbital desocupado, através da absorção de um fóton, levando-o para um estado excitado. Os orbitais mais importantes usados para compreensão de fenômenos em materiais orgânicos, como polímeros, são os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . O orbital  $\sigma$  pode ser formado a partir de dois orbitais atômicos s, ou de um orbital s e um orbital p, ou por dois orbitais p com um eixo colinear de simetria, processo esse denominado de hibridização. Um orbital  $\pi$  é formado a partir de dois orbitais p sobrepostos lateralmente. Este resultado é chamado de ligação  $\pi$ . Quando as funções de onda dos orbitais se encontram, podem sofrer o fenômeno de interferência, seja de forma construtiva ou destrutiva. Quando há interferência destrutiva, o orbital molecular é dito antiligante, representado por  $\sigma^*$ , com um plano nodal (nodo) que representa a interferência destrutiva da função de onda. Havendo uma interferência construtiva da função de onda, forma-se o orbital ligante  $\sigma$ . O mesmo ocorre para as ligações ligantes  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ . Uma representação da criação destes orbitais pode ser visualizado na Figura 3.1. Os elétrons das ligações  $\sigma$  são

responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e estão localizados entre dois núcleos adjacentes. Os elétrons  $\pi$  formam ligações mais fracas e deslocalizadas, se estendendo por toda cadeia polimérica. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância das ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) que caracterizam um polímero conjugado.

A absorção de um fóton de energia suficiente para promover um dos elétrons do orbital  $\pi$  para um orbital antiligante ( $\pi^*$ ) é chamada de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Orbitais moleculares correspondentes são chamados de orbitais  $n$ . A promoção de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível e a transição é denotada por  $n \rightarrow \pi^*$ . As energias destas transições eletrônicas geralmente seguem a seguinte ordem:  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma < \sigma \rightarrow \sigma^*$  [14].

**Figura 3.1:** Exemplo do processo de hibridização para criação de orbitais ligantes e antiligante. Em (a) orbital  $\sigma$  e orbital  $\sigma^*$ , em (b) orbital  $\pi$  e orbital  $\pi^*$ .

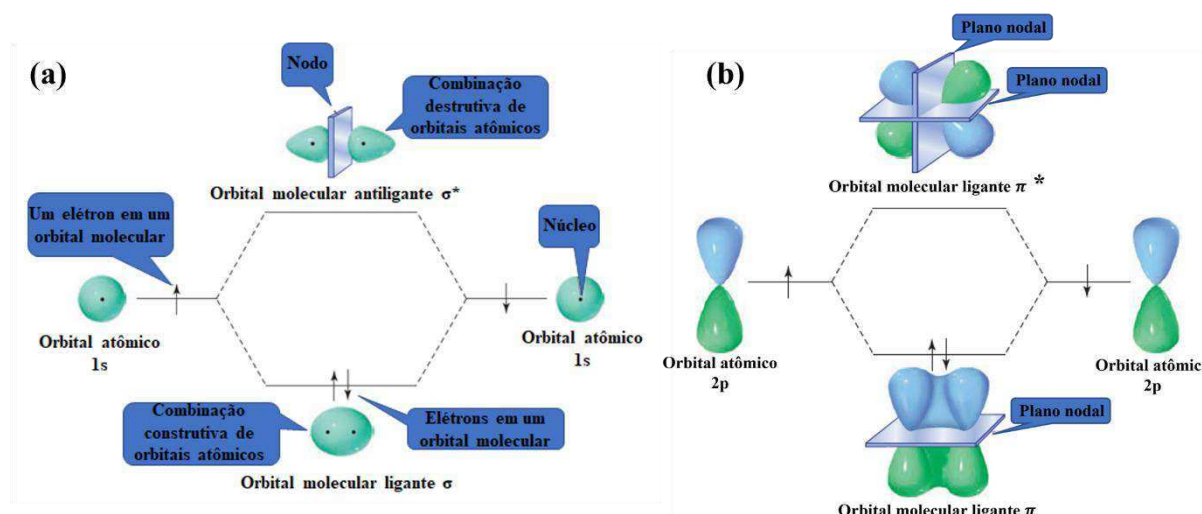


Imagem extraída e adaptada da referência [24].

Nas espectroscopias de absorção e fluorescência, dois tipos de orbitais são considerados: orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e os orbitais moleculares não ocupados de menor energia (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e ambos estão associados ao estado fundamental de uma molécula. A diferença de energia entre estes níveis é também conhecida como *gap* de energia e nos fornece informações a respeito das propriedades dos polímeros conjugados, como condutoras, semicondutoras ou isolante. Em geral, polímeros conjugados são moléculas semicondutoras com energia de *gap* na ordem de 1,5 a 3,0 eV [10,14]. Na Figura 3.2 temos um esquema simplificado dos níveis de energia dos orbitais moleculares e os orbitais ligantes e antiligantes, no formaldeído e sua estrutura química [10,14].

**Figura 3.2:** Em (a) níveis de energia de orbitais moleculares no formaldeído (HOMO: Orbitais Moleculares ocupados de maior energia; LUMO: Orbitais Moleculares não ocupados de menor energia) e possíveis transições eletrônicas; em (b) estrutura química do formaldeído indicando os tipos de ligação.

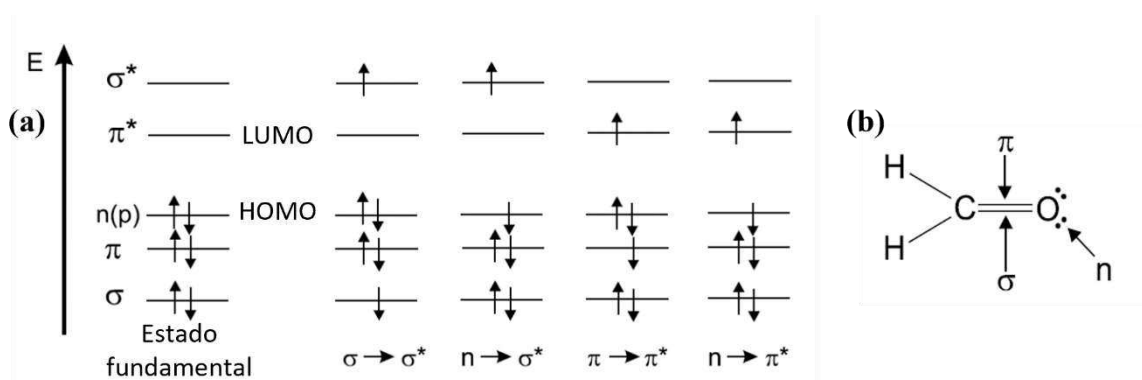


Imagem extraída da referência [14].

Para transições radiativas e não radiativas entre estados eletrônicos de materiais orgânicos em geral, o digrama de Perrin-Jablonski, Figura 3.3, é conveniente para visualizar de maneira simples os possíveis processos como absorção de fótons, conversão interna, cruzamento intersistema de fluorescência, entre outras transições. Os estados eletrônicos singletos (spins de mesma multiplicidade) são denotados por  $S_0$ , estado fundamental,  $S_1$ ,  $S_2$ , etc para os demais estados eletrônicos e, para estados tripleto, spins de diferentes multiplicidades,  $T_1$ ,  $T_2$ , etc. Já os níveis vibracionais estão associados com cada estado eletrônico.

**Figura 3.3:** Diagrama de Perrin-Jablonski.

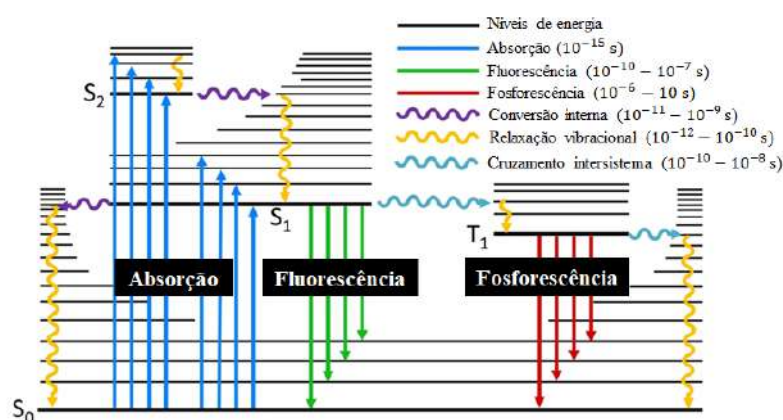


Imagem extraída e adaptada da referência [14].

Em geral, o fóton emitido normalmente possui menores energias quando comparado ao fóton de excitação. Esse efeito ocorre devido à possíveis perdas de energias nas transições vibracionais do estado eletrônico excitado, possibilitando uma pequena diferença no comprimento de onda do fóton incidente para o emitido, além disso, o rápido decaimento para o nível vibracional mais baixo de  $S_1$ , é um causa comum desta diferença. Cada material tem um

*gap* de energia diferente, logo um comprimento de onda de excitação distinto e um comprimento de onda de emissão característico. A diferença entre o máximo da primeira banda de absorção ( $\bar{\nu}_A$ ) e o máximo do espectro de emissão ( $\bar{\nu}_F$ ) (expresso em número de onda), dada pela Equação 3.1, é conhecida como deslocamento de Stokes (do inglês - *Stokes shift*) e pode ser visualizado na Figura 3.4 (a). Essa diferença pode ser observada em nanoestruturas orgânicas e inorgânicas. Este é um parâmetro importante, pois pode fornecer informações quanto à existência de “defeitos” nas amostras produzidas [14,15]. Quanto maior é o deslocamento, maior é a perda de energia por processos não radiativos.

Equação 3.1: 
$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$$

Na Figura 3.4 (b) temos um exemplo de deslocamento de Stokes para uma amostra de CPNs do polímero conjugado MEH-PPV. O espectro de absorção nos fornece o comprimento de onda do pico próximo à 503 nm, enquanto o pico do espectro de emissão está próximo dos 596 nm. O deslocamento de Stokes associado para essa amostra é de aproximadamente 93 nm. Além desses efeitos, estes fluoróforos podem exibir maiores perdas de energia devido a efeitos de solventes, reações de estado excitado, transferência de energia, entre outros.

**Figura 3.4:** Em (a) definição do deslocamento de Stokes, em (b) exemplo deslocamento de Stokes associada a nanopartículas de polímero conjugado MEH-PPV.

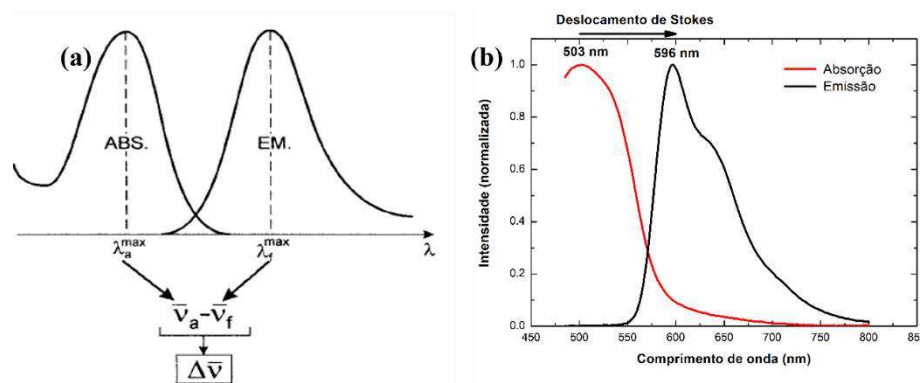


Imagem extraída da referência [14].

Fonte própria.

No processo de fotoluminescência uma quantidade de fótons é emitida ( $N_{em}$ ) e uma fração de fótons é absorvida da fonte de luz utilizada para excitar o material ( $N_{abs}$ ). Desta forma, é possível avaliar a eficiência do material em converter os fótons absorvidos em fluorescência por meio da razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, conforme descrito na Equação 3.2. Esta relação é denominada de eficiência

quântica de fotoluminescência ( $\varphi_{PL}$ ), uma propriedade fundamental dos materiais luminescentes [14,16].

Equação 3.2: 
$$\varphi_{PL} = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$$

Assim como apresentado anteriormente, uma determinada quantidade de espécie fluorescente será promovida para o estado excitado, após o fenômeno de absorção. Além do decaimento radiativo, há processos não radiativos envolvidos no decaimento, conseqüentemente, após um intervalo de tempo  $dt$ , o número de elementos do estado excitado diminui. Tal efeito depende da soma das taxas de decaimentos radiativos singleto,  $k_r^s$ , e não radiativos singletos,  $k_{nr}^s$  dado pela Equação 3.3.

Equação 3.3: 
$$-\frac{dn(t)}{dt} = (k_r^s + k_{nr}^s)n(t)$$

As taxas de decaimento radiativo e não radiativo são características específicas de cada espécie fluorescente. O tempo médio que uma molécula ou átomo permanece em seu estado excitado antes de emitir luz é dado pelo inverso da soma dessas taxas. Este intervalo é definido como tempo de vida de fluorescência,  $\tau_s$ , expresso pela Equação 3.4.

Equação 3.4: 
$$\tau_s = \frac{1}{k_r^s + k_{nr}^s}$$

Para moléculas orgânicas, o tempo vida do estado singleto pode variar entre pico a nanossegundos, uma característica importante que define o intervalo de tempo para a observação de fenômenos dinâmicos. Se cada elemento excitado tiver a mesma probabilidade de retornar ao estado fundamental em um intervalo de tempo específico, o número de indivíduos no estado excitado diminuiu de maneira exponencial da seguinte maneira ( $n_0$ , número de elementos da espécie fluorescente que se encontravam no estado excitado em  $t = 0$ ):

Equação 3.5: 
$$n(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_s}}$$

Além disso, é possível reescrever  $\varphi_{PL}$  em termos das grandezas de decaimento radiativos e não radiativos e do tempo de vida, conforme a Equação 3.6.

Equação 3.6: 
$$\varphi_{PL} = \frac{k_r^s}{k_r^s + k_{nr}^s} = k_r^s \tau_s$$

Vários aspectos estão presentes e podem interferir nas propriedades ópticas fundamentais do material, além dos valores destas grandezas. Experimentalmente, um dos principais efeitos é o do solvente no qual estes fluoróforos se encontram. Estes efeitos são complexos e vão além da polaridade do solvente, como, por exemplo, a viscosidade, taxa de relaxação do solvente, mudanças de conformação, rigidez do meio, transferência interna de carga e transferência de prótons. Na prática, é difícil conhecer qual efeito está dominando em um sistema experimental, tipicamente mais de um efeito irá afetar simultaneamente o fluoróforo. Por essas razões, a emissão de compostos luminescentes, geralmente ocorre em comprimentos de ondas maiores do que aqueles no qual ocorre a absorção. Estas variedades de processos dinâmicos que ocorrem após absorção da luz, causam essa perda de energia, fazendo com que o excesso de energia vibracional seja rapidamente perdido para o solvente. Os efeitos do solvente mudam a emissão para uma energia ainda mais baixa devido à estabilização do estado excitado pelas moléculas polares do solvente, já que normalmente, o fluoróforo ( $\mu_G$ ) tem um momento de dipolo ( $\mu_E$ ) maior no estado excitado que no estado fundamental. Após a excitação, os dipolos do solvente podem ser reorientados ou relaxar em torno do momento de dipolo do fluoróforo, o que causa uma diminuição da energia do estado excitado. À medida que a polaridade do solvente aumenta, este efeito pode ser mais influente no meio, resultando em emissões de energias mais baixas ou comprimentos de ondas mais deslocados para o vermelho (*redshift*). Mas, em geral, apenas fluoróforos que são polares apresentam uma maior sensibilidade à polaridade do solvente. Hidrocarbonetos aromáticos (compostos que possuem pelo menos um anel benzênico), moléculas não polares, são menos sensíveis à polaridade do solvente. Como pode ser visto no diagrama de Jablonski envolvendo a relaxação do solvente, Figura 3.5, o tempo de vida de fluorescência (1 a 10 ns) é geralmente muito maior que o tempo de relaxação do solvente. Para solventes em temperatura ambiente, a relaxação do solvente ocorre entre 10

e 100 ps, por esta razão, os espectros de emissão dos fluoróforos são representativos de estado relaxado do solvente. Para o fenômeno de absorção de luz, que ocorre em torno de  $10^{-15}$  s, o tempo é relativamente muito curto para que ocorra a interação entre os momentos de dipolos da molécula e do solvente. Dessa forma, espectros de absorção são, geralmente, menos sensíveis à polaridade do solvente devido ao fato de a molécula estar exposta ao mesmo ambiente tanto no estado fundamental quanto no estado excitado. Por outro lado, a espécie emissora está exposta ao ambiente relaxado, no qual contém moléculas de solvente orientadas ao redor do momento de dipolo do estado excitado [14,15], podendo causar um efeito considerável no espectro de emissão. Como observado, há diversas interações que podem resultar em espectros de emissão com determinado deslocamento Stokes.

**Figura 3.5:** Diagrama de Jablonski para fluorescência com relaxação do solvente.

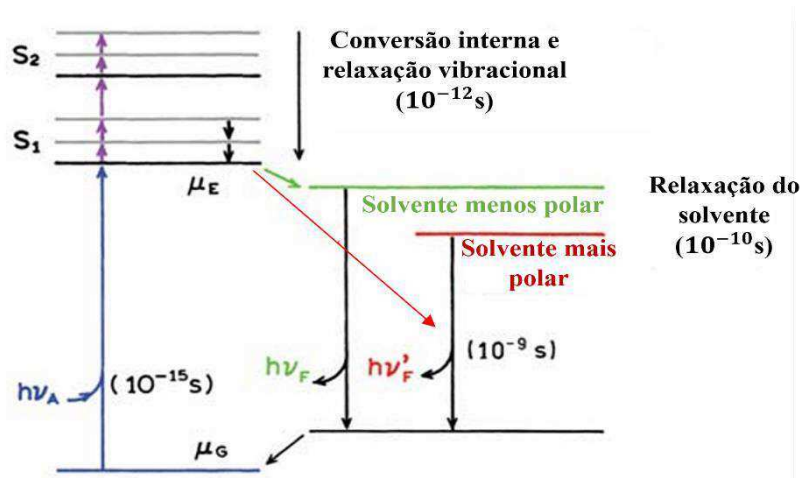


Imagem extraída e adaptada da referência [15].

De forma mais simples, os espectros de emissão dependentes dos solventes são interpretados em termos da equação de Lippert, Equação 3.7, tal que  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz, e  $a$  o raio da cavidade na qual o fluoróforo reside. Essa equação descreve o deslocamento de Stokes em termos da mudança do momento de dipolo que ocorre após ir para o estado excitado, e a energia de um dipolo em solventes de diversas constantes dielétricas ( $\epsilon$ ) ou índice de refração ( $n$ ). A equação de Lippert é derivada da consideração das interações de um fluoróforo com um solvente e a escala de tempo dessas interações. Além disso, com base no princípio de Franck-Condon, afirma que os núcleos não se movem durante transições eletrônica da ordem de  $10^{-15}$  s. Por outro lado, os elétrons das moléculas do solvente podem se redistribuir em torno do novo dipolo do estado excitado durante esse período. Mas devido à vida útil relativamente longa do estado excitado ( $\sim 10^{-8}$  s), as moléculas do solvente podem se

orientar para sua posição de equilíbrio em torno do estado excitado do fluoróforo antes da emissão [15].

Equação 3.7:

$$v_A - v_F = \frac{2}{hc} \left( \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + cte$$

Efeitos gerais de solvente ocorrem sempre que um fluoróforo é dissolvido em qualquer solvente e são independentes das propriedades químicas do fluoróforo e do solvente. Apesar de amplos estudos para compreender estas interações, a teoria para os efeitos gerais do solvente ainda é inadequada para explicar o comportamento detalhado dos fluoróforos em uma alta gama de ambientes distintos, devido a quantidade de efeitos presentes. Tais efeitos, além de deslocarem o espectro de emissão, também são responsáveis pela queda da intensidade de uma amostra, denominado como *quenching* de fluorescência, que resulta na dissipação da energia eletrônica em calor. Para que ocorra o fenômeno de *quenching*, é necessário contato molecular entre o fluoróforo e a espécie que será responsável pela queda da intensidade, o *quencher*. Este contato pode ser devido a encontros difusivos, denominado de *quenching* dinâmico, ou devido a formação de complexos<sup>3</sup>, o que constitui um *quenching* estático, sendo este um efeito de curta distância para que ocorra, assim como o processo de transferência de energia ressonante, que também diminui a intensidade do doador e transfere a energia para um aceitador, seja de forma radiativa ou não radiativa, o que será explicado mais a diante em detalhes [15].

A taxa de transferência de energia entre uma espécie doadora e uma aceitadora é dada pela Equação 3.8, em que  $\tau_D$  é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador,  $r$  é a distância centro a centro entre a molécula doadora e aceitadora e por fim,  $R_0$ , que é definida como a distância de Förster, a distância no qual a transferência de energia é 50% eficiente. Essa distância está tipicamente em um intervalo de 20 a 60 Å. O entendimento de transferência de energia se torna importante quando falamos de *quenching*, devido a dependência da interação entre as nuvens eletrônicas das espécies. Como a densidade eletrônica diminui exponencialmente com a distância dos núcleos, a taxa do *quenching* também depende da distância como indicado na Equação 3.9. Nesse caso,  $r$  é a distância de centro a centro entre as duas nuvens eletrônicas e  $r_c$  é a distância de maior aproximação do contato molecular. Para interações entre orbitais,  $A$  tem valor de aproximadamente  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , sendo um fator de proporcionalidade ou constante que depende das propriedades específicas do sistema, como os

---

<sup>3</sup> Um complexo é uma estrutura formada pela interação entre o polímero conjugado e outra espécie química.

coeficientes de absorção e emissão do doador e do aceitador, além da orientação relativa dos dipolos de transição. Os valores para  $\beta$  são tipicamente próximos de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , sendo, este o parâmetro que descreve o decaimento exponencial da eficiência de transferência com a distância. Estes tipos de interações entre orbitais moleculares são normalmente devido a troca de elétrons, uma vez que estes podem se mover entre as moléculas em uma curta distância. Entretanto, apesar de descrever a taxa de *quenching* de um fluoróforo e outra molécula responsável a uma distância  $r$ , a equação não leva em conta o efeito de difusão no *quenching*. A menos que as concentrações da molécula responsável pela inibição sejam elevadas, um *quenching* significativo requer difusão para que as moléculas entrem em contato [15].

Equação 3.8: 
$$K_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6$$

Equação 3.9 
$$K_E(r) = A e^{-\beta(r-r_c)}$$

Apesar da Equação 3.8 descrever a distância para o efeito de *quenching*, ela não revela os mecanismos, como cruzamento intersistemas, troca de elétrons ou interações de Dexter e transferência de elétrons fotoinduzido. É esperado que esses mecanismos dependam da distância [15]. Novamente, é difícil saber qual mecanismo é responsável pelo fenômeno, pois geralmente mais de um deles estão presentes no sistema.

A transferência de energia ocorre entre uma molécula doadora (D) no estado excitado e uma molécula aceitadora (A) no estado fundamental. Esse é um fenômeno eletromagnético que pode ser explicado usando física clássica, e que é independente do solvente e/ou macromolécula. As moléculas doadoras normalmente emitem em comprimentos de onda menores que se sobrepõem ao espectro de absorção do aceitador. A transferência de energia pode ocorrer sem o aparecimento de um fóton, e é o resultado de interações dipolo-dipolo de longo alcance entre o doador e aceitador. A taxa de transferência de energia depende da extensão da sobreposição entre o espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador, da eficiência quântica de emissão do doador, da orientação relativa dos dipolos de transição do doador e do aceitador e, por fim, da distância entre doador e aceitador. Com isso, é possível estimar a que distância estão as moléculas responsáveis por doar e aceitar essa energia. O processo de transferência de energia pode ser influenciado por efeitos de difusão do

doador para o aceitador durante o tempo de vida de emissão do doador. Geralmente, pode-se assumir que a transferência de energia ocorre sempre que os doadores e aceitadores estão dentro da distância característica de Förster e sempre que ocorre uma sobreposição espectral adequada. Este fenômeno pode conter informações moleculares diferentes daquelas reveladas por relaxamento de solvente, reações de estado excitado, *quenching* ou anisotropia de fluorescência [15]. Considerando um único doador e aceitador separados por uma distância  $r$ , a taxa de transferência entre doador e aceitador é dada por:

Equação 3.10: 
$$K_T(r) = \frac{Q_D \kappa^2}{\tau_D r^6} \left( \frac{9000 \ln(10)}{128 \pi^5 N n^4} \right) \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda,$$

sendo  $Q_D$  a eficiência quântica do doador na ausência do aceitador,  $n$  o índice de refração do meio,  $N$  o número de Avogadro,  $r$  a distância entre doador – aceitador e  $\tau_D$  o tempo de vida do doador na ausência do aceitador. Geralmente, para biomoléculas em meio aquoso o  $n$  é assumido 1.4.  $F_D(\lambda)$  é a intensidade de fluorescência corrigida do doador entre  $\lambda$  e  $\lambda + \Delta\lambda$  com intensidade total (área sob a curva) normalizada.  $\varepsilon_A(\lambda)$  é o coeficiente de extinção do aceitador em  $\lambda$  em unidades de  $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Já o termo  $\kappa^2$  é o fator que descreve a orientação relativa no espaço de transição dos dipolos entre o doador e aceitador, normalmente adotada como  $\frac{2}{3}$ , valor apropriado para uma média de dinâmica aleatória do doador-aceitador [15].

Com essa equação, podemos reescrever a taxa de transferência de energia em termos da distância de Förster, como mostra a Equação 3.11. A esta distância, metade das moléculas doadoras decaem por transferência de energia e a outra metade em outros processos radiativos e não radiativos.

Equação 3.11: 
$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 Q_D}{128 \pi^5 N n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Evidentemente, essa expressão permite calcular a distância de Förster a partir das propriedades espectrais do doador e aceitador e da eficiência quântica do doador. Se a taxa de transferência for mais alta que a taxa de decaimento, a transferência de energia será eficiente, caso contrário, ocorrerá pouca transferência durante o tempo de vida do estado excitado e será, portanto, ineficiente. Vale ressaltar que apesar da consideração de duas moléculas distintas para

compreender estes fenômenos, a transferência de energia também pode ocorrer entre moléculas quimicamente idênticas [15].

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Técnicas Experimentais de caracterizações

#### 4.1.1 Espectroscopia de fluorescência do estado estacionário e absorbância

Para o estudo das propriedades ópticas de nanoestrutura luminescentes, geralmente as principais técnicas utilizadas são absorção e fotoluminescência. Técnicas não destrutivas, muito utilizadas para estudos de pontos quânticos semicondutores orgânicos e inorgânicos, possibilitando extrair informações básicas sobre a amostra, como homogeneidade de tamanho das nanopartículas, no caso das inorgânicas, além de comprimento de onda de emissão e intensidade. O material é excitado com uma fonte de luz e, devido a interações da luz com a matéria, um dos processos que irá ocorrer é o processo de absorção do feixe de excitação. A parte de intensidade de luz que incide sobre o material que é absorvida, fornece energia às moléculas que passam por uma transição do estado fundamental para o excitado. De modo geral, a relação empírica dada pela lei de Lambert-Beer, relaciona a absorção de luz do material com as propriedades da luz que não é absorvida, ou seja, o feixe transmitido através da amostra, e é válida para materiais transparentes com baixa concentração. Dada uma determinada luz incidente de intensidade  $I_0$  e transmitida de intensidade  $I$ , a transmitância  $T$  é definida sendo a razão entre a luz  $I$  e  $I_0$ . Absorbância  $A$  do material é obtida através de relação logarítmica com  $T$ , como indicado na

Equação 4.1: 
$$T = \frac{I}{I_0} \rightarrow A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d ,$$

sendo  $\varepsilon$  o coeficiente de absorção molar,  $c$  a concentração da amostra e  $d$ , a distância percorrida pela luz na amostra. Ao voltar para o estado fundamental, a amostra emite luz em um determinado comprimento de onda após o decaimento radiativo e, obtemos uma curva que nos fornece a intensidade de fótons emitidos, em unidades arbitrárias que dependem das condições experimentais usadas na coleta de dados, em função do comprimento de onda emitido (energia). Esse sinal obtido é chamado de espectro de emissão ou simplesmente de espectro de fotoluminescência (espectro de PL, *Photoluminescence*). Para obtenção dos espectros de PL das amostras produzidas, durante a execução do trabalho, foi utilizado o espectrofluorímetro FluoroMax da Horiba (Figura 4.1), que possui uma lâmpada de Xenônio com comprimento de onda de excitação que pode ser variado de 185 nm à 850 nm. O feixe de luz incide sobre a

amostra que está fixada a um suporte com tamanho adequado para cubetas tradicionais de 3 ml e caminho óptico de 1 cm, ideais para amostras líquidas. Nesse equipamento pode-se coletar tanto a luz absorvida quanto a luz emitida pelo material em estudo [17]. Todas as medidas de absorção e fluorescência foram realizadas utilizando amostras líquidas em cubetas de quartzo de 1 cm e em temperatura ambiente.

**Figura 4.1:** Espectrômetro FluoroMax da Horiba.



Imagem extraída da referência [17].

#### 4.1.2 FEG - SEM

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM, *Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope*) permite a obtenção de informações detalhadas sobre a morfologia de materiais com resolução em escala nanométrica e grande definição de imagem. Nesta técnica, a emissão do feixe de elétrons ocorre por emissão de campo (*Field Emission Gun*), onde um intenso campo elétrico extrai elétrons de uma ponta de tungstênio, gerando um feixe altamente coerente e brilhante, diferentemente da emissão termiônica, que depende de aquecimento. O feixe de elétrons, de alta intensidade e precisão, é focalizado por lentes condensadoras e direcionado para a superfície da amostra [18]. Durante a interação do feixe com o material, diferentes sinais são produzidos:

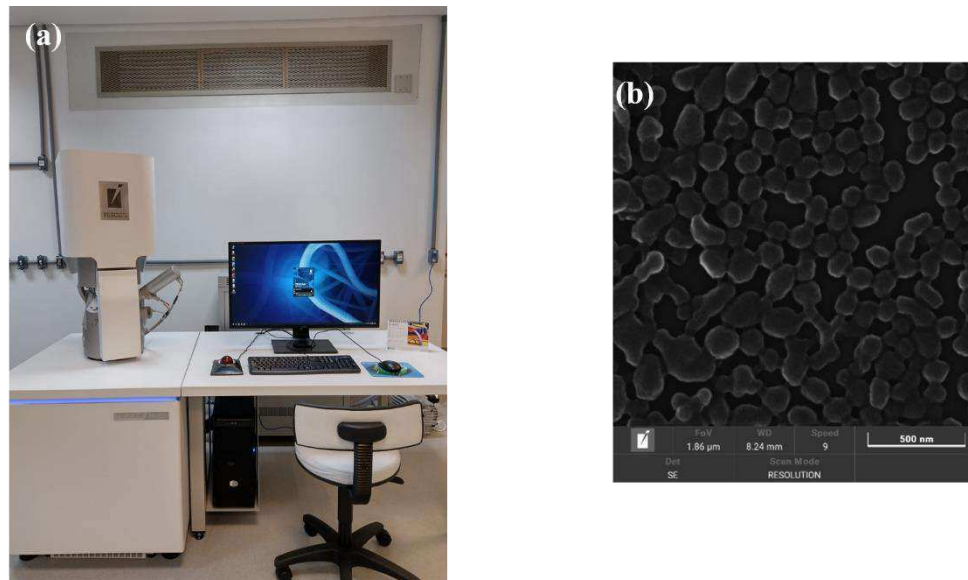
- **Elétrons secundários (SE):** Resultam da interação do feixe primário com os elétrons das camadas externas da amostra, camadas superficiais, gerando imagens que destacam a topografia da superfície, devido ao espalhamento inelástico.
- **Elétrons retroespalhados (BSE):** Correspondem a elétrons do feixe primário que são refletidos após interagir com os núcleos atômicos da amostra, fornecendo informações composicionais (contraste químico), devido ao espalhamento elástico.

Além disso, o equipamento também pode ser acoplado a detectores especializados, com EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), possibilitando análises composicionais e químicas simultaneamente à observação morfológica. Devido a essas características, o FEG-SEM tem ampla aplicação em diversas áreas, incluindo nanotecnologia, ciência dos materiais, biologia, medicina, sendo utilizado também para caracterização de nanopartículas, polímeros conjugados, biomateriais, semicondutores e microestruturas complexas com alta precisão [18].

Para evitar o acúmulo de carga na superfície, amostras não condutoras, em nosso caso nanopartículas poliméricas, devem ser recobertas com uma fina camada metálica, como ouro ou cobre, por exemplo, sendo depositadas por diferentes técnicas. Nesse trabalho, foi depositada uma fina camada de cobre via *magnetron sputtering*. Na Figura 4.2 (a) é apresentado o equipamento utilizado para a caracterização complementar das amostras produzidas. Na Figura 4.2 (b), é apresentada uma imagem obtida por FEG-SEM (Tescan Mira) de uma amostra de nanopartículas de polímero (MEH-PPV).

Para o preparo da amostra, 20  $\mu\text{L}$  da solução de nanopartículas foram depositados sobre um substrato de silício e deixados para secar à temperatura ambiente. Após a secagem, as amostras foram revestidas com uma fina camada de cobre e analisadas.

**Figura 4.2:** Em (a) Equipamento utilizado para imagens de FEG, e em (b) imagem nanopartículas de polímero conjugado feitas utilizando o equipamento.



Imagens de fonte própria.

### 4.1.3 Eficiência Quântica de Fotoluminescência

Todas as amostras que exibem o fenômeno de fluorescência possuem uma propriedade fundamental que é a eficiência quântica de fotoluminescência ( $\varphi_{PL}$ ). Essa grandeza está relacionada com a taxa de emissão fluorescente das amostras e com as taxas de decaimentos radiativos e não radiativos. Quanto maior for a perda por processos não radiativos, menor será a eficiência quântica de fotoluminescência do material. Portanto, essa grandeza pode ser interpretada como sendo a medida de eficiência de conversão de fótons absorvidos ( $N_{abs}$ ) em fótons emitidos ( $N_{em}$ ), como explicitado no Capítulo 3 e descrito na Equação 3.2.

O método da esfera integradora é um dos métodos possíveis que permite obter essa grandeza [16,19]. Neste caso é usado uma esfera integradora com o interior recoberto por um material com grande potencial de reflexão, geralmente, pelo composto sulfato de bário, o que permite diminuir perdas de sinal luminoso devido à absorção da parede da esfera. Além disso, a esfera possui pelo menos três aberturas, sendo elas: entrada do feixe de luz, outra para inserção do suporte com a devida amostra em seu interior e uma terceira, para a saída de luz do laser e da emissão da amostra, que será coletada pelo espectrômetro.

Para o cálculo da eficiência quântica de fotoluminescência são necessárias 3 etapas. Primeiramente a amostra é colocada no centro da esfera de tal forma que o feixe de luz do laser possa incidir diretamente na mesma (incidência direta). Uma certa quantidade desse feixe será absorvida pela amostra e outra parte será transmitida. O feixe transmitido colide com as paredes da esfera, sendo refletido, podendo incidir novamente na amostra. Esse processo pode ocorrer inúmeras vezes. Como a amostra não absorve totalmente os fótons do laser, aqueles que não forem absorvidos, podem sair da esfera e serem coletados pelo espectrômetro ao passar pela abertura de saída, assim como os fótons emitidos pela amostra. Desta maneira, teremos dois sinais coletados: o espectro de incidência da amostra (incidência direta) ( $E_i$ ), e a parte do laser não absorvida ( $L_i$ ). Um exemplo dos respectivos espectros pode ser observado na Figura 4.3.

**Figura 4.3:** Espectro de emissão do laser (Li) e de emissão de pontos quânticos de CdTe-GSH (Ei), correspondente a incidência direta.

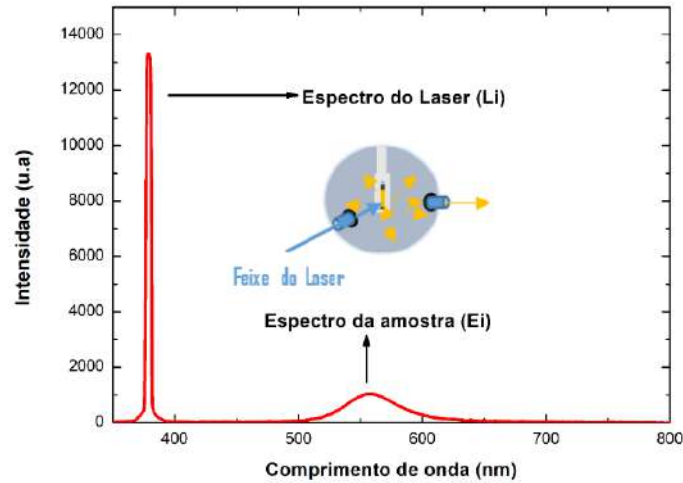


Imagem de fonte própria. O esquema representativo dessa configuração mostrado no interior da figura, foi extraído da referência [25].

Na segunda etapa, a amostra é posicionada de tal forma que o laser não incida diretamente sobre ela. Assim, o laser primeiramente colide com a parede da esfera e após ser refletido, em algum momento incidirá na amostra. De forma semelhante, obtemos espectros de emissão tanto da amostra quanto do laser separadamente. Neste caso temos uma emissão correspondente a uma incidência oblíqua, sendo assim, os espectros coletados são descritos por  $E_o$ , para amostra, e  $L_o$ , para o laser. Na Figura 4.4 estão representados exemplos dos respectivos espectros,  $E_o$  e  $L_o$ . Neste caso, a amostra absorverá uma menor quantidade do laser quando comparada à incidência direta, sendo a intensidade do  $L_o$  superior à do  $L_i$  e a emissão de  $E_o$  será menor que do que a de  $E_i$ .

**Figura 4.4:** Espectro de emissão do laser ( $L_o$ ) e de emissão de pontos quânticos de CdTe-GSH ( $E_o$ ), correspondente a incidência oblíqua. O esquema representativo dessa configuração é mostrado no interior da figura.

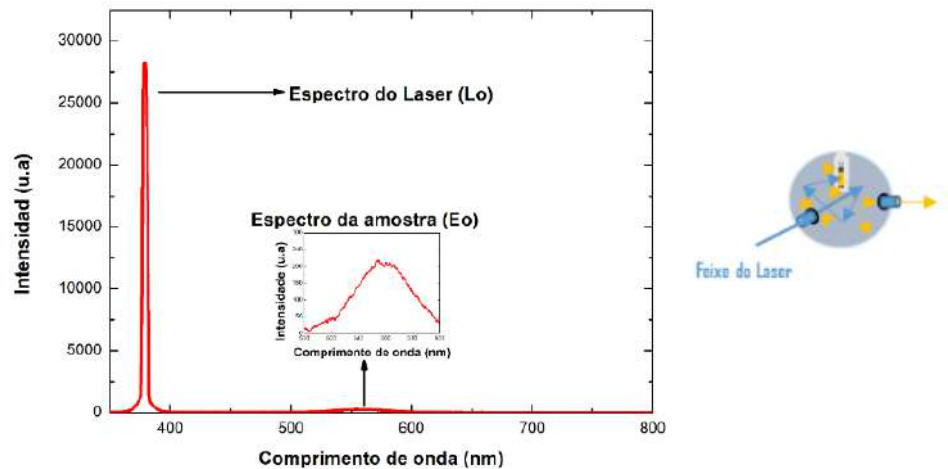


Imagem de fonte própria. O esquema representativo dessa configuração, mostrada ao lado da figura, foi extraída da referência [25].

Na terceira e última etapa, é coletado apenas o sinal do laser. A esfera se encontra vazia em seu interior, tal que apenas o laser é refletido na parede da esfera. A emissão do laser é denominada como  $L_e$  e o espectro obtido pode ser visualizado na Figura 4.5.

**Figura 4.5:** Espectro de emissão do laser ( $L_e$ ). O esquema representativo dessa configuração é mostrado no interior da figura.

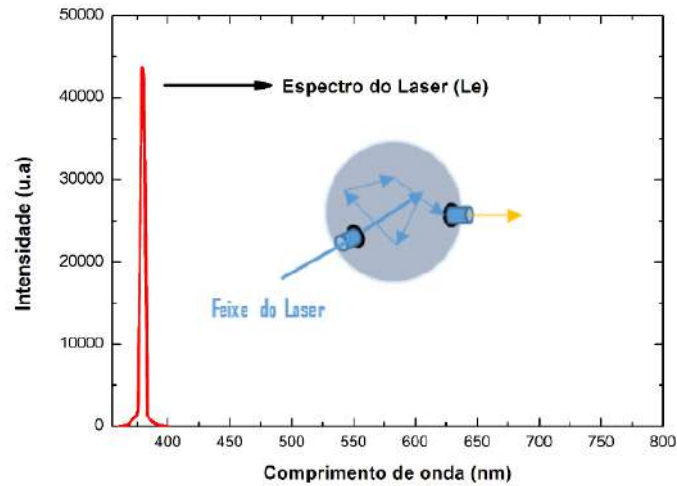


Imagem de fonte própria. O esquema representativo dessa configuração mostrada no interior da figura, foi extraída da referência [25].

Após obter todos os espectros, calcula-se a área sob todas as curvas ( $E_i$ ,  $E_o$ ,  $L_i$ ,  $L_o$  e  $L_e$ ). Com valores obtidos de  $L_i$ ,  $L_o$  e  $L_e$  é possível determinar o valor da absorvância ( $A$ ) da respectiva amostra, para o comprimento de onda utilizado, por meio da Equação 4.2. Com as demais áreas, podemos calcular a eficiência quântica de fotoluminescência ( $\varphi_{PL}$ ), utilizando a Equação 4.3, que representa a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos [16,19].

Equação 4.2:

$$A = \frac{L_i(\lambda) - L_o(\lambda)}{L_o(\lambda)}$$

Equação 4.3:

$$\varphi_{PL} = \frac{E_i(\lambda) - (1-A)E_o(\lambda)}{L_e(\lambda)A}$$

Para as medidas realizadas neste trabalho, primeiramente é feito uma correção no espectrômetro USB 4000 da OceanOptics, fornecendo um sinal luminoso de uma lâmpada de tungstênio em alta temperatura, atuando como um corpo negro. O software OceanOptics reconhece o espectro característico, após isso as medidas são feitas em irradiância, garantindo,

assim, que não há nenhum comprimento de onda privilegiado pelo espectrômetro ou alguma distorção em diferentes regiões do espectro. Com isso, os sinais são coletados para os cálculos. Como fonte de excitação foi utilizado um laser UV (378 nm) da Coherent, modelo Cube e a esfera integradora é a da LabSphere. Na Figura 4.6 pode ser visto um esquema do aparato experimental.

**Figura 4.6:** Esquema do aparato utilizado na medida de eficiência quântica de luminescência, utilizando uma esfera integradora. Fonte própria

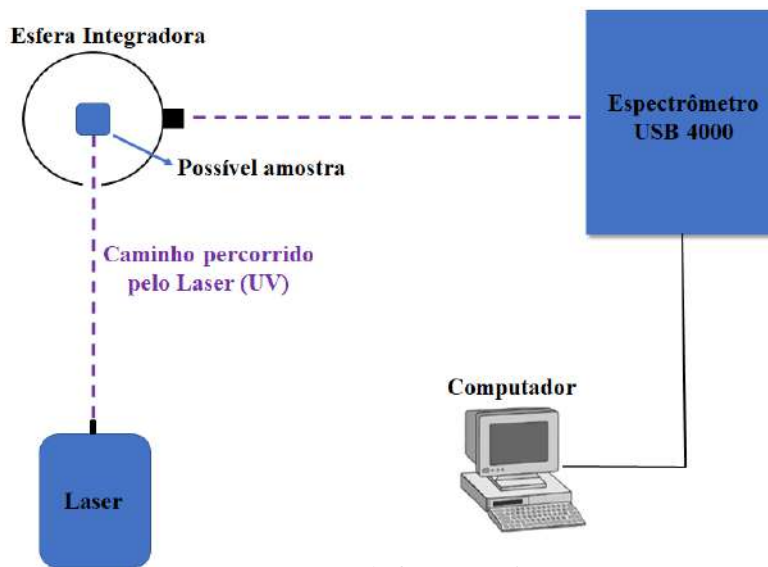


Imagem de fonte própria.

#### 4.1.4 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

Na espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo, a amostra é excitada por um feixe pulsado de fótons, fazendo com que os elétrons migrem para um estado excitado devido ao fenômeno de absorção da luz. Em seguida retornam ao estado fundamental, com comprimento de onda maior que o fornecido. Com a técnica, conhecida como contagem de fótons únicos correlacionados no tempo (TCSPC), é possível estimar o tempo de vida do estado excitado de uma determinada amostra, através da medição do tempo de detecção dos fótons e acumulação da distribuição de fótons pelo tempo no período do sinal. A técnica é capaz de fornecer distribuições e o tempo na ordem de picossegundos, podendo registrar rápidas mudanças na vida útil de fluorescência e na intensidade da amostra. A contagem de fótons único é baseada na detecção de um sinal de luz periódico, na medição dos tempos de detecção dos fótons individuais em um intervalo de tempo do sinal e na reconstrução da forma de onda a partir das medições de tempos individuais. Para sinais de baixo nível e alta taxa de repetição, a intensidade da luz, geralmente é tão baixa que a probabilidade de detectar um fóton em um período de sinal é muito menor que um. Portanto, a detecção de vários fótons por período de sinal pode ser negligenciada e o princípio na Figura 4.7 pode ser considerado.

Há diversos períodos de sinal que não possuem fótons e outros com um pulso de fóton. Períodos com mais de um fóton são raramente encontrados. Quando um fóton é detectado, o tempo do pulso do detector correspondente é medido. A cada coleta de um fóton, é adicionado a memória um ‘1’ em um intervalo determinado e proporcional ao tempo de detecção. Após muitos fótons na memória, a distribuição do tempo de detecção, ou seja, a forma de onda do pulso óptico se acumula, gerando a curva de decaimento, como ilustrado na Figura 4.7 (b). A resolução do tempo é limitada pelo tempo gasto pela luz espalhada no detector. Com detectores mais rápidos, uma largura da função de resposta do instrumento (IRF) de 25 ps pode ser alcançada. Após isso, as técnicas de deconvolução podem ser aplicadas para tempos de vida de fluorescência menores que a largura do IRF com objetivo de determinar os componentes de funções de decaimentos de multi-exponencial. Dessa forma, o decaimento da intensidade de fluorescência em função do tempo pode ser descrito por um modelo multiexponencial por meio da Equação 4.4.

Equação 4.4: 
$$I(t) = \sum_i \beta_i e^{-t/\tau_i},$$

em que  $\beta_i$  corresponde ao fator de contribuição do  $i$ -ésimo processo de fluorescência com tempo de vida  $\tau_i$ .

**Figura 4.7:** Princípio da contagem clássica de fótons únicos correlacionada ao tempo.

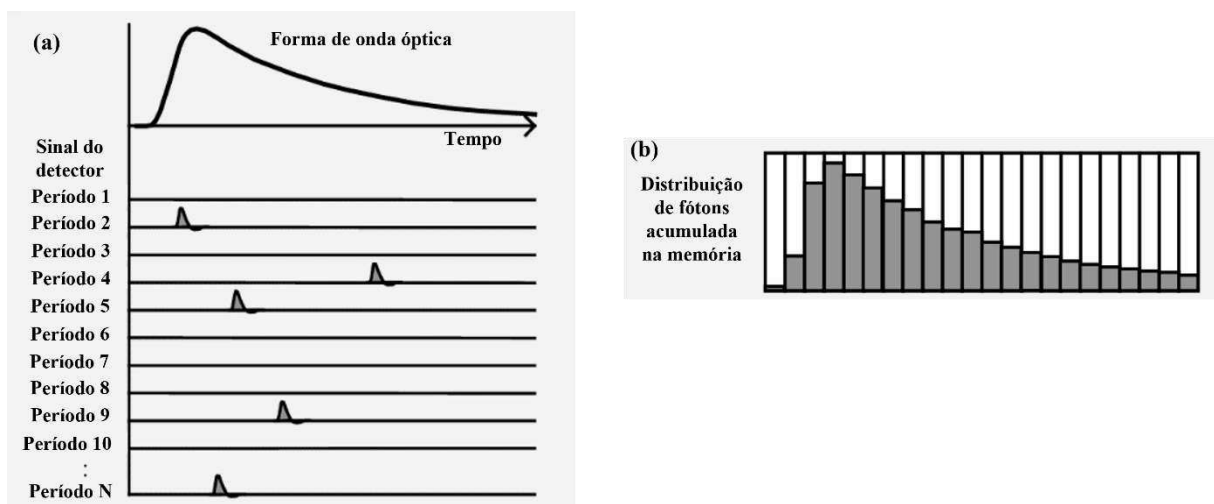


Imagem extraída da referência [26].

Neste trabalho, o decaimento foi medido no laboratório de Materiais Optoeletrônicos e Fotofísica Molecular da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), usando um espectrômetro Fluotime200 (PicoQuant) equipado com um fotomultiplicador de placa de microcanal (Hamamatsu R3809U-50), Figura 4.8. A excitação foi realizada por um laser de

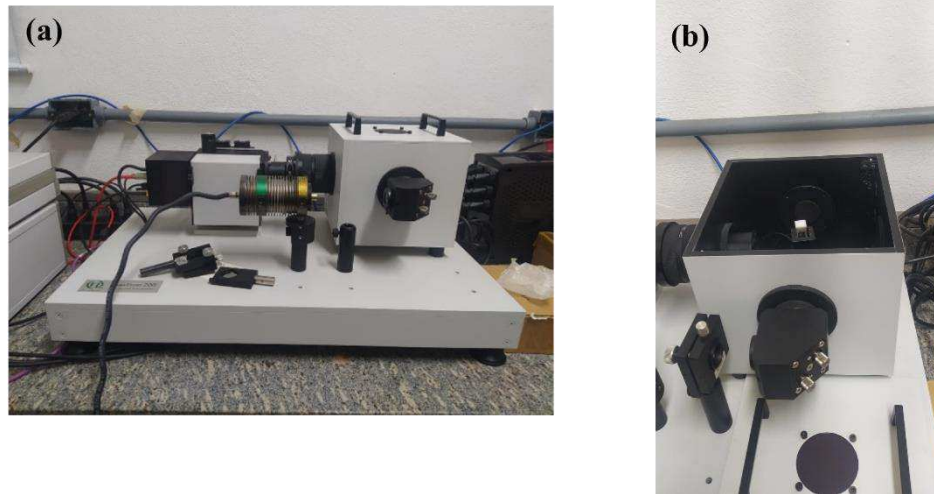
diódo pulsado de 401 nm com taxa de repetição variando de 0,25 a 20,0 MHz e a fluorescência emitida foi coletada perpendicularmente à excitação por meio de um polarizador ajustado no ângulo mágico (aproximadamente 55°), com comprimentos de onda de interesse com base nos picos de emissão das amostras trabalhadas. Não observamos nenhum fundo significativo e empregamos o software FluoFit® para análise dos decaimentos individuais, que foram ajustados a curvas multiexponenciais. O perfil de decaimento da intensidade de fluorescência foi ajustado a dois decaimentos exponenciais usando deconvolução com a função de resposta do instrumento (IRF) obtendo os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$  e os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$  (cuja soma é igual a 1) e a qualidade do ajuste foi analisada avaliando a distribuição dos resíduos ponderados e o parâmetro estatístico reduzido  $\chi^2$  (qui-quadrado reduzido) variando de 0,9 a 1,4 [20]. O uso de dois decaimentos exponenciais foi escolhido por proporcionar um ajuste preciso, enquanto ajustes com três exponenciais apresentaram um tempo de vida extremamente curto em relação ao IRF. Devido à limitação do equipamento, não foi possível coletar dados em regiões de baixa intensidade do sinal (nas regiões abaixo de 480 e acima de 650), o que reforça a adequação do modelo com dois exponenciais para o melhor ajuste da curva. A partir dos ajustes de decaimento experimental, calculamos o tempo de vida médio, usando as definições abaixo.

Equação 4.5: 
$$\langle \bar{\tau}_A \rangle = \frac{\sum_i \beta_i \tau_i}{\sum_i \beta_i}$$

Equação 4.6: 
$$\langle \bar{\tau}_I \rangle = \frac{\sum_i \beta_i \tau_i^2}{\sum_i \beta_i \tau_i}$$

A Equação 4.5 fornece o tempo de vida médio de amplitude ( $\bar{\tau}_A$ ) que um fluoróforo teria se tivesse a mesma fluorescência em um decaimento exponencial único, isto é, um único processo de emissão de luz. O tempo de vida médio de intensidade, Equação 4.6, deve ser usado para o cálculo da constante média de supressão de colisão, enquanto o tempo de decaimento médio de amplitude, Equação 4.5, deve ser usado para o cálculo de eficiência de transferência de energia em experimentos de transferência de energia de ressonância.

**Figura 4.8:** Em (a) temos o equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo em (b) local de posicionamento da amostra para realização das medidas.



Fonte própria

#### 4.1.5 Espalhamento dinâmico de luz

O espalhamento dinâmico de luz (do inglês, *Dynamic Light Scattering-DLS*), outra técnica de caracterização óptica não destrutiva, permite obter uma análise sobre a distribuição de tamanhos de pequenas partículas que foram dispersas ou dissolvidas em um líquido. Dentro do DLS, flutuações temporais são normalmente analisadas através da função de autocorrelação de fótons ( $G^{(2)}(\tau)$ ), dada pela Equação 4.7.

Equação 4.7: 
$$G^{(2)}(\tau) \equiv \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I(0) \cdot I(\tau) \rangle,$$

em que  $\tau$  é a diferença de tempo entre as medições da intensidade da luz. Normalizando esta equação através da relação de Siegert, para sistemas diluídos, Equação 4.8, podemos calcular a função de autocorrelação da função temporal do campo elétrico ( $g^{(1)}(t)$ ) [21], obtendo:

Equação 4.8: 
$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2 = 1 + \beta e^{-2\Gamma\tau},$$

em que  $\beta$  é fator de visibilidade, uma medida da correlação de intensidade observada pelo detector devido as flutuações de intensidades.  $\Gamma$  é definido como  $Dq^2$ , em que  $D$  o coeficiente de difusão translacional e  $q$  o vetor de espalhamento, definidos pela Equação 4.9.

Equação 4.9: 
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

tal que  $k_B$  é constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $\eta$  a viscosidade dinâmica e  $r$  o raio da partícula esférica e  $\lambda$  o comprimento de onda do laser.

Um laser é incidido sobre a amostra que está fixada em um suporte, podendo incidir de diferentes ângulos. Como a amostra contém partículas extremamente pequenas e suspensas em um fluido, estão sujeitas ao movimento browniano, portanto, a distância entre as partículas na solução estão constantemente variando com o tempo, o que faz com que a luz sofra espalhamento em todas as direções (dispersão de Rayleigh), desde que as partículas sejam pequenas o suficientes em comparação ao comprimento de onda incidente. Essas flutuações resultam na velocidade do movimento através da equação de difusão, Stokes-Einstein, Equação 4.9, que permite estimar o raio hidrodinâmico das partículas presentes na amostra de interesse [22]. Neste trabalho, determinamos o diâmetro médio hidrodinâmico utilizando um dispositivo Zetasizer Nano S (Malvern Instruments). As medições foram conduzidas em cubetas de poliestireno a uma temperatura controlada de  $(25,0 \pm 0,1)$  °C. Medimos a intensidade espalhada em um ângulo de detecção de  $173^\circ$  em relação ao feixe de laser He/Ne incidente de 4 mW com um comprimento de onda de 632,8 nm. O algoritmo CONTIN, integrado ao software do instrumento, foi empregado para analisar as funções de autocorrelação de intensidade e verificar a distribuição de tamanho. Cada valor relatado é a média de cinco conjuntos de dez medições acumuladas ao longo de um período de 90 segundos. Este processo foi repetido cinco vezes para garantir a precisão. Na Figura 4.9 pode ser visto o aparato experimental utilizado.

**Figura 4.9:** Espalhamento de luz – Zetasizer (Zetasizer Nano S – Malvern), utilizado para medidas.



Imagem extraída da referência [27] .

## 5 PRODUÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS FUNDAMENTAIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS (CPNS)

### 5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos para a produção das CPNS, resultados, discussão e conclusão envolvendo o estudo das propriedades físicas fundamentais das nanopartículas que foram obtidas pelo método da reprecipitação utilizando diferentes solventes orgânicos e, nanopartículas de blendas poliméricas<sup>4</sup> e nanocompósitos, todas produzidas a partir dos polímeros conjugados MEH-PPV e PFD.

### 5.2 Preparação das amostras

As nanopartículas de polímero conjugado (CPNs) foram obtidos a partir dos polímeros conjugados PFD (Poly(9,9-di-n dodecylfluorenyl-2,7-diyl)), que emite predominantemente no azul, e MEH-PPV (Poly[2 methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), que emite predominantemente no vermelho. As nanopartículas foram sintetizadas utilizando os solventes: tetrahidrofurano (THF), P-Xileno (P-x), Clorofórmio (Ch), Acetona (Ac). Para as nanopartículas sintetizadas a partir de blendas poliméricas e nanocompósitos, foi utilizado apenas THF como solvente, por motivos que serão apresentados ao decorrer deste capítulo. Ambos os polímeros foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich, usados sem purificação inicial. As estruturas químicas desses polímeros podem ser vistas na Figura 5.1. Água ultrapura (Milli-Q) foi usada para preparar todas as soluções.

**Figura 5.1:** Em (a) estrutura química do polímero MEH-PPV. Em (b) estrutura química do polímero PFD.

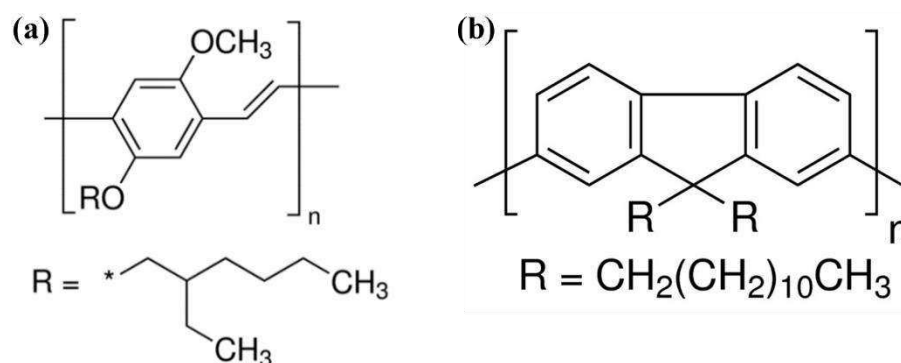


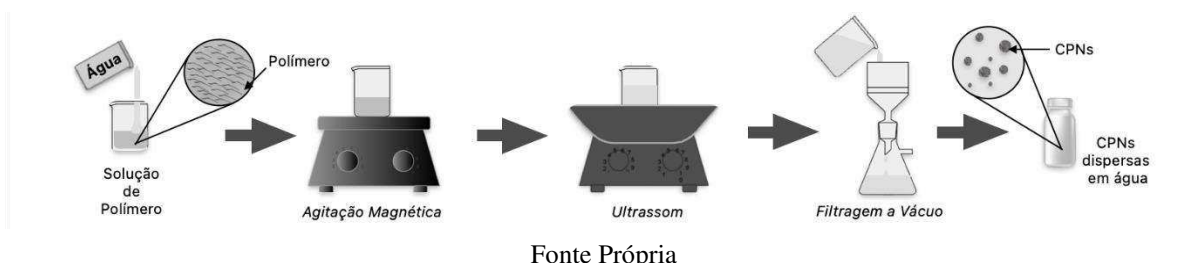
Imagem extraída das referências [28,29].

<sup>4</sup> Blendas poliméricas: Junção de 2 ou mais polímeros.

A obtenção das nanopartículas por precipitação, também denominado reprecipitação, envolve a rápida adição de uma solução diluída de polímero, em solvente orgânico, em um excesso de um precipitante, geralmente água [1,12]. A mistura do solvente com o precipitante resulta em uma diminuição repentina da qualidade do solvente, o que induz a precipitação do polímero. Sob condições apropriadas, temos como resultado nanopartículas de polímero.

Para o estudo dos efeitos do solvente, como ambos os polímeros utilizados possuem caráter hidrofóbicos, primeiramente eles foram dissolvidos nos solventes citados anteriormente, THF, P-x, Ch e Ac, que são bons solventes orgânicos para estes polímeros, com concentração de 1g/L. 1,0 mL da solução de polímero no solvente orgânico foi injetada rapidamente em 10 mL de água deionizada e, logo em seguida, o conteúdo foi deixado sob agitação magnética por 5 minutos. Após isso, a solução foi colocada em banho ultrassônico por 10 minutos. A solução resultante, por fim, foi filtrada a vácuo fazendo-se o uso de um filtro de papel com poros de 2,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro, para as nanopartículas dos polímeros MEH-PPV e PFD. Na Figura 5.2 é ilustrado de forma simplificada, como se dá a síntese dos CPNs pelo método de reprecipitação.

**Figura 5.2:** Produção de CPNs pelo método de reprecipitação.



No caso das nanopartículas de blends poliméricas e nanocompósitos, foram seguidos os mesmos passos anteriormente citados para a obtenção de nanopartículas por reprecipitação, entretanto foi utilizado somente o solvente THF e, nesse caso, utilizamos um filtro de papel com 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro, durante o processo de filtrar a solução. Foram produzidos CPNs usando THF como o solvente para as soluções poliméricas com diferentes concentrações, mantendo o volume inicial de solução constante em 11 mL, como apresentado na Tabela 5.1. É importante enfatizar que não temos concentrações precisas das soluções após o processo de filtração para remover agregados, mas por meio da secagem do material restante no filtro, estimamos que cerca de 27% do polímero permaneça no filtro.

**Tabela 5.1:** Diferentes quantidades volumétricas de solução de polímero e água para fabricação de CPNs/MEH-PPV e CPNs/PFD.

Amostras	Solução polimérica (mL)	Água (mL)
50	0,50	10,50
75	0,75	10,25
100	1,00	10,00
125	1,25	9,75
150	1,50	9,50

Além das CPNs produzidas em diferentes concentrações para ambos os polímeros, CPN/MEH-PPV e CPN/PFD, seguindo o esquema da Figura 5.2, foram produzidos, também, outros 4 grupos de amostras. Denominados como Grupo A e B, grupo dos nanocompósitos, grupo no qual as CPNs de ambos polímeros, após sintetizadas, foram misturadas nas quantidades e proporções indicados na Tabela 5.2 e na Tabela 5.3 No Grupo A concentração das CPN/MEH-PPV foi mantida fixa e variou-se a concentração das CPN/PFD. No caso do Grupo B, a concentração das CPN/PFD foi mantida fixa e variou-se a concentração das CPN/MEH-PPV. Na Figura 5.3 temos um esquema simplificado ilustrando os passos para a produção das CPNs de nanocompósitos.

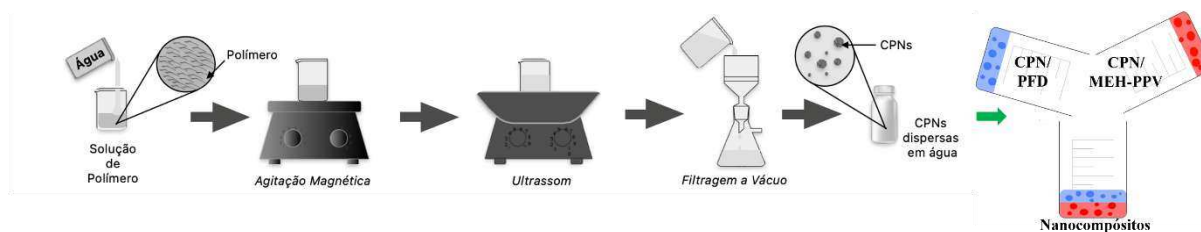
**Tabela 5.2** Quantidade e proporções utilizados para criação de nanocompósitos pertencentes ao Grupo A.

	Quantidade (CPNs - MEH-PPV - $\mu$ L)	Quantidade (CPNs -PFD - $\mu$ L)	Proporção
<b>Grupo A Nanocompósitos</b>	200	200	1-1
	200	400	1-2
	200	600	1-3
	200	800	1-4
	200	1000	1-5
	200	1200	1-6

**Tabela 5.3:** Quantidade e proporções utilizados para criação de nanocompósitos pertencentes ao Grupo B.

	Quantidade (CPNs -PFD - $\mu$ L)	Quantidade (CPNs - MEH-PPV - $\mu$ L)	Proporção
<b>Grupo B Nanocompósitos</b>	200	200	1-1
	200	400	1-2
	200	600	1-3
	200	800	1-4
	200	1000	1-5
	200	1200	1-6

**Figura 5.3:** Produção de nanocompósitos após passar pelo método de reprecipitação.



Nos Grupos C e D, grupo de blendas poliméricas, primeiramente foram feitas as misturas de ambos os polímeros em THF, em diferentes quantidades e proporções e depois foi feito o mesmo processo da reprecipitação indicado na Figura 5.2, mantendo fixa a proporção de 0,1 entre a quantidade de solução do solvente orgânico e a quantidade de água. No Grupo C, para a formação das CPNs de blendas, a quantidade de solução de MEH-PPV, na concentração de 1g/L, utilizada para produzir a blenda foi mantida fixa e variou-se a quantidade de solução de PFD em THF, também na concentração de 1g/L. Para o Grupo D, a quantidade de solução de PFD, na concentração de 1g/L, utilizada para produzir a blenda foi mantida fixa e variou-se a quantidade de solução de MEH-PPV em THF, também na concentração de 1g/L. As quantidades e proporções de polímeros utilizados para a composição das blendas estão apresentadas na Tabela 5.4 e na Tabela 5.5. Na Figura 5.4 temos um esquema simplificado ilustrando os passos para a produção das CPNs de blendas poliméricas. Duas outras soluções, apenas das blendas poliméricas em THF, também foram produzidas, mantendo as proporções entre os polímeros indicadas na Tabela 5.4, que denominamos Blenda C, e na Tabela 5.5, que denominamos Blenda D, mantendo fixa as concentrações de 1 g/L para os polímeros em THF.

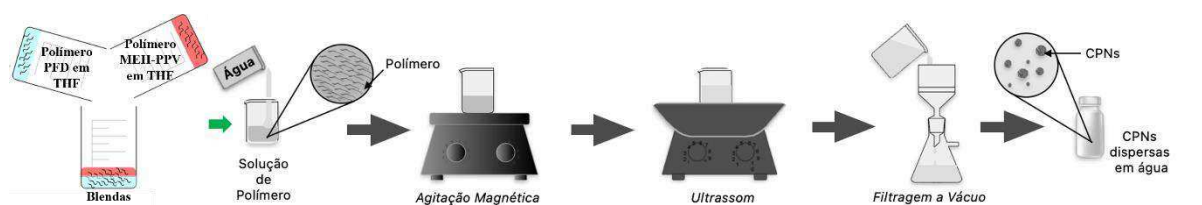
**Tabela 5.4:** Quantidade e proporções utilizados para criação de blendas poliméricas pertencentes ao Grupo C

Grupo C - Blendas	Quantidade ( MEH-PPV - $\mu\text{L}$ )	Quantidade (PFD - $\mu\text{L}$ )	Proporção	Água (mL)
	200	200	1-1	4
	200	400	1-2	6
	200	600	1-3	8
	200	800	1-4	10
	200	1000	1-5	12
	200	1200	1-6	14

**Tabela 5.5:** Quantidade e proporções utilizadas para criação de blendas poliméricas pertencentes ao Grupo D.

Grupo D - Blendas	Quantidade (PFD - $\mu\text{L}$ )	Quantidade ( MEH-PPV - $\mu\text{L}$ )	Proporção	Água (mL)
	200	200	1-1	4
	200	400	1-2	6
	200	600	1-3	8
	200	800	1-4	10
	200	1000	1-5	12
	200	1200	1-6	14

**Figura 5.4.** Produção de nanopartículas de blendas poliméricas pelo método de reprecipitação

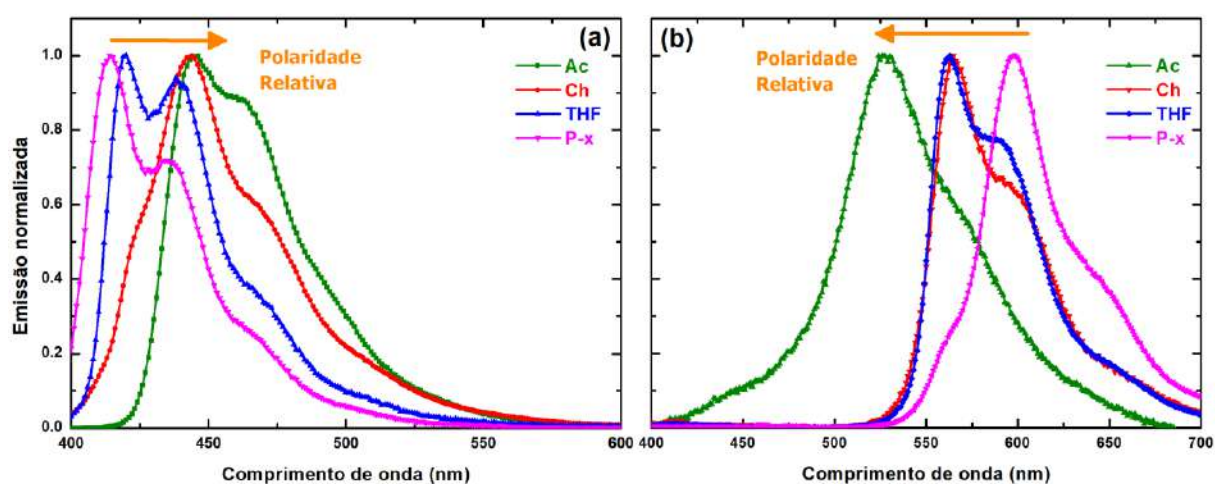


### 5.3 Resultados e discussão

Foram produzidas soluções com os polímeros conjugados, MEH-PPV e PFD, mantendo suas concentrações fixas, usando quatro diferentes solventes: P-Xileno, THF, Acetona e Clorofórmio. As soluções P-Xileno + PFD e P-Xileno + MEH-PPV apresentaram um aspecto opaco muito distinto das soluções obtidas com os outros solventes. A Figura 5.5 nos fornece os espectros de emissão normalizados das soluções dos polímeros MEH-PPV e PFD, usando solventes com diferentes polaridades relativas quando comparados à água: THF (0.207 wrp)<sup>5</sup>; P-Xileno (0.074 wrp); Clorofórmio (0.259 wrp); e Acetona (0.355 wrp).

Na fluorescência do PFD, Figura 5.5 (a) é possível observar picos de emissão fáceis de distinguir e que mudam de formato de acordo com o solvente utilizado, apresentando um desvio para o vermelho, *redshit*, de acordo com a polaridade relativa do solvente. Quanto maior o wrp, maior o *redshift*.

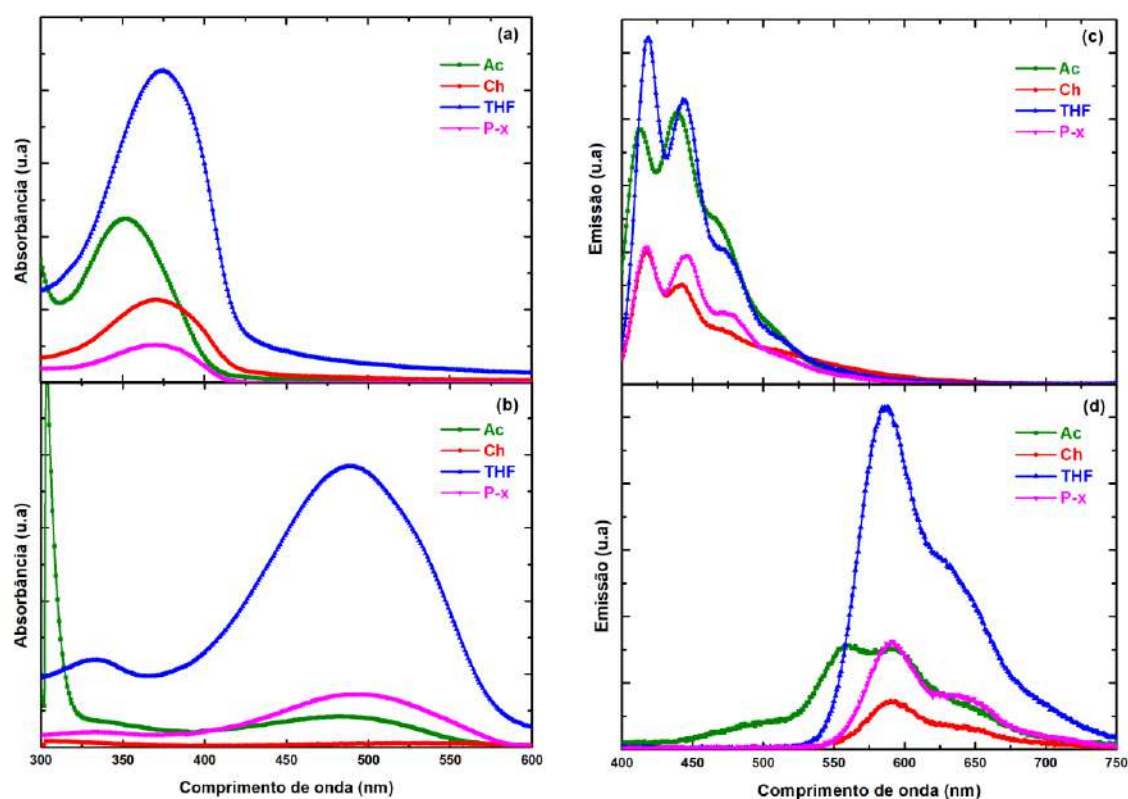
**Figura 5.5:** Espectro de fotoluminescência para quatro diferentes solventes, acetona (Ac), clorofórmio (Ch), THF, P-Xileno (P-x): (a) Polímero PFD, (b) Polímero MEH-PPV. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



<sup>5</sup> Water Replacement Parameter (wrp): Parâmetro que mede a capacidade de um solvente de substituir moléculas de água em interações moleculares. THF (0.207 wrp), indica que o THF tem cerca de 20,7%.

No caso da fluorescência do MEH-PPV foram observados novamente espectros que cuja forma e posição dos picos de emissão mudam de acordo com o solvente utilizado. Entretanto, nesse caso, existe a tendência de um desvio para o azul, *blueshift*, com o aumento da polaridade relativa do solvente. Um outro fator importante que muda significativamente é a intensidade de emissão de fluorescência para ambos os polímeros em cada solvente, sendo que as soluções produzidas a partir do THF apresentaram maiores intensidades de emissão. A partir dessas soluções poliméricas com diferentes solventes, foram produzidas as soluções de CPNs pelo método de reprecipitação em água. A Figura 5.6 apresenta os espectros de absorção e emissão das CPN/MEH-PPV e CPN/PFD produzidos utilizando os diferentes solventes: P-Xileno; THF; Clorofórmio; e Acetona.

**Figura 5.6:** Espectro de absorbância de CPNs para diferentes solventes, Acetona (Ac), Clorofórmio (Ch), THF, P-Xileno (P-x); (a) CPN/PFD, (b) CPN/MEH-PPV. Espectros de fotoluminescência para quatro diferentes solventes: (c) CPN/PFD, (d) CPN-MEH-PPV. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



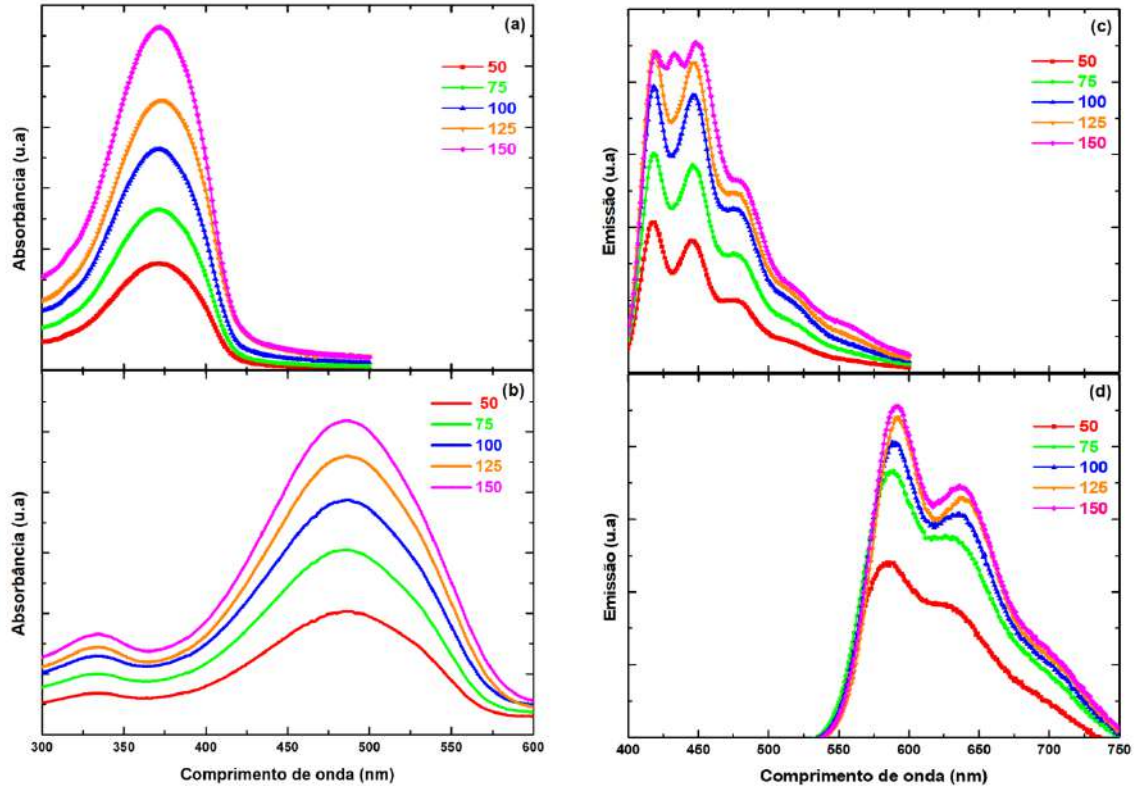
Os diferentes solventes utilizados para produzir as CPN/PFD e de CPN/MEH-PPV trouxeram alterações na intensidade dos picos de absorção e emissão em cada espectro, entretanto, diferente do observado nas soluções polimérica, Figura 5.5, não houve deslocamentos significativos para região do vermelho ou azul, quando comparamos a wrp dos solventes. Enquanto as posições dos picos dos CPNs nos espectros de emissão indicam que essas nanopartículas são fracamente dependentes do solvente utilizado na solução polimérica,

provavelmente devido à evaporação desses solventes no processo de reprecipitação e à baixa interação entre as poucas moléculas de solvente que permanecem no estado colapsado dos CPNs, a intensidade da emissão dos CPNs, por outro lado, é consideravelmente afetada pelo solvente usado na solução do polímero, indicando que ele pode alterar de forma significativa as formações dos estados colapsados. Solventes como o THF podem produzir cadeias enroladas mais apertadas ao torcer a estrutura do polímero, e devido às cadeias fortemente enroladas, podem dificultar a agregação. De acordo com fabricante do polímero, o melhor solvente para ambos seria o tolueno, entretanto, as emissões de fluorescência para CPNs mostram melhores resultados quando o THF foi utilizado como solvente na solução de polímero. Portanto, decidimos usar soluções de polímero em THF para estudar o impacto da concentração na formação de CPNs para ambos os polímeros. A caracterização óptica foi realizada pela obtenção de espectros de absorbância e emissão para essas diferentes concentrações de CPN/MEH-PPV e CPN/PFD, listadas na Tabela 5.1, obtendo os resultados apresentados na Figura 5.7. Nota-se que os espectros de absorção de CPN/PFD e CPN/MEH-PPV não sofrem alterações na sua forma com aumento da concentração, aumentando apenas sua intensidade com aumento da concentração. Já a intensidade da emissão de fluorescência das CPNs aumenta com a concentração. O formato dos picos máximos de emissão para as CPNs de ambos os polímeros praticamente não se altera com o aumento da concentração, entretanto, como observado na Figura 5.7 (c), para as CPN/PFD, ocorre o surgimento de um novo pico, próximo a 430 nm para a amostra 150 de CPN/PFD. O surgimento desse pico, que não existe na emissão do polímero PFD, indica uma possível interação intracadeia e/ou intercadeia entre as próprias moléculas do PFD para concentrações mais altas, o que é possível devido a formação de agregados, os quais favorecem o empacotamento ordenado das cadeias poliméricas. Esse empacotamento pode induzir a transição para a fase  $\beta$ , uma conformação mais planar e estendida do polímero, conhecida por aumentar a conjugação eletrônica e promover mudanças nas propriedades ópticas, como possíveis mudanças nos espectros de fotoluminescência e aumento na eficiência quântica [30,31].

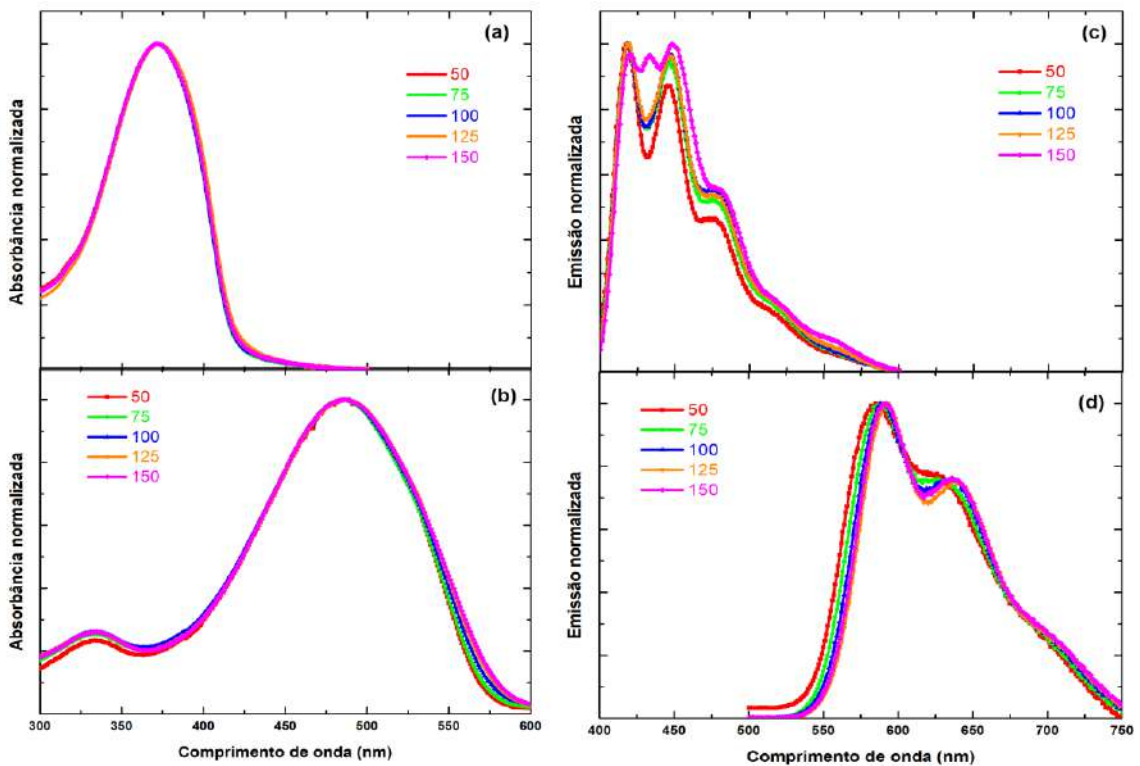
Na Figura 5.8, são apresentados os espectros normalizados obtidos a partir da Figura 5.7. Como já mencionado anteriormente, o formato dos picos de absorção e dos picos máximos de emissão para as CPNs de ambos os polímeros, exceto para a Amostra 150 de PFD, praticamente não se alteram com o aumento da concentração. Tal efeito de deslocamento, como visto na Figura 5.8 (d) é mais visível nas CPN/MEH-PPV, indicando um aumento no tempo de

decaimento de processos não radiativo, apresentando, portanto, um maior deslocamento de Stokes, quando comparadas as CPNs de menores concentrações.

**Figura 5.7:** Espectro de absorbância para CPNs para diferentes concentrações: (a) CPN/PFD, (b) CPN/MEH-PPV. Espectros de fotoluminescência para diferentes concentrações: (c) CPN/PFD, (d) de CPN/MEH-PPV. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.

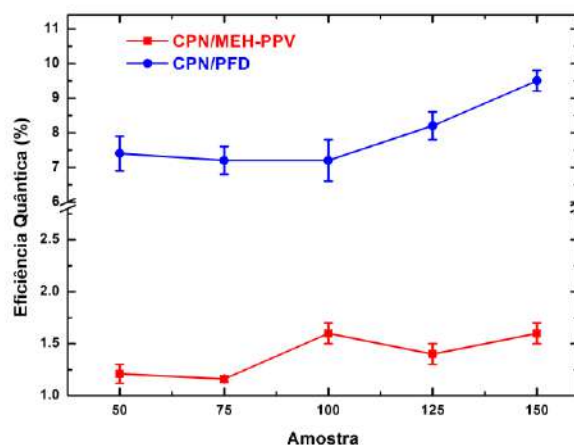


**Figura 5.8:** Espectro de absorbância normalizados para CPNs para diferentes concentrações: (a) CPN/PFD, (b) CPN/MEH-PPV. Espectros de fotoluminescência normalizados para diferentes concentrações: (c) CPN/PFD, (d) CPN/MEH-PPV. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Para verificar se o estado colapsado dos polímeros em CPNs podem favorecer a interação entre as cadeias de polímeros, medidas de eficiência quântica foram realizadas para todas as CPNs de diferentes concentrações. Na Figura 5.9 temos os resultados da eficiência quântica de fotoluminescência,  $\phi_{PL}$ , das CPN/PFD e CPN/MEH-PPV. Para calcular as áreas integradas dos espectros, que são empregadas na Equação 4.2 para determinar a absorção ( $A$ ) com comprimento de onda de excitação em 378 nm, e na Equação 4.3 para o cálculo de  $\phi_{PL}$ , foram consideradas as regiões de 350 a 400 nm para o espectro de emissão do laser e de 400 a 750 nm para os espectros de emissão das amostras. A eficiência quântica de fluorescência das CPN/PFD é da ordem de cinco vezes (ou mais) maiores quando comparadas às CPN/MEH-PPV. Além disso, as CPN/PFD apresentaram um aumento em sua eficiência quântica para as amostras com 1 mL ou mais de solução de polímero em solvente orgânico. Este aumento com a concentração pode ser resultado das interações entre as cadeias de PFD dentro das CPN/PFD. Para as CPN/MEH-PPV existe, também, uma tendência de aumento, só que menos pronunciada, talvez devido a um efeito filtro. Geralmente, polímeros conjugados envolvendo polifluoreno têm alta eficiência e podem empilhar a parte aromática planar formando sistemas  $\pi$  nos quais as estruturas moleculares se alinham de maneira paralela, com superfícies voltadas uma para a outra, o que pode melhorar a transferência de energia entre cadeias.

**Figura 5.9:** Eficiência quântica de fotoluminescência para os CPNs produzidos usando diferentes volumes de solução polimérica (concentração); em azul (CPN/PFD) e vermelho (CPN/MEH-PPV).

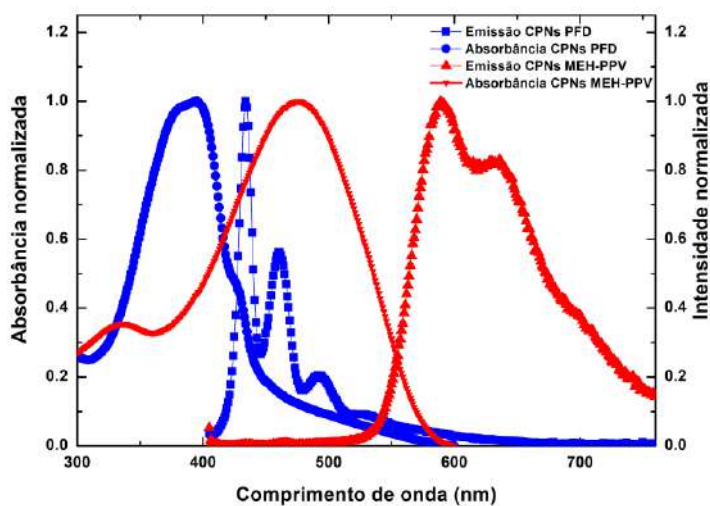


Estudos de fluorescência resolvida no tempo foram realizados nas CPNs para todas as concentrações trabalhadas. A Figura 5.10 apresenta a sobreposição dos espectros de absorção e fluorescência de CPN/MEH-PPV e CPN/PFD excitados com comprimento de onda de 401 nm, o mesmo comprimento de onda utilizado nas medidas de estudos de fluorescência resolvida no tempo. A interseção entre esses espectros indica um acoplamento favorável, sugerindo a

possibilidade de transferência de energia entre os componentes, assim como mencionado no Capítulo 3. Essa interação foi investigada por meio da técnica TCSPC, que permitiu a determinação dos tempos de vida de fluorescência, fornecendo informações sobre a dinâmica do processo de transferência de energia.

A Tabela 5.6 fornece os valores para os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e tempos de vida médios de fluorescência  $\tau_A$  e  $\tau_i$ . Os resultados dos tempos de vida de fluorescência para CPN/MEH-PPV na emissão de 590 nm mostram que  $\tau_1$  e  $\tau_2$  diminuem com a concentração e  $\beta_1$  aumenta em relação a  $\beta_2$ . No entanto, os resultados para CPN/MEH-PPV, na emissão de 640 nm mostram  $\beta_1$  e  $\beta_2$  quase constante, embora  $\tau_1$  diminua e  $\tau_2$  aumente com a concentração. Esses resultados indicam que o processo de transferência de energia entre as cadeias do MEH-PPV provavelmente está ocorrendo dentro do CPN/MEH-PPV. Os resultados dos tempos de vida de fluorescência para CPN/PFD não apresentam uma relação direta com a concentração, com tempos de vida e fatores pré-exponenciais variando consideravelmente, na única região de emissão que foi possível medir.

**Figura 5.10:** Espectro de absorvância e fotoluminescência normalizados para CPN/MEH-PPV e CPN/PFD. As amostras foram excitadas com comprimento de onda de 401 nm.

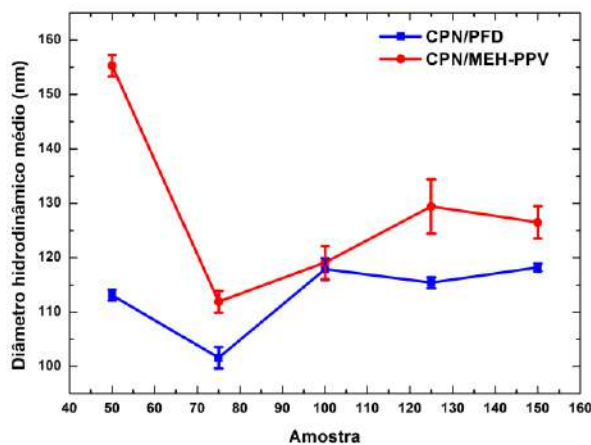


**Tabela 5.6:** Tempos de vida de fluorescência  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo de vida de fluorescência médio  $\tau_A$  e  $\tau_i$ , de CPN/MEH-PPV e CPN/PFD. As incertezas apresentadas foram fornecidas pelo modelo multiexponencial.

Amostras	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
CPN/MEH-PPV Excitação: 401 nm Emissão: 590 nm.						
50	1.088 ± 0.002	0.3376±0.0006	98.91 ± 0.02	0.05076±0.000007	0.05388	0.0703
75	6.804 ± 0.004	0.2298±0.0001	93.20 ± 0.03	0.045889±0.000007	0.0584	0.0951
100	10.139 ± 0.007	0.23001±0.00008	89.86 ± 0.04	0.046±0.000009	0.06466	0.1124
125	10.924 ± 0.004	0.21731±0.00005	89.08 ± 0.03	0.038635±0.000006	0.05315	0.1116
150	22.17 ± 0.01	0.21698±0.00005	77.83 ± 0.03	0.03905±0.00001	0.07395	0.1116
CPN/MEH-PPV Excitação: 401 nm Emissão: 640 nm.						
50	3.3 ± 0.4	0.513 ±0.004	97 ± 1	0.05619±0.00003	0.0713	0.16491
75	2.56 ± 0.02	0.457 ±0.002	97.4 ± 0.2	0.05785±0.00006	0.0680749	0.1265022
100	3.12 ± 0.02	0.443 ±0.002	96.9 ± 0.2	0.0631±0.00006	0.0749434	0.1331208
125	3.22 ± 0.01	0.432 ±0.001	96.8 ± 0.2	0.0636±0.00005	0.0754712	0.1315707
150	3.79 ± 0.01	0.419 ±0.001	96.2 ± 0.1	0.06924±0.00005	0.0824845	0.1364651
CPN/PFD Excitação: 401 nm Emissão: 460 nm.						
50	4.23 ± 0.01	0.3935±0.0005	95.8 ± 0.1	0.03943±0.00002	0.544	1.649
75	10.74 ± 0.04	0.475±0.001	89.3 ± 0.3	0.0622±0.0001	1.065	1.265
100	6.04 ± 0.03	0.462±0.002	94.0 ± 0.3	0.0614±0.0001	0.856	1.331
125	5.43 ± 0.02	0.4628±0.0008	94.6 ± 0.2	0.04724±0.00004	0.698	1.316
150	5.77 ± 0.02	0.4649±0.0007	94.2 ± 0.2	0.04762±0.00004	0.717	1.365

Realizamos experimentos de espalhamento de luz para determinar o diâmetro hidrodinâmico das CPNs para diferentes concentrações. Na Figura 5.11 temos os resultados para diâmetros hidrodinâmicos médios obtido das CPN/MEH-PPV e CPN/PFD para cada uma das concentrações. É possível observar que apesar do aumento da concentração, causando um maior acúmulo de polímero no estado colapsado, o resultado obtido apresentou uma fraca tendência de aumento do diâmetro hidrodinâmico com a concentração somente a partir das amostras 75, para ambas as CPNs. Os diâmetros médios para as CPN/MEH-PPV se mostraram ligeiramente maiores quando comparados aos das CPN/PFD. A medida direta do formato das CPNs não pode ser obtida pelo DLS, mas para o cálculo do diâmetro hidrodinâmico médio, assume-se que as partículas são esféricas. No caso das CPNs de ambos os polímeros, a precisão dos resultados obtidos pela técnica e por FEG-SEM indicam que elas são esféricas.

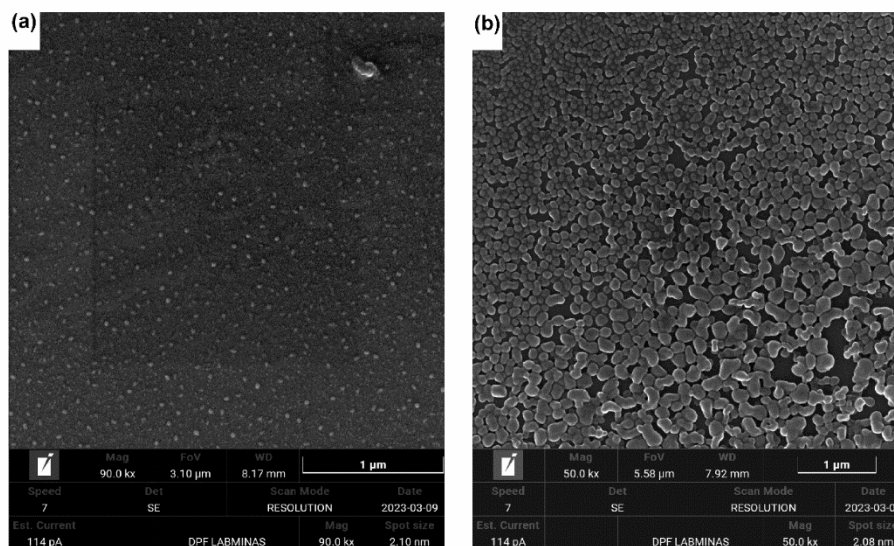
**Figura 5.11:** Medidas de diâmetro hidrodinâmico médio para CPN/PFD e CPN/MEH-PPV.



Para avaliar a forma das nanopartículas de uma maneira mais precisa, foram realizadas medidas de caracterização morfológica usando o FEG-SEM. Para a análise as amostras foram depositadas por *casting*, evaporação do solvente, sobre um substrato de silício e, após secarem completamente, uma fina camada de cobre foi depositada por pulverização catódica (*sputter-deposited*) sobre todas as amostras.

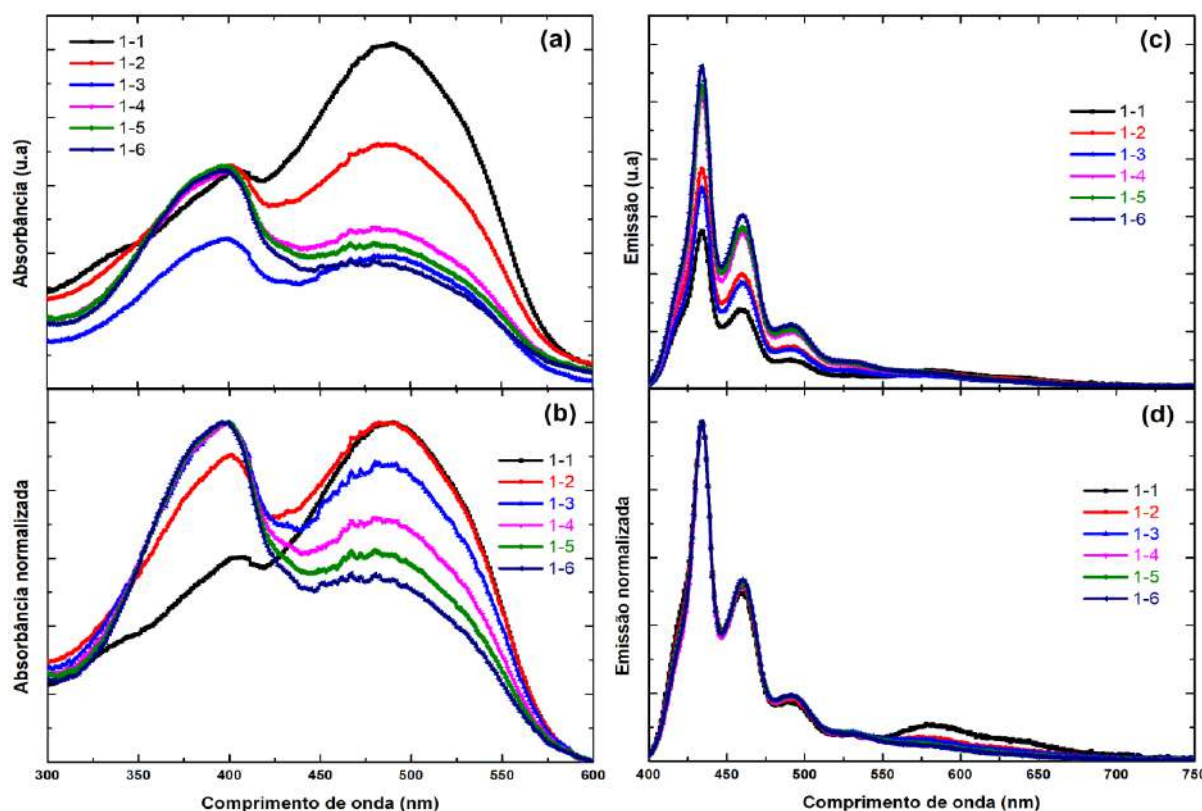
Imagens obtidas usando FEG-SEM para as amostras 100, Tabela 5.1, para cada um dos polímeros podem ser vistas na Figura 5.12. Como observado nas imagens, as amostras apresentaram diâmetros muito distintos quando se comparam as CPN/MEH-PPV com as CPN/PFD, mas ambas apresentam um formato esferoide. Acreditamos que essa diferença nos diâmetros médios se deve ao processo de secagem e cobertura com cobre, uma vez que os diâmetros hidrodinâmicos médios da CPNs em solução são muito semelhantes. Geralmente os diâmetros obtidos por DLS são superestimados quando comparados aos obtidos pelas técnicas tradicionais de microscopia. Além disso, vale destacar que a formação de agregados, concentração, movimento e carga podem influenciar a determinação do diâmetro por meio da técnica de espalhamento. Assim, acreditamos que a maior discrepância de tamanho, obtida no caso das CPNs de PFD se deva a uma maior camada de hidratação em solução.

**Figura 5.12:** Imagem de microscópio eletrônico de varredura de canhão de emissão de campo (FEG-SEM) para (a) CPN/PFD e (b) CPN/MEH-PPV.



Partindo para os resultados obtidos em relação ao estudo das propriedades físicas fundamentais dos Grupos de CPNs de nanocompósitos e blendas, na Figura 5.13 podem ser observados os espectros de emissão e absorção dos nanocompósitos associado ao Grupo A (concentração de polímero MEH-PPV foi mantida fixa e variou-se a concentração do polímero PFD). Como descrito na preparação de amostras, os nanocompósitos foram produzidos a partir das misturas das CPN/MEH-PPV e das CPN/PFD nas proporções indicadas na Tabela 5.2. Em (a) temos espectros de absorbância para todas as proporções trabalhadas, que evidentemente, mantendo a quantidade de solução de CPN/MEH-PPV fixa e acrescentando mais CPN/PFD, a quantidade de luz absorvida pelas CPN/MEH-PPV diminui. Em (b) os mesmos espectros normalizados demonstram que algumas curvas sofrem um ligeiro deslocamento com uma maior presença de CPN/PFD na solução. Os espectros de emissão característico deste grupo estão apresentados em (c). Claramente observa-se que as CPN/PFD se destacam em relação às CPN/MEH-PPV em termos de intensidade. Essa discrepância se intensifica com o aumento da concentração de CPN/PFD na solução. Além disso, pode-se observar que os espectros correspondem a soma dos espectros individuais e que à medida que se aumenta a quantidade de CPN/PFD ocorre uma queda da intensidade na região de emissão do vermelho. Os resultados sugerem que para o Grupo A, a interação entre os dois tipos de nanopartículas é provavelmente fraca, o que reduz a possibilidade de transferência de energia entre espécies distintas de nanopartículas.

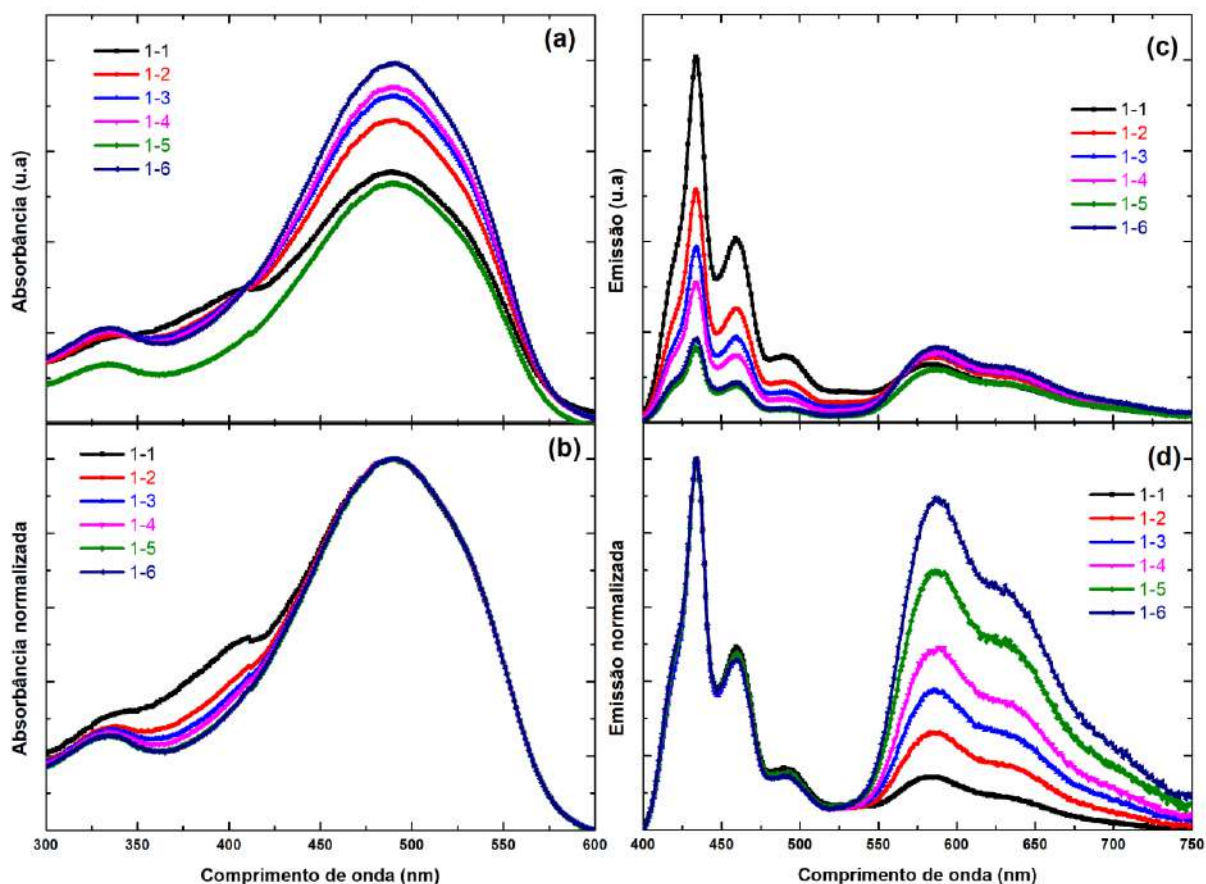
**Figura 5.13:** Em (a) espectros de absorbância pertencentes ao Grupo A, em (b) espectros de (a) normalizados. Em (c) espectros de fotoluminescência pertencentes ao Grupo A, em (d) espectros de (c) normalizados. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Ainda relacionado às CPNs de nanocompósitos, na Figura 5.14 podem ser visualizados os espectros característicos relacionados ao Grupo B. Diferente do grupo A, aqui é mantida a quantidade de CPN/PFD constante, e aumenta-se a quantidade de CPN/MEH-PPV, como indicado na Tabela 5.3. Na Figura 5.14 (a), temos o espectro de absorbância, que para este grupo não apresentou o comportamento característico da diminuição da quantidade de luz absorvida pelas CPN/PFD com o aumento das CPN/MEH-PPV além disso, as absorvâncias das CPN/MEH-PPV não tiveram a tendência de aumentar sua intensidade à medida que a quantidade das mesmas em solução aumentava. Em (b) temos os espectros de absorbância normalizados, e os resultados não indicam nenhuma alteração na posição do pico máximo de absorção das amostras. Para os espectros de emissão do Grupo B, os resultados estão dispostos nas Figura 5.14 (c) e (d). Em (c) podemos observar que assim como o Grupo A, os espectros se relacionam de forma individual e que, neste caso, a maior proporção de CPN/MEH-PPV intensifica sua emissão e, além disso, à espécie CPN/PFD tem sua intensidade reduzida com o aumento das concentrações das nanopartículas de MEH-PPV. Em (d), para os mesmos espectros, agora normalizados, fica mais evidente o aumento da intensidade de emissão na região do vermelho, o que é esperado com aumento de nanopartículas do MEH-PPV presentes

na solução. Assim como observado para o Grupo A, não ocorreram deslocamentos significativos da posição dos picos de emissão de todas as amostras com o aumento da concentração. Novamente, esse fator é um indicativo de uma fraca interação entre as nanopartículas dos diferentes polímeros conjugados associado ao grupo B.

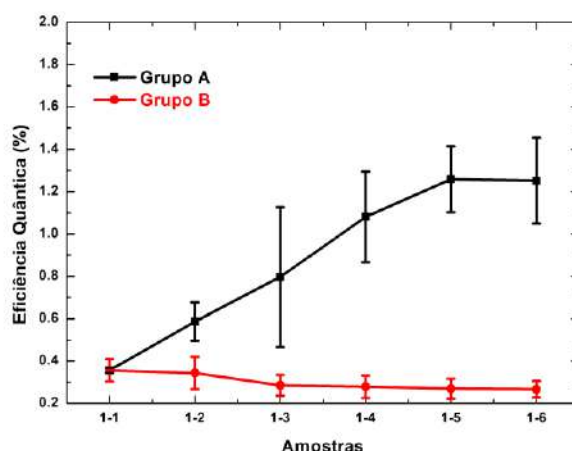
**Figura 5.14:** Em (a) espectros de absorbância pertencentes ao Grupo B, em (b) espectros de (a) normalizados. Em (c) espectros de fotoluminescência pertencentes ao Grupo B, em (d) espectros de (c) normalizados. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Na Figura 5.15 temos o resultado da eficiência quântica de fotoluminescência obtida para ambos os grupos A e B. É notável que apesar de ambos os grupos serem formados por nanocompósitos, o Grupo A que possui maior proporção de CPN/PFD, apresentou uma maior eficiência quântica comparado ao Grupo B, que possui maior proporção de CPN/MEH-PPV. Note que para a amostra de proporção 1-1 de ambos os grupos, que possuem aproximadamente a mesma quantidade de solução de CPN/MEH-PPV e CPN/PFD, não houve divergência em eficiência quântica, assim como esperado. As barras de erro associados às medidas foram obtidas pelo desvio médio de repetidas medidas realizadas em diferentes dias para todas as amostras, com o aparato experimental devidamente alinhado de forma semelhante para todos os casos. Na Figura 5.9 observamos que as CPN/PFD apresentaram, individualmente,

eficiências quânticas de fotoluminescência da ordem de cinco vezes maiores quando comparadas às CPN/MEH-PPV isoladas. No Grupo A, aumentamos gradativamente a quantidade de CPN/PFD para a formação dos nanocompósitos, sendo uma das fontes de maiores eficiências quânticas de fotoluminescência do Grupo A em relação ao Grupo B. Além disso, o aumento da quantidade de CPN/PFD pode facilitar processos de transferências radiativas de energia entre as CPN/PFD e as CPN/MEH-PPV, já que o perfil de absorção das CPN/MEH-PPV quando comparada ao perfil de emissão das CPN/PFD, permite que tenhamos as CPN/MEH-PPV como espécies aceitadoras e as CPN/PFD como espécies doadores.

**Figura 5.15:** Eficiência quântica de fotoluminescência para amostras do Grupo A e B utilizando o método da esfera integradora. As linhas que unem os pontos não possuem significado físico, sendo apenas um guia para os olhos. As áreas integradas das  $E_i$ 's e  $E_o$ 's foram obtidas na região de emissão entre 400 nm e 750 nm.



Em relação às medidas de fluorescência resolvida no tempo, a Tabela 5.7 fornece os valores para os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo médio de vida médio de fluorescência ( $\tau_A$ ) e tempo de vida médio de intensidade ( $\tau_i$ ) para o Grupo A. Como mencionado anteriormente a excitação foi feita em 401 nm. Os resultados dos tempos de vida de fluorescência para este grupo na emissão de 485 nm, para todos os parâmetros analisados, não apresentaram variações significativas com aumento da quantidade de CPN/PFD. De forma semelhante, os resultados para emissão de 600 nm e 650 nm mostram que apenas  $\tau_i$  sofre um ligeiro aumento em seus valores. Estes resultados indicam que o processo de transferência de energia entre as cadeias do MEH-PPV provavelmente está ocorrendo dentro das CPN/MEH-PPV, interagindo consigo mesmo. Além disso, o comportamento crescente de  $\tau_i$  na região de 650 nm, indica que ocorre transferência de energia entre as próprias cadeias poliméricas do polímero no estado colapsado

**Tabela 5.7:** Tempos de vida de fluorescência  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo de vida de fluorescência médio  $\tau_A$  e de intensidade  $\tau_i$ , do Grupo A. As incertezas apresentadas foram através de uma média de diversas medidas realizadas para cada amostra.

Amostras	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
Grupo A: Excitação: 401 nm Emissão: 485 nm.						
1-1	8 ± 1	0.43 ± 0.05	93 ± 2	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.18 ± 0.02
1-2	6 ± 2	0.37 ± 0.04	94 ± 2	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.19 ± 0.05
1-3	7 ± 1	0.40 ± 0.04	94 ± 2	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.18 ± 0.03
1-4	7.5 ± 0.4	0.42 ± 0.02	94 ± 2	0.07 ± 0.02	0.10 ± 0.03	0.17 ± 0.02
1-5	8.5 ± 0.3	0.5 ± 0.2	93 ± 2	0.07 ± 0.03	0.11 ± 0.05	0.16 ± 0.01
Grupo A: Excitação: 401 nm Emissão: 600 nm.						
1-1	8 ± 2	0.56 ± 0.04	92 ± 2	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.19 ± 0.06
1-2	7 ± 1	0.67 ± 0.04	93 ± 1	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.22 ± 0.07
1-3	9 ± 2	0.7 ± 0.1	93 ± 3	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.02	0.26 ± 0.08
1-4	9 ± 2	0.7 ± 0.2	94 ± 3	0.08 ± 0.01	0.13 ± 0.03	0.3 ± 0.1
1-5	5 ± 2	0.7 ± 0.1	95 ± 2	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.02	0.26 ± 0.06
Grupo A: Excitação: 401 nm Emissão: 650 nm.						
1-1	4 ± 3	0.56 ± 0.07	96 ± 3	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.02	0.17 ± 0.04
1-2	4 ± 3	0.65 ± 0.06	96 ± 3	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.21 ± 0.04
1-3	4 ± 2	0.65 ± 0.03	96 ± 2	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.03	0.22 ± 0.05
1-4	4 ± 2	0.76 ± 0.02	95 ± 2	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.04	0.26 ± 0.07
1-5	6 ± 3	0.73 ± 0.10	94 ± 3	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.03	0.28 ± 0.03

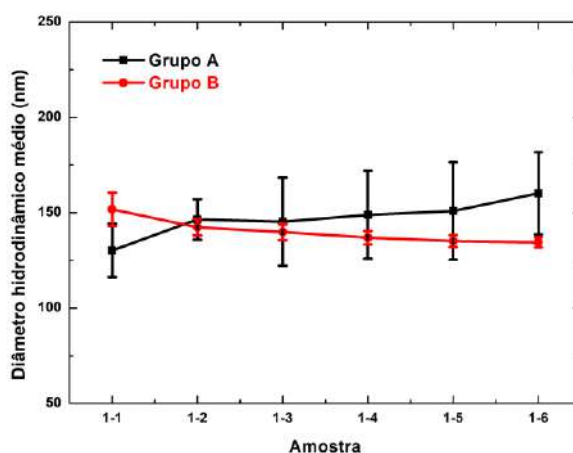
Na Tabela 5.8, assim como antes, temos os tempos de vidas para o Grupo B. Note que todos os parâmetros analisados, no comprimento de onda de 485 nm, não apresentaram variações consideráveis apesar do aumento de concentração de CPN/MEH-PPV. Para 600 nm,  $\tau_1$  apresenta uma tendência de queda em seus valores, com exceção da amostra de proporção 1-5. Para 650 nm,  $\tau_i$  e  $\tau_A$  tendem a aumentar com a maior proporção de CPN/MEH-PPV. Assim como no Grupo A, o comportamento crescente de  $\tau_i$  na região de 650 nm indica, também, que possa estar ocorrendo transferência de energia entre o próprio polímero.

**Tabela 5.8:** Tempos de vida de fluorescência  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo de vida de fluorescência médio  $\tau_A$  e de intensidade  $\tau_i$ , do Grupo B. As incertezas apresentadas foram através de uma média de diversas medidas realizadas para cada amostra.

Amostras	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
Grupo B: Excitação: 401 nm Emissão: 485 nm.						
1-1	2.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	97 ± 1	0.06 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.15 ± 0.03
1-2	2.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	96 ± 2	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.17 ± 0.03
1-3	2.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1	96 ± 2	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.17 ± 0.02
1-4	2.9 ± 0.4	0.5 ± 0.1	96 ± 2	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.03	0.18 ± 0.02
1-5	3.6 ± 1.3	0.5 ± 0.1	96 ± 1	0.05 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.17 ± 0.02
Grupo B: Excitação: 401 nm Emissão: 600 nm.						
1-1	3.0 ± 0.4	0.46 ± 0.03	97.0 ± 0.4	0.073 ± 0.001	0.084 ± 0.001	0.134 ± 0.001
1-2	3.3 ± 0.1	0.43 ± 0.01	96.7 ± 0.1	0.077 ± 0.001	0.089 ± 0.001	0.133 ± 0.002
1-3	3.6 ± 0.1	0.41 ± 0.01	96.4 ± 0.05	0.077 ± 0.002	0.089 ± 0.002	0.131 ± 0.003
1-4	3.2 ± 0.1	0.42 ± 0.02	96.8 ± 0.07	0.077 ± 0.003	0.087 ± 0.003	0.128 ± 0.005
1-5	3.0 ± 0.1	0.41 ± 0.01	96.6 ± 0.1	0.077 ± 0.001	0.088 ± 0.001	0.129 ± 0.002
Grupo B: Excitação: 401 nm Emissão: 650 nm.						
1-1	3.38 ± 0.02	0.49 ± 0.01	96.62 ± 0.02	0.075 ± 0.004	0.089 ± 0.004	0.152 ± 0.002
1-2	4.46 ± 0.37	0.45 ± 0.02	95.55 ± 0.36	0.082 ± 0.002	0.098 ± 0.001	0.158 ± 0.001
1-3	5.09 ± 0.23	0.43 ± 0.01	94.92 ± 0.23	0.084 ± 0.002	0.101 ± 0.001	0.159 ± 0.002
1-4	4.98 ± 0.49	0.45 ± 0.01	95.02 ± 0.49	0.085 ± 0.002	0.103 ± 0.001	0.164 ± 0.002
1-5	4.71	0.44	95.29	0.08	0.10	0.16

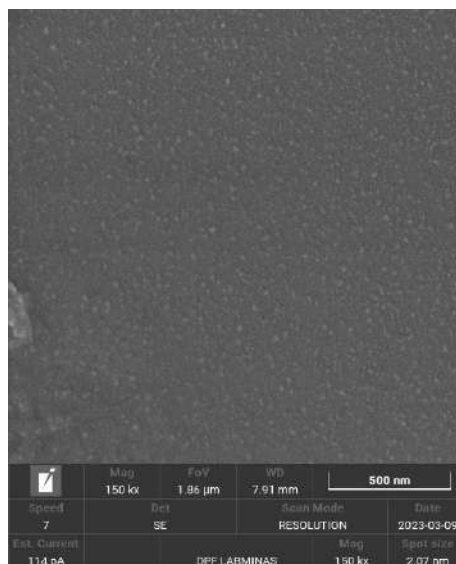
As medidas de espalhamento de luz para determinar o diâmetro hidrodinâmico médio para ambos, Grupos A e B, são apresentadas na Figura 5.16. Note que para o Grupo A, no qual a quantidade de solução de CPN/PFD aumenta, há um ligeiro aumento em seu diâmetro hidrodinâmico em comparação com Grupo B, que possui um aumento da solução de CPN/MEH-PPV. Apesar das medidas dos diâmetros hidrodinâmicos das CPN/MEH-PPV isoladas indicarem tamanhos ligeiramente maiores, a técnica de espalhamento envolve a realização de múltiplas médias para a obtenção do resultado, assim, a redução observada pode ser explicada pela presença de uma maior quantidade de partículas menores, o que reduz o valor médio do diâmetro hidrodinâmico em comparação com as CPN/MEH-PPV isoladas.

**Figura 5.16:** Medidas de diâmetro hidrodinâmico médio para Grupos A e B.



Foi obtida a imagem de FEG-SEM, Figura 5.17, para a amostra de proporção 1:1 do Grupo A. Para esta amostra, podem ser visualizadas partículas na ordem de 35 nm, entretanto não é possível distinguir qual nanopartícula está relacionado ao polímero PFD ou MEH-PPV.

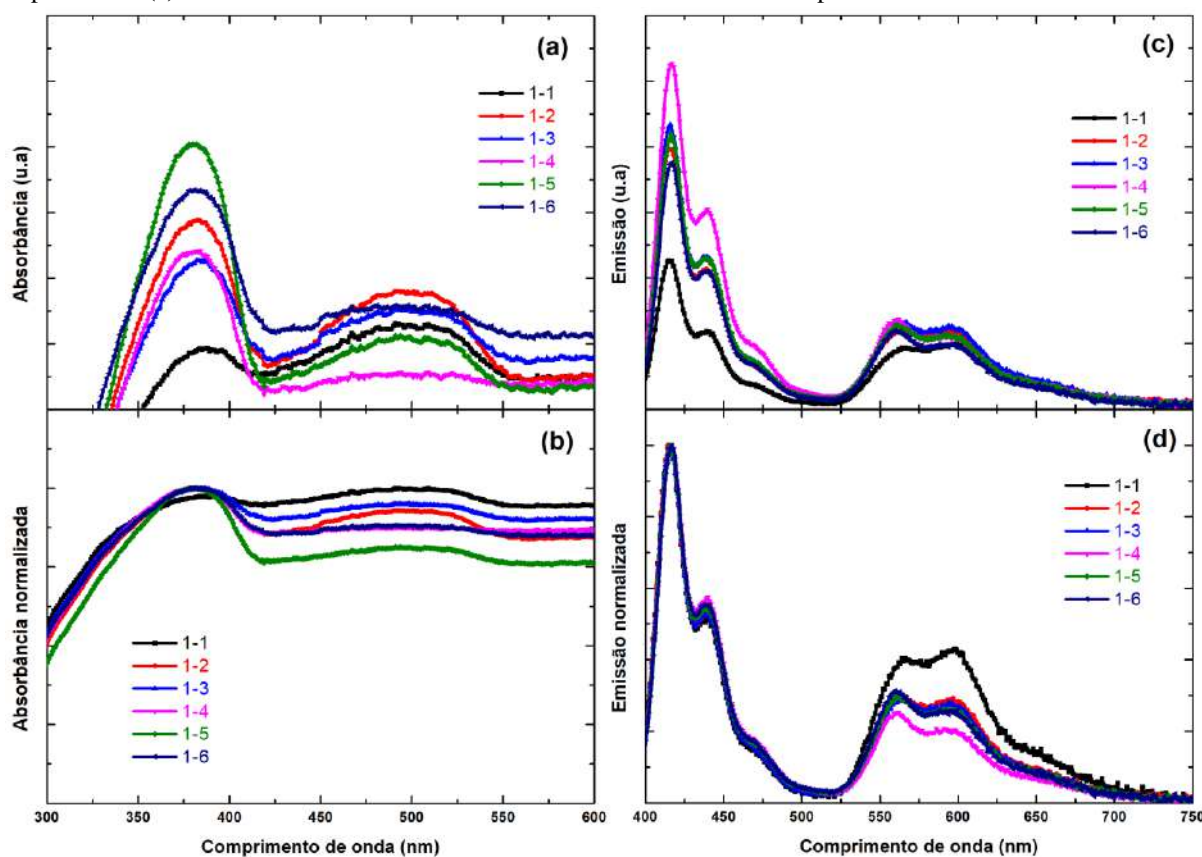
**Figura 5.17:** Imagem de microscópio eletrônico de varredura de canhão de emissão de campo (FEG-SEM) para amostra de 1-1 do Grupo A.



Com objetivo de estudar as diferenças entre as nanopartículas e as blendas, foram feitas as mesmas análises para os Grupos C e D. Na Figura 5.18 podem ser observados os espectros de absorvância e emissão das blendas poliméricas, Blendas C, nas mesmas proporções utilizadas para a obtenção das nanopartículas das blendas, que denominamos de Grupo C, em que a quantidade da solução orgânica de MEH-PPV permanece constante e a solução de PFD aumenta, de acordo com as quantidades informadas na Tabela 5.4. É possível observar em (a) que o pico de absorvância na região de menor comprimento de onda relacionado ao polímero PFD tende a aumentar à medida em que a quantidade deste aumenta na solução, enquanto a intensidade do MEH-PPV diminui, um comportamento esperado. No espectro normalizado apresentado em (b) não se observam mudanças significativas na posição dos picos, apenas uma melhor definição do pico de absorção relacionado ao polímero PFD. Para o espectro de emissão, Figura 5.18 (c), fica evidente que a intensidade na região do azul tende a aumentar à medida que a concentração da solução de polímero PFD também aumenta. Entretanto, após a proporção de 1-4, nota-se uma queda na intensidade, possivelmente devido à saturação da solução de polímero relacionado ao PFD presente, aumentando a interação entre cadeias causando um aumento de transições não radiativas e diversos outros fenômenos presentes, assim como explicado no Capítulo 3, causando a queda da intensidade nessa região. O oposto acontece para

a solução de polimérica de MEH-PPV, que tende a permanecer constante neste grupo, sofrendo uma pequena queda na intensidade devido à maior presença da espécie de PFD. Note que apesar de serem blendas poliméricas, tanto para o espectro de absorbância e emissão, ambos polímeros apresentam espectros de forma individual, assim como notado para os Grupos A e B, que são CPNs de nanocompósitos. Nos espectros normalizados em (d) não são verificadas mudanças significativas em relação à posição dos picos de emissão e nem em relação ao formato deles.

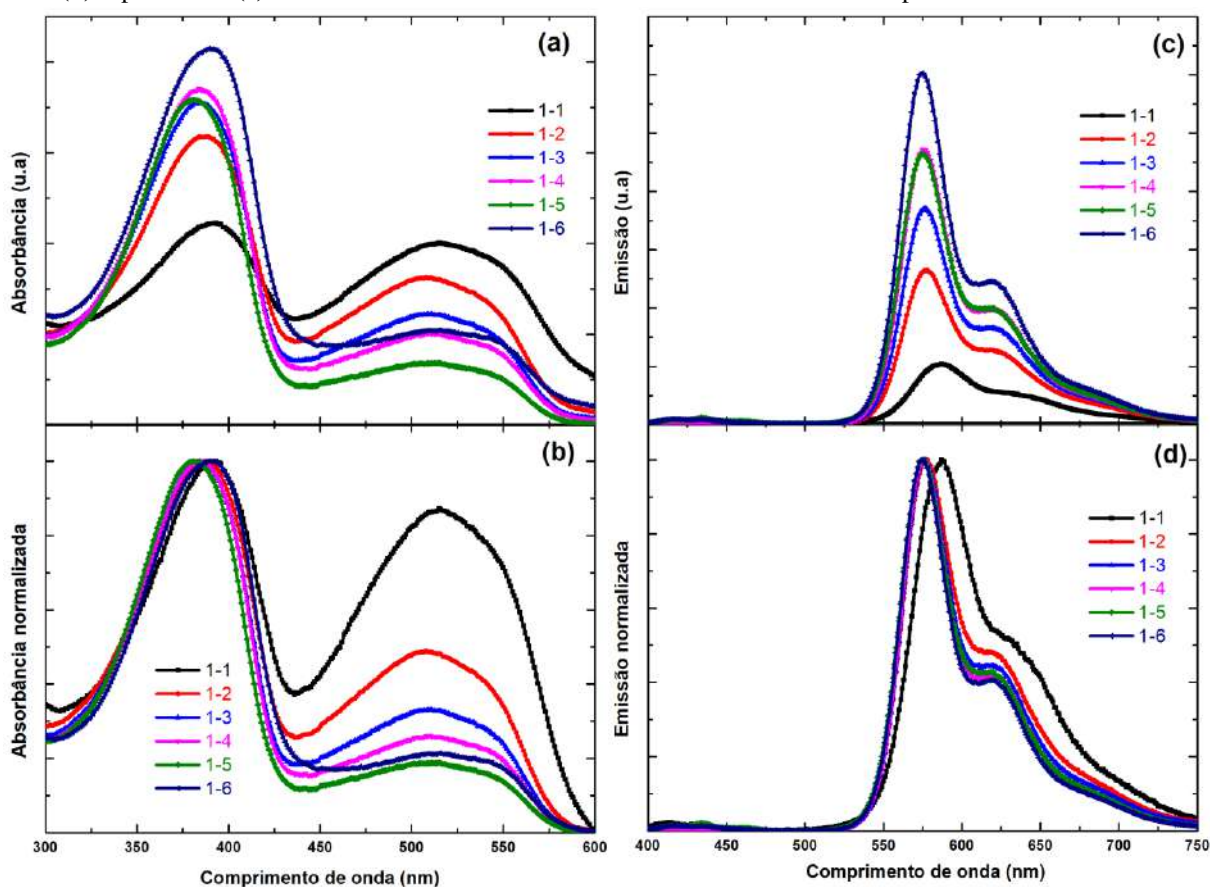
**Figura 5.18:** Em (a) espectros de absorbância dos polímeros em THF Blendas C em (b) espectros de (a) normalizados. Em (c) espectros de fotoluminescência pertencentes aos polímeros em THF Blendas C, em (d) espectros de (c) normalizados. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Na Figura 5.19, temos os espectros das CPNs do Grupo C, ou seja, as CPNs das blendas poliméricas, em que as nanopartículas surgem após as soluções das blendas em THF passarem pelo processo de reprecipitação. Em (a) temos o espectro de absorbância, o qual apresenta uma tendência de aumento de intensidade na região das CPN/PFD com o aumento da concentração do PFD nas blendas, e na região das CPN/MEH-PPV temos uma tendência de queda da intensidade. Nos espectros de absorbância, é possível notar um discreto *blueshift* na região das CPN/PFD com o aumento da concentração. Para a emissão, Figura 5.19 (c), é notável a diferença quando comparada aos espectros das blendas poliméricas apresentadas na Figura 5.18. Após o método de reprecipitação para criação das CPNs do Grupo C, o espectro de

emissão na região de CPN/PFD apresenta uma impressionante queda em sua intensidade, enquanto os espectros das CPN/MEH-PPV têm suas intensidades aumentadas de forma significativa com o aumento da concentração. Este fenômeno pode estar associado à transferência de energia das espécies do PFD (doador) para as espécies de MEH-PPV (aceitador). Acreditamos que devido ao fato de estarem no formato colapsado, aconteça um favorecimento de transferência de energia entre as diferentes espécies de polímero, influenciando diretamente na intensidade de emissão na região de maiores comprimentos de onda. Além disso, em (d), para os espectros de (c) normalizados das amostras do Grupo C, a amostra de proporção 1-1, apresenta um pequeno deslocamento do pico máximo de emissão em relação às demais, indicando que o aumento da quantidade de PFD nas blendas favorecem outros mecanismos de emissão radiativa.

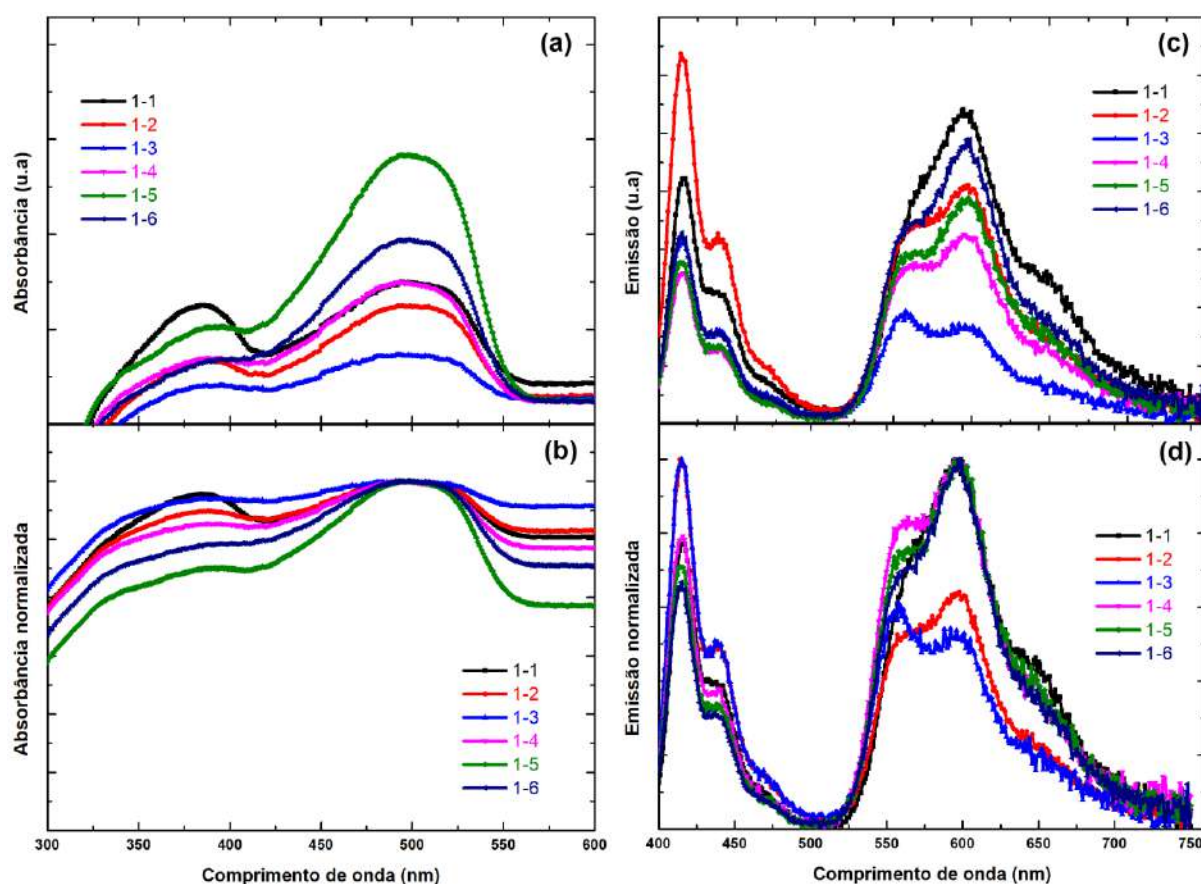
**Figura 5.19:** Espectros pertencentes ao Grupo C, CPNs de blendas, em (a) espectros de absorbância e (b) espectros de (a) normalizados. Em (c) espectros de fotoluminescência pertencentes ao Grupo C, CPNs de blendas e em (d) espectros de (c) normalizados. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Para as Blendas D, a solução orgânica de polímero, em que se mantém constante o PFD, com aumento da quantidade de solução de MEH-PPV, conforme apresentado na Tabela 5.5. Na Figura 5.20 temos os espectros de absorbância e emissão deste grupo. Em (a) nota-se que há uma maior absorção na região do MEH-PPV, como esperado, devido ao seu aumento nas

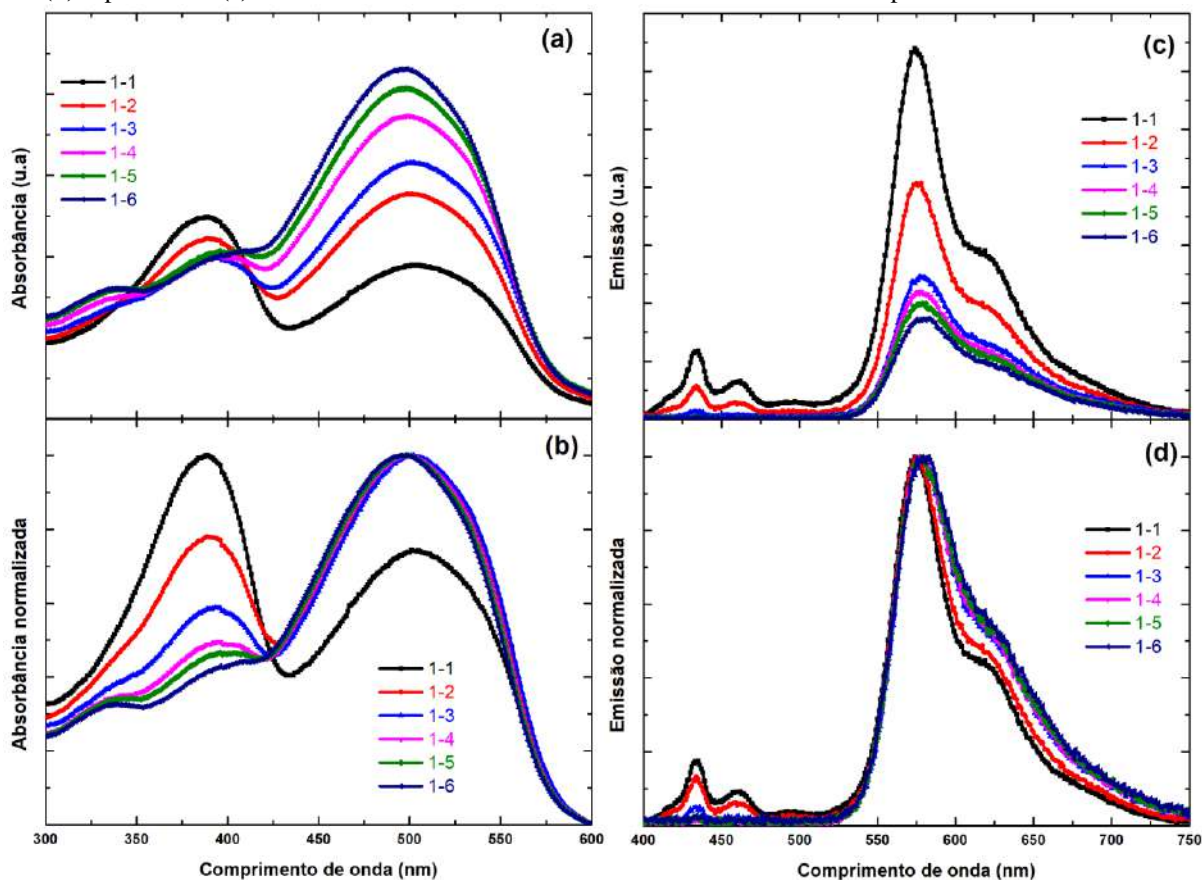
proporções adotadas. Em (b), nos espectros normalizados, não é possível observar nenhuma tendência de modificações significativas na posição dos picos, apenas uma melhor definição da forma do pico referente ao MEH-PPV para maiores concentrações. Para a emissão, em (c), podemos observar que desta vez, na região do MEH-PPV, até a Amostra 1-3, ocorre a diminuição da intensidade com o aumento da quantidade de solução de MEH-PPV, depois a intensidade começa a aumentar novamente, enquanto na região do PFD, ocorre primeiramente um aumento na intensidade, Amostra 1-2 e, a partir daí, não há uma mudança muito significativa, a intensidade permanece praticamente constante. Nos espectros de emissão normalizados, (d), é possível observar de forma mais clara alterações nos picos de emissão para a região do MEH-PPV, possivelmente pela alta concentração que se encontra desse polímero em THF, o que pode favorecer o aumento da interação das cadeias poliméricas do mesmo polímero, causando distorção no espectro devido à processos que começam a surgir, como transferência de energia entre o próprio polímero e maiores perdas de energia de forma não radiativas.

**Figura 5.20:** Em (a) espectros de absorbância dos polímeros em THF, Blendas D, em (b) espectros de (a) normalizados. Em (c) espectros de fotoluminescência dos polímeros em THF, Blendas, em (d) espectros de (c) normalizados. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Após as Blendas D passarem pelo processo de reprecipitação, é obtido, por fim, as nanopartículas de blendas poliméricas associadas a este grupo, Grupo D, Tabela 5.5. Na Figura 5.21 temos os espectros de absorbância e emissão do Grupo D, as CPNs de blendas em que o PFD mantém-se fixo e a proporção do MEH-PPV que foi aumentada. Em (a), avaliando o comportamento da absorbância, é perceptível verificar o aumento de intensidade na região do MEH-PPV uma vez que apresentam uma maior concentração desse polímero em solução, ou seja, como esperado, a absorção nesta região se torna favorecida, e na região do PFD a intensidade tende a diminuir. Nos espectros normalizados, (b), verifica-se um *blueshift* para os picos na região do MEH-PPV e um *redshift* na região do PFD, ambos em pequenas proporções. Para a emissão, Figura 5.21 (c), vemos um comportamento interessante, de efeito de filtro, ou seja, efeitos de autoabsorção dentro do próprio polímero, que faz com que sua intensidade diminua com o aumento da quantidade do MEH-PPV na blenda. Note que nas Blendas D esse efeito ocorreu somente até a Amostra 1-3, depois outros efeitos começaram a atuar para favorecer um processo de emissão radiativa. E na região do PFD, ocorre a diminuição progressiva de sua intensidade com o aumento do MEH-PPV em solução, o que não ocorre com a Blenda D em solução de THF, sugerindo a possibilidade de processos de interação entre as duas espécies. Em (d) temos os espectros de (c) normalizados, e pode-se observar um pequeno deslocamento no segundo pico em torno de 600 a 650 nm, ou seja, o aumento da solução de MEH PPV para criação de nanopartículas favorece transições relacionadas ao segundo pico de emissão do MEH-PPV, favorecendo a ideia de interações entre as espécies do próprio MEH-PPV.

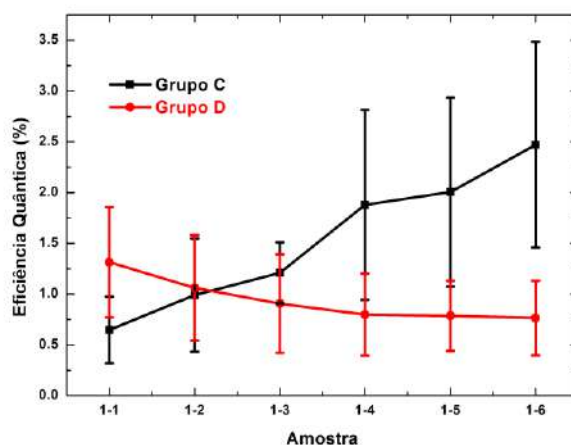
**Figura 5.21:** Espectros pertencentes ao Grupo D após o processo de reprecipitação, em (a) espectros de absorbância e (b) espectros (a) normalizados. Em (c) espectros de fotoluminescência pertencentes ao Grupo C e em (d) espectros de (c) normalizados. Todas as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 378 nm.



Na Figura 5.22 temos o comportamento da eficiência quântica de fotoluminescência para os Grupo C e D. Diferente do grupo de nanocompósitos, a eficiência de proporção de 1-1 de ambos os grupos não apresentaram o mesmo valor. Esse fato, possivelmente está relacionado ao processo de preparação das blendas poliméricas. No Grupo C a quantidade de MEH-PPV em THF permanece constante, sendo depositado posteriormente a solução de PFD em THF por cima. Já para o Grupo D, a solução de PFD em THF permanece constante, sendo depositado a solução de MEH-PPV em THF por cima da solução. Esse fato possivelmente altera a forma de interação entre as duas espécies de polímero, interações que são percebidas tanto nos resultados de eficiência quântica, quanto nos resultados da fotoluminescência resolvida no tempo. Assim como verificado para os Grupos A e B, na Figura 5.9 observamos que as CPN/PFD apresentaram, individualmente, eficiências quânticas de emissão da ordem de cinco vezes maiores quando comparadas às CPN/MEH-PPV isoladas. No Grupo C, aumentamos gradativamente a quantidade de PFD na blenda, ou seja, teremos mais PFD nas CPNs das blendas, sendo esse possivelmente uma das fontes de maiores eficiências quânticas de luminescência do Grupo C em relação ao Grupo D, a partir da Amostra-1-2, em que a eficiência

de ambos é praticamente a mesma. Além disso, o aumento da quantidade PFD pode facilitar processos de transferências entre ambas as espécies. Por outro lado, o aumento de MEH-PPV em solução, Grupo D, favorece outros efeitos, como autoabsorção entre as espécies do próprio polímero, o que reduz o número de fótons emitidos por processos radiativos.

**Figura 5.22:** Eficiência quântica de fotoluminescência para amostras do Grupo C e D utilizando método da esfera integradora. As linhas que unem os pontos não possuem significado físico, sendo apenas um guia para os olhos. As áreas integradas das  $E_i$ 's e  $E_o$ 's foram obtidas na região de emissão entre 400 nm e 750 nm.



A Tabela 5.9 fornece os valores para os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo médio de vida médio de fluorescência ( $\tau_A$ ) e tempo de vida médio de intensidade ( $\tau_i$ ) para o Grupo C. Os resultados dos tempos de vida de fluorescência para este grupo na emissão de 485 nm, 600 nm e 650 nm mostra que não há variações consideráveis para todos os parâmetros analisados, apesar do aumento de solução polimérica de PFD, tornando as medidas de tempo de vida do Grupo C inconclusivas.

**Tabela 5.9:** Tempos de vida de fluorescência  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo de vida de fluorescência médio  $\tau_A$  e de intensidade  $\tau_i$ , do Grupo C. As incertezas apresentadas foram através de uma média de diversas medidas realizadas para cada amostra.

Amostras	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
Grupo C: Excitação: 401 nm Emissão: 485 nm.						
1-1	2 ± 1	0.4 ± 0.1	98 ± 1	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.14 ± 0.02
1-2	3 ± 3	0.5 ± 0.2	97 ± 3	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.03	0.16 ± 0.03
1-3	3 ± 3	0.5 ± 0.2	97 ± 3	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.03	0.12 ± 0.04
1-4	1 ± 1	0.5 ± 0.3	99 ± 1	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.09 ± 0.04
1-5	3 ± 2	0.4 ± 0.2	97 ± 3	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.12 ± 0.06
Grupo C: Excitação: 401 nm Emissão: 600 nm.						
1-1	8 ± 3	0.4 ± 0.1	95 ± 3	0.07 ± 0.02	0.09 ± 0.03	0.13 ± 0.03
1-2	7 ± 2	0.39 ± 0.06	95 ± 3	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02	0.13 ± 0.03
1-3	8 ± 2	0.35 ± 0.07	94 ± 3	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.02	0.13 ± 0.03
1-4	8 ± 2	0.36 ± 0.07	94 ± 3	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.02	0.13 ± 0.02
1-5	9 ± 3	0.35 ± 0.07	93 ± 4	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.02
Grupo C: Excitação: 401 nm Emissão: 650 nm.						
1-1	4 ± 3	0.44 ± 0.09	96 ± 3	0.0615 ± 0.002	0.073 ± 0.008	0.12 ± 0.02
1-2	5 ± 3	0.46 ± 0.07	95 ± 3	0.069 ± 0.009	0.09 ± 0.02	0.15 ± 0.03
1-3	5 ± 3	0.47 ± 0.09	95 ± 3	0.066 ± 0.008	0.08 ± 0.02	0.14 ± 0.03
1-4	5 ± 4	0.49 ± 0.11	95 ± 4	0.069 ± 0.009	0.09 ± 0.02	0.15 ± 0.02
1-5	4 ± 3	0.47 ± 0.07	96 ± 3	0.075 ± 0.015	0.09 ± 0.02	0.14 ± 0.03

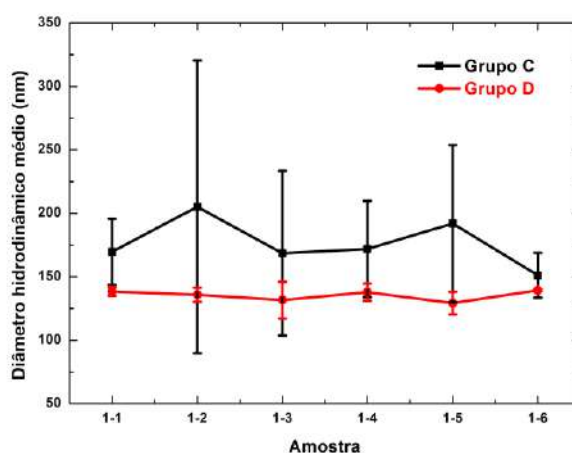
Por fim, na Tabela 5.10, temos os valores para os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo de vida médio de fluorescência ( $\tau_A$ ) e tempo de vida médio de intensidade ( $\tau_i$ ) para o Grupo D. Os resultados dos tempos de vida de fluorescência para este grupo na emissão de 485 nm mostra que com aumento da solução polimérica de MEH-PPV nas Blendas D, para fabricação de CPNs,  $\tau_2$  apresentam um crescimento em seu tempo de vida, para  $\beta_1$  não apresenta um crescimento dominante e  $\beta_2$  permanece praticamente estável. O tempo de vida médio de fluorescência ( $\tau_A$ ) apresenta um incremento em seus valores, com o aumento da concentração de solução polímero de MEH-PPV e, por fim, o tempo de vida médio de intensidade ( $\tau_i$ ) permanece estável. Para 600 nm, apenas  $\tau_1$  mostra um decaimento em seu valor, os demais parâmetros permanecem praticamente estáveis com aumento da concentração e/ou não seguem um comportamento de queda ou incremento. Para 650 nm,  $\tau_2$  apresenta um ligeiro incremento de valor e os demais parâmetros permanecerem praticamente estáveis e/ou não apresentaram uma tendência de queda ou aumento com maiores quantidade de solução polimérica de PFD para a criação das nanopartículas a partir das Blendas D. Estes dados sugerem uma interação mais ampla entre os dois polímeros para criação de nanopartículas de blendas poliméricas. Para informações mais profundas, seriam necessárias mais análises em comprimentos de ondas menores, abaixo de 485, que não foi possível realizar por limitação do laser utilizado de 401 nm e as intensidades de emissão nessa configuração.

**Tabela 5.10:** Tempos de vida de fluorescência  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , os fatores pré-exponenciais normalizados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e o tempo de vida de fluorescência médio  $\tau_A$  e de intensidade  $\tau_i$ , do Grupo D. As incertezas apresentadas foram através de uma média de diversas medidas realizadas para cada amostra.

Amostras	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
Grupo D: Excitação: 401 nm Emissão: 485 nm.						
1-1	0.7 ± 0.3	0.9 ± 0.2	99.3 ± 0.3	0.025 ± 0.004	0.030 ± 0.006	0.20 ± 0.03
1-2	1.4 ± 0.5	1.0 ± 0.5	98.6 ± 0.5	0.037 ± 0.001	0.047 ± 0.001	0.24 ± 0.11
1-3	1.8 ± 0.9	1 ± 1	98.2 ± 0.9	0.040 ± 0.002	0.053 ± 0.002	0.35 ± 0.25
1-4	1.8 ± 0.8	1 ± 0.9	98.2 ± 0.8	0.043 ± 0.002	0.057 ± 0.004	0.37 ± 0.26
1-5	3.5 ± 2.0	1.2 ± 1.0	96.5 ± 2.0	0.044 ± 0.005	0.061 ± 0.007	0.37 ± 0.29
Grupo D: Excitação: 401 nm Emissão: 600 nm.						
1-1	3 ± 1	0.41 ± 0.03	97 ± 1	0.069 ± 0.004	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.01
1-2	5 ± 2	0.40 ± 0.02	96 ± 2	0.077 ± 0.004	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.01
1-3	5 ± 2	0.38 ± 0.04	95 ± 2	0.079 ± 0.001	0.092 ± 0.003	0.13 ± 0.01
1-4	5 ± 2	0.37 ± 0.05	95 ± 2	0.075 ± 0.002	0.088 ± 0.005	0.12 ± 0.01
1-5	5 ± 2	0.35 ± 0.06	95 ± 2	0.079 ± 0.001	0.093 ± 0.0032	0.13 ± 0.001
Grupo D: Excitação: 401 nm Emissão: 650 nm.						
1-1	2.9 ± 0.1	0.48 ± 0.01	97.1 ± 0.1	0.069 ± 0.001	0.0805 ± 0.0002	0.139 ± 0.002
1-2	2.8 ± 0.1	0.48 ± 0.01	97.2 ± 0.1	0.071 ± 0.002	0.082 ± 0.003	0.137 ± 0.002
1-3	5.2 ± 1.0	0.44 ± 0.02	95.0 ± 1.0	0.085 ± 0.004	0.103 ± 0.006	0.159 ± 0.007
1-4	5.2 ± 1.5	0.43 ± 0.03	95 ± 2.0	0.085 ± 0.007	0.10 ± 0.01	0.157 ± 0.008
1-5	5.9 ± 0.8	0.42 ± 0.03	94 ± 1.0	0.089 ± 0.003	0.108 ± 0.004	0.169 ± 0.003

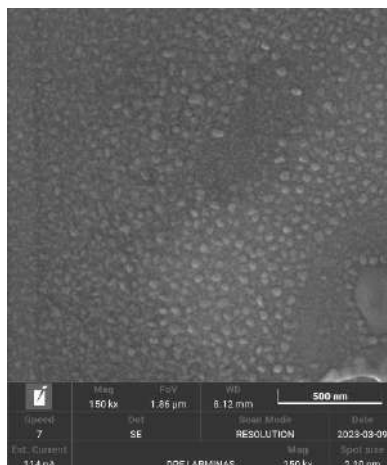
Na Figura 5.23 temos o diâmetro hidrodinâmico médio dos Grupos C e D. Podemos observar que o Grupo D apresentou diâmetros, em média, menores em relação ao Grupo C. As barras de erro todas as medidas foram obtidas através de um desvio médio com base em diferentes amostras produzidas para garantir uma maior precisão nos dados coletados.

**Figura 5.23:** Medidas de diâmetro hidrodinâmico médio para grupos C e D.



Foi obtido imagem de FEG-SEM, Figura 5.24, para a amostra de proporção 1:1 do Grupo C. Como pode ser visto, temos partículas na ordem de 85 nm de diâmetro, entretanto, não é possível distinguir qual nanopartícula está relacionado ao polímero PFD ou MEH-PPV.

**Figura 5.24:** Imagem de microscópio eletrônico de varredura de canhão de emissão de campo (FEG-SEM) para amostra de 1-1 do Grupo C.



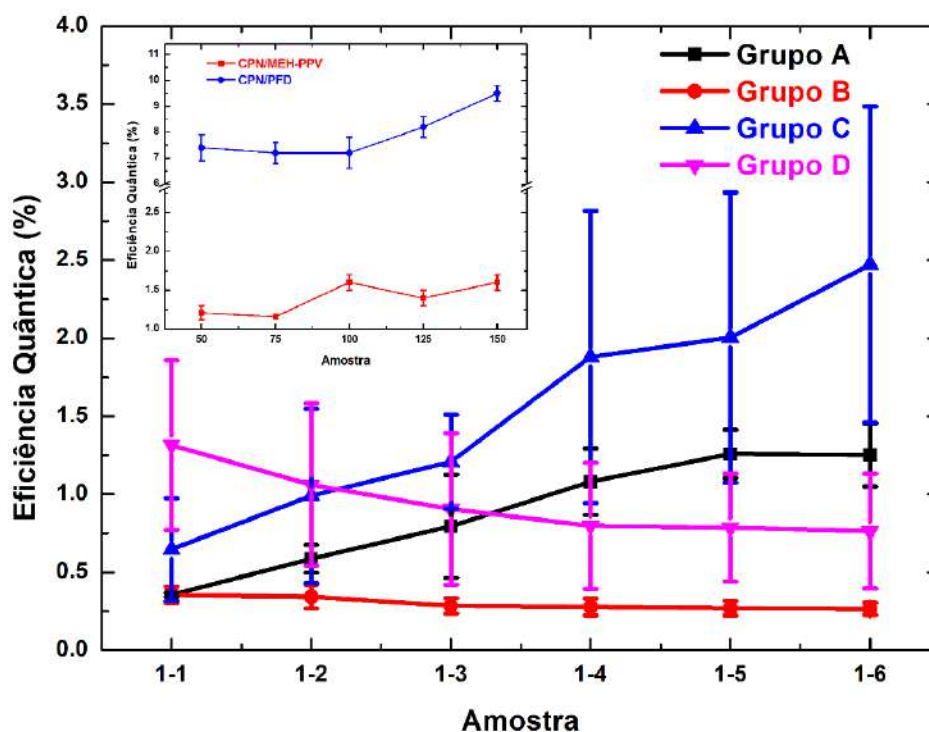
Fazendo um comparativo entre os resultados das diferentes caracterizações obtidos, observamos comportamentos distintos em relação às interações entre ambos os polímeros e a maior influência nos resultados de fotoluminescência, eficiência quântica, espalhamento de luz e tempo de vida médio. Na Figura 5.25, temos o comportamento de todos os grupos em relação à eficiência quântica de fotoluminescência e na Figura 5.26 em relação ao diâmetro hidrodinâmico. Para as amostras de nanocompósitos, o Grupo A (que apresenta maior concentração de CPN/PFD), apresentou maior eficiência quântica em relação ao Grupo B (que contém CPN/MEH-PPV em maior quantidade) de acordo com as devidas proporções apresentadas nas Tabela 5.2 e Tabela 5.3. Note que no Grupo B, a eficiência quântica de fluorescência permanece praticamente constante, indicando que maiores quantidades de CPN/MEH-PPV não influenciam de forma significativa na eficiência quântica e mostrando que CPN/PFD em maiores quantidades são as principais responsáveis por mudar a eficiência quântica das amostras. Acreditamos que tais efeitos sejam explicados pelo fato das CPN/PFD isoladas apresentarem maiores eficiências quânticas de fotoluminescência quando comparadas às CPN/MEH-PPV e não à possíveis processos de transferência de energia de forma radiativa, visto que os espectros de emissão em ambos os grupos não indicaram tal processo.

Para o Grupo C, as nanopartículas de blendas poliméricas possuem os maiores valores de eficiência quântica entre todos os grupos e a mesma teve um crescimento significativo com o aumento da solução polimérica de PFD para a criação das nanopartículas, assim como no Grupo A. Esse resultado, somado aos espectros de emissão, são indicativos da existência de processos de transferência de energia entre as espécies. Já nos Grupos B e D, vemos que o aumento quer seja de CPN/MEH-PPV, quer seja do MEH-PPV nas blendas, tendem a diminuir

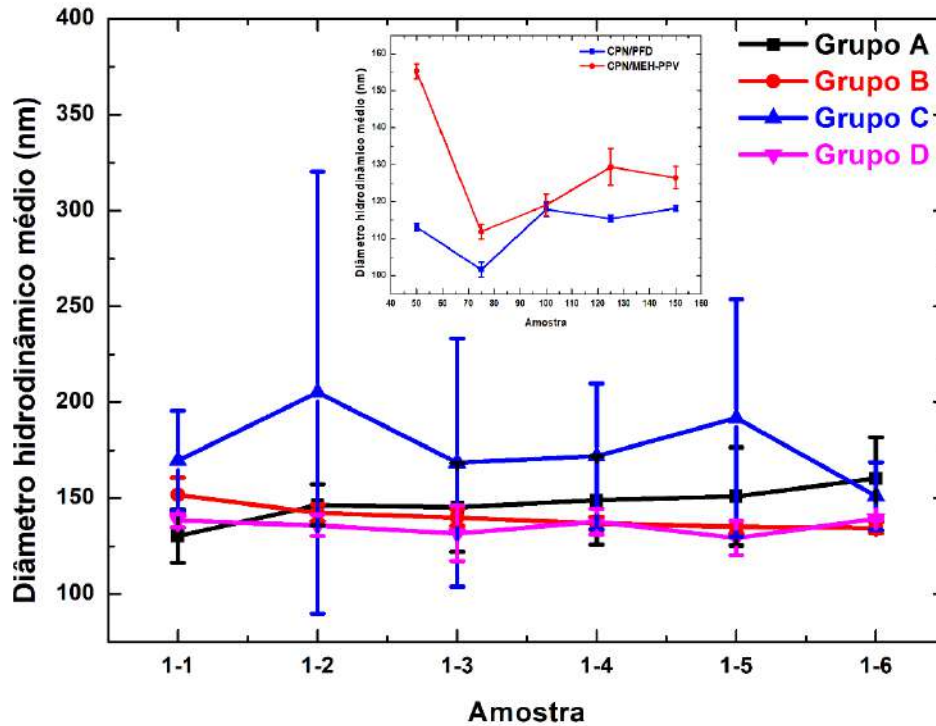
suas eficiências quânticas de fotoluminescência. Estes dados indicam que a maior quantidade de solução polimérica de MEH-PPV para criação das nanopartículas de blendas e nanocompósitos, se tornam prejudiciais a eficiência quântica, sugerindo que no estado colapsado a interação da espécie com ela mesma pode aumentar processos não radiativos. Portanto, quando se trata de obter amostras com maior eficiência quântica, nanopartículas de blendas poliméricas com maiores quantidades de solução polimérica de PFD são as mais indicadas.

Em relação aos diâmetros hidrodinâmicos para os quatro grupos, nota-se que todas as amostras não apresentaram mudanças significativas com o aumento da concentração de qualquer uma das espécies. O Grupo C foi o que apresentou maiores diâmetros hidrodinâmicos médios, mas também não foi muito afetado pela concentração. Na Figura 5.27, ao compararmos às imagens de FEG da Amostra 1-1 do Grupo A, com a 1-1 do Grupo C, percebemos que mesmo após o preparo seco, os diâmetros das CPNs em C são maiores.

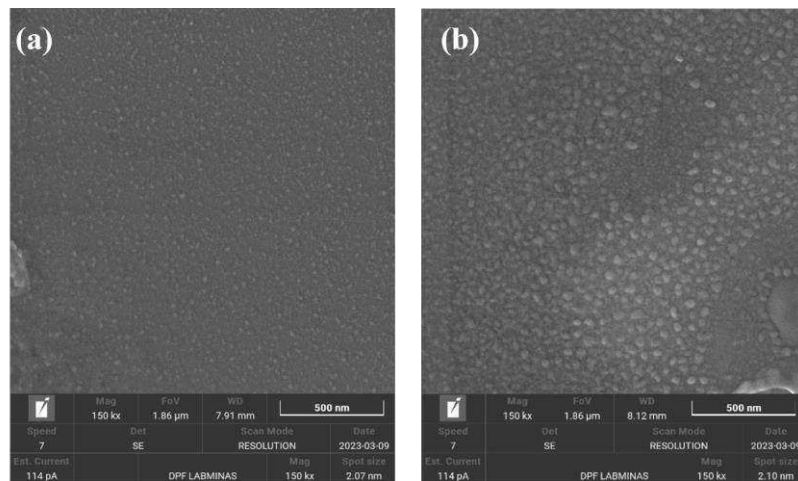
**Figura 5.25:** Medidas de eficiência quântica para todos os grupos apresentados, com um *insert* da eficiência quântica de CPN/MEH-PPV e CPN/PFD para melhor comparação.



**Figura 5.26:** Medidas do diâmetro hidrodinâmico para todos os grupos apresentados, com um *insert* das medidas do espalhamento de CPN/MEH-PPV e CPN/PFD para melhor comparação



**Figura 5.27:** Imagens FEG-SEM: (a) para a Amostra de 1-1 do Grupo A e (b) para a Amostra de 1-1 do Grupo C.



Para o tempo de vida dos CPN/PFD, CPN/MEH-PPV e para os quatro grupos apresentados, tabelas de tendências foram criadas para um melhor entendimento do comportamento dos parâmetros analisados pela técnica. A Tabela 5.11, apresenta todas as tendências relacionadas à CPN/PFD e CPN/MEH-PPV separadas.

**Tabela 5.11:** Tendência da variação dos parâmetros analisados para as CPN/PFD e CPN/MEH-PPV. A seta  $\uparrow$  e  $\uparrow$  indica o aumento da concentração da amostra. Já as setas  $\uparrow$  indicam a tendência de crescimento e  $\downarrow$  a tendência de queda do parâmetro analisado. As setas que possuem \* indicam que pode haver uma medida que não seguiu o comportamento padrão das demais relacionada ao parâmetro. Para  $\times$  indica que nenhum comportamento foi observado. O símbolo  $\approx$  nos indica que os valores permaneceram praticamente constantes.

Amostras	Emissão (nm)	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
CPN/PFD $\uparrow$	460	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$
CPN/MEH-PPV $\uparrow$	590	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow^*$	$\uparrow^*$	$\uparrow$
	640	$\approx$	$\downarrow$	$\approx$	$\uparrow^*$	$\uparrow^*$	$\approx$

Na Tabela 5.12 são apresentadas todas as tendências das medidas de tempo de vida para todos os grupos estudados no decorrer deste trabalho.

**Tabela 5.12:** Tendência da variação dos parâmetros analisados para os Grupos A, B (nanocompósitos) e Grupo C e D (nanopartículas de blendas poliméricas). A seta  $\uparrow$  indica uma tendência de aumento do valor e a seta  $\downarrow$  indica diminuição do valor em relação a proporções de 1-1 a 1-5 de cada grupo analisado. As setas que possuem \* indicam que houve uma medida que não seguiu o comportamento padrão das demais relacionada ao parâmetro. A seta em azul ( $\uparrow$ ) indica um aumento de concentração de nanopartículas azuis (ou solução de polímero azul em THF) em relação a nanopartículas vermelhas (ou solução de polímero vermelho em THF). A seta em vermelha ( $\uparrow$ ) indica um aumento de concentração de nanopartículas vermelhas (ou solução de polímero vermelho em THF) em relação a nanopartículas azuis (ou solução de polímero azul em THF). Para  $\times$  indica que nenhum comportamento foi observado. O símbolo  $\approx$  nos indica que os valores permaneceram praticamente constantes. Todas as amostras foram excitadas com um laser de comprimento de onda de 401 nm.

Grupo	Emissão (nm)	$\beta_1$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\beta_2$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_A$ (ns)	$\tau_i$ (ns)
A $\uparrow$	485	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
	600	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\uparrow^*$
	650	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\uparrow^*$
B $\uparrow$	485	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
	600	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\downarrow^*$
	650	$\times$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\uparrow^*$	$\uparrow^*$
C $\uparrow$	485	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
	600	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
	650	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
D $\uparrow$	485	$\times$	$\approx$	$\approx$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\approx$
	600	$\approx$	$\downarrow^*$	$\approx$	$\times$	$\times$	$\approx$
	650	$\times$	$\approx$	$\approx$	$\uparrow^*$	$\times$	$\times$

A análise dos tempos de vida de fluorescência resolvida no tempo revelou distintos comportamentos para os quatro grupos estudados. No Grupo A, sob excitação em 401 nm e emissão em 485 nm, não foram observadas variações significativas nos tempos de vida com o aumento da concentração de CPN/PFD. Entretanto, para emissões em 600 nm e 650 nm, o tempo médio de intensidade ( $\tau_i$ ) apresentou um leve aumento, sugerindo um possível processo de transferência de energia entre as cadeias do MEH-PPV no estado colapsado.

O Grupo B apresentou um comportamento semelhante ao Grupo A em 485 nm, sem variações consideráveis nos parâmetros analisados, independentemente do aumento da concentração de CPN/MEH-PPV. Em 600 nm, ( $\tau_i$ ) demonstrou uma tendência de queda, com exceção da amostra de proporção 1-5. Já em 650 nm, tanto ( $\tau_i$ ) quanto o tempo médio de fluorescência ( $\tau_A$ ) aumentaram conforme a concentração de CPN/MEH-PPV foi elevada, reforçando a hipótese de transferência de energia entre as próprias cadeias poliméricas.

Diferente dos grupos anteriores, o Grupo C não apresentou variações significativas nos tempos de vida de fluorescência para as emissões em 485 nm, 600 nm e 650 nm, mesmo com o aumento da solução polimérica de PFD. Esse comportamento torna as medições deste grupo inconclusivas, sugerindo que a adição da solução polimérica não influenciou os processos de transferência de energia ou reconfiguração das cadeias poliméricas de maneira perceptível, nas regiões que foram possíveis analisar.

O Grupo D, por sua vez, apresentou um comportamento distinto. Para 485 nm, verificou-se um crescimento no tempo de vida  $\tau_2$  com o aumento da solução polimérica de MEH-PPV nas blendas, enquanto  $\beta_1$  não exibiu uma tendência clara e  $\beta_2$  permaneceu praticamente estável. O tempo médio de fluorescência ( $\tau_A$ ) mostrou um incremento proporcional à concentração de MEH-PPV, enquanto o tempo médio de intensidade ( $\tau_i$ ) permaneceu praticamente inalterado. Na emissão de 600 nm, apenas  $\tau_1$  apresentou um leve decréscimo, enquanto os demais parâmetros não demonstraram um comportamento sistemático de aumento ou redução. Para 650 nm, houve um discreto incremento no valor de  $\tau_2$ , enquanto os demais parâmetros se mantiveram estáveis ou sem uma tendência clara. Esses dados sugerem uma interação mais expressiva entre os dois polímeros na formação das nanopartículas de blendas poliméricas, diferindo dos outros grupos. Para uma compreensão mais aprofundada desses fenômenos, seriam necessárias medições em comprimentos de onda inferiores a 485 nm. No entanto, essa análise não foi possível devido às limitações das configurações utilizadas, por exemplo, o laser.

## 5.4 Conclusões

Produzimos com sucesso CPN/PFD e CPN/MEH-PPV usando a técnica de reprecipitação para ambos os polímeros, obtendo melhores resultados ópticos quando usado THF no processo de fabricação. Os resultados das caracterizações ópticas indicam um processo de transferência de energia ocorrendo dentro dos CPNs, envolvendo interações intra/intercadeia que favoreceram a eficiência quântica de luminescência das CPN/PFD e aumentaram as emissões para comprimentos de ondas maiores (região do vermelho) do CPN/MEH-PPV. Além disso, as CPN/PFD, com maior concentração de polímero, apresentaram um novo pico de emissão, possivelmente associado a agregados, os quais podem induzir a transição para a fase  $\beta$ . Essa transição parece contribuir para uma maior eficiência quântica, indicando que o processo de transferência de energia ocorre nesses estados colapsados, potencialmente intensificando a emissão de fluorescência.

Para os nanocompósitos, Grupos A e B, pudemos observar que as nanopartículas contribuem de forma individuais para os espectros de absorvância e emissão, competindo pela quantidade de fótons quando excitados, e variando sua intensidade de acordo com a proporção utilizada. Além disso, a eficiência quântica de fluorescência para o Grupo A apresentou um leve incremento, diferente do Grupo B que permaneceu praticamente estável. Para caracterizações morfológicas de FEG-SEM, os resultados indicaram estruturas da ordem de nanômetros e com simetria esféricas. Já em comparação ao espalhamento de luz, apresentaram diâmetros maiores quando comparado as imagens obtidas por FEG-SEM, o que era esperado devido o processo de preparação da amostra para realização de medidas. Por fim para os nanocompósitos, resultados obtidos para os tempos de vida indicam que as CPNs/MEH-PPV interagem consigo mesmo, com dependência das emissões variando de acordo com a concentração, alterando os parâmetros estudados apenas na região do vermelho, indicando possivelmente que há transferência de energia e interação entre o próprio polímero MEH-PPV que compõe a nanopartícula formada.

Para nanopartículas de blendas poliméricas, Grupos C e D, é observado para os espectros de absorvância e emissão, que ambos os polímeros em THF apresentam comportamentos semelhantes aos nanocompósitos contribuindo de forma individuais em suas regiões características de emissão. Após passar pelo processo de reprecipitação o espectro de emissão mostra uma queda abrupta na região do azul para o Grupo C, aumentando a intensidade na região do vermelho, um claro indicativo de transferência de energia do PFD para o MEH-PPV, no estado colapsado. No Grupo D, a intensidade de emissão de ambos diminuiu com

aumento da solução polimérica de MEH-PPV, indicando uma interação que resulta em um aumento significativo da taxa de processos não radiativos. As medidas de eficiência quântica de fotoluminescência apresentam um comportamento crescente para o Grupo C mostrando que, por essa rota, este grupo se torna favorecido. Já para o Grupo D a eficiência quântica de fluorescência apresenta uma queda. Para medidas de espalhamento, o Grupo C apresentou em média um diâmetro maior em relação a todos os outros grupos. Além disso, as medidas de tempo de vida e o comportamento para o Grupo C se mostraram inconclusivas, entretanto com base nas outras medidas realizadas, corrobora a hipótese de uma transferência de energia eficiente do polímero PFD para o MEH-PPV, resultando em um aumento de emissão na região do vermelho, característica deste polímero. Já para o Grupo D, os dados sugerem uma interação mais ampla entre os dois polímeros para formação de nanopartículas.

## 6 Referências bibliográficas

- [1] J. Pecher and S. Mecking, “Nanoparticles of conjugated polymers,” *Chem Rev*, vol. 110, no. 10, pp. 6260–6279, Oct. 2010, doi: 10.1021/cr100132y.
- [2] C. Wu, H. Peng, Y. Jiang, and J. McNeill, “Energy transfer mediated fluorescence from blended conjugated polymer nanoparticles,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 29, pp. 14148–14154, Jul. 2006, doi: 10.1021/jp0618126.
- [3] C. Wu and D. T. Chiu, “Highly fluorescent semiconducting polymer dots for biology and medicine,” Mar. 11, 2013. doi: 10.1002/anie.201205133.
- [4] J. K. Grey, D. Y. Kim, B. C. Norris, W. L. Miller, and P. F. Barbara, “Size-dependent spectroscopic properties of conjugated polymer nanoparticles,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 51, pp. 25568–25572, Dec. 2006, doi: 10.1021/jp065990a.
- [5] C. Szymanski *et al.*, “Single molecule nanoparticles of the conjugated polymer MEH-PPV, preparation and characterization by near-field scanning optical microscopy,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 18, pp. 8543–8546, May 2005, doi: 10.1021/jp051062k.
- [6] A. H. Reshak, M. M. Shahimin, N. Juhari, and S. Suppiah, “Electrical behaviour of MEH-PPV based diode and transistor,” Nov. 2013. doi: 10.1016/j.pbiomolbio.2013.09.002.
- [7] S. Krishnan, S. Jose, B. K. Periyasamy, S. Angayarkanny, and R. J. Bensingh, “Fluorescent polymer as a biosensing tool for the diagnosis of microbial pathogens,” *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-51919-6.
- [8] H. H. Ahn *et al.*, “Synthesis and self-assembly of a series of  $\pi$ -conjugated triblock copolymers containing polyfluorene and poly(ethylene oxide),” *Polymer (Guildf)*, vol. 54, no. 18, pp. 4864–4872, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.07.008.
- [9] R. F. Cossiello, M. D. Susman, P. F. Aramendía, and T. D. Z. Atvars, “Study of solvent-conjugated polymer interactions by polarized spectroscopy: MEH-PPV and Poly(9,9'-dioctylfluorene-2,7-diyl),” *J Lumin*, vol. 130, no. 3, pp. 415–423, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2009.10.006.
- [10] I. Frederico, L. Dias, and M. A. Toledo Da Silva, “POLÍMEROS SEMICONDUTORES,” 2012.

- [11] M. S. AlSalhi, J. Alam, L. A. Dass, and M. Raja, "Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices," Mar. 2011. doi: 10.3390/ijms12032036.
- [12] D. Tuncel and H. V. Demir, "Conjugated polymer nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 2, no. 4, pp. 484–494, 2010, doi: 10.1039/b9nr00374f.
- [13] M. Zheng, F. Bai, and D. Zhu, "ELSEVIER Journal of Photochemistry Photobiology Photophysical process of MEH-PPV solution," 1998.
- [14] Bernard. Valeur, *Molecular fluorescence : principles and applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [15] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Scholars Portal, 2019.
- [16] Il M. Eich *et al.*, "Eich, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials VIII," 1994. [Online]. Available: <http://vch.group.de>
- [17] F. □ Plus, "Sensitive, Flexible, Trusted Spectrofluorometer."
- [18] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [19] L.-O. Pålsson and A. P. Monkman, "Measurements of Solid-State Photoluminescence Quantum Yields of Films Using a Fluorimeter."
- [20] A. Sillen and Y. Engelborghs, "The Correct Use of 'Average' Fluorescence Parameters," 1998.
- [21] D. Ferreira, R. Bachelard, W. Guerin, R. Kaiser, and M. Fouché, "Connecting field and intensity correlations: the Siegert relation and how to test it," Feb. 2020, doi: 10.1119/10.0001630.
- [22] K. S. . Schmitz, *An introduction to dynamic light scattering by macromolecules*. Academic Press, 1990.
- [23] M. Massey, M. Wu, E. M. Conroy, and W. R. Algar, "Mind your P's and Q's: The coming of age of semiconducting polymer dots and semiconductor quantum dots in biological applications," Aug. 01, 2015, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.copbio.2014.11.006.
- [24] P. Y. . Bruice, *Organic chemistry*. Pearson, 2017.

- [25] M. L. De and L. Junior, "UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO AQUOSO SEMICONDUTOR E PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CdTe: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO."
- [26] W. Becker, A. Bergmann, G. Biscotti, and A. Rück, "Advanced time-correlated single photon counting technique for spectroscopy and imaging in biomedical systems," 2004.
- [27] **Manual do Usuário - Malvern Panalytical**  
Malvern Panalytical. *Zetasizer Nano User Manual*. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/user-manuals/man0486en>.
- [28] Sigma Aldrich. [Poly\[2-methoxy-5-\(2-ethylhexyloxy\)-1,4-phenylenevinylene\] average Mn 70,000-100,000 | Sigma-Aldrich](#). Acessado 2 de dezembro de 2024.
- [29] Sigma Aldrich. [Poly\(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl\) PFD 248256-53-3](#). Acessado 2 de dezembro de 2024.
- [30] Zhao, Xingjuan, Run Li, and Yuechen Jia. "Tuning the formation of  $\beta$ -phase poly (9, 9-di-n-octylfluorenyl-2, 7-diyl) via nano-confinement and polystyrene blending for improved photocatalysis." *ChemPhysMater* 1.3 (2022): 219-226.
- [31] Dias, Fernando B., et al. "Kinetics and thermodynamics of poly (9, 9-dioctylfluorene)  $\beta$ -phase formation in dilute solution." *Macromolecules* 39.17 (2006): 5854-5864.