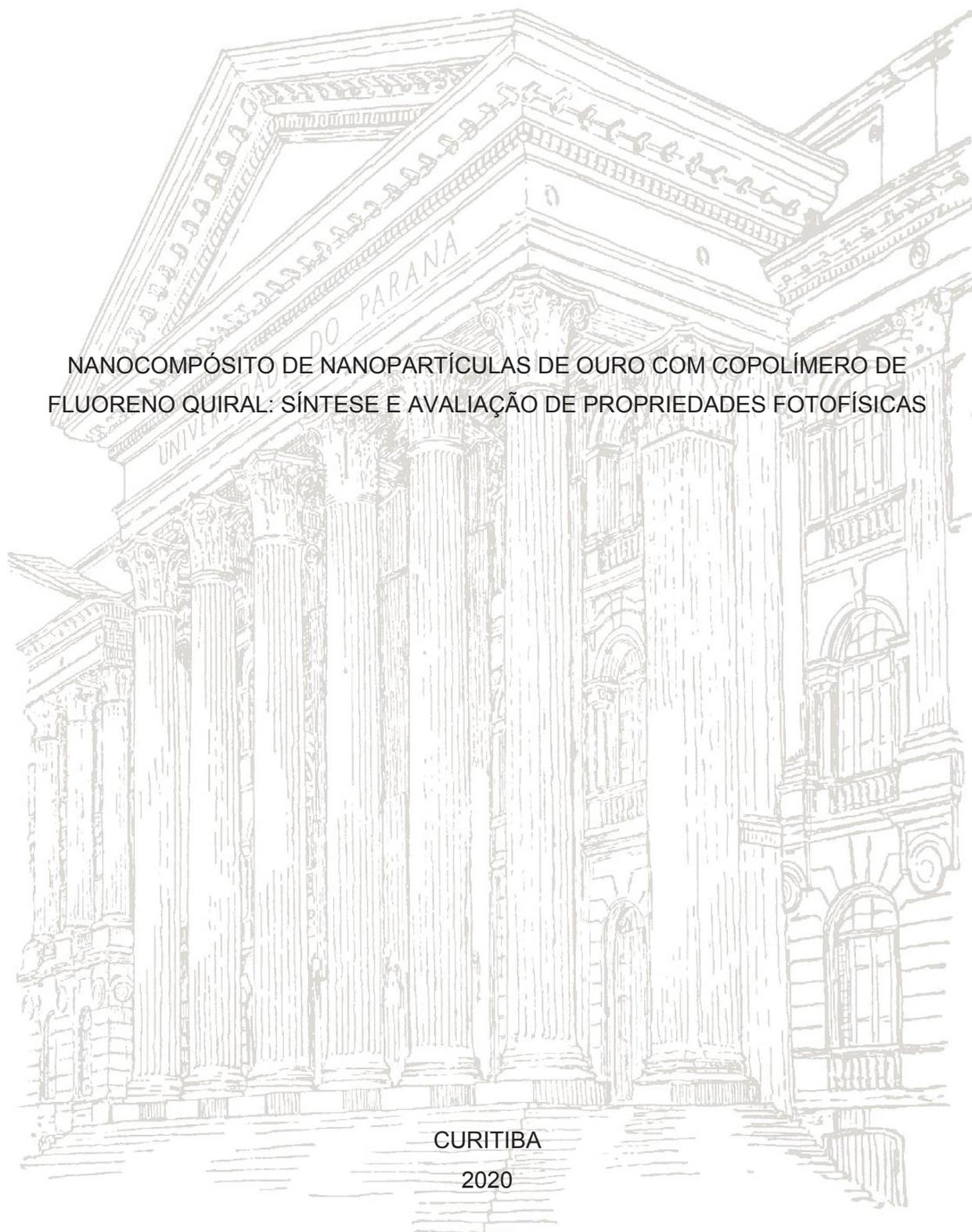


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLA REQUENA KLIMPOVUZ

NANOCOMPOSITO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM COPOLÍMERO DE
FLUORENO QUIRAL: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS



CURITIBA

2020

CARLA REQUENA KLIMPOVUZ

NANOCOMPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM COPOLÍMERO DE
FLUORENO QUIRAL: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Akcelrud

Coorientadora: Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

K65n

Klimpovuz, Carla Requena

Nanocompósito de nanopartículas de ouro com copolímero de fluoreno quiral: síntese e avaliação de propriedades fotofísicas [recurso eletrônico] / Carla Requena Klimpovuz. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Orientadora: Leni Akcelrud. Coorientadora: Marcela Mohallem Oliveira.

1. Nanopartículas. 2. Polímeros. 3. Quiralidade. 4. Nanocompósitos (Materiais). I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni. III. Oliveira, Marcela Mohallem. IV. Título.

CDD: 620.5

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CARLA REQUENA KLIMPOVUZ** intitulada: **NANOCOMPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM COPOLÍMERO DE FLUORENO QUIRAL: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**, sob orientação da Profa. Dra. LENI CAMPOS AKCEL RUD, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2020.

LENI CAMPOS AKCEL RUD

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

HERBERT WINNISCHOFER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Para a glória de Deus.

*“Porque dele, e por ele, e para ele são todas as coisas; glória, pois a ele eternamente.
Amém!”*

Romanos 11:36

AGRADECIMENTOS

À Deus pela Sua graça e amor incessantes e disponíveis por meio de Jesus Cristo e que, em Sua misericórdia, me alcançaram, me fortalecendo e me ensinando durante a realização deste trabalho. Ele é a real inspiração e finalidade de todas as coisas.

Aos meus pais, Carlos Klimpovuz e Izabel Requena Klimpovuz, pelo grande amor, dedicação, entusiasmo e tantas outras qualidades que nos permitiram, juntos, chegarmos até aqui. Não há palavras para agradecê-los, só dizer que amo muito vocês.

A Profa. Dra. Leni Akcelrud pela orientação durante o mestrado. Sou grata pela oportunidade que me foi dada e por tudo que pude aprender nesse período.

A minha coorientadora, Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira, não somente pela orientação e companheirismo durante esse período, como também por tudo que tenho aprendido desde a primeira oportunidade que você me deu com a Iniciação Científica.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS-UFPR) por todas as contribuições. Em especial, por terem me passado uma fração do conhecimento de vocês: a Hellen e ao Denis e a Ana Paula Glislere também por toda a ajuda com as análises.

Ao Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano-UTFPR) pelo apoio e pela amizade que tornaram a realização deste trabalho viável e mais leve.

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo por ter aceitado compor a banca do exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer por aceitar compor a banca de qualificação e defesa.

A Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman por aceitar compor a banca de defesa.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR) por disponibilizar o uso do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Ao Lactec pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular (UFPR) pelo acesso ao equipamento de difração circular.

Aos funcionários do Departamento de Química (DQUI-UFPR) e do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi-UTFPR) pelo apoio.

As agências de fomento e a CAPES pela bolsa concedida.

A todos que me apoiaram e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nanopartículas de ouro (AuNPs) estão entre os nanomateriais mais difundidos e profundamente estudados por conta das suas propriedades distintas das do sólido estendido. Entre elas, estão as propriedades óticas, que são intimamente ligadas ao fenômeno da ressonância *plasmon* de superfície (SPR) e permitem a aplicação das AuNPs em diversos dispositivos, como sensores de fibra ótica. De forma geral, NPs metálicas podem ser sintetizadas por diversas rotas, mas, visando uma futura aplicação, a síntese de AuNPs em substrato faz-se interessante. Nesse sentido, uma das contribuições deste trabalho foi o estabelecimento de uma rota de AuNPs sintetizadas diretamente em substrato de vidro, sem a utilização de um agente redutor convencional. A síntese deu origem a filmes homogêneos de AuNPs altamente reprodutíveis, com absorção *plasmon* centrada na região de 540 nm e NPs de diâmetro médio de 11 nm, conforme foi possível observar nas caracterizações de espectroscopia UV-Vis, Difractometria de raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão. A funcionalização das NPs metálicas constitui um outro meio de ampliar seu leque de aplicações e os polímeros conjugados são candidatos atrativos para tal papel. Polifluoreno e seus derivados fazem parte desse segmento e podem ter suas propriedades óticas e morfológicas moduladas de acordo com variações nas suas estruturas químicas. A fim de favorecer a interação de tal composto com as AuNPs, este trabalho visou a síntese de um polímero a base de fluoreno contendo grupos tiol em sua estrutura. Em uma segunda frente, a modificação das propriedades fotofísicas do polímero se deu pela inserção de unidades repetitivas que deslocaram a banda de emissão do composto para o mesmo comprimento de onda de absorção da banda *plasmon*. A obtenção desse *overlap* espectral é bastante almejado no campo de estudo de *plasmon-enhanced spectroscopy* e constitui outra contribuição deste trabalho. Modificações estruturais no polímero também podem ser feitas visando a obtenção de morfologias diferentes que ocasionem propriedades óticas únicas. Uma das formas de se fazer isso é através da introdução de estruturas quirais à cadeia polimérica, esperando que a quiralidade induza a organização do polímero em morfologias como a helicoidal. Além disso, a aquisição dessas estruturas pode ser favorecida por diversos fatores, entre eles, o tratamento térmico (*annealing*). Nesse sentido, o polímero obtido neste trabalho teve a quiralidade incorporada à sua estrutura através da introdução de centros quirais na sua cadeia lateral. As propriedades poliméricas citadas podem ser acentuadas ou moduladas pela interação deste com as AuNPs. Com essa finalidade, foi obtido o nanocompósito através da deposição do polímero sobre os filmes de AuNPs ancoradas em substrato de vidro. Para o nanocompósito (sem e com *annealing*), a espectroscopia de fluorescência evidenciou a sobreposição da banda de emissão do fluoróforo com a banda *plasmon*, enquanto a espectroscopia UV-Vis revelou a supressão na intensidade desta última devido à interação com o polímero. As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (MET e MEV) possibilitaram a visualização da morfologia adotada pelo polímero na ausência e na presença das AuNPs. As imagens indicaram mudanças na organização polimérica resultantes das interações com as NPs e intercadeias. Sendo assim, foram obtidos nanocompósitos envolvendo AuNPs e o polifluoreno modificado, resultando em filmes homogêneos com aplicação potencial em dispositivos óticos.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro; Sensores óticos; Polímeros conjugados; Polifluoreno; Quiralidade; Nanocompósito.

ABSTRACT

Gold nanoparticles (AuNPs) are among widespread and deeply studied nanomaterials due to their distinct properties from the extended solid. Their optical properties are closely related to the phenomenon of surface plasmon resonance (SPR) and allow the application of AuNPs in many devices, including fiber optic sensors. In general, several routes can synthesize AuNPs, but aiming a future application, the synthesis of AuNPs in substrate is interesting. One of this work contributions was the establishment of AuNPs route synthesized directly on glass substrate, without using a conventional reducing agent. This synthesis led to homogeneous and highly reproducible AuNPs films, with plasmon band in the region of 540 nm and NPs with average diameter of 11 nm, as observed in UV-Vis spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Transmission Electron Microscopy characterizations. Metallic nanoparticles functionalization is another way to expand its applications and conjugated polymers are attractive candidates for such a role. Polyfluorene and its derivatives are part of this segment and can modulate their optical and morphological properties according to variations in their chemical structures. In order to improve the interaction between AuNPs and polymer, this work synthesized a fluorene-based polymer containing thiol groups. Besides that, the insertion of monomers that moves the emission band to the same wavelength of plasmon band absorption made the modification of polymer photophysical properties. Obtaining this overlap is highly desirable in plasmon-enhanced spectroscopy field and is another contribution of this work. Polymer structural modifications can also be made in order to obtain different morphologies, leading to unique optical properties. Aiming that, there was the introduction of chiral structures to the polymer chain to induce the polymer organization in morphologies such as helical. In addition, several factors can favor the acquisition of these structures, including annealing. In this work, the polymer had chirality incorporated into its structure through the introduction of chiral centers in its side chain. The interaction between polymer and AuNPs can enhance or modulate the aforementioned polymeric properties. For this purpose, there was the polymer deposition on the AuNPs films anchored on glass substrate, leading to the nanocomposite. Fluorescence spectroscopy showed the overlapping of fluorophore emission with plasmon band, while UV-Vis spectroscopy revealed the plasmon band suppression due to the interaction with the polymer. Transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM) enabled the visualization of polymer morphology in the absence and presence of AuNPs. The images indicated changes in polymeric organization resulting from inter-chains interactions and NPs interactions. Thus, nanocomposites involving AuNPs and modified polyfluorene were obtained, resulting in homogeneous films with potential application in optical devices.

Key words: Gold nanoparticles; Optical sensors; Conjugated polymers; Polyfluorene; Chirality; Nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA METAIS EM DIFERENTES ESCALAS. E_F =ENERGIA DO NÍVEL DE FERMI.	20
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA OSCILAÇÃO COLETIVA DE ELÉTRONS DE SUPERFÍCIE PARA NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS QUANDO EXPOSTAS A CAMPO ELETROMAGNÉTICO EXTERNO (RESSONÂNCIA PLASMON DIPOLAR).	21
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE UMA FIBRA ÓTICA CONSTITUÍDA DE NÚCLEO, CAMADA DE REFRAÇÃO E REVESTIMENTO EXTERNO.	22
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO VIDRO PELO APTES.	24
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA INTERAÇÃO DO APTES (EM MEIO ÁCIDO) COM OS ÍONS $AuCl_4^-$, SEGUIDA PELA FORMAÇÃO DE AuNPs ANCORADAS NO VIDRO POR MEIO DE TRATAMENTO TÉRMICO.	25
FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIFLUORENO. NA POSIÇÃO 9 DO ANEL CENTRAL, PODEM SER REALIZADAS SUBSTITUIÇÕES A FIM DE MODIFICAR A ESTRUTURA COM GRUPOS ESTRATÉGICOS.	26
FIGURA 7 - (a) DESLOCAMENTO BATOCRÔMICO DA BANDA PLASMON. (b) OVERLAP ENTRE BANDA PLASMON E BANDA DE ABSORÇÃO DA MOLÉCULA ADSORVIDA. (c) OVERLAP DA BANDA PLASMON COM BANDA DE EMISSÃO DA MOLÉCULA ADSORVIDA.	28
FIGURA 8 - ESTRUTURA DA FLUORENONA. QUANDO INSERIDA NA CADEIA PRINCIPAL, A PRESENÇA DO GRUPO CARBONILA NA POSIÇÃO 9 DO ANEL CENTRAL LEVA À EMISSÃO DO POLÍMERO NA REGIÃO DO VERDE.	30
FIGURA 9 - ESTRUTURA EM HÉLICE ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO (ANNEALING).	31
FIGURA 10 - ESTRUTURA DO COPOLÍMERO DE FLUORENO QUIRAL LaPPS87. PROPORÇÃO DAS UNIDADES REPETITIVAS: 10% FLUORENO-TIOL, 40% FLUORENO-HEXILA E $x+y=50%$ DISTRIBUIDOS ENTRE UNIDADES FLUORENONA E FLUORENO-QUIRAL.	32
FIGURA 11 - ROTA DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO CITRONELOL.	34
FIGURA 12 - ROTA DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCTAN-1-OL.	35
FIGURA 13 - ROTA DE SÍNTESE DO MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL.	35
FIGURA 14 - ROTA DE POLIMERIZAÇÃO. (a) MONÔMERO FLUORENO-TIOÉSTER. (b) MONÔMERO FLUORENO-HEXILA. (c) MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL. (d) MONÔMERO FLUORENONA.	36
FIGURA 15 - REAÇÃO DA PASSAGEM DO GRUPO TIOÉSTER PARA TIOL LEVANDO À OBTENÇÃO DO LaPPS87.	37
FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO DE VIDRO.	38
FIGURA 17 - ESQUEMA DE OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PELA DEPOSIÇÃO DO LaPPS87 SOBRE AS AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO. PARTE DAS AMOSTRAS DE NANOCOMPÓSITO PASSOU POR ANNEALING PARA FINS DE COMPARAÇÃO.	39
FIGURA 18 - REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCT-6-EN-1-OL. PRIMEIRA ETAPA DA PARTE DE SÍNTESE ORGÂNICA.	42
FIGURA 19 - ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (AZUL) E DEPT (VERMELHO) DO PRODUTO DE HIDROGENAÇÃO DO CITRONELOL.	43
FIGURA 20 - ESPECTRO DE FTIR DO PRODUTO OBTIDO DA HIDROGENAÇÃO DO CITRONELOL.	44
FIGURA 21 - MECANISMO DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCTAN-1-OL.	45
FIGURA 22 - ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (AZUL) E DEPT (VERMELHO) DO PRODUTO DE BROMAÇÃO DO (S)3,7-DIMETILOCTAN-1-OL.	45
FIGURA 23 - ESPECTRO DE FTIR DO PRODUTO DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO.	46

FIGURA 24 - MECANISMO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL.....	47
FIGURA 25 – ESPECTRO DE ¹³ C RMN DO PRODUTO DA REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO, VISANDO A OBTENÇÃO DO MONÔMERO 2,7-DIBROMO-9,9-BIS((S)-3,7-DIMETILOCTIL)-9H-FLUORENO.....	48
FIGURA 26 – ESPECTRO DE FTIR DO PRODUTO DE ALQUILAÇÃO DO 2,7-DIBROMOFLUORENO COM O (S)-1-BROMO-3,7-DIMETILOCTANO.....	49
FIGURA 27 - MECANISMO DO ACOPLAMENTO SUZUKI COM CATALISADOR DE PALÁDIO.....	50
FIGURA 28 - MECANISMO PROPOSTO DA PASSAGEM DO GRUPO TIOÉSTER PARA TIOL NAS ALQUILAS DE UMA DAS UNIDADES REPETITIVAS DO LaPPS87.....	50
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO POLÍMERO LaPPS87.....	51
FIGURA 30 - FOTOGRAFIA DE PARTE DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA SÍNTESE DE AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO DE VIDRO, OBTIDAS EM TRIPLICATA. A COR ROSA DOS FILMES É PROVENIENTE DA SPR DAS AuNPs.....	52
FIGURA 31 - ESPECTRO UV-VIS DA AMOSTRA DE AuNPs EM SUBSTRATO MOSTRANDO A BANDA PLASMON DAS NPS.....	53
FIGURA 32 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA DE AuNPs EM SUBSTRATO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO, EVIDENCIANDO A CRISTALINIDADE DAS NPS.....	54
FIGURA 33 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA DE AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.....	55
FIGURA 34 - IMAGENS DE MET EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b). (c) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS AuNPs.....	56
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE AuNPs EM SUBSTRATO.....	58
FIGURA 36 - FOTOGRAFIA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO, AMBOS COM AuNPs ANCORADAS. A LÂMINA COM COLORAÇÃO LARANJA DIZ RESPEITO AO NANOCOMPÓSITO OBTIDO POR CASTING (5 DEPOSIÇÕES DE LaPPS87).....	59
FIGURA 37 - ESPECTRO UV-VIS PARA O POLÍMERO LaPPS87 PURO EM ESTADO SÓLIDO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS (VERMELHO).....	60
FIGURA 38 - ESPECTROS UV-VIS DO POLÍMERO PURO (LARANJA), DAS AuNPs PURAS (PRETO) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO SOBRE AS AuNPs, SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	62
FIGURA 39 - ESPECTROS UV-VIS DO LaPPS87 (LARANJA), DAS AuNPs (PRETO) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO SOBRE AS AuNPs, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.....	65
FIGURA 40 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AuNPs (PRETO), POLÍMERO LaPPS87 PURO EM ESTADO SÓLIDO (LARANJA) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÕES DE POLÍMERO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	67
FIGURA 41 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AuNPs (PRETO), POLÍMERO LaPPS87 PURO EM ESTADO SÓLIDO (LARANJA) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÕES DE POLÍMERO, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.....	67
FIGURA 42 - ESPECTROS DE CD PARA TODAS AMOSTRAS, SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).....	70
FIGURA 43 - IMAGEM DE MET DO POLÍMERO PURO EM ESTADO SÓLIDO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.....	71
FIGURA 44 - IMAGEM DE MET DO POLÍMERO PURO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.....	72
FIGURA 45 - IMAGENS DE MET DO POLÍMERO PURO (SEM TRATAMENTO TÉRMICO), EVIDENCIANDO AS "ESTRIAS" E REGIÕES QUE INDICAM CRISTALINIDADE NO MATERIAL. (a) CAMPO CLARO E (b) CAMPO ESCURO.....	73

FIGURA 46 - IMAGENS DE MET DO POLÍMERO (SEM TRATAMENTO TÉRMICO) EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b).	74
FIGURA 47 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO (SEM TRATAMENTO TÉRMICO), EVIDENCIANDO TODAS AS ESTRUTURAS OBSERVADAS.	75
FIGURA 48 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO MOSTRANDO AS ESTRUTURAS EM FORMA DE BASTÃO.	76
FIGURA 49 - IMAGENS DE MET EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b), MOSTRANDO A INTERAÇÃO POLÍMERO-AuNPs.	76
FIGURA 50 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO COM ANNEALING (120°C POR 2 HORAS). (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.	77
FIGURA 51 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO COM ANNEALING (120°C POR 2 HORAS) (EM CAMPO CLARO E CAMPO ESCURO), MOSTRANDO REGIÕES DE AGREGAÇÃO.	78
FIGURA 52 - IMAGENS DE MET DO LaPPS87 PURO APÓS O ANNEALING (120°C POR 2 HORAS), EM REGIÕES AMORFAS.	79
FIGURA 53 - IMAGEM DE MET DE CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DO LaPPS87 PURO TRATADO TÉRMICAMENTE A 120°C POR 2 HORAS, EVIDENCIANDO REGIÕES DE CRISTALINIDADE.	80
FIGURA 54 - MET DO LaPPS87 APÓS ANNEALING (120°C POR 2 HORAS) COM REGIÕES CRISTALINAS. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.	81
FIGURA 55 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES DE AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO. (a) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).	82
FIGURA 56 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE AuNPs SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) RESPECTIVO ESPECTRO DO MAPEAMENTO.	83
FIGURA 57 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE AuNPs COM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) ESPECTRO DE MAPEAMENTO QUÍMICO.	84
FIGURA 58 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES DE LaPPS87 (a) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).	85
FIGURA 59 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO (a) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).	85
FIGURA 60 - (a) IMAGENS DE EDS DAS AMOSTRAS DE LaPPS87 SEM TRATAMENTO TÉRMICO (ESQUERDA) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (DIREITA). (b) RESPECTIVOS ESPECTROS DE MAPEAMENTO QUÍMICO.	86
FIGURA 61 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE NANOCOMPÓSITO SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) ESPECTRO DE MAPEAMENTO QUÍMICO.	87
FIGURA 62 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE NANOCOMPÓSITO COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS) E (b) ESPECTRO DE MAPEAMENTO QUÍMICO.	88

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA O PRODUTO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO.....	44
TABELA 2 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA O PRODUTO DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO.	46
TABELA 3 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DO PRODUTO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL.....	49
TABELA 4 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DO ESPECTRO DE FTIR DO LaPPS87. ...	52
TABELA 5 - DADOS DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PARA A BANDA PLASMON E A BANDA DO POLÍMERO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	62
TABELA 6 - DADOS DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PARA A BANDA PLASMON E A BANDA DO POLÍMERO, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.	65
TABELA 7 - DADOS DOS ESPECTROS DE EMISSÃO PARA OS FILMES DE AuNPs ANCORADAS, LaPPS87 E NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES DEPOSIÇÕES DE POLÍMERO. "com temp."= SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

APTES – 3-aminopropiltriétoxissilano

AuNPs – nanopartículas de ouro

β – largura a meia altura

CD – espectroscopia de dicroísmo circular

DEPT – *distorsionless enhancement by polarization transfer*

DNA – ácido desoxirribonucleico

DRX – difratometria de raios X

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão em energia

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

K – fator de forma

λ – comprimento de onda

LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa

LaPPS87 – copolímero de fluoreno quiral

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MTP – *multiple twinned particles*

NPs – nanopartículas

PEF – *plasmon-enhanced fluorescence*

PFBT – poli(fluoreno-*alt*-benzotiadiazol)

PFO – poli(9,9-dioctilfluoreno)

PFS - poly(9,9-bis(4'-sulfonatoabutyl)fluorene-co-*alt*-1,4-phenylene) sodium salt

RMN – ressonância magnética nuclear

SERS – *surface-enhanced Raman spectroscopy*

SPR – *surface plasmon resonance*

θ – ângulo de Bragg

TBAB – brometo de tetrabutilamônio

TEOS – tetraetoxissilano

THF – tetrahidrofurano

UV-Vis – ultravioleta-visível

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Nanomateriais e Nanopartículas de Ouro	19
3.2 Polímeros Conjugados e Nanocompósitos com Polifluoreno e Nanopartículas de Ouro	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Materiais	34
4.2 Métodos	34
4.2.1 Síntese do polímero LaPPS87	34
4.2.1.1 Hidrogenação do (S)-3,7-dimetiloct-6-en-1-ol (citronelol)	34
4.2.1.2 Bromação do (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol	35
4.2.1.3 Síntese do monômero fluoreno-quiral (2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno)	35
4.2.1.4 Síntese do polímero LaPPS87 (poli[9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9'',9''-dihexyl-9'',9''-bis(6-mercaptohexil)-7,7''-dimetil-9H,9'H,9''H,9''H-[2,2':7',2'':7'',2'''-quaterfluoren]-9'-ona])	36
4.2.2 Síntese das AuNPs ancoradas em substrato de vidro	38
4.2.2.1 Limpeza das lâminas de vidro	38
4.2.2.2 Funcionalização das lâminas de vidro	38
4.2.2.3 Deposição do cátion metálico	39
4.2.2.4 Redução e obtenção das AuNPs	39
4.2.3 Obtenção do nanocompósito polimérico	39
4.2.4 Caracterização das amostras	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização estrutural – síntese do LaPPS87	42
5.1.1 Hidrogenação do (S)-3,7-dimetiloct-6-en-1-ol	42
5.1.2 Bromação do (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol	44
5.1.3 Monômero fluoreno-quiral (2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno)	47
5.1.4 Polímero LaPPS87	49
5.2 AuNPs ancoradas em substrato de vidro	52
5.2.1 Espectroscopia UV-Vis	53
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	54
5.2.3 Difractometria de Raios X com acessório para filmes finos	57
5.3 Nanocompósito	59
5.3.1 Espectroscopia UV-Vis	60

5.3.2 Espectroscopia de fluorescência	66
5.3.3 Espectroscopia de Dicroísmo Circular	69
5.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	71
5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	82
6 CONCLUSÕES	90
7 TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

A Química de Materiais tem como foco fundamental correlacionar estruturas química e morfológica com as suas respectivas propriedades e funções, visando aperfeiçoar a forma de obtenção e direcionar potenciais aplicações.¹ Nesse contexto, a Química de Nanomateriais, por sua vez, apresenta-se como um ramo da ciência que estuda partículas e interfaces de compostos já conhecidos, porém de dimensão nanométrica, apresentando propriedades diferenciadas dos materiais estendidos. Uma dessas características é perceptível nas diferentes colorações adquiridas por nanopartículas de ouro (AuNPs), por exemplo, quando comparadas a cor tipicamente dourada do sólido *bulk*.¹⁻⁷

Entre os nanomateriais de destaque estão o grafeno, os nanotubos de carbono, as nanopartículas (NPs) semicondutoras e metálicas.^{1,5} Dentre as últimas, as AuNPs têm amplo emprego em medicina e catálise por conta das suas características de biocompatibilidade e resistência à oxidação. Além disso, essas NPs também são aplicadas nas áreas de ótica e eletrônica para sensores biológicos e de monitoramento ambiental.⁸⁻¹¹ A ampla gama de aplicações das AuNPs e seus nanocompósitos tem relação direta com a banda *plasmon*, que consiste em uma banda de absorção na região visível do espectro eletromagnético proveniente da oscilação coletiva dos elétrons de superfície das AuNPs. Esse fenômeno confere propriedades elétricas e óticas diferentes às NPs conforme ocorre a variação em suas formas, tamanhos e meio em que estas se encontram.^{1,12}

Essa possibilidade de modulação da banda *plasmon* abre espaço para aplicação das AuNPs em sensores baseados em fibra ótica. Essa classe de sensores vem sendo extensivamente estudada por dar origem à dispositivos compactos e pouco invasivos, podendo realizar medições em diversos meios. Dessa forma, aliando as boas características dos sensores de fibra ótica com as vantagens dos componentes plasmônicos, é possível aperfeiçoar tais dispositivos.¹³⁻¹⁵ O uso de AuNPs nesse contexto é justificado pelo fato de que a banda *plasmon* é intensa e possui alta sensibilidade a mudanças no índice de refração do meio, levando à intensificação do sinal da fibra ótica e ao aumento no limite de detecção.^{4,16}

A fim de otimizar a utilização de AuNPs em sensores e garantir a estabilidade mecânica do nanomaterial quando depositado sobre a fibra ótica, faz-se interessante a síntese dessas NPs ancoradas no substrato. Entre os exemplos, tem-se a utilização de processo sol-gel para síntese de NPs metálicas em SiO₂¹⁷, além de rotas sintéticas para deposição ou incorporação de AuNPs em fibras óticas, buscando a otimização do processo de obtenção de fibras mais sensíveis.^{14,18} Dentre essas sínteses, a funcionalização da superfície do substrato é crucial e um agente funcionalizante bastante utilizado é o

3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).^{19,20} Além de sua ação na funcionalização de substratos, reporta-se o uso do APTES como potencial agente redutor não convencional, levando à formação de AuNPs mediante tratamento térmico, sem a necessidade de adição de um agente redutor convencional (como borohidreto de sódio – NaBH₄, por exemplo).²¹ Nesse contexto, a primeira contribuição deste trabalho aborda o desenvolvimento de uma nova rota sintética de AuNPs ancoradas em substrato de vidro, visando futura aplicação em sensores óticos. Nessa rota, sugere-se que o APTES atuou em duas frentes: na funcionalização da superfície do vidro e como agente redutor não convencional mediante aplicação de calor, levando à formação das AuNPs ancoradas.

A funcionalização de AuNPs com outras classes de compostos também vem sendo bastante explorada, não somente no sentido de passivação de NPs em dispersão, mas também com o intuito de agregar características únicas aos nanocompósitos resultantes.^{4,22} Nesse âmbito, uma classe de compostos bastante interessante diz respeito aos polímeros luminescentes. Esses polímeros têm a capacidade de conduzir portadores de carga e emitir luz e, por conta disso, vêm sendo aplicados em dispositivos emissores de luz, células solares e sensores.^{23–26}

O polifluoreno e seus derivados fazem parte desse segmento de polímeros luminescentes e, quando têm suas composições químicas variadas, podem emitir desde o azul até o vermelho no espectro eletromagnético. Aliadas as suas propriedades óticas, as características de estabilidade térmica e formação de filme tornam os polímeros à base de fluoreno bastante atrativos para obtenção de nanocompósitos poliméricos com AuNPs.^{26,27} A característica do polifluoreno de originar derivados por meio de modificações em sua estrutura química torna possível a variação em suas propriedades óticas, eletrônicas e mecânicas. Além disso, esse atributo pode ser aproveitado com o objetivo de aperfeiçoar a interação do polímero com as NPs.^{28–30} Para tanto, a segunda contribuição deste trabalho está centrada na inserção de grupamentos tiol na estrutura do copolímero de fluoreno com a finalidade de favorecer a interação deste com as AuNPs ancoradas em substrato.

Um dos meios de aproveitar essa interação polímero luminescente-AuNPs e modular as propriedades óticas do nanocompósito é objeto de estudo do campo de *plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy (PEF)*. Essa área vem recebendo atenção por estudar o *overlap* espectral da banda *plasmon* com as bandas de absorção ou emissão de moléculas luminescentes, buscando características únicas provenientes da combinação entre os materiais.³¹ Entre as possibilidades de sobreposição espectral, está o caso em que há o *overlap* entre a banda *plasmon* e banda de emissão da molécula luminescente. Esse tipo de interação torna-se atrativa uma vez que os elétrons participantes do processo de fluorescência podem interagir fortemente com a ressonância *plasmon*, ocasionando modificações em ambos os fenômenos. Essas mudanças podem englobar fatores como

intensidade da fluorescência, tempo de vida e formato espectral da emissão, bem como intensidade e deslocamento da banda *plasmon*.³² Polímeros à base de fluoreno podem ter suas estruturas modificadas de forma que a banda de emissão coincida com a banda *plasmon* das AuNPs. Para tanto, pode-se fazer a inserção de unidades aceptoras de elétrons à cadeia principal do polímero com o objetivo de deslocar a emissão. Tal modificação na estrutura polimérica pode ocasionar o deslocamento batocrômico da emissão para comprimentos de onda próximos a 530 nm (região muito próxima ao máximo de absorção da banda *plasmon* das AuNPs esféricas).³³ Nesse contexto, a terceira contribuição deste trabalho diz respeito à obtenção desse *overlap* da banda de emissão do copolímero de fluoreno (através da inserção de unidades fluorenona na cadeia principal) com a banda *plasmon* das AuNPs ancoradas em substrato.

Modificações estruturais no polímero também podem ser realizadas através da introdução de centros quirais na cadeia polimérica.³⁴ A presença de quiralidade confere assimetria à cadeia havendo, inclusive, a proposta de organização da estrutura polimérica em forma de hélice. A organização das cadeias poliméricas nesse tipo de morfologia pode ser, justamente, amplificada pela presença de centros quirais, levando a propriedades morfológicas e optoeletrônicas interessantes (entre elas a de desvio da luz circularmente polarizada).³⁵ Dentre as variáveis envolvidas no processo de formação e estabilização das estruturas helicoidais, ressalta-se que a incorporação de AuNPs à sistemas contendo polímero conjugado quiral constitui uma alternativa pioneira e particularmente atrativa. A junção dos dois componentes pode gerar um aumento na atividade ótica do polímero, além da possibilidade de modulação da intensidade da banda *plasmon* das NPs.³⁶ Dessa forma, a quarta principal contribuição do atual trabalho refere-se à inserção de centros quirais na cadeia polimérica a fim de analisar as propriedades provenientes da sua junção com as AuNPs ancoradas em substrato.

Com base nas possibilidades retratadas na literatura, nota-se que a obtenção do nanocompósito constituído por AuNPs ancoradas em vidro e o copolímero de fluoreno quiral é bastante interessante do ponto de vista de uma futura aplicação em sensores óticos. A modificação das AuNPs pela deposição de filmes do copolímero poderia agregar seletividade ao sensor, possibilitando o sensoriamento de gases ou de um analito de interesse em um meio específico.⁴

Para tanto, o intuito deste trabalho consiste em analisar a influência da deposição do polímero sobre as AuNPs no âmbito da organização da estrutura polimérica, bem como alterações nos espectros de absorção e emissão, provenientes das interações entre polímero e banda *plasmon*, objetivando, futuramente, aplicações no campo de sensores óticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar as propriedades provenientes da sinergia entre as AuNPs e o copolímero de fluoreno quiral a partir da obtenção do nanocompósito, visando futura aplicação em sensores de fibra ótica.

2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar filmes de AuNPs ancoradas em substrato de vidro.
2. Sintetizar o monômero de fluoreno quiral.
3. Sintetizar o copolímero de fluoreno quiral LaPPS87 (através da polimerização do monômero do item 2 com os monômeros fluoreno-tiol – sintetizado pela mestranda Hellen Vienna – e fluoreno-hexila – comercial)
4. Depositar o polímero do item 3 (LaPPS87) sobre os filmes de AuNPs do item 1.
5. Caracterizar as amostras com auxílio das técnicas adequadas, como ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, dicroísmo circular, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão e varredura.
6. Comparar e avaliar as propriedades dos compostos separadamente e após a junção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

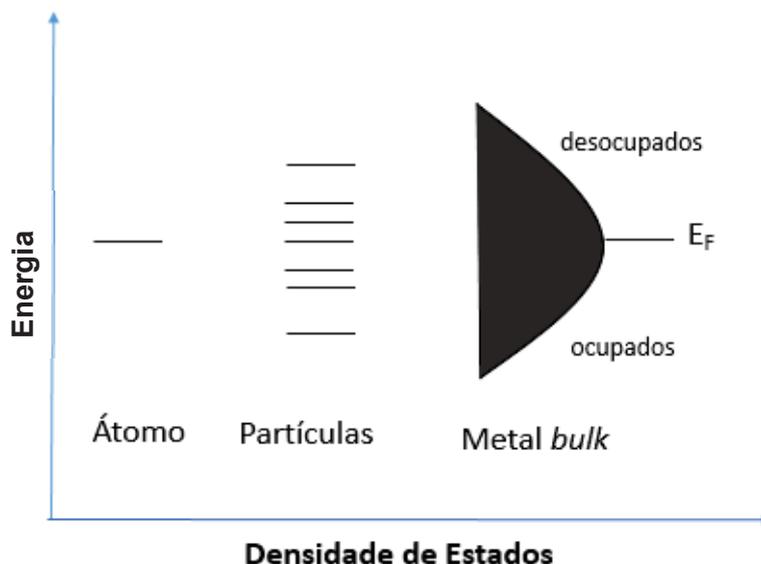
3.1 Nanomateriais e Nanopartículas de Ouro

Dentro da Ciência, a Química de Materiais busca estudar a dependência existente entre as propriedades dos materiais e suas estruturas, mapeando funções, novas formas de obtenção e direcionando tais compostos a potenciais aplicações.¹ Nesse segmento, a variação de composição para obtenção de materiais com características diferenciadas já é bem explorada. Torna-se, portanto, especialmente interessante o ramo que tem como foco a obtenção de novos materiais, com características únicas, por meio da variação de tamanho e forma.^{37,38} Esse campo diz respeito à Química de Nanomateriais que estuda partículas e interfaces de compostos já conhecidos, porém de dimensão nanométrica, que possuem propriedades diferenciadas dos materiais estendidos e, portanto, inovadoras.¹⁻⁴. Nesse contexto, a manipulação do tamanho e forma dos materiais em nanoescala abre caminho para a modulação das suas propriedades de acordo com a aplicação que se tenha em vista.³

O âmbito de Nanomateriais está centrado na ideia de que o tamanho do material influencia diretamente nas características, ou seja, as propriedades diferenciadas dos nanomateriais (magnéticas, catalíticas, elétricas, entre outras) são expressas a partir de um tamanho específico, chamado de tamanho crítico.^{1,37} Abaixo desta dimensão, as partículas manifestam propriedades diferentes do seu respectivo material *bulk*. Ressalta-se que o tamanho crítico pode ser distinto para cada propriedade, ou seja, para um mesmo material, o tamanho crítico para expressão de propriedades magnéticas pode ser “X nm” enquanto o tamanho crítico para propriedades elétricas pode ser “Y nm”. Adicionalmente, quando atingida essa dimensão, as propriedades do nanomaterial passam a depender também da sua forma (esférica, bastão, cubo, etc).^{1,38}

A modulação das características nos nanomateriais em função do tamanho é uma realidade por conta de dois principais motivos: alta razão superfície/volume e efeito de confinamento quântico. Com relação ao primeiro, para materiais nanoestruturados, a quantidade de átomos na superfície pode ser igualada à quantidade de átomos existentes no interior do cristal. Isso torna as suas propriedades químicas e físicas regidas pelos defeitos de superfície, resultando em características diferentes das do material *bulk*. No segundo cenário, há o confinamento dos portadores de carga nas dimensões nanométricas do material, análogo ao modelo quântico de partícula na caixa (sendo que o tamanho da caixa é definido pelas dimensões do nanomaterial). Consequentemente, as bandas características de sólidos *bulk* se tornam níveis eletrônicos discretos para nanomateriais, conforme diagrama apresentado na Figura 1.^{1,37-39}

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA METAIS EM DIFERENTES ESCALAS. E_F =ENERGIA DO NÍVEL DE FERMI.



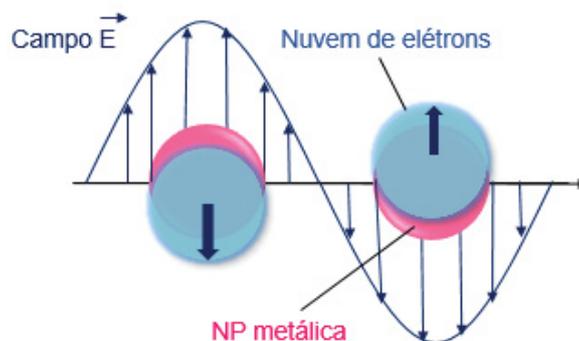
FONTE: Adaptado de KAMAT (2002).³⁹

Sendo assim, nanomateriais podem ser definidos como materiais em nanoescala que possuem dimensão abaixo do tamanho crítico, modificando, dessa forma, suas características com relação ao material estendido.¹ Dentre os nanomateriais mais amplamente utilizados estão os nanotubos (de carbono e outros compostos), grafeno e nanopartículas (NPs). Entre essas últimas, encontram-se as NPs metálicas, especialmente, as nanopartículas de ouro (AuNPs). Estas são amplamente estudadas para aplicação em ramos tais como eletrônica, ótica, biotecnologia e catálise, gerando conhecimento em áreas primordiais como energia, informação, segurança e medicina.^{2,4,39-41}

As diversas aplicações das AuNPs se devem à banda *plasmon*. Essa banda consiste em absorções definidas e que ocorrem em diferentes regiões do espectro visível para NPs de ouro, prata e cobre. A banda *plasmon*, esquematizada na Figura 2, é proveniente da ressonância *plasmon* de superfície (*SPR – surface plasmon resonance*), fenômeno que ocorre quando tais NPs são expostas a um campo eletromagnético externo, fazendo com que os elétrons de superfície entrem em oscilação coletiva como resposta à excitação ótica recebida.^{6,12,37} Ou seja, o campo eletromagnético externo incide sobre a NP, levando à formação de um dipolo. Como forma de compensar a formação desse dipolo, há a produção de uma força de restauração na NP que leva à ressonância dos elétrons de superfície em um comprimento de onda específico. Essa oscilação coletiva dos elétrons é chamada de ressonância *plasmon* dipolar. Além dela, pode ocorrer a ressonância *plasmon* quadrupolar (em que metade dos elétrons se move paralelamente ao campo externo e a outra metade se move no sentido antiparalelo), gerando bandas de absorção de menor

intensidade no ultravioleta.¹² A banda *plasmon* é produto da alta razão superfície/volume e depende da forma, tamanho, composição, meio que cerca a NP e propriedades dielétricas do material.^{1,12}

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA OSCILAÇÃO COLETIVA DE ELÉTRONS DE SUPERFÍCIE PARA NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS QUANDO EXPOSTAS A CAMPO ELETROMAGNÉTICO EXTERNO (RESSONÂNCIA *PLASMON* DIPOLAR).

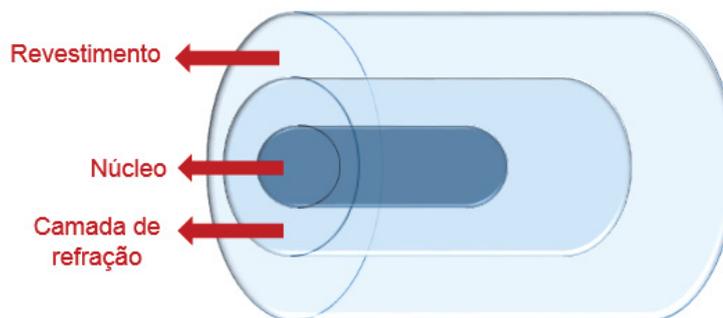


FONTE: Adaptado de KELLY, et al. (2003, p. 669).¹²

O fenômeno de ressonância *plasmon* faz com que as AuNPs possuam diversas aplicações, entre elas, no ramo de sensores de fibra ótica.^{6,11,43} Esses dispositivos se utilizam da ressonância *plasmon*, aliando as características da fibra ótica (compacta, leve e flexibilidade) com as vantagens dos componentes plasmônicos.^{44,45} A aplicação de NPs metálicas nesse tipo de sensor faz-se interessante por conta da banda *plasmon* ser intensa, bem definida, com alto grau de sensibilidade e capaz de detectar pequenas variações no índice de refração do meio.^{4,46,47}

A estrutura da fibra ótica é esquematizada na Figura 3. A fibra é constituída por um núcleo de sílica (no qual o feixe é transmitido pela fibra), uma camada de refração composta também de sílica (onde visa-se, futuramente, a deposição do nanocompósito obtido neste trabalho) e um revestimento externo que confere maior resistência mecânica ao sistema. Dentre os tipos de sensores baseados em fibra ótica, encontra-se aquele em que a fibra tem a função de um transdutor, ou seja, esses sensores são constituídos pela fibra exposta ao ambiente de detecção e um amplificador de sinal. Alterações físicas ou químicas no meio em que a fibra se encontra ocasionam mudanças no feixe transmitido pela fibra que, conseqüentemente, são detectadas pelo amplificador.^{4,45}

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE UMA FIBRA ÓTICA CONSTITUÍDA DE NÚCLEO, CAMADA DE REFRAÇÃO E REVESTIMENTO EXTERNO.



FONTE: Adaptado de HEIDEMANN (2016).¹⁵

A utilização de AuNPs em sensores de fibra ótica é interessante porque a *SPR* detecta pequenas variações no índice de refração do meio, intensificando os sinais no amplificador e garantindo um aumento no seu limite de detecção.⁴⁸ Dessa forma, a deposição do nanocompósito contendo AuNPs na superfície da fibra ótica poderá resultar no aumento da sensibilidade do sensor. Na literatura, a sensibilidade de sensores óticos contendo AuNPs vem sendo bastante abordada.^{13–16,49–52} Um dos exemplos diz respeito à investigação do efeito do tratamento térmico em fibras óticas com AuNPs incorporadas à camada de refração. Os resultados apontaram que a sensibilidade da *SPR* aumentou com o aumento da temperatura aplicada (variando entre 800°C e 1000°C) enquanto houve um alargamento da banda *plasmon*.⁵³ Em outro estudo, foi explorada a deposição de AuNPs em um transdutor de fibra ótica sensível a mudanças no índice de refração do meio. Em meios compostos por glicerina e água, o sensor de fibra ótica com AuNPs teve sua sensibilidade aumentada em 18 vezes quando comparado com a fibra sem as AuNPs depositadas. Os melhores resultados foram obtidos para índices de refração próximos a 1,39.¹⁴ Os exemplos da literatura trazem embasamento para as expectativas do atual trabalho de realizar a deposição de nanocompósitos de AuNPs em um futuro sensor de fibra ótica visando aumentar a sua sensibilidade.

O contexto de aplicação das AuNPs em sensores de fibra ótica, um dos desafios a ser superado diz respeito à síntese desses nanomateriais. Essa etapa é decisiva e pode ser separada em dois grandes métodos: físicos (*top down*) ou químicos (*bottom up*).^{1,38} Os métodos físicos são aqueles em que o material macro é manipulado de forma a atingir dimensões nanométricas e podem ser realizados através de incidência de *laser* no sólido ou por moagem, por exemplo.^{4,54} Os métodos químicos são baseados na síntese em escala atômica, por precipitação e crescimento controlado, e a reação é interrompida quando o tamanho desejado do nanomaterial é atingido.^{37,55}

Uma das rotas mais utilizadas para a síntese por método químico de NPs diz respeito aos primeiros trabalhos publicados na década de 90 por Brust e colaboradores.^{22,56}

Essa rota leva em conta a síntese em dispersão, no qual as NPs metálicas em solução podem ser passivadas por moléculas específicas no intuito de evitar a sua aglomeração. Resumidamente, por esse método, as AuNPs foram sintetizadas através da redução de AuCl_4^- por borohidreto de sódio na presença de um alcanotiol em um sistema bifásico (água-tolueno). As reações de síntese das NPs fundamentaram-se basicamente na transferência do íon AuCl_4^- da solução aquosa (preparada com ácido tetracloroáurico, HAuCl_4) para a fase orgânica (composta de tolueno) utilizando brometo de tetraoctilamônio como reagente de transferência de fase. A etapa seguinte foi a de redução utilizando NaBH_4 como agente redutor na presença de dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) como molécula passivante. Após as etapas de separação e purificação, o método deu origem à AuNPs de tamanhos entre 1 e 3 nm, apresentando banda *plasmon* no espectro UV-Vis e indícios da funcionalização com o alcanotiol a partir dos espectros de infravermelho e XPS, encontrando aplicações nas áreas de catálise, sensoriamento e eletrônica molecular.²² Desde então, diversos outros estudos vêm sendo publicados nos últimos anos abordando a produção de nanocompósitos a partir dessa técnica de síntese de NPs em dispersão.⁵⁷⁻⁶⁰

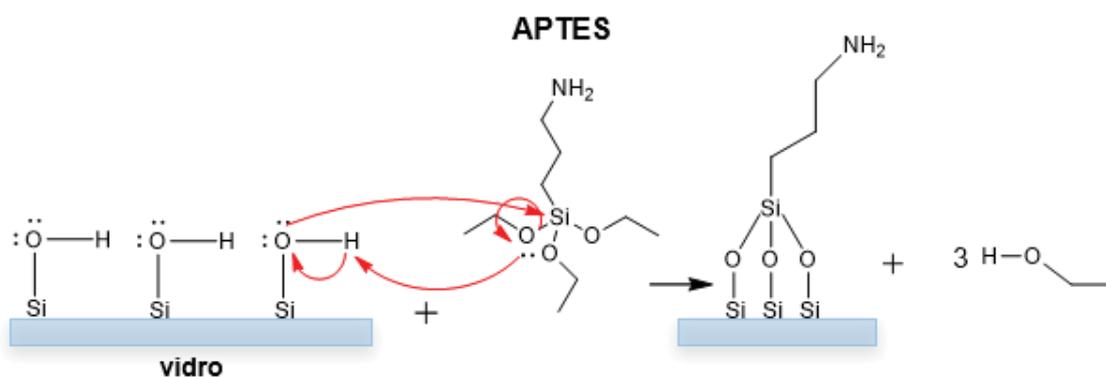
Apesar de esse método em dispersão ser amplamente utilizado para síntese de AuNPs e apresentar resultados satisfatórios com relação ao controle de forma e tamanho das NPs, a síntese por essa rota torna mais delicada a aplicação desses nanomateriais em dispositivos baseados em fibra ótica. Isso se deve ao fato de que o nanocompósito utilizado no dispositivo deve apresentar estabilidade mecânica quando depositado sobre a camada de refração da fibra ótica, garantindo assim o funcionamento eficiente do sensor. A fim de contornar esse obstáculo em uma futura aplicação, a síntese de NPs ancoradas em substrato pode ser empregada.

NPs ancoradas em substratos são sintetizadas por diversas rotas e encontram aplicações das mais variadas.^{13,14,16,17,49} Entre elas estão a síntese de NPs de prata e ouro em filmes de SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 por meio da técnica de sol-gel, em que os metais em suas formas ionizadas foram incorporados ao sistema e, após passarem por tratamento térmico em diversas temperaturas, originaram as NPs, sendo reduzidas pela ação do calor e pela presença de compostos orgânicos nos filmes.¹⁷ Especificamente no ramo de fibra ótica, a literatura também aborda a síntese de AuNPs incorporadas à fibra, fazendo uso de tetraetoxissilano (TEOS) para o fornecimento de atmosfera redutora durante o processo de fabricação da fibra ótica a altas temperaturas.⁴⁹ Paralelamente, os autores também concluíram que houve mudanças nos formatos da banda *plasmon* mediante a aplicação de diferentes temperaturas.⁵³

Nesse contexto, um agente funcionalizante de superfície bastante é o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES). A literatura reporta os diferentes comportamentos do APTES quando funcionaliza substratos de vidro levando em consideração os solventes

utilizados, quantidade de água no meio e a temperatura aplicada na etapa de funcionalização.^{19,20,61,62} Entre as possibilidades de organização do APTES no substrato, tem-se a interação do grupo amino ou do átomo de silício do APTES com o grupamento silanol do substrato de vidro, bem como a condensação e formação de ligações Si-O-Si entre as moléculas de APTES (resultando em um filme mais denso e organizado) ou a formação de grupos etóxi ligados ao silício (formando filmes menos organizados e definidos).^{20,62} Dentre as alternativas de formação do filme de APTES sobre o vidro, pode-se idealizar que a funcionalização ocorre através da interação do oxigênio dos grupamentos silanol expostos na superfície do substrato com o átomo de silício do APTES, conforme idealizado na Figura 4.¹⁹

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO VIDRO PELO APTES.



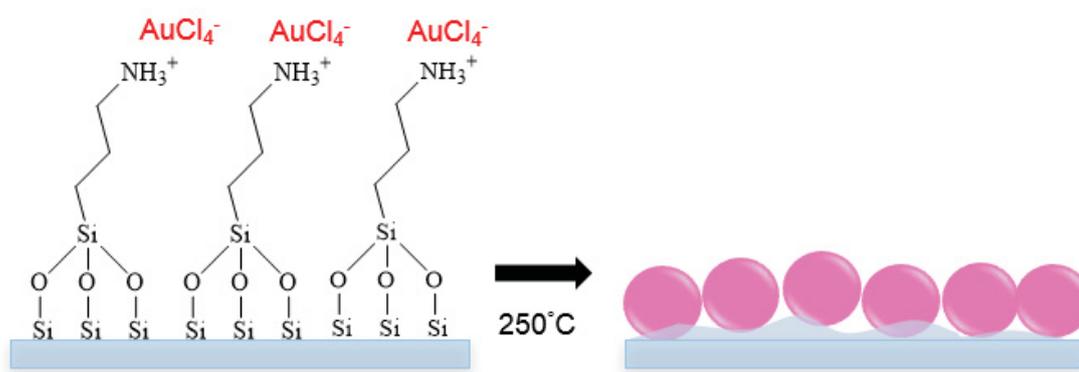
FONTE: Adaptado de PEREIRA (2016, p. 28).⁴

Diversos estudos vêm sendo reportados utilizando NPs metálicas e o APTES em sistemas variados, mas ressaltam-se aqui estudos avaliando a proposta de que o APTES também possa atuar no processo de redução das NPs, além da sua atuação já conhecida como agente funcionalizante de substrato. Na literatura, há a abordagem da formação de AuNPs envoltas por uma dupla camada de APTES por meio de tratamento térmico. O estudo reporta que compostos aminofuncionalizados são conhecidos por desempenharem a função de agente redutor para sais de metais nobres^{63,64} e que a aplicação de temperatura pode acelerar consideravelmente tal reação. Em uma primeira etapa, houve a formação de microestruturas APTES-HAuCl₄ em temperatura ambiente e meio aquoso. Por meio de tratamento térmico, houve a transformação dessas microestruturas em AuNPs. O estudo sugere que a formação das AuNPs ocorreu através da reação de oxirredução direta entre APTES e AuCl₄⁻.²¹

Nesse contexto, uma das contribuições do atual trabalho é a utilização do APTES para a síntese das AuNPs ancoradas no substrato de vidro. Para tanto, propõe-se que, em uma primeira etapa, o APTES atue como agente funcionalizante, ancorando os íons

metálicos na superfície do vidro, através da interação do grupo amina com os íons AuCl_4^- . Em etapa posterior, que envolve a utilização de tratamento térmico no processo de redução do íon metálico ancorado, há a formação das AuNPs ancoradas em substrato de vidro, conforme Figura 5. A literatura sugere que moléculas aminofuncionalizadas podem atuar como agente redutor na formação de AuNPs^{63,65-67} através da transferência de elétrons do grupo amina para o íon metálico, levando a formação de Au^0 .^{66,67} Nessa rota, não há necessidade de utilizar um agente redutor convencional como o borohidreto de sódio, por exemplo.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA INTERAÇÃO DO APTES (EM MEIO ÁCIDO) COM OS ÍONS AuCl_4^- , SEGUIDA PELA FORMAÇÃO DE AuNPs ANCORADAS NO VIDRO POR MEIO DE TRATAMENTO TÉRMICO.



A funcionalização das AuNPs com outras classes de compostos constitui uma forma de obter características únicas provenientes da combinação dos materiais, abrindo, assim, a gama de aplicações desses sistemas. Nesse âmbito, uma classe de compostos interessantes diz respeito aos polímeros conjugados.

3.2 Polímeros Conjugados e Nanocompósitos com Polifluoreno e Nanopartículas de Ouro

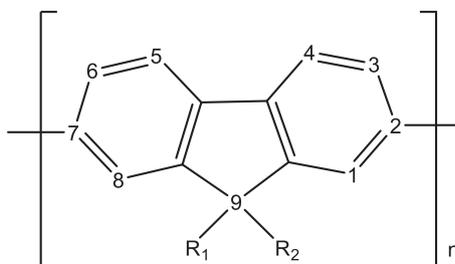
Desde a constatação no início da década de 1970 da condução eletrônica ao longo de uma cadeia polimérica (no caso, de poliacetileno dopado),⁶⁸ os polímeros capazes de emitir luz e conduzir portadores de carga têm apresentado grande relevância nos últimos anos em diversos segmentos, tais como sensores e biossensores, dispositivos emissores de luz e células solares.^{23-26,34,69}

Entre os polímeros luminescentes destacam-se o polifluoreno e seus derivados, que consistem em polímeros conjugados que emitem desde o azul até o vermelho no espectro eletromagnético, dependendo da composição química do material. Além das características optoeletrônicas, estes polímeros possuem estabilidade térmica, oxidativa e

química em conjunto com a possibilidade de moldagem por técnicas convencionais, leveza e boas características de formação de filme.^{26,27}

O polifluoreno, com estrutura representada na Figura 6, dá origem a uma série de derivados que emitem em diferentes regiões do espectro eletromagnético por meio de substituições na posição 9 do anel central. A variação nas estruturas químicas do polímero resulta em mudanças na posição dos níveis de fronteira e, conseqüentemente, no valor da banda proibida (gap energético entre estado fundamental e excitado) e na frequência da luz emitida (cor).²⁶ Por conta de sua estrutura conjugada, rígida e plana, o fluoreno apresenta boa mobilidade dos portadores de carga. Essa mobilidade é favorecida pela deslocalização dos elétrons π e resulta em bandas de absorção na região entre 350 e 420 nm.³⁴ Além disso, a introdução de substituintes aumenta sua solubilidade e favorece as propriedades mecânicas e de processamento.²⁶ Nessa molécula, o carbono 9 apresenta 2 átomos de hidrogênio que podem ser substituídos, na grande maioria dos casos, por cadeias alifáticas. A presença dessas cadeias entra como estratégia para impedir o empacotamento- π entre as unidades bifenílicas e, conseqüentemente, a insolubilidade do material. De forma similar, os átomos de carbono 2 e 7 podem ser funcionalizados com bons grupos de saída para posteriores reações de condensação, formando polímeros.³⁴

FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIFLUORENO. NA POSIÇÃO 9 DO ANEL CENTRAL, PODEM SER REALIZADAS SUBSTITUIÇÕES A FIM DE MODIFICAR A ESTRUTURA COM GRUPOS ESTRATÉGICOS.



FONTE: Adaptado de OLIVEIRA, et al. (2006, p. 277).²⁶

Diante da síntese de novos polímeros visando aplicações específicas, ressalta-se que as propriedades óticas e eletrônicas desses compostos estão diretamente ligadas as suas estruturas.²⁶ Dessa forma, uma das frentes explorada nesse trabalho diz respeito à inserção de funções específicas no polímero que favoreçam a sua interação com as AuNPs. Nesse caso, a função tiol é reconhecidamente a mais favorável para este fim.^{28,29,70}

A literatura reporta diversos estudos envolvendo polímeros a base de fluoreno e NPs metálicas.^{28,30,70-73} Um exemplo consiste no método de detecção de cisteína a partir de um sistema constituído por um copolímero de fluoreno, *poly(9,9-bis(4'-sulfnoatobutyl)fluorene-co-alt-1,4-phenylene) sodium salt* (PFS), e AuNPs. Foram

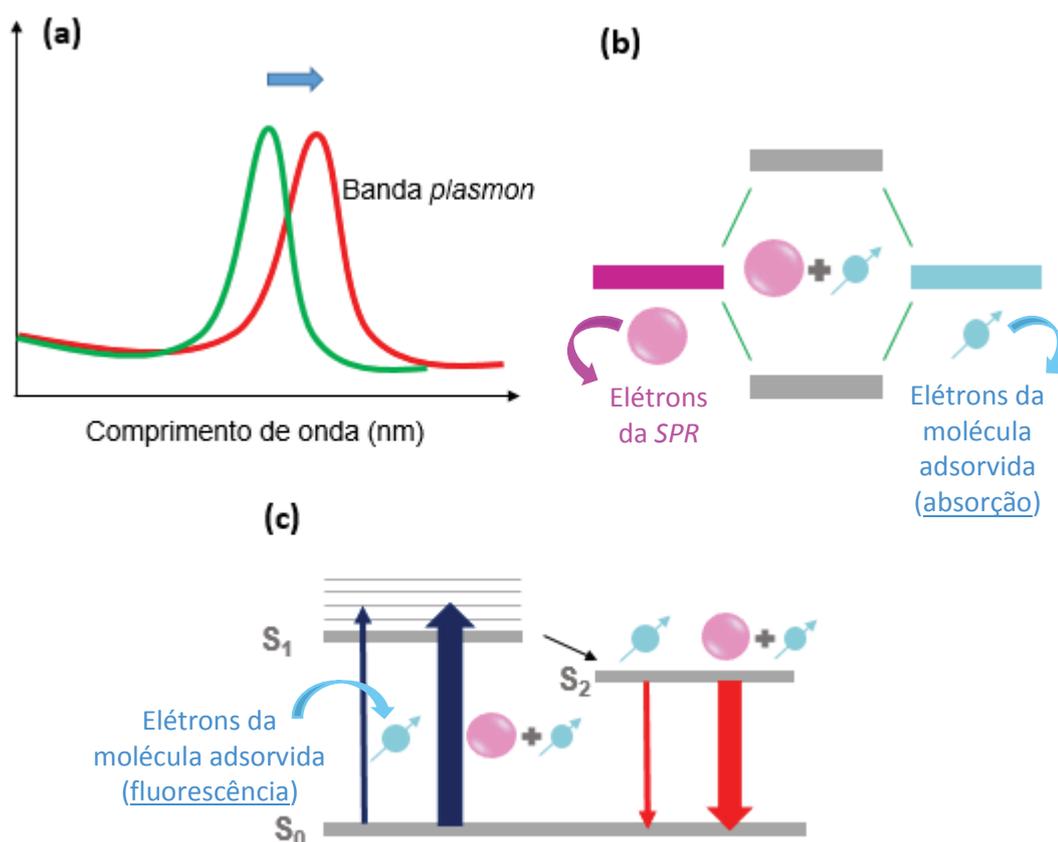
observadas diferenças na fluorescência do sistema ditadas pela ausência ou presença de cisteína no meio (em maior ou menor concentração). Na ausência do analito, observou-se baixa emissão como consequência da transferência de energia entre o PFS e as AuNPs. Com a introdução de cisteína ao meio, foi observada uma tendência de aumento da fluorescência do sistema por conta da forte interação das AuNPs com a cisteína (que contém grupos tiol). A ligação AuNPs-cisteína tomou o lugar da interação AuNPs-PFS, diminuindo a transferência de energia do polímero para as NPs e levando ao aumento da emissão do PFS. Tais resultados indicaram ser possível a modulação da emissão do sistema de acordo com a concentração de cisteína no meio.⁷¹

Ainda abordando a interação de AuNPs e polifluoreno através da função tiol, a bibliografia retrata uma dispersão de nanobastões de ouro passivados por um copolímero de fluoreno contendo grupamentos tiol. O objetivo do estudo esteve centrado na maior solubilidade do nanocompósito e diminuição da agregação das NPs consequentes da passivação pelo polímero. Com relação as características fotofísicas do nanocompósito, foi observado que houve a extinção da emissão do polímero por conta da transferência de energia com os nanobastões. Colocando em evidência as NPs, houve deslocamento batocrômico da banda *plasmon* por conta de mudanças no índice de refração na superfície dos nanobastões ocasionadas pela adsorção do polímero.⁷⁰

Um meio de explorar essa interação das AuNPs com polímeros luminescentes é do ponto de vista da sobreposição espectral. Essa área vem atraindo amplo interesse e tem a intenção de obter o *overlap* entre a banda *plasmon* e a banda de absorção ou emissão da molécula luminescente, como dito anteriormente. A literatura se aprofunda em basicamente três tipos de interação existentes entre componentes plasmônicos e moléculas orgânicas. O primeiro tipo de interação ocorre quando o composto orgânico apresenta absorção em uma região muito distinta do espectro em relação à banda *plasmon*. Nesse caso, a simples adsorção da molécula orgânica na superfície causa mudança no índice de refração e na constante dielétrica nos arredores da NP (*refractive index-dependent plasmon resonance*). Tal fenômeno resulta no deslocamento batocrômico da banda *plasmon* (conforme Figura 7(a)) e é mais aplicado em sensores de índice de refração. O segundo caso é baseado no acoplamento da ressonância *plasmon* com a absorção da molécula orgânica (*plasmonic-molecular resonance coupling*). Nesse processo, o acoplamento gera alterações na absorção da molécula e na ressonância *plasmon*, levando a formação de estados hibridizados, análogo a formação de estados moleculares a partir da hibridização de estados atômicos com energias semelhantes (Figura 7(b)). O efeito *SERS* (*surface-enhanced Raman spectroscopy*) tem como base esse segundo tipo de interação. Finalmente, a terceira forma de interação ocorre em sistemas compostos por moléculas fluorescentes e NPs (Figura 7(c)). Quando nas

proximidades da NP, a molécula pode ter sua intensidade de emissão alterada drasticamente, enquadrando-se no campo de *plasmon-enhanced fluorescence (PEF)*. Entende-se, nesse caso, que a intensificação na emissão é dada por dois meios. O primeiro é devido ao aumento na taxa de excitação ocasionada pela intensificação do campo elétrico próximo à NP. O outro meio leva em conta o aumento na taxa de emissão radiativa como consequência do aumento da densidade de estados fotônicos próximos ao nanocrystal, causando tempos de vida mais curtos e maior número de fótons emitidos por unidade de tempo. Assim como o *SERS*, o *PEF* varia de acordo com o comprimento de onda da banda *plasmon* e a literatura reporta melhores resultados quando a banda *plasmon* está localizada entre os comprimentos de emissão e absorção da molécula fluorescente.³²

FIGURA 7 - (a) DESLOCAMENTO BATOCRÔMICO DA BANDA *PLASMON*. (b) *OVERLAP* ENTRE BANDA *PLASMON* E BANDA DE ABSORÇÃO DA MOLÉCULA ADSORVIDA. (c) *OVERLAP* DA BANDA *PLASMON* COM BANDA DE EMISSÃO DA MOLÉCULA ADSORVIDA.



FONTE: Adaptado de CHEN. H., *et al.* (2010, p. 495).³²

O fenômeno *PEF* é especialmente interessante para este trabalho uma vez que há a sobreposição da banda *plasmon* das AuNPs em substrato com a banda de emissão do copolímero de fluoreno. A área de *plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy*, além de almejar a intensificação da emissão e a diminuição do tempo de vida, também oferece

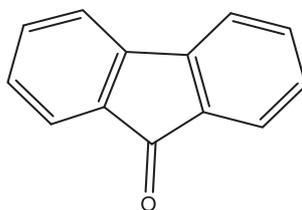
oportunidade para desenvolvimento de sondas fotoestáveis e com maior limite de detecção. Na combinação de nanoestruturas metálicas e moléculas fluorescentes, pode haver a interação da banda de emissão do fluoróforo com a ressonância *plasmon*. Nesse caso, os elétrons participantes do processo de excitação e do processo de transição radiativa do estado excitado para o estado fundamental interagem com os elétrons em ressonância da NP. Isso pode ocasionar mudanças no comprimento de onda e no formato da banda de emissão do fluoróforo. Além disso, de forma geral, quando a distância entre fluoróforo e NP é menor do que 5 nm há supressão da fluorescência, indicando que a distância entre os componentes também tem papel importante nas propriedades de emissão do nanocompósito. Essas relações entre a molécula fluorescente e as NPs são fundamentais para a elucidação dos mecanismos fotofísicos do nanocompósito, porém a literatura reporta que eles ainda permanecem pouco esclarecidos.^{31,32,74}

Nesse campo, a literatura reporta um estudo referente a filmes de um nanocompósito polimérico formado por um copolímero de fluoreno e AuNPs funcionalizadas com moléculas menores contendo grupos tiol. O trabalho teve como um dos focos a análise das propriedades de transferência de energia no sistema. Para tanto, foram caracterizadas amostras com e sem AuNPs, para fins de comparação, abordando as propriedades de fotoluminescência dos sistemas. Os filmes contendo AuNPs compuseram um sistema eficiente em termos de transferência de energia, havendo a extinção da banda do polímero, o que indica a compatibilidade da banda *plasmon* das NPs com a banda de emissão do polifluoreno.⁷² Aqui, se aplica o fato de que a emissão fluorescente pode ser alterada pela distância entre o fluoróforo e o composto que possui ressonância *plasmon*. Isso ocorre uma vez que a interação entre os elétrons do fluoróforo, participantes da emissão, e o campo eletromagnético, proveniente da SPR, pode ocasionar tanto o efeito de extinção como o aumento da fluorescência, modificando as características óticas do sistema.⁷³

Para polifluorenos, o *overlap* espectral da banda *plasmon* com a banda de emissão ocorre quando esta última sofre deslocamento para maiores comprimentos de onda, maiores do que 500 nm (próximo ao máximo de absorção da banda *plasmon* para AuNPs esféricas). Via de regra, homopolímeros de fluoreno apresentam banda de emissão na região azul do espectro, mas podem ter essa característica modificada para emissões em menores energias (na região do verde, entre 500 e 590 nm). Entre outros casos, tal mudança está associada com a inserção de unidades fluorenona (Figura 8) na cadeia principal.³³ Quando não planejada, a presença de fluorenona em polímeros à base de fluoreno se dá pela reação de oxidação no carbono 9 do anel central. O espectro de absorção desse tipo de polímero apresenta uma banda próxima a 374 nm associada à transição π - π^* das unidades fluoreno e outra banda de menor intensidade em 450 nm

relacionada à transição π - π^* das unidades fluorenona.⁷⁵ Já o espectro de emissão de polímeros contendo fluorenona é característico por apresentar banda em comprimentos maiores do que 525 nm. Na literatura, esse deslocamento batocrômico com relação à emissão do homopolímero de fluoreno foi associado com alguns fatores, entre eles, a transição π - π^* ⁷⁶ e a emissão de um excímero associado à fluorenona,⁷⁷ sendo esta última a mais aceita.³³ Além disso, a literatura retrata que o fator de empacotamento também causa um deslocamento batocrômico na banda de emissão para esse tipo de polímero em estado sólido.³³

FIGURA 8 - ESTRUTURA DA FLUORENONA. QUANDO INSERIDA NA CADEIA PRINCIPAL, A PRESENÇA DO GRUPO CARBONILA NA POSIÇÃO 9 DO ANEL CENTRAL LEVA À EMISSÃO DO POLÍMERO NA REGIÃO DO VERDE.



Em vista disso, a obtenção, no atual trabalho, do *overlap* da banda de emissão do copolímero de fluoreno quiral (contendo unidades fluorenona) com a banda *plasmon* das AuNPs em substrato representa a possibilidade de manipulação desses materiais em nanoescala visando aplicações nas áreas de imageamento e sensoriamento, por exemplo.³²

Além dessa frente de *overlap* espectral entre a banda plasmon das NPs e a emissão ou absorção do polímero, outro segmento que vem atraindo interesse e que se teve como objetivo explorar no atual trabalho diz respeito a modificações estruturais através da inserção de centros quirais na cadeia polimérica. Essas modificações conferem assimetria à estrutura (propondo-se a organização polimérica em forma de hélice) e levam a propriedades optoeletrônicas particularmente interessantes.^{34,36}

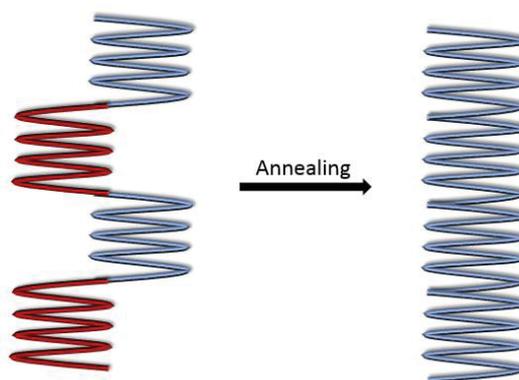
Estruturas helicoidais vêm sendo estudadas desde a metade do século passado, começando pelo estudo de polímeros naturais. Entre os exemplos dessas moléculas estão a descoberta das estruturas das proteínas em α -hélice e β -folha (1951) e a estrutura de dupla hélice do DNA (ácido desoxirribonucleico) (1953). Com base nas estruturas encontradas na natureza, a área de polímeros sintéticos passou a explorar os meios de obter estruturas helicoidais, entre eles, a presença de compostos quirais.^{34,78,79}

Sabe-se atualmente que a formação e estabilização dessas hélices dependem de diversos fatores, divididos em três categorias: estabilização das estruturas helicoidais, indução de assimetria por fatores extramoleculares e indução de assimetria por fatores intramoleculares. No primeiro caso, a fixação das estruturas em hélice está ligada à adição

de agentes quelantes ou outros componentes que causem interações intermoleculares. A segunda categoria é baseada na ação de compostos quirais do meio sobre a formação de hélices em polímeros aquirais. Finalmente, a indução por fatores intramoleculares leva em conta que estruturas quirais nas unidades repetitivas do próprio polímero podem induzir a organização polimérica em forma de hélice, provocada pelo arranjo não simétrico entre os monômeros. Todas essas variáveis envolvidas no processo de formação de estruturas helicoidais em macromoléculas são potencializadas, para polímeros conjugados à base de fluoreno, por conta das interações π - π , levando à formação de estruturas altamente ordenadas.³⁵ Além disso, ressalta-se a influência da temperatura na amplificação de estruturas helicoidais favoráveis termodinamicamente.^{34,35}

O tratamento térmico (*annealing*) está associado com a transição vítrea e ocasiona a formação de morfologias termodinamicamente favoráveis, entre elas, helicoidais, conforme idealizado na Figura 9.³⁴ No tratamento térmico, as estruturas favoráveis termodinamicamente tomam lugar das estruturas não favoráveis, apagando o histórico térmico do composto. A amplificação do efeito de quiralidade se dá pela organização das cadeias poliméricas, afetando diretamente a anisotropia das estruturas dos polímeros e, conseqüentemente, suas atividades óticas. Além disso, essa organização também influencia propriedades tais quais processabilidade e mobilidade de carga.³⁵ Dessa forma, a inserção de quiralidade na cadeia polimérica pode levar à associação das características usuais de polímeros conjugados com propriedades óticas adicionais (desvio da luz circularmente polarizada) que podem ser medidas por dicroísmo circular, por exemplo.⁸⁰

FIGURA 9 - ESTRUTURA EM HÉLICE ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO (*ANNEALING*).



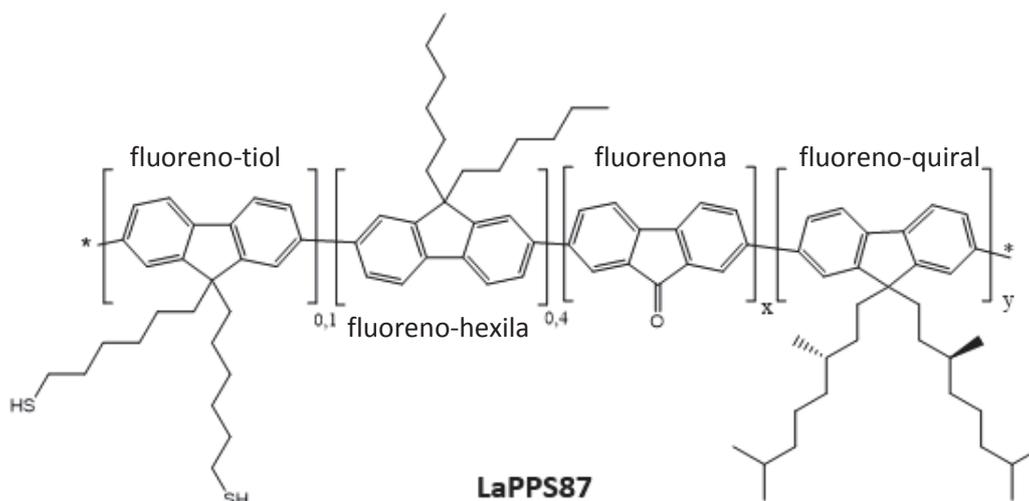
FONTE: Adaptado de NOWACKI (2015, p.11).

No contexto de nanocompósitos de AuNPs com polímeros conjugados quirais, um dos trabalhos pioneiros e extremamente interessante diz respeito a um sistema composto por poli(fluoreno-*alt*-benzotiadiazol) (PFBT) dopado com AuNPs visando sua aplicação

como blocos construtores para complexos macromoleculares opticamente ativos.³⁶ De acordo com a literatura, moléculas quirais são capazes de induzir atividade ótica em nanopartículas aquirais, entre elas NPs semicondutoras e metálicas, sendo que as últimas, quando constituídas de metais nobres, podem exibir atividade ótica em suas frequências plasmônicas.^{81,82} No estudo em questão, os autores caracterizaram amostras constituídas pelo polímero puro e pelo nanocompósito, analisando as características do sistema de acordo com parâmetros de síntese. Concluiu-se que o emprego de AuNPs de tamanhos menores levou ao aumento na atividade ótica do polímero (verificada por dicroísmo circular), devido à indução da formação de estruturas helicoidais por parte das NPs, além da intensificação da banda *plasmon*. Diante das evidências, os autores sugeriram ainda que a intensificação da atividade ótica do polímero devido à inserção de AuNPs ao composto deveu-se ao acoplamento eletrônico entre NPs e PFBT.³⁶

Modificações estruturais em polímeros conjugados vêm de encontro com o leque de propriedades distintas para cada composto e, conseqüentemente, utilidades diversas.^{26,30} Nesse sentido, o atual trabalho resultou na síntese de um copolímero de fluoreno que agrega as características supracitadas: grupamentos tiol para interação com as AuNPs, inserção de unidades repetitivas que induzem o *overlap* espectral da banda de emissão do polímero com a banda *plasmon* e quiralidade.

FIGURA 10 - ESTRUTURA DO COPOLÍMERO DE FLUORENO QUIRAL LaPPS87. PROPORÇÃO DAS UNIDADES REPETITIVAS: 10% FLUORENO-TIOL, 40% FLUORENO-HEXILA E $x+y=50\%$ DISTRIBUIDOS ENTRE UNIDADES FLUORENONA E FLUORENO-QUIRAL.



Assim, a obtenção do nanocompósito foi dada pela deposição do polímero LaPPS87 (Figura 10) sobre as AuNPs ancoradas em substrato. Tal junção é especialmente interessante visto que esta interação pode alterar as propriedades dos constituintes do nanocompósito, entre elas as propriedades óticas.^{23,27} Visando a futura aplicação em sensores óticos, o nanocompósito obtido pode trazer, além do aumento da sensibilidade

(por meio da intensificação dos sinais detectados), também o aumento na seletividade do sensoriamento (através da possível interação entre o polímero e um analito de interesse no meio a ser analisado ou da adsorção de gases, por exemplo), otimizando o desempenho do sensor.⁶

Com base nisso, o intuito deste trabalho consistiu em analisar a influência da deposição do polímero LaPPS87 sobre os filmes de AuNPs no âmbito da organização da estrutura polimérica, bem como alterações nos espectros de absorção e emissão, provenientes das interações entre polímero e banda *plasmon* das AuNPs, objetivando, futuramente, aplicações no campo de sensores óticos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritas as etapas desenvolvidas no trabalho de mestrado. Essas etapas consistem na síntese do monômero quiral, síntese do polímero LaPPS87, síntese das AuNPs ancoradas em substrato de vidro e obtenção do nanocompósito.

4.1 Materiais

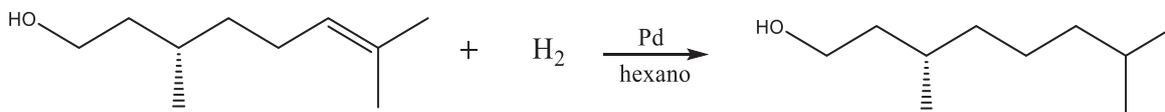
- Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), dodecanotiol, 2,7-dibromofluoreno, tolueno, ácido 9,9-dihexilfluoreno-2,7-diborônico-bis(1,3-propanodiol) éster, brometo de tetrabutilamônio (TBAB), (S)-1-hidroxi-3,7-dimetiloctano, THF, tetrabrometo de carbono, tetrakis(trifenilfosfina)paládio, catalisador paládio/carbono: Sigma-Aldrich
- Borohidreto de sódio (NaBH_4): Acros
- Álcool etílico, acetona, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, éter etílico, diclorometano, hexano, acetato de etila, ácido acético, clorofórmio, hidróxido de potássio, trifenilfosfina: Neon
- Ácido nítrico: Quemis

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do polímero LaPPS87

4.2.1.1 Hidrogenação do (S)-3,7-dimetiloct-6-en-1-ol (citronelol)

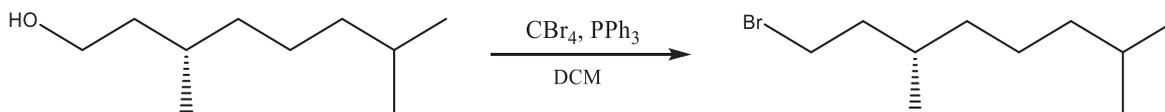
FIGURA 11 - ROTA DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO CITRONELOL



Em um hidrogenador, foram colocados (S)-3,7-dimetiloct-6-en-1-ol (citronelol) (10 mL, 54,8 mmol), catalisador paládio/carbono (198 mg, 1,86 mmol) e 10 mL de hexano bidestilado. A reação foi deixada em atmosfera de hidrogênio, sob pressão de 3,9 atm, por aproximadamente 4 horas.

4.2.1.2 Bromação do (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol⁸³

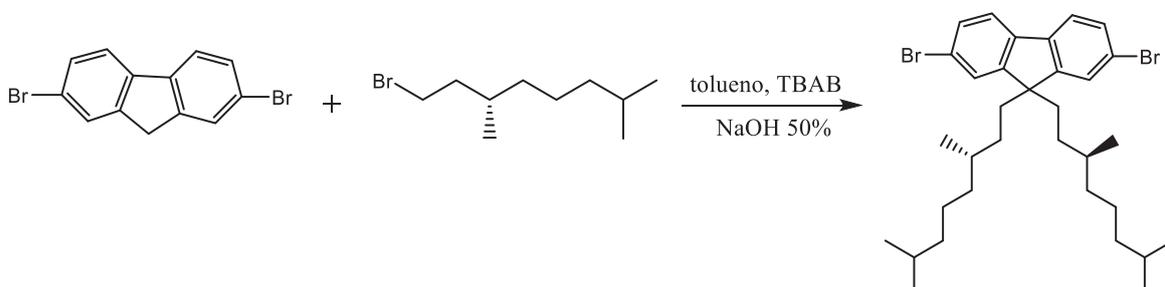
FIGURA 12 - ROTA DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCTAN-1-OL.



Em uma solução de (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol (4 mL, 20,9 mmol) e tetrabrometo de carbono (8,3352 g, 15,36 mmol) em 62 mL de diclorometano, foi adicionada, gota a gota, uma solução de trifetilfosfina (8,2385 g, 31,4 mmol) em 22 mL de diclorometano, previamente preparada em banho de gelo. A reação permaneceu sob agitação magnética e temperatura ambiente por 2 horas, resultando em uma solução laranja intensa. O solvente foi removido por rotaevaporação. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica, utilizando hexano/acetato de etila (9:1) como fase móvel.

4.2.1.3 Síntese do monômero fluoreno-quiral (2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno)^{84,85}

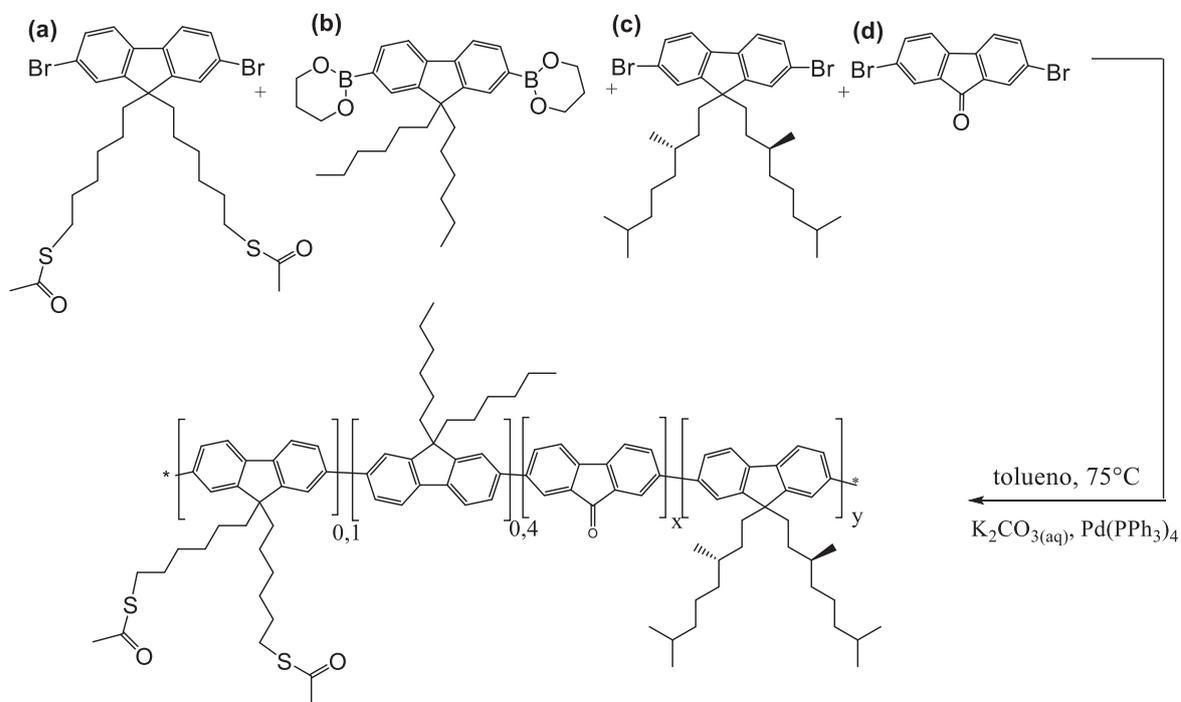
FIGURA 13 - ROTA DE SÍNTESE DO MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL



Sob atmosfera inerte, em um balão de fundo redondo, foram adicionados 2,7-dibromofluoreno (1,01533 g, 3,13 mmol), tolueno (18 mL), brometo de tetrabutilamônio (0,1017 g, 0,31 mmol) e uma solução aquosa de hidróxido de sódio (50% w/w, 5 mL). A mistura foi deixada sob agitação até haver a mudança da coloração para laranja intenso. Após isso, foi adicionado ao balão (S)-1-bromo-3,7-dimetiloctano (1,73 g, 7,83 mmol). A reação foi deixada sob agitação e temperatura de 30°C por 48 horas, resultando em uma mistura de cor roxa intensa. Durante essa etapa, deduz-se que houve a formação de fluorenona como subproduto e que seguiu para a reação de polimerização juntamente com o monômero fluoreno-quiral. A reação foi extraída com éter etílico e água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente foi removido por rotaevaporação. O produto da reação foi purificado em coluna cromatográfica de sílica, utilizando diclorometano/hexano (3:7) como fase móvel, dando origem a um pó amarelo.

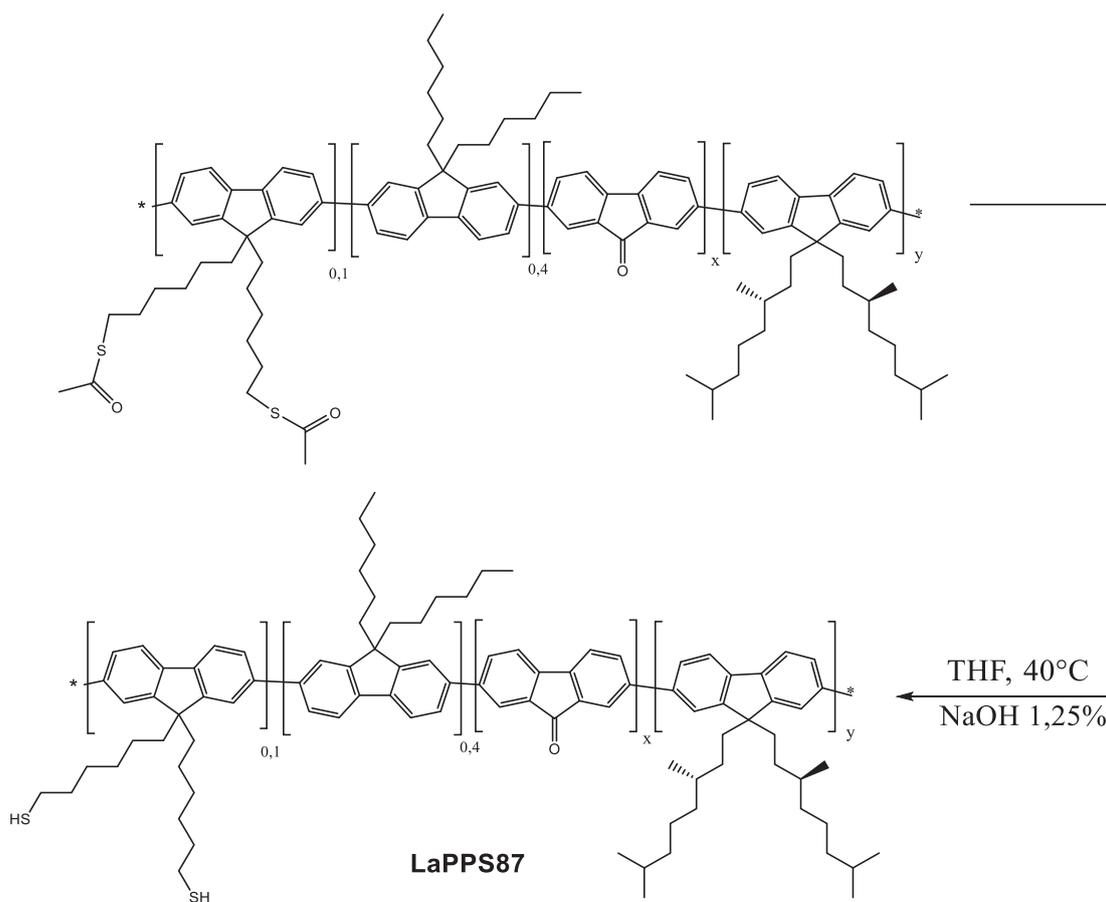
4.2.1.4 Síntese do polímero LaPPS87 (poli[9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9'',9''-dihexyl-9'',9''-bis(6-mercaptohexil)-7,7''-dimetil-9H,9''H,9''H,9''H-[2,2':7'',2'':7'',2'':7''-quaterfluoreno]-9'-ona])⁸⁶

FIGURA 14 - ROTA DE POLIMERIZAÇÃO. (a) MONÔMERO FLUORENO-TIOÉSTER. (b) MONÔMERO FLUORENO-HEXILA. (c) MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL. (d) MONÔMERO FLUORENONA.



Na primeira etapa, foram adicionados a um balão de fundo redondo, sob atmosfera inerte, o monômero *fluoreno-tioéster* (S,S'-((2,7-dibromo-9H-fluoreno-9,9-diil)bis(hexano-6,1-diil))dietanotioato) (20,5 mg, 0,032 mmol), o monômero *fluoreno-hexila* (2,2'-(9,9-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(1,3,2-dioxaborinano)) (comercial – 97%) (67,5 mg, 0,160 mmol) e os monômeros *fluoreno-quiral* (2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno) e *fluorenona* (2,7-dibromo-9H-fluoreno-9-ona) (77,5 mg, 0,128 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,2812 g, 0,24 mmol), tolueno (24 mL) e 8 mL de uma solução aquosa 2 mol L^{-1} de K_2CO_3 (2,2113 g, 16 mmol). A reação permaneceu sob agitação vigorosa e temperatura de 75°C por 72 horas. O produto da reação foi extraído com diclorometano e água destilada. A fase orgânica foi rotaevaporada e o produto foi colocado em Soxhlet com metanol por 24 horas e depois seco em estufa em temperatura branda. Ressalta-se aqui que a proporção do monômero fluoreno-tiol (10%) e fluoreno-hexila (40%) pôde ser controlada em síntese enquanto a proporção dos monômeros fluoreno-quiral e fluorenona constituem os 50% restantes uma vez que a inserção de fluorenona na estrutura polimérica foi fortuita.

FIGURA 15 - REAÇÃO DA PASSAGEM DO GRUPO TIOÉSTER PARA TIOL LEVANDO À OBTENÇÃO DO LaPPS87.

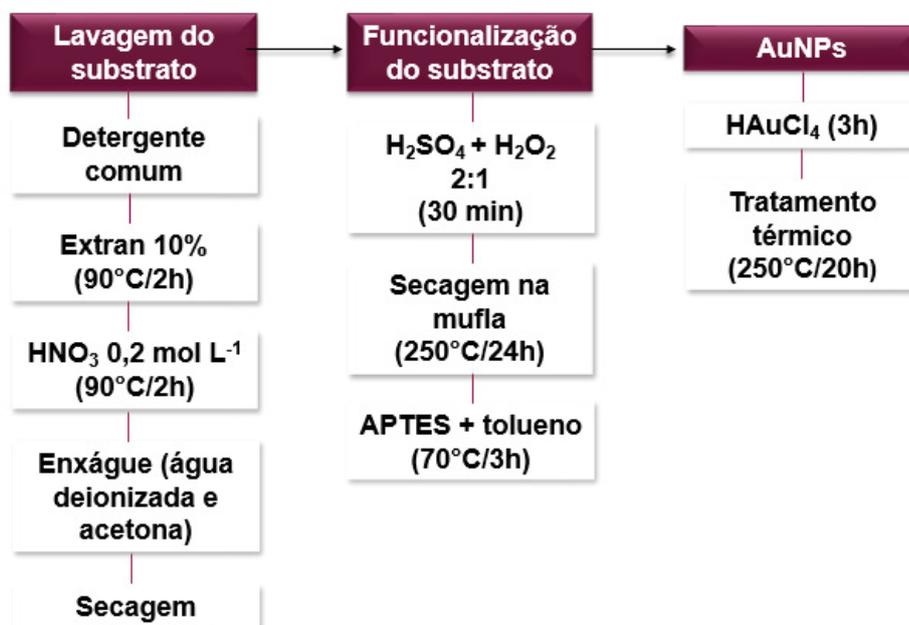


Na segunda etapa, para a passagem do grupamento tioéster para tiol, o produto retirado do Soxhlet (60 mg) foi solubilizado em THF (20 mL) e colocado em um balão, sob atmosfera inerte, juntamente com uma solução aquosa de NaOH (1,25% w/w, 1,8 mL). A reação foi mantida sob agitação e temperatura de 40°C por 12 horas. O pH da reação foi neutralizado a pH 7 com ácido acético. A reação foi extraída com diclorometano e água destilada e a fase orgânica foi rotaevaporada, dando origem a um filme de coloração laranja.

4.2.2 Síntese das AuNPs ancoradas em substrato de vidro^{4,14,87,88}

A síntese das AuNPs seguiu o fluxograma exposto na Figura 16 a seguir.

FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO DE VIDRO.



4.2.2.1 Limpeza das lâminas de vidro

As lâminas de microscopia ótica (Exacta, 26 x 76 mm) foram lavadas com detergente comum, enxaguadas com água deionizada e colocadas em uma solução de EXTRAN 10% a 90°C por 2 horas. Após essa etapa, as lâminas foram colocadas em uma solução de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ a 90°C por 2 horas e armazenadas em uma solução de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ em um recipiente plástico com tampa. Antes do início da síntese, as lâminas foram enxaguadas com água deionizada e acetona P.A. e secas com ar quente.

4.2.2.2 Funcionalização das lâminas de vidro

As lâminas secas foram mergulhadas em 45,0 mL de solução piranha 2:1 (H₂SO₄ e H₂O₂), recém preparada, por 30 minutos. Depois de retiradas dessa solução, foram enxaguadas com água deionizada, dispostas em cadinhos de forma que não entrassem em contato umas com as outras e levadas à mufla a 250°C por 24h.

A superfície das lâminas foi então funcionalizada com solução de 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) de concentração 0,500 mol L⁻¹, utilizando tolueno como solvente. As lâminas foram colocadas em 50,0 mL dessas soluções a 70°C por

3 horas e, na sequência, enxaguadas com o mesmo solvente e secas em temperatura ambiente.

4.2.2.3 Deposição do íon metálico

Para a deposição do AuCl_4^- , as lâminas funcionalizadas foram colocadas em 50,0 mL de soluções de ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 3 horas e enxaguadas com água deionizada.

4.2.2.4 Obtenção das AuNPs

As lâminas provenientes das soluções de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ forma colocadas em cadinhos, de forma que não entrassem em contato umas com as outras, e levadas à mufla a 250°C por 20 horas com o intuito de promover a redução dos cátions AuCl_4^- ancorados ao substrato de vidro e dar origem às AuNPs.

4.2.3 Obtenção do nanocompósito polimérico

FIGURA 17 - ESQUEMA DE OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PELA DEPOSIÇÃO DO LaPPS87 SOBRE AS AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO. PARTE DAS AMOSTRAS DE NANOCOMPÓSITO PASSOU POR ANNEALING PARA FINS DE COMPARAÇÃO.



Conforme a Figura 17, após as etapas de síntese do polímero e síntese das AuNPs ancoradas em substrato, a obtenção do nanocompósito se deu pela deposição de 5 camadas de filme polimérico sobre as AuNPs. As deposições de polímero foram feitas através de *casting* de uma solução de polímero e tolueno de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, entre cada deposição, foram feitas lavagens com tolueno no intuito de manter ligado ao substrato com AuNPs somente as cadeias poliméricas que, de fato, estariam interagindo com as NPs através do grupamento tiol. Parte das amostras foi submetida a tratamento térmico (*annealing*) a 120°C por 2 horas a fim de se explorar a influência da temperatura na morfologia e nas propriedades óticas dos materiais.

4.2.4 Caracterização das amostras

As amostras provenientes da síntese foram caracterizadas pelos métodos de ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C) (DQUI-UFPR), espectroscopia na região do

infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (DQUI-UFPR), difratometria de raios X (DRX), com acessório para filmes finos (DQUI-UFPR), espectroscopia UV-Vis (DQUI-UFPR), espectroscopia de dicroísmo circular (CD) (Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular-UFPR), espectroscopia de fluorescência (LaPPS-UFPR), microscopia eletrônica de transmissão (MET) (CME-UFPR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) (LACTEC).

- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^{13}C e DEPT foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker Advance II (DQUI-UFPR) a 200 MHz, usando soluções de clorofórmio deuterado com TMS como referência. As amostras resultantes das reações de hidrogenação e bromação eram líquidas e as amostras das reações de alquilação e polimerização eram sólidas. Para todas as análises de RMN foram pesados cerca de 30 mg das amostras.

- Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em pastilhas de KBr utilizando o equipamento BOMEM (Hartmann e Braun) MB-Serie (DQUI-UFPR), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 acumulações. Todas as amostras (produtos das reações de hidrogenação, bromação, alquilação e polimerização) foram misturadas com o KBr (previamente seco), passaram por moagem (utilizando almofariz e pistilo) e foram prensadas, dando origem as pastilhas.

- Difratometria de raios X (DRX) com acessório para filmes finos

Os difratogramas foram obtidos no modo varredura no equipamento Shimadzu XRD-6000 (DQUI-UFPR), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem 40 kV, corrente 40 mA, velocidade $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ e acumulação para leitura a cada 10 segundos para e faixa de leitura de 32° a 42° para as AuNPs em substrato. O acessório de ângulo rasante foi THA 1101 com $\theta = 0,1^\circ$ e as leituras foram realizadas diretamente nos filmes de AuNPs ancoradas em substrato de vidro.

- Espectroscopia UV-Vis

O espectrofotômetro utilizado para verificar a banda *plasmon* das AuNPs e a banda de absorção do polímero foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC (DQUI - UFPR). A varredura dos espectros foi feita na faixa de 300 a 800 nm na própria

lâmina de vidro para o branco, bem como para as amostras de AuNPs em substrato e para os filmes de polímero depositados.

- Espectroscopia de dicroísmo circular

O equipamento de CD utilizado foi um espectrofotômetro Jasco 1500 (Departamento de Bioquímica-UFPR). Os espectros foram obtidos de todos os filmes em substrato de vidro e branco na faixa de 300 a 700 nm.

- Espectroscopia de fluorescência

O equipamento utilizado para as medidas de emissão foi um espectrofotômetro Shimadzu RF-5301 PC (LaPPS-UFPR), com porta amostras de estado sólido. Foram obtidos espectros de todos os filmes em substrato de vidro, com comprimento de excitação em 370 nm.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram feitas em modo baixa resolução no equipamento JEOL JEM 1200 (CME – UFPR) com voltagem de 120 kV. Para a amostra de AuNPs em substrato, o filme de NPs foi raspado da superfície do vidro, disperso em acetona e gotejado na grade de cobre com filme de carbono. Os filmes de polímero puro e do nanocompósito de polímero e AuNPs foram raspados do substrato de vidro, dispersos em metanol e gotejados nas grades de cobre com filme de carbono.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas pelo equipamento MEV-FEG modelo MIRA3 LM TESCAN (LACTEC), com detector In-Beam SE (secundários) TESCAN, tensão de 20 kV. Também foi utilizado o detector de espectrometria de Raios X (EDS) (OXFORD INSTRUMENTS) para avaliações qualitativas e semi-quantitativas dos elementos químicos das amostras. Todas amostras foram depositadas em vidro e metalizadas com ouro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, primeiramente, com relação à síntese do polímero, posteriormente, os resultados relativos à síntese das AuNPs em substrato de vidro e, finalmente, os resultados provenientes do nanocompósito de AuNPs e polímero

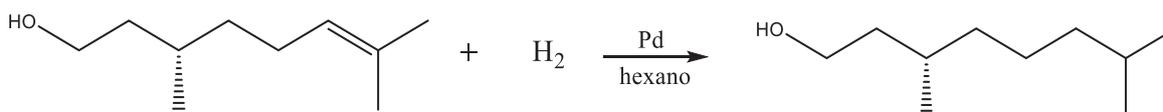
5.1 Caracterização estrutural – síntese do LaPPS87

A seguir, estão expostos os resultados referentes à caracterização estrutural das etapas de síntese do polímero LaPPS87 realizadas neste trabalho. Tais caracterizações objetivaram a confirmação da obtenção do polímero, assim como a elucidação da estrutura deste. Os resultados desta subseção foram separados por etapa de síntese para melhor compreensão.

5.1.1 Hidrogenação do (S)-3,7-dimetiloct-6-en-1-ol

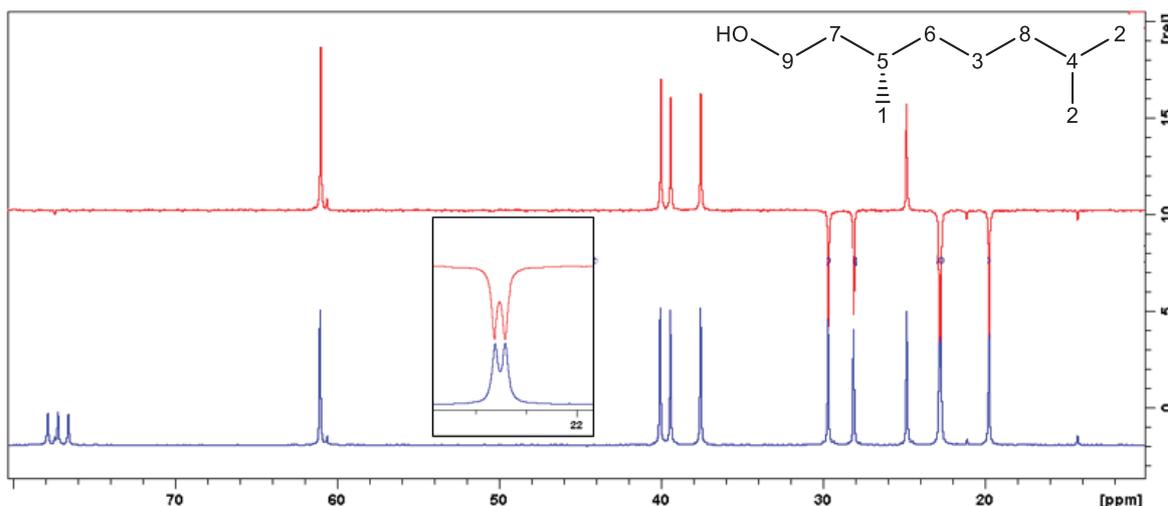
A hidrogenação do (S)-3,7-dimetiloct-6-en-1-ol (citronelol) (Figura 18) consistiu na primeira etapa da parte de síntese orgânica deste trabalho e visou a obtenção do (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol para posterior inserção dessa molécula como alquila no carbono 9 do 2,7-dibromofluoreno, resultando no monômero de fluoreno quiral.

FIGURA 18 - REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCT-6-EN-1-OL. PRIMEIRA ETAPA DA PARTE DE SÍNTESE ORGÂNICA.



Os espectros de RMN de ^{13}C (azul) e DEPT (vermelho), são apresentados na Figura 19 a seguir. Com relação ao espectro de DEPT, os picos referentes a CH_3 e CH são apresentados para baixo, CH_2 apresenta-se para cima, enquanto os carbonos quaternários não aparecem no espectro.

FIGURA 19 - ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (AZUL) E DEPT (VERMELHO) DO PRODUTO DE HIDROGENAÇÃO DO CITRONELOL.



O átomo de carbono em 60 ppm é referente ao carbono vizinho a hidroxila (9), os três picos na região de 36 a 40 ppm (6,7 e 8) e o último em 24 ppm (3) dizem respeito aos 5 CH_2 presentes na molécula. Além disso, há 3 metilas que possuem menor deslocamentos em 20 ppm (1), 22,5 ppm e 22,6 ppm (2) e pico no DEPT para baixo, sendo que as duas metilas da extremidade da cadeia são bastante semelhantes e estão bem próximas no espectro. Os outros 2 picos em 28 ppm (4) e 30 ppm (5) correspondem aos dois carbonos terciários da estrutura. Diante disso, foi possível concluir que houve a hidrogenação, uma vez que, se a reação não tivesse ocorrido, haveria apenas um carbono terciário e um quaternário, o qual não apresentaria um pico no espectro de DEPT. Os três picos em 77 ppm são referentes ao acoplamento carbono-deutério proveniente do solvente.

A Figura 20 mostra o espectro de FTIR do produto obtido da hidrogenação em pastilha de KBr. O espectro apresenta uma banda larga entre 3650 e 3100 cm^{-1} referente ao estiramento O-H. Além disso, observou-se a presença de bandas entre 3000 e 2867 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H de alcanos. Ainda, as bandas entre 1465 e 1365 cm^{-1} indicaram a presença de grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente. Além disso, a banda em 1054 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O de álcool primário. A ausência de bandas na região de 1660 cm^{-1} relacionadas ao estiramento C=C indica a eficiência da reação de hidrogenação.⁸⁹ A Tabela 1 relaciona os dados da literatura com as bandas observadas no espectro.

FIGURA 20 - ESPECTRO DE FTIR DO PRODUTO OBTIDO DA HIDROGENAÇÃO DO CITRONELOL.

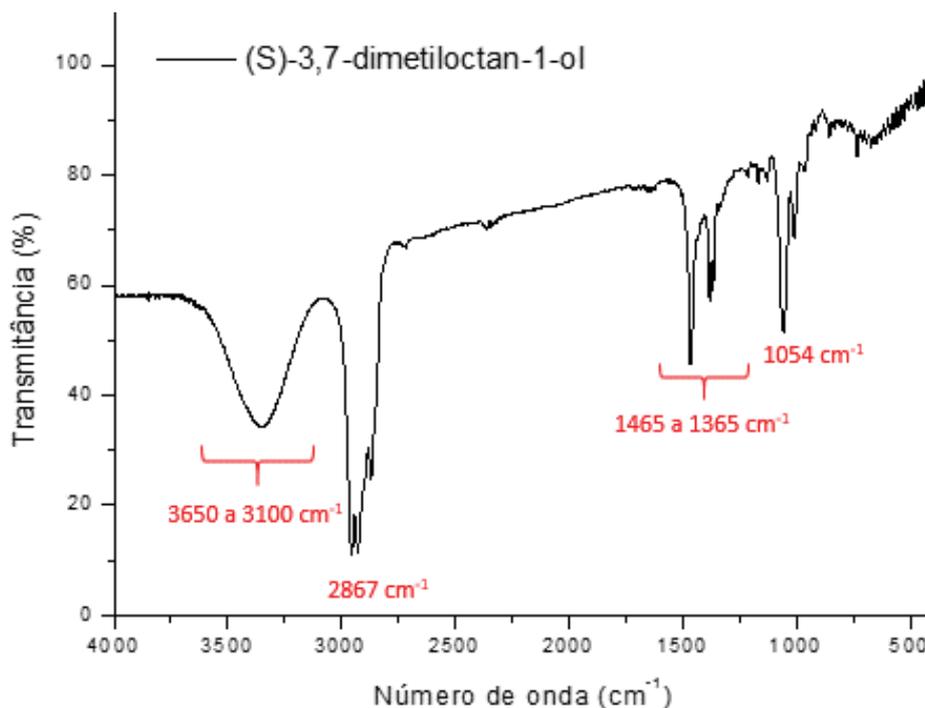


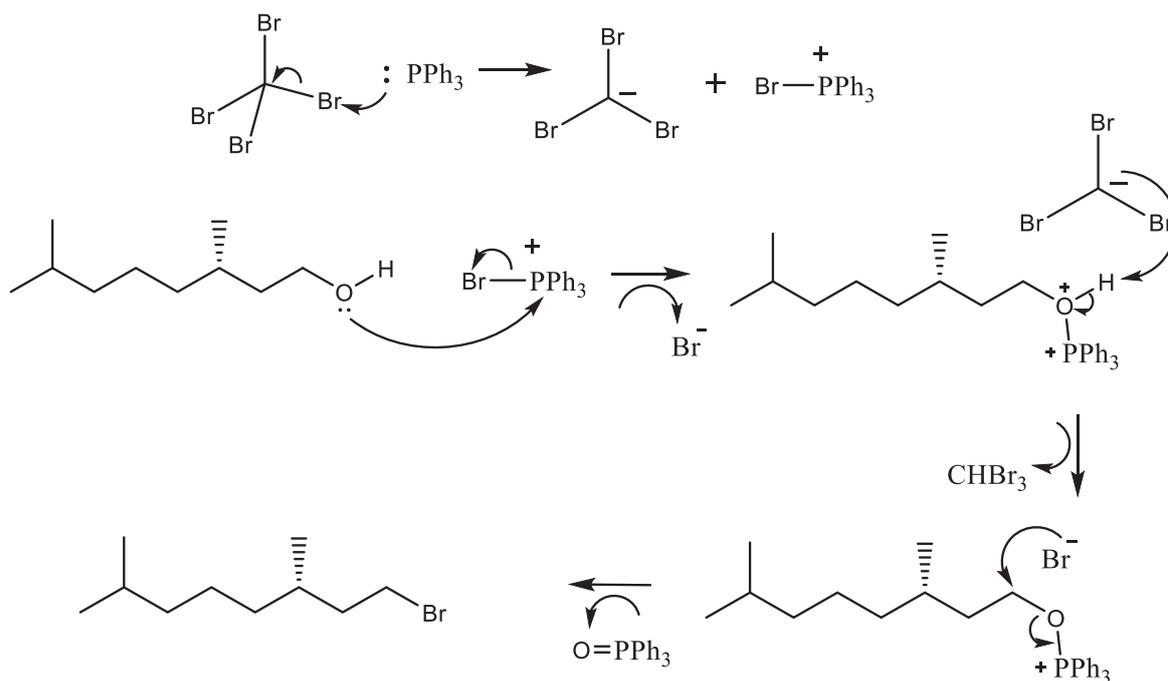
TABELA 1 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA O PRODUTO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO.

Número de onda na literatura	Número de onda neste trabalho	Atribuição tentativa ⁸⁹
3640	3650-3100	O-H álcool primário
1050	1054	C-O álcool primário
3000-2840	3000 e 2867	C-H sp ³
1465	1463	CH ₂
1375	1376	CH ₃

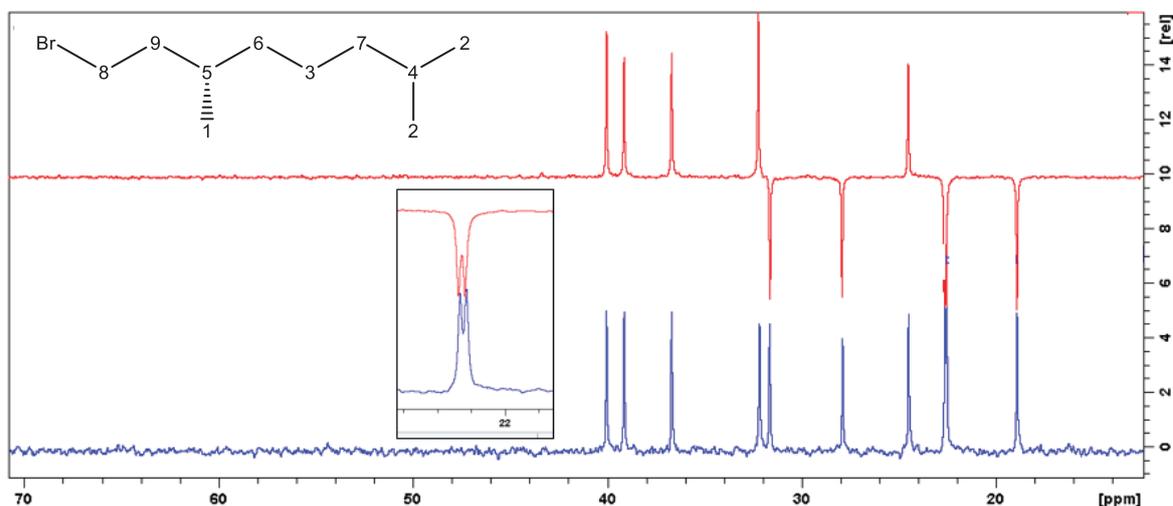
5.1.2 Bromação do (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol

A sequência da reação de hidrogenação envolveu a etapa de bromação do (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol (conforme Figura 21) e foi realizada através da reação de Appel,⁹⁰ que utiliza álcoois para a produção de haletos. Basicamente, a primeira etapa da reação a trifenilfosfina é ativada pela reação com o tetrabrometo de carbono. A segunda etapa da reação é caracterizada pelo ataque ao fósforo pelo par de elétrons não ligante do oxigênio do álcool, gerando a liberação do íon brometo. O próton do oxigênio do álcool é abstraído pelo ânion formado na primeira parte da síntese, gerando bromofórmio. Na penúltima etapa, o oxigênio se torna um bom grupo de saída, quando o bromo ataca o carbono vizinho ao oxigênio, gerando o produto (S)-1-bromo-3,7-dimetiloctano.^{83,90}

FIGURA 21 - MECANISMO DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCTAN-1-OL.

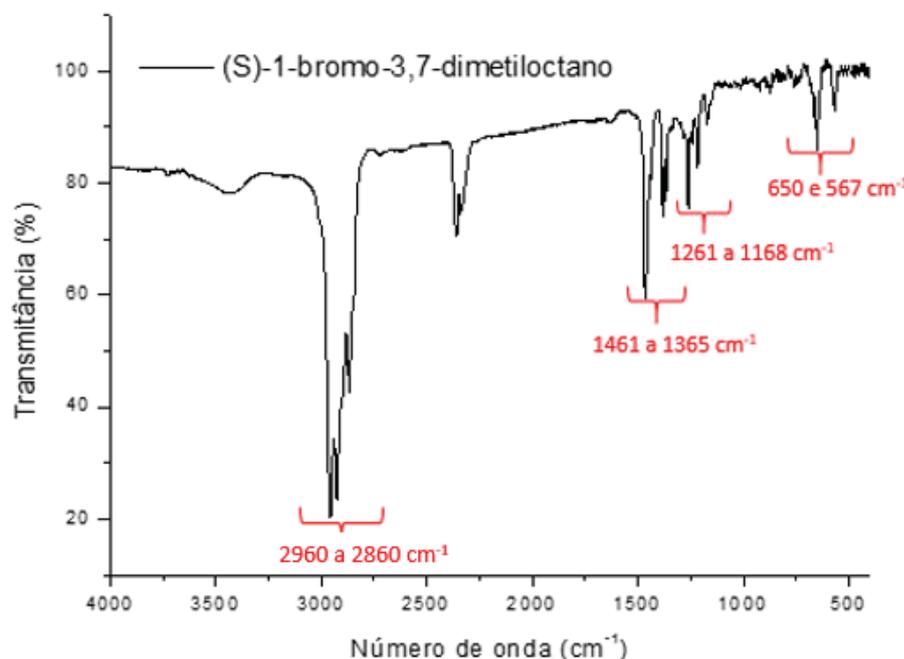


A Figura 22 mostra os espectros de ^{13}C RMN e DEPT para o produto da reação de bromação. Os três picos na região de 36 a 40 ppm (7, 8 e 9), o pico próximo a 32 ppm (6) e o último em 24 ppm (3) dizem respeito aos 5 CH_2 presentes na molécula. Há as 3 metilas com deslocamentos em 19 ppm (1), 22,5 ppm e 22,6 ppm (2) e pico no DEPT para baixo. Sendo que as duas metilas da extremidade da cadeia são próximas no espectro (detalhe). Os outros 2 picos em 28 ppm (4) e 31 ppm (5) correspondem aos dois carbonos terciários do produto. Foi possível concluir que a reação de bromação foi efetiva porque houve o desaparecimento do pico em 60 ppm (carbono ligado ao OH) observado no espectro de ^{13}C RMN do reagente de partida.

FIGURA 22 - ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (AZUL) E DEPT (VERMELHO) DO PRODUTO DE BROMAÇÃO DO (S)-3,7-DIMETILOCTAN-1-OL.

A Figura 23 mostra o espectro de FTIR do produto obtido em pastilha de KBr. As bandas entre 2960 e 2860 cm^{-1} são referentes ao estiramento C-H de alcanos. Já as bandas em 1461 e 1365 cm^{-1} são atribuídas aos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente. As bandas entre 1261 e 1168 cm^{-1} são atribuídas à deformação simétrica fora do plano da ligação $\text{CH}_2\text{-Br}$. Além disso, as bandas em 650 e 567 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-Br em brometos alifáticos.⁸⁹

FIGURA 23 - ESPECTRO DE FTIR DO PRODUTO DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO.



De acordo com as caracterizações realizadas, foi possível verificar que a reação de bromação foi efetiva. A Tabela 2 relaciona as bandas observadas no espectro com a literatura.

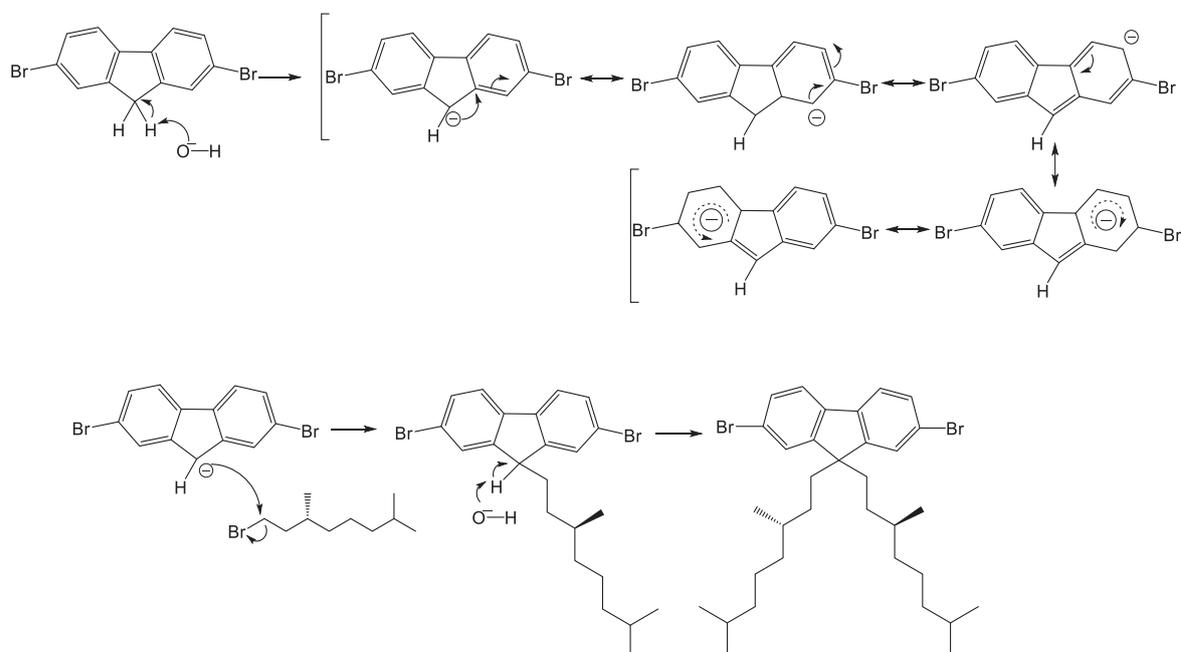
TABELA 2 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA O PRODUTO DA REAÇÃO DE BROMAÇÃO.

Número de onda na literatura	Número de onda neste trabalho	Atribuição tentativa ⁸⁹
3000-2840	2960-2860	C-H alcanos
1465	1461	CH_2
1365	1365	CH_3
1250-1190	1261 e 1168	$\text{CH}_2\text{-Br}$
650-510	650 e 567	C-Br brometos alifáticos

5.1.3 Monômero fluoreno-quiral (2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno)

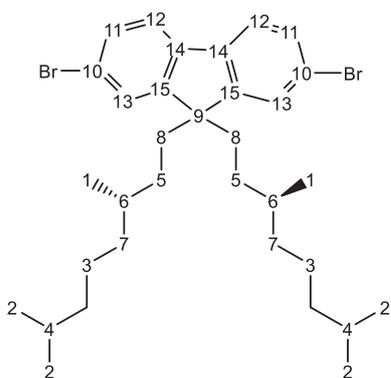
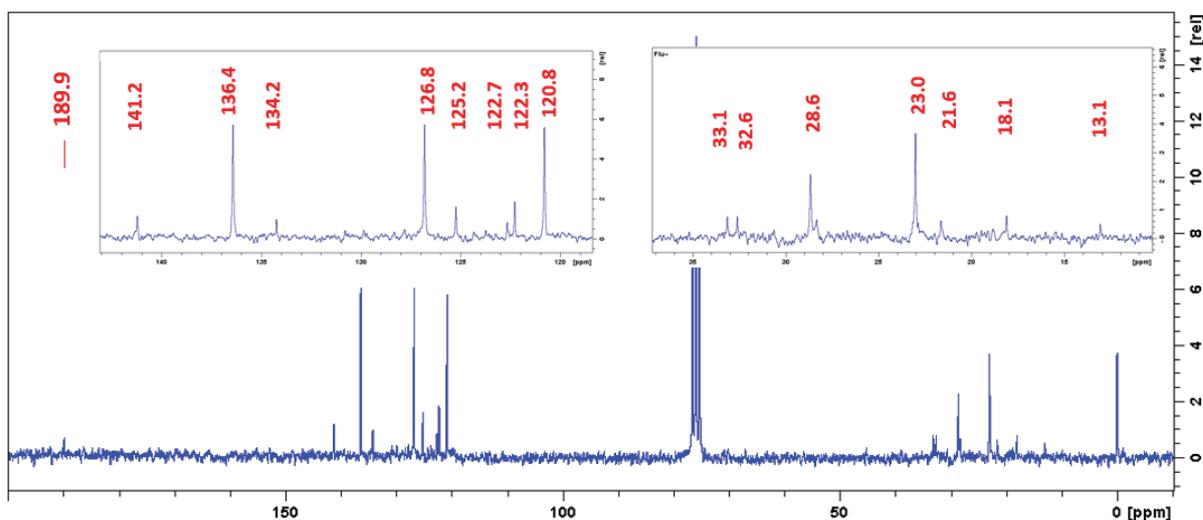
O mecanismo para a obtenção do monômero fluoreno-quiral é apresentado na Figura 24, em que há a reação de substituição dos átomos de hidrogênio do carbono 9 do anel central do fluoreno pelas alquilas quirais. Na primeira parte da reação, o H de caráter ácido (ligado ao carbono 9 do fluoreno) é abstraído pela base, levando à formação de um carbânion. Na segunda etapa, a base conjugada do fluoreno ataca o carbono da alquila ligado ao bromo, formando uma ligação covalente. Essas etapas são repetidas para o outro átomo de H do carbono 9 do fluoreno, levando ao produto desejado.^{34,91} Nesta reação, é importante ressaltar, que suspeita-se da formação de fluorenona como subproduto, o que pôde ser constatado pelas análises de RMN e FTIR a seguir.

FIGURA 24 - MECANISMO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL.



A Figura 25 a seguir mostra o espectro de ¹³C RMN do produto da reação de alquilação, visando a obtenção do monômero fluoreno-quiral (2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno).

FIGURA 25 – ESPECTRO DE ^{13}C RMN DO PRODUTO DA REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO, VISANDO A OBTENÇÃO DO MONÔMERO 2,7-DIBROMO-9,9-BIS((S)-3,7-DIMETILOCTIL)-9H-FLUORENO.



Os picos com deslocamentos em 21,6 e 23 ppm (carbonos 1 e 2) dizem respeito as metilas das alquilas do monômero, enquanto os picos em 28,6 (4) e 33,1 (6) ppm são referentes aos carbonos ligados e vizinho as metilas, respectivamente. Os picos entre 120 e 141,2 ppm são provenientes dos carbonos aromáticos da estrutura do fluoreno. É possível notar que há 8 carbonos aromáticos no espectro, infere-se que 6 desses picos sejam referentes ao fluoreno e 2 picos são referentes aos carbonos vizinhos à carbonila (proveniente da fluorenona). O multipletto centrado em 75,8 ppm diz respeito ao solvente e o pico de pequena intensidade com deslocamento de 189,9 ppm pode dizer respeito à carbonila na posição 9 do anel do central do fluoreno, decorrente da presença de fluorenona na amostra.

A Figura 26 é referente ao espectro de FTIR do produto de alquição do 2,7-dibromofluoreno com o (S)-1-bromo-3,7-dimetiloctano obtido em pastilha de KBr. As bandas entre 3082 e 3051 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação $=\text{C}-\text{H}$ de carbono sp^2 , enquanto as bandas entre 2960 e 2850 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos $\text{C}-\text{H}$ de carbonos sp^2 e sp^3 referentes as alquilas do monômero. As bandas de 1591 a 1417 cm^{-1} são referentes ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de anel aromático, presentes na estrutura do fluoreno. As bandas entre 902 e 682 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica fora do plano da ligação $=\text{C}-\text{H}$. Ressalta-se aqui a presença de uma banda intensa em 1722 cm^{-1} que pode ser atribuída à ligação $\text{C}=\text{O}$.⁸⁹ Essa banda pode indicar a presença do grupamento carbonila na amostra, sendo referente à formação de fluorenona como subproduto durante a etapa de desprotonação do carbono 9 do fluoreno que ocorre no início da reação de

alquilação. A Tabela 3 relaciona os dados da literatura com as bandas observadas no espectro.

FIGURA 26 – ESPECTRO DE FTIR DO PRODUTO DE ALQUIÇÃO DO 2,7-DIBROMOFLUORENO COM O (S)-1-BROMO-3,7-DIMETILOCTANO.

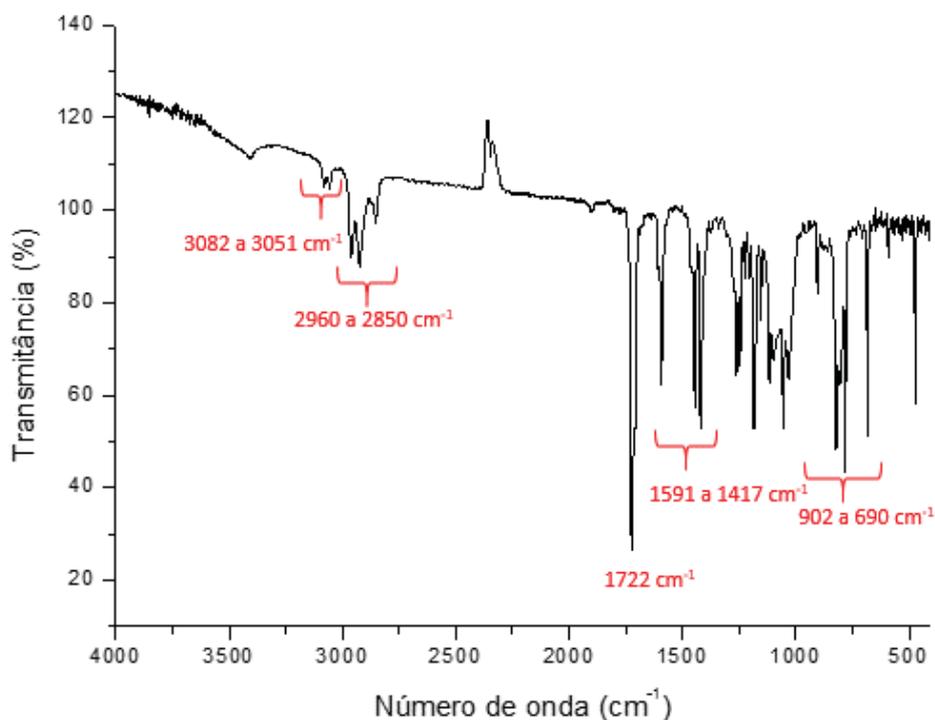


TABELA 3 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DO PRODUTO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO MONÔMERO FLUORENO-QUIRAL.

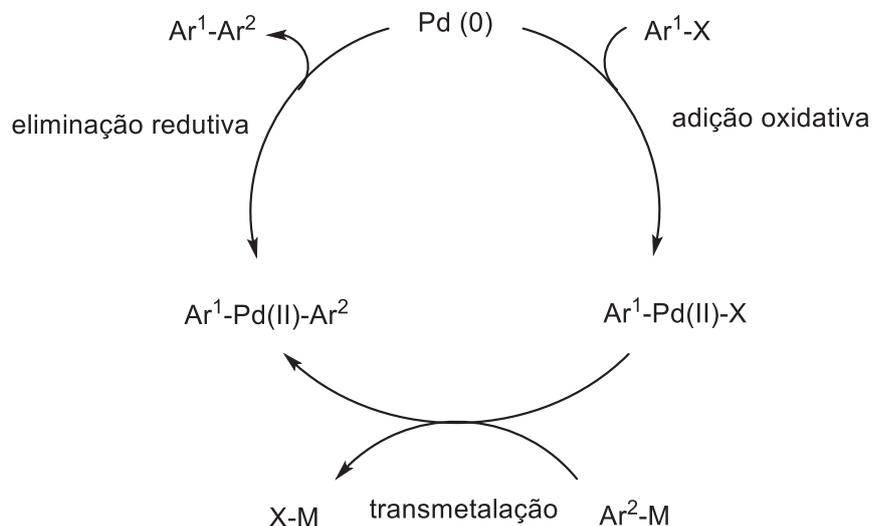
Número de onda na literatura	Número de onda neste trabalho	Atribuição tentativa ⁸⁹
3095-3010	3082 e 3051	=C-H sp ²
3000-2840	2960 e 2850	C-H sp ² e sp ³ alquilas
1600 e 1475	1591 e 1417	C=C anel aromático
1000-690	902 e 682	assim. fora plano =C-H
1720-1708	1722	C=O

5.1.4 Polímero LaPPS87

A obtenção do LaPPS87 foi dada por meio da reação de Suzuki.⁹² O mecanismo da policondensação possui algumas etapas envolvendo o catalisador de paládio, conforme Figura 27. A primeira fase da reação é caracterizada pela formação de um complexo organo-paládio (Ar¹-Pd(II)-X), produto da reação de adição oxidativa do paládio na presença de um haleto de arila. Na segunda etapa, há a formação do intermediário Ar¹-Pd(II)-Ar² dada, através da transmetalização, pela passagem do grupo arila do composto

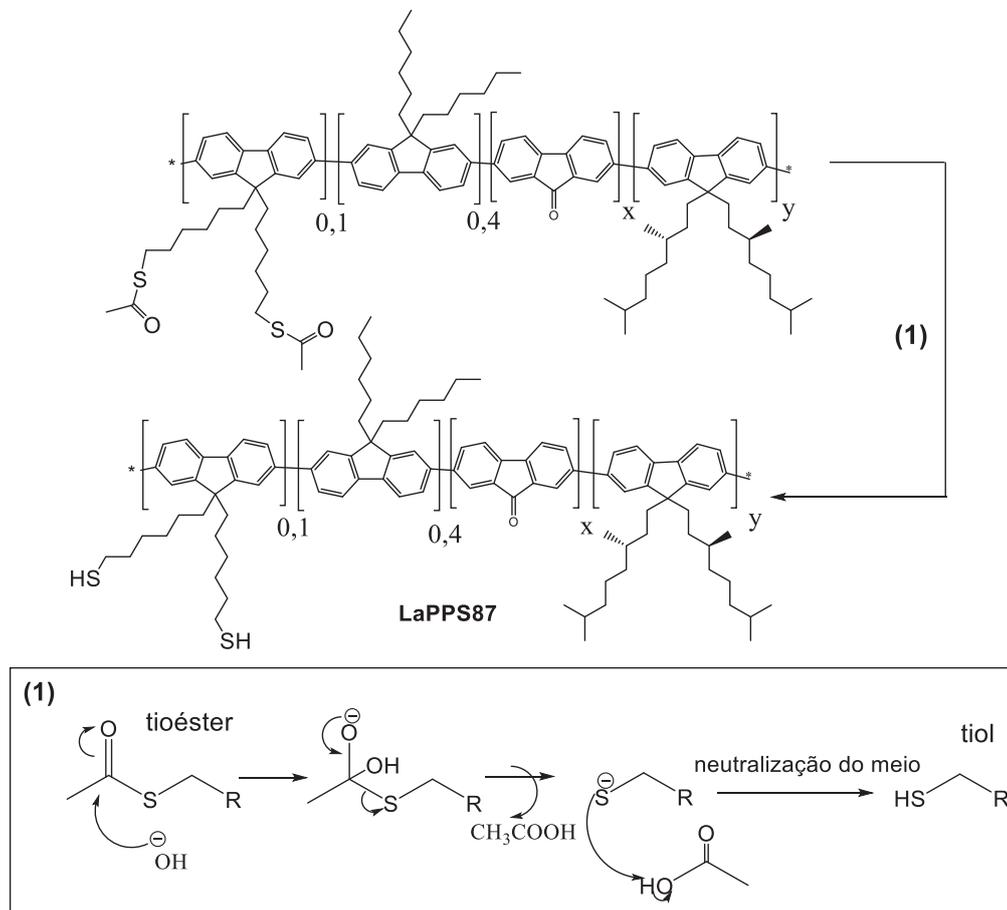
borônico para o centro metálico. Na última etapa, há a eliminação redutiva e a restauração do catalisador paládio (0), levando à formação da ligação simples entre Ar¹ e Ar².^{34,92}

FIGURA 27 - MECANISMO DO ACOPLAMENTO SUZUKI COM CATALISADOR DE PALÁDIO.



FONTE: Adaptado de Miyaura, *et al.* (1981).⁸⁶

FIGURA 28 - MECANISMO PROPOSTO DA PASSAGEM DO GRUPO TIOÉSTER PARA TIOL NAS ALQUILAS DE UMA DAS UNIDADES REPETITIVAS DO LaPPS87.



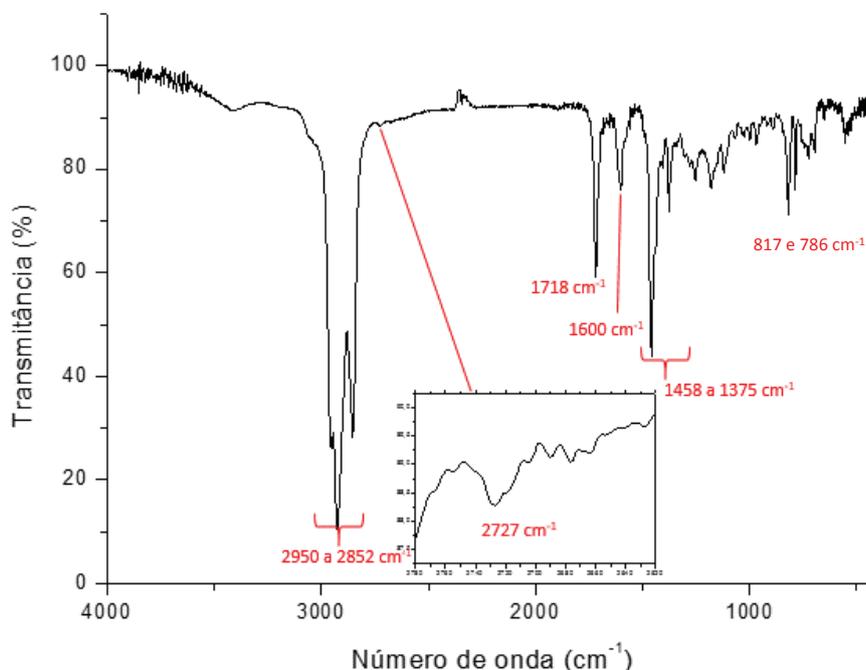
FONTE: Adaptado de DA SILVA (2017, p.18) e CAREY (2008).^{93,94}

Dada a reação de polimerização, foi feita a reação para passagem do grupo tioéster (presente na ponta das alquilas) para tiol⁹³, conforme Figura 28.

Para a caracterização do polímero, foram obtidos dados satisfatórios somente pela técnica de FTIR, uma vez que a possível ocorrência de meros fluoreno, provenientes da oxidação de algumas unidades fluoreno diminui a solubilidade no clorofórmio deuterado, impedindo que a espectroscopia de RMN fornecesse informações relevantes.

A Figura 29 é referente ao espectro de FTIR do polímero LaPPS87 obtido em pastilha de KBr e a Tabela 4 relaciona as bandas observadas com os dados da literatura.

FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO POLÍMERO LaPPS87.



As bandas entre 2950 e 2852 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações C-H de carbonos sp^2 e sp^3 , respectivamente. A banda de fraca intensidade em 2727 cm^{-1} (em detalhe) pode ser atribuída ao estiramento da ligação S-H, referente ao grupamento tiol presente em algumas alquilas do polímero. A banda em 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C=C em anel aromático. A deformação angular de CH_2 e CH_3 pode ser representada nas bandas de 1458 a 1375 cm^{-1} , enquanto as bandas entre 817 e 786 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular fora do plano da ligação =C-H.⁸⁹

Ressalta-se, novamente, a presença da banda em 1718 cm^{-1} que pode ser atribuída à ligação C=O,⁸⁹ provavelmente proveniente da carbonila da fluoreno advinda da síntese do monômero quiral anteriormente apresentada. A presença de fluoreno no polímero pode ser responsável por causar diferenças consideráveis principalmente no

comprimento de emissão do polímero. Tal fenômeno foi observado no então polímero sintetizado, LaPPS87, e será discutido em maior profundidade nas próximas seções.

TABELA 4 - TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÃO DO ESPECTRO DE FTIR DO LaPPS87.

Número de onda na literatura	Número de onda neste trabalho	Atribuição tentativa ⁸⁹
3000-2840	2950 e 2852	C-H
2550	2727	S-H
1600 e 1475	1600	C=C anel aromático
1465 e 1375	1458 e 1375	def. ang. CH ₂ e CH ₃
1000-650	817 e 786	def. ang. =C-H
1720-1708	1718	C=O

Diante das caracterizações apresentadas, foi possível verificar a eficiência das etapas de hidrogenação e bromação da alquila, bem como a síntese do monômero quiral e posterior reação de polimerização, dando origem ao polímero LaPPS87.

Em paralelo à síntese do polímero, visando a posterior formação do nanocompósito polimérico, também foram sintetizadas AuNPs ancoradas em substrato de vidro. As caracterizações referentes à síntese das AuNPs são apresentadas a seguir.

5.2 AuNPs ancoradas em substrato de vidro

A Figura 30 a seguir mostra a fotografia de parte das amostras obtidas na síntese das AuNPs ancoradas em substrato de vidro. Os filmes obtidos têm dimensões de 25 x 35 mm, mas podem facilmente ser obtidos em tamanhos maiores, sendo o tamanho do substrato e o volume do béquer os limitadores. A proposta da síntese das NPs já ancoradas a um substrato vem de encontro com a ideia de facilitar a futura aplicação desses nanomateriais em sensores de fibra ótica.

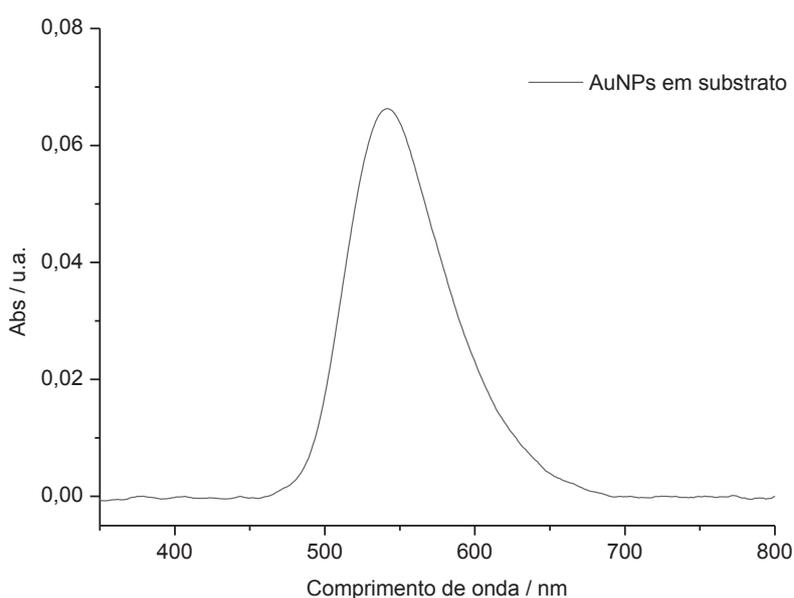
FIGURA 30 - FOTOGRAFIA DE PARTE DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA SÍNTESE DE AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO DE VIDRO, OBTIDAS EM TRIPLICATA. A COR ROSA DOS FILMES É PROVENIENTE DA SPR DAS AuNPs.



As caracterizações realizadas nas amostras de AuNPs ancoradas em substrato de vidro visaram a verificação da formação das NPs em si (por meio da banda *plasmon* e do pico referente ao ouro nanoestruturado, na espectroscopia UV-Vis e na DRX, respectivamente), bem como visualizar e inferir a distribuição de tamanhos dessas AuNPs (por meio das imagens de MET).

5.2.1 Espectroscopia UV-Vis

FIGURA 31 - ESPECTRO UV-VIS DA AMOSTRA DE AuNPs EM SUBSTRATO MOSTRANDO A BANDA PLASMON DAS NPS.



A Figura 31 mostra o espectro UV-Vis das AuNPs sintetizadas em substrato de vidro. No espectro foi possível observar a presença da banda *plasmon* das AuNPs em formato de gaussiana centrada em 542,1 nm, indicando que o formato destas é predominantemente esférico. Os dados são próximos dos observados na bibliografia para AuNPs em dispersão⁹⁵ e são condizentes com aqueles reportados para AuNPs em substrato.¹⁴ Além disso, a banda *plasmon* apresentou valor de largura à meia altura de 66,3 nm. Esses dados coletados dessa amostra tiveram como intuito a verificação da formação das AuNPs por meio da banda *plasmon* e foram comparados com os dados obtidos na espectroscopia UV-Vis para o nanocompósito polimérico, relacionando informações referentes a deslocamentos e intensificações da banda *plasmon* e da banda de absorção do polímero. Esses resultados de comparação serão apresentados nas próximas seções.

A fim de confirmar a formação de estruturas nanométricas, bem como visualizar suas formas e tamanhos, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, apresentadas e discutidas a seguir.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de MET dos filmes de AuNPs em substrato foram realizadas para visualizar o tamanho, formato e distribuição das NPs. A amostra foi preparada através da raspagem dos filmes de AuNPs da lâmina de vidro, por conta de as amostras muito espessas não permitirem visualização apreciável. A raspagem foi seguida da dispersão em acetona e gotejamento dessa dispersão na grade de microscopia sobre papel filtro.

A Figura 32 expõe as imagens em campo claro e campo escuro, evidenciando a formação de NPs cristalinas. Imagens muito semelhantes foram observadas em toda a extensão da amostra (como é possível observar nas Figuras 33 e 34), indicando a representatividade das imagens.

FIGURA 32 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA DE AuNPs EM SUBSTRATO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO, EVIDENCIANDO A CRISTALINIDADE DAS NPS.

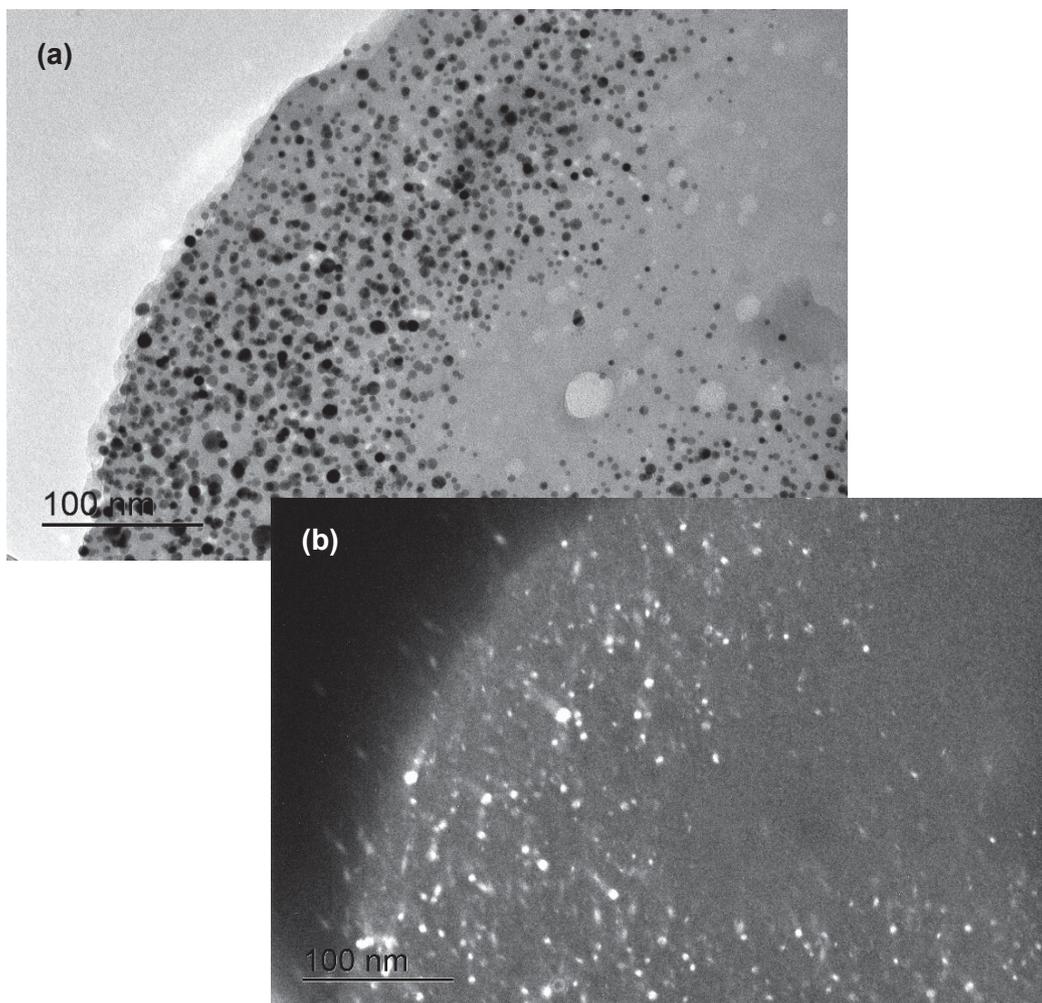


FIGURA 33 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA DE AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.

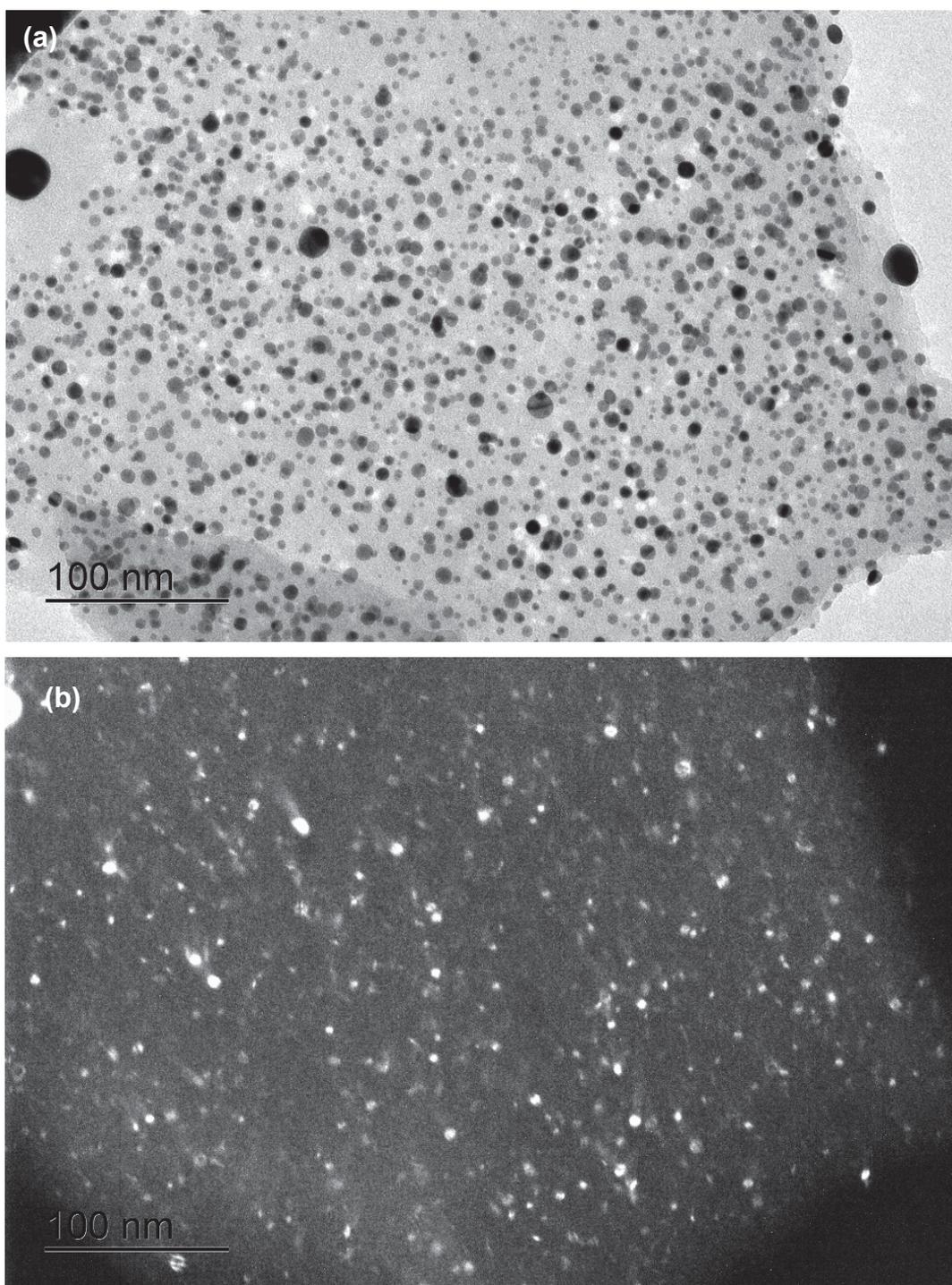
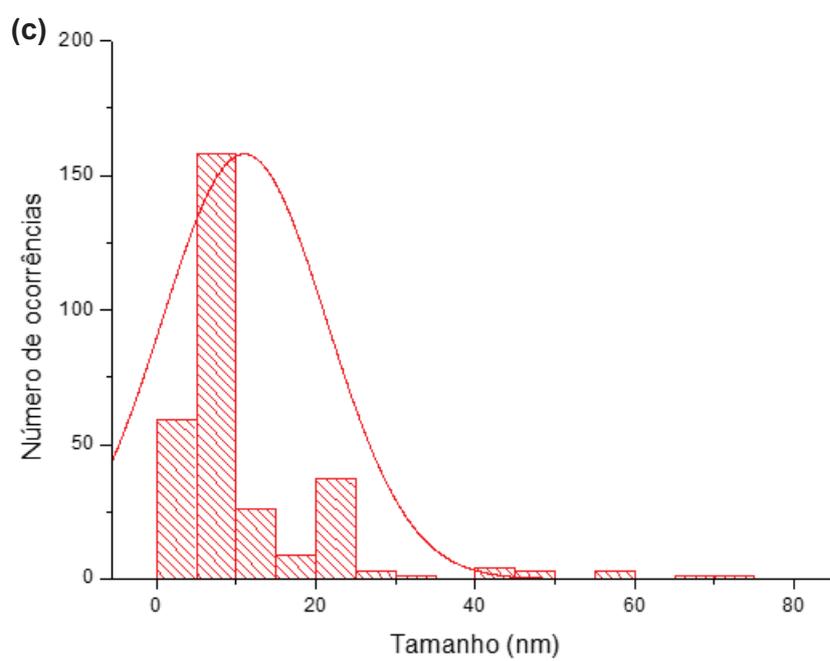
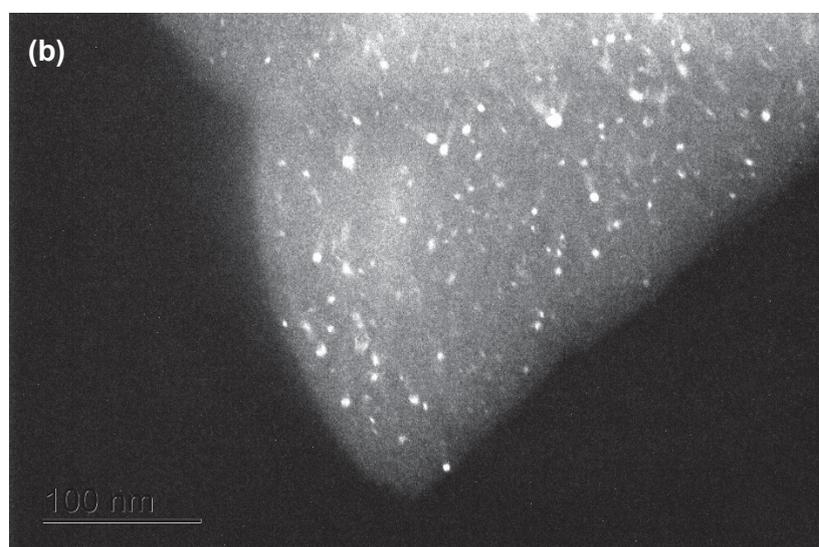
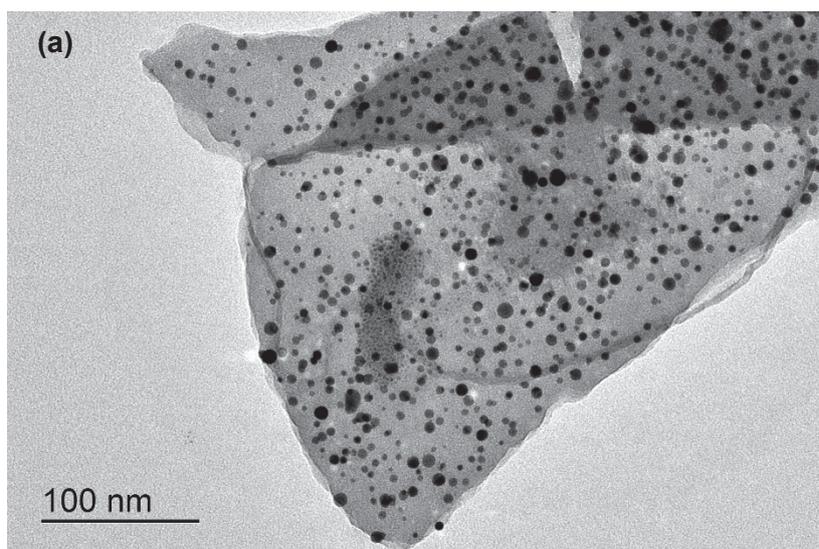


FIGURA 34 - IMAGENS DE MET EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b). (c) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS AuNPs.



Nas imagens de MET foi possível observar a presença de NPs de formato esférico, confirmando o que foi esperado pelos dados coletados do espectro UV-Vis. As imagens expõem uma boa separação entre as NPs da amostra, com pouquíssimos indícios de agregação. Por conta disso, foi possível estimar o tamanho médio das NPs em $(11 \pm 10 \text{ nm})$ de diâmetro (entre 1,1 nm a 71,4 nm, conforme é possível observar no histograma da Figura 34). Reunindo os dados de UV-Vis e o tamanho médio das NPs extraído das imagens de MET, é possível fazer a correlação com os dados reportados na literatura. Fazendo uma aproximação, a bibliografia mostra AuNPs de 9 nm de diâmetro dispersas em água apresentando o máximo da banda *plasmon* por volta de 520 nm.⁹⁵ Já era esperado que para o atual trabalho haja uma diferença do máximo da banda *plasmon* (neste trabalho, centrada em 542 nm para NPs de 11 nm) com relação à literatura justamente pelo fato de estas AuNPs estarem ancoradas em substrato de vidro, ao invés de dispersas em um solvente. Os dados do atual trabalho são corroborados pelos dados da literatura para AuNPs ancoradas em substrato que mostra NPs de 2 a 7 nm de diâmetro com banda *plasmon* centrada em 544 nm.¹⁴

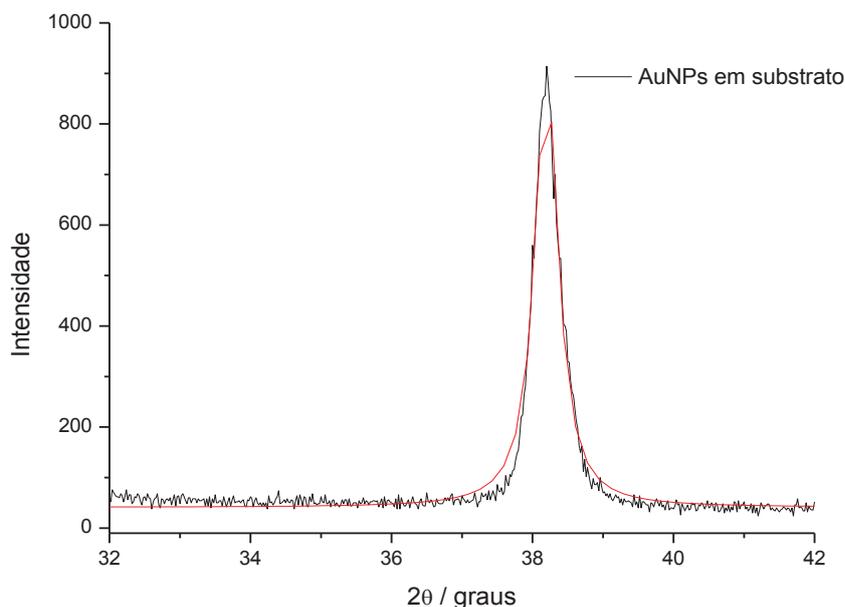
Além disso, nas imagens de MET, as NPs aparecem suportadas em um material menos denso que diz respeito ao APTES que passou por tratamento térmico na etapa de redução das NPs. É possível inferir, com base na literatura, que a aplicação de temperatura sobre o APTES deu origem a uma estrutura polimérica, com formação de ligações Si-O-Si.²¹

Nesse contexto, objetivando a confirmação de que as NPs visualizadas nas imagens de MET dizem respeito a estruturas nanométricas de ouro, foi realizada a medida de difratometria de raios X, discorrida a seguir.

5.2.3 Difratometria de Raios X com acessório para filmes finos

As medidas de DRX com acessório para filmes finos foram utilizadas para verificar a formação de estruturas nanométricas de ouro metálico. A Figura 35 mostra o difratograma obtido da amostra de AuNPs sintetizadas no substrato de vidro.

FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE AuNPs EM SUBSTRATO.



Observou-se a presença de um pico centrado em $2\theta = 38,2^\circ$. Este pico é característico de ouro nanoestruturado de estrutura cúbica de face centrada, do plano (111).⁹⁶⁻⁹⁸ Além disso, o pico apresentou valor de largura a meia altura de $0,46^\circ$. Dessa forma, tal caracterização levou a confirmação da formação da estrutura de ouro cristalina em dimensão nanométrica.

A fim de correlacionar os dados do difratograma com o tamanho médio das AuNPs observadas nas imagens de MET, é possível estimar o tamanho do cristalito pela equação de Scherrer, descrita abaixo. Sendo D o tamanho médio do cristalito, K o fator de forma (usualmente 0,9 para partículas esféricas), λ o comprimento de onda da radiação incidente ($1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$, referente à fonte de cobre $\text{CuK}\alpha$), β o valor de largura a meia altura do pico (em radianos) e θ o ângulo de Bragg do pico ($19,1^\circ = 0,333$ radianos, porque $2\theta = 38,2^\circ$).⁹⁹ Substituindo os valores da amostra na equação, tem-se:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

$$D = \frac{0,9 \cdot 0,15418}{0,00803 \cdot \cos 0,333}$$

$$D = 17,3 \text{ nm}$$

É possível verificar a proximidade nos valores de diâmetro médio obtido pelas imagens de MET (considerando o desvio padrão) e de tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer. Apesar de pequena, a diferença no tamanho de cristalito dado por

Scherrer deve-se ao fato de que é bastante comum as partículas se encaixarem na classe de *multiple twinned particles* (MTP), ou seja, aquelas que não são monocristalinas, o que as caracteriza por mudanças nas suas formas externas. Entre alguns modelos, a literatura reporta a obtenção de partículas MTP relacionada à formação de defeitos durante o crescimento. Esse fato pode ser correlacionado com os formatos das AuNPs obtidas neste trabalho e o conseqüente desvio no valor obtido pela equação de Scherrer.¹⁰⁰ Além disso, ressalta-se que as análises de DRX para NPs podem apresentar valores anômalos devido a fenômenos como contração de rede decorrente da alta tensão de superfície.^{37,101,102}

Diante dos resultados obtidos nas etapas de síntese do polímero, bem como na rota de síntese das AuNPs ancoradas em substrato, foi possível concluir a obtenção de ambos de forma satisfatória. Dessa forma, partiu-se, então, para a obtenção do nanocompósito polimérico constituído por ambos os materiais sintetizados. Os resultados obtidos para o nanocompósitos são apresentados a seguir.

5.3 Nanocompósito

A Figura 36 a seguir mostra a comparação entre os substratos contendo somente AuNPs e contendo o polímero depositado sobre elas (nanocompósito), ambos sob incidência de luz UV.

FIGURA 36 - FOTOGRAFIA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO, AMBOS COM AuNPs ANCORADAS. A LÂMINA COM COLORAÇÃO LARANJA DIZ RESPEITO AO NANOCOMPÓSITO OBTIDO POR *CASTING* (5 DEPOSIÇÕES DE LaPPS87).



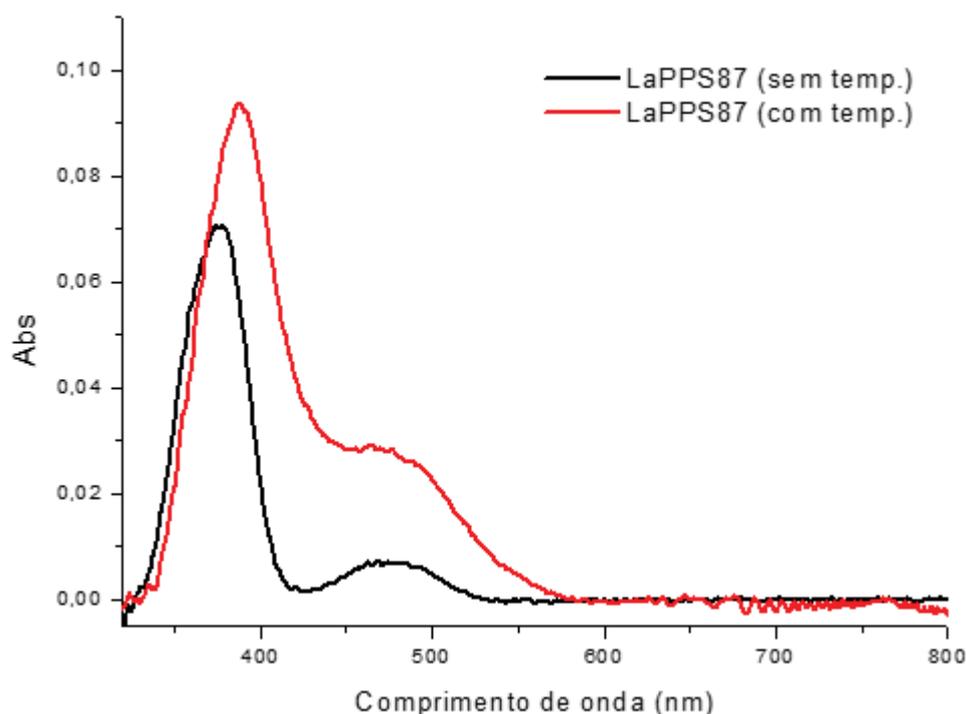
As caracterizações realizadas para o nanocompósito tiveram como objetivo a verificação da interação efetiva entre as AuNPs e o LaPPS87 por meio do grupo tiol presente na estrutura polimérica. Técnicas tais como espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescência e espectroscopia de dicroísmo circular foram utilizadas para explorar as propriedades fotofísicas do sistema, enquanto as microscopias eletrônicas

de transmissão e varredura tiveram papel crucial para entendimento das morfologias adotadas pelas diferentes amostras (com e sem tratamento térmico, inclusive).

5.3.1 Espectroscopia UV-Vis

A Figura 37 a seguir mostra os espectros de absorção obtidos para o LaPPS87 puro em estado sólido, sem e com tratamento térmico. A amostra foi obtida pela deposição da solução do polímero sobre substrato de vidro.

FIGURA 37 - ESPECTRO UV-VIS PARA O POLÍMERO LaPPS87 PURO EM ESTADO SÓLIDO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS (VERMELHO).

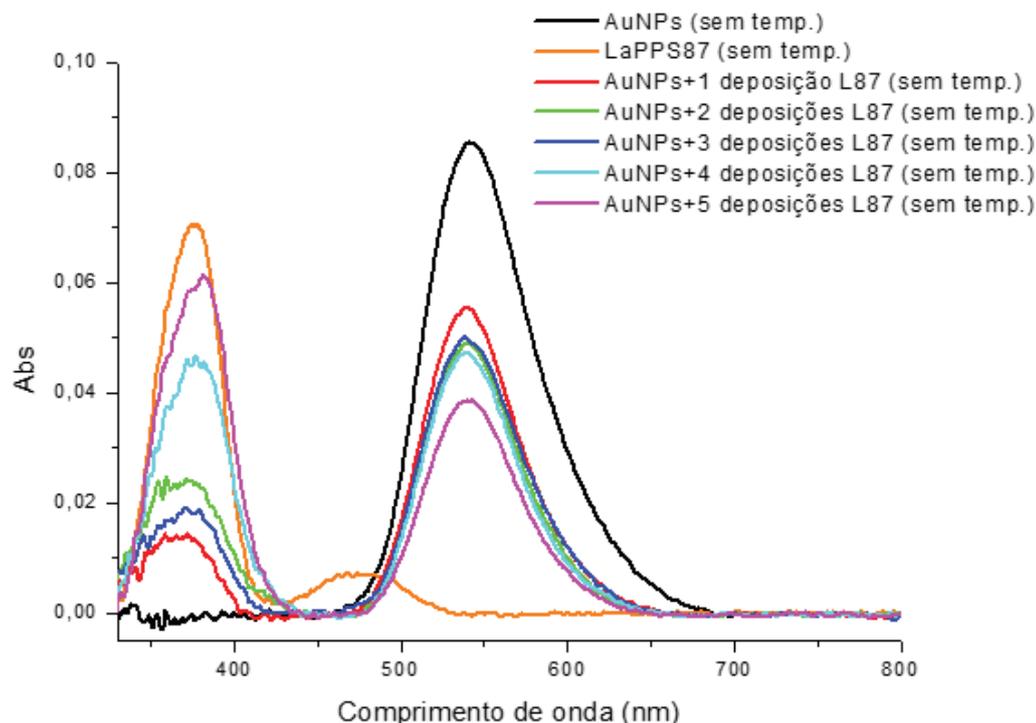


O espectro UV-Vis do polímero puro sem tratamento térmico evidenciou a presença de uma banda de absorção de maior intensidade com máximo centrado em 375 nm, típica de polifluorenos. Além disso, uma outra banda de menor intensidade foi observada em 477,5 nm. Esse espectro com duas bandas de absorção é normalmente visto em copolímeros de fluoreno do tipo doador-aceptor.³⁴ Aqui, reforça-se a ideia apresentada nas caracterizações estruturais do polímero de que algumas unidades fluorenona (provenientes da síntese do monômero quiral) tenham sido incorporadas ao polímero. Na estrutura então adquirida, o fluoreno seria a unidade doadora de elétrons enquanto a unidade aceptora seria constituída pela fluorenona.^{103,104}

Após o tratamento térmico a 120°C por 2 horas, o espectro de absorção do LaPPS87 puro exibiu duas bandas de absorção, porém com máximos deslocados para o vermelho com relação ao polímero sem tratamento térmico. Além de uma mudança no formato do espectro, a banda de maior intensidade teve máximo centrado em 388 nm e a menos intensa em 486 nm. A literatura reporta que polímeros a base de fluoreno apresentam espectros de absorção diferentes de acordo com a morfologia adotada pela cadeia polimérica no estado sólido. De forma geral, esses polímeros podem adotar três principais tipos de morfologia: vítrea (*glassy*), cristalina e fase β . Na literatura, para poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO), o primeiro tipo de estrutura é caracterizado pela torção entre os monômeros em diferentes ângulos, dando origem a uma banda única no espectro de absorção. A estrutura cristalina do PFO apresenta ângulo de torção entre os monômeros por volta de 150° e a banda de absorção de maior intensidade exibe um ombro na região de 425 nm. Esse tipo de estrutura pode ser formado dependendo das condições de tratamento da amostra que induzem a cristalização. A conformação de fase β é caracterizada pelo ângulo de torção entre monômeros de 180°, levando a uma geometria planar e rígida em zig-zag. Por conta da geometria organizada, a fase β do PFO apresenta uma banda de menor intensidade e bem definida na região de 435 nm no espectro de absorção.¹⁰⁵ Para o espectro de absorção do LaPPS87 obtido após tratamento térmico, foi possível observar uma mudança no formato das bandas com relação ao espectro antes do tratamento (Figura 35). Após passar pelo *annealing*, o espectro, que antes tinha uma banda bem definida de menor intensidade em 477 nm, passou a apresentar um ombro em 486 nm. Com base na literatura, pode-se supor que a mudança no formato das bandas do LaPPS87 está relacionada com variações na morfologia ocasionadas pelo tratamento térmico (de fase β para cristalina).

A Figura 38 mostra os espectros de absorção obtidos para o nanocompósito e o polímero puro sem tratamento térmico, com diferentes números de deposição do polímero sobre as AuNPs. Os espectros foram obtidos sobre o mesmo substrato com AuNPs para todas as deposições.

FIGURA 38 - ESPECTROS UV-VIS DO POLÍMERO PURO (LARANJA), DAS AuNPs PURAS (PRETO) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO SOBRE AS AuNPs, SEM TRATAMENTO TÉRMICO.



A Tabela 5 a seguir mostra os dados dos espectros de absorção para a banda *plasmon* e para a banda do polímero.

TABELA 5 - DADOS DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PARA A BANDA *PLASMON* E A BANDA DO POLÍMERO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO.

	$\lambda_{\text{máx}} \text{ plasmon}$	Intensidade <i>plasmon</i>	$\lambda_{\text{máx}} \text{ LaPPS87}$	Intensidade LaPPS87
LaPPS87	--	--	375,0 nm	--
AuNPs	541,5 nm	0,08542	--	--
AuNPs+1	540,0 nm	0,05543	369,5 nm	0,0133
AuNPs+2	540,5 nm	0,04874	373,5 nm	0,0240
AuNPs+3	538,5 nm	0,05004	374,5 nm	0,0182
AuNPs+4	539,0 nm	0,04727	377,0 nm	0,0467
AuNPs+5	543,5 nm	0,03861	381,0 nm	0,0615

Conforme é possível observar na tabela, em todos os espectros adquiridos, foi possível verificar a presença da banda *plasmon* proveniente das AuNPs, com máximos centrados na faixa de 538,5 a 543,5 nm. Constatou-se que, até 4 deposições de polímero sobre as AuNPs, o comprimento de onda máximo de absorção da *plasmon* apresentou um leve deslocamento hipsocrômico. Após a quinta deposição de polímero, o máximo da banda *plasmon* teve um deslocamento batocrômico inclusive com relação ao máximo observado para a amostra de somente AuNPs. O deslocamento da banda *plasmon* é conhecido na literatura devido a interação entre o polímero e as NPs através do grupo tiol

do polímero. Associada a isso, está a adsorção do polímero na superfície das AuNPs, causando mudanças no tráfego de elétrons do nanocompósito, além de variações nos valores da função dielétrica local das NPs e, conseqüentemente, alterando a banda *plasmon*.⁷⁰ Apesar disso, é importante ressaltar que essa pequena variação no máximo da banda também pode ter ocorrido por conta de os espectros não terem sido coletados exatamente no mesmo ponto do filme para as diferentes deposições do LaPPS87. A depender da futura aplicação, o fato de o máximo da banda *plasmon* variar muito pouco mesmo frente maiores deposições de polímero, pode ser interessante. Em um sensor ótico no qual deseja-se aumentar a sensibilidade da fibra em um comprimento de onda específico sem intensificar o sinal em regiões vizinhas, o nanocompósito obtido aqui pode se tornar um bom candidato.

Outro fator interessante é o de que, conforme o número de deposições de LaPPS87 sobre as AuNPs foi aumentado, a intensidade da banda *plasmon* foi diminuída em 55%, representando uma queda considerável (saindo de 0,08542, para o espectro somente das AuNPs, e indo para 0,03861, para o nanocompósito com 5 deposições de polímero). Sendo assim, foi constatado que essa diminuição na intensidade da banda *plasmon* é diretamente proporcional ao aumento de deposições do polímero.

As conclusões referentes aos espectros do nanocompósito levando em conta exclusivamente a banda *plasmon* são interessantes uma vez que é possível constatar a possibilidade de modulação dos máximos de absorção e, principalmente, intensidades da banda das NPs de acordo com a quantidade de deposições do polímero. Essa capacidade de causar variações no espectro de absorção das AuNPs através da interação destas com o polímero em estado sólido é altamente promissor para diversas aplicações, entre elas, a já citada área de sensores óticos.

Com relação à absorção do LaPPS87, verificou-se que a deposição da primeira camada sobre as AuNPs em substrato ocasionou um deslocamento hipsocrômico do máximo de absorção da banda do polímero (369,5 nm) com relação ao polímero puro em estado sólido (375 nm). Além disso, acompanhando o aumento no número de camadas depositadas, a banda do polímero apresentou um deslocamento batocrômico crescente, chegando ao máximo de absorção em 381 nm para 5 deposições. Desconsiderando qualquer efeito por parte da interação com as AuNPs, esse deslocamento pode ser atribuído ao empilhamento das cadeias poliméricas quando em estado sólido. De forma geral, isso ocorre porque polifluorenos tendem a se ordenar em morfologia de fase β , na qual os monômeros de fluoreno se organizam na forma de zig-zag, levando a planarização da cadeia e causando deslocamentos batocrômicos.^{34,106,107}

No âmbito das intensidades de absorção da banda do polímero, foi possível observar a relação diretamente proporcional entre o aumento na intensidade com o

aumento do número de deposições do polímero. A intensidade aumentou em 78%, saindo de 0,0133 (para 1 deposição de polímero sobre as AuNPs) para 0,0615 (para 5 deposições). Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento na espessura do filme polimérico, ou seja, quanto maior o número de deposições maior a intensidade de absorção.

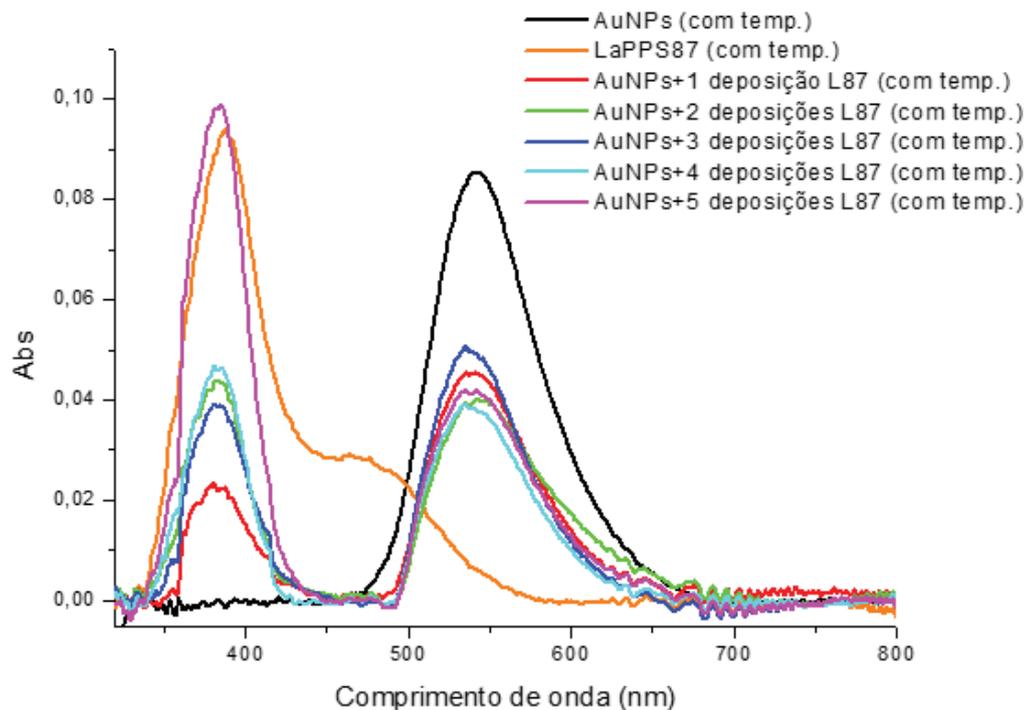
Enfatiza-se, aqui, outro fato interessante que está centrado na relação entre o aumento da intensidade da banda do polímero com a diminuição da intensidade da banda *plasmon*. É importante referenciar que os resultados observados com relação as mudanças em ambas as bandas de absorção apresentaram-se bem distintos de resultados obtidos em trabalhos anteriormente desenvolvidos pelo LaPPS com um sistema similar ao apresentado neste trabalho.¹⁰⁸ No estudo supracitado, obteve-se um aumento tênue na intensidade da banda *plasmon* conforme houve aumento no número de deposições de polímero, ou seja, até determinada quantidade de polímero depositada, ambas as bandas aumentaram em intensidade. Espera-se que isso ocorre pelo fato de não haver um *overlap* da banda de emissão ou absorção do então polímero utilizado com a banda *plasmon* das NPs.

Nesse contexto, uma das contribuições do atual trabalho é justamente haver a sobreposição entre a banda de emissão do LaPPS87 e a banda *plasmon* das AuNPs. Apesar de a literatura se aprofundar no campo de *plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy (PEF)* focando na absorção ou emissão do fluoróforo, infere-se que a obtenção desse *overlap* pode constituir uma explicação razoável para as diminuições da intensidade da banda *plasmon* no nanocompósito. Outra observação interessante está no desaparecimento da segunda banda de menor intensidade vista no espectro de absorção do LaPPS87 puro (Figura 35). Essa banda em 477 nm, que é evidente no espectro do polímero puro, não aparece no espectro do nanocompósito. Isso pode ser uma forte evidência de que a interação AuNPs-LaPPS87 é eficiente em termos de transferência de energia por conta do *overlap* das bandas de emissão e *plasmon*, conforme esperado com base na literatura.^{31,32,74}

Resultados semelhantes, com algumas variações, foram observados para os espectros de absorção do LaPPS87 e do nanocompósito que passaram por tratamento térmico (*annealing*) a 120°C. Esse tratamento foi realizado a fim de observar mudanças nas propriedades fotofísicas através da possível organização da estrutura polimérica favorecida pela aplicação de temperatura.

A Figura 39 apresenta o espectro de absorção do LaPPS87 puro (laranja), bem como os espectros das AuNPs (preto) e do nanocompósito com diferentes deposições de polímero após o *annealing*.

FIGURA 39 - ESPECTROS UV-VIS DO LaPPS87 (LARANJA), DAS AuNPs (PRETO) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO SOBRE AS AuNPs, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.



Na Tabela 6 são encontrados os dados obtidos dos espectros acima.

TABELA 6 - DADOS DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PARA A BANDA *PLASMON* E A BANDA DO POLÍMERO, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.

	$\lambda_{\text{máx}} \textit{plasmon}$	Intensidade <i>plasmon</i>	$\lambda_{\text{máx}} \text{LaPPS87}$	Intensidade <i>LaPPS87</i>
LaPPS87	--	--	388,0 e 486 nm	--
AuNPs	540,5 nm	0,08530	--	--
AuNPs+1	546,7 nm	0,04501	384,7 nm	0,0233
AuNPs+2	544,0 nm	0,03975	382,6 nm	0,0458
AuNPs+3	538,5 nm	0,04967	380,0 nm	0,0392
AuNPs+4	539,5 nm	0,03832	384,0 nm	0,0463
AuNPs+5	540,5 nm	0,04153	385,5 nm	0,0992

Os espectros referentes ao nanocompósito evidenciaram a mesma tendência dos espectros obtidos para o nanocompósito antes do tratamento térmico. A banda *plasmon* teve máximos entre 538 e 546 nm de acordo com o número de deposições do LaPPS87, mostrando, apesar de sutil, a possibilidade de variações no comprimento de absorção pela obtenção do nanocompósito. Além disso, a diminuição na intensidade da banda *plasmon* também foi mantida, saindo de 0,08530 (só AuNPs) e chegando ao mínimo de 0,03832 (AuNPs + 4 deposições do LaPPS87). Tal supressão pode indicar que a transferência de

energia no sistema ocasionada pelo *overlap* espectral continua ocorrendo após o tratamento térmico do nanocompósito.

Com relação a banda do LaPPS87, a tendência de aumento da intensidade com número de deposições foi mantida. Já o comprimento máximo de absorção não apresentou a mesma tendência de deslocamento batocrômico conforme o aumento das deposições (como o deslocamento de 12 nm visto no nanocompósito sem tratamento térmico). No primeiro sistema, esse deslocamento batocrômico foi associado com o empilhamento das cadeias e organização do polímero em fase β . Para o sistema após a aplicação de temperatura, o comprimento variou entre o mínimo de 380 nm (AuNPs + 3 deposições de LaPPS87) e 385,5 nm (AuNPs + 5 deposições de LaPPS87). Esse menor deslocamento sustenta a ideia de que, após o tratamento térmico, parte das cadeias poliméricas tenha adotado uma morfologia diferente da observada inicialmente no nanocompósito sem tratamento térmico. Além disso, a banda de absorção de menor intensidade observada no LaPPS87 puro não é vista nos espectros do nanocompósito (ambos tratados termicamente), reforçando a possibilidade de estar havendo a transferência de energia no sistema pela interação das AuNPs com o LaPPS87.

Nesse contexto, é possível notar que as propriedades de absorção dos sistemas parecem estar intimamente ligadas com a fluorescência do nanocompósito. Essa propriedade é discutida mais detalhadamente na próxima subseção.

5.3.2 Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de emissão obtidos para as amostras sem e com tratamento térmico são mostrados nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

FIGURA 40 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AuNPs (PRETO), POLÍMERO LaPPS87 PURO EM ESTADO SÓLIDO (LARANJA) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÕES DE POLÍMERO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO.

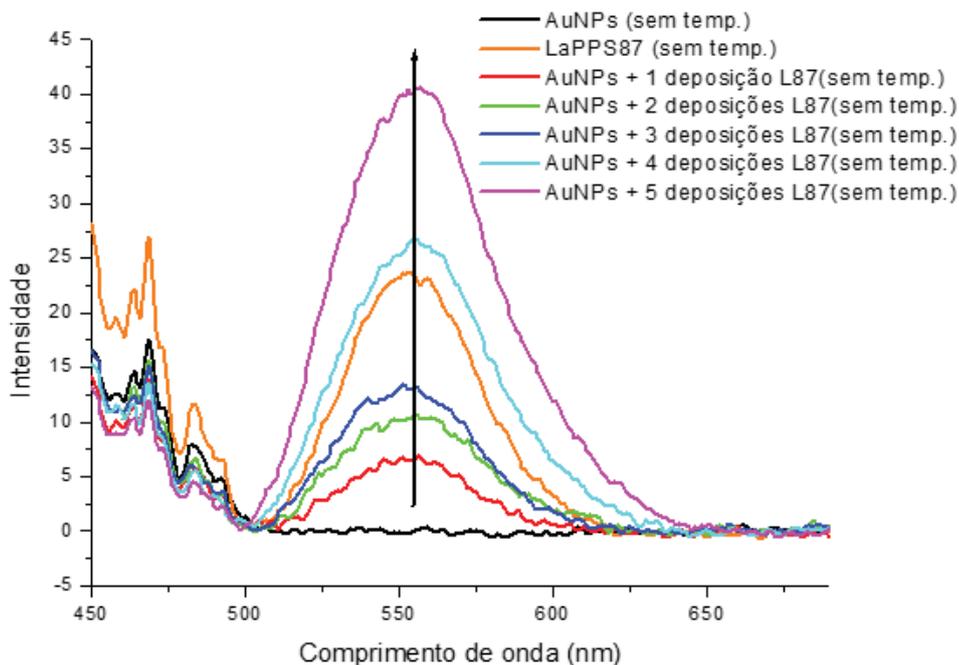
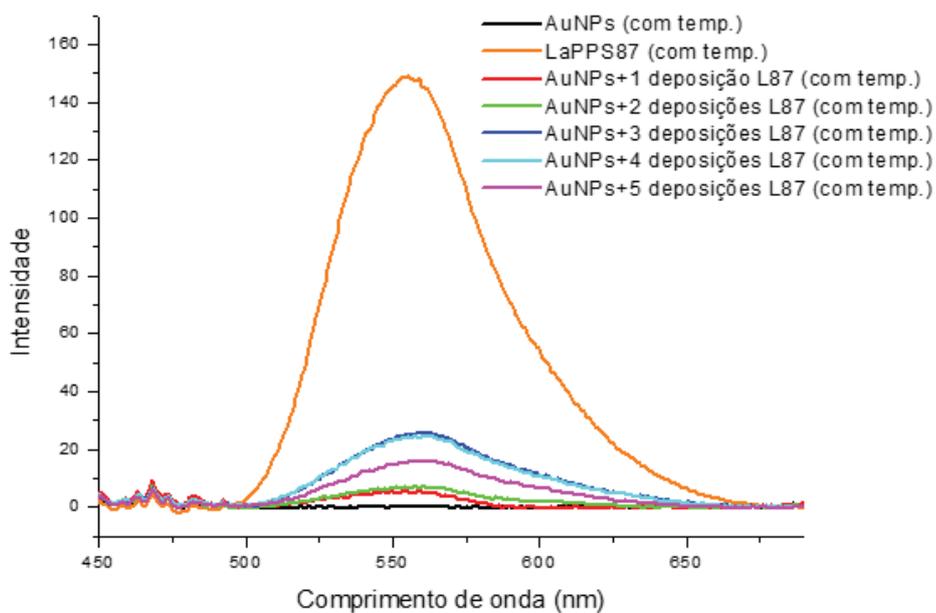


FIGURA 41 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AuNPs (PRETO), POLÍMERO LaPPS87 PURO EM ESTADO SÓLIDO (LARANJA) E DO NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES NÚMEROS DE DEPOSIÇÕES DE POLÍMERO, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.



Os espectros foram obtidos com excitação em 370 nm (máximo de absorção observado para o polímero). A Tabela 7 mostra os dados de máximos de emissão e as intensidades para o nanocompósito antes e depois do tratamento térmico.

TABELA 7 - DADOS DOS ESPECTROS DE EMISSÃO PARA OS FILMES DE AuNPs ANCORADAS, LaPPS87 E NANOCOMPÓSITO COM DIFERENTES DEPOSIÇÕES DE POLÍMERO. "com temp."= SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C POR 2 HORAS.

	$\lambda_{\text{máx}} \text{ emissão}$ (sem temp.)	$\lambda_{\text{máx}} \text{ emissão}$ (com temp.)	Razão intensidades (sem temp./com temp.)
LaPPS87	555 nm	556 nm	--
AuNPs	--	--	--
AuNPs+1	555 nm	558 nm	1,27
AuNPs+2	554 nm	558 nm	1,51
AuNPs+3	551 nm	561 nm	0,51
AuNPs+4	556 nm	559 nm	1,12
AuNPs+5	557 nm	561 nm	2,57

No espectro obtido para as AuNPs puras ancoradas em substrato, não foi observada emissão no comprimento de excitação utilizado na análise. Isso ocorre pelo fato de NPs metálicas, quando excitadas por radiação eletromagnética monocromática, apresentarem luminescência desprezível e, nesse caso, causarem a dispersão elástica da luz incidente.³¹

Para os espectros referentes ao polímero puro e ao nanocompósito com diferentes deposições, foi observada a emissão do polímero com máximos centrados na faixa de 551 a 557 nm antes do tratamento térmico e entre 558 e 561 nm após tratados termicamente. É importante realizar um adendo de que a comparação entre as intensidades das emissões do polímero puro com o nanocompósito não pode ser realizada nos dados obtidos por conta de a espessura dos filmes depositados não ser necessariamente a mesma.

Para os espectros de emissão do nanocompósito (sem e com tratamento térmico), conforme o número de deposições do polímero foi aumentado, observou-se uma tendência de aumento na intensidade de emissão. Esse fenômeno, à primeira vista, pode ser explicado pelo aumento da espessura do filme polimérico, ou seja, quanto maior o número de deposições, maior quantidade de polímero e, conseqüentemente, maior a intensidade da emissão. Apesar disso, ressalta-se também a possibilidade de a intensificação estar ocorrendo por conta da sobreposição espectral da banda de emissão do polímero com a banda *plasmon* das AuNPs. Esse fato constitui uma propriedade interessante do sistema descrito no trabalho e vem sendo explorado na literatura com maior profundidade nos últimos anos.^{31,32,109} Visando elucidar, futuramente, se a intensidade da emissão está sendo aumentada por conta da espessura do filme ou do *overlap* espectral, pode-se depositar o filme polimérico por *spin-coater* e medir a espessura dos filmes em um perfilômetro. Isso

possibilitará a comparação das intensidades de emissão levando em conta majoritariamente a contribuição das AuNPs.

Segundo a literatura, quando moléculas fluorescentes são posicionadas nas proximidades de NPs metálicas, a emissão das moléculas pode ser intensificada drasticamente e a explicação para tal fenômeno tem duas vertentes. A primeira está baseada no aumento da taxa de transferência de energia para a molécula fluorescente. Isso ocorre devido ao aumento do campo elétrico próximo às NPs metálicas associado à excitação da ressonância *plasmon*, sendo que essa excitação pode aumentar a absorção e a emissão da molécula fluorescente.^{31,32} A outra explicação é centrada no aumento da taxa de emissão radiativa que é, por sua vez, causada pelo aumento de estados fotônicos ao redor das NPs metálicas. Esse aumento na taxa de emissão radiativa, leva à diminuição do tempo de vida, aumentando a quantidade de fótons emitidos por unidade.³²

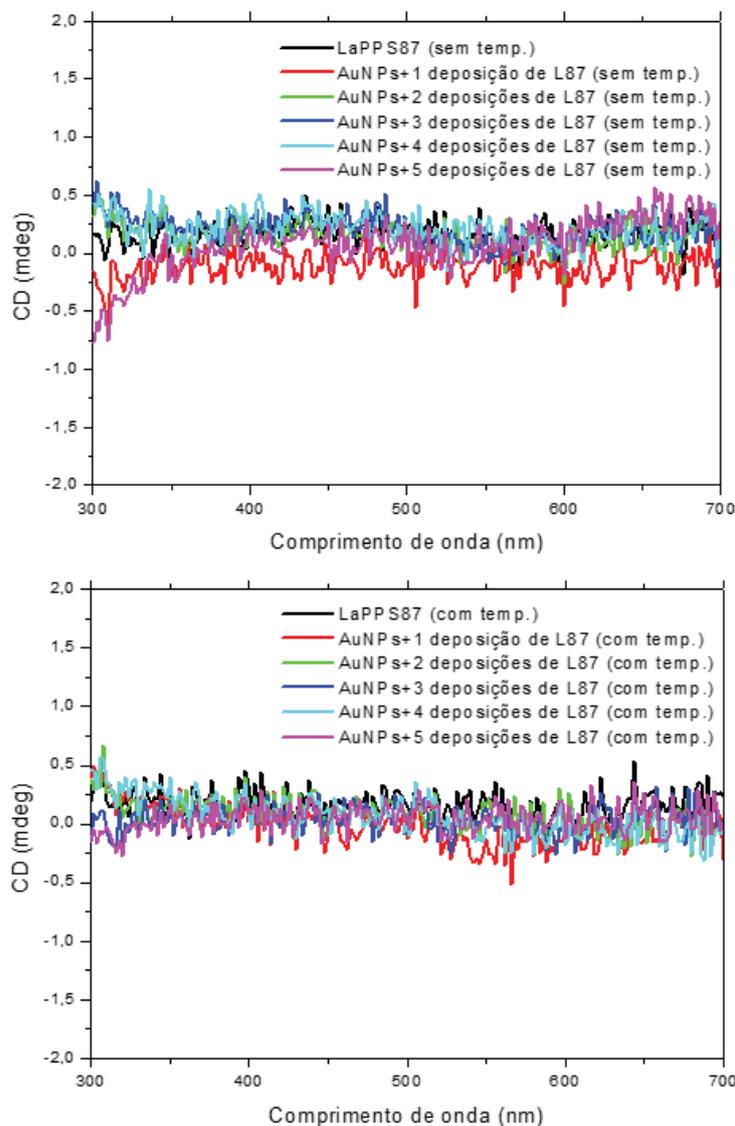
Em suma, quando há sobreposição espectral, os processos de excitação do elétron do estado fundamental para um estado excitado e a posterior transição radiativa do estado excitado para o estado fundamental podem interagir fortemente com a ressonância *plasmon*, dando origem a sua série de possibilidades de manipulação da luz em nanoescala. Apesar disso, o controle de variáveis tais quais sobreposição espectral, formato das bandas e distância entre o fluoróforo e as NPs metálicas constitui um campo crucial para elucidação das relações entre decaimento radiativo, não-radiativo e *quenching* em um nanocompósito fluorescente. Esses mecanismos ainda permanecem pouco esclarecidos e estão sendo estudados na última década.³²

5.3.3 Espectroscopia de Dicroísmo Circular

A fim de verificar a atividade ótica dos componentes isolados e formando o nanocompósito, antes e depois do tratamento térmico, foram realizadas medidas de dicroísmo circular (CD). Nessa técnica, a amostra é exposta à luz circularmente polarizada e avalia-se a propriedade da amostra de desviar a luz para esquerda ou direita no espectro. A espectroscopia CD é bastante utilizada para determinação de estruturas helicoidais (como proteínas, por exemplo) e, por isso, está ligada à caracterização de polímeros quirais que tendam a se organizar em forma de hélices.³⁴

Foram obtidos espectros de CD para todas as amostras, mas não houve indícios de desvio da luz circularmente polarizada, como exposto na Figura 42.

FIGURA 42 - ESPECTROS DE CD PARA TODAS AMOSTRAS, SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).



O desvio da luz circularmente polarizada em polímeros quirais está associado com a organização do polímero em morfologias helicoidais. As imagens de MET e MEV apresentadas nas próximas subseções (corroboradas pelos dados de UV-Vis) mostraram que o LaPPS87 não apresentou indícios de organização em forma de hélices. Ao contrário, o polímero se organizou em morfologias de fase β ou cristalina, conforme tratamento térmico e composição dos sistemas (puro ou no nanocompósito). Por conta dessa ausência de morfologias helicoidais, infere-se que não houve sinal de atividade ótica em nenhum dos sistemas.

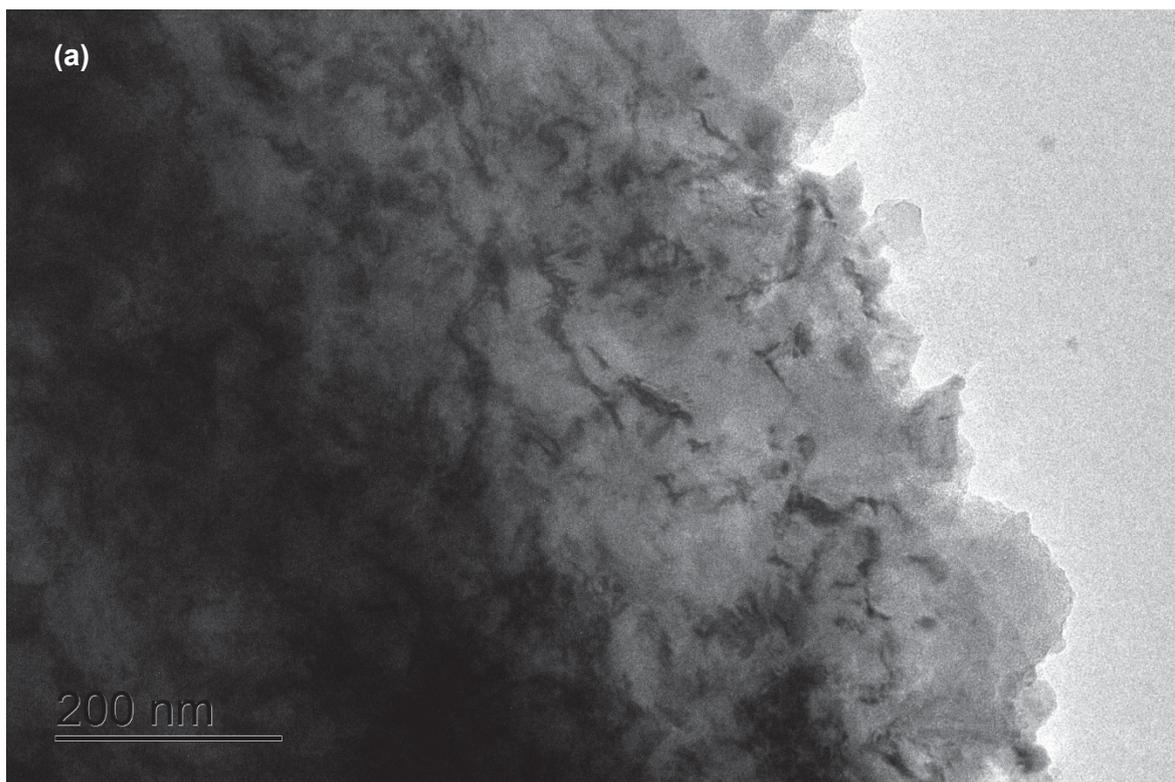
Diante das caracterizações fotofísicas realizadas, sabe-se que tais propriedades são altamente dependentes da morfologia dos materiais que compõem o nanocompósito. Isso fica evidente não somente na necessidade de modificações das formas, tamanhos e

meio das NPs, mas também na modulação das estruturas poliméricas a fim de gerar a aquisição de um nanocompósito com propriedades únicas.³² Nesse contexto, a análise da morfologia dos materiais quando fazendo parte do nanocompósito compõe uma área de interesse e foi explorada através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV) nas subseções a seguir.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de MET foram realizadas raspando-se os filmes de polímero e nanocompósito dos substratos de vidro. A realização de tal caracterização teve como objetivo observar a morfologia adotada pelo polímero quando puro e quando na presença das AuNPs. As Figuras de 43 a 46 a seguir dizem respeito às imagens de MET obtidas para o polímero puro depositado em substrato de vidro, sem tratamento térmico.

FIGURA 43 - IMAGEM DE MET DO POLÍMERO PURO EM ESTADO SÓLIDO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.



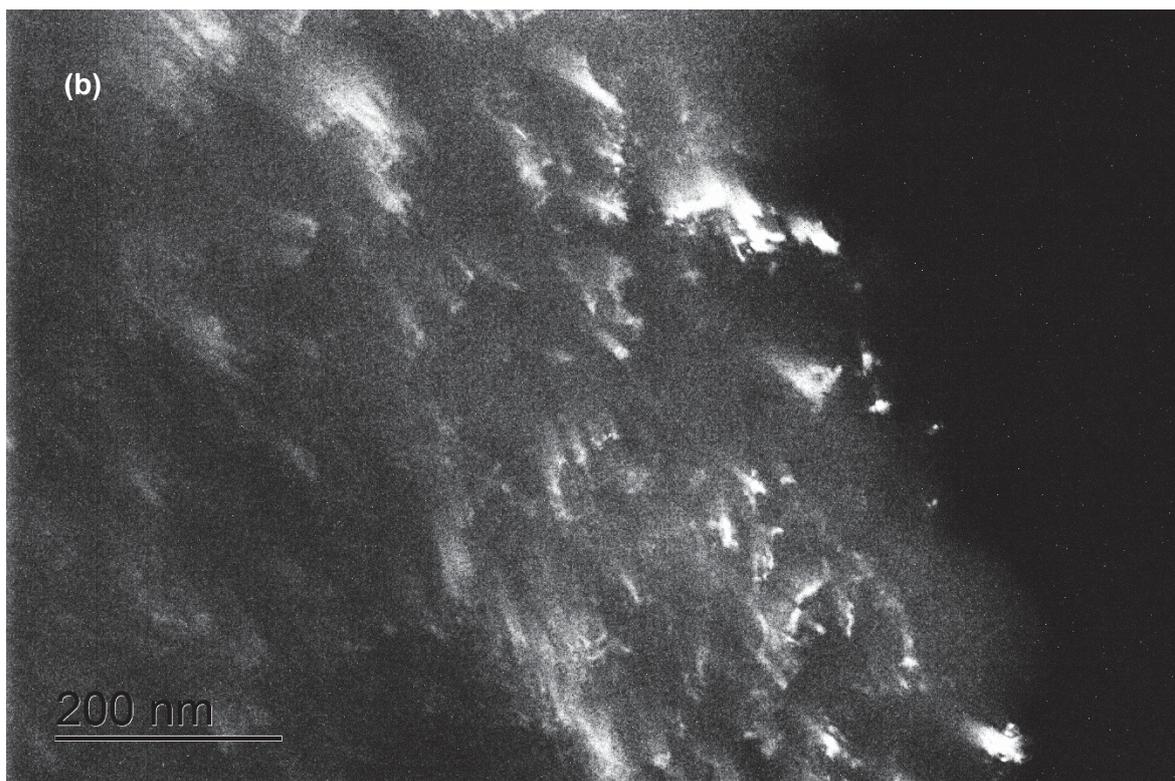


FIGURA 44 - IMAGEM DE MET DO POLÍMERO PURO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.

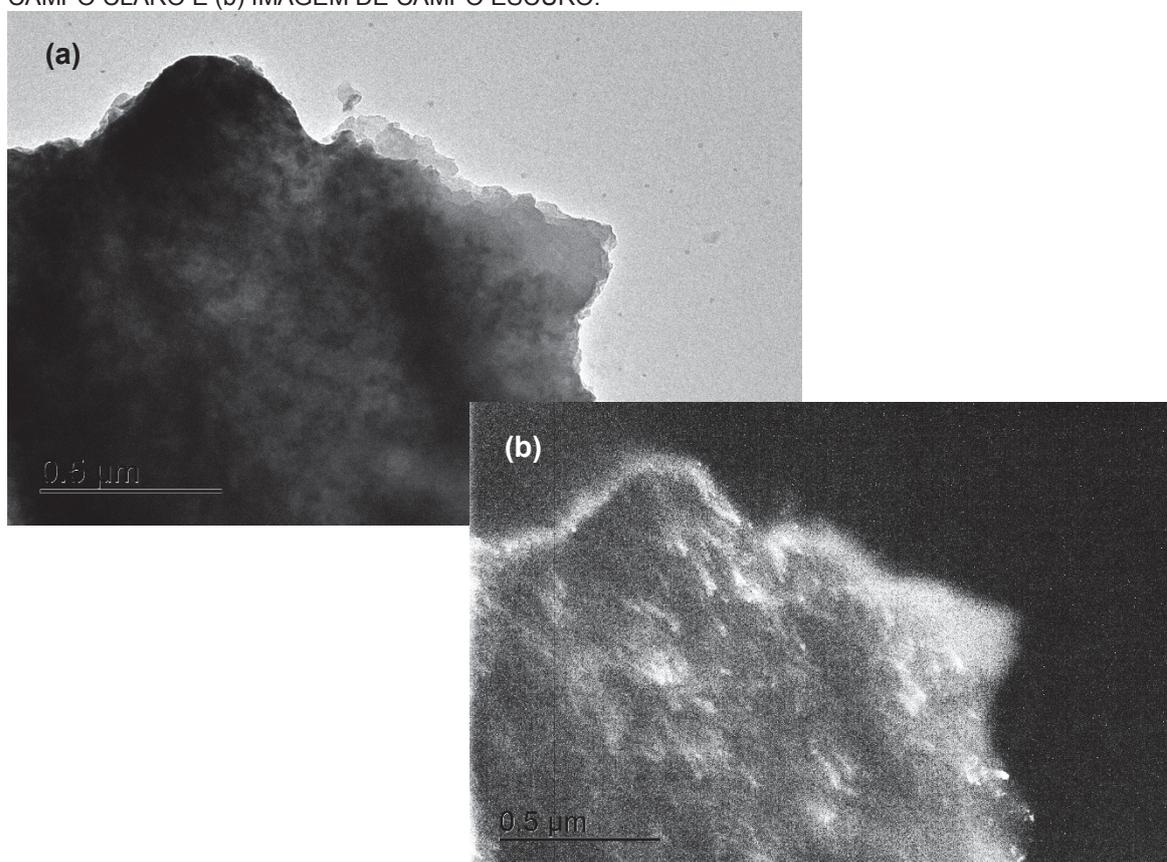


FIGURA 45 - IMAGENS DE MET DO POLÍMERO PURO (SEM TRATAMENTO TÉRMICO), EVIDENCIANDO AS "ESTRIAS" E REGIÕES QUE INDICAM CRISTALINIDADE NO MATERIAL. (a) CAMPO CLARO E (b) CAMPO ESCURO.

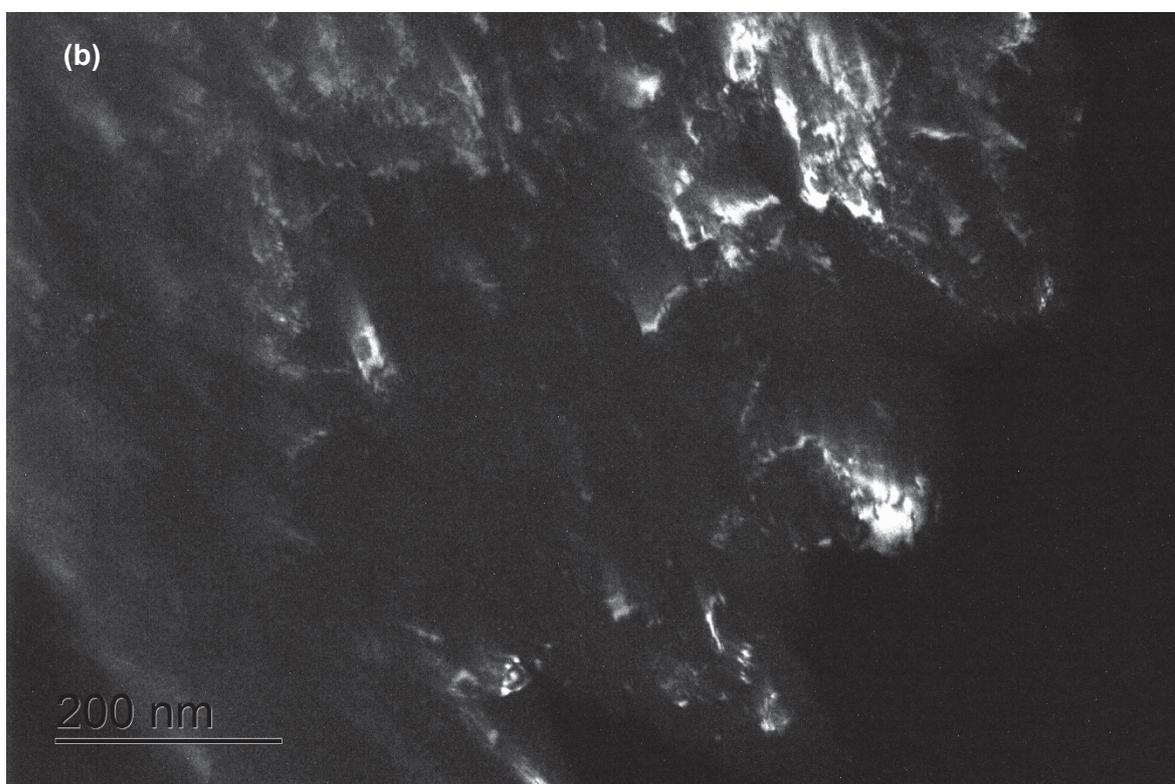
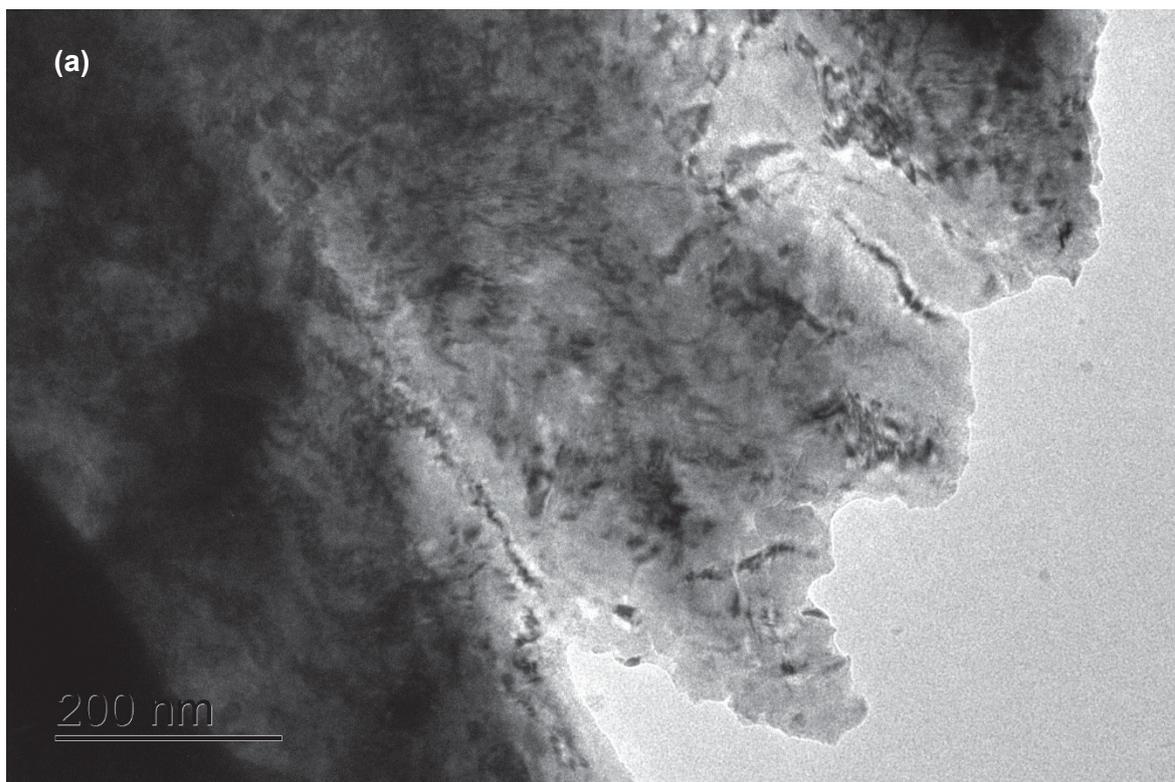
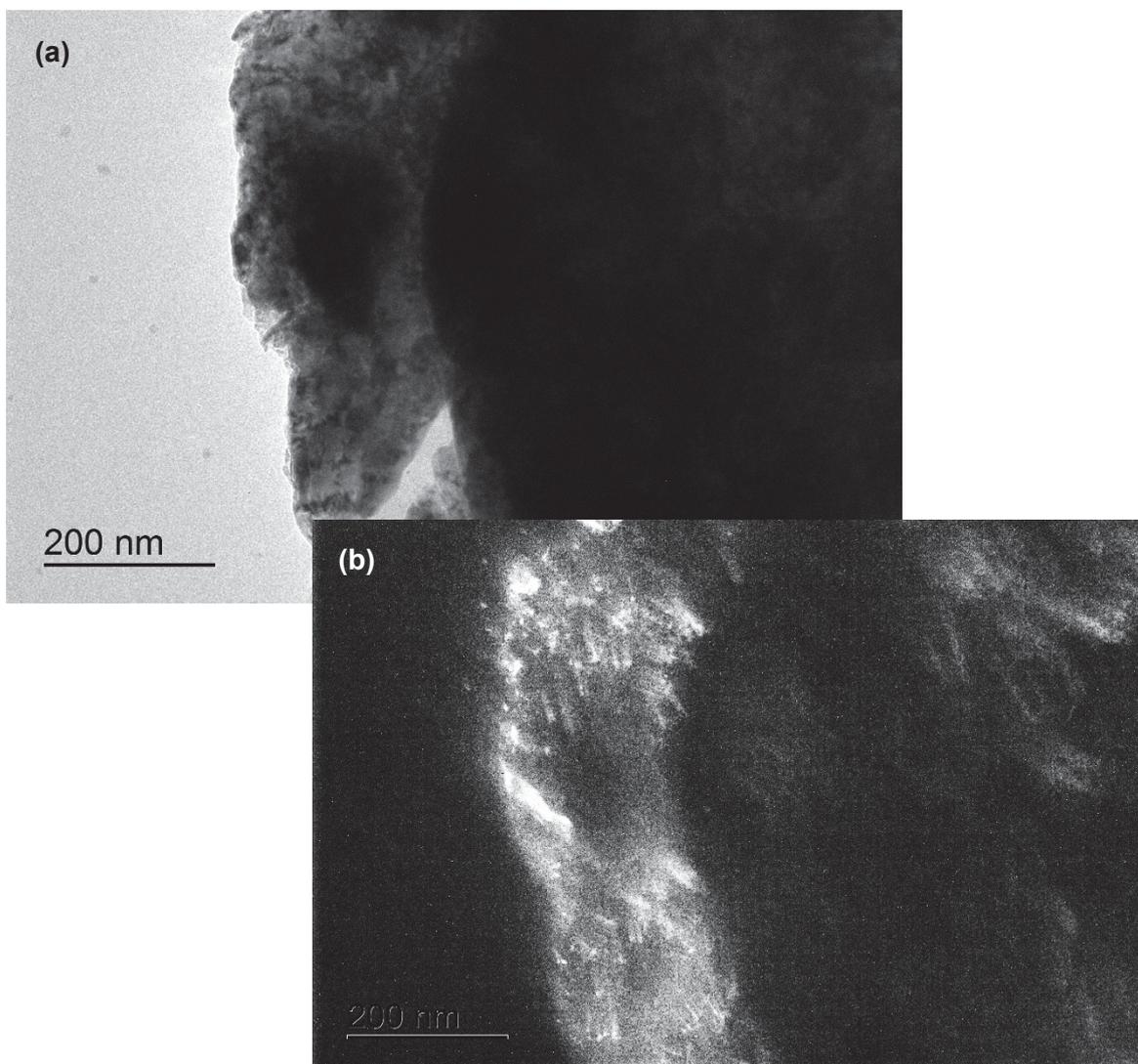


FIGURA 46 - IMAGENS DE MET DO POLÍMERO (SEM TRATAMENTO TÉRMICO) EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b).



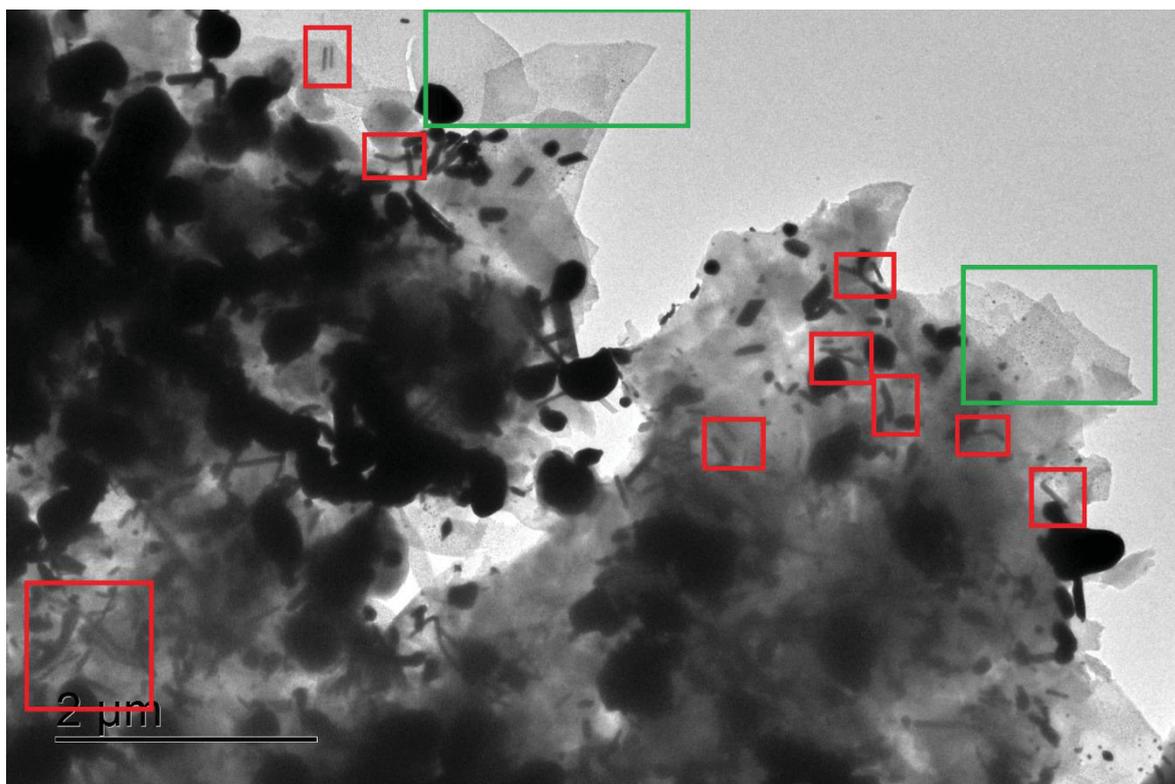
Nas imagens de MET anteriores, foi possível observar a morfologia adotada pelo polímero puro quando em estado sólido, sem tratamento térmico. Especialmente nas imagens de campo claro, ressalta-se a formação de “estrias” na estrutura polimérica, assemelhando-se à “um papel amassado”. O fato interessante a ser enfatizado, diz respeito à característica morfológica extraída das imagens de campo escuro. Nestas, observaram-se regiões que indicam cristalinidade na amostra induzidas pela organização das estruturas poliméricas. Essas regiões com caráter cristalino foram identificadas pelo brilho visto nas imagens que, por sua vez, diz respeito à difração do feixe de elétrons do microscópio causada pelo padrão de organização da amostra. Comparando-se as imagens de campo claro e campo escuro para as mesmas regiões, é possível identificar que os padrões de organização vistos nas imagens de campo escuro se encontram justamente localizados em algumas “estrias” vistas nas imagens de campo claro.

Nesse contexto, o padrão cristalino observado nas imagens de MET vem de encontro com os resultados esperados pela espectroscopia UV-Vis de organização e planarização das cadeias poliméricas em estado sólido que ocasionou o deslocamento batocrômico da banda do polímero naquela caracterização.

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos na área de polímeros conjugados com o objetivo de manipular as morfologias das estruturas poliméricas visando modular suas propriedades óticas e fotofísicas.^{36,70,71} O fato de o polímero puro apresentar tais indícios de organização e cristalinidade já se mostra interessante do ponto de vista de futuras aplicações e estabelece um ramo que pode ser explorado neste sistema.^{35,110}

Objetivando realizar a comparação das morfologias do polímero adotadas quando puro e quando compondo o nanocompósito, as imagens de MET expostas nas Figuras 47 a 49 a seguir foram realizadas para os sistemas sem tratamento térmico.

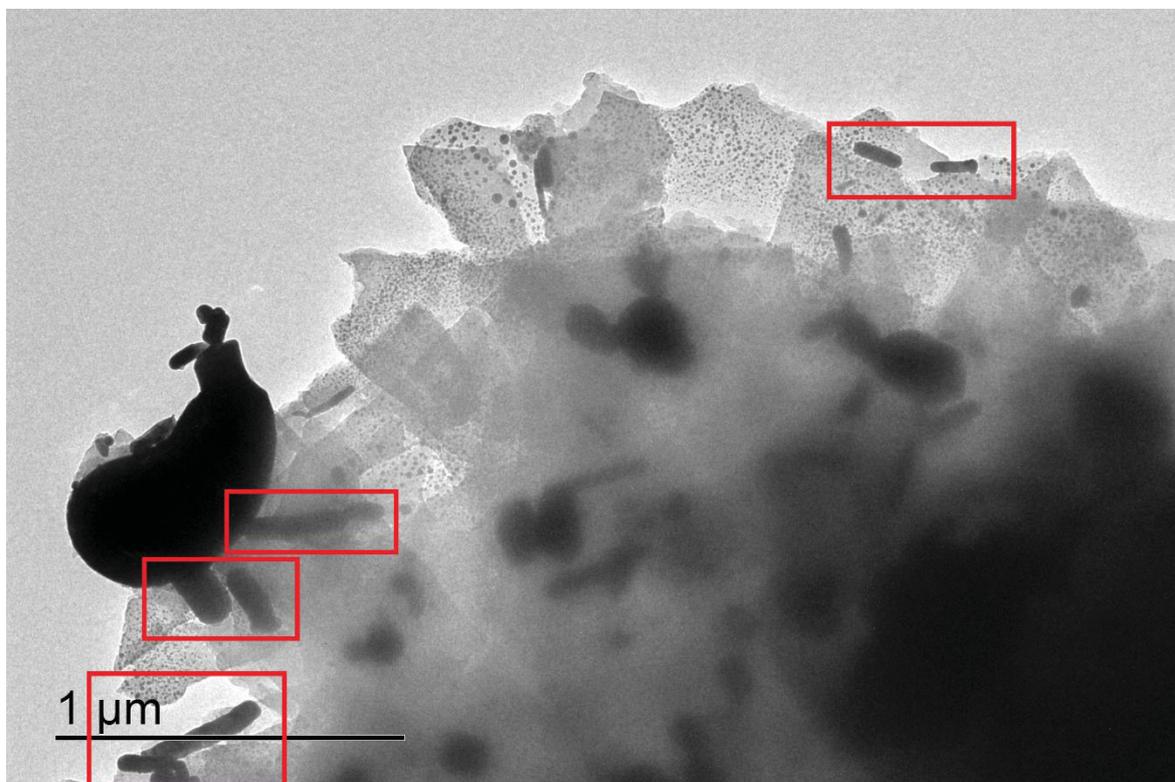
FIGURA 47 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO (SEM TRATAMENTO TÉRMICO), EVIDENCIANDO TODAS AS ESTRUTURAS OBSERVADAS.



Na Figura 47 anterior, tem-se uma imagem com baixa magnificação da amostra que representa uma visão mais abrangente do nanocompósito. Nessa imagem, foi possível observar a presença das estruturas referentes ao APTES, onde as AuNPs se encontram suportadas (destacado em verde). Ressaltam-se as áreas destacadas em vermelho que foram observadas somente no nanocompósito e dizem respeito a estruturas na forma de bastões de pontas arredondadas. Conforme é possível ver na imagem anterior e também

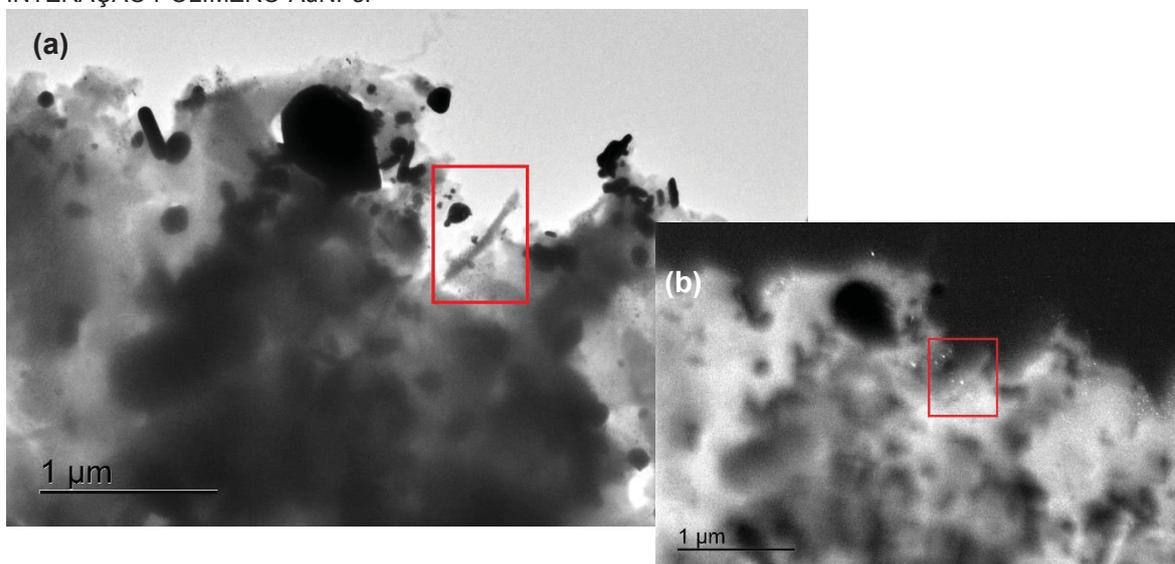
na Figura 48 a seguir, tais estruturas foram encontradas em grande quantidade na amostra e infere-se que digam respeito à organização do polímero quando depositado sobre as AuNPs.

FIGURA 48 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO MOSTRANDO AS ESTRUTURAS EM FORMA DE BASTÃO.



As imagens da Figura 49 a seguir mostram outra região da amostra em campo claro e campo escuro, explorando a interação NPs e polímero.

FIGURA 49 - IMAGENS DE MET EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b), MOSTRANDO A INTERAÇÃO POLÍMERO-AuNPs.



Na imagem de campo claro anterior, observou-se a estrutura em destaque que diz respeito a um bastão semelhante aos diversos visualizados nas Figuras 47 e 48. A imagem de campo escuro da mesma região revelou que o material que constitui o bastão não possui sinais de cristalinidade, mas apresenta um brilho característico dos elétrons espalhados inelasticamente pela amostra, somente. Além disso, foi possível observar na imagem de campo escuro que o bastão está nas proximidades de NPs cristalinas (que dizem respeito as AuNPs). Tal evidência de contato entre as AuNPs e o polímero leva a crer que a organização da estrutura polimérica em forma de bastões pode estar associada à interação do polímero com o substrato contendo as AuNPs ancoradas.

A ausência de regiões poliméricas expressando cristalinidade nas imagens de campo escuro da amostra de nanocompósito evidencia que a planarização das cadeias se tornou menos predominante quando o polímero foi depositado sobre as AuNPs. Ao invés disso, o polímero passou a se organizar em forma de bastões. A literatura reporta que a presença de AuNPs nas proximidades do polímero pode induzir de forma significativa a mudança na morfologia polimérica, ocasionando alterações nas propriedades fotofísicas do material.³⁶ Dessa forma, pode-se presumir que a morfologia de bastão adotada pelo polímero LaPPS87 no nanocompósito diz respeito à formação de macroestruturas induzidas pela organização das cadeias poliméricas, sendo a presença das AuNPs o principal fator para induzir tal organização.

As Figuras 50 e 51 são as imagens de MET do nanocompósito e do LaPPS87 que passaram pelo tratamento térmico a 120°C por 2 horas, revelando mudanças morfológicas decorrentes do *annealing*.

FIGURA 50 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO COM ANNEALING (120°C POR 2 HORAS). (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.

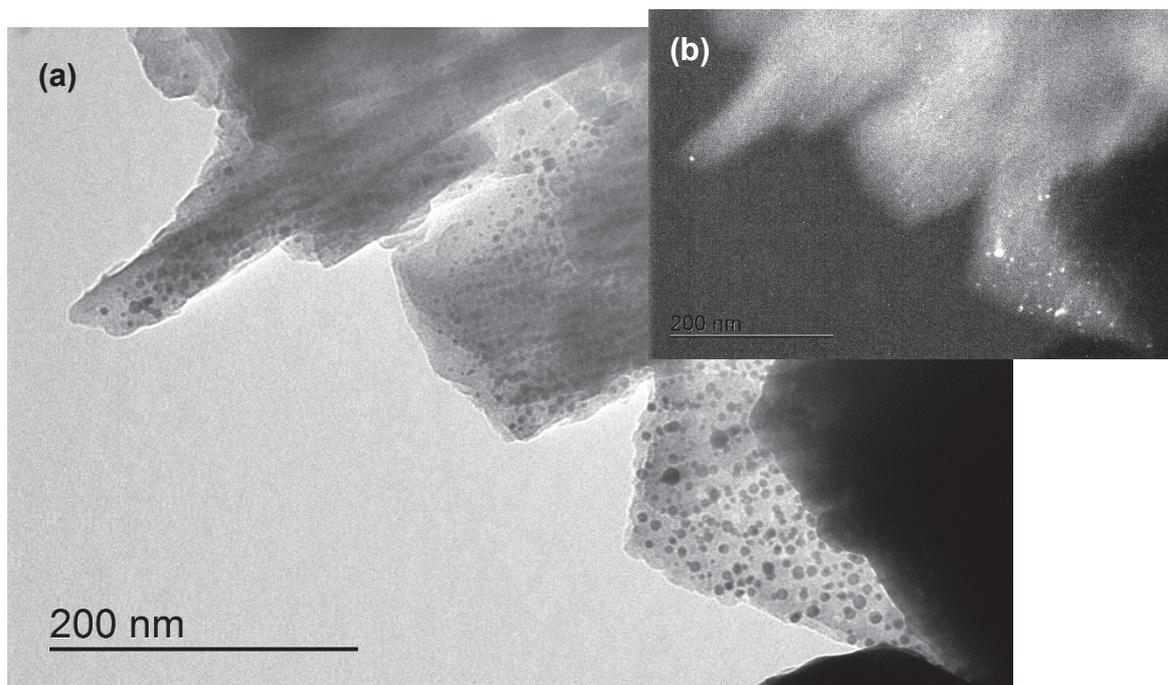
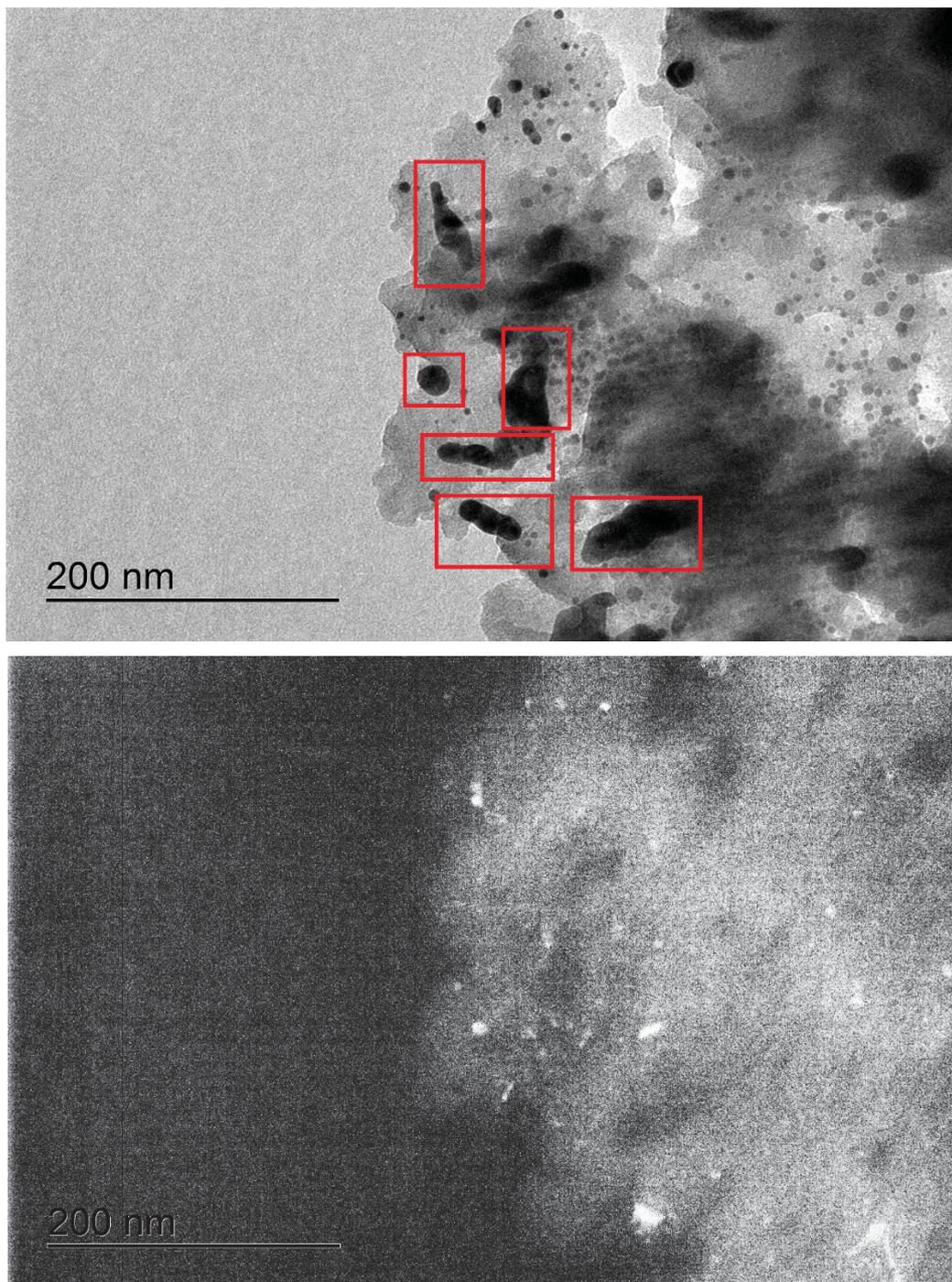


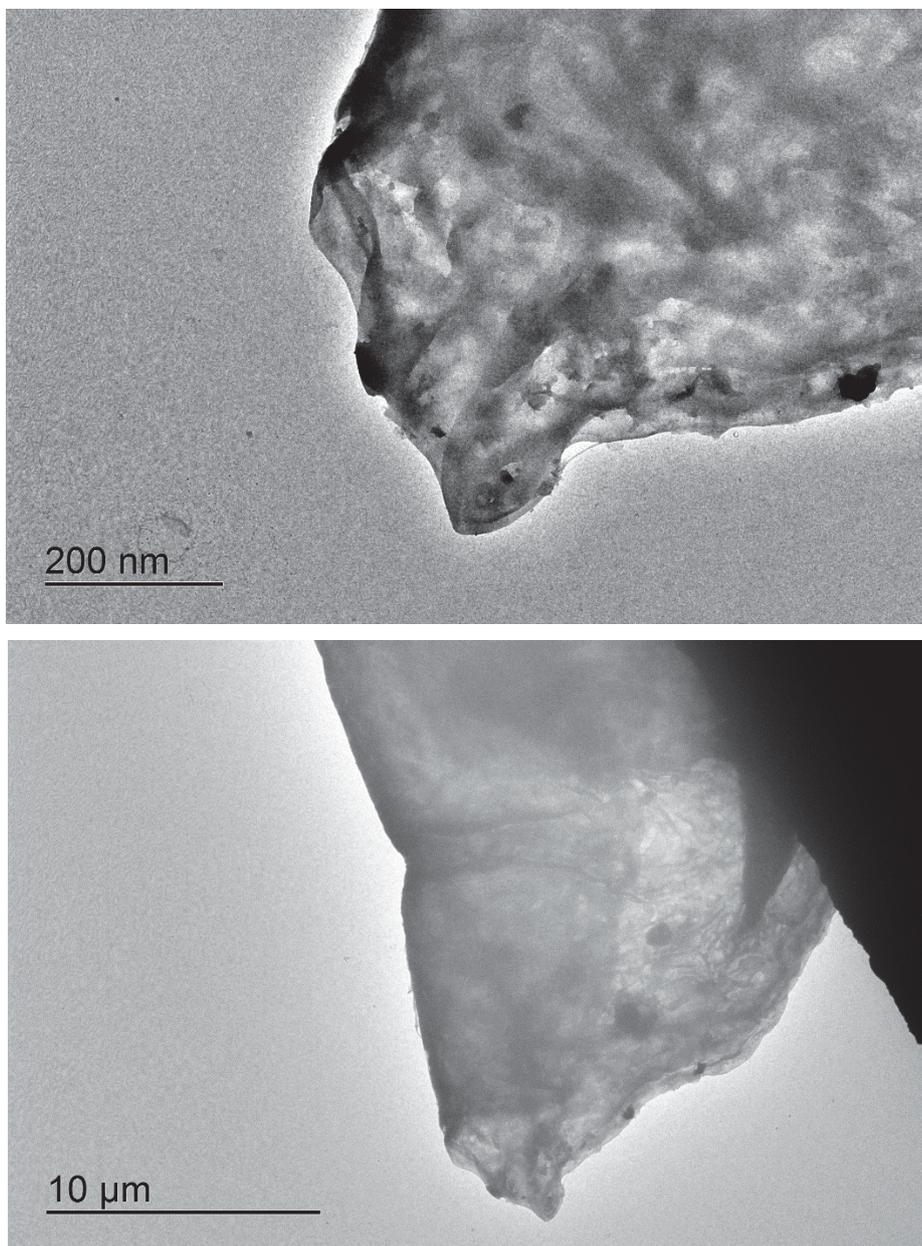
FIGURA 51 - IMAGEM DE MET DO NANOCOMPÓSITO COM ANNEALING (120°C POR 2 HORAS) (EM CAMPO CLARO E CAMPO ESCURO), MOSTRANDO REGIÕES DE AGREGAÇÃO.



Nessas imagens foi possível notar a presença das NPs recobertas pelo filme polimérico (Figura 50) e, em algumas regiões, sinais de agregação das NPs, conforme destacado em vermelho na Figura 51. Esses agregados parecem se diferenciar dos bastões observados no nanocompósito sem tratamento térmico pelo formato e tom mais escuro na imagem, indicando ser de um material com maior número atômico. Por conta disso, sugestiona-se que essas estruturas são resultantes da agregação das AuNPs ocasionada pela aplicação de calor.

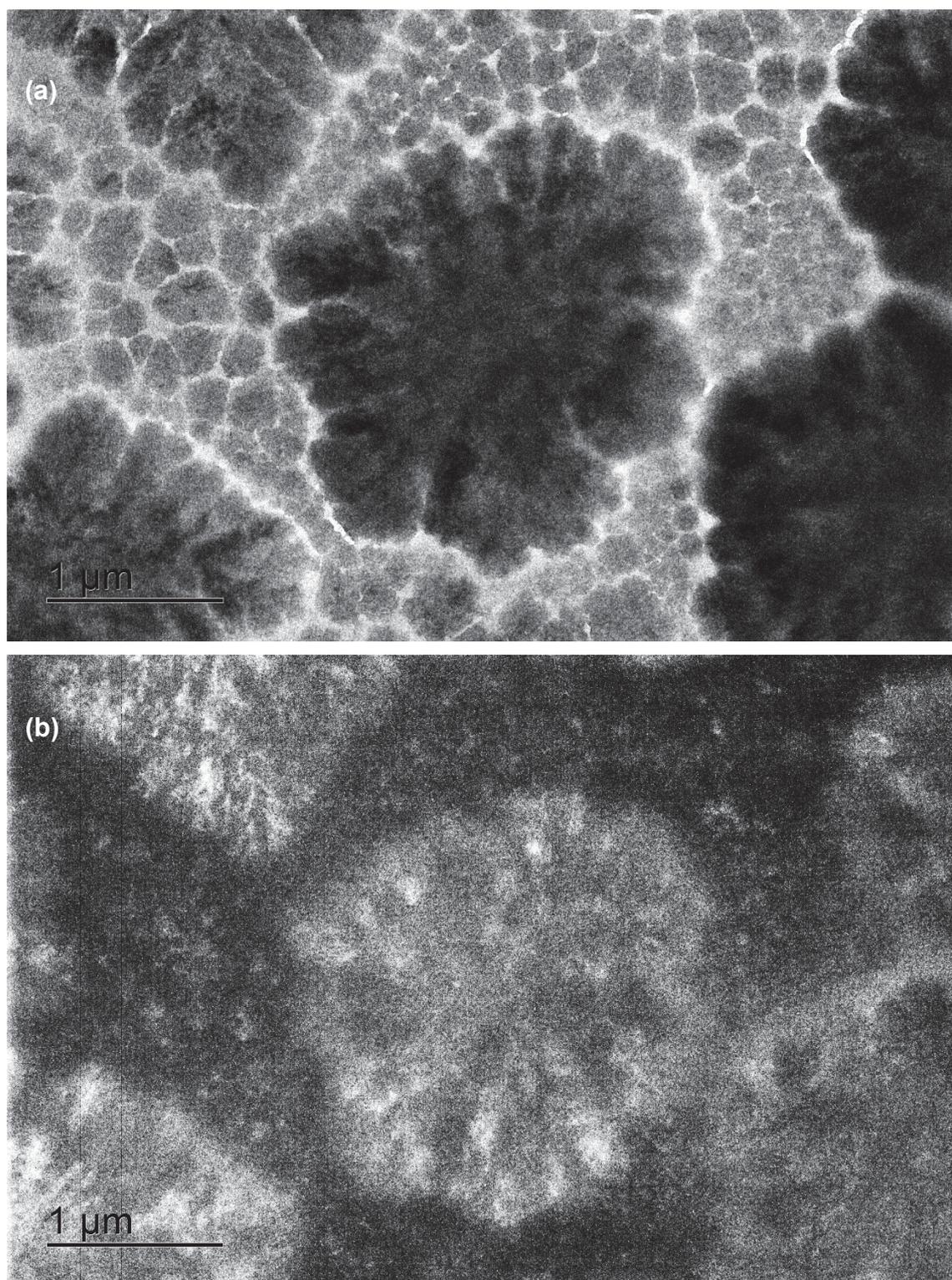
As imagens para o LaPPS87 puro após o *annealing* são expostas nas Figuras 52 a 54 seguir. Nessas imagens foram observadas regiões de filme polimérico sem indícios de regiões cristalinas (Figura 52).

FIGURA 52 - IMAGENS DE MET DO LaPPS87 PURO APÓS O ANNEALING (120°C POR 2 HORAS), EM REGIÕES AMORFAS.



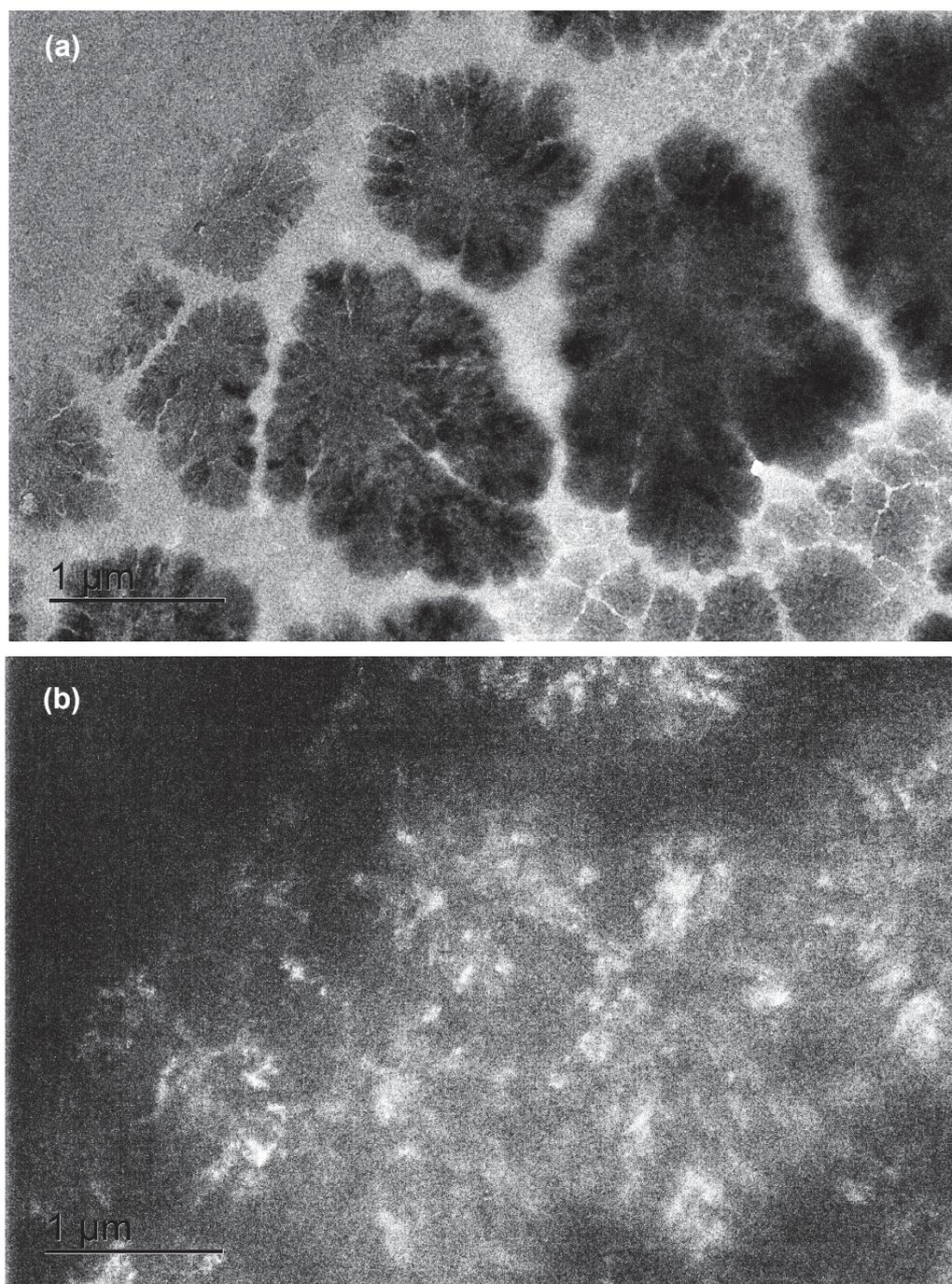
Apesar das regiões de polímero amorfo, as imagens das Figuras 53 e 54 mostraram a organização do LaPPS87 após o *annealing* em estruturas diferentes de qualquer outra observada no restante das amostras. Em algumas regiões, o polímero adotou formatos similares ao de “folhas” e as imagens de campo escuro revelaram haver cristalinidade nas “nervuras” dessas folhas.

FIGURA 53 - IMAGEM DE MET DE CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DO LaPPS87 PURO TRATADO TÉRMICAMENTE A 120°C POR 2 HORAS, EVIDENCIANDO REGIÕES DE CRISTALINIDADE.



Esses resultados corroboram o esperado pela espectroscopia UV-Vis de que o polímero submetido ao tratamento térmico possa ter adotado uma morfologia cristalina, justificando a mudança no formato da banda naquela caracterização.

FIGURA 54 - MET DO LaPPS87 APÓS ANNEALING (120°C POR 2 HORAS) COM REGIÕES CRISTALINAS. (a) IMAGEM DE CAMPO CLARO E (b) IMAGEM DE CAMPO ESCURO.

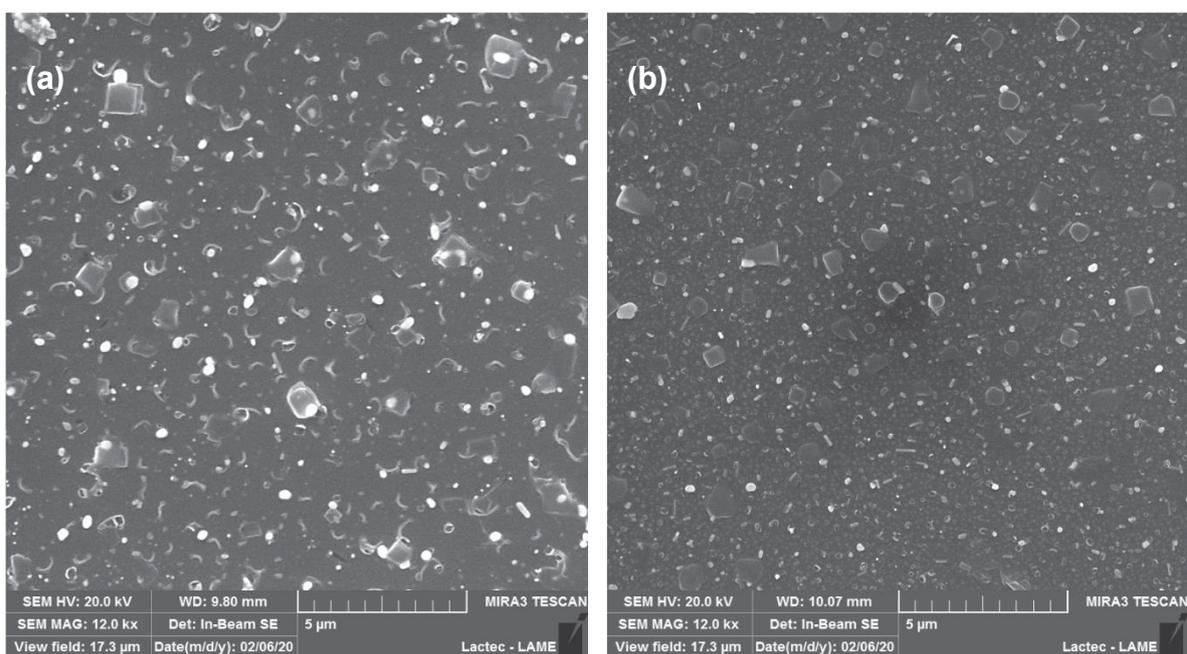


Nesse contexto, os dados extraídos das imagens de MET abrem espaço para realização de outras técnicas de caracterização que possam dar suporte ao observado na morfologia dos materiais. Para isso, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura em alta resolução (MEV-FEG) (para verificação da morfologia da superfície dos filmes) aliada à técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) (para mapeamento químico das amostras).

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura em alta resolução (MEV-FEG) foram realizadas para as amostras de AuNPs, LaPPS87 e nanocompósito com 5 deposições de LaPPS87, sem e com tratamento térmico (120°C por 2 horas), para fins de comparação. Além de analisar a morfologia dos filmes através das imagens adquiridas, também foi utilizada a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para análise qualitativa e semi-quantitativa da composição química das amostras. A Figura 55 diz respeito as imagens obtidas.

FIGURA 55 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES DE AuNPs ANCORADAS EM SUBSTRATO. (a) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).



Nas imagens das AuNPs antes e depois do *annealing*, foi possível observar a morfologia dos filmes de NPs ancoradas no substrato de vidro. As estruturas mais claras e brilhantes nas imagens correspondem a um material de maior número atômico, o que leva a crer que dizem respeito a aglomerados de AuNPs, fato este que pôde ser confirmado pelas imagens de EDS abaixo. Além disso, as estruturas de ouro parecem estar integradas a uma matriz que é provavelmente composta pela fase polimérica do APTES proveniente do processo de redução das NPs. Como relação a essa matriz, a amostra que passou pelo pós-tratamento térmico a 120°C (*annealing*) parece apresentar a superfície mais menos rugosa. As análises de EDS dessas imagens são apresentadas nas figuras a seguir.

FIGURA 56 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE AuNPs SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) RESPECTIVO ESPECTRO DO MAPEAMENTO.

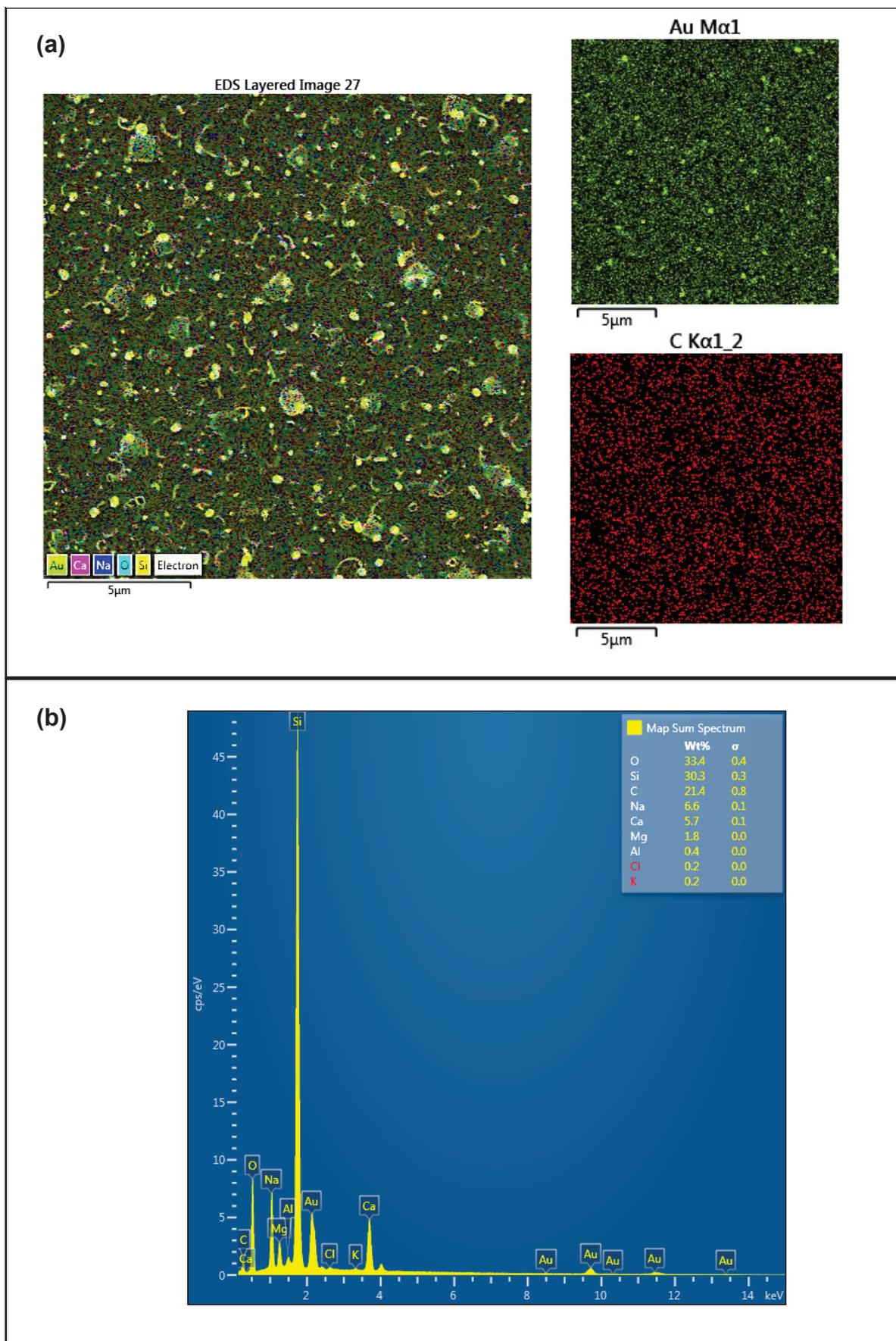
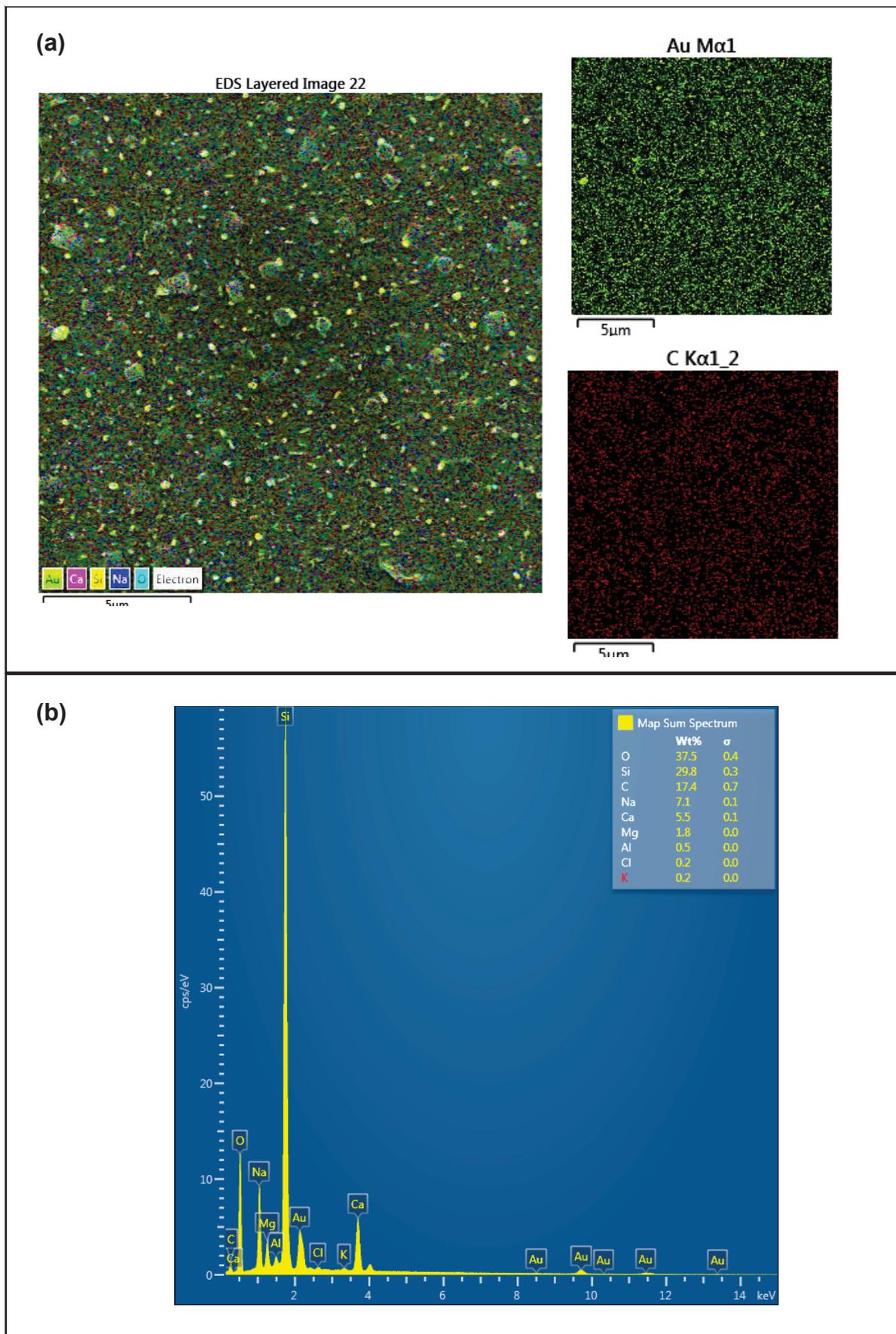


FIGURA 57 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE AuNPs COM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) ESPECTRO DE MAPEAMENTO QUÍMICO.



O EDS de ambas as amostras evidenciou a presença de estruturas de ouro nas regiões brilhantes da imagem de MEV, além da presença de carbono por todo o filme, sustentando a ideia de que a matriz que incorpora as NPs seja composta pelo APTES. Na análise semi-quantitativa foram verificadas maiores porcentagens de silício e oxigênio também provenientes do substrato de vidro em que as AuNPs foram sintetizadas.

Foram feitas imagens de MEV para o polímero LaPPS87 puro e o nanocompósito, sem e com tratamento térmico, conforme as Figuras 58 e 59.

FIGURA 58 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES DE LaPPS87 (a) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).

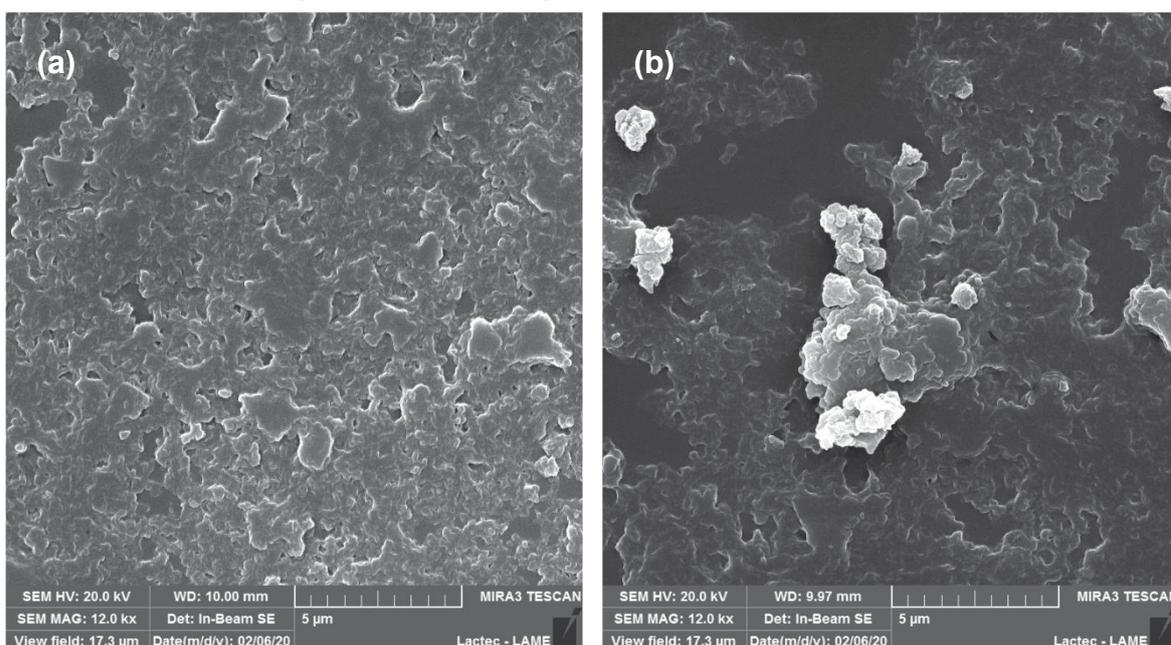


FIGURA 59 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO (a) SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS).

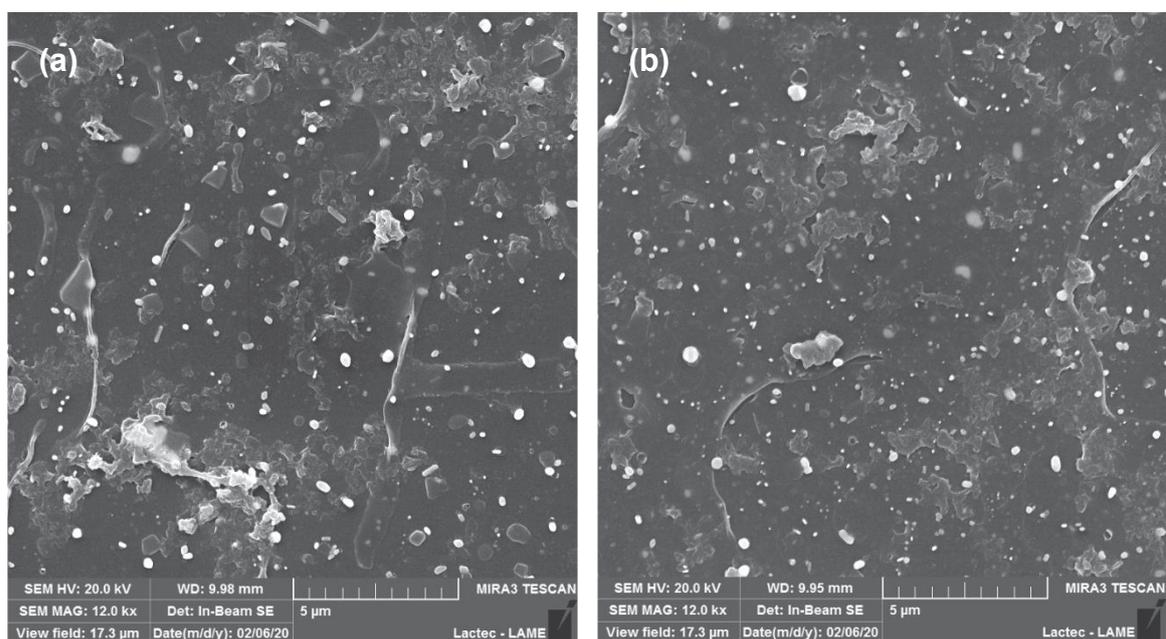


FIGURA 60 - (a) IMAGENS DE EDS DAS AMOSTRAS DE LaPPS87 SEM TRATAMENTO TÉRMICO (ESQUERDA) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (DIREITA). (b) RESPECTIVOS ESPECTROS DE MAPEAMENTO QUÍMICO.

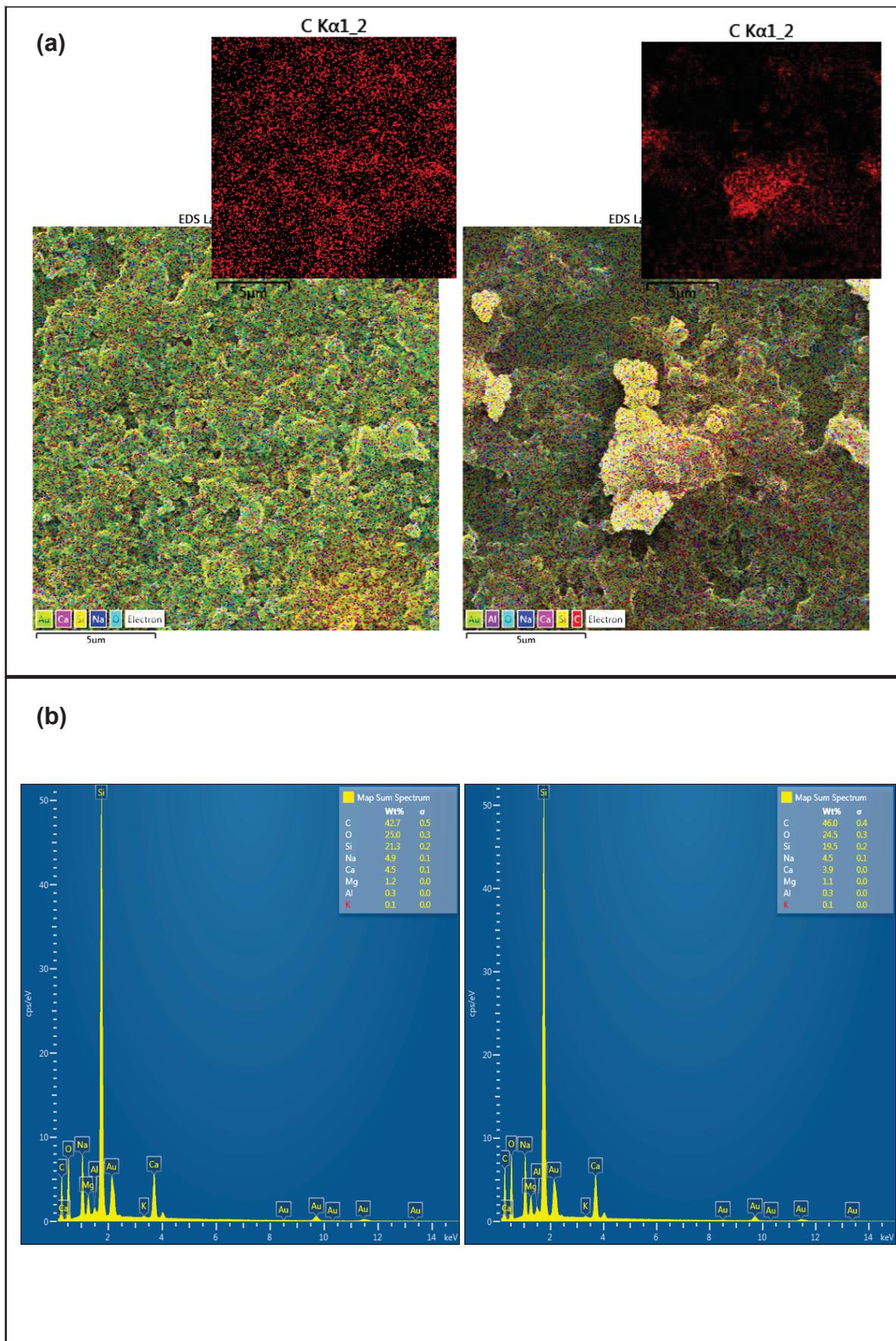


FIGURA 61 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE NANOCOMPÓSITO SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (b) ESPECTRO DE MAPEAMENTO QUÍMICO.

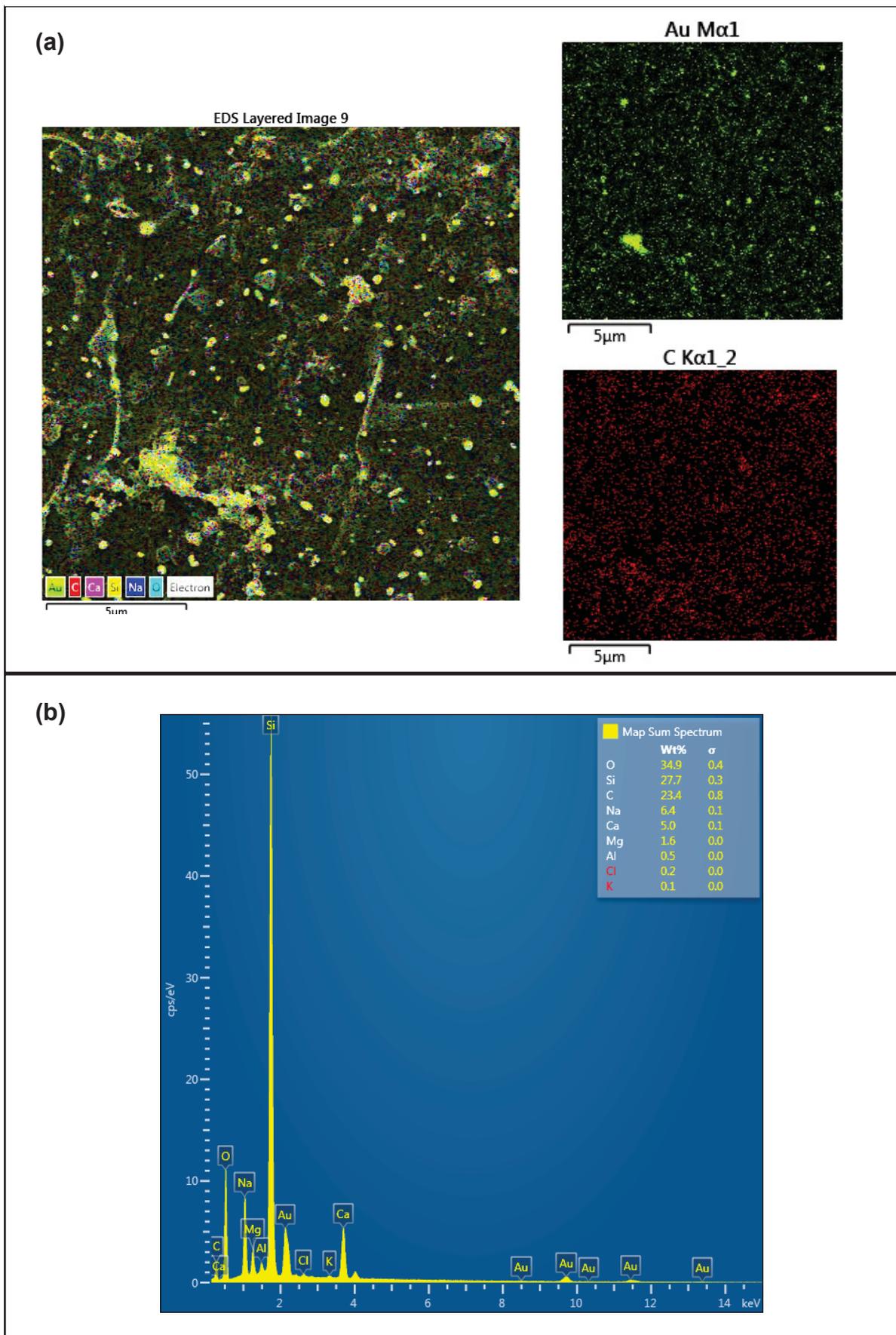
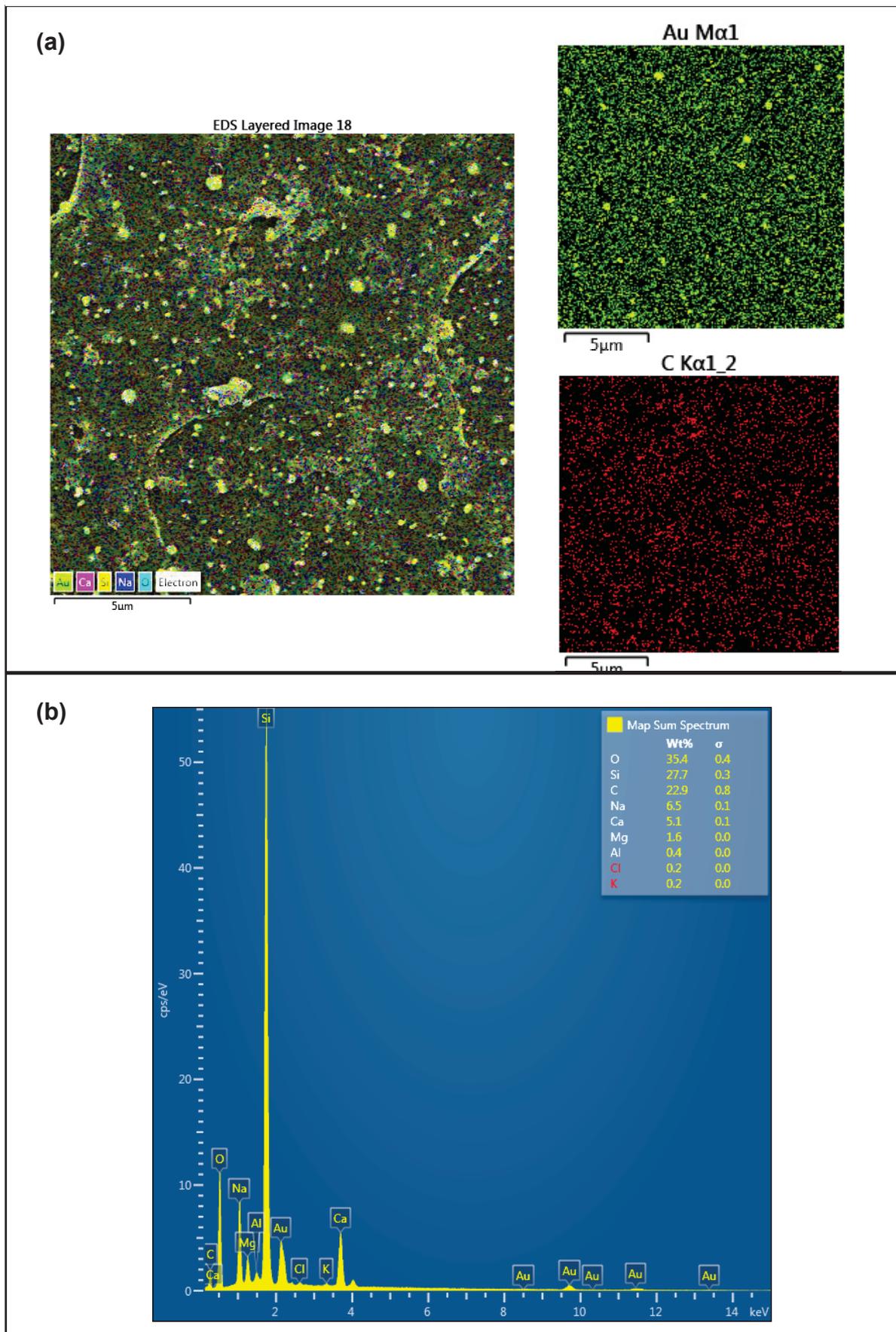


FIGURA 62 - (a) IMAGENS DE EDS DA AMOSTRA DE NANOCOMPÓSITO COM TRATAMENTO TÉRMICO (120°C POR 2 HORAS) E (b) ESPECTRO DE MAPEAMENTO QUÍMICO.



As imagens da Figura 58 mostraram a morfologia do filme de LaPPS87 depositado sobre vidro e na ausência de AuNPs, evidenciando a formação de estruturas provenientes da interação das cadeias poliméricas entre si. Comparadas com as imagens da Figura 59 (nanocompósito), é possível notar a diferença na morfologia adotada pelo polímero quando depositado sobre as AuNPs. O filme polimérico parece mais uniforme e menos rugoso por conta da interação com as NPs que provavelmente leva a uma menor interação intercadeias. Além disso, nas imagens de MEV do nanocompósito, foi possível observar a presença de estruturas de ouro recobertas pelo polímero, levando a crer que a deposição e formação do filme sobre as NPs foi efetiva. Com relação ao tratamento térmico, em ambos os sistemas, o polímero pareceu se organizar em um filme mais uniforme e menos rugoso após a aplicação de temperatura.

Com relação ao EDS das amostras de polímero (Figura 60) foram mapeadas altas porcentagens de carbono (a maior entre todos os elementos), comprovando que as estruturas observadas nas imagens dizem respeito ao filme de LaPPS87. É importante ressaltar que o EDS não revelou porcentagens de paládio (proveniente do catalisador utilizado na reação de polimerização), indicando que as regiões cristalinas observadas nas imagens de MET para o LaPPS87 puro não são referentes a nanoestruturas metálicas de paládio. Um indício desse fato já podia ser visto nas imagens de MET em função do baixo contraste das estruturas tipo bastão.

O EDS das amostras de nanocompósito (sem e com tratamento térmico) mostraram a presença de ouro nas regiões mais brilhantes das imagens relacionadas com aglomerações das AuNPs. Os espectros apresentaram porcentagem significativa de carbono (a terceira maior porcentagem) originária do filme polimérico depositado sobre as AuNPs (além de poder ser oriunda da camada mais interna de APTES). Além disso, silício e oxigênio também foram identificados em todas as amostras e podem ser provenientes do substrato de vidro.

Diante dos resultados apresentados para o nanocompósito, é possível verificar a relevância da síntese do polímero e das AuNPs, bem como os resultados obtidos da junção dos dois componentes. No âmbito morfológico, o nanocompósito apresentou propriedades distintas dos materiais isolados, abrindo oportunidades para explorar esse campo mais a fundo, através de outras técnicas de caracterização. Colocando em voga as propriedades fotofísicas, o *overlap* espectral entre a banda de emissão do polímero e a banda *plasmon* se apresenta como uma das possibilidades mais interessantes do trabalho e revela um segmento de futuras aplicações promitentes.

6 CONCLUSÕES

Com relação à síntese do polímero LaPPS87, as caracterizações estruturais evidenciaram a obtenção de todas as moléculas necessárias para síntese do polímero nas etapas desenvolvidas neste trabalho. Além disso, por conta das propriedades fotofísicas do polímero relativas, principalmente, ao seu comprimento de onda da emissão, supõe-se que a estrutura polimérica apresente algumas unidades fluorenona, fato esse que foi indicado pelas caracterizações de FTIR. Apesar de ter sido um fato fortuito, a inserção de fluorenona na cadeia polimérica apresentou-se altamente interessante do ponto de vista de *overlap* com a banda *plasmon*, constituindo propriedades fotofísicas únicas ao nanocompósito.

Colocando em voga a síntese de AuNPs em substrato de vidro, a rota foi executada com sucesso, dando origem a filmes homogêneos e altamente reprodutíveis. Pela espectroscopia UV-Vis e DRX, foi possível constatar a formação de AuNPs pela presença da banda *plasmon* e do pico referente a ouro metálico nanoestruturado, respectivamente. As imagens de MET e MEV permitiram estimar o tamanho médio das AuNPs obtidas na síntese e evidenciaram NPs bem distribuídas pela amostra.

No âmbito do nanocompósito obtido da junção do polímero sintetizado e das AuNPs em substrato, os resultados apresentaram propriedades interessantes provenientes da sinergia dos materiais. A obtenção do nanocompósito dá origem a, pelo menos, dois segmentos a serem explorados e são eles a morfologia e as propriedades fotofísicas. As caracterizações de MET evidenciaram diferentes morfologias adotadas pelo polímero quando depositado sobre substratos distintos, proveniente da interação polímero-AuNPs. Com relação as caracterizações fotofísicas, o atual trabalho encaixa-se no estudo da comunidade espectro-plasmônica, explorando a síntese de nanomateriais, bem como suas propriedades no campo de *plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy*.

Todas as amostras foram submetidas à tratamento térmico a fim de verificar a influência da temperatura na morfologia adotada pelos materiais. Para o LaPPS87 e o nanocompósito, os espectros UV-Vis mostraram indícios de mudanças na morfologia do polímero, o que pôde ser visualizado nas imagens de MET e MEV. Além disso, as caracterizações fotofísicas revelaram a permanência da interação AuNPs-LaPPS87 através da sobreposição espectral, mesmo após o tratamento térmico.

De forma geral, o desenvolvimento deste trabalho expressa a inserção da área de nanomateriais no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa e teve como objetivo investigar as propriedades oriundas da junção de polímeros luminescentes com nanoestruturas metálicas, visando aplicações em sensores óticos.

7 TRABALHOS FUTUROS

Visto os resultados obtidos neste trabalho, como perspectivas para trabalhos futuros podem-se fazer as seguintes recomendações:

- Sintetizar AuNPs pela rota proposta neste trabalho e funcionalizá-las com outros compostos luminescentes;
- Estimar a proporção de fluorenona no polímero a fim de modular as propriedades de absorção e emissão através de novas sínteses de polimerização;
- Estudar a variação da estrutura química polimérica, utilizando-se de outros monômeros para obter o *overlap* entre a banda de absorção do polímero e a banda *plasmon*;
- Realizar tratamentos térmicos em outras temperaturas a fim de analisar as suas implicações nas propriedades morfológicas e óticas do nanocompósito;
- Sintetizar AuNPs em dispersão passivadas pelo LaPPS87;
- Aplicar o nanocompósito obtido neste trabalho em sensores de fibra ótica e analisar seu desempenho de forma prática.

REFERÊNCIAS

1. Zarbin, A. J. G. Química De (Nano)Materiais. *Quim. Nov.* **30**, 1469–1479 (2007).
2. Martins, M. A. & Trintade, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Quim. Nova* **35**, 1434–1446 (2012).
3. Quina, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Quim. Nova* **27**, 1028–1029 (2004).
4. Pereira, J. de C. Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica, com posterior deposição de grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos. *Universidade Federal do Paraná* (2016).
5. Su, S., Wu, W., Gao, J., Lu, J. & Fan, C. Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring. *J. Mater. Chem.* **22**, 18101–18110 (2012).
6. Jans, H. & Huo, Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2849–2866 (2012).
7. Krishnendu, S., Sarit S., A., Chaekyu, K., Xiaoning, L. & Vincent M., R. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chem. Rev.* **112**, 2739–2779 (2014).
8. Gericke, M. & Pinches, A. Biological synthesis of metal nanoparticles. *Hydrometallurgy* **83**, 132–140 (2006).
9. Stupp, S. Introduction : Functional Nanostructures. *Chem. Rev.* **105**, 1023–1024 (2005).
10. Thakkar, K. N., Mhatre, S. S. & Parikh, R. Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **6**, 257–262 (2010).
11. Jatschka, J., Dathe, A., Csáki, A., Fritzsche, W. & Stranik, O. Propagating and localized surface plasmon resonance sensing - A critical comparison based on measurements and theory. *Sens. Bio-Sensing Res.* **7**, 62–70 (2016).
12. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
13. Heidemann, B. R., Chiamenti, I., Oliveira, M. M., Muller, M. & Fabris, J. L. Functionalized Long Period Grating-Plasmonic Fiber Sensor Applied to the Detection of Glyphosate in Water. *J. Light. Technol.* **36**, 863–870 (2018).
14. Rutyna Heidemann, B., Chiamenti, I., Oliveira, M. M., Muller, M. & Fabris, J. L. Plasmonic optical fiber sensors: enhanced sensitivity in water-based environments. *Appl. Opt.* **54**, 8192 (2015).
15. Heidemann, B. R. Sensor a fibra ótica nanoestruturado e funcionalizado para aplicação em ambientes hídricos. (2016).
16. Heidemann, B. R. *et al.* Matching long-period grating modes and localized plasmon resonances: effect on the sensitivity of the grating to the surrounding refractive index. *Appl. Opt.* **55**, 8979–8985 (2016).
17. Epifani, M., Giannini, C., Tapfer, L. & Vasanelli, L. Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ thin films. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2385–2393 (2000).
18. de Oliveira, R. E. P. *et al.* Fabrication and Optical Characterization of Silica Optical Fibers Containing Gold Nanoparticles. *Appl. Mater. Interfaces* **7**, 370–375 (2015).
19. Frycová, M. *et al.* Mixed Matrix Membranes Based on 3-aminopropyltriethoxysilane Endcapped Polyimides and Silicalite-1. *J. Appl. Polym. Sci.* **124**, E233–E240 (2012).
20. Pasternack, R. M., Amy, S. R. & Chabal, Y. J. Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: Dependence on solution temperature. *Langmuir* **24**, 12963–12971 (2008).
21. Sun, X. & Wei, W. Electrostatic-assembly-driven formation of micrometer-scale supramolecular sheets of (3-aminopropyl)triethoxysilane(APTES)-HAuCl₄ and their subsequent transformation into stable APTES bilayer-capped gold nanoparticles through a thermal process. *Langmuir* **26**, 6133–6135 (2010).

22. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 801–802 (1994). doi:10.1039/c39940000801
23. Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Prog. Poly. Sci.* **28**, 875–962 (2003).
24. Ferreira, M. *et al.* Langmuir and langmuir-blodgett films of polyfluorenes and their use in polymer light-emitting diodes. *J. Polym. Res.* **14**, 39–44 (2007).
25. Nowacki, B. *et al.* Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer (Guildf)*. **50**, 6057–6064 (2009).
26. Oliveira, H. P. M. De, Cossello, R. F., Atvars, T. D. Z. & Akcelrud, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quim. Nova* **29**, 277–286 (2006).
27. Inagaki, C. S., Oliveira, M. M. & Zarbin, A. J. G. Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **516**, 498–510 (2018).
28. Balazs, A. C., Emrick, T. & Russell, T. P. Nanoparticle Polymer Composites : Where Two Small Worlds Meet. *Science (80-.)*. **314**, 1107–1110 (2006).
29. Guan, Z., Polavarapu, L. & Xu, Q. H. Enhanced two-photon emission in coupled metal nanoparticles induced by conjugated polymers. *Langmuir* **26**, 18020–18023 (2010).
30. Park, J. H., Lim, Y. T., Park, O. O. & Kim, Y. C. Enhancement of photostability in blue-light-emitting polymers doped with gold nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 331–334 (2003).
31. Li, J.-F., Li, C.-Y. & Aroca, R. F. Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3962–3979 (2017).
32. Chen, H. *et al.* Plasmon-molecule interactions. *Nano Today* **5**, 494–505 (2010).
33. Jaramillo-Isaza, F. & Turner, M. L. Synthesis and properties of conjugated oligomers containing fluorene, fluorenone, thiophene and cyclopentadithiophenone units. (2005). doi:10.1039/b511349k
34. Nowacki, B. F. Polímeros Quirais Conjugados para Aplicação em Metamateriais. (Universidade Federal do Paraná, 2015).
35. Zanlorenzi, C., Nowacki, B. & Akcelrud, L. Expression of chirality amplification in self-assembled achiral/chiral polyfluorene blends. *J. Mater. Chem. C* **7**, 6161 (2019).
36. Oh, H. S. *et al.* Chiral poly(fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) and nanocomposites with gold nanoparticles: Plasmonically and structurally enhanced chirality. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17346–17348 (2010).
37. Oliveira, M. M. Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina : síntese, caracterização e propriedades. (Universidade Federal do Paraná, 2005).
38. Nagarajan, R. in *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization* 2–14 (American Chemical Society, 2008).
39. KAMAT, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7729 (2002).
40. Rad, A. G., Abbasi, H. & Afzali, M. H. Gold nanoparticles: Synthesising, characterizing and reviewing novel application in recent years. *Phys. Procedia* **22**, 203–208 (2011).
41. Ye, X. *et al.* Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. 2804–2817 (2012). doi:10.1021/nn300315j
42. Zhang, Y. *et al.* New gold nanostructures for sensor applications: A review. *Materials (Basel)*. **7**, 5169–5201 (2014).
43. Atwater, H. A. The promise of plasmonics. *Sci. Am.* **296**, 56–63 (2007).
44. Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X. & Rotello, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.* **112**, 2739–2779 (2012).
45. Grattan, K. T. V. & Sun, T. Fiber optic sensor technology: An overview. *Sensors Actuators, A Phys.* **82**, 40–61 (2000).
46. Szunerits, S. & Boukherroub, R. Sensing using localised surface plasmon resonance sensors. *Chem. Commun.* **48**, 8999–9010 (2012).
47. Ju, S. *et al.* Development of Au nano-particles cladding-doped optical fiber for surface plasmon resonance sensor applications. in *The Third International Conference on*

- Sensor Device Technologies and Applications* 89–94 (2012). doi:10.1155/2009/979761.
48. Lépinay, S., Kham, K., Millot, M. C. & Carbonnier, B. In-situ polymerized molecularly imprinted polymeric thin films used as sensing layers in surface plasmon resonance sensors: Mini-review focused on 2010–2011. *Chem. Pap.* **66**, 340–351 (2012).
 49. Ju, S. *et al.* Effect of TEOS addition on formation of Au metal nano-particles in the Au-doped optical fiber and its optical nonlinearity. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 2578–2582 (2010).
 50. Merchant, D., Scully, P. J., Edwards, R. & Grabowski, J. Optical fibre fluorescence and toxicity sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **48**, 476–484 (1998).
 51. Cao, J., Sun, T. & Grattan, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **195**, 332–351 (2014).
 52. Tu, M. H., Sun, T. & Grattan, K. T. V. Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (SPR)-based sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **164**, 43–53 (2012).
 53. Ju, S. *et al.* Effect of heat treatment of optical fiber incorporated with Au nanoparticles on surface plasmon resonance. *Opt. Mater. Express* **5**, 1440 (2015).
 54. Couto, G. G. Do. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. (2006).
 55. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodispersed nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
 56. Kiely, C., Brust, M., Schiffrin, D. J., Fink, J. & Bethell, D. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1655–1656 (1995).
 57. Castro, E. G., Salvatierra, R. V., Schreiner, W. H., Oliveira, M. M. & Zarbin, A. J. G. Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater* **22**, 360–370 (2010).
 58. Oliveira, M. M. *et al.* A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures. *J. Phys. Chem. B* **110**, 17063–17069 (2006).
 59. Tanimoghdam, S. & Salabat, A. A microemulsion method for preparation of thiol-functionalized gold nanoparticles. *Particuology* **37**, 33–36 (2018).
 60. Goulet, P. J. G. & Lennox, R. B. New Insights into Brust-Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis. *J. AM. CHEM. SOC* **132**, 9582–9584 (2010).
 61. Vandenberg, E. T. *et al.* Structure of 3-Aminopropyl Triethoxy Silane on Silicon Oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **147**, 103–118 (1991).
 62. Kim, J. Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. *ACS Symp. Ser.* **1062**, 141–165 (2011).
 63. Sun, X., Jiang, X., Dong, S. & Wang, E. One-Step Synthesis and Size Control of Dendrimer-Protected Gold Nanoparticles: A Heat-Treatment-Based Strategy. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 1024–1028 (2003).
 64. Sun, X., Dong, S. & Wang, E. One-step preparation and characterization of poly(propyleneimine) dendrimer-protected silver nanoclusters. *Macromolecules* **37**, 7105–7108 (2004).
 65. Aslam, M., Fu, L., Su, M., Vijayamohan, K. & Dravid, V. P. Novel one-step synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **14**, 1795–1797 (2004).
 66. Newman, J. D. S. & Blanchard, G. J. Formation of gold nanoparticles using amine reducing agents. *Langmuir* **22**, 5882–5887 (2006).
 67. Newman, J. D. S. & Blanchard, G. J. Formation and encapsulation of gold nanoparticles using a polymeric amine reducing agent. *J. Nanoparticle Res.* **9**, 861–868 (2007).
 68. Hideki Shirakawa, B., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., W A N K Chiang, C. H. & Heeger, A. J. *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen*

- Derivatives of Polyacetylene, (CH)*. (1977).
69. Yan, J. C., Cheng, X., Zhou, Q. L. & Pei, J. Chiral polyfluorene derivatives: Synthesis, chiroptical properties, and investigation of the structure-property relationships. *Macromolecules* **40**, 832–839 (2007).
 70. Sahu, D., Chu, H., Yang, P. & Lin, H. Surface Modification of Gold Nanorods by Grafting Fluorene-Based Conjugated Copolymers Containing Thiol-Pendants. *Macromol. Chem. Phys.* **213**, 1550–1558 (2012).
 71. Shang, L. *et al.* Fluorescent conjugated polymer-stabilized gold nanoparticles for sensitive and selective detection of cysteine. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13414–13417 (2007).
 72. Taranekar, P. *et al.* Nanocomposite Films of a Polyfluorene Copolymer and Carbazole–Thiol-Capped Gold Nanoparticles: Electrochemical Crosslinking and Energy-Transfer Properties. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 347–354 (2008).
 73. Kang, K. A., Wang, J., Jasinski, J. B. & Achilefu, S. Fluorescence Manipulation by Gold Nanoparticles: From Complete Quenching to Extensive Enhancement. *J. Nanobiotechnology* **9**, 8–17 (2011).
 74. Yu, H., Peng, Y., Yang, Y. & Li, Z.-Y. Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications. *npj Comput. Mater.* **5**, 1–14 (2019).
 75. Heldt, J. R., Józefowicz, M. & Kaminski, J. Spectroscopic Studies of Fluorenone Derivatives. *J. Fluoresc.* **11**, 65–73 (2001).
 76. List, E. J. W., Guentner, R., Scanducci de Freitas, P. & Scherf, U. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. *Adv. Mater.* **14**, 374 (2002).
 77. Sims, M. *et al.* Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 765 (2004).
 78. Okamoto, Y., Suzuki, K., Ohta, K., Hatada, K. & Yuki, H. Optically active poly(triphenylmethyl methacrylate) with one-handed helical conformation. *Am. Chem. Soc.* **101**, 4763–4765 (1979).
 79. Okamoto, Y., Matsuda, M., Nakano, T. & Yashima, E. Asymmetric Polymerization of Isocyanates with Optically Active Anionic Initiators. *Polym. J.* **25**, 391–396 (1993).
 80. Sanada, Y. & Sato, T. Induced circular dichroism of an optically active polyfluorene derivative in phase-separating solutions. *Polym. J.* **42**, 195–200 (2010).
 81. Gautier, C. & Bürgi, T. Chiral N-Isobutyryl-cysteine Protected Gold Nanoparticles: Preparation, Size Selection, and Optical Activity in the UV-vis and Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11079–11087 (2006).
 82. Lieberman, I., Shemer, G., Fried, T., Kosower, E. M. & Markovich, G. Plasmon-resonance-enhanced absorption and circular dichroism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 4855–4857 (2008).
 83. Vidal, D. S. M. Síntese total de produtos naturais isoladas de *Edessa meditabunda* (HEMIPTERA: PENTATOMIDAE) e *Eleutherodactylus iberia* (ANURA: ELEUTHERODACTYLIDAE). (2016).
 84. Abbel, R. *et al.* Side-chain degradation of ultrapure π -conjugated oligomers: Implications for organic electronics. *Adv. Mater.* **21**, 597–602 (2009).
 85. Abbel, R., Meijer, E. W. & Schenning, A. P. H. J. *Supramolecular Fluorene Based Materials. Advances in Polymer Science* **47**, (2009).
 86. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
 87. Oldenburg, S. J., Averitt, R. D., Westcott, S. L. & Halas, N. J. Nanoengineering of optical resonances RID D-2935-2011. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 243–247 (1998).
 88. Leff, D. V., Brandt, L. & Heath, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. *Langmuir* **12**, 4723–4730 (1997).
 89. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy*. (Cengage Learning, 2009).
 90. Appel, R. Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for

- Chlorination, Dehydration, and P–N Linkage. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **14**, 801–811 (1975).
91. Grova, I. R. Correlações entre composição, propriedades fotofísicas e comportamento fotovoltaico de copolímeros fluoreno-tiofeno. (Universidade Federal do Paraná, 2012).
 92. Miyaura, N., Yanagi, T. & Suzuki, A. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. *Synth. Commun.* **11**, 513–519 (1981).
 93. Da Silva, H. V. C. Funcionalização de polímero conjugado como agente passivante em nanopartículas metálicas. (Universidade Federal do Paraná, 2017).
 94. Carey, F. A. *Organic Chemistry*. (2008).
 95. Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212–4217 (1999).
 96. Dhumale, V. A. *et al.* Synthesis of cube-shaped gold nanostructures by electron irradiation. *Mater. Lett.* **65**, 1605–1607 (2011).
 97. Montiel-González, Z., Rodil, S. E., Muhl, S., Mendoza-Galván, A. & Rodríguez-Fernández, L. Amorphous Carbon Gold Nanocomposite Thin Films: Structural and Spectro-ellipsometric Analysis. *Thin Solid Films* **519**, 5924–5932 (2011).
 98. Xu, S. *et al.* Electrochemical rebuilding of pure gold surface into flower-like nanostructured gold films. *Mater. Lett.* **82**, 202–204 (2012).
 99. Holzwarth, U. & Gibson, N. The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 534 (2011).
 100. Hall, B. D., Zanchet, D. & Ugarte, D. Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. *J. Appl. Cryst* (2000).
 101. Buffat, P. A. Electron diffraction and HRTEM studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: facts and artefacts. *Mater. Chem. Phys.* **81**, 368 (2003).
 102. Marks, L. D. Experimental studies of small particles structures. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
 103. Pang, X. *et al.* One-Step Construction of Fluorenone-Based Donor–Acceptor-Type Conjugated Polymers via Direct Arylation Polymerization for Cell Imaging Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 28246–28253 (2019).
 104. Liu, Y. *et al.* Aggregation-Induced Emissions of Fluorenonearylamine Derivatives: A New Kind of Materials for Nondoped Red Organic Light-Emitting Diodes. *J. Phys. Chem* **112**, 3975–3981 (2008).
 105. Perevedentsev, A. *et al.* Interplay Between Solid State Microstructure and Photophysics for Poly(9,9-dioctylfluorene) within Oriented Polyethylene Hosts. *Polym. Phys.* **53**, 22–38 (2015).
 106. Knaapila, M., Torkkeli, M., Galbrecht, F. & Scherf, U. Crystalline and Noncrystalline Forms of Poly(9,9-diheptylfluorene). *Macromolecules* **46**, 836–843 (2013).
 107. Grell, M., Bradley, D. D. C., Ungar, G., Hill, J. & Whitehead, K. S. Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules* **32**, 5810–5817 (1999).
 108. Klimpovuz, C. R. Síntese de nanopartículas de ouro em substrato de sílica por diferentes rotas sintéticas, com posterior deposição de polímero luminescente para aplicação em sensores óticos. (Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017).
 109. Chen, Y., Munechika, K. & Ginger, D. S. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles. *Nano Lett.* **7**, 690–696 (2007).
 110. Casseiro, S. M. *et al.* Interplay among electronic characteristics, morphology and device efficiency in three fluorene alternated copolymers. *Synth. Met.* **219**, 60–66 (2016).