

UNESP – Universidade Estadual Paulista
Campus de Araraquara
Programa de Pós-Graduação em Química

Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana

Hernane da Silva Barud

Tese de Doutorado

2010

Hernane da Silva Barud

Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana

**Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química.**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

**Araraquara
2010**

FICHA CATALOGRÁFICA

Barud, Hernane da Silva

B295m Materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana / Hernane da
Silva Barud. – Araraquara : [s.n], 2010

172 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro

1. Química inorgânica. 2. Celulose bacteriana. 3. Híbridos
orgânico-inorgânicos. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de
Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DADOS CURRICULARES

Hernane da Silva Barud

1 DADOS PESSOAIS.

- 1.1 Nascimento : 05 de abril de 1978.
- 1.2 Nacionalidade: Brasileira
- 1.3 Naturalidade: Volta Redonda
- 1.4 Estado Civil: casado
- 1.5 Filiação: Pai: Hermano Elias de Souza Barud.
Mãe: Edna Aparecida da Silva Barud.
- 1.6 Profissão: Químico
- 1.7 Endereço: Rua Primo Torquato, 405/02, Jd. Imperador, Araraquara-SP.
- 1.8 Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara-SP.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1 Técnico em Química – Colégio Volta Redonda – 1996.
- 2.2 Licenciado e Bacharel em Química – Universidade Federal de Juiz de Fora – 2003.
- 2.2 Mestre em Química – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (IQ-UNESP/Araraquara) – 2006.

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

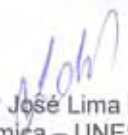
- 3.1 Doze artigos completos publicados em periódicos.
- 3.2 Sete artigos completos submetidos para publicação.
- 3.3 Sete trabalhos completos publicados em anais de congressos.
- 3.4 Quatro resumos expandidos publicados em anais de congressos.
- 3.5 Oitenta resumos publicados em anais de congressos.
- 3.6 Quatro Patentes.
- 3.7 Dez textos publicados em jornais de notícias/revista.
- 3.8 Prêmio de melhor apresentação oral no 10º CBPOL, modalidade doutorado.

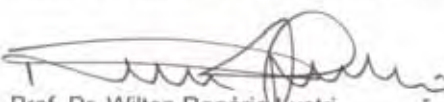
HERNANE DA SILVA BARUD

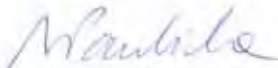
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

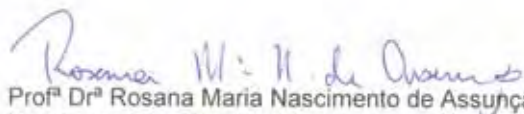
Araraquara, 23 de março de 2010.


BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Wilton Rogério Lustri
Centro Universitário de Araraquara – UNIARA, Araraquara


Profª Drª Agnieszka Joanna Pawlicka Maule
Instituto de Química de São Carlos – USP, São Carlos


Profª Drª Rosana Maria Nascimento de Assunção
Faculdades de Ciências Integradas do Pontal – UFU, Ituiutaba


Prof. Dr. Marco Cremona
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO, Rio de Janeiro

Dedico este trabalho:

A minha amada esposa Héliida e ao meu preciso filho Samuel, vocês são presentes de Deus pra mim.

Aos meus queridos pais, pelo incentivo em todos os níveis, por muitas vezes se abdicarem dos seus desejos e sonharem juntos comigo!

Agradecimentos.

Agradeço especialmente ao Professor Doutor Sidney José Lima Ribeiro pela oportunidade, pelos conhecimentos adquiridos, pela paciência e dedicação durante a realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Younés Messaddeq pelo incentivo e contribuições importantes frente à realização desse trabalho.

Ao professor Doutor Marco Cremona e ao Doutor Cristiano Legnani pelos ensinamentos e por todo o trabalho envolvendo os OLEDs flexíveis.

Ao Professor Doutor Luiz Fernando Cappa de Oliveira pelas palavras e atitudes motivadoras que repercutem em minha vida até o dia de hoje.

Ao Doutor J. M. A. Caiut pela amizade e pelo auxílio no preparo dos híbridos transparentes.

Ao Professor Doutor Marcelo Nalin pela amizade e pelas vastas discussões sobre os POMs.

Ao professor Doutor Assis Benedetti pelas medidas de voltametria cíclica.

Aos integrantes do grupo de Materiais Fotônicos: Adriana, Alexandre Gatti, Anne, Beto, Bruno, Camila, Celina, César, Daniel “Homer”, Danilo, Denise, Elaine, Elisandra, Fabiana, Ígor, Laís, Lílian, Luciana, Lucas, Karina, Kíria, Pedro, Ricardo Tavares, Sílvia, Sybele, Tchamara, Thaís, Wanderson e Yannick. Agradeço especialmente a Dani Bueno, Molíria e a Mônica pelo fundamental auxílio na caracterização das amostras.

A Empresa Fibrocel pelo fornecimento das membranas de celulose bacteriana.

Ao INMETRO, CETENE, LNLS pela realização de medidas MEV, MET e a caracterização dos FOLEDs.

A empresa Apis Flora pela parceria eficaz.

Aos meus pais Hermano e Edna, minha irmã Rita e aos demais familiares que residem em Volta Redonda. Desde o meu nascimento sempre investiram em mim, me amaram, e até hoje me encorajaram a prosseguir.

Aos meus sogros, Absalão e Célida, obrigado pelo apoio, solidariedade e por terem gerado a rosa mais preciosa de todas.

Aos meus amigos e irmãos na fé Alberto “Fritz”, Mateus e Ricardo, pelos tempos preciosos que passamos juntos.

Aos meus discipuladores Zé Eduardo e Paula pelo zelo e amor demonstrado nesses anos de caminhada.

Aos grandes amigos da “Liga da Justiça”, em especial ao Clebinho, Fred, Farani e Kadu. Vocês fazem parte dessa conquista..

A CAPES, pela bolsa concedida.

Mas principalmente a Deus, o Senhor de tudo que sou e que tenho.

“Tudo quanto te vier à mão para fazer, faze-o conforme as tuas forças; porque no Seol, para onde tu vais, não há obra, nem projeto, nem conhecimento, nem sabedoria alguma”.

“Eclesiastes 9:10”

RESUMO

Esta tese apresenta a preparação e caracterização de novos materiais multifuncionais baseados em celulose produzida pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus*. A celulose bacteriana (CB) possui fórmula molecular idêntica a celulose de plantas (CP) e apresenta uma estrutura de nanofios de celulose dispostos numa rede tridimensional. Membranas hidratadas ou secas foram utilizadas para a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOIs) opticamente transparentes baseados em CB e no sistema Bohemita-3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Boe-GPTS), que foram caracterizados quanto as suas propriedades ópticas, estruturais e mecânicas. Dependendo da utilização de membranas de CB secas ou hidratadas obtém-se híbridos com características diferentes. No caso das membranas secas observou-se uma redução nos valores de resistência a tração e módulo de Young quando comparado as membranas de CB (112,5 MPa e 12,5 GPa) para (50,5 MPa e 2,8 GPa). Por outro lado a utilização de membranas de CB hidratadas leva a materiais mostrando acréscimo na resistência a tração (116 MPa) e no módulo de Young e (13,7 GPa). As membranas de CB e os novos híbridos foram utilizados como substratos para a preparação de dispositivos flexíveis de emissão de luz, FOLEDS (Flexible Organic Light Emitting Diodes). Os substratos foram recobertos com um filme fino de sílica e um filme de ITO. Os FOLEDS foram então obtidos pela deposição de filmes orgânicos por evaporação térmica, na seguinte seqüência: ftalocianina de cobre (CuPC)/ N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (NPB)/ tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq₃). Por último foi depositado o contato de alumínio. O FOLED apresentou luminância máxima de (2400 cd/m²), resultados similares aos obtidos para o OLED sobre vidro, com as vantagens de flexibilidade e biocompatibilidade. Híbridos fotocromicos foram obtidos pela incorporação de ácido fosfotungstico (PWA) as membranas de CB. Os HOIs CB/PWA foram caracterizados estruturalmente, termicamente e quanto a morfologia. Com intuito de elucidar o processo fotocromico dos novos materiais foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica e Voltametria Cíclica. Os resultados revelaram partículas esféricas de PWA com 10-15 nm de diâmetro no interior da membrana. Resultados obtidos por FT-IR e RAMAN revelaram que a estrutura de Keggin do PWA foi mantida dentro da membrana de CB. Os materiais obtidos apresentaram comportamento fotocromico reversível característico do equilíbrio entre estados de oxidação W⁶⁺ e W⁵⁺. O espectro eletrônico na região do UV-VIS mostra, após a coloração, três bandas largas e intensas, com máximos em 490, 780 e 1250nm. A primeira banda atribuída à transições d-d do W⁵⁺ e as últimas são devidas a

transferência de carga de intervalência (IVCD). A redução do PWA ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) e oxidação da matriz orgânica é realizada através de um processo radicalar devido à interação de um elétron do átomo de oxigênio do PWA com o hidrogênio da matriz celulósica.

Palavras-chave: celulose bacteriana, materiais multifuncionais, híbridos orgânico-inorgânicos, FOLEDs, polioxometalato.

ABSTRACT

This thesis presents the preparation and characterization of new multifunctional materials based on cellulose produced by bacteria *Gluconacetobacter xylinus*. Bacterial cellulose (BC) shows molecular formula identical to plant cellulose (PC) and a three-dimensional cellulose nanowires network. Hydrated or dried membranes were utilized for the preparation of the optically transparent organic-inorganic hybrid (OIH) based on BC and Bohemite-3-glycidoxipropyltrimethoxysilane (Boe-GPTS) systems. These samples were optically, structurally and mechanically characterized. Different materials characteristics were observed depending on the utilization of dried or hydrated BC membranes precursors. Dried membranes lead to lower values for tensile and Young's Modulus comparing with pure BC (112. MPa and 12.5 GPa) for (50.5 MPa and 2.8 GPa). Hydrated precursor lead to materials presenting an increase in tensile strength (116 MPa) and Young's modulus (13.7 GPa). BC membranes and the new hybrids were utilized as substrate for preparation of flexible displays emitting light, FOLEDS (Flexible Organic Light Emitting Diodes). The substrates were coated with thin films of silica and ITO. FOLEDS were obtained by thermal evaporation, in the following sequence: copper phthalocyanine (CuPc) / (N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) (NPB) / tris(8-hydroxyquinoline) aluminum and the aluminum contact. The total maximum luminance values for the FOLEDS was 2400 (cd/m²), which is comparable with a glass OLED prepared with similar characteristics. Photocromic hybrids were prepared by the incorporation of phosphotungstic acid (H₃PW₁₂O₄₀) in BC membranes. The BC/PWA OIHs were characterized by vibrational spectroscopies (Raman scattering and infrared absorption), electron microscopy and thermal analysis. In order to elucidate the photochromic phenomena electronic spectroscopy measurements and cyclic voltammetry were carried out. PWA spherical particles with sizes between 10-15 nm were observed. FT-IR and RAMAN results revealed that the Keggin structure was kept inside the BC membrane. The obtained materials showed reversible photochromic behavior characteristic of the equilibrium between different tungsten oxidation states (W⁶⁺ e W⁵⁺). The electronic spectrum in the UV-Vis region shows, after coloration, three intense broad bands with maxima at 490, 780 and 1250nm. The first band assigned to the W⁵⁺ d-d electronic transitions and the 2 other are due to transfer metal-metal charge intervalence process (IVCD). PWA reduction (W⁶⁺ → W⁵⁺) and organic matrix oxidation is proposed to occur through a

radicalar process involving the interaction of an electron from the oxygen atom of the PWA and hydrogen from cellulose matrix.

Keywords: bacterial cellulose, organic-inorganic hybrids, FOLEDs, polyoxometalate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de Eucalipto.	25
Figura 2 - Número de artigos em função do ano de publicação. Gráfico extraído da base de dados “web of science” inserindo as palavras “bacterial cellulose”.	27
Figura 3 - (a) Hidrogel de celulose bacteriana obtido em meio de cultura estático; (b) MEV mostrando claramente as bactérias de <i>Acetobacter xylinum</i> embebidas na matriz de celulose.	29
Figura 4 - MET de bactérias <i>Acetobacter xylinum</i> excretando fibrilas de celulose.	30
Figura 5 - Arranjo das microfibrilas de celulose bacteriana hidratada.	31
Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de diferentes fontes de celulose: a) fibra de coco; b) fibra de sisal; c) celulose extraída de plantas; d) celulose bacteriana.	32
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura fibrilar altamente porosa presente no hidrogel de CB.	39
Figura 8 - Estrutura molecular de: a) Alq3 (tris (8-hidroxiquinolinato de alumínio, c2, 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl) cyclohexane (Diamine).	45
Figura 9 - Processo de emissão de luz de um OLED.	46
Figura 10 - Estrutura Básica de um OLED.	47
Figura 11 - Diagrama de nível de energia de um OLED de duas camadas.	48
Figura 12 - Espectro de Eletroluminescência ITO/diamina/Alq ₃ /Mg:Ag ³	48
Figura 13 - TPD (N,N'-difenil-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'bifenil- 4,4' diamina).	49
Figura 14 - Representação da célula unitária do ITO.	49
Figura 15 - Espectro de Absorção de moléculas Starburst (sistemas π -conjugados), Alq3, OXD-8 e fenil/Eu(TTFA)3.	51
Figura 16 - Princípio da deposição por evaporação resistiva de um SMOLED.	52
Figura 17 - Temperatura de Transição vítrea (Tg) de polímeros comercialmente disponíveis.	54

Figura 18 - Principais polímeros utilizados na preparação de dispositivos flexíveis: a) Polietileno tereftalato (PET); b) Polietileno naftalato (PEN); c) Policarbonato (PC); d) Poliétersulfona (PES); e) Olefina policíclica (PCO); f) Poliarilato (PAR); g) Poliéter-éter-cetona (PEEK); h) Poliimida fluorada (PI).	56
Figura 19 - Papel Opticamente transparente baseado em nanofibras (esquerda) composto de nanofibras de celulose de 15 nm (a barra da escala do inserto no canto superior esquerdo é de 100nm); papel de celulose convencional (direita) composto de fibras de 30 mm (a barra da escala do inserto no canto superior direito é de 200mm).	61
Figura 20 - Luminescência de um OLED depositado sobre o nanocompósito opticamente transparente, flexível e com baixo CET baseado em CP.	61
Figura 21 - Diferentes tipos de HOIs: a) incorporação “física” de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos; b) Redes interpenetradas com a formação de ligações químicas (IPNs); c) Incorporação de grupos inorgânicos com formação de ligação covalente com a cadeias polimérica; d) Polímero híbridos orgânico-inorgânico.	65
Figura 22 - Várias topologias e aplicações funcionais dos POMs.	68
Figura 23 - Estrutura do ânion α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ do tipo Keggin.	69
Figura 24 - Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais HOIs POM/polímero. (LBL, layer by layer).	72
Figure 25 - Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais HOI POM/polímero formados por ligação covalente.	74
Figura 26 - Novas estratégias combinando modificações supramoleculares e polimerização “in situ” para a fabricação de “bulks”de POM/polímeros orgânicos	75
Figura 27 - Sistema de deposição e caracterização de dispositivos do LADOR.	81
Figura 28 - Esquema da câmara de deposição de metais.	82
Figura 29 - Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs.	83

Figura 30 - Representação estrutural do sistema Boe-GPTS obtido segundo Caiut et al.	84
Figura 31 - Molde tipo “bastidor” para a secagem das membranas de CB e dos HOIs	85
Figura 32 - Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000	82
Figura 33 a) Imagem estendida da célula: (A) a parte superior da célula com três orifícios, ER e Eaux são os orifícios para os eletrodos de referência e auxiliares respectivamente; (B) a parte inferior da célula e ET o contato elétrico para o eletrodo de trabalho; (C) os parafusos, (D) o suporte de tarugo central e resina; b) Imagem estendida da célula: (A) a parte superior da célula com três parafusos e (B) a parte inferior da célula e 1, 2 e 3 são os orifícios para os parafusos que unem as duas partes da célula; c) Imagens da célula eletroquímica adaptada ao estereomicroscópio, sendo ER o eletrodos referência, Eaux os eletrodos auxiliares e ET o eletrodo de trabalho d) a célula eletroquímica ligada ao equipamento bipotenciostato da PINE e acoplada a um estereomicroscópio	91
Figura 34 - Microscopia de Força Atômica de: a) CB, c) CB-ITO/SiO ₂	93
Figura 35 - Difração de Raios-X para o substrato CB-ITO.	95
Figura 36 - Transmissão óptica em função do comprimento de onda para o substrato CB/ITO/SiO ₂ (a) e para o substrato vidro/ITO (b). A espessura do filme de ITO é de aproximadamente 185nm para ambos.	96
Figura 37 - Arquitetura do OLED utilizando membranas de CB como substrato flexível. Onde ITO = Oxido de índio dopado com estanho (ânodo), alumínio (cátodo), Alq ₃ = Tris 8-hidroxiquinolato de alumínio (material luminescente e transportador de elétrons), NPB = N,N-di(nafitaleno-2-il)-N, N-difenil-benzeno (transportador de buracos), CuPc = fitalocianina de cobre (transportador de elétrons).	97
Figura 38 - Espectro de Eletroluminescência (EL) do FOLED CB/SiO ₂ /ITO em função de diversas tensões. O mesmo comportamento foi observado para os demais substratos.	98
Figura 39 - Fotografias mostrando o FOLED de CB antes (a) e depois da	98

aplicação de uma ddp (b) e (c).	
Figura 40 - Diagrama de cromaticidade (CIE) a 14V para o dispositivo flexível de CB.	99
Figura 41 - Densidade de corrente (J) e Potência versus tensão aplicada (V) característica para o dispositivo de CB.	100
Figura 42 - Densidade de corrente (J) e Potência versus tensão aplicada (V) característica para o dispositivo comercial de ITO.	101
Figura 43 - Fotografias de: a) Membrana de CB seca b) CBS/Boeh-GPTS; c) e d) CBH/Boeh-GPTS.	106
Figure 44 - Espectro de Transmissão óptica de: (a) Celulose bacterina pura; (b) HOI CBH/Boe-GPTS; (c) HOI CBS/Boe-GPTS e (d) Sistema Boe-GPTS.	104
Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura de: (a) Superfície da CB; (b) Superfície do HOI CBH/Boeh-GPTS; (c) Imagem de fratura do HOI CBS/Boeh-GPTS recobrimdo as duas faces da CB; (d) Imagem de fratura do HOI CBS/Boe-GPTS recobrimdo apenas uma face da CBS; (e) Imagem de fratura do HOI CBS/Boe-GPTS coberto nas duas faces e (f) Imagem de fratura do HOI CBH/Boe-GPTS	106
Figura 46 - Difratogramas de Raios-X para: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS. ** Representação dos picos da Boehmita	108
Figura 47 - Espectros na região do IV de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.	110
Figura 48 - Curva TG (_____) e DTG (- - - -)de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.	114
Figura 49 - Curvas DSC de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.	115
Figura 50 - Curva típica Tensão X Deformação de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.	117
Figura 51 - Espectro de transmissão óptica dos dispositivos: a) CB, b) CB transparente, c) Vidro/ITO.	118

Figura 52- AFM da membrana de CB transparente/ITO.	119
Figura 53 - Densidade de Corrente versus tensão dos OLEDs sobre os substratos de vidro e de CB transparente	120
Figura 54 - (a) Eficiência versus densidade de corrente para OLED vidro e FOLED de CB; (b) Eletroluminescência do FOLED depositado sobre o HOI flexível e opticamente transparente baseado em CB/Boe-GPTS..	121
Figura 55 - Fotografias do HOI CB/PWA sem irradiar (esquerda) e após irradiação com luz UV (centro e direita).	122
Figura 56- Microscopia Eletrônica de Varredura de:a) e b) CB; c)-d) e g) HOI CB-PWA 16%; e)-f) e h) HOI CB-PWA 45%.	124
Figura 57 - Microscopia Eletrônica de Transmissão: a) e b) HOI CB/PWA 16%; c) a f) HOI CB/PWA 45%.	125
Figura 58 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: a)CB, b)PWA, c)HOI CB-PWA 5,5% d) HOI CB-PWA 27% e) HOI CB-PWA 45% (A). A figura (B) equivale a representação da unidade de Keggin, com destaque para os oxigênios presentes na estrutura do PWA.	127
Figura 59 - Espectro Raman de: a) CB; b)PWA, c) HOI CB-PWA 40%; d) HOI CB-PWA 45% irradiada; e) HOI CB-PWA 40% após o retornou a coloração inicial.	129
Figura 60 - Difratoograma de Raios-X de: a)CB, b) PWA c) HOI CB/PWA 5,5%, d) HOI CB/PWA 27% , e) HOI CB-PWA 45%.	132
Figura 61 - Curvas TG (—) e DTG (-----) de: a) CB, b) PWA; c) CB/PWA 5,5%; d) CB/PWA 16%; e) CB/PWA 27%, f) CB/PWA 36%; g) CB/PWA 45%.	135
Figura 62 Curvas DSC de: a) CB, b) PWA; c) CB/PWA 5,5%; d) CB/PWA 16%; e) CB/PWA 36%; f) CB/PWA 45%. -	131
Figura 63 - a) Espectro Eletrônico na região do UV-Vis para o dispositivo CB-PWA 16%; b) Representação das bandas presentes no HOI CB/PWA após ser irradiado	137
Figura 64 - Representação esquemática do mecanismo proposto de coloração/descoloração segundo Yamase	138

Figura 65 - Voltamograma cíclico do ácido fosfotúngstico $5.10^{-3}M$ em solução de $NaSO_4$ 0.2M	139
Figura 66 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CB-PWA 45% em Na_2SO_4 em pH 1.	140
Figura 67 - Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra CB-PWA 45% obtidas com o auxílio do estereomicroscópio na varredura de $\rightarrow -1,0 V$	141
Figura 68 - Voltamogramas cíclicos do ácido fosfotúngstico em solução de $NaSO_4$ 0,2M, pH 1.	142
Figura 69 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CB-PWA 45% em Na_2SO_4 , pH=1.	143
Figura 70 - Voltamogramas cíclicos do ácido fosfotúngstico em solução de $NaSO_4$ 0,2M em diferentes pHs.	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Mecânicas da celulose bacteriana e outros materiais orgânicos	36
Tabela 2 - Diferentes aplicações de celulose bacteriana	45
Tabela 3 - Propriedades mínimas requeridas para um polímero ser utilizado como substrato flexível na preparação de FOLEDS.	59
Tabela 4 - Propriedades básicas de alguns filmes poliméricos	59
Tabela 5 - Comparação das propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos	68
Tabela 6 - Propriedades Elétricas dos Dispositivos recobertos com filme de ITO	96
Tabela 7 - Combinação dos parâmetros de deposição que retornaram as menores resistividades para os filmes de ITO depositados sobre substratos de CB.	104
Tabela 8 - Valores de Transmitância a 550 nm para todas as amostras estudadas	107
Tabela 9 - Frequência das vibrações características da celulose	113
Tabela 10 - Frequências na região do infravermelho, referentes as bandas das vibrações observadas para as ligações presentes no HOI de CB	115
Tabela 11 - Resistividade, Número de portadores, Mobilidade dos OLEDs de CB, CB transparente, vidro (Asahi)	121
Tabela 12 - Deslocamento das bandas características da estrutura de Keggin do PWA referentes à figura 59.	128

LISTA DE ABREVIATURAS

Alq₃ - (tris-[8-hidroxiquinolinolato] de alumínio).

Boe- Boehmita

C.B - Celulose bacteriana

CET - coeficiente de expansão térmica

CL - Cristais líquidos

CMC - Carboximetilcelulose.

CRT - Tubos de raios catódicos

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

e-book - livro eletrônico (“electronic book”)

e-journal - jornal eletrônico (“electronic journal”)

EL - Eletroluminescência

EML - Camada emissora de luz

e-paper - papel eletrônico (“electronic paper”)

ETL - Camada transportadora de elétrons (“Electron transporting layer”)

FOLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz Orgânicos Flexíveis, (“ Flexible Organic Light Emitting Diodes”)

G. xylinus - *Gluconacetobacter xylinus*

GPTS - 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano

UDP-Glicose - glicose uridina difosfato

HAp - Hidroxiapatita

HEC - Hidroxietilcelulose

HOMO - highest occupied molecular orbital

HOI - Híbrido orgânico-inorgânico

HPC - Hidroxipropilcelulose.

HTL - A camada transportadora de buracos (tipo p), (“Hole transporting Layer”)

ITO - Óxido de estanho e índio

LUMO - lowest unoccupied molecular orbital

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Varredura

OLEDs - Diodos Orgânicos Emissores de Luz (“Organic Light Emitting Diodes”)

OXD-8 - (1,3-bis(N,N-dimetilaminofenil)-1,3,4- oxadiazol

PEEK - Polietileno

PEG - Polietilenoglicol

PEN - Polietileno naftalato

PET - Polietileno tereftalato

PHB - Polihidroxibutirato

PLEDs - Diodos Orgânicos Emissores de Luz Poliméricos (Polymer Organic Light Emitting Diodes).

PVD - deposição por fase vapor (“phase vapor deposition”)

RGB - Vermelho, azul e verde (“red, blue, green”)

RTR - “roll-to-roll”

SMOLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz com pequenas moléculas (Small Molecule Organic Light Emitting Diodes)

Tan δ - tangente de delta

TG - Termogravimetria

UV - Ultravioleta

VC - Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

Apresentação	25
1 - Introdução	26
1.1 - Celulose	26
1.2 - Celulose Bacteriana: Biosíntese, Propriedades e Aplicações	29
1.2.1 - Biosíntese	29
1.2.2 - Propriedades	33
1.2.3 - Aplicações	36
1.3 - Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)	46
1.3.1 - Estrutura básica de um OLED	49
1.3.2 - Materiais mais comuns para preparação de OLEDs	50
1.3.3 - Métodos de fabricação de OLEDs	53
1.3.4 - FOLEDs	55
1.3.5 - Substratos Poliméricos	55
1.3.6 - Propriedades requeridas para Substratos Flexíveis	58
1.3.7 - FOLEDs baseados em celulose	62
1.4 - Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos	64
1.4.1 - Classificação dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos	66
1.4.2 - Materiais orgânicos versus materiais inorgânicos: propriedades e efeito do tamanho	67
1.5 - Polioxometalatos (POMs)	70
1.5.1 - Reações Redox nos POMs	72
1.5.2 - Incorporação de POMs em polímeros orgânicos	74
Objetivo	80
2. - Materiais e Métodos	81
2.1. - Preparação das membranas de celulose bacteriana.	81
2.2 - Substratos de vidro, silício, quartzo e celulose bacteriana	81
2.3 - Deposição de filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO)	82
2.4 - Fabricação dos OLEDs	84
2.5 - Preparação dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos Opticamente Transparentes de celulose bacteriana/boehmita-GPTS.	86

2.6 - Preparação do FOLED transparente tendo como substrato o HOI CB/Boe-GPTS	87
2.7 - Preparação dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos Fotocrômicos de celulose bacteriana/polioxometalato.	88
2.8 - Técnicas Empregadas na Caracterização dos Novos Materiais	88
3 - Resultados e Discussão	94
3.1 - Caracterização do FOLED baseado em CB	94
3.1.1 - Arquitetura do FOLED	98
3.1.2 - Eletroluminescência (EL)	99
3.1.3 - Diagrama de Cromaticidade	101
3.1.4 - Caracterização Elétrica dos Dispositivos	101
3.2 - Caracterização dos HOIs Opticamente Transparentes CB/Boe-GPTS	104
3.2.1 - Caracterização Óptica	104
3.2.2 - Caracterização Morfológica	107
3.2.3 - Caracterização Estrutural	109
3.2.4 - Caracterização Térmica	114
3.2.5 - Ensaios Mecânicos	117
3.3 - Caracterização Preliminar do FOLED utilizando como substrato o HOI Opticamente Transparente CB/Boe-GPTS	119
3.4 - Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Fotocrômicos baseados em Celulose Bacteriana (CB) e Ácido Fosfotungstico(PWA)	124
3.4.1 - Caracterização morfológica dos HOIs CB-PWA	124
3.4.2 - Caracterização Estrutural	128
3.4.3 - Caracterização Térmica	134
3.4.4- Processo Fotocrômico	138
3.4.5 - Processo Eletrocrômico	141
4 - Conclusão	147
Referências	148

Apresentação

A celulose bacteriana (CB) é obtida pela biosíntese da bactéria *Gluconacetobacter xylinus* em um meio de cultura que contenha fontes de carbono e nitrogênio. Esta bactéria é considerada atualmente como a única espécie capaz de produzir celulose em escala industrial. A CB possui fórmula molecular idêntica a celulose das plantas (CP), no entanto é obtida pura quimicamente (livre de lignina, hemicelulose e pectina). Além disto, apresenta uma estrutura de nanofios de celulose (“nanoceluloses”) que geram um sistema 3-D com excelentes propriedades mecânicas. As diferentes possibilidades de modificação química e processamento assim como todos aspectos positivos ligados a sua produção (auto-sustentável) e utilização (material biocompatível e biodegradável) tornam a CB excelente alternativa para a preparação de materiais multifuncionais, tema central desta tese. Esta Tese está dividida em em quatro capítulos. O primeiro capítulo é dedicado a introdução tratando da celulose bacteriana, sua preparação e aplicações recentes e os demais materiais com os quais novos compósitos foram preparados: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), os materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) e polioxometalatos (POMs).

O segundo e terceiro capítulo referem-se a preparação dos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana, que podem divididos em três grupos:

a) O primeiro grupo envolve a preparação de Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis (FOLEDs) utilizando membranas CB pura e membranas transparentes de CB como substrato flexíveis. A título de comparação foi preparado um OLED referência construído sobre o substrato vidro. Os dispositivos foram caracterizados quanto a morfologia e as propriedades elétricas e ópticas.

b) O segundo grupo envolve a preparação de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOIs) opticamente transparentes baseados em CB e no sistema 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano (Boe-GPTS). Os HOIs foram caracterizados quanto aos aspectos morfológicos por MEV/TEM, estruturalmente por FT-IR e DRX, opticamente por espectroscopia eletrônica. As propriedades térmicas e mecânicas também foram consideradas.

c) O terceiro grupo refere-se a preparação de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOIs) baseados em CB e polioxometalato, nesse caso o ácido fosfotungstico (PWA). Os HOIs CB/PWA foram caracterizados estruturalmente (DRX, FT-IR, RAMAN), termicamente (TG e DSC) e quanto a morfologia (MEV e MET). Com intuito de elucidar o processo fotocromico dos novos materiais foram realizadas medidas de Espectroscopia eletrônica e Voltametria Cíclica.

1 - Introdução

1.1 - Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra com uma produção anual estimada em 10^{14} toneladas. A celulose é um homopolissacarídeo linear, quimicamente composta por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), cuja unidade repetitiva é conhecida como celobiose, figura 1. A celulose possui grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Estas interações supramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, pela formação de fibras retas e estáveis, que levam a elevada resistência à tensão, e que fazem com que a celulose seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos¹.

A celulose é um dos principais constituintes da parede celular das plantas, que ainda possui outros compostos como a lignina e hemiceluloses. A organização esquemática de uma fibra vegetal está representada na figura 1, extraída de², onde cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas; constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas³⁻⁴.

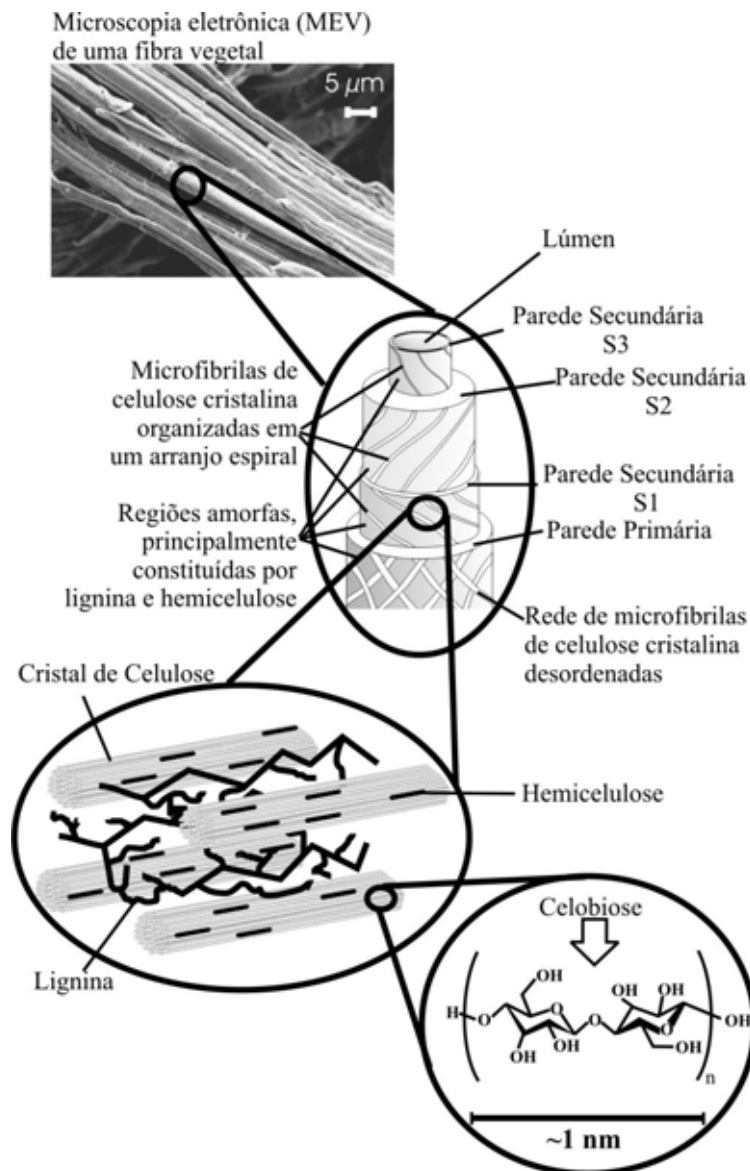


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de Eucalipto. Extraída de².

A celulose também pode ser sintetizada por uma grande variedade de organismos vivos, como por exemplo algumas bactérias (*Acetobacter*, *Rhizobium* e *Agrobacterium*), algas marinhas, musgos e por animais como os tunicados. Uma descoberta recente revelou que até mesmo a mais antiga forma de vida na Terra, representada pelas cianobactérias, é hábil para sintetizar celulose⁵.

A celulose produzida por bactérias é conhecida como celulose nativa. A celulose nativa é encontrada em duas formas cristalinas, celulose I e celulose II, sendo mais comumente

encontrado como celulose I. As cadeias glucanas são orientadas paralelamente na celulose I, e por cadeias antiparalelas na celulose II. A celulose II é o alomorfo termodinamicamente mais estável, pois possui uma ligação de hidrogênio adicional por cadeia de glicose⁵. A celulose nativa cristalina (celulose I) é ainda formada por diferentes sub-alomorfos, a celulose 1 α (triclínica) e a celulose 1 β (monoclínica)⁶. Desses dois sub-alomorfos, a celulose 1 β é termodinamicamente mais estável, sendo raramente sintetizada de forma pura “in natura”, com exceção dos tunicatos. A diferença entre esses subalomorfos consiste no sistema de ligações de hidrogênio na conformação das cadeias vizinhas das moléculas de celulose. A razão 1 α /1 β depende diretamente da origem da celulose⁷.

Muito embora diversos organismos vivos sejam capazes de produzir celulose, a bactéria *Acetobacter xylinum* tem merecido grande destaque nos últimos anos, pois é a única espécie conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais^{5,8}.

A elevada pureza da CB e suas propriedades peculiares têm despertado grande interesse nas mais diversas áreas do conhecimento, que vão desde a Medicina (substituto temporário da pele), na Indústria de Alimentos (fibras dietéticas), na Indústria de Opto-eletrônicos (papel eletrônico), entre outras⁸⁻¹⁹. Sendo assim, nos últimos anos tem havido um número crescente de artigos e patentes.

A figura 2 relata uma pesquisa realizada em janeiro de 2010 na base de dados “web of science” introduzindo as palavras “bacterial cellulose”. Como apresentando na curva, os últimos oito anos trazem um número superior a 3000 artigos, e nos últimos três anos observa-se um aumento acentuado nas publicações referentes a biocelulose.

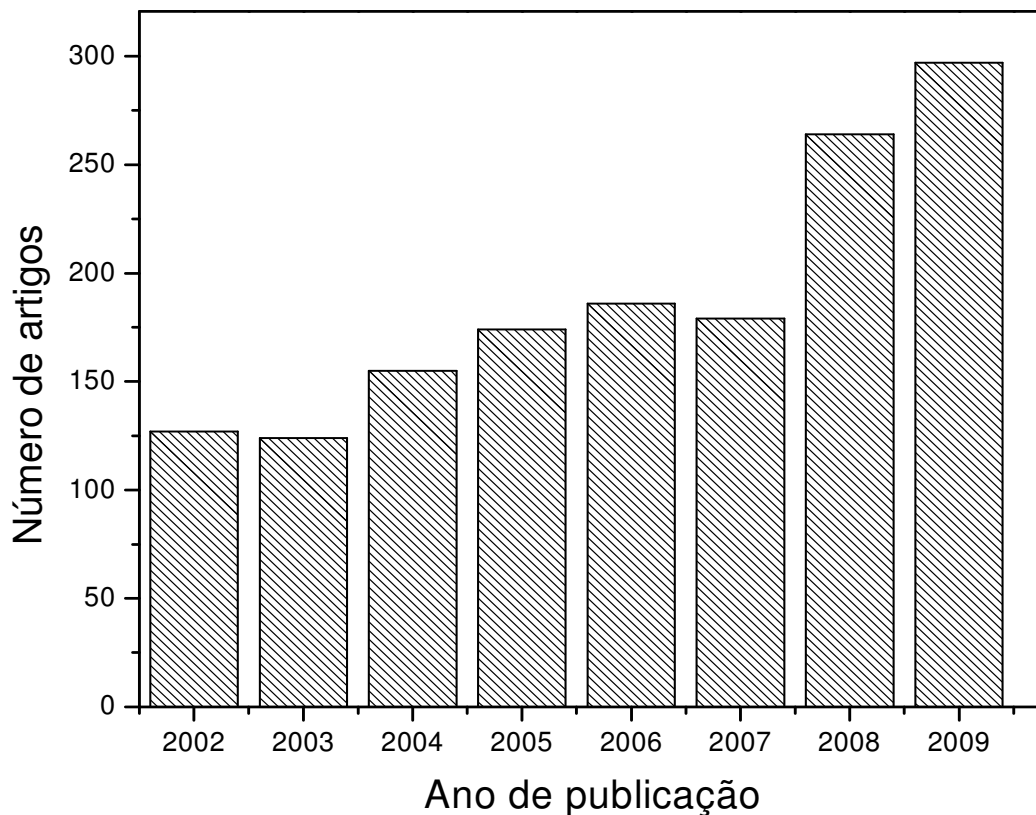


Figura 2 - Número de artigos em função do ano de publicação. Gráfico extraído da base de dados “web of science” inserindo as palavras “bacterial cellulose”.

1.2 - Celulose Bacteriana: Biosíntese, Propriedades e Aplicações

1.2.1 - Biosíntese

A bactéria *Gluconacetobacter xylinus* (*G. xylinus*), anteriormente denominada *Acetobacter xylinum* foi descrita pela primeira vez por Brown em 1886. Ele identificou uma manta gelatinosa formada na superfície do caldo de fermentação do vinagre, figura 3(a). Uma análise microscópica da manta revelou a presença de bactérias¹³. *G. xylinus* é uma bactéria Gram-negativa pertencente à família *Acetobacteriaceae*, aeróbia estrita que realiza a oxidação incompleta de diversos açúcares e álcoois, tendo como habitat natural frutos e vegetais em processo de decomposição. A produção de celulose bacteriana (CB) por *G. xylinus* pode ser

obtida em laboratório utilizando cultivos tanto em meios sólidos como líquidos, em meio de cultura estática, ou em cultivo agitado, nesse caso com fins biotecnológicos²⁰.

A composição do meio de cultivo varia de acordo com a cepa utilizada no sistema. O meio é basicamente composto de uma fonte de carboidrato (sacarose, glicose, frutose, lactose, manitol), além de extrato de levedura como fonte de nitrogênio (peptonato, polipeptonato, triptonato, etc)²⁰.

O motivo pelo qual o organismo gera celulose tem sido questionado pelos pesquisadores há anos. Alguns autores sugerem que a membrana de CB funciona como mecanismo de flotação, permitindo ao microrganismo permanecer em uma interface ar/líquido para obter oxigênio com maior facilidade para seu crescimento. Outros assumem que a bactéria produz celulose para proteger-se da radiação ultra-violeta. Existe outra corrente que assume que as bactérias constroem para si “casulos” confinando-se dentro deles para proteger-se de inimigos e externos, pois os nutrientes podem ser facilmente supridos por difusão. Outro aspecto relevante, é que a membrana de CB aumenta a capacidade de colonizar substratos e seu caráter higroscópico permite a retenção de umidade prevenindo a desidratação do substrato²¹.

A figura 3 (a) traz uma fotografia de uma película de CB produzida em meio de cultura estático durante o período de 96 horas. O hidrogel apresenta em sua composição cerca de 1% de celulose e aproximadamente 99% de água. A figura 3 (b) mostra uma imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura para uma membrana de celulose bacteriana (CB) seca, aonde observa-se claramente a presença de bactérias embebidas nas microfibrilas da CB.

A remoção das bactérias residuais e dos componentes do meio de cultura pode ser realizada com tratamento em meio alcalino, seguido pela lavagem exaustiva com água.

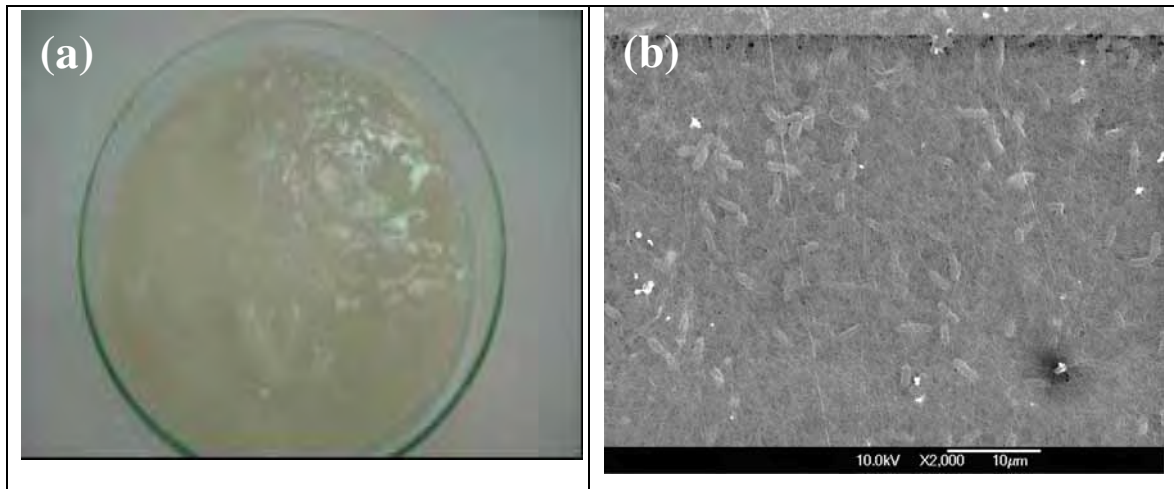
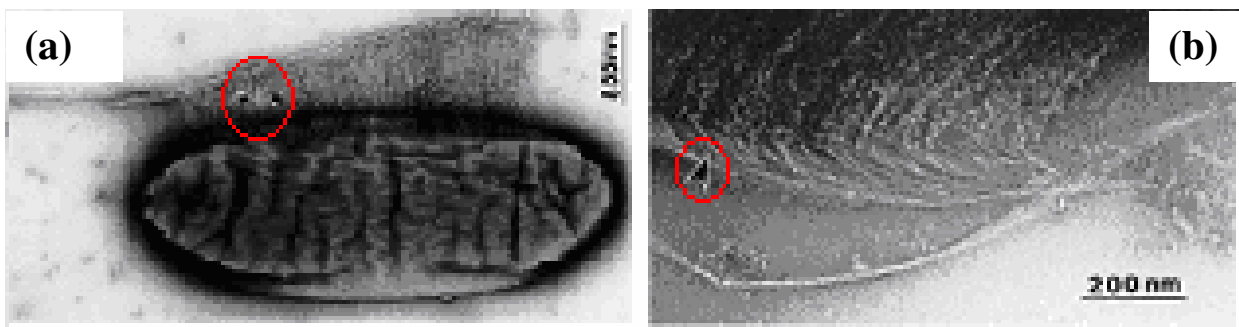


Figura 3 - (a) Hidrogel de celulose bacteriana obtido em meio de cultura estático; (b) MEV mostrando claramente as bactérias de *Acetobacter xylinum* embebidas na matriz de celulose.

Devido sua complexidade ainda hoje a *G. xylinus* tem sido considerada um organismo modelo para o estudo da biossíntese de celulose²².

A síntese da CB ocorre por meio do complexo terminal (complexo sintetizado de celulose) iniciando com glicose uridina difosfato (UDP-Glicose), e que ocorre paralelo ao eixo longitudinal da célula^{9, 11}. Este complexo está associado com os poros superficiais das células presentes na bactéria, que possuem um diâmetro de 3,5nm, figura 4 (a) e (b). A celulose sintetase catalisa a adição de UDP-glicose para o crescimento final da cadeia de celulose, que estão presentes em sua célula como uma fibra elementar, levando posteriormente a formação de uma rede 3D com outras fibrilas elementares através da formação de microfibrilas e fitas, figura 4 (c). A cristalização e a polimerização das fibrilas elementares estão intimamente ligadas. Uma única célula pode converter acima de 100 moléculas de glicose em celulose por hora. Entretanto, os detalhes da polimerização de celulose catalisada pela sintetase tem sido tema de controvérsia¹¹.



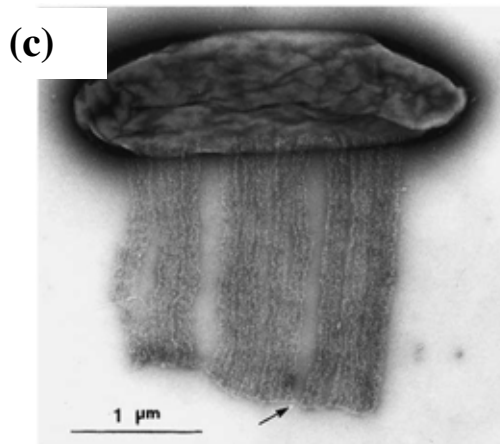


Figura 4 - MET de bactérias *G. xylinus* excretando fibrilas de celulose.

A síntese de celulose por *G. xylinus* constitui um processo complexo que envolve três etapas principais. A primeira refere-se à polimerização dos resíduos de glicose em cadeias β -1,4-glucan²²⁻²⁴. A segunda etapa corresponde à secreção extracelular das cadeias lineares e a terceira corresponde à organização e cristalização das cadeias de glucanas, por meio de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals dispostas hierarquicamente em tiras²³. O resultado desse processo é a formação de uma estrutura tridimensional resistente denominada microfibrila. A CB produzida por *G. xylinus* apresenta duas características particulares: sua polaridade unidirecional e sua espessura variável. O mecanismo de cristalização das microfibrilas em *G. xylinum* pode dar origem a duas aloformas de celulose: a celulose I_{α} e I_{β} ²²⁻²⁵.

Um modelo detalhado da estrutura da CB da *G. xylinus* (cepa NCIB 8034) obtida no estado hidratado foi proposto por Fink et al utilizando Difração de Raios-x com luz Sincrotron e Microscopia Eletrônica^{8,25}.

Nano fibrilas anidras de (7x13 nm) aparecem hidratadas como um todo e são agregadas em microfibrilas com largura de 70-150 nm. A água aparece na estrutura envolvendo as unidades nanométricas as conectando. Uma camada amorfa de cadeias de celulose se localiza ao redor das microfibrilas vizinhas para produzir um feixe de microfibrilas com largura de aproximadamente 0,5 μ m. O arranjo dessas microfibrilas é apresentado na figura 5.

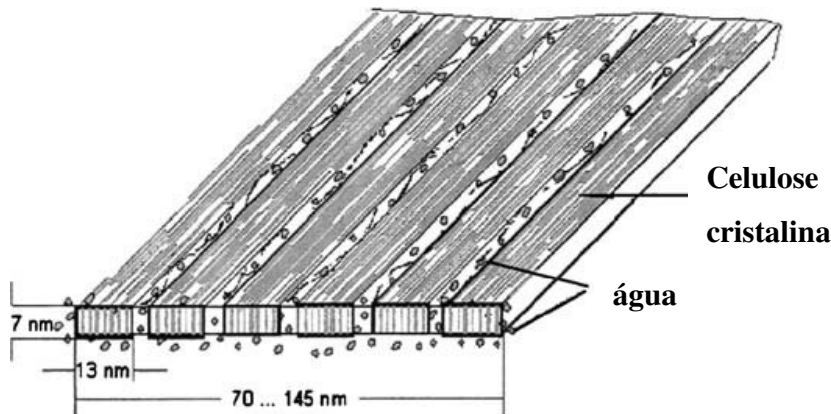


Figura 5- Arranjo das microfibrilas na membrana de celulose bacteriana hidratada. Extraído de ²⁵.

1.2.2 - Propriedades

A celulose obtida a partir de *G. xylinum* do ponto de vista químico tem a fórmula molecular idêntica a celulose das plantas (CP). Ela é, no entanto, obtida pura quimicamente, ou seja, sintetizada sem a presença de lignina, hemicelulose e pectina que aparecem juntamente com a celulose nas plantas e que exigem tratamento para sua remoção. Além disto, suas propriedades físicas são marcadamente superiores devido principalmente ao tamanho das fibras e ao elevado grau de polimerização (2000-8000) ^{10-19, 26-28}.

A CB possui ainda cristalinidade superior a CP, entre (60-80%), quando *in natura* é altamente hidratada como já mencionado com teor de água superior a 90% e facilmente moldável durante o processo de cultivo.

Em resumo a CB é não pirogênica, é biocompatível e biodegradável e apresenta uma estrutura de nanofios de celulose (“nanoceluloses”) que geram um sistema 3-D com excelentes propriedades mecânicas, baixo coeficiente de expansão térmica (similar ao do vidro), alto módulo de Young (134 GPa), e resistência a tração da ordem de 2GPa ^{10-19, 26-28}.

a) Morfologia (Estrutura de rede ultrafina).

As funções biológicas e as numerosas aplicações da celulose estão baseadas na morfologia das fibras. Essa morfologia é hierarquicamente bem definida formada por fibrilas

elementares, microfibrilas e feixes de microfibras ou microfibras. A estrutura lateral dessas unidades está entre 1,5 e 3,5 nm (fibras elementares), entre 10 e 30 nm (microfibrilas) e da ordem de 100 nm (fibras). O comprimento das microfibrilas é da ordem de centenas de nanômetros¹¹.

A figura 6 apresenta imagens obtidas por MEV das estruturas fibrilares de diferentes fontes de celulose. As imagens foram obtidas com diferentes magnificações devido a diferença no tamanho e na espessura das fibras de celulose nas diversas fontes.

A Figura 6 (d) revela que o diâmetro das fibras da celulose bacteriana é cem vezes menor quando comparada à celulose de plantas.

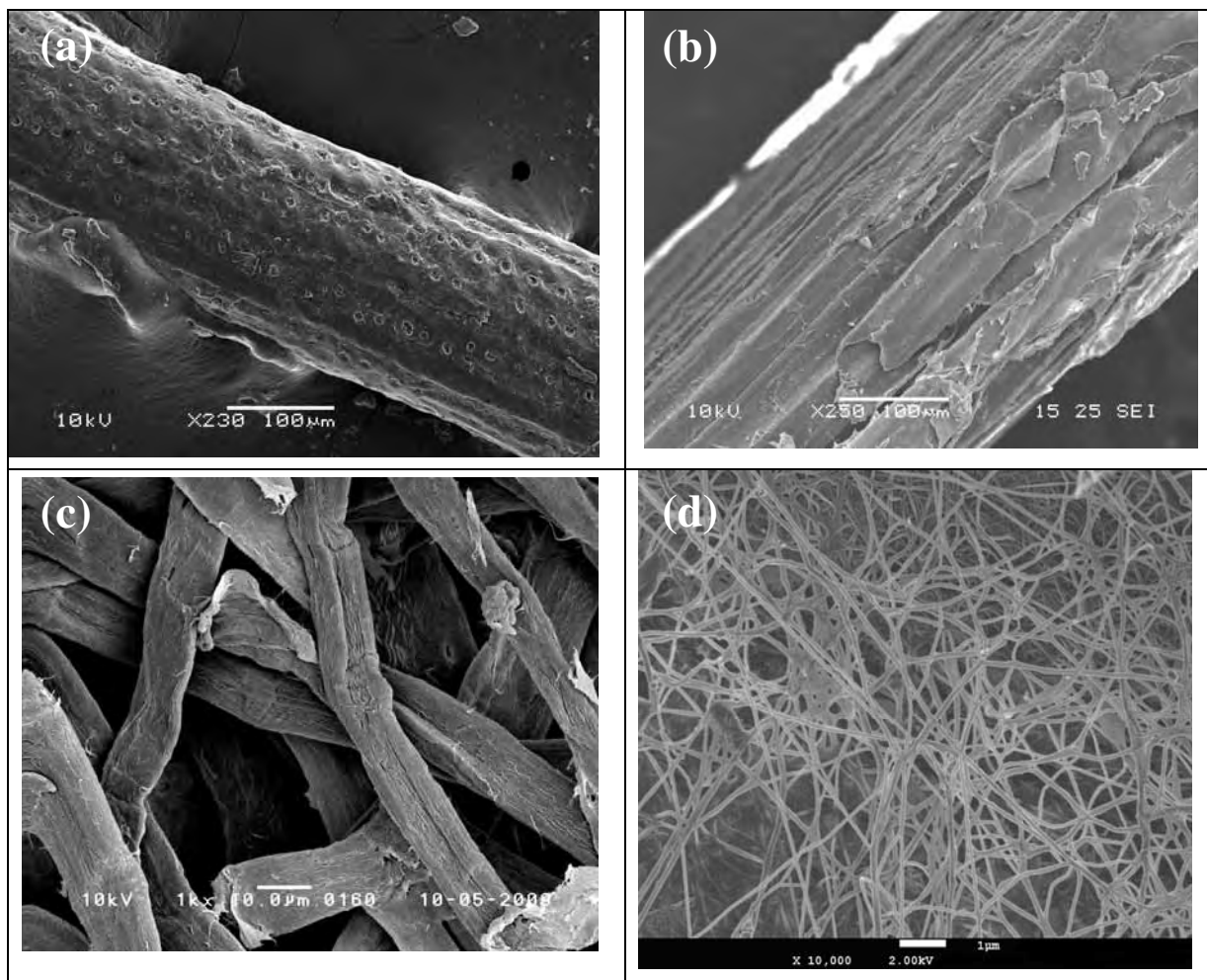


Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de diferentes fontes de celulose: a) fibra de coco; b) fibra de sisal; c) celulose extraída de plantas; d) celulose bacteriana.

b) Hidrofilicidade e transparência

O hidrogel formado na superfície do meio de cultura apresenta boa transparência e extrema hidrofilicidade, aonde cerca de 99% de sua massa total é água e 1% celulose.

A hidrofilicidade da película hidratada de celulose pode ser explicada pela presença de poros e “túneis” em sua estrutura, e depende diretamente da extensão de sua área superficial interior, assim como dos espaços intersticiais presentes na matriz de celulose hidratada. Segundo Klem e colaboradores membranas hidratadas de CB podem reter até 1000% de água¹⁰, sendo que essa retenção depende diretamente do volume do meio de cultura utilizado para a produção da membrana.

A membrana *in natura* de CB pode passar por diferentes processos de secagem, incluindo secagem em estufa, liofilização, e processos que envolvem temperatura e pressão.

Após a remoção de água pelo efeito da temperatura, a CB irá apresentar pequena re-hidratação (6%) similar a CP. Isto ocorre porque os poros sofrem um colapso fazendo com que a água esteja apenas adsorvida na superfície. Entretanto, depois de liofilizada a CB pode absorver até 70% do teor original de água por meio do re-intumescimento¹¹. Membranas hidratadas de CB podem ser ainda exaustivamente lavadas permitindo a troca da água por outro tipo de solvente. É possível introduzir, por exemplo, metanol, acetona, n-hexano, com o mesmo volume de água na CB, enquanto a biocelulose mantendo a estrutura de rede¹¹.

Outro aspecto importante é que a espessura e conseqüentemente a transparência do biofilme de CB podem ser facilmente controlados por meio do tempo de cultivo da bactéria. Devido a essa possibilidade, membranas de CB vêm sendo utilizadas há cerca de 20 anos na Medicina como substituto temporário da pele (curativos para queimados e feridas de difícil cicatrização)^{9, 26-27}, e mais recentemente na ópto-eletrônica na preparação de papel eletrônico e na utilização como substrato para Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)²⁹⁻³⁰.

c) Propriedades Mecânicas

O sistema tridimensional de fibras apresenta elevado grau de entrecruzamento fortemente ligado por ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. No caso da CB, a densidade das ligações de hidrogênio deve ser superior a CP, pois como o diâmetro das

fibras é menor, esta pode ser a principal razão pela qual a CB apresente um elevado módulo de Young^{12,15}.

A tabela 1 compara algumas propriedades mecânicas envolvendo CB e outros polímeros.

Tabela 1 - Propriedades Mecânicas da celulose bacteriana e outros materiais orgânicos.

Material	Módulo de Young (GPa)	Força de Tração (MPa)	Alongamento (%)
<i>Celulose Bacteriana</i>	15 – 35	200 – 300	1,5 – 2,0
<i>Polipropileno</i>	1 – 1,5	30 – 40	100 – 600
<i>Tereftalato de Polietileno</i>	3 – 4	50 – 70	50 – 300
<i>Celofane</i>	2 – 3	20 – 100	15 – 40
<i>Epóxi</i>	3 – 5	30 – 90	20 – 85
<i>Nailon 12</i>	1 – 2	40 – 50	> 200
<i>Acetato de Polivinila</i>	0,5 – 1	29 – 49	10 – 20
<i>Cloroeto de Polivinila</i>	2 – 3	50 – 60	80 – 90

A combinação das propriedades mecânicas da CB com o elevado módulo de elasticidade despertou interesse na multinacional Sony, que tem utilizado a CB como diafragma para fones de ouvido⁸³.

1.2.3 - Aplicações

a) Indústria de Alimentos e Cosméticos

Provavelmente o uso mais popular da CB ocorre na Indústria Alimentícia, por meio de uma fibra dietética denominada “Nata de Coco”. A “Nata de Coco” é uma sobremesa indígena produzida principalmente nas Filipinas, onde um centímetro do gel de celulose é fermentado em água de coco, cortados em cubo e imersos em xarope de açúcar. Outra possibilidade interessante utilizada na fermentação da *G. xylinus* para produção da “Nata de

Coco” trata-se da adição de produtos de baixo custo como substrato para meio de cultura estático, como por exemplo, a utilização de frutas em decomposição^{13,19}.

A CB também tem sido utilizada como aditivo alimentar, como agente dispersante em inúmeros alimentos. Quando dispersa em meio aquoso a CB apresenta caráter pseudo-plástico, e esse comportamento é devido, principalmente, a sua insolubilidade em água, e sua estrutura 3-D de fibras nanométricas que é estável a tratamentos físicos e químicos.

Duas companhias norte-americanas Cetus (Emeryville-Califórnia) e Weyerhaeuser (Tacoma, Washington) usaram um tanque de fermentação profundo (tipo “deep”) e geraram uma patente, onde cepas de *Acetobacter* geneticamente modificadas foram hábeis para sintetizar celulose em meio de cultura agitado. Esse processo levou a obtenção de um produto chamado Cellulon[®], que apresenta aplicações na Indústria de Alimentos como estabilizante e agente de suspensão²⁶.

Em meados do século 90, uma empresa norte-americana adquiriu os direitos da empresa Weyerhaeuser e lançou o produto PrimaCel^s, onde o principal nicho de mercado é a indústria alimentícia²⁶.

A CB tem sido um importante material para aplicações no setor cosmético. Até o momento, dois produtos têm alcançado sucesso no mercado, envolvendo uma série de máscaras faciais baseadas em biocelulose. A NanoMasque[®] pode ser produzidas partindo-se do hidrogel de CB pura, ou impregnadas com substâncias ativas como extratos de plantas, extratos de algas, óleos essenciais, pantenol, etc. Os aditivos ligam-se a matriz celulósica por meio de ligações de hidrogênio, sendo essas ligações suficientemente seletivas para aprisionar as substâncias na matriz, assim como, manter sua difusão na pele durante aplicação²⁶.

b) Aplicações na medicina

Os primeiros esforços para a utilização da celulose bacteriana como um biomaterial- mais precisamente no tratamento de feridas e queimaduras de pele- iniciou-se com a empresa Johnson & Johnson no início da década de 80. Após esse período, uma companhia brasileira chamada Biofill[®] Produtos Biotecnológicos (Curitiba-PR) desenvolveu um curativo de biocelulose desidratada para tratamento de queimados e feridas de difícil cicatrização^{9,32}.

O Biofill[®], como também era chamado o biocurativo, preenche os principais pré-requisitos de um curativo ideal, incluindo: boa aderência ao leito da ferida, permeabilidade ao vapor de água, elasticidade, transparência, durabilidade, constitui barreira física para bactérias, hemostático, possui fácil aplicação e manuseio, pequeno número de trocas, e finalmente, apresenta baixo custo. A eficácia do Biofill[®] tem sido provada em mais de 300 casos^{9, 26-27, 31-32}.

O mecanismo de ação analgésica desses curativos ainda não foi totalmente elucidado. Alguns autores sugerem que o mecanismo de cicatrização envolve a captura de íons por meio das ligações de hidrogênio da celulose, ou simplesmente que a rede 3-D de nanofios da CB mimetiza a superfície da pele criando condições ótimas para a sua cicatrização ou a regeneração^{26-27, 31-32}.

Em virtude dos excelentes resultados obtidos com o Biofill[®] outras aplicações para a película de CB na Medicina têm surgido, incluindo: membranas para reconstrução de doenças periodontais (Gengiflex[®])^{9,32}, membranas hidratadas de biocelulose para o tratamento de feridas crônicas (XCell[®], Xylos Corporation)³³, lentes de contato terapêuticas para regeneração da córnea³⁴. Um grupo alemão criou o BASYC[®] (Bacterial Synthetised Cellulose), que consiste em um biomaterial tubular destinado a aplicações em microcirurgias de artérias e veias¹⁰. A medicina veterinária também tem se aproveitado das vantagens da CB, e o Cellumed[®] tem sido desenvolvido para terapias em úlceras em cavalo²².

Mais recentemente em nosso grupo temos desenvolvido uma nova geração de curativos antimicrobianos baseados em biocelulose; um aspecto importante é que esses materiais podem ser processados em forma de gel, creme, pomada ou spray³⁴. Por exemplo, vários agentes bactericidas e cicatrizantes que são utilizados a centenas de anos como prata coloidal e própolis, somente para citar alguns, podem ser incorporados às membranas de celulose aliando suas propriedades bem conhecidas (por exemplo, atividade antimicrobiana) a película de CB³⁵⁻³⁹.

c) Modificação Química-Obtenção de derivados celulósicos

A insolubilidade na maioria dos solventes convencionais é fator limitante para algumas aplicações^{14, 40}. Entretanto, a modificação química da celulose pode ser conseguida explorando-se a reatividade dos grupos (OH) presentes na molécula de glicose, como por

exemplo, através das reações de derivação, que consiste na introdução de diversos grupos funcionais tais como éteres e ésteres^{14, 40-42}.

Alguns derivados celulósicos podem ser solubilizados ou formarem dispersões em solventes tradicionais como água e etanol, propriedade fundamental, que os tornam indispensáveis em diversos ramos da Indústria, pois quando adicionados em pequenas porções promovem um efeito surpreendente nas propriedades reológicas do sistema⁴⁰.

Alguns dos derivados mais utilizados e que possuem excelentes valores agregados são: carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilcelulose (HPC), acetato de celulose, metilcelulose, entre outros^{14, 40-42}.

d) Materiais Nanocompósitos

Nos últimos anos, a CB tem sido amplamente utilizada na preparação de novos materiais Nanocompósitos. A CB apresenta elevado módulo de Young, resistência a ácidos e bases, baixa densidade, transparência, além de ser biocompatível e biodegradável. A obtenção de novos compósitos de CB pode abrir oportunidades para a produção de novos materiais que apresentem as mais diversas aplicações.

A preparação de compósitos de CB pode ocorrer tanto pela modificação do meio de cultura durante o processo de cultivo da bactéria (modificação “*in situ*”), ou por meio da modificação no hidrogel previamente tratado (pós-modificação)^{8, 14}.

Modificação *in situ*

Comparado a CP a CB apresenta uma grande vantagem de poder ser modificada “*in situ*”, ou seja, a simples adição de compostos solúveis em água pode ocorrer no meio de cultura durante o processo de biosíntese. A bactéria *G. xylinus* insere materiais na sua rede de fibras por meio da difusão dos componentes presentes no meio de cultura, o que leva à formação de estruturas com qualidades adicionais.

Existem diversos trabalhos envolvendo a modificação “*in situ*” da CB, pela adição de polissacarídeos solúveis como CMC, ágar, Hidroxietilcelulose (HEC)⁴⁴⁻⁴⁶. A capacidade de absorção de água de alguns desses compósitos foi até cem vezes superior quando comparado a

CB não modificada. Além do mais, o compósito modificado “*in situ*” CB-CMC exibe boa capacidade de troca iônica com habilidade específica para absorção de íons ferro⁴⁶. A adição de quitosana ao meio de cultura, levou a produção do compósito CB-quitosana, aonde o material formado incluía as propriedades de ambos componentes, principalmente uma extraordinária propriedade bactericida e efeito de barreira contra microrganismos⁴⁷.

Even et al produziram compósitos eletricamente condutores pela modificação “*in situ*” de nanotubos de carbono. Esses compósitos podem ser utilizados como eletrodos para células a combustível⁴⁸.

No Imperial College em Londres-Inglaterra compósitos “verdes” foram preparados pela inserção de fibras naturais de sisal e cânhamo durante o processo de cultivo da celulose^{15, 49-50}. Os autores observaram o recobrimento da superfície das fibras naturais pela presença de biocelulose, sendo que o processo de modificação não afetou as propriedades mecânicas das fibras de sisal, mas reduziu significativamente as propriedades mecânicas das fibras de cânhamo.

Visando a obtenção de compósitos para aplicações médicas, a CB tem sido modificada “*in situ*” com a adição de hidroxiapatita⁵¹, colágeno⁵², e diversos polímeros biocompatíveis⁵³⁻⁵⁵.

Pós-modificação

As membranas hidratadas de CB apresentam elevada capacidade de absorção de diferentes espécies iônica, moleculares ou até mesmo a estabilização de partículas, pois apresenta uma estrutura altamente hidratada de fibras nanométricas formadas por um sistema poroso, como sugerido na figura 7. Essa estrutura tem favorecido a utilização da CB como agente de reforço, como “template” (molde), na grafitização e preparação de copolímeros e na formação de redes interpenetradas com elevado grau de entrecruzamento^{8, 11-15}.

A presença de nanoceluloses nesses novos compósitos pode gerar materiais com propriedades drasticamente diferentes quando comparados a produtos baseados nas fibras tradicionais. Por exemplo, materiais reforçados com nanoceluloses podem encontrar aplicações práticas aonde propriedades como biodegradabilidades são desejadas.

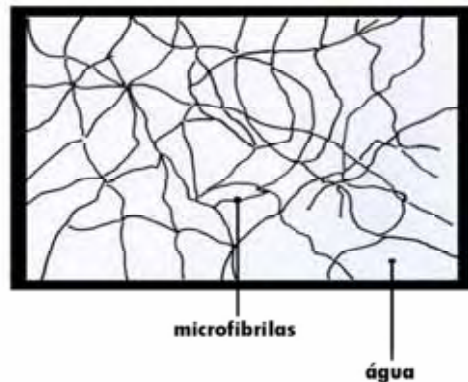


Figura 7 - Representação esquemática da estrutura fibrilar altamente porosa presente no hidrogel de CB.

Dubey et al.^{8, 56-57} e Pandey et al.⁵⁸ mostraram que compósitos de CB impregnados com quitosana podem ser usados na separação de misturas azeotrópicas, por exemplo, na separação de etanol/água. Os compósitos absorvem até sete vezes mais água do que etanol. Essas membranas são biodegradáveis, resistentes a álcoois, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, éteres e solventes apróticos, assim como ácidos e bases diluídos.

Utilizando dois polímeros naturais, a CB e a gelatina, Nakayama et al criaram um hidrogel formado por uma estrutura de dupla-rede. A formação desse compósito levou a um aumento substancial nas propriedades mecânicas⁵⁹. Apesar do elevado teor de água (70%), bons resultados foram alcançados como resistência a fratura da ordem 5MPa e módulo elástico de 4MPa, resultados similares a cartilagem articular. A combinação da CB com outros polissacarídeos como, por exemplo, alginato, amido, mostraram resultados similares⁶⁰.

Hagiwara et al prepararam um compósito CB-poliacrilamida com uma estrutura de dupla-rede. O gel CB-poliacrilamida apresentou excelente alongação e elevado módulo de compressão. A modificação nas propriedades de resistência a tração foi possível em virtude do controle no teor de água da biocelulose, seguido pela polimerização da Poliacrilamida dentro das microfibras da CB⁶¹.

Klem et al prepararam compósitos de biocelulose e acrilato e/ ou metacrilato com estruturas semelhantes a do colágeno. Os autores impregnaram acrilatos e/ou metacrilatos nos hidrogéis de CB intumescidas em etanol, e em seguida submeteram as amostras ao processo de fotopolimerização. O pequeno teor de CB presente nos compósitos aumentou significativamente o valor de absorção de água e a resistência tração, assim como a habilidade de re-intumescimento de compósitos recobertos por fibras⁶².

Recentemente Numata et al prepararam hidrogéis baseados em CB e polietilenoglicol (PEG). Os compósitos obtidos mostraram-se não voláteis, transparentes, susceptíveis a variações de temperatura e que apresentam fenômenos de memória de forma. Foi possível controlar a temperatura de transição desses géis alterando o peso molecular do PEG, além do mais, ao redor da temperatura de transição do gel, propriedades como transparência e elasticidade dos géis foram alteradas⁶⁴.

Uma família de biocompósitos de biocelulose-hidroxiapatita (CB/HAp) têm sido sintetizados nos últimos 5 anos por diversos grupos de pesquisa⁶⁴⁻⁷⁰. Por exemplo, Wann et al prepararam nanocompósitos CB/HAp formados por cristais nanométricos de hidroxiapatita, e que apresentaram baixa cristalinidade, similar a apatita biológica. Nanocompósitos CB/HAp com deficiência em cálcio são materiais atrativos para a regeneração óssea guiada⁶⁵.

Pelo simples processo de difusão, membranas hidratadas de biocelulose podem ser impregnadas com diversos metais, por exemplo Pd, Au e Ag. Para esta proposta, membranas de CB foram estocadas em soluções dos correspondentes sais pelo período de 18-24 horas a 38 °C. Após o processo de secagem obtém-se membranas de CB impregnadas pelos respectivos metais, com aparência de um filme fino, flexível e termicamente estável. Essas membranas têm sido propostas para a construção de eletrodos⁷¹⁻⁷². Por exemplo, incubando-se membranas de CB-Pd em solução de ditionato de sódio obtém-se a geração de hidrogênio.

Yoon et al⁷³ desenvolveram compósitos eletricamente condutores pela incorporação de nanotubos de carbono (NTC) a CB. Os autores observaram que a CB atuou como molde na estabilização e na boa dispersão dos nanotubos. Esse resultado é de grande relevância, pois representa um caminho extremamente simples para aumentar a condutividade elétrica de materiais poliméricos.

Membranas de CB-TiO₂ foram preparadas pela hidrólise de tetraisopropanolato sobre as fibras de CB. Observou-se a deposição de nanopartículas de titânia com diâmetro de aproximadamente 10nm recobrando toda a superfície da CB. A titânia obtida apresentou-se em formato preferencialmente esférico, aparentemente densa e com baixa porosidade⁷⁴. Esses compósitos apresentam propriedades bactericidas substanciais sob radiação UV, e esse efeito pode ser atribuído a destruição fotocatalítica das células bacterianas. Em outro trabalho⁷⁵ a CB foi utilizada como “template” para a produção de nanofios de titânia, obtidas na fase anatase. A rede

de nanofios de titânia pode encontrar aplicações na fotocatalise, dispositivos fotovoltaicos e suporte na engenharia de tecidos.

Nos últimos 6 anos em nosso grupo temos trabalhado no desenvolvimento de uma série de nanocompósitos, eles incluem compósitos de CB/fosfato de sódio⁷⁶, CB/HAp⁷⁷⁻⁷⁸; compósitos verdes baseados nos sistemas CB/poliuretana⁷⁹ e CB/polihidroxibutirato (PHB)⁸⁰; compósitos antimicrobianos de CB/Prata³⁷⁻³⁹ e CB/própolis³⁵⁻³⁶; e nanocompósitos orgânico-inorgânicos baseados em CB/laponita⁸¹ e CB/sílica⁸².

Nanocompósitos orgânicos-inorgânicos de CB contendo nanopartículas de sílica foram obtidos através da metodologia sol-gel, onde membranas hidratadas de CB foram imersas em TEOS (Tetraetoxiortosilicato) sob pH neutro e a temperatura ambiente. Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram a presença de esferas de sílica com diâmetro entre 20-30 nm bem adsorvidas as fibras de CB. A CB pode ser facilmente removida por tratamento térmico e as esferas de sílica recuperadas. Os novos híbridos apresentam uma banda larga de emissão quando excitados pela radiação UV atribuída a defeitos de superfície⁸².

e) Eletrônica e Comunicações

Membranas de CB têm sido usadas em alto-falantes e diafragmas de fone de ouvido com alta fidelidade. Esses materiais foram patenteados e desde então são comercializados pela Empresa multinacional Sony. A membrana de CB apresenta duas propriedades fundamentais para esse tipo de aplicação: alta velocidade sônica e baixa perda dinâmica. De fato, a velocidade sônica do filme puro de CB é muito similar a do alumínio e titânio, enquanto a tangente de delta (Tan δ) mostrou-se baixa, entre 0,4-0,5⁸³.

Uma área extremamente promissora, e ainda pouco explorada, trata-se da aplicação de membranas de CB na produção de dispositivos opto-eletrônicos.

Nas últimas décadas, estudos têm sido direcionados para a obtenção de um material que combine as propriedades ópticas do papel com a capacidade dinâmica das telas digitais convencionais. Na literatura essa tecnologia tem sido conhecida como papel eletrônico (“e-paper”, do inglês)⁸⁴.

Devido a boa transparência, além da aparência similar ao papel, membranas de CB têm surgido como matriz interessante para o preparo do papel eletrônico.

Recentemente, Jay Shah e Malcolm Brown Jr. obtiveram um papel eletrônico baseado na CB³⁰. Os autores primeiramente tornaram a CB condutora/e ou semicondutora através da dopagem com corantes orgânicos. Em seguida, o sistema foi colocado entre dois eletrodos transparentes de ITO, e quando submetido a um potencial de (2-5 V) houve a produção de um “pixel”, que desaparecia sobre a aplicação de um potencial inverso. Nesse dispositivo, a estrutura microfibrilar presente na CB mostrou-se uma matriz eficaz na imobilização dos corantes. As maiores vantagens em se produzir um dispositivo utilizando CB deve-se principalmente a sua alta refletividade (similar ao papel comum), flexibilidade, contraste e biodegradabilidade. Esses dispositivos estendem a possibilidade para diversas aplicações, tais como, livros eletrônicos, jornais eletrônicos, papéis de parede dinâmicos, entre outros³⁰.

A preparação de nanocompósitos opticamente transparentes baseados em celulose bacteriana visando aplicação como dispositivos eletrônicos tem sido tema de estudo de um grupo Japonês localizado em Rish, Universidade de Kioto-Japão.

A biocelulose pode ser considerada um agente ideal para reforçar polímeros opticamente transparentes. A CB possui uma estrutura nanofibrilar com elementos menores que um décimo da luz na região visível do espectro eletromagnético, isso faz com que seja livre do espalhamento da luz^{18,85}.

Yano e colaboradores obtiveram compósitos transparentes reforçando vários tipos de resinas com até 70% de CB, usando nanofibras de CB com 10 nm largura e 50 nm de comprimento. Como as nanofibras de CB são formadas por feixes de cadeias de celulose estendidas e semi-cristalinas, os nanocompósitos resultantes além de apresentarem elevada transparência, também exibiram um baixo coeficiente de expansão térmica (CET), 4 ppm K⁻¹, similar ao silício, além de possuir excelente resistência mecânica, da mesma ordem de grandeza do aço carbono. Devido ao efeito de tamanho causado pelas nanofibras, os pesquisadores obtiveram elevada transparência mesmo para uma ampla faixa de índice de refração de 1,492 a 1,636 a 20°C, sendo também menos sensível para variações no índice de refração causado pela elevação da temperatura de até aproximadamente 80°C^{15,85}. Os autores obtiveram êxito na deposição de camadas eletroluminescentes sobre esses compósitos de CB, obtendo um OLED flexível⁸⁶.

Os mesmos autores reportaram que a adição de apenas 7,4% de nanofibras de CB diminuiu em apenas 2,4% da luz transmitida dos compósitos, e foi hábil para reduzir o CET de

resinas acrílicas de 86 para 38 ppmK⁻¹. Subsequentemente, eles obtiveram compósitos com baixíssimo CET (4 ppmK⁻¹) com uma fração de volume de fibra de 5%⁸⁶. Ademais, em outro trabalho eles mostraram que a acetilação reduz significativamente a higroscopicidade dos nanocompósitos de CB, enquanto mantém transparência óptica e estabilidade térmica. Eles também demonstraram que a acetilação previne a deterioração térmica dos compósitos⁸⁶⁻⁸⁷.

Desde 2007 iniciamos um estudo utilizando membranas de CB pura e HOI opticamente transparentes como substrato para a preparação de OLEDs flexíveis⁸⁸. Esse trabalho tem sido desenvolvido em cooperação com o grupo do prof. Doutor Marco Cremona localizado na Pontifícia Universidade Católica-RJ e no INMETRO-RJ. Grande parte desses resultados serão apresentados no corpo dessa tese. Outras aplicações recorrentes para a biocelulose são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Diferentes aplicações de celulose bacteriana.

Área	Aplicação
Cosméticos	Estabilizador de emulsões como cremes tônicos, condicionadores, polidores de unhas.
Indústria Têxtil	Roupas para esportes, tendas e equipamentos de camping.
Mineração e Refinaria	Esponjas para coleta de vazamento de óleo, materiais para absorção de toxinas.
Tratamento de lixo	Reciclagem de minerais e óleos.
Purificação de esgotos	Purificação de esgotos urbanos, ultrafiltração de água.
Comunicações	Diafragmas para microfones e fones estéreos.
Indústria de Alimentos	Celulose comestível (“nata de coco”).
Indústria de Papel	Substituição artificial de madeira, papéis especiais.
Medicina	Pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários.
Laboratórios	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos.
Eletrônica	Materiais opto-eletrônicos (papel eletrônico, substrato para OLED).
Energia	Membranas célula combustível (paládio).

1.3 - Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

Diodos orgânicos emissores de luz orgânicos (OLEDs), sigla do inglês que significa “Organic Light Emitting Diodes” têm recebido muita atenção no mundo inteiro nos últimos 20 anos⁸⁹.

Os OLEDs têm muitas vantagens sobre tecnologias de exibição convencional. O processo de fabricação dos OLEDs é fácil e os dispositivos obtidos são mais finos e leves do que os fabricados pela tecnologia dos tubos de raios catódicos (CRT). Essa tecnologia tem sido muito aplicada na obtenção de dispositivos portáteis, pois possuem uma resposta rápida, tornando-os ideais para a produção de dispositivos RGB. Isso é possível, devido o comprimento de onda de emissão que pode variar entre desde o azul ao vermelho, por meio da combinação de compostos orgânicos aliados a dopagem de materiais emissores.⁹⁰⁻⁹¹

Os OLEDs apresentam algumas vantagens sobre os cristais líquidos (CL), pois podem ser vistos de diferentes ângulos (com ângulo de visão de aproximadamente 180°) sem haver distorção da imagem; não precisam de retro-iluminação, além da tensão aplicada e o consumo de energia serem baixos^{90-92,104-105}.

O primeiro visor comercial de OLED foi criado pela “Pioneer Electronics” como o painel frontal estéreo de um carro em 1997. Depois disso, outras aplicações, estão no mercado, tais como telefones celulares, câmera digital, GPS, rádios, televisores, etc.

Nos dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, materiais orgânicos são incorporados entre dois eletrodos. Quando a corrente elétrica é aplicada, as camadas orgânicas emitem luz que é denominada eletroluminescência^{89,92}.

A eletroluminescência (EL) é um processo de emissão gerado através de excitação eletrônica, pela passagem de uma corrente elétrica por meio do material; e que pode ocorrer em semicondutores inorgânicos, cristais orgânicos e polímeros orgânicos. Na EL, a excitação é acompanhada pela recombinação de cargas com sinais contrários (elétrons e buracos) injetadas dentro de um semicondutor orgânico ou inorgânico na presença de um circuito externo^{89,93-94}.

Este fenômeno foi descoberto pela primeira vez para materiais inorgânicos, em 1936, quando Destriau e colaboradores observaram a EL de campo alto de cristais de ZnS dispersos em um material isolante entre dois eletrodos^{93,95}.

Entretanto, a EL orgânica foi descoberta apenas em 1963, por Papa et al. Eles observaram luminescência quando uma tensão de cerca de 400 V foi aplicada a um cristal de antraceno. O desenvolvimento de dispositivos baseados na EL orgânica foi muito lento, por causa da alta tensão exigida e à baixa eficiência. Entretanto, esses estudos preliminares auxiliaram na compreensão de processos físicos básicos envolvendo a EL de compostos orgânicos, injeção de cargas, o transporte de cargas, a formação de éxciton e a emissão de luz⁹².

Em meados da década de 1980, C. Tang e VanSlyke, Saito, Tsutsui e colaboradores reviveram a pesquisa na EL de compostos orgânicos, desenvolvendo uma nova geração de diodos emissores de luz com corantes orgânicos fluorescentes⁹⁶.

Tang e VanSlyke construiriam um dispositivo constituído de dois filmes finos orgânicos com propriedades semelhantes às apresentadas pelos materiais semicondutores inorgânicos. Nesse artigo utilizou-se pela primeira vez, a denominação “Organic Light Emitting Diode” (OLED), e o novo dispositivo ficou conhecido como OLED Kodak, uma vez que ambos trabalhavam na Eastman Kodak⁹⁶.

O dispositivo foi fabricado pela deposição de vapor usando Alq3, figura 8 (a), e diamina, figura 8 (b), em uma estrutura de dupla camada. Esta estrutura tornou a recombinação elétron-buraco eficaz, e o dispositivo apresentou uma eficiência quântica de 1%, eficiência luminosa 1,5 lm/ , e um brilho de mais de 1.000 cd/m² a uma tensão de cerca de 10 V.

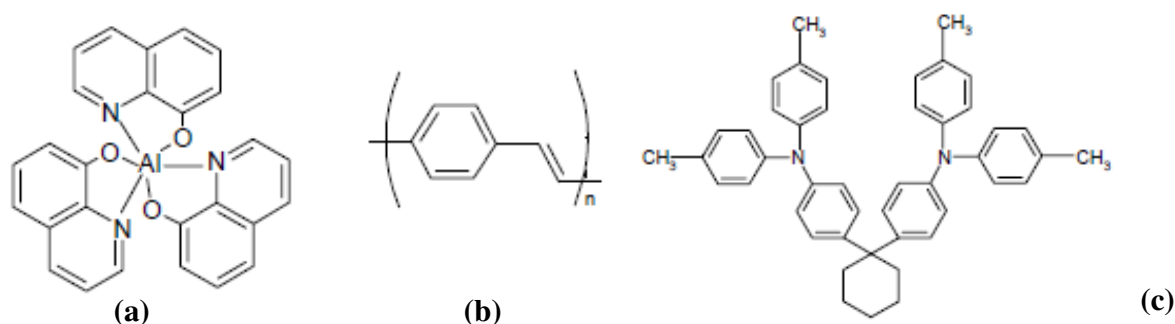


Figura 8 -Estrutura molecular de: a) Alq3 (tris (8-hidroxiquinolinato de alumínio); b) Poli-pfinilenovilino; c) 1,1-bis(4-di-p-tolilaminofenil) ciclohexano (Diamina)

Outro trabalho fundamental concernente a evolução dos OLEDs foi publicado por Friend et al, em 1990¹⁰⁶. Eles superaram os inconvenientes relacionados ao custo, e a tecnologia de difícil acesso relacionada à deposição de vapor de corantes orgânicos e semicondutores inorgânicos utilizando um polímero conjugado altamente fluorescente, o PPV [poly-(p-fenileno-

vinileno)], como matriz ativa na única camada de um OLED. Esse tipo de dispositivo ficou conhecido como LED de polímeros, ou simplesmente “PLED” (Polymer Light Emitting Diodes). A emissão de luz observada para esse dispositivo compreendia a faixa entre o verde-amarelo no espectro eletromagnético, e a eficiência foi de 0,05%.

Dentro da classe dos OLEDs existem dois grandes grupos, SMOLEDs (*Small Molecule Organic Light Emitting Diodes*) e os PLEDs.

O desempenho desses materiais eletroluminescentes geralmente é muito similar, sendo a principal diferença o processo de deposição do filme orgânico. Enquanto os SMOLEDs são geralmente depositados por evaporação sob vácuo (processo seco, “dry process”), os PLEDs são processados através de uma solução (processo via úmida, “wet process”)^{90,92}.

Entretanto, nesse trabalho nos focaremos principalmente nos dispositivos baseados nos SMOLEDs.

A figura 9 mostra o princípio básico de funcionamento de um OLED. Ao aplicar uma tensão, os buracos são injetados no ânodo, no orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO), formando cátions; enquanto os elétrons são injetados no cátodo, orbital molecular de menor energia desocupado (LUMO) do cátodo, formando ânions. Os ânions e cátions movem-se sobre a influência do campo elétrico. Quando elétrons e buracos se encontram em algum lugar da camada eletroluminescente, há a formação de um éxciton na camada emissiva⁹⁰⁻⁹².

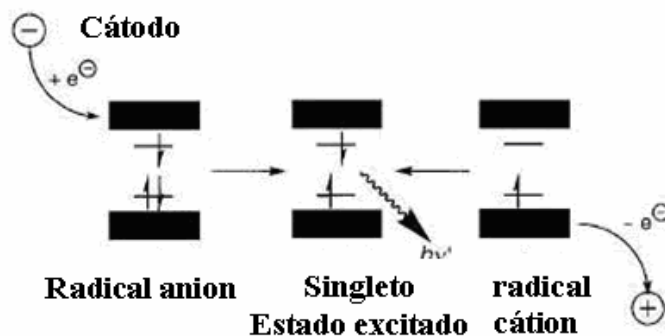


Figura 9 - Processo de emissão de luz de um OLED.

A cor do fóton emitido depende diretamente da diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO que pode ser controlada pela extensão da conjugação na molécula do polímero^{90,92,104}. Na emissão foto ou eletro excitadas os mesmos orbitais estão envolvidos e portanto deve-se esperar que os espectros de foto e eletroluminescência sejam iguais.

1.3.1 - Estrutura básica de um OLED

A estrutura básica de um OLED é mostrada na figura 10.

A camada transportadora de buracos (tipo p), HTL (“Hole transporting Layer”) é responsável por transportar buracos do ânodo para a camada emissora de luz (EML), ou camada luminescente. A camada transportadora de elétrons (ETL) (Electron transporting layer) é usada para transportar elétrons do cátodo para o metal EML. Como a mobilidade de elétrons e buracos é diferente em compostos orgânicos, o ponto-chave para operação dos OLEDs é o controle da formação dos excitons (pares de elétron e buraco), de modo que os buracos e os elétrons se encontrem na camada emissiva^{90,92}.

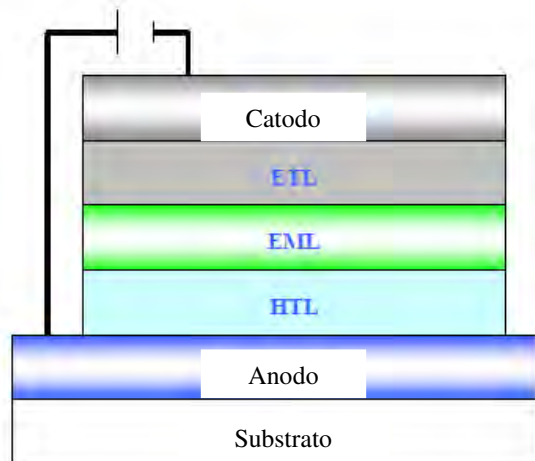


Figura 10 - Estrutura básica de um OLED.

Na figura 11, o nível HOMO das moléculas no HTL é inferior à energia de Fermi do ânodo. O HOMO do HTL também é ligeiramente superior ao da ETL, de modo que os buracos podem prontamente penetrar na ETL.

A ETL tem um nível LUMO, de modo que a barreira de energia de injeção eletrônica do cátodo é minimizada. O LUMO do ETL é significativamente inferior ao do HTL, de modo que os elétrons são confinados no ETL, aumentando a possibilidade de formação do éxciton¹⁰⁰. A figura 12 mostra o espectro de emissão do primeiro OLED de duas camadas, observa-se uma banda larga centrada em 550nm⁹⁶.

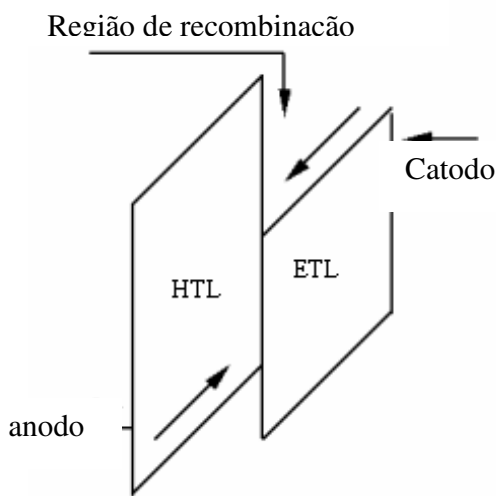


Figura 11 - Diagrama de nível de energia de um OLED de duas camadas.

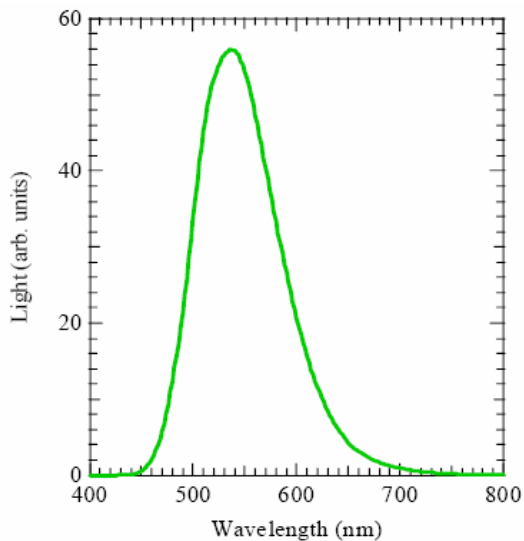


Figura 12 - Espectro de Eletroluminescência ITO/diamina/Alq₃/Mg:Ag.

1.3.2 – Materiais mais comuns para preparação de OLEDs

As moléculas mais utilizadas como camada transportadora de buracos, são o TPD (N,N'-difetil-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina) e o NPB (N,N'-Bis(naftaleno-1-y)-N,N'-bis(fenil)benzidine) figura 13 (a) e (b), enquanto a mais usada como transportador de elétron tem sido o (tris-[8-hidroquinolinolato] de alumínio), Alq₃, figura 8(a). Devido ao baixo custo e facilidade de obtenção, além de ser utilizado como camada transportadora de elétrons, oAlq₃ também pode ser utilizado como camada luminescente em SMOLEDs^{92,102}.

No caso dos PLEDs, o PPV tem sido o polímero mais amplamente utilizado como material ativo.

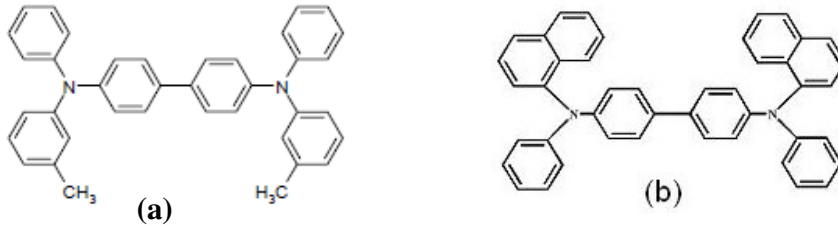


Figura 13 - Fórmula Estrutural de: (a) TPD e (b) NPB.

O óxido de índio e estanho (ITO), figura 14, é frequentemente o composto mais utilizado como injetor de buracos. Ele apresenta alta função trabalho (4,7 eV), a qual é compatível com o orbital HOMO dos materiais orgânicos. Outra propriedade importante do ITO é a transparência na região do visível do espectro eletromagnético (>85%), permitindo a passagem da luz pelo dispositivo¹⁰¹⁻¹⁰².

A função trabalho do ITO pode também ser controlada por tratamento superficial. O método mais comum é o tratamento com UV-ozônio. Esse método eleva a função trabalho do ITO, e por conseqüência aumenta a eficiência de injeção dos buracos na HTL do anodo do ITO¹⁰³.

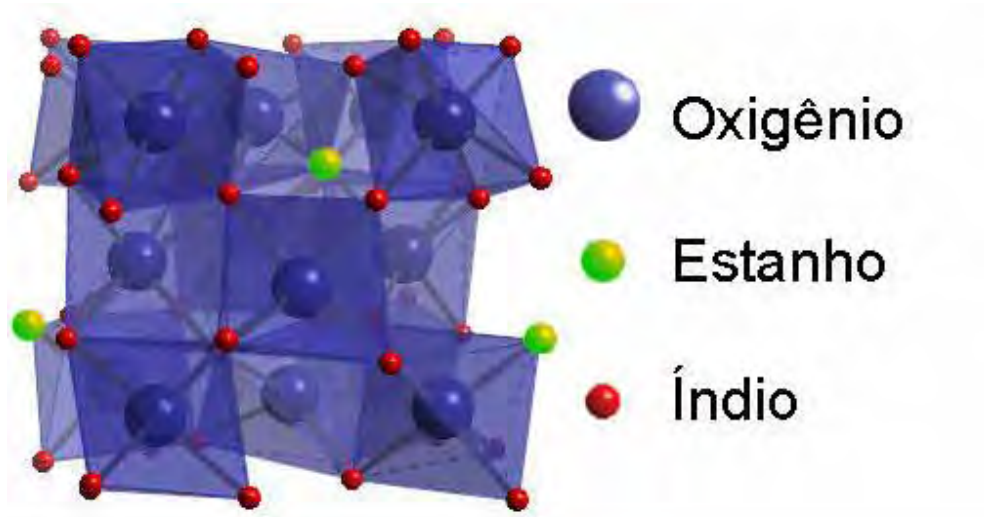


Figura 14 - Representação da célula unitária do ITO.

O cátodo deve ser composto por um metal (s) que apresente boa refletividade, e baixa função trabalho, pois são usados para injetar elétrons.

O cátodo muito utilizado é a liga Mg:Ag (relação atômica 10:1). O Mg é um metal com baixa função trabalho ($F = 3,66$ eV), e isso o torna ideal para a injeção de elétrons nas camadas orgânicas. No entanto, é suscetível a oxidação. A incorporação de Ag, leva a produção de um filme de Mg:Ag, e, portanto, retarda estes processos de degradação⁹².

O Al é outro metal que é muito utilizado na fabricação de OLEDs. Embora o Al tenha uma função trabalho ($F = 4,20$ eV), superior a do Mg, a facilidade de depositar os filmes de Al em relação à dificuldade encontrada na deposição de filmes de Mg:Ag, faz com que o Al seja mais utilizado para fins de pesquisa^{92,102}.

A camada emissora luminescente deve ser produzida a partir de filmes finos de Materiais Orgânicos Eletroluminescentes (MOE) que apresentem espessura entre 100-150 nm.

Um dos materiais mais utilizados como camada emissora tem sido o Alq₃ que possui uma emissão centrada em 520 nm, que corresponde região verde do espectro eletromagnético.

Dispositivos EL que emitem no azul podem ser fabricados usando o OXD-8 (1,3-bis(N,N-dimetilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol como camada emissora¹⁰³.

Complexos de íons lantanídeos são outros materiais extremamente promissores para utilização como camada emissora em OLEDs. Esses complexos podem emitir na região da luz visível do espectro eletromagnético, além de permitirem a obtenção de OLEDs que apresentem emissão de luz monocromática¹¹³⁻¹¹⁵.

A figura abaixo, extraída de¹⁰³ mostra o espectro de emissão de alguns compostos EL comumente utilizados como camada emissora em OLED.

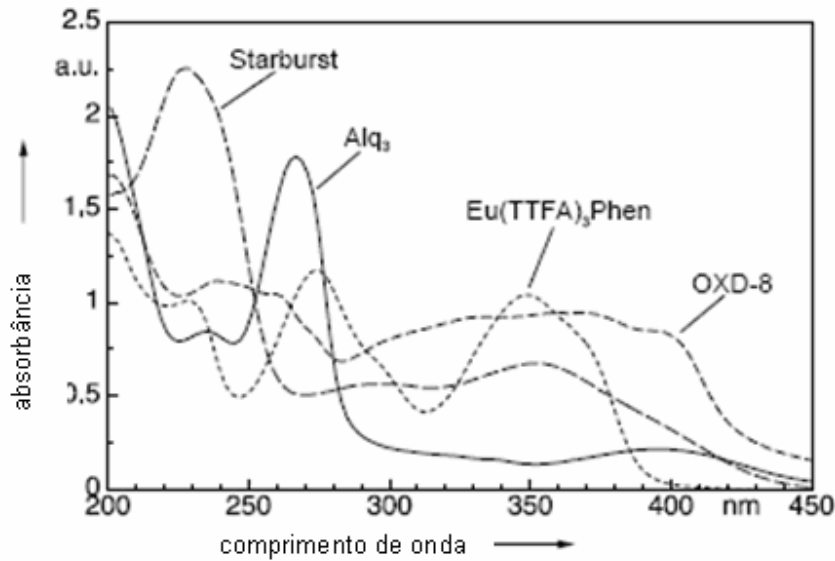


Figura 15 - Espectro de Absorção de moléculas Starburst (sistemas π -conjugados), Alq₃, OXD-8 e fenil/Eu(TTFA)₃. Adaptado de¹⁰³.

1.3.3 – Métodos de fabricação de OLEDs

Existem dois métodos para fabricar OLEDs: evaporação térmica usado para os SMOLEDs, e “spin-coating” usado para os PLEDs.

Evaporação térmica é realizada em ambiente com vácuo. A pressão de vácuo é geralmente cerca de 10^{-6} torr ou menor^{92,94,104-105}. Existem algumas vantagens em se usar a evaporação térmica, pois durante a fabricação a espessura de cada camada pode ser facilmente monitorada, o que não ocorre com o spin-coating, pois as camadas de polímero podem ser depositadas diretamente na solução, mas a espessura não pode ser monitorada durante a deposição.

Nessa tese optou-se por trabalhar com a evaporação térmica utilizando máscara de sombra.

A evaporação térmica resistiva como também tem sido chamada, faz parte dos processos de deposição por fase vapor (PVD). O processo PVD consiste basicamente de quatro etapas: a) emissão de partículas de uma fonte (aquecimento do material a ser depositado e conseqüente transformação do estado sólido para o estado gasoso); b) transporte destas partículas

até o substrato; c) condensação no substrato; c) ativação dos processos de superfície termicamente⁹⁰.

Um esquema geral de deposição térmica utilizando-se evaporação resistiva é representado na figura 16.

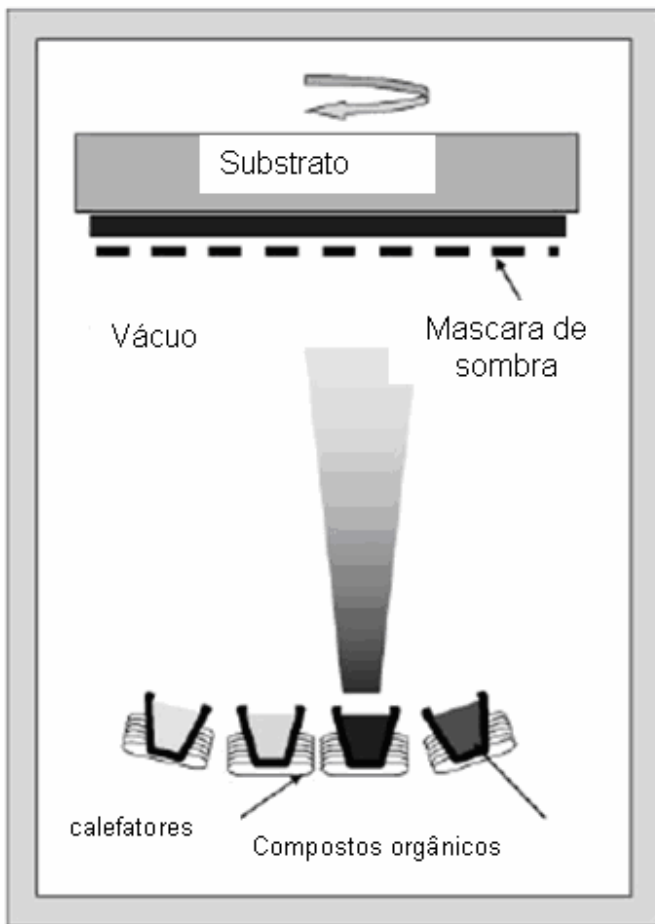


Figura 16 - Princípio da deposição por evaporação resistiva de um SMOLED.

1.3.4 – FOLEDs

Atualmente, vários esforços têm sido empregados na investigação de materiais poliméricos e sua utilização como substrato na preparação de dispositivos flexíveis^{92, 108-112}.

Para determinadas aplicações, tais como “touch screen”, dispositivos portáteis, PDAs, telefones celulares, entre outros, a flexibilidade do dispositivo é essencial, e nesse caso a preparação os OLEDs baseados em vidro como substrato flexível torna-se praticamente inviável. Pois apesar de apresentar excelente transparência e boa resistência mecânica, o vidro sofre fratura facilmente⁹².

Sendo assim, o desenvolvimento de uma nova classe de OLEDs, os FOLEDs, (“Flexible Organic Light Emitting Diodes”), ou Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis estão entre os temas mais relevantes no campo da opto-eletrônica¹¹⁰.

Os polímeros são materiais muito promissores para a utilização como dispositivos flexíveis, pois apresentam diversos aspectos vantajosos quando comparados ao vidro. Eles são transparentes, leves, flexíveis e robustos. Nesse sentido, os materiais poliméricos são uma excelente alternativa aos substratos de vidro que tem sido usado ativamente em monitores de tela plana, monitores de cristal líquido (LCD) e dispositivos de plasma (PDPs).

As propriedades mecânicas dos polímeros podem variar desde materiais extremamente rígidos, como os plásticos de engenharia, a materiais facilmente moldáveis, como a borracha ou filmes de polietileno. Eles são uns dos materiais que apresentam menor custo de produção, e são adequados para o processo “roll-to-roll” (RTR)⁹².

1.3.5 – Substratos Poliméricos

Existem três tipos de substratos que enquadram-se dentro das características dos materiais flexíveis: vidros com espessura fina (“thin glass”), folhas de metal e os plásticos.

Os “thin glasses” são dobráveis e possuem as qualidades desejáveis do vidro¹¹⁶. No entanto, eles são quebradiços, e esta propriedade limita a sua aplicação como substrato flexível.

Folhas de metal também podem ser manipuladas a processos que envolvam alta temperatura, além de proporcionarem uma boa barreira para umidade e oxigênio, sem os problemas de serem quebradiços¹¹⁷. No entanto, os metais só funcionam para dispositivos não transmissivos. Além de serem são muito caros para o uso em telas grandes. Sendo assim, folhas de metal são bons candidatos na preparação de dispositivos de pequeno porte.

Entre todos os substratos, os polímeros são sem duvidas os materiais mais promissores, já que possuem ótima performance mecânica, óptica e química.

Existem vários polímeros candidatos a substratos flexíveis, como mostra a figura 17. Nesta figura os substratos poliméricos são listados em termos de temperatura de transição vítrea (T_g)⁹². Eles podem ser divididos em três grupos, cristalinos, amorfos e os que podem ser obtidos a partir de soluções.

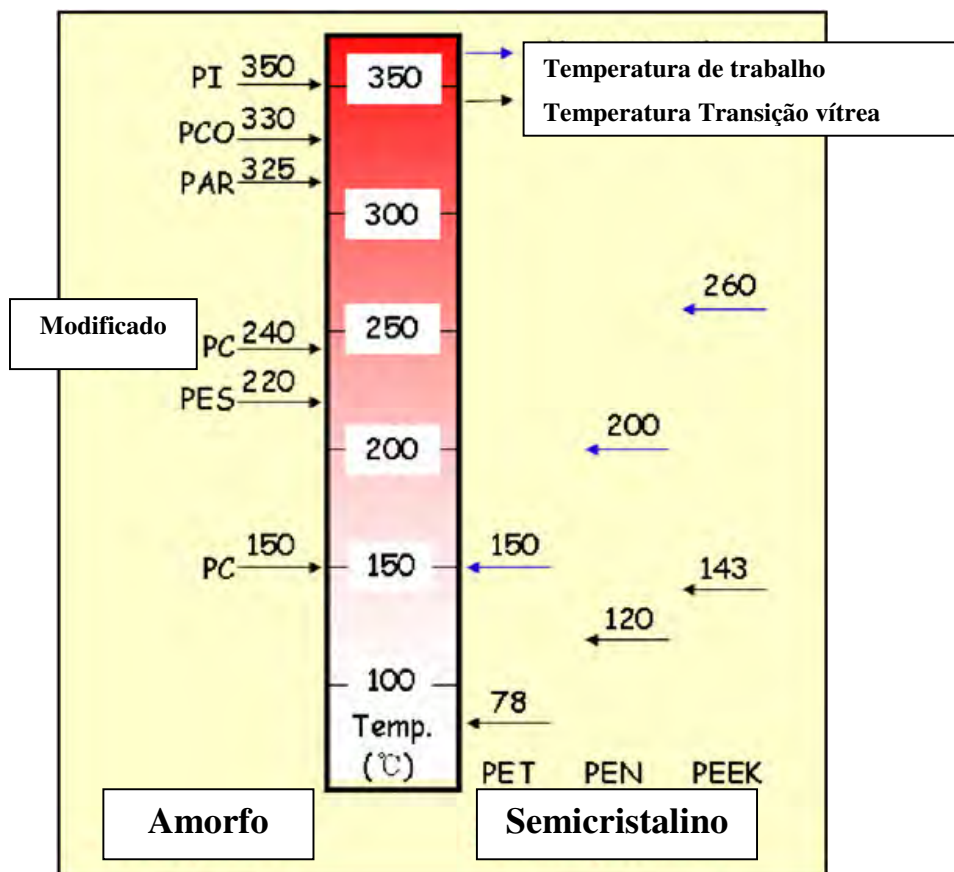


Figura 17-Temperatura de Transição vítrea (T_g) de polímeros comercialmente disponíveis. Extraído de⁹².

Polímeros termoplásticos semi-cristalinos disponíveis para utilização na preparação de dispositivos flexíveis incluem o polietileno tereftalato (PET), polietileno naftalato (PEN) e o poli-eter-cetona (PEEK)¹¹⁷⁻¹¹⁸.

O segundo grupo refere-se aos polímeros amorfos, como o policarbonato (PC) e a poliétersulfona (PES)¹¹⁹⁻¹²⁰. Estes polímeros são termoplásticos não-cristalinos que podem ser processados fundidos e extrudados, ou obtidos por “casting”.

O último grupo trata-se dos polímeros amorfos que não podem ser processados por fusão, como PC modificado, poliarilato (PAR), olefinas policíclicas (PCO) ou polynorbonene (PNB), e a poliimida (PI)¹²¹⁻¹²³.

Os poliésteres, tais como PET e PEN, têm vantagens no que se refere à transparência, coeficiente de expansão térmica (CTE), resistência química, absorção de umidade, e ao preço. Entretanto, sua elevada temperatura de processamento e a superfície rugosa, são propriedades que necessitam ser aprimoradas.

O PES possui boa transparência e elevada temperatura de trabalho, mas apresenta baixa resistência a solventes, além de ser muito caro.

Por outro lado, o PI tem elevada estabilidade térmica, boas propriedades químicas e mecânicas, mas apresenta coloração alaranjada, e seu preço é impraticável. Recentemente, tem-se observado muitos avanços na preparação de PI incolor, eles envolvem a incorporação de flúor, ou grupos não-aromático a PI¹²⁴⁻¹³¹.

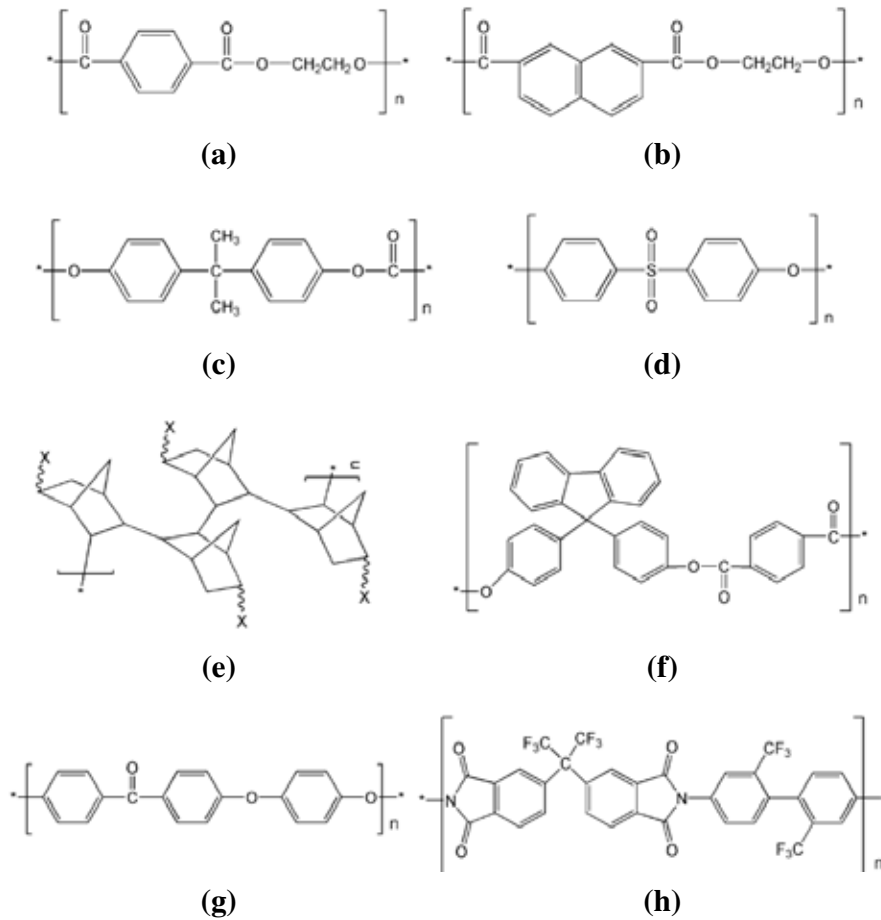


Figura 18 - Principais polímeros utilizados na preparação de dispositivos flexíveis: a) Polietileno tereftalato (PET); b) Polietileno naftalato (PEN); c) Policarbonato (PC); d) Poliétersulfona (PES); e) Olefina policíclica (PCO); f) Poliarilato (PAR); g) Poliéter-éter-cetona (PEEK); h) Poliimida fluorada (PI).

1.3.6 –Propriedades requeridas para Substratos Flexíveis

A fim de substituir o vidro, os substratos poliméricos necessitam mimetizar as suas propriedades, incluindo transparência, estabilidade dimensional, resistência a solventes, baixo CET, superfície lisa (baixíssima rugosidade), assim como produzir boas propriedades ópticas^{92,132}.

As propriedades mínimas requeridas para que um substrato polimérico possa ser aplicado como dispositivo flexível são apresentadas na tabela 3. Elas incluem transparência; boa estabilidade mecânica, térmica e química e propriedades de barreira.

Tabela 3 - Propriedades mínimas requeridas para um polímero ser utilizado como substrato flexível na preparação de FOLEDs. (adaptado de⁹²)

	Propriedade		Propriedade Desejada
Substratos Poliméricos	(%) de Transmitância na região de 400-800 nm “Haze”		> 85 < 0,7
	Temperatura de trabalho (C)		> 150
	Coefficiente de Expansão Térmica (ppm/C)		< 20
	Média da rugosidade superficial (nm)		< 5
Barreira que recobrem substratos	Resistência Química		Resistência ácidos, bases e solventes
	Razão Transmissão de vapor de água (g/m ² /dia)	OLED LCD TFT	< 10 ⁻⁶ < 10 ⁻³ < 10 ⁻³
	Resistência (Ω/sq)		< 20
Anodos transparentes	(%) de Transmitância		> 80
	Flexibilidade		Habilidade para ser enrolado 1000 vezes num diâmetro de ~2,5 cm

a) Transparência

A transparência é uma propriedade de extrema importância na preparação de FOLEDs, e como geralmente almeja-se uma transmissão total da luz superior a 85% na região de 400-800 nm.

A tabela 4 sumariza a transmissão óptica de alguns filmes poliméricos comerciais.

Tabela 4 - Propriedades básicas de alguns filmes poliméricos.

Polímero	PET	PEN	PC	PES	PAR	PCO	PI
CTE (-55 A 85 C) ppm/ C	15	13	60-70	54	53	74	30-60
% Transmitância (400-700 nm)	> 85	> 85	> 90	90	90	91,6	Amarelo
Absorção de água (%)	0,14	0,14	0,4	1,4	0,4	0,03	1,8
Módulo de Young (GPa)	5,3	6,1	1,7	2,2	2,9	1,9	2,5
Resistência a tração (MPa)	225	275	-----	83	100	50	231

b) Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é outro parâmetro importante para os substratos poliméricos. Substratos poliméricos são expostos a altas temperaturas durante o processo de fabricação como para recobrimento de barreira¹³³, deposição de eletrodo¹³⁴, entre outras. Há dois fatores que devem ser considerados ao selecionar materiais poliméricos: O CET e Tg.

Um baixo valor de CTE é vantajoso para produzir dispositivos dimensionalmente estáveis, enquanto, polímeros com elevadas Tg, como é o caso de PES e PEI interessam para a produção de dispositivos flexíveis¹²⁵.

Por exemplo, poliésteres como PET¹³⁵ e PEN¹³⁶ têm sido pesquisados ativamente como substrato flexível, apesar de suas temperaturas de Tg serem de 70 e 120 °C, respectivamente, e isso inviabiliza suas aplicações como OLED.

c) Propriedades de superfície

A qualidade da superfície dos substratos flexíveis, como rugosidade e limpeza, são essenciais para garantir a integridade das camadas dos OLEDs, incluindo as camadas condutoras e as camadas de barreira.

Os polímeros semi-cristalinos apresentam propriedades de superfície inferiores, quando comparados a filmes de polímeros amorfos, Sabe-se que a presença de pequenos defeitos superficiais podem prejudicar o desempenho da camada ativa dos OLEDs, cuja espessura é de cerca de 100 nm. Os defeitos superficiais podem criar fissuras sobre os filmes finos usados como barreira, formando pontos negros nos OLEDs. Estes defeitos levam a formação de micro-rachaduras quando os dispositivos estão em funcionamento.

Afim de se preparar camadas superficiais livres de defeitos recobre-se o dispositivo com um filme, chamado de filme de superfície de engenharia, garantindo boa integridade para a deposição as subseqüentes camadas de barreiras e recobrimento condutivos¹³⁶.

d) Resistência Química

Substratos poliméricos podem ser expostos a uma ampla gama de solventes e produtos químicos, bem como a umidade durante os processos de fabricação, incluindo a purificação, revestimento, processos de padronização. Em geral, polímeros semicristalinos, tais como PET e PEN têm forte resistência a solventes, enquanto polímeros amorfos possuem menor resistência⁹².

Os substratos poliméricos devem ser compatíveis com diversos solventes, incluindo o metanol, o isopropanol, tetrahidrofurano, n-metilpirrolidona, acetato de etila, ácido sulfúrico, ácido acético glacial, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio. Substratos poliméricos recobertos com uma variedade de camadas orgânicas e inorgânicas, envolvendo um intenso processo de recobrimento são usados para prevenir a invasão da umidade e solventes^{92, 136}.

e) Propriedades Mecânicas

Materiais poliméricos enquadram-se perfeitamente dentro das exigências mínimas para se produzir FOLEDS, pois são flexíveis e leves. Diversos polímeros apresentam valores elevados de resistência a tração e Módulo de Young na ordem de GPa. Diferentemente dos vidros, os polímeros não sofrem fraturas facilmente. A tabela 4 mostra algumas propriedades básicas de filmes poliméricos usados como substrato na preparação de dispositivos flexíveis.

f) Barreira de recobrimento

Uma das propriedades chave para qualquer substrato substituir o vidro é apresentar propriedade de barreira similar ao vidro. Os OLEDs são particularmente 10.000 vezes mais sensíveis a umidade e ao oxigênio do que os LCDs. Isto ocorre porque os componentes das camadas dos OLEDs são da ordem de 50 nm, pequenos defeitos podem causar a destruição do dispositivo. Além do mais, OLEDs são quimicamente instáveis a presença do ar e umidade, e por isso degradam criando pontos negros^{92, 110}.

Os poliméricos que têm sido utilizados como substrato flexível tipicamente apresentam valores da ordem $1-10 \text{ gm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para transmissão de vapor de água, e $1-10 \text{ gL}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para transmissão de oxigênio. Dispositivos de OLED requerem uma razão de transmissão de

vapor de água $<10^{-6}$ gm⁻²dia⁻¹, e uma razão de transmissão de oxigênio $<10^{-5}$ gm⁻²dia⁻¹. Entretanto, até o momento, nenhum polímero encontra-se dentro dessas especificações^{92,110}.

Uma alternativa para aumentar a barreira a oxigênio e umidade trata-se da deposição de filmes de alguns metais, entretanto, como geralmente os filmes obtidos metálicos são opacos, sua aplicação tem sido limitada. Outra hipótese para redução dos valores de transmissão a níveis aceitáveis, inclui a inserção de uma camada de sílica de poucos nanômetros (cerca de 3-5 nm). Na prática tem-se observado que a formação de defeitos nos filmes de sílica pode, abrir um caminho para moléculas de água penetrarem nos dispositivos¹¹⁰.

1.3.7 – FOLEDS baseados em celulose

A utilização de celulose como substrato flexível para FOLEDS tem ganhado mais atenção nos últimos 5 anos.

A possibilidade de se utilizar a celulose na obtenção de substratos flexíveis e transparentes, com boa qualidade óptica, resistentes quimicamente a ácidos e bases, e que apresente excelentes propriedades térmicas (baixo CET) fará com que a celulose seja exaustivamente estudada nos próximos anos afim de se produzir diversos dispositivos eletrônicos¹³⁷⁻¹⁴¹.

Particularmente o grupo do Professor Yano da Universidade de Kioto-Japão tem desenvolvido uma série de nanocompósitos opticamente transparentes baseados em celulose bacteriana e mais recentemente baseados em celulose de plantas^{82-87, 142-143}.

Nanocompósitos opticamente transparentes, com baixo CET, foram preparados a partir de biocelulose e diversas resinas. Como relatado na secção 1.2.3, os substratos flexíveis baseados em biocelulose mostraram resultados relevantes para a produção de FOLEDS

Com relação a preparação de substratos para FOLEDS baseados em CP, em 2009 esse mesmo grupo publicou dois importantes artigos.

No primeiro artigo os autores descreveram pela primeira vez uma celulose opticamente transparente partindo de uma CP com fibras da ordem de 30 µm, que foram desfibriladas e convertidas em nanofibras de celulosas com espessura de 15 nm¹⁴². Essas nanofibras foram processadas para retirada do excesso de água, e posteriormente polidas originando nanofibras opticamente transparentes, como mostra a figura 19.

O “papel transparente” apresentou baixo CET ($8,5 \text{ ppmK}^{-1}$), comparável ao do vidro, e valores elevados para o módulo de Young e resistência a tração, de 13GPa e 223 MPa, respectivamente¹⁴².

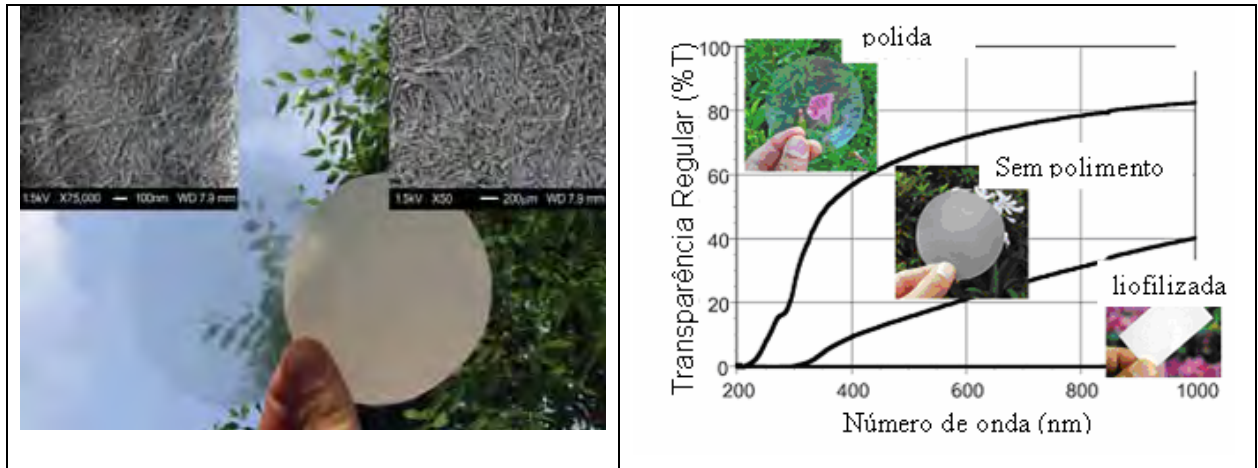


Figura 19 - Papel Opticamente transparente baseado em nanofibras (esquerda) composto de nanofibras de celulose de 15 nm (a barra da escala do inserto no canto superior esquerdo é de 100nm); papel de celulose convencional (direita) composto de fibras de 30 mm (a barra da escala do inserto no canto superior direito é de 200mm)¹⁴².

No segundo artigo, nove resinas foram reforçadas com nanofibras de CP, o que levou a produção de nanocompósitos flexíveis, opticamente transparentes, e com baixo CET¹⁴³.

Os autores mostraram ainda a viabilidade de se preparar um OLED flexível utilizando os novos compósitos como substrato, como mostra a imagem da figura 20.



Figura 20 - Eletroluminescência de um OLED depositado sobre o nanocompósito opticamente transparente, flexível e com baixo CET baseado em CP.

1.4 - Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOIs) são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um material com propriedades diferenciadas daqueles que lhes deram origem. Esses materiais são homogêneos devido a mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala nanométrica a sub-nanométrica. Os HOIs constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações¹⁴⁴⁻¹⁴⁷.

Assim, os HOIs representam uma interface natural entre dois mundos da química (orgânica e inorgânica), onde cada uma delas contribui significativamente para o campo da Ciência dos Materiais, em que propriedades específicas podem resultar em diversas vantagens e desvantagens. A necessidade do desenvolvimento de novos compostos orgânicos e inorgânicos é aproveitar das melhores propriedades de cada componente que formam o híbrido, tentando eliminar ou diminuir inconvenientes e gerar novos materiais com propriedades resultantes do sinergismo entre compostos orgânicos e inorgânicos¹⁴⁴⁻¹⁴⁵.

A sinergia pode soar como uma palavra moderna, entretanto, já fora usada pelos antigos gregos, sendo, portanto, esse conceito tão antigo quanto a civilização humana.

De fato, entre os materiais antigos, podemos até encontrar um precursor primitivo dos HOIs com propriedades sinérgicas. O “Adobe” é uma mistura de argila e palha que serve como um material compósito estrutural que tem sido usado para fazer tijolos e paredes em regiões áridas. Esse material apresenta propriedades superiores resultante da soma das propriedades de seus componentes, ou seja, um material sinérgico¹⁴⁵.

Materiais compósitos macroscópicos convencionais, como o adobe, moldaram durante muito tempo o nosso mundo. Já quando trata-se do mundo microscópico, onde há uma drástica redução no tamanho das partículas, deve-se levar em conta a interface em materiais compósitos. E, à medida que caminhamos para os materiais nanocompósitos, onde componentes interagem em nível molecular, o conceito de sinergia assume uma nova dimensão, uma dimensão das ligações químicas¹⁴⁴.

O conceito moderno de materiais híbridos orgânico-inorgânicos emergiu apenas mais recentemente, nos últimos 20 anos, com o crescimento nas pesquisas para a obtenção de materiais

com propriedades diferenciadas, associado ao desenvolvimento de compósitos e materiais moleculares onde os componentes orgânicos e inorgânicos interagem em nível molecular¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

O interesse nestes materiais teve início na necessidade do desenvolvimento de novos polímeros com propriedades diferenciadas. Sendo assim, uma variedade de silicatos, polisiloxanos, foram modificados com grupos orgânicos visando um aumento das propriedades mecânicas e térmicas¹⁴⁵.

A expectativa para materiais híbridos vai além das propriedades mecânica, térmica e da estabilidade química. Assim sendo, além dos materiais estruturais e suas aplicações, muitos esforços tem sido centrados no desenvolvimento de outros tipos de materiais híbridos que exploram outros campos como: Híbridos magnéticos, híbridos eletrônicos usados na eletrônica (transistores, diodos), e híbridos funcionais ou multifuncionais^{144,148}, que são um dos focos dessa tese.

A atividade química é uma das principais características dos materiais híbridos funcionais. Eles ligam a atividade química de seus componentes explorando sua propriedades ópticas e elétricas, luminescência, condutividade iônica, seletividade, assim como atividade química ou bioquímica, abrindo caminhos para novos materiais que podem ser aplicados como: sensores, membranas seletivas, toda sorte de dispositivos eletrocrômicos, supercapacitores eletroquímicos, suporte para catálise, célula combustível, entre outros¹⁴⁴⁻¹⁴⁵. No caso desses materiais funcionais as propriedades mecânicas são secundárias (muito embora importante), e a ênfase está na reatividade, velocidade de reação, reversibilidade ou especificidade dos híbridos obtidos¹⁴⁵.

Levando em conta que existe uma grande diversidade de espécies inorgânicas e poliméricas, com certeza a variedade de combinação para a produção de HOI é ilimitada. Pode-se incluir combinações inovadoras, como por exemplo, “clusters” inorgânicos, fulerenos ou metais dispersos em polímeros orgânicos, biomoléculas ou enzimas dispersas em polímeros inorgânicos obtidos via sol-gel, macro ciclos ou polioxoetileno (PEO) intercalado com minerais silicatos¹⁴⁴⁻¹⁵³.

Os principais processos aplicados na preparação dos HIO são¹⁴⁸:

(1) Método sol-gel- onde géis poliméricos inorgânicos são, geralmente preparados a partir de soluções, e reações de hidrólise e condensação são promovidas sob o controle de parâmetros como a concentração dos reagentes, pH, temperatura, etc¹⁵⁴.

(2) Intercalação de polímeros e nanopartículas dentro de estruturas em camadas ou lamelas (incluindo a polimerização *in situ*) com o uso de abordagens hóspede-hospedeiro.

(3) A combinação de polimerização e formação de partículas nanométricas, que provêm a dispersão homogênea de um componente inorgânico em uma matriz polimérica. Nesse processo o polímero pode funcionar como matriz para o controle do tamanho e da morfologia das partículas inorgânicas¹⁵⁵⁻¹⁵⁶.

1.4.1 – Classificação dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Materiais híbridos podem ser classificados partindo-se de diversos critérios baseados em seu campo de atuação ou em sua natureza química¹⁴⁴⁻¹⁴⁵.

A primeira classificação foi proposta por Judenstein et al¹⁴⁷ baseado na natureza da ligação química entre os diferentes componentes.

(a) Classe I- ocorre quando componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de fracas ligações (ligação de hidrogênio ou interações de Wan der Waals, balanço hidrofóbico-hidrofílico), figura 21. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe I podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas: I) componentes orgânicos (corantes, catalisadores, etc) podem ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela dos componentes moléculas; II) monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e, então, polimerizados, em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização¹⁴⁶, (III) incorporação de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos pela rota convencional, ou seja, misturando o polímero (ou o pré-polímero) e as partículas inorgânicas; (IV) preparação de partículas inorgânicas “*in situ*” com a obtenção de clusters dentro da estrutura polimérica, (V) formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as 2 fases, como mostra a Figura 21.

(b) Classe II são estruturas híbridas nas quais os componentes interagem por ligações químicas fortes (covalente, iônica-covalente, ou ligações coordenadas)

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe II podem ser obtidos basicamente de alcóxidos de silício organicamente modificados utilizando, por exemplo, a síntese sequencial. HOI classe II podem ser preparados nas redes formadas por óxidos de metais de

transição, por meio da grafitação da camada de sílica; ou partindo-se da complexação de alcóxidos de metais de transição. Polímeros de organometálicos podem ser obtidos pela grafitação e funcionalização de moléculas de organometálicos (como os derivados de metaloceno). A formação de uma estrutura supramolecular altamente organizada faz com que esses materiais estejam na fronteira dos materiais híbridos.

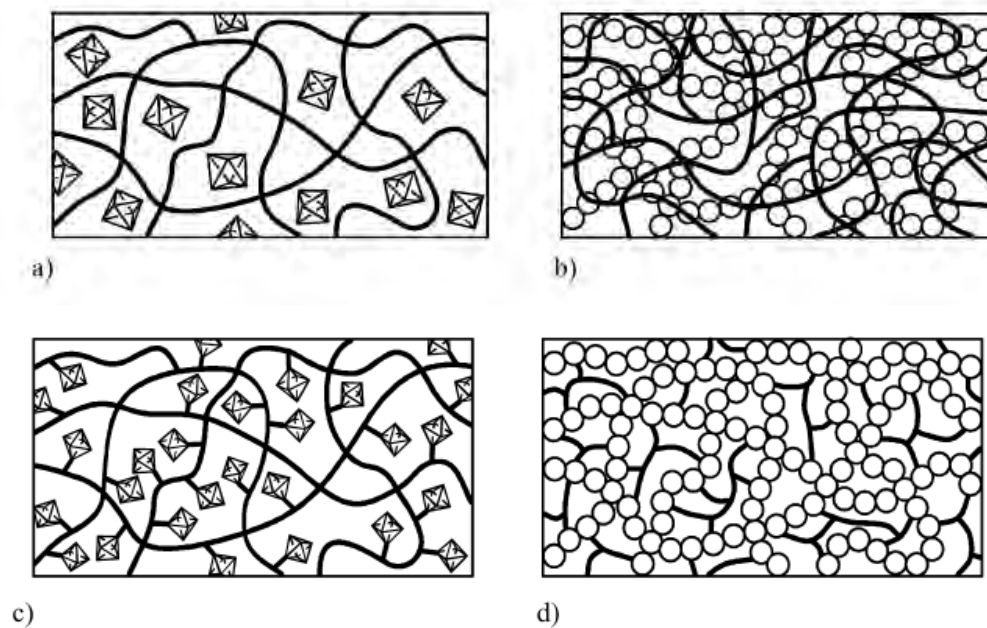


Figura 21 – Diferentes tipos de HOIs: a) incorporação “física” de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos; b) Redes interpenetradas com a formação de ligações químicas (IPNs); c) Incorporação de grupos inorgânicos com formação de ligação covalente com a cadeias polimérica; d) Polímeros híbridos orgânico-inorgânico.

1.4.2 – Materiais orgânicos versus materiais inorgânicos: propriedades e efeito do tamanho

Na síntese de um HOI os materiais finais são não apenas a soma dos componentes primários, mas um grande efeito sinérgico é esperado a partir da coexistência das duas fases por meio de efeitos dominados pelo tamanho e da natureza da interface.

A tabela 5 sumariza algumas propriedades comparando materiais orgânicos e inorgânicos.

Tabela 5 - Comparação das propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos. Extraída de¹⁴⁷.

Propriedade	Polímeros orgânicos	Inorgânicos (SiO₂ e TMO)
Natureza da ligação	Covalente [C-C] (forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio)	Iônica [M-O]
Tg (transição vítrea)	Baixa (-100 a 200 °C)	Altas (>200 °C)
Estabilidade Térmica	Baixa (<300 °C)	Altas (>> 100 °C)
Densidade	0,9 a 1,2	2,0 a 4,0
Índice de refração	1,2 a 1,5	1,4 a 2,7
Propriedades Mecânicas	Elasticidade, plasticidade (dependendo da Tg)	Duros, resistentes, frágeis
Permeabilidade/Hidrofobicidade	Hidrofílico, hidrofóbico, ± permeável a gases	Baixa permeabilidade a gases
Propriedades elétricas	Isolante a condutores Propriedades redox	Isolante a semicondutores Propriedades redox
Processabilidade	Altamente moldáveis por fusão, extrusão; facilmente usinados, obtenção de filmes por “casting”, controle da viscosidade	Baixa para os pós, necessitam ser misturados com outros polímeros ou dispersos em soluções Elevada para materiais obtidos via sol-gel (similar aos polímeros orgânicos)

A escolha do polímero orgânico é geralmente guiada por seu comportamento mecânico e térmico. No entanto, outras propriedades, como o balanço hidrofóbico-hidrofílico, estabilidade química, biocompatibilidade, as propriedades ópticas, eletrônicas e as funcionalidades químicas, devem ser considerados na escolha do componente orgânico.

A natureza do óxido é determinada pelas propriedades redox, a densidade, o índice de refração.

Obviamente, a natureza das ligações presentes nos materiais orgânicos e inorgânicos é completamente diferente, e isso ajuda a explicar a diferença entre os comportamentos dessas duas famílias de materiais. Outro efeito crucial é o chamado efeito de

tamanho que modula as propriedades dos materiais que encontram-se em “nanofase”, como por exemplo: I) Mudança na temperatura de fusão ou na Tg, que podem ser deslocados em aproximadamente 10 graus ou mais; II) mudança nas propriedades mecânicas, como aumento na resistência tração, alongação, etc; III) reologia e estabilidade das soluções e dispersões, pois a viscosidade das soluções poliméricas é fortemente dependente da massa molecular; IV) dinâmica das moléculas dissolvidas em líquidos preenchendo vidros porosos ou xerogéis, pois a difusão rotacional e coeficiente de auto-organização decrescem marcantemente quando o tamanho do domínio dos líquidos é reduzido, IV) propriedades eletrônicas são facilmente modificadas devido ao domínio do tamanho, especialmente quando os objetos estão em escala nanométrica; VI) as propriedades ópticas podem ser moduladas por meio do tamanho dos “nanoclusters”, por exemplo, os pontos quânticos de sulfetos e selenetos.

O efeito de tamanho também pode ser considerado como o caminho mais trivial para controlar o tamanho dos nanodomínios e formar materiais transparentes. Isto requer a escolha de índices de refração (IR) apropriados, aliados ao controle no tamanho das partículas¹⁴⁷. Por exemplo, a diferença do IR entre partícula e matriz envolvendo pequenas partículas (tipicamente <25nm) não é tão relevante, entretanto, para partículas maiores o IR entre matriz e partícula deve ser cuidadosamente escolhido afim de evitar o espalhamento da luz. Baseados no espalhamento Rayleigh observa-se que partículas maiores que 100 nm requerem uma diferença no RI entre matriz e partículas de apenas 0,02¹⁵⁵.

1.5 - Polioxometalatos (POMs)

Os polioxometalatos (POMs) são “clusters” de óxidos de metais de transição que tem sido tradicionalmente inseridos na química molecular devido ao seu tamanho (de um a centena de nanômetros) e solubilidade diferenciada em solventes orgânicos. Eles são moléculas complexas aonde sua estrutura consiste de diversos íons metálicos coordenados por íons de óxidos compartilhados formando um óxido metálico altamente simétrico^{145, 157}.

As estruturas mais comuns e extensivamente estudadas para estes tipos de clusters são as chamadas estruturas do tipo Keggin, cuja fórmula molecular é $(XM_{12}O_{40}^{n-})$ ou Dawson, representado pela fórmula molecular $(X_2M_{18}O_{62}^{n-})$, figura 22.

Os POMs são conhecidos há mais de 150 anos, contudo, o interesse científico em suas propriedades aumentou drasticamente nas últimas duas décadas. Isto está relacionado à descoberta de suas aplicações potenciais em diversos campos, tais como, catálise (homogêneas e heterogêneas), medicina (agentes antitumoral e antiviral), na ciência dos materiais, principalmente na obtenção de compósitos e híbridos orgânicos – inorgânicos, como mostra a figura 22¹⁵⁷⁻¹⁶⁰.

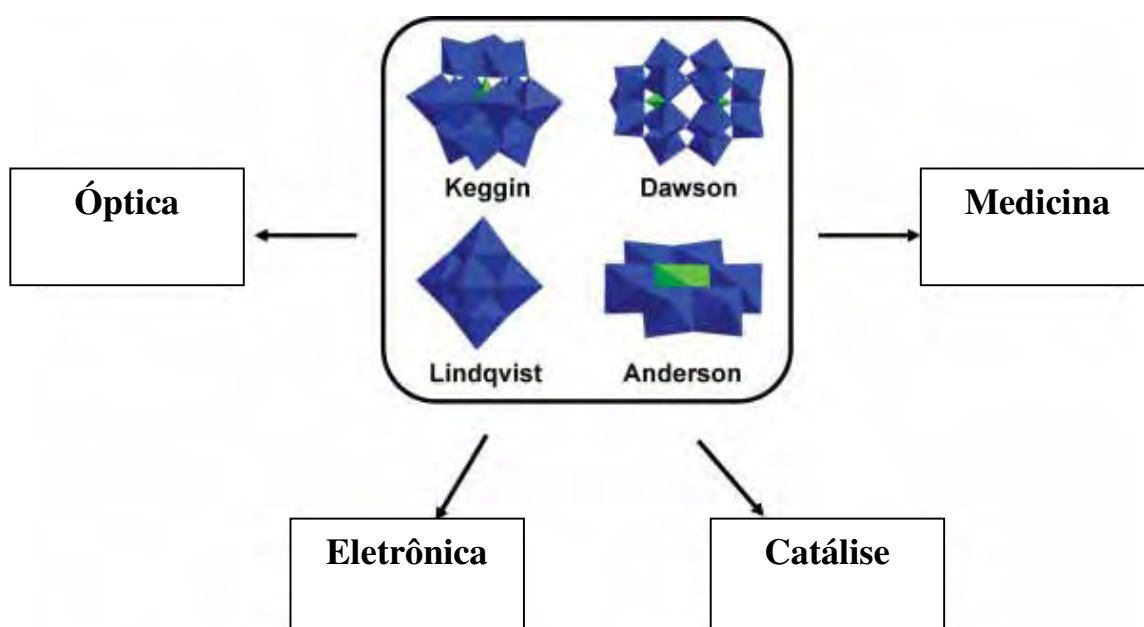


Figura 22: Várias topologias e aplicações funcionais dos POMs. Extraída de¹⁵⁷.

Os polioxometalatos (POMs) podem ser classificados como Isopoliânions ou Heteropoliânions dependendo do número dos diferentes tipos de átomos ao lado do oxigênio. Os isopoliânions podem ser descritos pela fórmula geral $[M_mO_o]^p$, enquanto os heteropoliânions são caracterizados pela fórmula $[X_xMmO_o]^q$, M é molibdênio ou tungstênio, menos comumente vanádio, nióbio ou tântalo; e X no caso dos heteropoliânions pode ser Si^V , P^{IV} , B^{III} , ou V^V (145, 157-160).

Os heteropoliácidos constituem uma classe especial dos polioxometalatos. Normalmente, um ânion central (fosfato, silicato, ou borato) encontra-se no centro de um poliedro, cujas arestas são compostas por óxidos de metais de transição (Mo, W, Nb, V). Os heteropoliácidos comerciais contêm fósforo e molibdênio (ácido fosfomolibdico, $H_3PMo_{12}O_{40}$), fósforo e tungstênio (ácido fosfotúngstico, $H_3PW_{12}O_{40}$), molibdênio e silício (ácido silicomolibdico, $H_4SiMo_{12}O_{40}$), tungstênio e silício (ácido silicotúngstico $H_4SiW_{12}O_{40}$)^{145, 157-160}.

Os heteropoliânions obtidos pelos heteroácidos descritos anteriormente, apresentam a estrutura tipo Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$, com X=P, Si e M=W). Esta estrutura pode ser resumidamente descrita pela junção, através de átomos de oxigênio posicionados nos vértices, de quatro unidades M_3O_{13} (chamadas tríades). Dentro da unidade tríade, 3 grupos MO_6 são conectados pelas arestas compartilhando 8 átomos de oxigênio e deixando 5 oxigênios terminais. Quatro átomos de oxigênio, um de cada unidade tríade, ficam coordenados ao heteroátomo central X (ex. P, Si). O número de octaedros nos heteropolânions é bem definido e varia tipicamente de 12 a 48 com um correspondente aumento em seu tamanho de um diâmetro de 10 Angstroms para estrutura de Keggin e até 25 Angstrom para a estrutura de Dawson, apesar de clusters maiores que esses serem conhecidos¹⁴⁵. A figura 23 apresenta a estrutura tipo Keggin do ânion α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$.

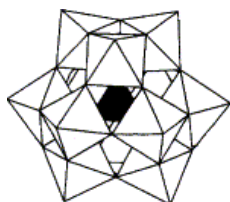


Figura 23: Estrutura do ânion α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ do tipo Keggin.

Os POMs são considerados ácidos fortes de Bronsted, e atuam como catalisadores para certas reações, como a esterificação, hidrólise, alquilação de Friedel-Crafts e abertura de anel e oligimerização de tetrahydrofurano. Eles exibem uma resposta rápida e reversibilidade para a

redução de multi-elétrons que podem ser transformados sob condições brandas, podendo ser usados como catalisador para a oxidação de álcoois e sulfetos e para a epoxidação de resinas^{157, 161}. Além do mais, os POMs apresentam ainda propriedades foto-eletrocromicas que podem ser largamente exploradas no preparo de dispositivos ópticos. De fato, a densidade eletrônica elevada e as propriedades de óxido-redução do metal M também apresentadas por esses compostos são ideais para que estes sejam utilizados como materiais eletrocromicos e fotocromicos.

Alguns POMs apresentam vacâncias que podem acomodar elementos de metais de transição ou terras raras por meio de interações de coordenação que podem levar a obtenção de POMs com propriedades magnéticas, luminescentes, etc. Os POMs apresentam outras propriedades importantes como alta solubilidade em solventes tradicionais (água, acetona, etanol) e estabilidade térmica superior a 500°C.

1.5.1 - Reações Redox nos POMs

A química redox dos polioxometalatos é caracterizada por sua capacidade de aceitar e, subsequentemente, libertar certo número de elétrons em etapas redox sem a ocorrência de sua decomposição. Isso tem sido demonstrado por vários métodos, como titulações potenciométricas utilizando Cr^{2+} , Fe^{2+} , Eu^{+2} , etc; polarografia, reações de foto-redução, e radiação de alta energia através da redução e formação de radicais livres¹⁶¹. A seguir algumas propriedades referentes as reações redox que ocorrem nos POMs serão apresentadas¹⁶¹.

(a) A redução dos POMs ocorre sem uma mudança substancial de suas estrutura com a adição de um número característico de elétrons. Com o processo de redução eles apresentam, principalmente, coloração azul, produzindo assim o estado conhecido na literatura como “heteropolyblue” (HPB) que apresenta uma banda larga de absorção em ~700 nm. A cor pode ter tonalidade mais escura e neste caso os materiais são conhecidos como “heteropolybrown”.

(b) A redução é geralmente seguida pela protonação que faz com que o correspondente potencial seja dependente do pH. O aumento do pH desloca o potencial redox para valores mais negativos e desdobra a onda polarográfica referente a um processo de 2 elétrons em duas ondas independentes, que não dependem do pH

(c) O potencial de redução desloca para valores mais negativos com o aumento na carga negativa.

(d) Molibdatos são mais facilmente reduzidos que os tungstatos.

(e) Os POMs reduzidos são mais estáveis em soluções básicas que os correspondentes compostos não reduzidos. Entretanto, para alguns POMs, o inverso tem sido observado.

(f) Adição de um certo número de elétrons resulta na distorção da estrutura, ou seja, formação de configuração eletrônica d^2 , e um acréscimo no caráter da ligação metal-metal.

(g) Com relação ao espectro dos POMs, no estado não reduzido são caracterizados por bandas de transferência de carga (O-M) na região do visível próximo e no UV. Geralmente os molibdatos absorvem em maiores comprimentos de onda que os tungstatos. Com a redução, os POMs usualmente apresentam cor azul com uma banda larga em ~ 700 nm como mencionado anteriormente. Como os HPB contém íons metálicos em diferentes estados de oxidação eles são usualmente classificados na categoria de compostos com valência mista.

A redução dos POMs para HPB resulta na diminuição da banda de transferência de carga (M-O) e na formação da banda de transferência de carga de intervalência (IVCT) na região visível e próximo ao IV. A intensidade das abandas de absorção é proporcional ao número de elétrons adicionados. As bandas localizadas no IV próximo e visível são atribuídas a banda IVCT, envolvendo íons metálicos no mesmo grupo M_3O_{13} da estrutura de Keggin ou em diferentes grupos M_3O_{13} , e as transições d-d.

Apesar dos POMs apresentarem um caráter multifuncional e propriedades interessantíssimas, diversas aplicações são restritas, pelo processamento difícil quer pela baixa solubilidade em alguns solventes quer seja pelas propriedades pobres como formadores de filmes.

As alternativas utilizadas para sanar esses problemas de processamento, referem-se a inclusão dos POMs em matrizes orgânicas/ e ou inorgânicas. E nesse sentido duas alternativas tem ganhado destaque nos últimos anos, a primeira refere-se a inclusão dos POMs em matrizes obtidas pelo processo sol-gel¹⁴⁴⁻¹⁴⁵, e no segundo caso, ao qual pode-se incluir essa tese, os POMs podem ser incorporados aos polímeros¹⁵⁸⁻¹⁶⁰.

Com certeza os polímeros são opções viáveis para serem utilizados como matriz para incorporação dos mais diversos POMs, dessa maneira, a combinação dos POMs com

matrizes poliméricas pode integrar as funcionalidades específicas dos POMs com as vantagens dos materiais poliméricos, levando a obtenção de novos HOI multifuncionais^{145-145, 158-160}.

1.5.2 - Incorporação de POMs em polímeros orgânicos

Alguns polímeros transparentes, tais como polimetilmetacrilato (PMMA), tem sido usados na exibição das propriedades ópticas dos POMs, e alguns polímeros condutores, como a polianilina, tem sido usados para exibir as propriedades elétricas dos POMs¹⁵⁷.

As principais vantagens de se preparar HOI POM-polímero orgânico é que a matriz polimérica pode atuar de forma eficaz no controle do tamanho e na dispersão dos clusters de POM, exibirem boa qualidade óptica (elevada transmissão na região do visível e baixo espalhamento da luz) e resistência mecânica (fácil processamento)^{157, 162}.

Os HOI baseados em POM-polímero orgânico podem ser aplicados na medicina, biologia, opto-eletronica. As diversas estratégias utilizadas para a fabricação desses materiais estão resumidas na figura 24.

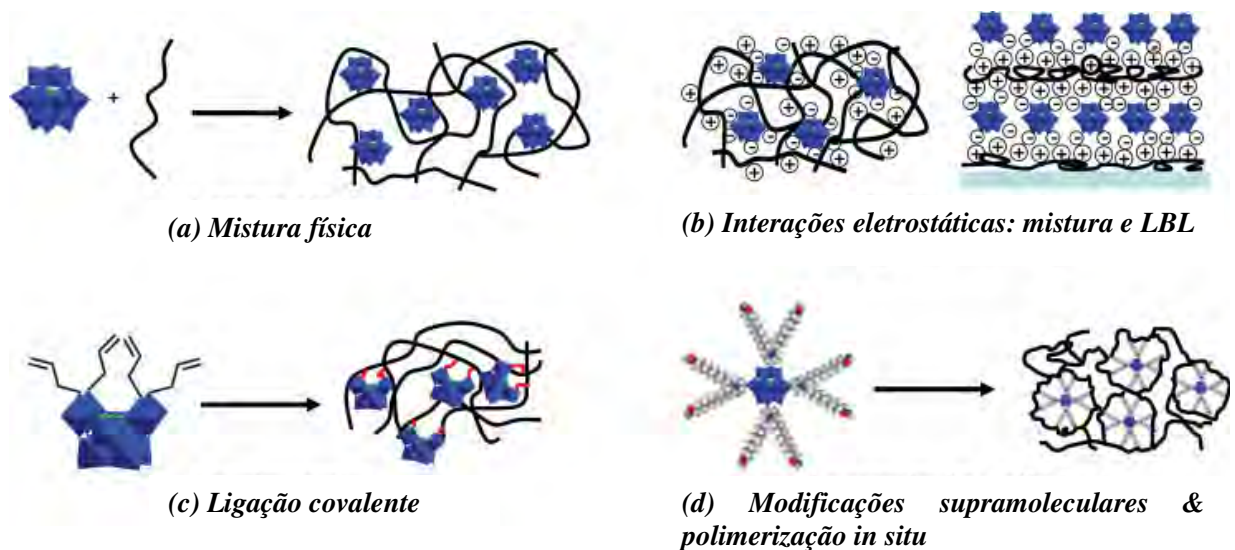


Figura 24 - Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais HOIs POM/polímero. (LBL, layer by layer).

(a) Mistura Física

A mistura física é um caminho conveniente para fabricar materiais híbridos POM/polímero orgânico. Alguns polímeros solúveis em água como o polivinil álcool (PVA), poliacrilamida (PAM), polivinil pirrolidona (PVP), polietilenoglicol (PEG) tem sido muitas vezes utilizados para construir HOI utilizando esta rota^{157, 162}.

Através da mistura de POMs com polímeros solúveis em água, obtém-se uma solução homogênea, que posteriormente pode ser usada para preparar filmes HOI por meio de métodos como “dipping” ou “spin coating”. Outra rota viável para a obtenção de HOI baseados em POMs/polímeros orgânicos trata-se da polimerização “*in situ*”, aonde os POMs podem ser dispersos uniformemente em monômeros polares, e após a polimerização “*in situ*” os HOI podem ser facilmente obtidos.

(b) Interações eletrostáticas

Os POMs podem ser ancorados dentro de matrizes poliméricas por meio de interações eletrostáticas. Por exemplo, alguns polieletrólitos com cargas positivas e solúveis em água podem formar complexos supramoleculares com os POMs através do processo de troca iônica.

(c) Ligações Covalentes

Embora por meio de interações eletrostáticas seja possível alcançar materiais híbridos relativamente estáveis baseados em POMs e polímeros orgânicos, esse método tem um o limitante, pois é aplicado apenas para matrizes polieletrólitas. Para polímeros sem cargas, mas com funcionalidades específicas como propriedade óptica e condutividade, este método não tem sido eficaz. Nesses casos, a ligação covalente é uma importante alternativa para a obtenção dos HOI.

Os materiais híbridos obtidos por essa rota tendem a possuir boas propriedades mecânicas e térmicas, tornando-os adequados para aplicações práticas. Diversos tipos de POMs podem ser covalentemente modificados com moléculas orgânicas, e os derivados correspondentes

possuírem grupos funcionais insaturados. Como esses grupos funcionais são ajustáveis, os derivados de POM podem ser covalentemente ancorados a várias matrizes poliméricas por meio da copolimerização com diferentes monômeros, como mostra a figura 25.

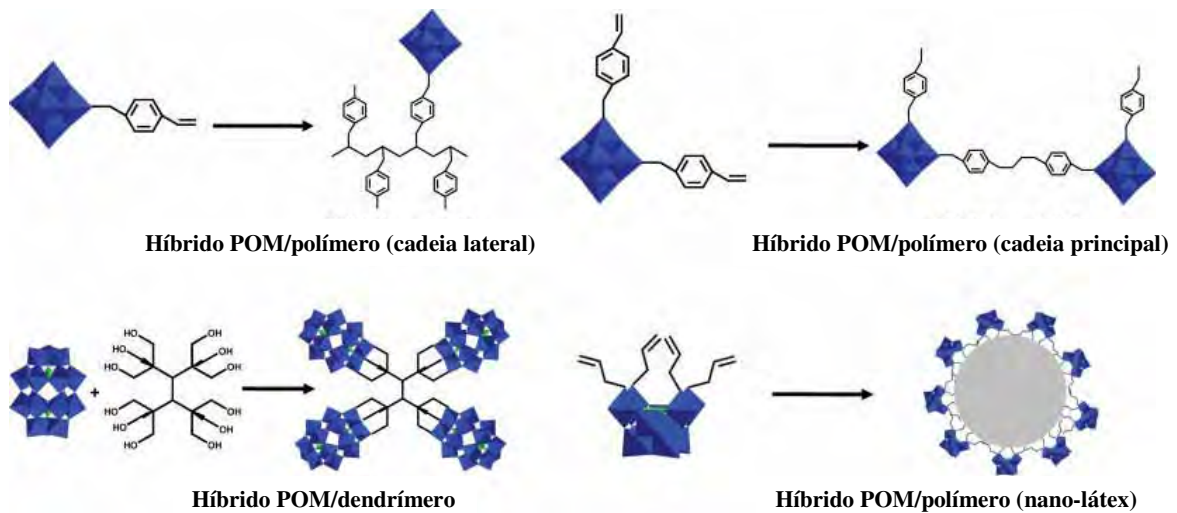


Figure 25 - Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais HOI POM/polímero formados por ligação covalente.

(d) Modificação Supramolecular e polimerização *in situ*.

O encapsulamento dos POMs com surfactantes catiônicos apresentando grupos funcionais insaturados, leva aos chamados SEPs (do inglês Surface Encapsulated POMs). Eles são solubilizados em uma solução de monômeros hidrofóbicos, e depois copolimerizados *in situ*, em seguida os clusters de SEPs são covalentemente ancorados dentro da matriz polimérica. Por exemplo, quando o POM foi substituído por Eu^{+3} no sistema $([\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}/\text{PMMA})$ houve a obtenção de um HOI com elevada transparência e luminescência utilizando essa rota, como mostra a figura abaixo¹⁶³⁻¹⁶⁴. Devido a distribuição uniforme dos SEPs na matriz polimérica, assim como as fortes ligações covalentes, os materiais híbridos resultantes exibem altíssima transparência e estabilidade por até 3 anos.

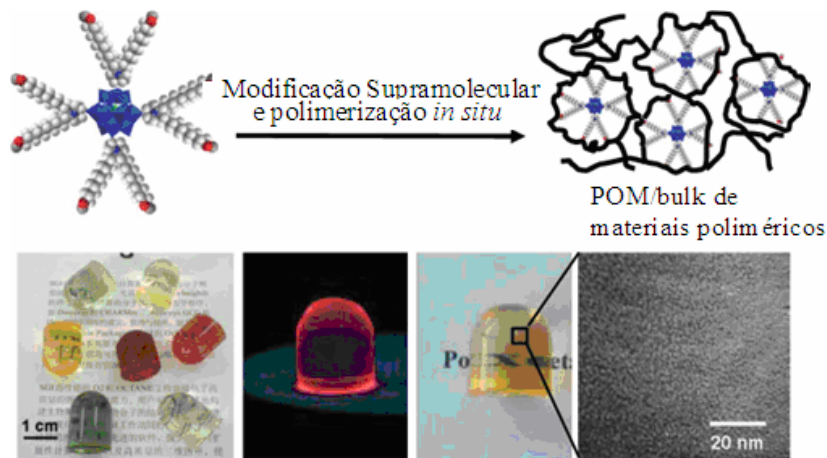


Figura 26 - Novas estratégias combinando modificações supramoleculares e polimerização *in situ* para a fabricação de “bulks” de POM/polímeros orgânicos.

Um grande número de publicações envolvendo a incorporação de POMs em matrizes poliméricas tem sido reportado nos últimos anos. Reportam-se a seguir híbridos de POM contendo tungstênio.

Tem sido reportado que o ânion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ (PMoA) pode dispersa-se uniformemente em solução aquosa de PEG. A solução homogênea resultante desse sistema foi usada para preparar filmes híbridos via “dipping” sob vários substratos. As propriedades fotocromicas e redutoras desses HOI foram elucidadas em¹⁶⁵⁻¹⁶⁶.

Recentemente, Wang et al¹⁶⁷ reportaram a obtenção de filmes transparentes, flexíveis e auto-suportáveis de agarose dopados com $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$, os quais foram preparados pela mistura física do POM com agarose. A luminescência do $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ pôde ser modulada pelo fotocromismo do material, o que o torna um possível candidato para memória óptica regravável.

Utilizando uma solução homogênea contendo POMs e polímero solúveis em água, e com o auxílio da técnica de eletrofiação, HOI de POM/polímero orgânico tem sido produzidos em escala micrométrica/e ou nanométrica. Fibras luminescentes compostas de PVA contendo POMs/ Eu^{+3} foram preparadas com êxito a partir desse método. Tais HOI apresentam potencial para serem utilizados como dispositivos nano-ópticos¹⁶⁸⁻¹⁶⁹.

Chen et al¹⁷⁰ prepararam uma série de HOI fotocromicos reversíveis incorporando ácido fosfotungstico (PWA) e ácido fosfomolibdico (PMoA) em uma matriz polimérica composta por N-vinilpirrolidona (PVP) e Bisvinil-A (BVA). Resultados de MET revelaram que o sistema

P(VA-BVA) agiu eficazmente na estabilização, na dispersão e no controle do tamanho das partículas de POM, que apresentaram tamanho médio de 30 nm¹⁷⁰. Além do mais, os HOI apresentaram boas propriedades fotocromicas, e o mecanismo fotocromico mostrou-se de acordo com o processo de transferência de próton. Em um trabalho similar, os mesmos autores prepararam HOI fotocromicos baseados em PEG e ácido fosfolibidico (PMoA)¹⁷¹. O PEG mostrou-se uma excelente matriz na estabilização e no controle das partículas de PMoA. Quando irradiados por UV os HOIs mudaram de transparentes para azul, o que foi atribuído a transição d-d e a presença da banda de intervalência.

Em¹⁷² novos HOI foram preparados pela dispersão uniforme do POM em PAM. A caracterização estrutural desses materiais foi realizada por FT-IR e XPS, e o processo fotocromico foi avaliado pela espectroscopia eletrônica no UV-Vis. A caracterização morfológica foi realizada através de medidas “*in situ*” utilizando AFM. Quando irradiados por UV, os filmes PAM/PWA foram reduzidos fotoquimicamente para espécies HPB, e com o acréscimo no tempo de irradiação, a fotorredução procedeu de um estágio de um elétron para dois elétrons.

Zhang et al prepararam novos HOI amorfos com propriedades fotocromicas baseados na estabilização de partículas de polioxotungstoeuropato $K_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$ em polivinilpirrolidona (PVP). Resultados obtidos por diversas técnicas, incluindo DRX, MEV, TG-DTA e EPR mostraram que o polioxotungstoeuropato interage fortemente com a PVP, e encontra-se disperso homogeneamente na matriz orgânica¹⁷³. O fotocromismo do HOI foi atribuído a transferência de carga ocorrida pela redução do polioxotungstoeuropato e a oxidação da PVP.

HOI de PVA contendo diferentes concentrações de heteropoliácidos (HPA) com estrutura do tipo Dawson foram preparados por Gong et al¹⁷⁴. Os resultados revelaram que os filmes PVA-HPA foram reduzidos fotoquimicamente sob radiação UV em espécies HPB, e que a coloração do filme tornou-se mais intensamente azul com aumento no tempo de irradiação e com o teor de HPA nas amostras.

Uma série de HOI fotocromicos constituídos de ácido fosfotungstíco e PAM foram preparados por Feng et al¹⁷⁵. Imagens de MET revelaram partículas de PWA de aproximadamente 10 nm completamente dispersas no filme de PAM. Resultados de FT-IR sugerem que a estrutura de Keggin foi preservada na matriz polimérica, e sugerem o surgimento de uma ponte de transferência de carga construída ente o PWA e o PAM por meio de ligações de

hidrogênio. Sob radiação UV, os HPA foram reduzidos a espécies coloridas com valência mista, HPB ou “heteropolibrown”. A extensão da fotorredução foi proporcional a concentração de PWA e o tempo de irradiação. A presença e a difusão de oxigênio tiveram um importante papel na reversibilidade do fotocromismo.

Em um outro trabalho Feng et al¹⁷⁶ prepararam novos HOI fotocromicos baseados em PWA e PAM com auxílio da técnica de ultra-som. As partículas de PWA apresentaram-se homogeneamente distribuídas (45-55nm), e com excelente dispersão no filme de PAM. Observou-se que o PWA mantém intacta a estrutura de Keggin no HOI, e que possui fortes interações coulômbicas com a matriz polimérica via ligação de hidrogênio. Os HOI PAM-PWA apresentaram boas propriedades fotocromicas e reversibilidade no processo coloração-descoloração. Quando expostos a radiação UV os filmes tornaram-se azuis, fato devido a redução do PWA e oxidação do polímero, e o processo de descoloração foi atribuído a exposição ao oxigênio/ e ou ar atmosférico.

Em nosso conhecimento até o momento não existem trabalhos relativos a preparação de materiais HOI fotocromicos de celulose e/ou CB incorporados com POMs. Um trabalho recente de Liang e colaboradores enfatizou a preparação de pasta de carbono modificada com CB e POM¹⁷⁷. Segundo os autores essa nova pasta apresentou boa estabilidade e atividade catalítica para redução de nitrito.

Objetivo

Tendo em vista as propriedades únicas da celulose bacteriana, o objetivo geral desta tese trata da preparação e caracterização de novos materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana. Os objetivos podem ser subdivididos em:

a) Preparação e caracterização morfológica, elétrica e óptica de FOLEDS utilizando membrana de CB e CB transparente como substrato Flexível. Para que esse objetivo seja atingido primeiramente a avaliação das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do filme de ITO depositado sobre as membranas de CB e CB transparente faz-se necessária.

b) Preparação e caracterização de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOIs) opticamente transparentes baseados em CB e no sistema 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano (Boe-GPTS). Os HOIs serão caracterizados quanto aos aspectos morfológicos por MEV/TEM, estruturalmente por FT-IR e DRX, opticamente por espectroscopia eletrônica. As propriedades térmicas e mecânicas também serão consideradas.

c) Preparação e caracterização de HOI fotocromicos por meio da incorporação de ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) a membranas hidratadas de CB. Os HOI CB/PWA serão caracterizados estruturalmente por FT-IR, DRX e RAMAN, termicamente por Termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A morfologia nos novos materiais será avaliada por MEV/EDX e MET. Almeja-se elucidar o processo fotocromico dos novos materiais por meio de medidas de espectroscopia eletrônica e Voltametria Cíclica.

2. - Materiais e Métodos

2.1. - Preparação das membranas de celulose bacteriana.

As amostras de celulose bacteriana hidratadas foram gentilmente fornecidas pela empresa Fibrocel[®] Produtos Biotecnológicos LTDA, situada em Ibiaporã, Paraná-Brasil. O cultivo da bactéria *G. xylinus* foi realizado em bandejas de 30x50cm com tempo de cultivo de 96 horas a 28°C. O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 2% (m/v), peptona 0,5% (m/v), extrato de levedura 0,5%, fosfato disódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Após 69 horas obtém-se mantas de CB altamente hidratadas com espessura média de 4 mm. Os hidrogéis de CB são submetidos a um tratamento com solução de NaOH 1% (m/v) a temperatura de 70°C para remoção das bactérias.

Membranas secas de CB de aproximadamente 20 µm de espessura e área de 20x14 cm² também foram obtidos da mesma fonte. Por se tratar de um produto com aplicações médicas (lesões de pele), a CB foi recebida numa embalagem fechada e esterilizada e usada sem qualquer tipo de limpeza, apenas tomando o cuidado de manejá-la sempre vestindo luvas para evitar os resíduos de gordura da mão. Os substratos foram cortados em num tamanho médio de 1,25x1,25 cm².

2.2 - Substratos de vidro, silício, quartzo e celulose bacteriana

Os substratos de vidro (1,25x1,25 cm² e 2,5x2,5 cm²), silício (0,5x1,0 cm²) e quartzo (2,0x2,0 cm²) foram limpos segundo o procedimento que utiliza a solução RCA, detalhada na seqüência. Inicialmente colocam-se os substratos em banho de acetona sob agitação ultra-sônica por 15 minutos. Em seguida são transferidos para uma solução RCA, que consiste em 4 partes de água destilada, 3 partes de hidróxido de amônio (NH₄OH) e 1 parte de água oxigenada (H₂O₂), a 70°C por 15 minutos. Passado este tempo, troca-se a solução por água fervente e, em seguida, por álcool para armazenagem.

Os substratos são deixados em imersão até o momento de sua utilização. Para secá-los usou-se fluxo de nitrogênio gasoso (N₂) 5.0 analítico (99,999% de pureza) da White Martins. A

secagem foi realizada no momento do emprego dos substratos para evitar a contaminação pelas partículas dispersas no ambiente.

2.3 - Deposição de filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO)

Os filmes finos de ITO foram depositados num sistema de deposição localizado no Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro). Este sistema é composto por três câmaras a vácuo sendo duas de deposição e uma de transferência, fabricado pela Angstrom Engineering com sede no Canadá. A câmara de deposição #1 é usada para a deposição dos contatos metálicos, por evaporação térmica e por pulverização catódica assistida por radiofrequência (*rf magnetron sputtering*). A câmara de deposição #2 é utilizada para deposição dos compostos orgânicos via evaporação térmica resistiva. As duas câmaras estão conectadas por meio da câmara de transferência de forma que é possível transferir as amostras de uma câmara à outra sem contato com o ar. O vácuo primário das três câmaras é obtido por bombas mecânicas seladas a óleo (BOC Edwards RV12 Rotary Valve) que faz com que as câmaras atinjam a pressão de 2,6 Pa ($2,0 \cdot 10^{-2}$ torr). O alto vácuo das câmaras de deposição é mantido por meio de bombas criogênicas (Cryo-Torr 8F da CTI Cryogenics – Helix Technology Corporation) que atingem pressões inferiores a $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr) e o vácuo da câmara de transferência é mantido a pressões inferiores a $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} torr) por meio de uma bomba turbomolecular (TSH071E da Pfeiffer). Os medidores de pressão das três câmaras são do modelo Granville-Philips da Helix Technology Corporation que possui um medidor tipo diafragma (capaz de medir pressões a partir da ambiente até 2,6 Pa) e um medidor de tipo ionização (capaz de medir pressões desde 2,6 Pa até $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Acoplado à câmara de deposição #2 está uma câmara seca com atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (99,9999% puro da White Martins) fabricada pela empresa MBraun, onde são realizadas as medidas de caracterização elétrica dos dispositivos. As câmaras de deposição e transferência, assim como as câmaras secas estão apresentadas na figura 27.

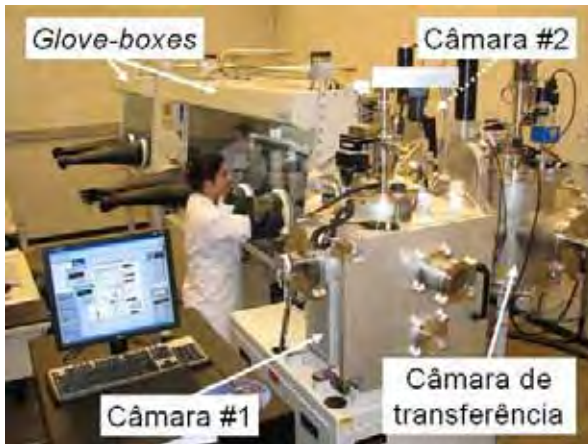


Figura 27 - Sistema de deposição e caracterização de dispositivos do LADOR.

Os filmes finos de ITO foram preparados por pulverização catódica assistida por radiofrequência usando um alvo cerâmico de 7,62 cm (3 polegadas) de diâmetro contendo In_2O_3 e SnO_2 na proporção de 9:1 em massa, fabricado pela Kurt J. Lesker Company. A potência de radiofrequência (rf) de 13,56 MHz foi fornecida por um gerador ligado ao alvo por uma rede de sintonia, ambos da Advanced Energy. A pressão base em todas as deposições estava sempre abaixo de $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr). Antes de realizar a deposição dos filmes finos de ITO, faz-se necessário retirar os resquícios de gases atmosféricos do sistema substituindo as moléculas residuais de dentro da câmara por moléculas de um gás inerte. Desta forma, a câmara foi preenchida de gás argônio (Ar, 99,999% puro da White Martins) com um fluxo de aproximadamente 18,9 scm (medidor da MKS Type 247 4 Channel Readout) atingindo uma pressão de $4,6 \cdot 10^{-1}$ Pa ($3,5 \cdot 10^{-3}$ torr) e deixada nesta configuração por 2 minutos. O medidor de pressão utilizados neste caso é um medidor capacitivo, calibrado e absoluto (MKS Baratron) e foi controlado através de um MKS Type 250 Controller. Neste estágio, a bomba criogênica fica semi-aberta (num estágio intermediário) e ao final dos 2 minutos fez-se vácuo novamente. Este processo deve ser realizado por no mínimo três vezes, a fim de evitar as moléculas residuais durante a deposição.

Para a ionização inicial do gás de argônio é preciso que a câmara esteja com um valor de pressão alto. No caso de nosso sistema, o maior valor possível, mantendo a atmosfera inerte de Ar, é de $4,6 \cdot 10^{-1}$ Pa ($3,5 \cdot 10^{-3}$ torr). Ao polarizar os eletrodos, o plasma é formado. A potência de polarização deve ser ajustada de zero até o valor desejado numa taxa máxima de 20 W/min, para não danificar o alvo (taxas maiores podem causar trincas decorrentes de variações súbitas de

temperatura). Durante esse ajuste de potência a pulverização do alvo já ocorre, porém o material não é depositado nos substratos, que estão posicionados acima do alvo, por causa de um obturador colocado entre o alvo e os substratos, conforme indicado na figura 28. Atingido o equilíbrio, a pressão é alterada para a pressão de trabalho desejada, espera-se 10 min (para que a pulverização retire eventuais resíduos do alvo), abre-se o obturador e inicia-se a deposição. Após o término da deposição o obturador é fechado e inicia-se o processo de desligamento do sistema. Deve-se retornar à potência zero com a mesma taxa em que o sistema foi carregado.

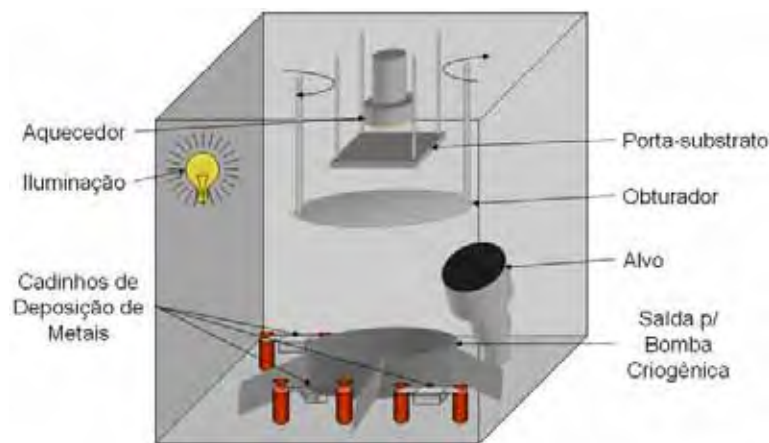


Figura 28 - Esquema da câmara de deposição de metais.

2.4 - Fabricação dos OLEDs

Com o intuito de testar os substratos flexíveis estudados neste trabalho, decidiu-se pela fabricação de OLEDs sobre eles. Os dispositivos foram fabricados no sistema localizado no LADOR/Dimat/Inmetro. Todos os OLEDs foram fabricados segundo o esquema da figura 29. Inicialmente deposita-se o eletrodo transparente (ITO), como detalhado na seção 2,3. Depois se inicia o processo de deposição das camadas orgânicas na câmara de deposição 2. Os filmes orgânicos são depositados via evaporação térmica, automaticamente, na seqüência desejada a pressão de $1,2 \cdot 10^{-5}$ Pa ($9 \cdot 10^{-8}$ torr) com taxas de 1 \AA/s cada um: ftalocianina de cobre (CuPC)/ N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'diamina (NPB)/ tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq₃). Em seguida, os substratos voltam para a câmara #1 onde é depositado o contato de alumínio via evaporação térmica resistiva, à pressão de $1,1 \cdot 10^{-4}$ Pa ($8 \cdot 10^{-7}$ torr) e à taxa de 3

Å/s. O controle das deposições é feito automaticamente através de um programa de computador, desenvolvido pela Angstrom Engineering, em que as taxas são mantidas com tolerância de desvios de apenas 5%. As espessuras das camadas orgânicas foram definidas de acordo com um estudo sistemático realizado a parte.

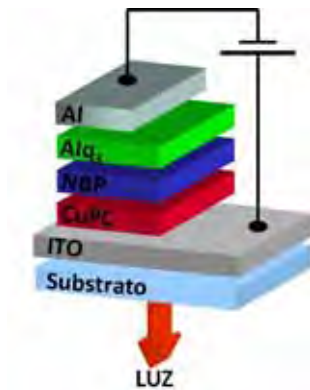


Figura 29: Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs.

A seguir os dispositivos são levados à câmara seca, sem entrar em contato com ar atmosférico, para sua caracterização. A característica de corrente-voltagem ($I \times V$) foi medida usando uma fonte de tensão programável, Keithley 2400, ao mesmo tempo em que a potência da luz emitida era captada por um medidor de potência da Newport modelo 1830 C. A medida da potência luminosa foi realizada no comprimento de onda de máxima emissão dos dispositivos baseados em Alq_3 como camada emissiva (510 nm). Tanto a fonte de tensão quanto o medidor de potência são calibrados e rastreados a padrões internacionais. Os dados provenientes da fonte de tensão e do medidor de potência são coletados por um programa em LabView desenvolvido no Inmetro com o qual calcula-se a luminância e a eficiência dos dispositivos.

2.5 - Preparação dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos Opticamente Transparentes de celulose bacteriana/boehmita-GPTS.

O sistema Boehmita-3-glicidiloxy-propil trimetoxi-silano (Boe-GPTS) foi previamente sintetizado a partir de Caiut et al¹⁹⁰.

A síntese procedeu da seguinte maneira: 25 g (0.10 mol) de tri-sec-butóxido de alumínio (Acros Organic) foram adicionados a 200 mL de água à 80°C, sob agitação vigorosa. Após uma hora de agitação foram adicionados 0,440 mL de HNO₃ (Synth, 65%) numa razão de 0,07 mol de HNO₃ para 1 mol de Al³⁺. A temperatura foi elevada para 90°C, fazendo com que butanol sub-produto da reação evapore. Após 2 horas, o sol obtido foi então resfriado a temperatura ambiente.

Na sequência, em 5mL de sol de boehmita ($[Al^{3+}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) sob agitação, foi adicionado o GPTS (Acros organic) nas razões molares Boehmita:GPTS (Al:Si) de 1:1. O meio reacional foi mantido sob agitação por 12 horas.

O sistema Boe-GPTS resultante ,figura 30, foi utilizado na preparação dos HOI opticamente transparentes de celulose bacteriana.

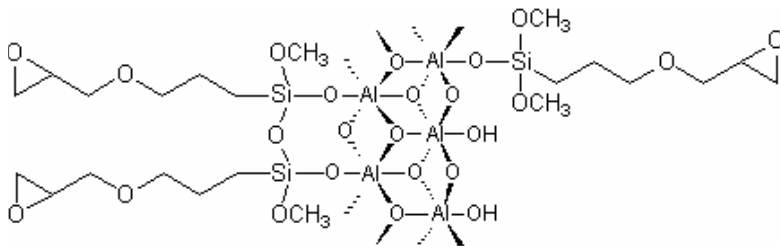


Figura 30 – Representação estrutural do sistema Boe-GPTS obtido segundo Caiut et al¹⁹⁰.

Em seguida foram obtidos os HOIs opticamente transparentes CB/Boe-GPTS por duas rotas:

I) A primeira rota envolve as membranas de CB secas (CBS) com tamanho médio de 6x6 cm², e espessura aproximada de 20µm. As membranas CBS foram imersas em suspensões estáveis provenientes da reação entre a Boehmita e o 3-glicidiloxy-propil trimetoxi-silano durante o período de 24 horas, e posteriormente secas com auxílio de um molde similar a um bastidor, figura 31, em estufa a 40°C, por 12 horas. Dependendo da aplicação desejada os HOI CBS/Boe-GPTS podem ser obtidos recobrimdo-se em uma ou duas faces da CBS. A espessura média os HOI CBS/Boe-GPTS com recobrimento nas duas faces foi de 30 µm, contendo a seguinte razão CB 1:3 Boe-GPTS.

II) A segunda rota refere-se a utilização de membranas de CB hidratadas (CBH) com tamanho médio de $6 \times 6 \text{ cm}^2$, e espessura aproximada de 4mm. Para retirada do excesso de água presente na CBH (99%), as membranas foram afixadas aos moldes e previamente secas em estufa com fluxo de ar a temperatura de 40°C , durante período 1 hora. Após esse período houve uma redução de cerca de 70% do volume inicial de água presente na CBH. Em seguida as membranas CBH foram cuidadosamente imersas em suspensões estáveis provenientes da reação entre a Boehmita e o 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano durante o período de 24 horas, e posteriormente secas com auxílio de um molde, em estufa a 40°C , por 12 horas. A espessura média os HOI CBH/Boe-GPTS foi de $70 \mu\text{m}$, contendo a razão CB 1:9 Boe-GPTS.



Figura 31 - Molde tipo “bastidor” para a secagem das membranas de CB e dos HOIs.

2.6 - Preparação do FOLED transparente tendo como substrato o HOI CB/ Boe-GPTS

A preparação dos FOLEDs foi realizada de modo análogo ao apresentado na secção 2.4. Entretanto, utilizou-se como substrato flexível e transparente para a deposição de um novo FOLED o HOI CBH/ Boe-GPTS.

2.7 - Preparação dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos Fotocrômicos de celulose bacteriana/polioxometalato.

Membranas hidratadas de CB (6x6 cm²) com espessura de 3 milímetros foram imersas em erlenmeyer de 250mL, contendo 25mL de soluções com diferentes concentrações de ácido fosfotúngstico (PWA) Sigma-Aldrich, cuja fórmula química é H₃PW₁₂O₄₀. Em seguida as amostras foram colocadas em movimento utilizando uma mesa agitadora a temperatura ambiente e durante o período de 96h. Os HOI CB/PWA foram lavados com água para retirar o excesso de PWA, e posteriormente secos em estufa a 40°C por 12h com o auxílio do molde de secagem. A espessura média dos HOI CB/PWA foi de ~40µm, e a concentração de PWA presente nos híbridos foi estimada por meio dos resíduos obtidos na curva termogravimétrica (TG) realizada em ambiente oxidante. Os HOIs foram nomeados em função da concentração de PWA: CB/PWA 5,5%, CB/PWA 16%, HOI CB/PWA 27%, HOI CB/PWA 36%, HOI CB/PWA 45%.

2.8 - Técnicas Empregadas na Caracterização dos Novos Materiais

a) Medida de espessura dos filmes

As medidas de espessura dos filmes de CB foram realizadas através de um micrômetro digital da Mitutoyo. Por se tratar de um filme polimérico, imperfeições ao longo do substrato são plausíveis sendo, portanto, necessária a medida em diferentes pontos do substrato. A espessura do filme é dada como a média das medidas.

Os filmes de ITO foram depositados sobre silício e sua espessura foi medida através de um perfilômetro da Veeco modelo Dektak 6M calibrado pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. Para a realização das medidas, foi utilizada uma ponta de diamante com diâmetro médio de 0,7 µm. A distância percorrida pela agulha foi ajustada em 600 µm com o auxílio de um programa de computador, e a força da agulha na amostra foi de 10 N. O perfil da amostra é mostrado na tela do computador e a diferença de altura entre o substrato e o filme é calculada pelo programa.

b) Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*)

A morfologia da superfície foi analisada através de um microscópio de força atômica, da JPK modelo NanoWizard (JPK Instruments AG, Germany), pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. As imagens foram obtidas com ponteiros de Si, denominada NSC 35/AIBS (MicroMasch) com

constante de mola de 40 N/m e raio nominal 10 nm (parâmetros estimados pelo fabricante). O modo de aquisição de imagens foi contato intermitente (tapping mode). As medidas de rugosidade do filme foram obtidas a partir da técnica de AFM, sendo estas medidas calculadas através do programa de processamento de imagens (JPK Image Processing) em imagens de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

A análise estrutural dos filmes de ITO depositados sobre vidro, PEI e CB, foram realizadas num difratômetro Bruker D8 Discovery com um detector tipo Sol-X (Baltic Scientific Instrument), com filtro de níquel e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$), pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. As medidas foram realizadas utilizando a técnica de incidência rasante, com ângulo de incidência fixa em 1° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de leitura de 15 s por passo.

Os difratogramas de raios X para os HOIs CB/Boe-GPTS e CB/PWA foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex localizados no IQ/UNESP Araraquara, com filtro de níquel e radiação $\text{CuK}\alpha$, entre os ângulos 2θ de 4 a 70° , tempo de contagem de 10s e passo de 0,01. As amostras foram afixadas sobre um suporte de vidro.

c) Medida do Efeito Hall

Para efetuar a caracterização elétrica dos filmes utilizou-se um equipamento ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000, que utiliza o método Van der Pauw para retornar os valores de resistividade, mobilidade e densidade dos portadores. O porta-amostra possui indicações de onde colocar os contatos para realizar a medida, conforme mostrado na figura 32.



Figura 32 - Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000

d) Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no microscópio eletrônico modelo JEOL JMF- 6700F no Instituto de Física da Universidade Paul Sabatier; e no microscópio FEG-SEM modelo FEI Quanta 200 localizado no CETENE Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste), Recife-PE. AS amostra foram colocadas suporte de cobre, recoberta com uma camada de ouro/ ou carbono com espessura de 1-10 nm, operando na faixa de tensão de 3-10kV.

e) Microscopia eletrônica de transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEOL 200CX, localizado no INMETRO/CETENE operando em uma potência de feixe de 200 kV. As amostras foram preparadas com antecedência à medida, foram trituradas e suspensa em etanol. Depois de homogeneizada uma gota da suspensão foi depositada sobre o suporte de cobre.

f) Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de FT-IR foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 64 varreduras, com resolução de 1cm^{-1} , na faixa de absorção de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram trituradas e diluídas em KBr.

g) Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Raman HORIBA JOBIN YVON modelo LabRAM HR 800, operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. Os espectros foram obtidos na região de 100 a 4000cm^{-1} , com um “hole” de 100 μm , tempo de 300s e 5 ciclos.

h) Análise Termogravimétrica

As curvas TG realizadas em um equipamento TA Instruments usando uma célula SDT Q600. As condições utilizadas nos experimentos foram: nitrogênio/ e ou oxigênio com fluxo contínuo de 100 mL, e razão de aquecimento de 10°C por minuto. A temperatura inicial foi de

25 °C e a temperatura final de 800 °C. Foram pesados em média 3mg de cada amostra, utilizando-se cadinho de alumina como referência.

i) Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Visível

Os espectros de UV-vis foram obtidos no espectrômetro de UV-Visível do modelo Varian Cary 500 no Instituto de Química de Araraquara, e no Dimat/Dimci/Inmetro utilizado um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 950. As medidas de absorção e reflectância foram obtidas no intervalo de 100 a 2000 nm com resolução de 1 nm.

j) Voltametria Cíclica (VC)

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica acoplada a um estereomicroscópio que foi especialmente desenvolvida para permite fotografar a superfície do eletrodo de trabalho *in situ*, simultaneamente à aplicação de uma perturbação elétrica (potencial ou corrente) tal como, por exemplo, uma varredura de potenciais, figura 33 a-c.

A figura 33 (a) mostra a célula eletroquímica construída em PTFE, sendo constituída por duas partes: superior e inferior. A parte superior tem 15 mm de altura, 50 mm de diâmetro interno, 70 mm de diâmetro externo e um orifício central com 10 mm de diâmetro. Na parte inferior desse orifício há uma reentrância para encaixe do anel de vedação de silicone. A capacidade da célula é de até 20 mL (Figura 1a (A)). A parte inferior da célula (figura 33 a (B)) tem 70 mm de diâmetro externo com um tarugo de aço inoxidável embutido no centro da peça. Esse tarugo serve de contrato elétrico para o eletrodo de trabalho. Essas duas partes se encaixam entre si e são fixadas uma a outra por três parafusos de 3 mm de diâmetro (Figura 33a (C)).

Na parte superior da célula foram inseridas duas espirais unidas em curto-circuito e feitas com fio de platina de 0,5 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento, constituindo-se no eletrodo auxiliar. Como referência foi utilizado um microeletrodo de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ inserido num tubo de borossilicato de 3 mm de diâmetro por 25 mm de comprimento. Na extremidade inferior foi soldado um fio de Pt de 0,5 mm de diâmetro por 5 mm de comprimento para permitir o contato iônico com a solução de trabalho. Esse contato iônico se faz através das microtrincas que se formam no ato da solda da Pt ao vidro de borossilicato, devido à diferença nos coeficientes de dilatação de ambos materiais. Uma solução 3 mol L⁻¹ KCl foi colocada dentro desse tubo de vidro. Ambos os eletrodos foram adaptados às dimensões da célula e

inseridos em orifícios de 3 mm de diâmetro localizados na borda da parte superior da célula e permitem o contato dos eletrodos com o eletrólito.

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificada as membranas HOI CB/PWA, previamente trituradas.

O preparo do eletrodo de CPE-modificado foi realizado em duas etapas: o preparo da pasta de carbono e sua modificação. A pasta de carbono foi preparada conforme sugerido por Pereira e Kubota.¹⁸ (Pereira, A. C.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 725)

Foram utilizados para a pasta: pó de tarugos de grafite da Alfa Aesar 99.9% com granulometria de 200 mesh e óleo mineral Fluka na proporção de 2:1 em massa, respectivamente. Em capela, 2 mL de clorofórmio foram adicionados à mistura que foi homogeneizada manualmente e após total evaporação do clorofórmio a pasta obtida foi empregada como eletrodo de trabalho.

Em seguida, a superfície da pasta de carbono foi modificada com PWA e o HOI CB-PWA 45%, que foi aderidos sobre o CPE por pressão mecânica (manual).

Nos ensaios, foi utilizada uma solução de Na₂SO₄, 0,2 mol L⁻¹, pH 2. O pH da solução foi ajustado com ácido sulfúrico concentrado.

O equipamento utilizado para as medidas eletroquímicas foi um bipotenciostato da Pine, modelo AFRDE 4, acoplado a um microscópio estereoscópio da QUIMIS, modelo Q734ZT acoplado a uma câmera digital colorida da QUIMIS, modelo SDC-312.

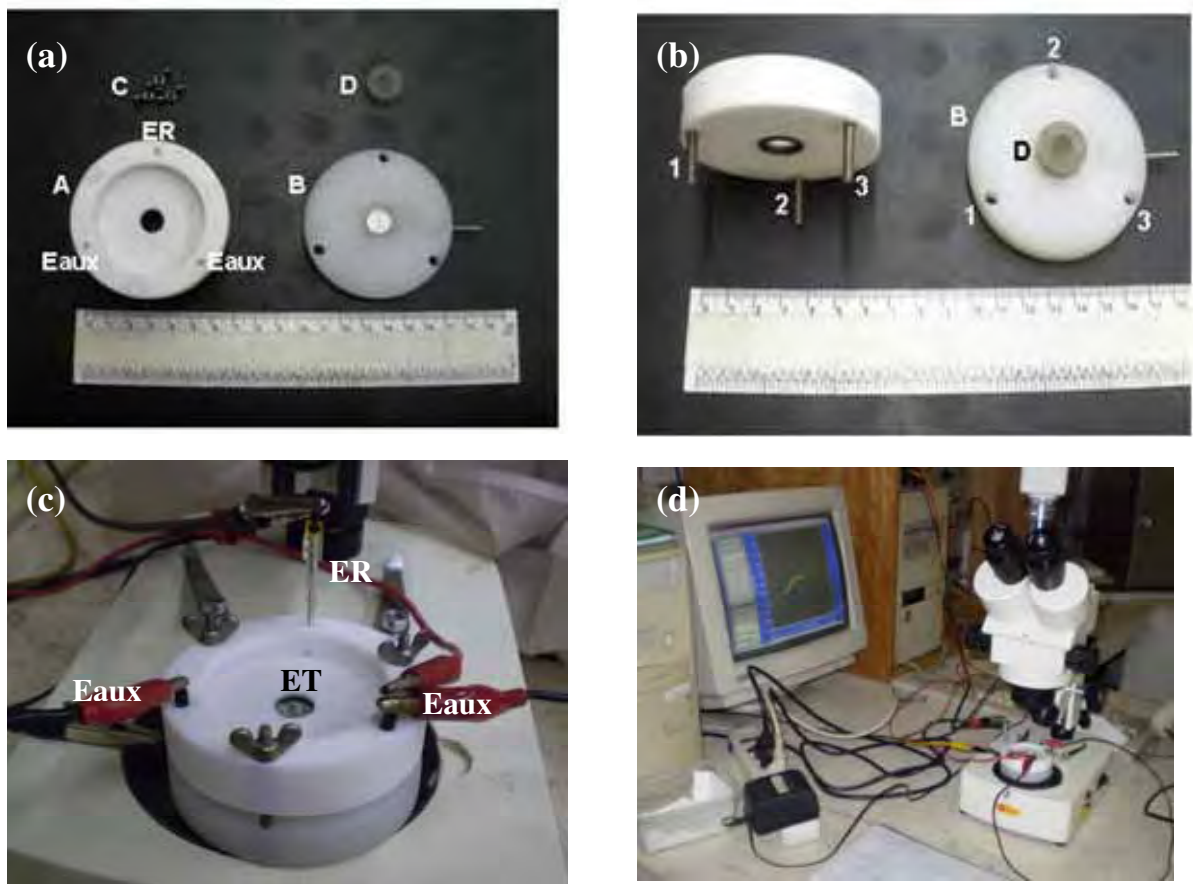


Figura 33 - a) Imagem estendida da célula: (A) a parte superior da célula com três orifícios, ER e Eaux são os orifícios para os eletrodos de referência e auxiliares respectivamente; (B) a parte inferior da célula e ET o contato elétrico para o eletrodo de trabalho; (C) os parafusos, (D) o suporte de tarugo central e resina; **b)** Imagem estendida da célula: (A) a parte superior da célula com três parafusos e (B) a parte inferior da célula e 1, 2 e 3 são os orifícios para os parafusos que unem as duas partes da célula; **c)** Imagens da célula eletroquímica adaptada ao estereomicroscópio, sendo ER o eletrodos referência, Eaux os eletrodos auxiliares e ET o eletrodo de trabalho **d)** a célula eletroquímica ligada ao equipamento bipotenciostato da PINE e acoplada a um estereomicroscópio.

k) Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento DMA 2980 V 1.7B Dynamic Mechanical Analyzer da TA Instruments, nas seguintes condições: Método: 1 Newton/ min até 18 Newton (rampa de força), módulo - DMA Controlador de força, garra – Tração para filmes, força estática - 0,01N, temperatura da isoterma: 35⁰C, tempo da isoterma: 2 minutos em atmosfera – ar estático. Os corpos de prova foram preparados de acordo com as medidas do padrão utilizado para a calibração da agarra do equipamento dos ensaios de tração em filmes. Este padrão consiste de uma lâmina de aço com as seguintes dimensões: 30,50 mm de comprimento, 6,20 mm de largura e 0,15 mm de espessura.

3 Resultados e Discussão

3.1 - Caracterização do FOLED baseado em CB

Com o objetivo de avaliar a influência do substrato na preparação dos FOLEDs, três OLEDs com diferentes configurações foram preparados. O primeiro consiste no OLED referência baseados em vidro/ITO. O substrato de vidro foi adquirido junto a empresa Asahi Glass Co. O segundo FOLED envolve a deposição de um filme fino de aproximadamente (90nm) de SiO₂ entre o substrato de CB e o filme de ITO; e o terceiro descreve o preparo de um dispositivo OLED aonde o filme de ITO foi depositado diretamente sobre a membrana de CB.

A análise da morfologia da membrana de CB pura, figura 34 (a), mostra uma superfície bastante rugosa, de aproximadamente 120nm, característica que poderia impossibilitar a funcionalização correta da CB na preparação do dispositivo OLED. Com o objetivo de obter uma superfície mais lisa e torná-la um substrato mais eficiente, é necessário funcionalizar a superfície a fim de evitar reações entre o substrato e o filme de ITO depositado¹⁷⁸. Esta exigência foi obtida com sucesso depositando-se um filme fino de aproximadamente 90nm de dióxido de silício. O principal objetivo dessa camada é manter a uniformidade, homogeneidade, a transparência e a condutividade do filme de ITO, sem que haja perda de suas propriedades opto-eletrônicas e sem o surgimento de micro-rachaduras, e desse modo prevenindo a difusão ou qualquer tipo de reação química na interface do filme de CB. Após a deposição de SiO₂ houve uma diminuição na rugosidade da membrana de CB para 45 nm, como mostra a figura 34 (b).

A tabela 6 sumariza algumas propriedades elétricas medidas com auxílio do equipamento de Efeito Hall para membrana de CB e os outros substratos. Para efeito de comparação, também foram analisadas as propriedades elétricas do ITO depositados em um substrato comercial, e outro depositado sobre um vidro de cal-soda. Por meio dessas medidas ficou claramente estabelecido que os filmes de ITO depositados são semicondutores do tipo n, e que esse comportamento ocorre independente do substrato utilizado. Muito embora os resultados mostrem um filme de ITO depositado com boa qualidade para os ambos os substratos de CB pura e CB/SiO₂ os valores de ρ , n e μ não foram otimizados.

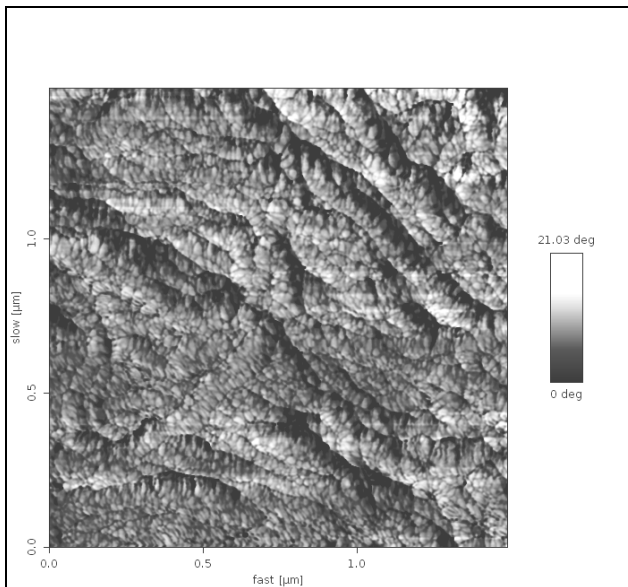
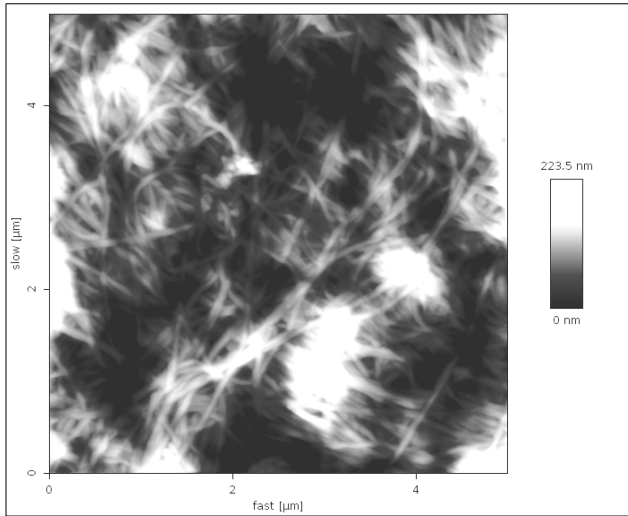


Figura 34 - Microscopia de Força Atômica de: a) CB, b) CB-ITO/SiO₂

Tabela 6- Propriedades elétricas dos substratos recobertos com filme de ITO .

Substrato	Resistividade $\rho(\Omega.cm)$	Concentração de portadores n (cm^{-3})	Mobilidade Hall $\mu (cm^2/V.s)$
ITO/vidro (Asahi)	2.4×10^{-4}	-2.0×10^{21}	23.4
ITO/vidro	5.0×10^{-4}	-8.3×10^{20}	13.7
ITO/CB	9.0×10^{-4}	-5.8×10^{20}	6.5
ITO/SiO ₂ /CB	4.9×10^{-4}	-5.0×10^{20}	8.1

Como já vem sendo reportado na literatura¹⁷⁸ as diferenças entre os substratos rígidos e flexíveis geralmente induzem a formação de defeitos e que conseqüentemente afetam as propriedades elétricas dos filmes condutores. É importante ressaltar também que a cama de SiO₂ depositada não impede completamente a difusão gasosa e a absorção de umidade através da membrana de CB. A taxa de transmissão de oxigênio para a membrana de CB pura apresenta valores elevados de aproximadamente 1370 mL/m²/dia a 23°C, e que pode ser reduzida usando um simples tratamento com soluções de NaOH ou KOH¹⁷⁹. Outro parâmetro importante trata da permeação de vapor de água, que no caso da membrana de CB é da ordem de 8,2 g/m²/h¹⁸⁰. Além disso, a membrana de CB apresenta elevado teor de oxigênio dentro de sua estrutura o que poderia estar forçando a difusão gasosa durante a fabricação do dispositivo ou durante o seu funcionamento.

A figura 34 (a) é referente a uma medida de AFM para a membrana de CB pura. A imagem revela uma superfície formada por uma rede de microfibrilas. A figura 34 (b) mostra uma imagem da membrana de CB após o depósito dos filmes finos de SiO₂ e ITO. A imagem revela uma estrutura formada por fibrilas, entretanto, observa-se também a presença de grãos (20 nm) de ITO.

A difração de raios-X , figura 35, confirma a presença do filme de ITO depositado sobre a membrana de CB. Os picos com reflexão em (222) e (400) indicam o filme policristalino de ITO com estrutura cúbica tipo bixbyita¹⁸¹. Os dois picos intensos localizados em 15 e 22,5 graus são atribuídos a CB. Sendo que cada pico difratado apresenta uma contribuição das difrações correspondentes às fases I α e I β , referente às sobreposições das reflexões dos planos 100_{I α} , 110_{I β} e 010_{I α} em 15° e dos planos 110_{I α} e 200_{I β} em 22,5° (sobreposição)¹⁸²⁻¹⁸⁵.

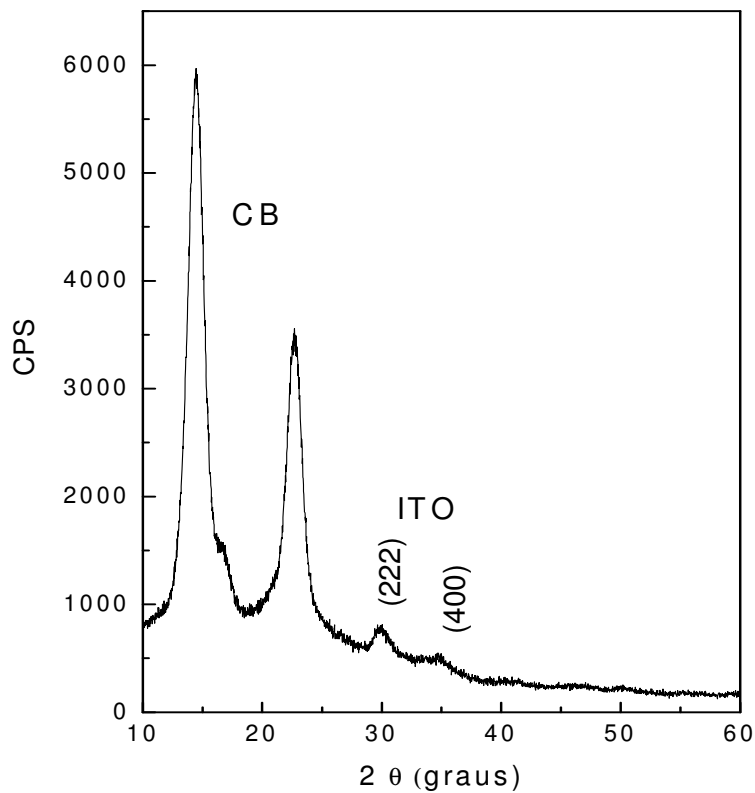


Figura 35 - Difração de Raios-X para o substrato CB-ITO.

A figura 36 mostra espectro de transmissão óptica do filme fino de ITO depositado sobre o vidro e para o dispositivo flexível CB-SiO₂/ITO.

Os valores médios observados para a transmissão de luz a 550 nm são de 40% e 80% para a CB e para o substrato de vidro, respectivamente. Como anteriormente discutido a transparência na região visível do espectro eletromagnético é uma característica importante para a fabricação dos FOLEDS. Uma das alternativas para aumentar a transparência da CB trata-se de uma modificação química superficial com soluções de NaOH/KOH, ou a preparação de materiais nanocompósitos por meio da incorporação de resinas epóxi ou acrilatos⁸⁵⁻⁸⁷. A melhoria nesse parâmetro será apresentada no próximo capítulo dessa Tese.

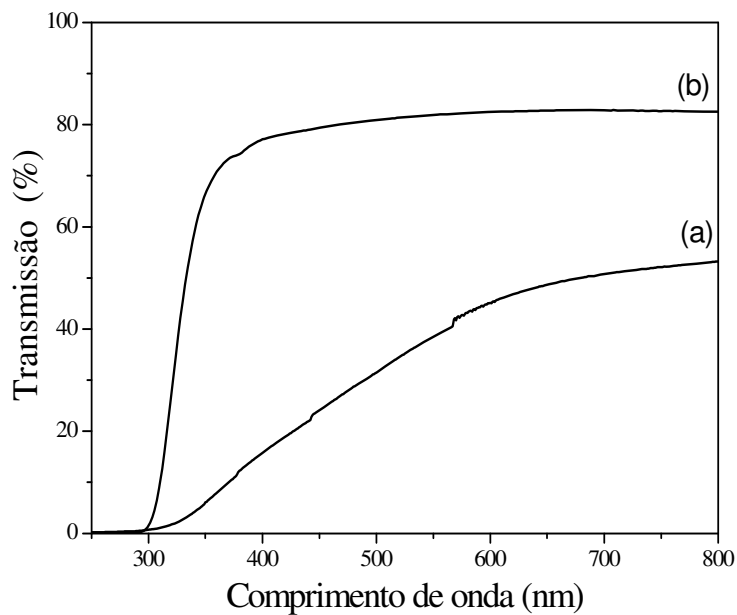


Figura 36 - Transmissão óptica em função do comprimento de onda para o substrato CB/ITO/SiO₂ (a) e para o substrato vidro/ITO (b). A espessura do filme de ITO é de aproximadamente 185nm para ambos.

3.1.1 - Arquitetura do FOLED.

A figura 37 mostra a arquitetura do OLED obtido através da evaporação térmica resistiva utilizando a membrana de CB como substrato. O dispositivo referência possui a mesma arquitetura, entretanto, substitui-se a CB pelo substrato de vidro. A espessura de cada camada do OLED é representada na figura 37.

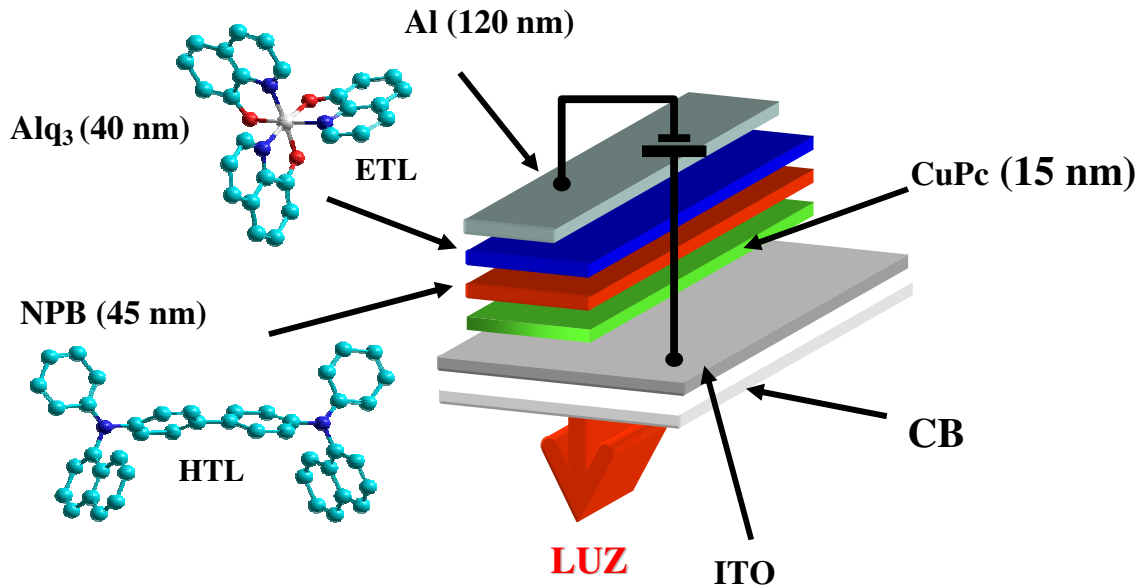


Figura 37 - Arquitetura do OLED utilizando membranas de CB como substrato flexível. Onde ITO = Óxido de índio dopado com estanho (ânodo), alumínio (cátodo), Alq₃ = Tris 8-hidroxiquinolato de alumínio (material luminescente e transportador de elétrons), NPB = N,N-di(naftaleno-2-il)-N, N-difenilbenzeno (transportador de buracos), CuPc = fitalocianina de cobre (transportador de elétrons).

3.1.2 - Eletroluminescência (EL)

A figura 38 apresenta o espectro de eletroluminescência (EL) do dispositivo flexível de CB, sob diferentes tensões de trabalho (6; 10; 12; e 14 V).

Uma banda larga com máximo de emissão centrada em 520 nm é observada e é atribuída a emissão do Alq₃^{102, 186}. Uma banda com o mesmo formato e na mesma posição foi observada para o OLED referência. Observa-se claramente que o aumento da tensão aplicada resulta no incremento da EL.

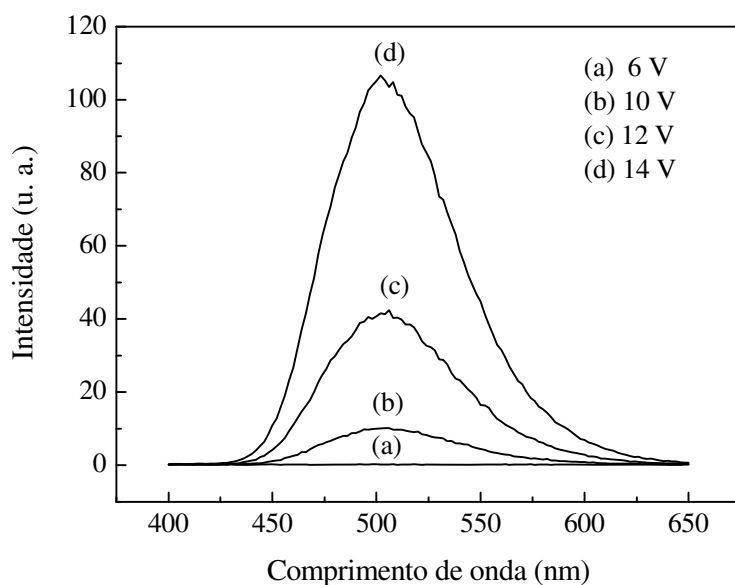


Figura 38 - Espectro de Eletroluminescência (EL) do FOLED de CB/SiO₂/ITO em função de diversas tensões. O mesmo comportamento foi observado para os demais dispositivos.

A figura 39 mostra fotografias dos FOLEDs de CB antes e depois da aplicação de uma diferença de potencial. Sob a aplicação de uma ddp observa-se a emissão uniforme de luz verde, figuras 39 (b) e (c), como já relatado característica da emissão do Alq₃.

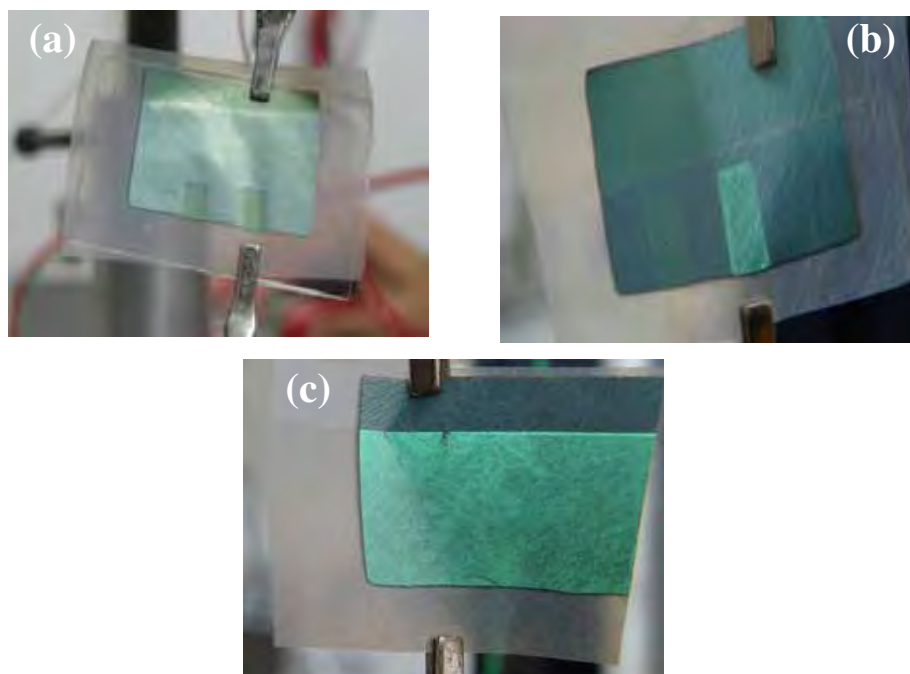


Figura 39 - Fotografias mostrando o FOLED de CB antes (a) e depois da aplicação de uma ddp de 14v (b) e (c).

3.1.3 - Diagrama de Cromaticidade

A figura 40 mostra o diagrama de cromaticidade (x,y), (CIE) “Commission Internationale de L’ Eclairage” para o dispositivo flexível de CB. Como revelado pelo diagrama, o FOLED de CB quando submetido a uma ddp com tensão de 14V apresenta coordenadas em (X=0,14, Y=0,52). De fato, essas coordenadas representam uma coloração verde no visível, característica da emissão do Alq₃.

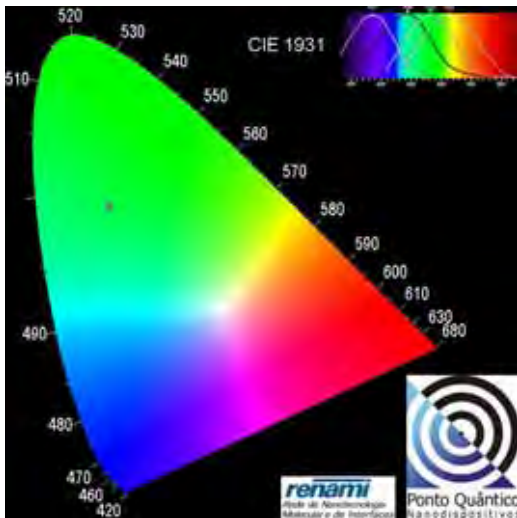


Figura 40 - Diagrama de cromaticidade (CIE) a 14V para o dispositivo flexível de CB.

3.1.4 - Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Diferentemente da EL, o comportamento elétrico dos dispositivos apresentou diferenças entre as amostras estudadas.

As figuras 41 e 42 apresentam curvas características de densidade de corrente versus tensão (J versus V) para os dispositivos CB/ITO/SiO₂ e para o dispositivo referência, respectivamente.

Quando comparado ao dispositivo referência, o OLED flexível apresenta baixa tensão para acender. É importante notar que as espessuras das camadas usadas na preparação do OLED de CB são bem maiores que as camadas normalmente usadas no preparo dos dispositivos baseados em vidro, e este fato pode ter influenciado a performance do OLED referência. Por outro lado, o OLED referência pode trabalhar com maior tensão operacional. Este

comportamento pode estar relacionado a característica elétrica mais frágil do substrato flexível de CB, e a presença de orifícios pode ser mais acentuada nas membranas de CB, o que poderia levá-la a um curto circuito e posterior destruição do dispositivo.

Ainda assim, os valores de luminância total máxima determinados para os diferentes dispositivos foram: 2400 cd/m² (OLED referencia), 1200 cd/m² (CB/ITO/SiO₂) e 600 cd/m² (CB/ITO). Esses dados revelam um acréscimo na luminância do OLED CB/ITO/SiO₂, sugerindo que a superfície menos rugosa obtida pela inserção do filmes de sílica reduz consideravelmente o surgimento de micro-rachaduras nos filmes de ITO, aumentando, portanto, a performance do FOLED.

Os resultados obtidos são promissores e confirmam a possibilidade de se usar membranas de CB como substrato flexível no preparo de FOLED, principalmente os que requerem a deposição sobre um substrato biocompatível. Pois uma das aplicações possíveis para os FOLEDs consiste na terapia fotodinâmica (TFD) no tratamento de câncer de pele, e outras anomalias. Nesse caso, os FOLEDs) podem liberar doses específicas de radiação provendo uma solução viável e menos danosa para esse tipo de tratamento.

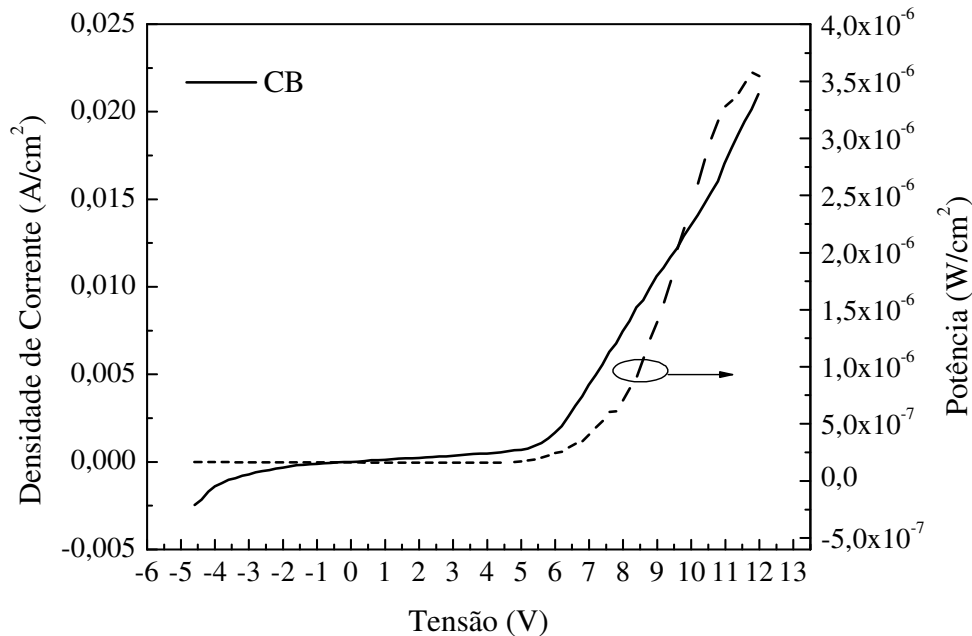


Figura 41 - Densidade de corrente (J) e Potência versus tensão aplicada (V) característica para o dispositivo de CB.

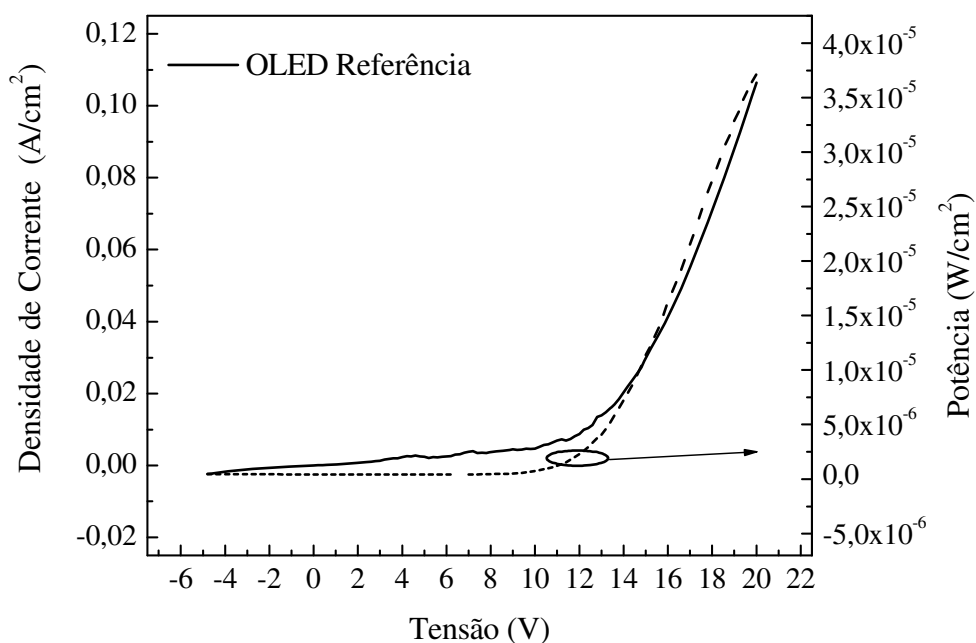


Figura 42 - Densidade de corrente (J) e Potência versus tensão aplicada (V) característica para o dispositivo comercial de ITO

Durante o desenvolvimento de sua dissertação de Mestrado, Calil, V.¹⁸⁷ otimizou as propriedades elétricas e ópticas do filme de ITO depositado sobre a membrana de CB.

As combinações dos parâmetros de deposição que levaram aos melhores resultados incluem a deposição realizada a 80 W de potência de RF e a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa de pressão de trabalho. Os outros parâmetros da deposição e as propriedades do filme formado estão sumarizados na tabela 7.

Esses parâmetros foram utilizados na deposição do FOLED transparente baseado em biocelulose, e os principais resultados desse dispositivo estão relatados no capítulo 4 dessa Tese.

Tabela 7- Combinação dos parâmetros de deposição que retornaram as menores resistividades para os filmes de ITO depositados sobre substratos de CB.

P (W)	p (10^{-2} Pa)	t (nm)	n (10^{20} cm $^{-3}$)	μ (cm 2 /V.s)	ρ (10^{-04} Ω .cm)	R_{\square} (Ω/\square)	T _x (nm/s)	T @ 550nm (%)
80	26,6	300,9	9,81	17,21	3,70	12,30	0,185	82

Vale ressaltar ainda que os resultados obtidos por Calil, V.¹⁸⁷ revelam que o valor da resistividade encontrado com os melhores parâmetros de deposição, é similar aqueles observados para os substratos de vidro à temperatura ambiente e, estes, já são melhores ou iguais aos valores encontrados na literatura após tratamento térmico.

3.2 - Caracterização dos HOIs Opticamente Transparentes CB/Boe-GPTS

Apesar da excelente performance elétrica do substrato flexível de CB/SiO₂/ITO, fez-se necessário o melhoramento de duas propriedades deficitárias e que são intrínsecas a esse sistema. Elas incluem o aumento na transparência na região visível do espectro eletromagnético, e a diminuição na taxa de transmissão de gases. Pensado nisso, foram preparados HOI de celulose bacteriana modificados com o sistema boehmita-GPTS, e os principais resultados serão discutidos abaixo.

Independente da metodologia aplicada na preparação dos HOIs (via seca ou hidratada), os HOIs baseados em biocelulose e no sistema Boe-GPTS foram obtidos como membranas opticamente transparentes, macroscopicamente homogêneas e flexíveis, características desejáveis para um substrato para FOLED. A figura 43 mostra algumas fotografias referentes aos HOIs CB/Boe-GPTS obtidos a partir das duas metodologias.

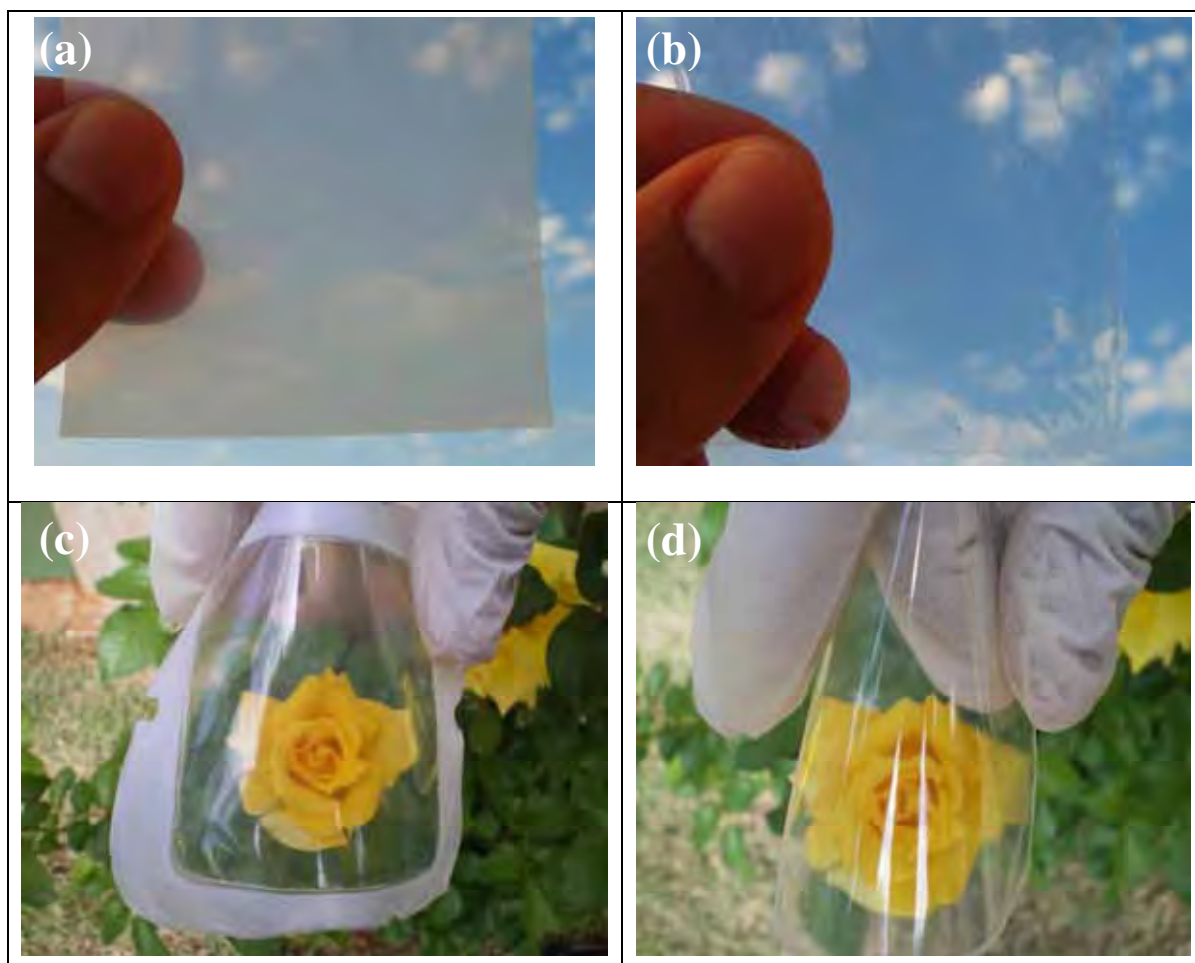


Figura 43 - Fotografias de: a) Membrana de CB seca b) CBS/Boe-GPTS; c) e d) CBH/Boe-GPTS.

3.2.1 - Caracterização Óptica

A figura 44 apresenta os espectros de transmissão óptica para membrana pura de CB, e os respectivos HOIs CB/Boe-GPTS

Como é observado claramente no espectro, a membrana de CB pura apresenta uma baixa transmissão óptica (ao redor de 40% na região do visível), enquanto os HOIs CBS/Boe-GPTS e CBH/Boe-GPTS apresentam transparência de 90% e 80%, respectivamente. Surpreendentemente, apesar do elevado teor de nanofibras, os HOIs CB/Boe-GPTS mantém o alto grau de transparência, como mostra a tabela 8.

Estes resultados sugerem a predominância do efeito do tamanho das nanofibras da CB, que são cem vezes menores que o comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético, e por isso são praticamente livres do espalhamento da luz⁸⁵⁻⁸⁷.

Apesar da excelente transparência, observa-se uma pequena perda na transmissão óptica dos HOIs quando comparados ao sistema Boe-GPTS puro. Na literatura é bem estabelecido que materiais nanocompósitos sofrem um aumento no espalhamento da luz, resultando na perda de transparência. Esse comportamento tem sido atribuído a diferença do índice de refração (IR) nos constituintes dos nanocompósitos¹⁸⁸. Por exemplo, o HOI CBS/Boe-GPTS tem uma pequena perda de transparência de 3%, enquanto o HOI CBH/Boe-GPTS possui uma perda na transparência de 11%. O IR da CB é 1,618 ao longo das fibras e 1,544 na direção transversal¹⁸⁹, enquanto o IR do sistema Boe-GPTS é 1,466 a 543nm e 21°C¹⁹⁰. Ainda assim, os HOI CB/Boe-GPTS resultantes são mais transparentes que a CB pura, e possuem um índice de refração de 1,489 a 543nm e 21°C, valor próximo ao observado para o sistema Boe-GPTS, sugerindo que a transmitância dos HOIs CB/Boe-GPTS está mais correlacionada ao sistema Boe-GPTS¹⁹¹⁻¹⁹².

A diferença na transmissão óptica dos HOI CB/Boe-GPTS pode ser atribuída, principalmente, a presença de água nos interstícios do HOI CBH/Boe-GPTS.

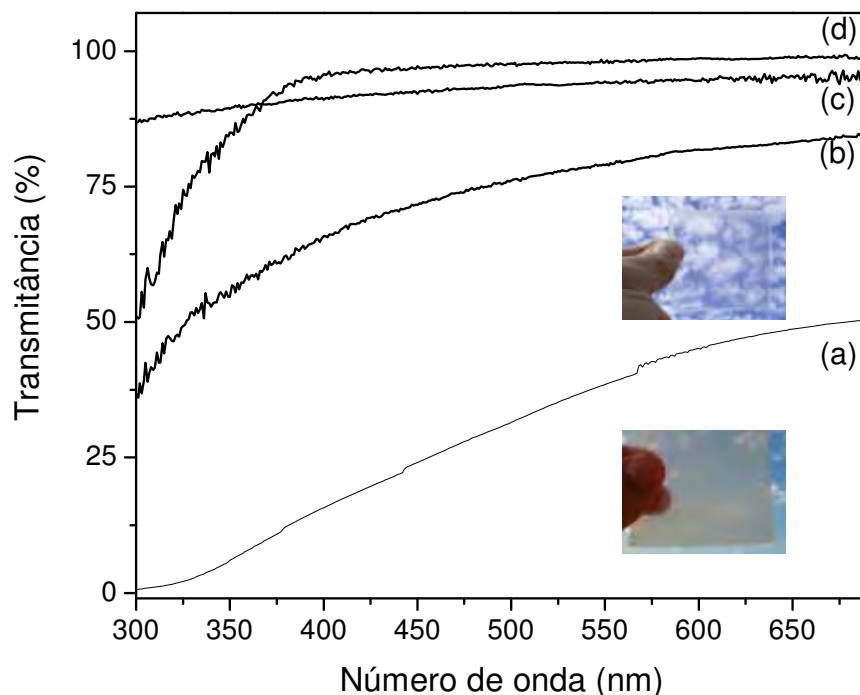


Figure 44 - Espectro de Transmissão óptica de: (a) Celulose bacterina pura; (b) HOI CBH/Boe-GPTS; (c) HOI CBS/Boe-GPTS e (d) Sistema Boe-GPTS.

Tabela 8 – Valores de Transmitância a 550 nm para todas as amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	(%) Transparência (550 nm)
CB	40
Sistema Boe-GPTS	93
HOI CBS/Boe-GPTS	90
HOI CBH/Boe-GPTS	80

3.2.2 - Caracterização Morfológica

A figura 45 traz imagens de MEV obtidas para membranas de CB seca, e para os HOIs CB/Boe-GPTS, respectivamente.

A figura 45(a) mostra a estrutura de fibras nanométricas da CB. A figura 45(b) mostra uma imagem de superfície do HOI CBH/Boe-GPTS. A imagem revela um recobrimento homogêneo das microfibrila de CB pelo sistema Boe-GPTS, levando a uma superfície lisa, densa e praticamente sem defeitos.

As imagens (c-f) referem-se a imagens de secção transversal para os HOI CBS/Boe-GPTS e CBH/Boe-GPTS, respectivamente.

A imagem (c) e (e) são referentes ao HOIs CBS/Boe-GPTS depositados nas duas faces da CBS, enquanto a figura (d) mostra um HOI CBS/Boe-GPTS aonde apenas uma face da CBS é recoberta.

Na figura 45 (c) e (e) observa-se claramente que o sistema Boe-GPTS apenas recobre a microfibras de CB sem penetração nos interstícios da CB. De fato, observa-se a CB no centro do HOI, e em uma estrutura que pode ser comparada a um “sanduíche”, ou seja, recoberta nas duas faces pelo sistema Boe-GPTS. Por outro lado, a figura 45 (d) revela a possibilidade de se construir um HOI camada por camada (“layer by layer”), onde uma face refere-se a CBS e outra ao sistema Boe-GPTS. Este é um recurso extremamente interessante, principalmente quando há necessidade de uma interface biocompatível. Pois nesses HOI a interface da CB pode permanecer intacta, permitindo sua utilização na Medicina como substituto temporário da pele ou até mesmo na preparação de lentes de contato terapêuticas transparentes. A figura 45 (f) é referente a uma imagem de fratura do HOI CBH/Boe-GPTS. A imagem revela que diferentemente dos HOI CBS/Boe-GPTS onde ocorre apenas o recobrimento superficial da CB, nos HOI CBH/Boe-GPTS o sistema Boe-GPTS é capaz de penetrar e preencher os poros presentes na membrana de CB hidratada, além de também recobrir a superfície da CB.

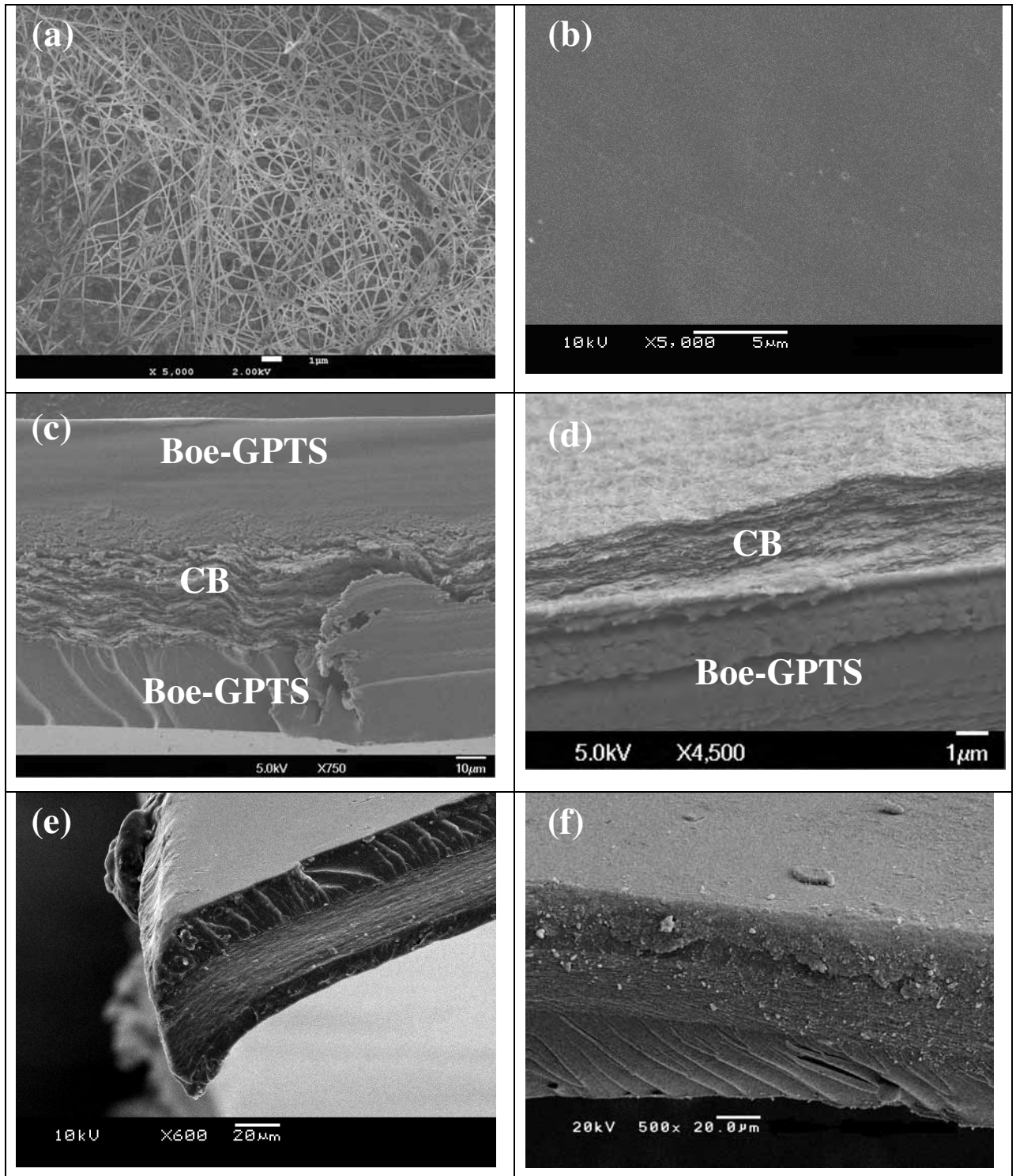


Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura de: (a) Superfície da CB; (b) Superfície do HOI CBH/Boeh-GPTS; (c) Imagem de fratura do HOI CBS/Boeh-GPTS recobrindo as duas faces da CB; (d) Imagem de fratura do HOI CBS/Boeh-GPTS recobrindo apenas uma face da CBS; (e) Imagem de fratura do HOI CBS/Boeh-GPTS coberto nas duas faces e (f) Imagem de fratura do HOI CBH/Boeh-GPTS.

3.2.3 - Caracterização Estrutural

A figura 46 apresenta resultados de Difractometria de raios-X para a CB, o sistema Boe-GPTS, e os HOIs CB/Boe-GPTS.

Assim como a CP a CB possui é constituída de celulose I. A CB apresenta dois picos largos em 15° e $22,5^\circ$ aproximadamente. Cada pico apresenta uma contribuição das difrações correspondentes as fases $I\alpha$ e $I\beta$, devido à sobreposições das reflexões dos planos $100_{I\alpha}$, $110_{I\beta}$ e $010_{I\alpha}$ (110) em 15° e dos planos $110_{I\alpha}$ e $200_{I\beta}$ (200) em $22,5^\circ$ (sobreposição)¹⁸²⁻¹⁸⁵.

Os picos assinalados com (**) são atribuídos a boehmita na fase γ -AlOOH (JCPD n° 21-1307), e que pode está parcialmente coberto devido a contribuição dos picos do grupo siloxano (GPTS).

Todos os HOIs CB/Boe-GPTS possuem picos característicos da CB e do sistema Boe-GPTS na região de (4-70 graus). Não há alterações significativas no perfil dos picos de difração dos HOI CBS/Boe-GPTS se comparados a CB pura. Entretanto, para o HOI CBH/Boe-GPTS, o difratograma revela uma diminuição acentuada no pico em 15° . Este comportamento pode estar associado a fortes interações entre o sistema Boe-GPTS e a CB, o que poderia estar restringindo a orientação do plano (110) durante o processo de secagem. Em consequência disso o pico (110) do HOI CBH/Boe-GPTS é bem menor que o pico presente na membrana de CB pura¹⁹³.

Takai et al mostraram que os cristais de celulose são preferencialmente orientados no plano (110) quando a água é removida da película de celulose¹⁹³⁻¹⁹⁴. Tem sido relatado por Tajima et al que a substituição da água na membrana de CB por solventes orgânicos influencia diretamente a orientação do plano (110). Solventes orgânicos, como a acetona e piridina conferem ao sistema uma elevada orientação seletiva uniplanar, resultando no aumento da intensidade do pico (110), enquanto solventes não polares como tetracloreto de carbono e ciclohexano causam um distúrbio na orientação, diminuindo a intensidade do esse pico.

Recentemente, Cai et al¹⁹³ observaram um comportamento similar ao aqui relatado na preparação de compósitos CB-PEG. Os autores relataram uma diminuição na intensidade do pico em (110) com a incorporação do PEG. A diminuição na intensidade foi atribuída as fortes interações entre o PEG e a CB, o que estaria impedindo a orientação do plano (110) durante o processo de secagem.

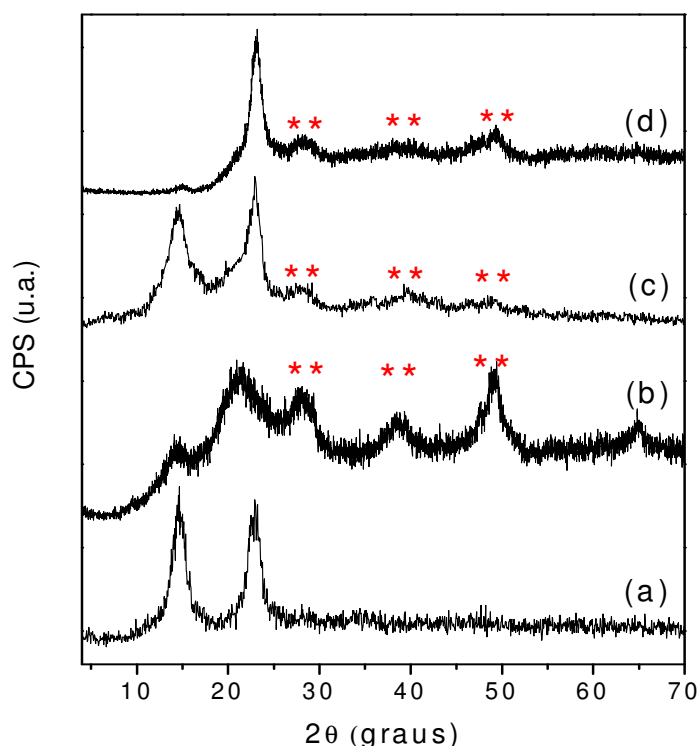


Figura 46 - Difratomogramas de Raios-X para: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS. ** Representação dos picos da Boehmita.

A figura 47 mostra os espectros de FT-IR para CB, sistema Boe-GPTS e HOIs CB/ Boe-GPTS.

As principais atribuições que caracterizam a CB, figura 47(a), são: 3500 cm^{-1} - estiramento OH; 2900 cm^{-1} - estiramento CH e estiramento assimétrico CH_2 ; 2700 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_2 ; 1640 cm^{-1} deformação OH; 1400 cm^{-1} - deformação CH_2 ; 1370 cm^{-1} deformação CH_3 ; 1340 cm^{-1} - deformação OH e $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ deformação CO¹⁸³⁻¹⁸⁵. Outras bandas foram atribuídas a CB e são apresentadas na tabela 9.

As principais bandas presentes no sistema Boe-GPTS são apresentadas na figura 47 (b). Os modos vibracionais da boehmita podem ser atribuídos em comparação com o análise de IV da $\gamma\text{-AlOOH}$ reportada em¹⁹⁵⁻¹⁹⁷. São observados modos vibracionais do AlO_6 em aproximadamente $480, 630$ e 735 cm^{-1} , os modos δOH em 1070 e 1160 cm^{-1} estão encobertos em virtude da presença de bandas localizadas na mesma região do GPTS, como por exemplo o estiramento simétrico Si-O-Si e Si-O-C, localizados em aproximadamente 1100 cm^{-1} . Os modos vibracionais (νOH) - localizados em aproximadamente 3080 e 3500 cm^{-1} e que são

característicos da alumina foram completamente recobertos pela presença de uma banda larga situada em 3400 cm^{-1} . Essa banda larga é atribuída a presença de água adsorvida, decorrente da formação de ligações de hidrogênio. A presença de moléculas de águas adsorvidas foi também evidenciada pela banda localizada ao redor de 1630 cm^{-1} referente a δOH . Outras atribuições para o sistema Boe-GPTS podem ser conferidas na tabela 10.

Com relação aos HOI CB/Boe-GPTS, figura 47 (c) e (d), os espectros revelaram que não houve o surgimento de nenhuma nova banda, e que os espectros são formados basicamente pelo somatório das bandas presentes na CB e no sistema Boe-GPTS. Entretanto, observa-se que algumas bandas presentes exclusivamente no sistema Boe-GPTS apresentam-se mais intensas nos HOI CB/Boe-GPTS, este comportamento era esperado pois o sistema Boe-GPTS apresenta-se em maior concentração do que a CB nos HOI CB/Boe-GPTS, e específico no HOI CBS/Boe-GPTS a superfície da CB foi totalmente recoberta pelo sistema Boe-GPTS como revelou as imagens de MEV. Identificou-se ainda o surgimento de uma banda fina, intensa em ambos os HOIs. Esta banda localizada ao redor de 1385 cm^{-1} sugere a presença de nitrato residual formado durante a síntese do sistema Boe-GPTS¹⁹⁷. Outros aspectos importantes referem-se ao aumento na intensidade relativa das bandas de $\text{Al}=\text{O}-\text{H}$ (477 cm^{-1}) e a δOH (1630 cm^{-1}), além do alargamento na região de 3500 cm^{-1} (estiramento OH, ν OH). Estas mudanças podem estar associadas a presença de água nos HOIs CB/Boe-GPTS, e na formação de intensas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas da CB e o sistema Bohemita-Siloxano¹⁹³.

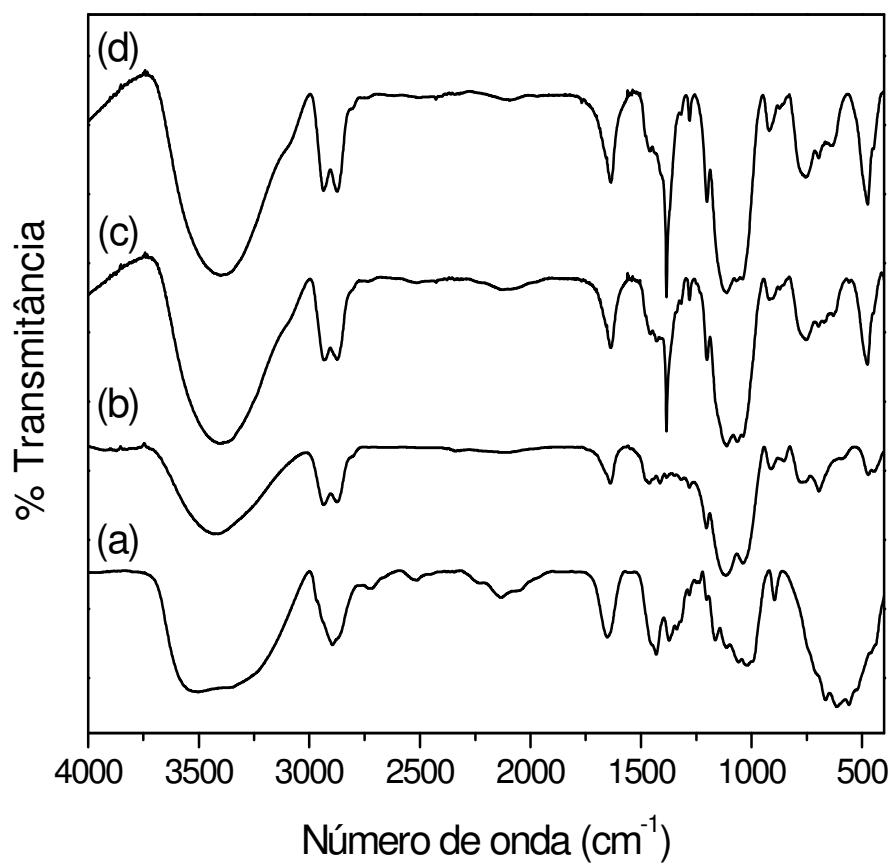


Figura 47 – Espectros na região do IV de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.

Tabela 9 - Frequência das vibrações características da celulose⁵⁵⁻⁵⁷.

Vibração	Faixa de frequência (cm ⁻¹)
δ OH fora do plano	400-700
δ_{as} CH ₂ no plano	700-900
C-1 Respiração do anel	893
ν_s C-O	900
ν C-O/C-C	~1025
ν_s C-O/C-C	~1060
OH ligação no plano	1205
OH ligação no plano	1335
CH Ligação	1370
δ H ₂ O	1640
ν C-H/CH ₂	2900
ν OH	3300

Tabela 10 – Freqüências na região do infravermelho, referentes as bandas das vibrações observadas para as ligações presentes na boehmita e no GPTS¹⁰.

Bandas referentes as ligações presentes na boehmita	
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3480 e 3080	(v) O – H
1630	(v) Al – O
1360	(δ) Al – O – H
1060	(v) Al – O
890	(v) Al – O
750 – 500	v Al – O
Bandas referentes as ligações presentes no GPTS	
2950 a 2850	(v) C – H em CH ₂ , CH ₃ e anel epóxi
1470	(v) C – O do grupo alcóxido
1230	(v) simétrico do anel epóxi.
1100	(δ) assimétrica do anel epóxi
	(v) Si – O – Si e (v) Si – O – C
825	(δ) anel epoxi

3.2.4 - Caracterização Térmica

As figuras 48 e 49 apresentam as curvas TG/DTG e DSC para as amostras de CB, o sistema Boe-GPTS e HOIs CB/Boe-GPTS, respectivamente.

A biocelulose apresenta uma perda de massa de aproximadamente 5% na faixa de temperatura entre 45-150°C. Essa perda de massa é confirmada por um evento endotérmico observado na curva DSC, e pode ser atribuída a desidratação da biocelulose, como, por exemplo, evaporação de água adsorvida. Um evento bem acentuado com grande perda de massa

(aproximadamente 65%) é observado na faixa de temperatura que compreende o intervalo de 250°C a 400°C, e com máximo em 355°C como assinalado na curva DTG. Esse evento foi também observado na curva DSC por meio de um pico exotérmico com máximo em aproximadamente 350°C, o qual está relacionado a processos de degradação da celulose como despolimerização e posterior decomposição das unidades glicosídicas, seguido da formação de resíduos carbonáceos⁷⁶.

A decomposição térmica do sistema boehmita-siloxano é caracterizada por três importantes eventos¹⁹⁷. Os dois primeiros passos (30 a 250°C) com perda de massa de aproximadamente 20%, correspondem a desidratação de moléculas de água adsorvida fisicamente, assim como moléculas de água quimicamente ligadas. Esses eventos foram suportados por dois picos endotérmicos presentes da curva DSC, localizados em 105 e 190°C. O evento seguinte que ocorre entre 260-600 °C, com perda de massa de aproximadamente 30%, pode ser atribuído a eventos simultâneos, como a remoção de moléculas de água quimicamente ligadas, decomposição de compostos orgânicos oriundos do alcóxido de partida, decomposição da boehmita em alumina, seguido da subsequente desidroxilação superficial da alumina¹⁹⁷. Um pico exotérmico bastante largo, observado na curva DSC, com máximo em 390°C confirma os eventos descritos na curva TG.

Para os HOIs CB/Boe-GPTS observa-se quatro eventos principais. Os dois primeiros entre 30-250°C com perda de massa de aproximadamente 20% são correspondentes a evaporação de água de superfície e a perda de moléculas de água quimicamente ligadas. Esses eventos foram claramente observados na curva DSC com a presença de dois picos endotérmicos em aproximadamente 90 e 190 °C. Na faixa de temperatura entre 260-600°C observa-se uma perda de massa acentuada. Para o HOI CBS/Boe-GPTS de aproximadamente 50% e para o HOI CBH/Boe-GPTS 40%, esses eventos são referentes a decomposição da CB, seguida de eventos simultâneos decorrentes do sistema Boe-GPTS, como já descrito anteriormente. Como revela a curva TG há uma diferença no resíduo dos HOIs CB/Boe-GPTS, sugerindo que o HOI CBH/Boe-GPTS possui uma maior concentração do sistema Boe-GPTS.

As curvas TG/DTG e DSC indicam que os HOIs CB/Boe-GPTS apresentam excelentes propriedades térmicas, e que não houve mudança significativa na estabilidade térmica da CB com a presença do sistema Boe-GPTS. A temperatura “onset” (T_{onset}) foi assinalada nas curvas com auxílio das curvas DTGs. De maneira geral, observa-se uma pequena diminuição na

T_{onset} para o HOI CBS/Boe-GPTS de aproximadamente 7°C , enquanto o HOI CBH/Boe-GPTS apresenta um decréscimo de cerca de 13°C . Esse decréscimo pode estar ocorrendo em virtude de quebras de ligações de hidrogênio da CB pela presença do sistema HOI¹⁹⁸.

De fato, medidas de taxa de transmissão de oxigênio para o HOI CBH/Boe-GPTS revelaram uma redução drástica na difusão de oxigênio da CB pura ($1320 \text{ mL/m}^2/\text{dia}$) para ($28,83 \text{ mL/m}^2/\text{dia}$) para o HOI CBH/Boe-GPTS. Este resultado é de extrema relevância para a preparação dos FOLEDs.

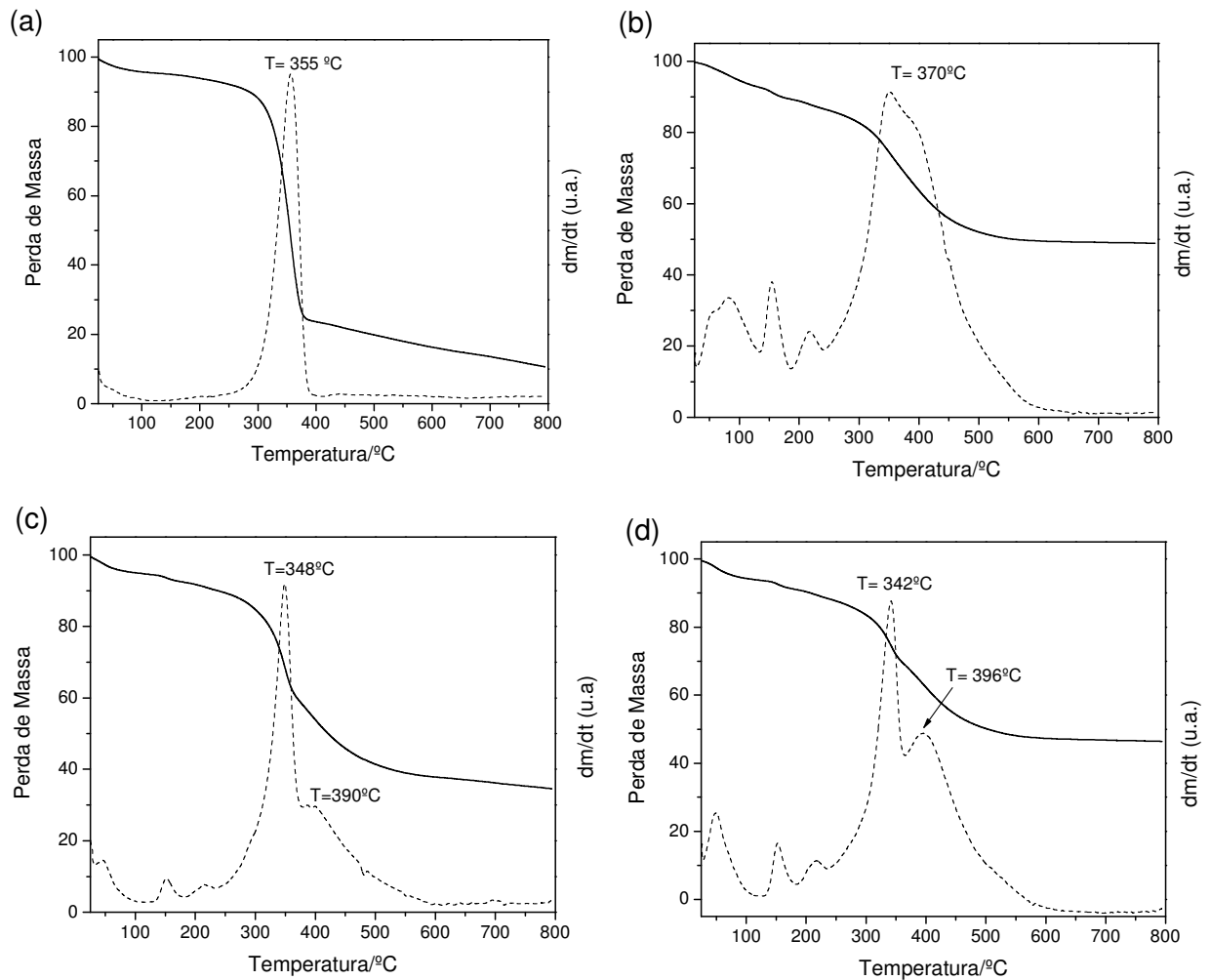


Figura 48 - Curva TG (____) e DTG (-----) de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.

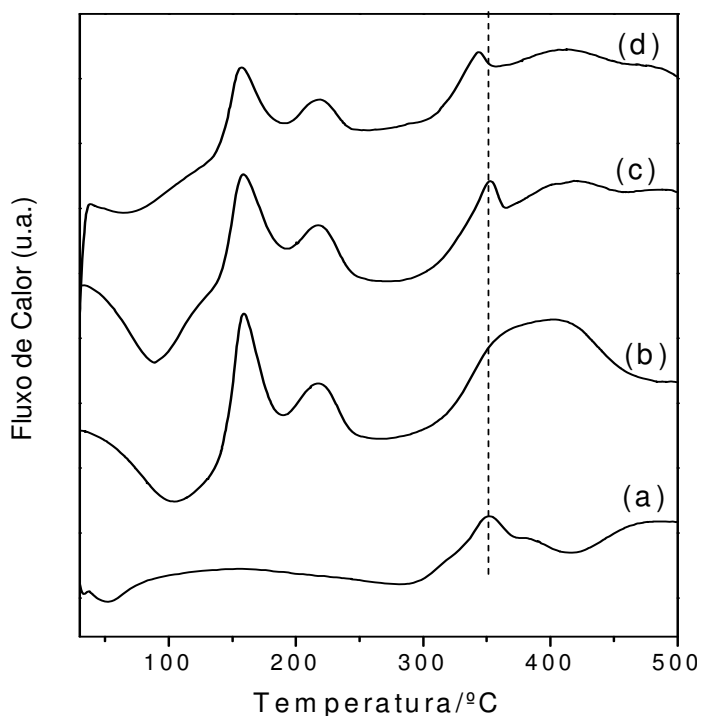


Figura 49 - Curvas DSC de: a) CB, b) sistema Boe-GPTS; c) HOI CBS/Boe-GPTS; d) HOI CBH/Boe-GPTS.

3.2.5 - Ensaios Mecânicos

A figura 50 apresenta curvas típicas de Tensão X Deformação para a membrana de CB e os HOIS CB/Boe-GPTS. Devido a grande fragilidade não foi possível preparar filmes auto-suportáveis do sistema Boe-GPTS.

Membranas de CB apresentam boas propriedades mecânicas. Além disso, uma elevada resistência tem sido observada para materiais derivados da CB, devido principalmente a sua estrutura de rede nanofibrilar e ao elevado desempenho das nanofibras¹⁹⁹.

De fato valores para o módulo de tensão e deformação extraído de mono filamentos da CB têm sido avaliados por meio de medidas de AFM e RAMAN, os quais revelam valores de 78 GPa e 114 GPa, respectivamente²⁰⁰⁻²⁰¹.

A curva obtida para a membrana de CB pura apresenta um comportamento linear inicial seguido por um comportamento plástico. O valor do módulo de Young obtido a partir da parte linear da curva é de 12,5 GPa, e que está em conformidade com resultados da literatura¹⁹¹⁻¹⁹². A tensão de rompimento para CB é de 112,5 MPa, enquanto a elongação é de 1,5%.

Foram observados comportamentos mecânicos distintos para os HOIs de CB obtidos a partir de CBS e de CBH.

Com relação ao HOI CBS/Boe-GPTS, constatou-se uma diminuição razoável em suas propriedades mecânicas. A tensão máxima determinada foi de 50,5 MPa, revelando uma redução superior a cinquenta por cento dessa mesma propriedade na CB pura. O módulo de Young também mostrou-se acentuadamente menor (2,8 GPa), ou seja, pelo menos quatro vezes menor se comparado a CB pura. Por outro lado houve um aumento na elongação para 2,5%. Apesar dos resultados obtidos para o HOI CBS/Boe-GPTS terem sido relativamente menores que a CB pura, eles revelam um aspecto importante. Como mencionado anteriormente, o sistema Boe-GPTS não é capaz de formar filmes auto-suportáveis, e nesse caso a rede nanofibrilar da CB atuou de forma eficaz como reforço na obtenção de filmes transparentes, flexíveis e termicamente estáveis. Além do mais, os valores de tensão, deformação e Módulo de Young do HOI CBS/Boe-GPTS são comparáveis a outros diversos polímeros orgânicos.

O HOI CBH/Boe-GPTS apresentou valores de tensão máxima e módulo de Young superiores a CB pura, da ordem de 116 MPa e 13,7 GPa, respectivamente. Enquanto a elongação foi similar a CB pura (1,3%). Yano e colaboradores mostraram que as nanofibras da CB podem atuar como reforço em diversas resinas acrílicas⁸⁵⁻⁸⁷.

O acréscimo nas propriedades mecânicas do HOI CBH/Boe-GPTS pode ser atribuído as fortes interações ocorridas entre a CB e o sistema Boe-GPTS.

Pode-se inferir ainda que a metodologia aplicada na preparação dos HOI CB/Boe-GPTS é um fator determinante em suas propriedades mecânicas. Enquanto o híbrido HOI CBS/Boe-GPTS é formado apenas pelo recobrimento superficial do sistema Boe-GPTS, no HOI CBH/Boe-GPTS tem-se uma interação mais efetiva entre a CB e o sistema Boe-GPTS. Nessa metodologia a membrana de CB hidratada possui uma estrutura porosa que permite a difusão do sistema Boe-GPTS para dentro dos seus interstícios. Além do mais, as moléculas de água presentes no interior do HOI CBH/Boe-GPTS estão atuando como agente plastificante levando a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da CB, a água e o sistema Boe-GPTS²⁰².

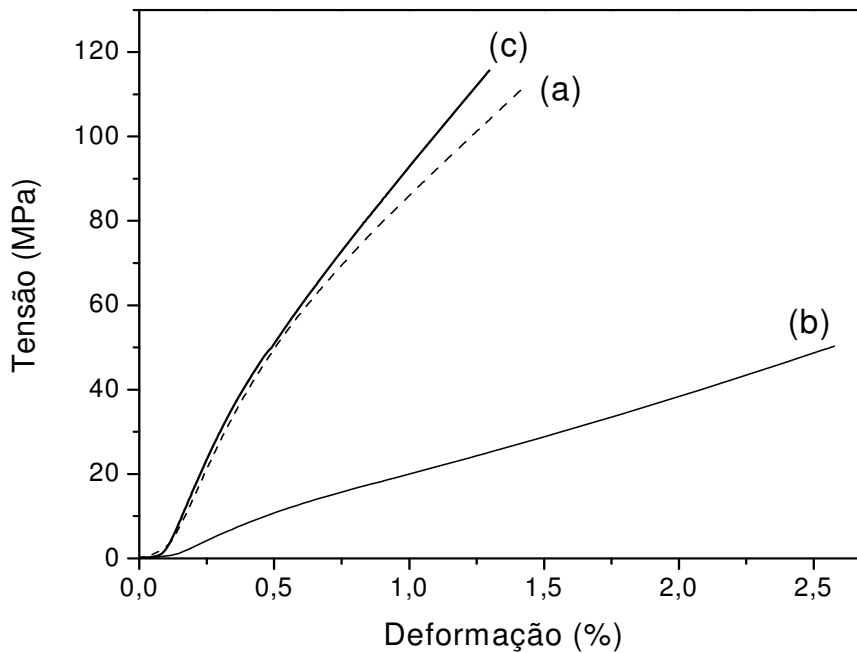


Figura 50: Curva típica Tensão versus Deformação de: a) CB, b) HOI CBS/Boe-GPTS; c) HOI CBH/Boe-GPTS.

3.3 - Caracterização Preliminar do FOLED utilizando como substrato o HOI Opticamente Transparente CB/Boe-GPTS

A escolha do HOI CBH/Boe-GPTS para utilização como substrato flexível ocorreu em virtude de suas propriedades mecânicas superiores, quando comparado ao HOI CBS/Boe-GPTS. Outro aspecto importante foi a redução drástica na taxa de difusão de O_2 , de $(1320 \text{ mL/m}^2/\text{dia})$ para a membrana de CB para $(28,83 \text{ mL/m}^2/\text{dia})$ do HOI CBH/Boe-GPTS.

Para as caracterizações preliminares do FOLED de CB transparente foram preparados três dispositivos, o primeiro OLED depositado sobre substrato de vidro, o segundo OLED depositado sobre a membrana de CB pura, e por fim, preparou-se um OLED utilizando-se o HOI opticamente transparente CBH/Boe-GPTS como substrato flexível.

A fim de verificar a qualidade do filme de ITO depositado sobre os diferentes substratos, eles foram caracterizados opticamente, morfologicamente e eletricamente.

A figura 51 apresenta o espectro de transmissão óptica dos três substratos de OLED recobertos com filme fino de ITO.

As médias da transmitância a 550 nm foram determinadas, e são: 40% para o FOLED baseado na membrana de CB pura, aproximadamente 70% para o FOLED tendo como substrato a CB transparente e 80 % para o OLED depositado sobre o substrato de vidro. Esses resultados confirmam a eficácia da modificação química da CB com a inserção do sistema Boe-GPTS, o que permitiu, como mostra o espectro, um aumento significativo na transparência do dispositivo.

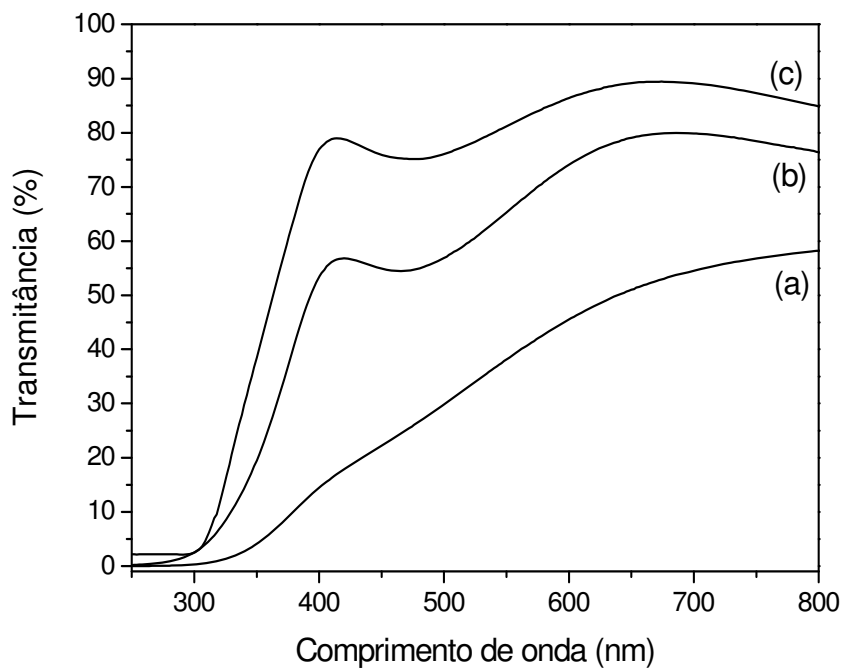


Figura 51 - Espectro de transmissão óptica dos substratos recobertos com ITO: a) CB, b) CBH/Boe-GPTS, c) Vidro/ITO.

Uma imagem de superfície obtida por AFM para a CB transparente/ITO é apresentada na figura 52. Assim como observado para o substrato de CB pura, a imagem sugere a presença de grãos nanométricos (30 nm) devido ao ITO recobrindo a CB.

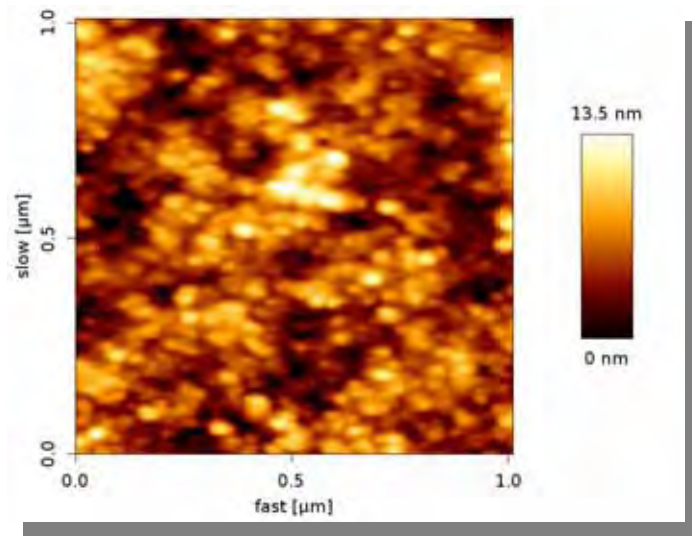


Figura 52- AFM da membrana de CB-Boe-GPTS/ITO.

As propriedades elétricas dos filmes de ITO como resistividade, número de portadores e mobilidade são sumarizadas na tabela 11. As medidas foram realizadas sobre os três substratos preparados

Os resultados revelam a excelente qualidade no depósito dos filmes de ITO sobre os respectivos substratos, mostrando resultados surpreendentes para o substrato de CB transparente, já que os seus valores de resistividade, número de portadores e mobilidade são muito similares ao OLED fabricado sobre o vidro.

Tabela 11 - Resistividade, Número de portadores, Mobilidade dos filmes de ITO depositados sobre os substratos de CB, CB transparente e vidro (Asahi)

Substrato	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Número de portadores ($/\text{cm}^3$)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
CB	$3,0 \times 10^{-4}$	-2.15×10^{21}	9,67
CB transparente	2.7×10^{-4}	-1.48×10^{21}	15,2
Vidro (Asahi)	2.4×10^{-4}	-2.00×10^{21}	23.44

A figura 53 apresenta as curvas características de densidade de corrente versus tensão (J vs V) para os dispositivos baseados em CB transparente e sobre o vidro.

O gráfico revela que o FOLED baseado em CB transparente apresenta baixa tensão para entrar em funcionamento, resultados praticamente idêntico ao OLED depositado sobre o vidro.

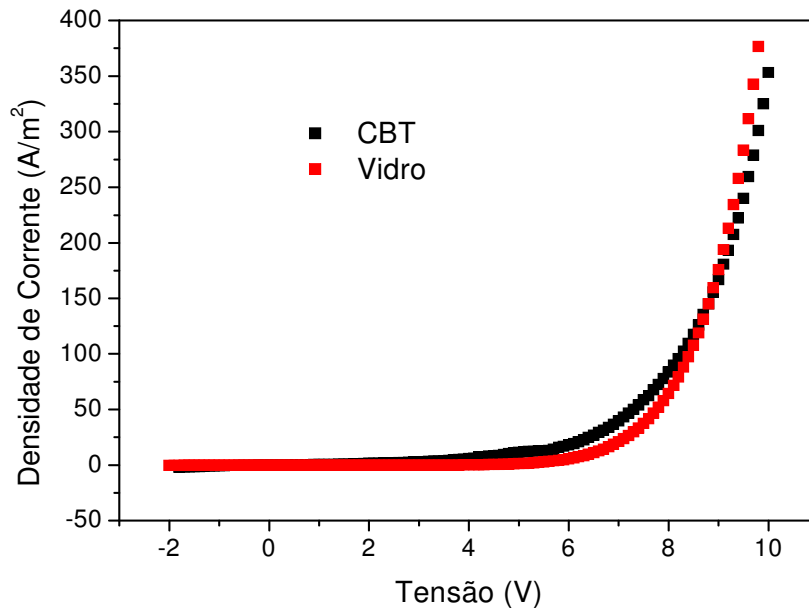


Figura 53 - Densidade de Corrente versus tensão dos OLEDs sobre os substratos de vidro e de CB transparente

A preparação do FOLED utilizando CB transparente como substrato ocorreu de forma análoga ao FOLED baseado em CB pura, figura 37. Exceto a alteração de alguns parâmetros na deposição, os quais foram otimizados por Calil, V¹⁸⁷.

A figura 54 mostra a eficiência em função da densidade de corrente. O gráfico revela que o FOLED baseado em CB transparente apresenta uma eficiência muito similar a do OLED de vidro, entretanto, com as vantagens de ser flexível e biocompatível.

Outro resultado relevante refere-se a luminância total dos OLEDs. Enquanto o FOLED de CB apresentou a menor luminância (1200 cd/m²); o FOLED de CB transparente possui uma luminância da mesma ordem do OLED fabricado sobre o substrato de vidro (2400 cd/m²), mostrando sua excelente performance.

A figura 54 (b), mostra a eletroluminescência do FOLED depositado sobre o HOI flexível e opticamente transparente baseado em CB/Boe-GPTS.

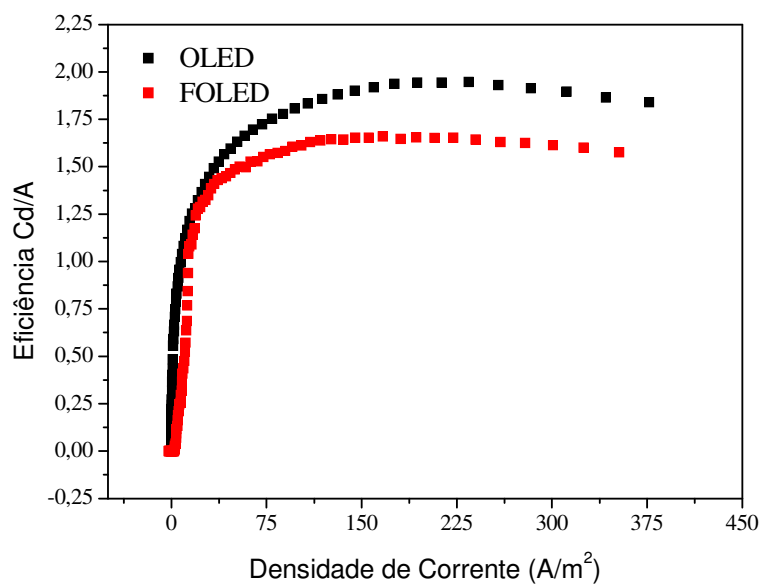


Figura 54 - (a) Eficiência versus densidade de corrente para OLED vidro e FOLED de CB;
(b) Eletroluminescência do FOLED depositado sobre o HOI flexível e opticamente transparente baseado em CB/Boe-GPTS.

3.4 - Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Fotocrômicos baseados em Celulose Bacteriana (CB) e Ácido Fosfotungstico(PWA)

O último capítulo dessa tese apresenta os principais resultados envolvendo a caracterização morfológica, estrutural, térmica e a tentativa de elucidar o mecanismo fotocrômico dos novos materiais HOI baseados em CB/PWA.

A incorporação de PWA ocorreu pela sua simples difusão pelos poros da membrana hidratada de CB, e ao final obteve-se membranas semitransparentes, macroscopicamente homogêneas e flexíveis, como mostram as figuras abaixo. A coloração azul da figura 55 (b) e (c) é proveniente da exposição das membranas de CB/PWA a radiação ultravioleta. Vale ressaltar que mesmo depois de irradiados os HOIs CB/PWA permanecem semi-transparentes.



Figura 55 - Fotografias do HOI CB/PWA sem irradiar (esquerda) e após irradiação com luz UV (centro e direita).

3.4.1 - Caracterização morfológica dos HOIs CB/PWA

Foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão com a finalidade avaliar parâmetros como a morfologia apresentada nos HOIs, assim como o tamanho e a dispersão das partículas de polioxometalato na matriz de CB.

As figuras 56 (a) e (b) apresentam imagens com diferentes aumentos e superfície da membrana de CB seca. Tais imagens evidenciam a rede 3-D formada por nanofibras de celulose.

Foram selecionadas algumas imagens para o sistema híbrido CB/PWA, e elas incluem os HOI CB/PWA nas concentrações de 16 e 45%, respectivamente.

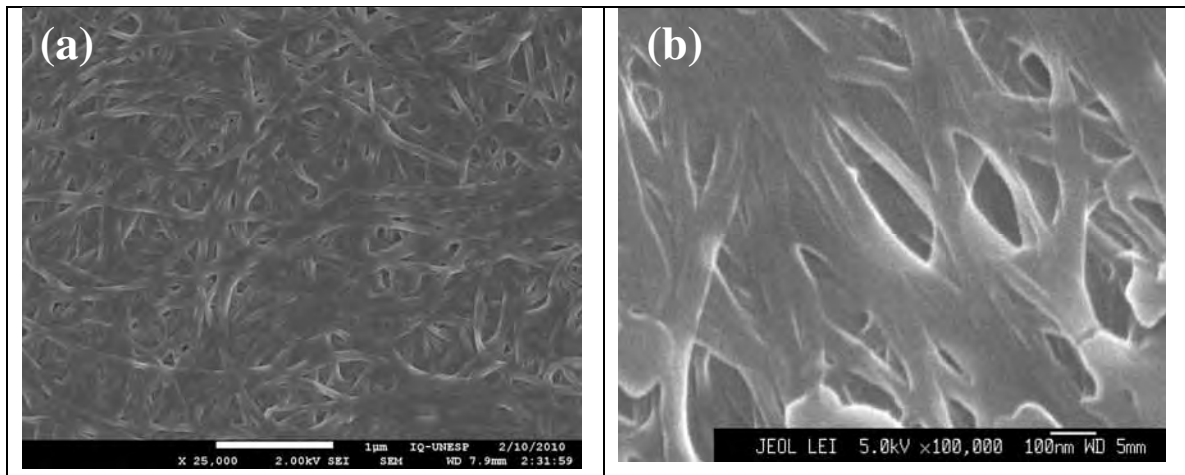
A imagem do híbrido CB/PWA 16% com menor aumento (25.000 x), figura 56 (c), revela a excelente dispersão das partículas de PWA na estrutura fibrilar da CB. A análise de EDX confirmou a presença de tungstênio e fósforo depositados sobre a membrana de CB, e o

mapeamento considerando o elemento W mostrou uma dispersão homogênea ao longo de todo o HOI.

Com relação ao híbrido CB/PWA 45%, a imagem com menor aumento (25.000 x), figura 56 (e), também confirma a boa dispersão do PWA sobre a membrana de CB. Entretanto, a micrografia sugere a formação de pequenos aglomerados (60-80 nm). Esses pequenos aglomerados são observados na micrografia pela presença de pontos brancos. A justificativa para sua formação deve-se a elevada concentração de PWA presente no HOI.

Uma seleção de imagens com alta magnificação evidencia a presença de nanopartículas de PWA nos HOIs, e que elas estão bem dispersas e recobrem totalmente as nanofibras da CB. As imagens obtidas por MET, figura 57 (a) a (f), confirmam a formação de nanopartículas de PWA, que segundo as imagens apresentam-se preferencialmente esféricas da ordem de 10 nm e de 15-20 nm para os HOIs CB/PWA 16% e 45%, respectivamente.

As imagens augerem ainda que independente da concentração de PWA impregnada, a membrana de CB atuou como matriz no controle, estabilização e dispersão das partículas do ácido fosfotungstíco. Resultados similares a esses têm sido observados para outros sistemas que usam a CB como matriz na estabilização de nanopartículas de prata e sílica^{37, 76}.



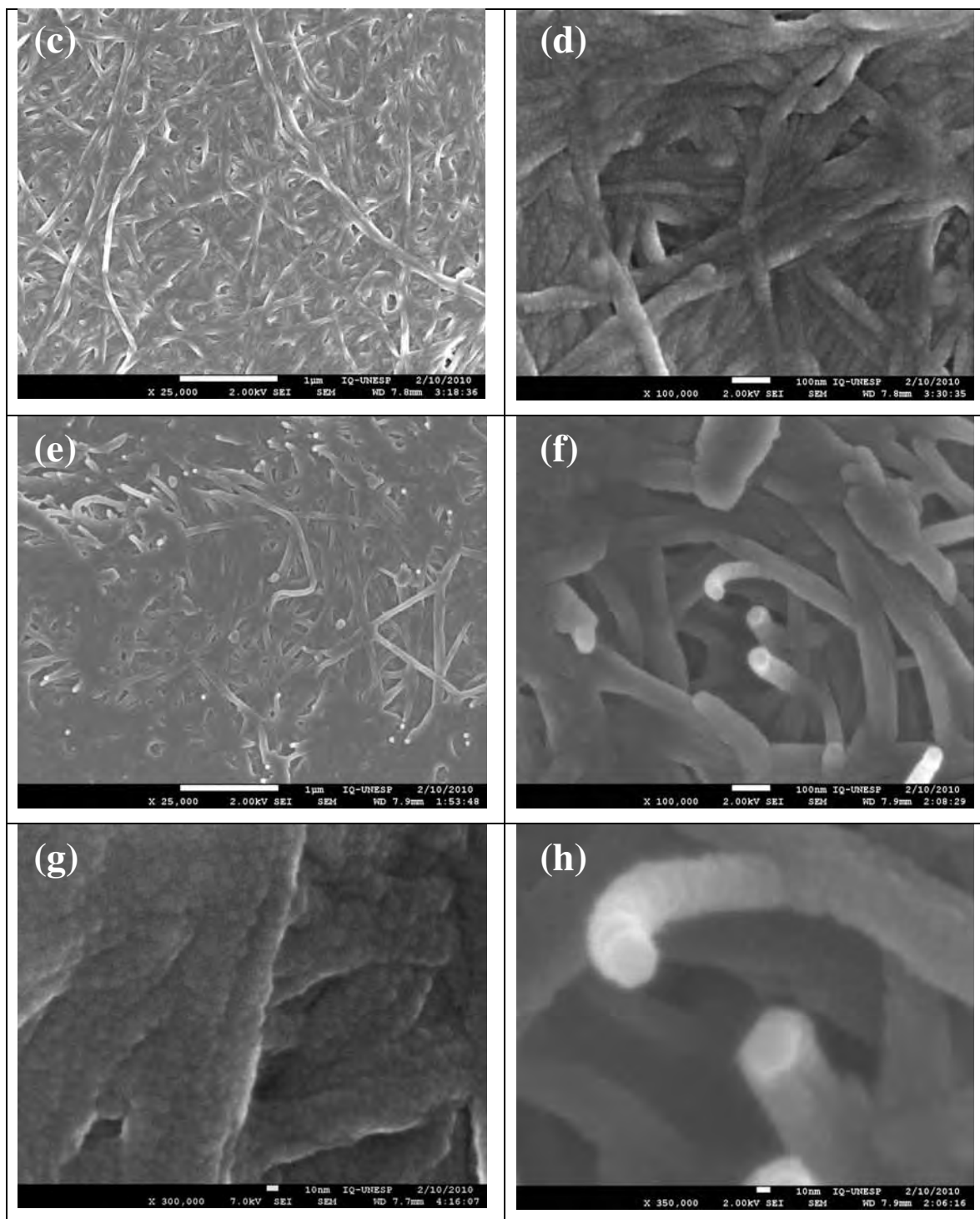


Figura 56 - Microscopia Eletrônica de Varredura de: a) e b) CB; c)-d) e g) HOI CB-PWA 16%; e)-f) e h) HOI CB-PWA 45%.

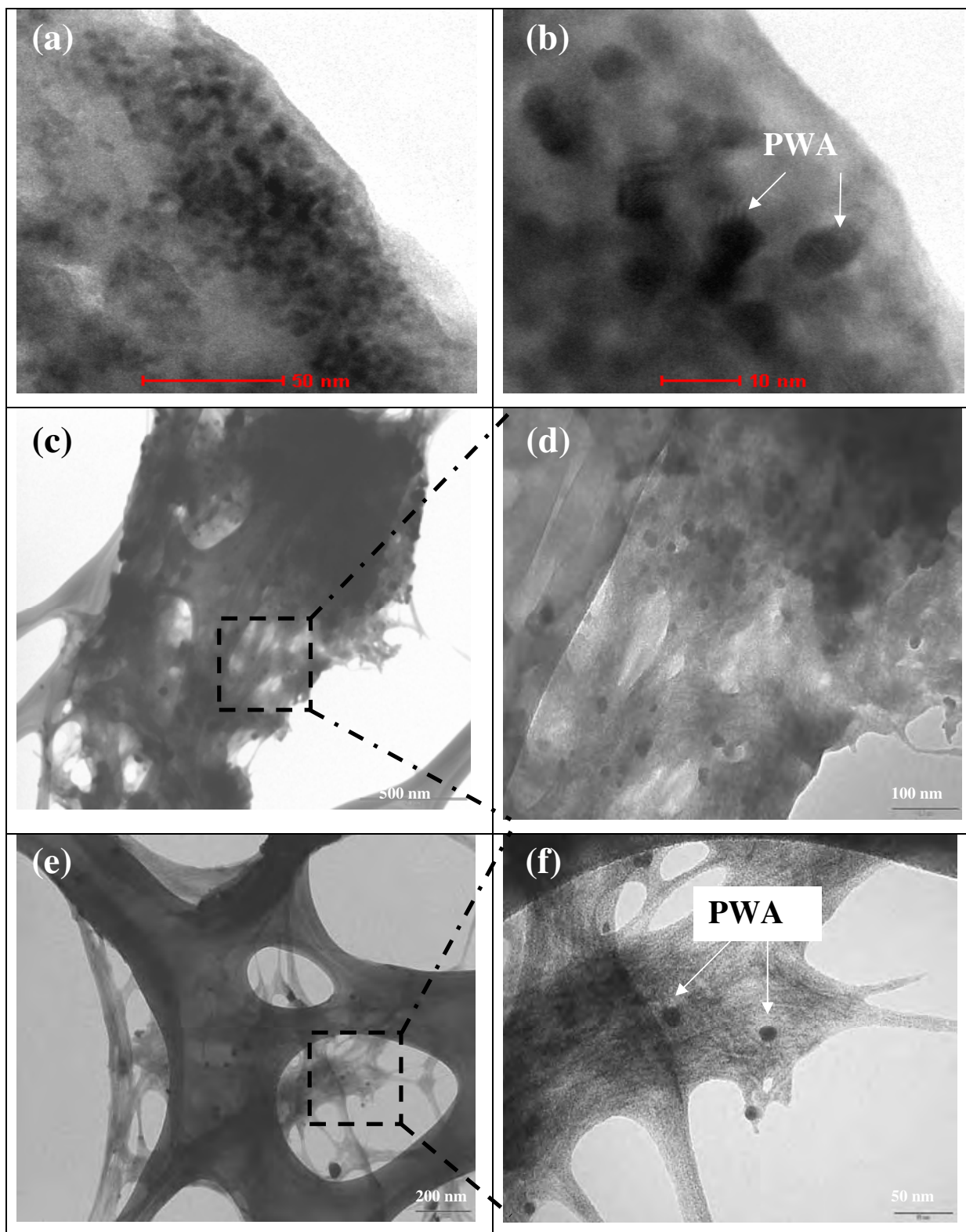


Figura 57 - Microscopia Eletrônica de Transmissão: a) e b) HOI CB/PWA 16%; c) a f) HOI CB/PWA 45%.

3.4.2 - Caracterização Estrutural

A figura 58 mostra as curvas FT-IR para as amostras CB, PWA e híbridos CB/PWA 5,5; 27 e 45%.

Como discutido anteriormente as principais bandas referentes a CB são: 3500 cm^{-1} - estiramento OH; 2900 cm^{-1} - estiramento CH e estiramento assimétrico CH_2 ; 2700 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_2 ; 1640 cm^{-1} deformação OH; 1400 cm^{-1} - deformação CH_2 ; 1370 cm^{-1} deformação CH_3 ; 1340 cm^{-1} - deformação OH e $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ deformação CO¹⁸³⁻¹⁸⁵. Outras bandas foram atribuídas a CB e são apresentadas na tabela 12.

As principais bandas do ácido fosfotúngstico, figura 58 (b), estão localizadas em $1081, 982, 888$ e 801 cm^{-1} , e que são correspondentes aos seguintes modos vibracionais $\nu(\text{P-O}_a)$, $\nu(\text{W-O}_d)$, $\nu(\text{W-O}_b\text{-W})$ e $\nu(\text{W-O}_c\text{-W})$ ^{170-172,175} respectivamente. Essas bandas são características das diferentes ligações que o oxigênio realiza na unidade de Keggin.

De maneira geral não foi observado o surgimento de nenhuma nova banda nos HOI CB/PWA, e que eles são basicamente o resultado da soma das bandas da CB e do ácido fosfotungstíco, sugerindo portanto a formação de um híbrido classe I.

Com o aumento gradativo da concentração de PWA nos híbridos, figura 58 (c) a (e), as bandas referentes a unidade de Keggin tornam-se mais evidentes, e nos permitem sugerir que sua estrutura primária foi mantida dentro da CB. Evidenciou-se também um alargamento das bandas de $\nu(\text{W-O}_d)$, $\nu(\text{W-O}_b\text{-W})$ e $\nu(\text{W-O}_c\text{-W})$, assim como o deslocamento de algumas bandas, por exemplo, as bandas $\nu(\text{W-O}_d)$ e $\nu(\text{W-O}_c\text{-W})$. Essas modificações podem estar ocorrendo devido às fortes interações de natureza eletrostática (coulômbica) ocorridas entre o PWA e a matriz polimérica, oriunda do caráter heteropolar do PWA^{170-172, 175}.

Outro aspecto que deve ser considerado, refere-se ao alargamento da banda localizada ao redor de 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH (νOH). Este alargamento é mais acentuado nos HOI CB/PWA que possuem maior concentração de PWA, e pode ser relacionado a formação de ligações de hidrogênio entre o heteropoliácido (HPA) e as hidroxilas da CB^{170-172, 175}.

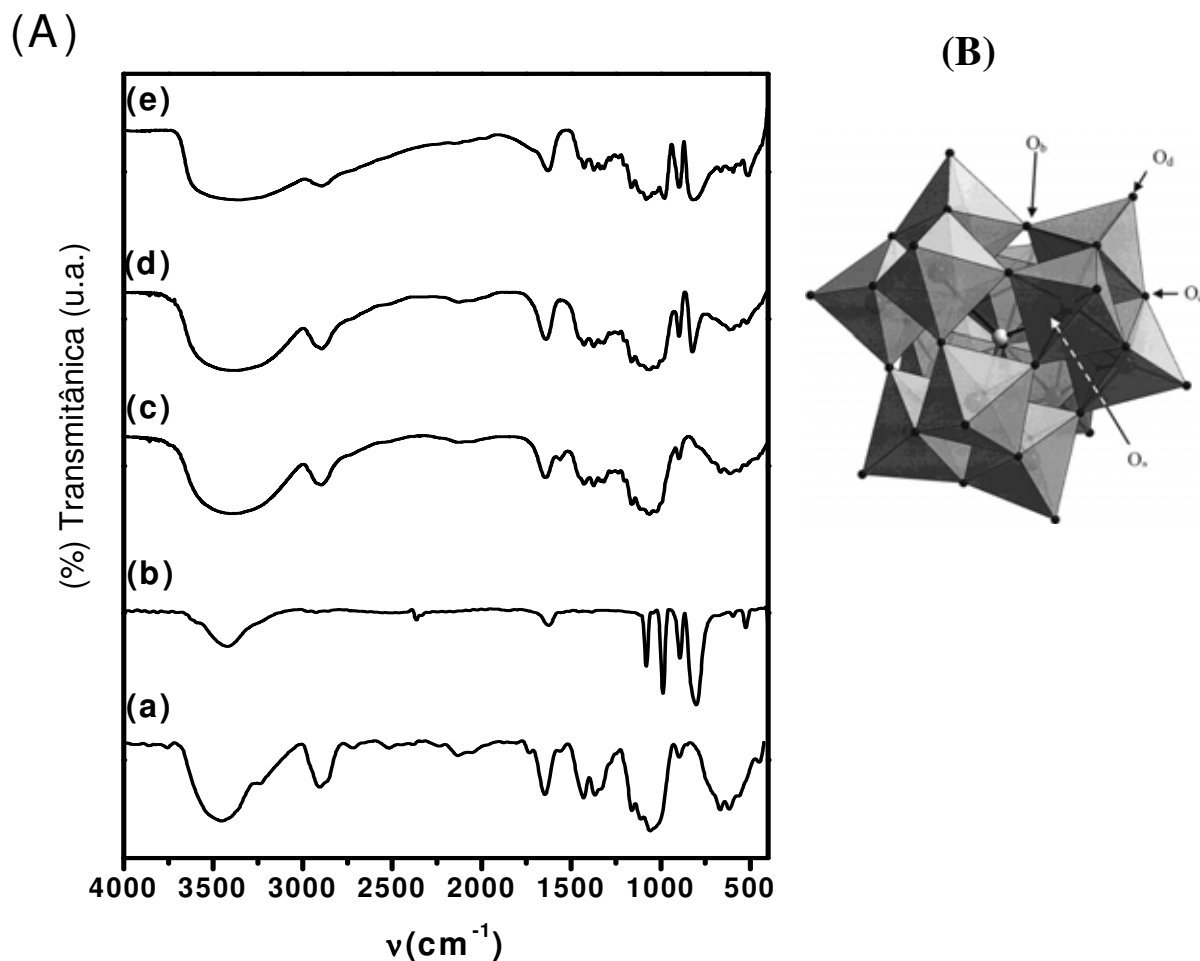


Figura 58 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: a)CB, b)PWA, c)HOI CB-PWA 5,5% d) HOI CB-PWA 27% e) HOI CB-PWA 45% (A). A figura (B) equivale a representação da unidade de Keggin, com destaque para os oxigênios presentes na estrutura do PWA.

Foram realizadas medidas de micro RAMAN, figura 59, da membrana de CB, do PWA e a amostra mais concentrada dos híbridos, CB/PWA 45%. O objetivo de utilizar essa técnica foi a avaliação de possíveis alterações nas vibrações características da unidade de Keggin dos HOI CB/PWA frente a exposição da amostra a radiação UV.

As principais bandas que caracterizam a CB, figura 59 (a): na região de 600-150 cm^{-1} em que as vibrações predominantes se referem aos modos vibracionais δ (CCC), δ (CCO) δ (COC), δ (CO), τ (COH).; a região de 1.150 cm^{-1} – 1.120 cm^{-1} que as principais vibrações se referem aos modos vibracionais (CH₂), δ (HCC), δ (HOC), δ (COH) ν (CC), ν (CO) e em 896 cm^{-1} que se deve aos modos vibracionais δ HCC e δ HCO. Outras atribuições da CB podem ser encontradas em Schenzel et al²⁰².

No espectro referente ao PWA, figura 59 (b) pode-se ressaltar a presença de quatro bandas principais, em 1011, 988,5, 931 e 889 cm^{-1} que são correspondentes aos modos vibracionais $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_d)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ e $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$, respectivamente. Todos esses modos são relativos à unidade de Keggin^{203,214}.

O espectro RAMAN referente ao HOI CB-PWA 45%, antes de irradiado, figura 59 (c), foi caracterizado como o somatório das bandas da CB, acrescido pelas bandas características do PWA. Como anteriormente discutido no espectro de FT-IR, o espectro RAMAN também confirma não haver o surgimento de nenhuma nova banda no HOI CB/PWA. O espectro revela ainda que a unidade de Keggin foi preservada dentro da CB, e que há um pequeno deslocamento de algumas bandas, como mostra a tabela 12. Esses pequenos deslocamentos (alguns cm^{-1}) são atribuídos a interações de natureza eletrostática ocorridas entre a CB e o PWA^{170-172, 203, 213}.

Após a exposição do híbrido CB/PWA 45% a radiação UV, observa-se o surgimento de uma coloração azul bastante intensa. O espectro (e) da figura 59 constata que as bandas correspondentes aos modos vibracionais $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_d)$, e $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ possuem um deslocamento em relação às respectivas bandas do HOI CB-PWA 45% antes da irradiação. Estes deslocamentos sugerem fortemente que esses respectivos átomos de oxigênio estão sofrendo com maior intensidade a modificação do ambiente químico, e que provavelmente estão relacionados ao processo de formação radicalar, interagindo, portanto, com o hidrogênio da hidroxila da CB.

A figura 59 (e) mostra que após o processo de descoloração, as bandas outrora deslocadas retornam para mesma posição de antes do híbrido ter sido irradiado.

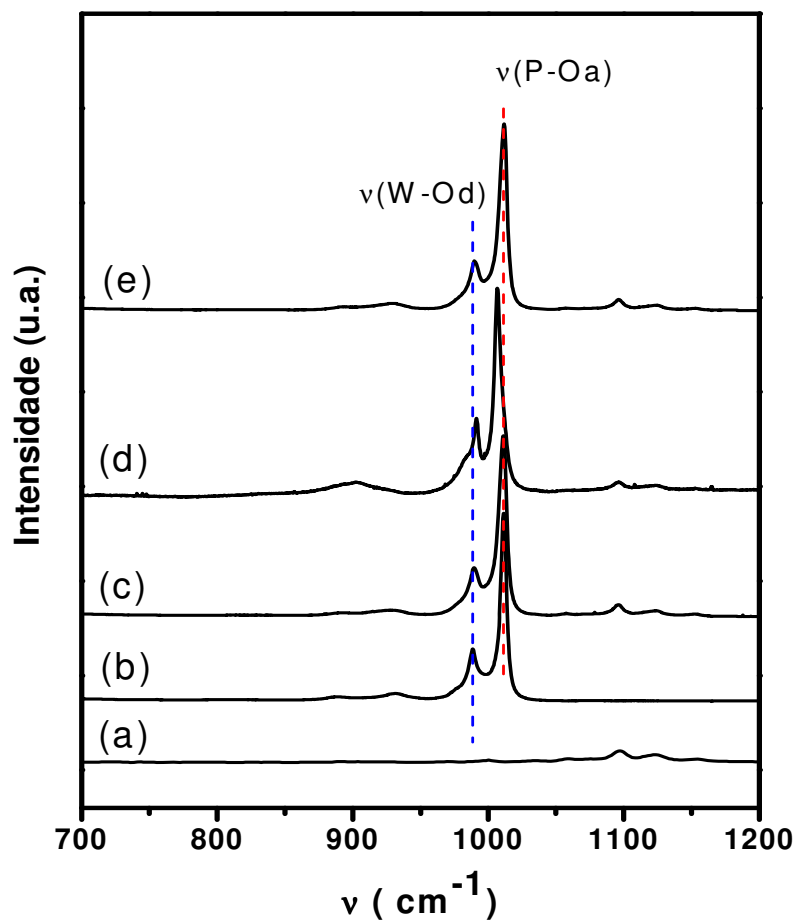


Figura 59 - Espectro Raman de: a) CB; b)PWA, c) HOI CB-PWA 40%; d) HOI CB-PWA 45% irradiada; e) HOI CB-PWA 40% após o retornou a coloração inicial.

Tabela 12 - Deslocamento das bandas características da estrutura de Keggin do PWA referentes à figura 59.

Amostra	$\nu(\text{P-Oa})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{W=Od})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{W-Ob-W})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{W-Oc-W})$ (cm^{-1})
PWA	1011,0	988,5	931,0	889,0
HOI CB-PWA 45%	1011,6	989,6	928,5	891,3
HOI CB-PWA 45% irradiada	1007,0	991,4	927,0	900,3
HOI CB-PWA 45% Após retorno da coloração	1011,6	989,6	928,5	891,3

A figura 60 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) para a CB, PWA e para os HOIs CB-PWA nas seguintes concentrações 5,5; 27; e 45%, respectivamente.

O difratograma da CB, figura 60 (a), revela a presença de dois picos localizados em 15° e $22,5^\circ$, que podem ser atribuídos à distância interplanar característica das fases $I\alpha$ e $I\beta$ da celulose ($100_{I\alpha}$, $110_{I\beta}$ e $010_{I\beta}$) são referentes ao ângulo de 15° e ($110_{I\alpha}$ e $200_{I\beta}$) ao ângulo de $22,5^\circ$ em 2θ ¹⁸²⁻¹⁸⁵.

O perfil da curva DRX do PWA, figura 60 (b) confirma a estrutura predominantemente cristalina presente nesse composto.

Para híbridos contendo pequenas concentrações de PWA (até 16%), os difratogramas apresentam perfis muito similares a CB pura.

Os difratogramas relativos aos HOIs CB/PWA contendo teor de PWA a partir de 27%, figura 60 (c), apresentam um alargamento nos picos da CB em 15° e $22,5^\circ$ em 2θ . Esse alargamento sugere um decréscimo na cristalinidade da celulose durante a incorporação do PWA, e que pode ser atribuído a redução na força de algumas ligações de hidrogênio em regiões ordenadas, e que posteriormente resultam na conversão de algumas partes das regiões ordenadas em regiões desordenadas¹⁹⁸. Observa-se ainda o aparecimento de um pico largo na região de 8° em 2θ , que é um forte indicativo da incorporação do PWA.

O HOI CB-PWA 45%, figura 60 (e), apresenta um difratograma que assemelha-se bastante com o PWA puro, considerando apenas, que os picos são um pouco mais alargados, pois o PWA foi solubilizado em água e depois recristalizado entre as fibrilas da CB. Nesse difratograma fica também evidente que os picos característicos da CB são praticamente recobertos devido a elevada concentração de PWA.

Os dados de raios-x foram ainda utilizados para estimar a cristalinidade de acordo com um método conhecido na literatura²⁰⁴. Aonde utiliza-se a altura do pico (200) e o mínimo entre os picos (200) e (100), assumindo que a Intensidade do pico (200) representa a parte cristalina e a parte amorfa, enquanto a intensidade mínima do local mencionado, é, portanto, a parte amorfa. Assim, temos:

$$\text{CrI} = [I_{(200)} - I_{(am)}] / I_{(200)}$$

CrI é o índice de cristalinidade, $I_{(200)}$ é a intensidade do pico (200) ($2\theta=22,5$) e $I_{(am)}$ é a intensidade do mínimo entre os picos (110) e (200).

O índice de cristalinidade estimado foi de 81% para a CB, (78%) para o HOI CB/PWA 5,5%, (72%) para o HOI CB/PWA 11% e (67%) para o HOI CB/PWA 27%. Os resultados mostram uma tendência geral, na qual o aumento na concentração de PWA leva a uma diminuição na cristalinidade da CB. Este comportamento pode estar associado a quebra nas ligações de hidrogênio entre as cadeias da CB, e a formação de fortes interações intermoleculares entre a CB e o PWA dificultando a orientação molecular das cadeias do polímero¹⁹⁸. É interessante ressaltar ainda que a CB exibe elevada cristalinidade, e esta propriedade está diretamente ligada a sua excelente resistência mecânica.

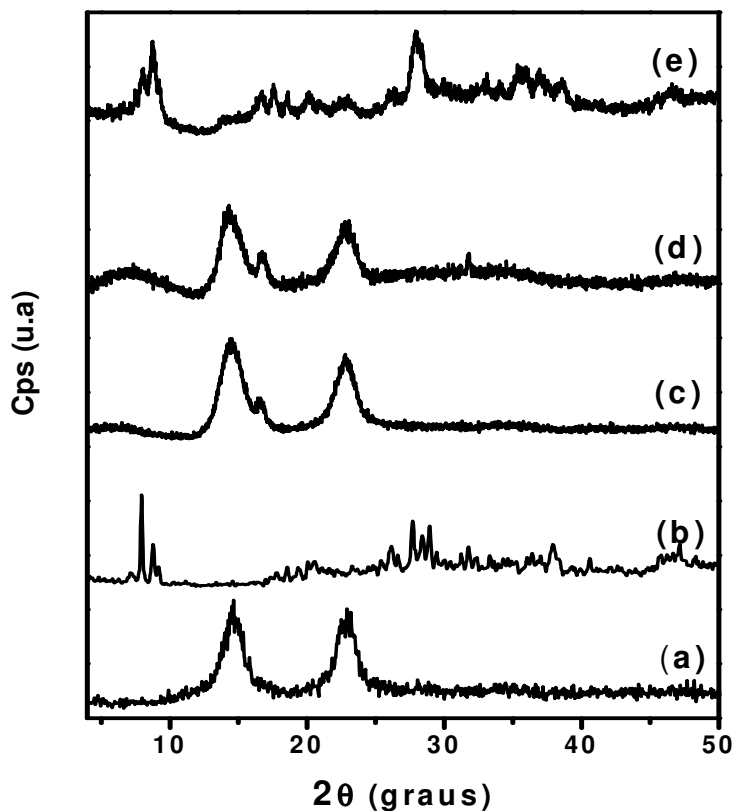


Figura 60 - Difratoograma de Raios-X de: a)CB, b) PWA c) HOI CB/PWA 5,5%, d) HOI CB/PWA 27% , e) HOI CB-PWA 45%.

3.4.3 - Caracterização Térmica

A figura 61 apresenta as curvas TG da CB, do PWA e dos HOI CB-PWA.

A concentração de PWA presente nos híbridos orgânico-inorgânicos CB-PWA foi estimada através do resíduo obtido nas curvas TG a temperatura de 600°C obtidos sobre atmosfera oxidante. Entretanto, para melhor compreensão dos resultados as curvas TG apresentadas abaixo foram realizadas em atmosfera de N₂.

A CB, figura 61 (a), apresenta uma perda de massa de aproximadamente 5% na faixa de temperatura entre 45-150°C. Essa perda de massa é confirmada por um evento endotérmico observado na curva DSC, figura 62 (a), e pode ser atribuída a desidratação da biocelulose, como, por exemplo, evaporação de água adsorvida. Um evento bem acentuado com grande perda de massa (aproximadamente 65%) é observado na faixa de temperatura que

compreende o intervalo de 250°C a 400°C, e com máximo em 355°C como assinalado na curva DTG. Esse evento foi também observado na curva DSC, figura 62 (a), por meio de um pico exotérmico com máximo em aproximadamente 350°C, o qual está relacionado a processos de degradação da celulose como despolimerização e posterior decomposição das unidades glicosídicas, seguido da formação de resíduos carbonáceos^{76,198}. O resíduo da CB determinado a 600°C foi de aproximadamente 16%.

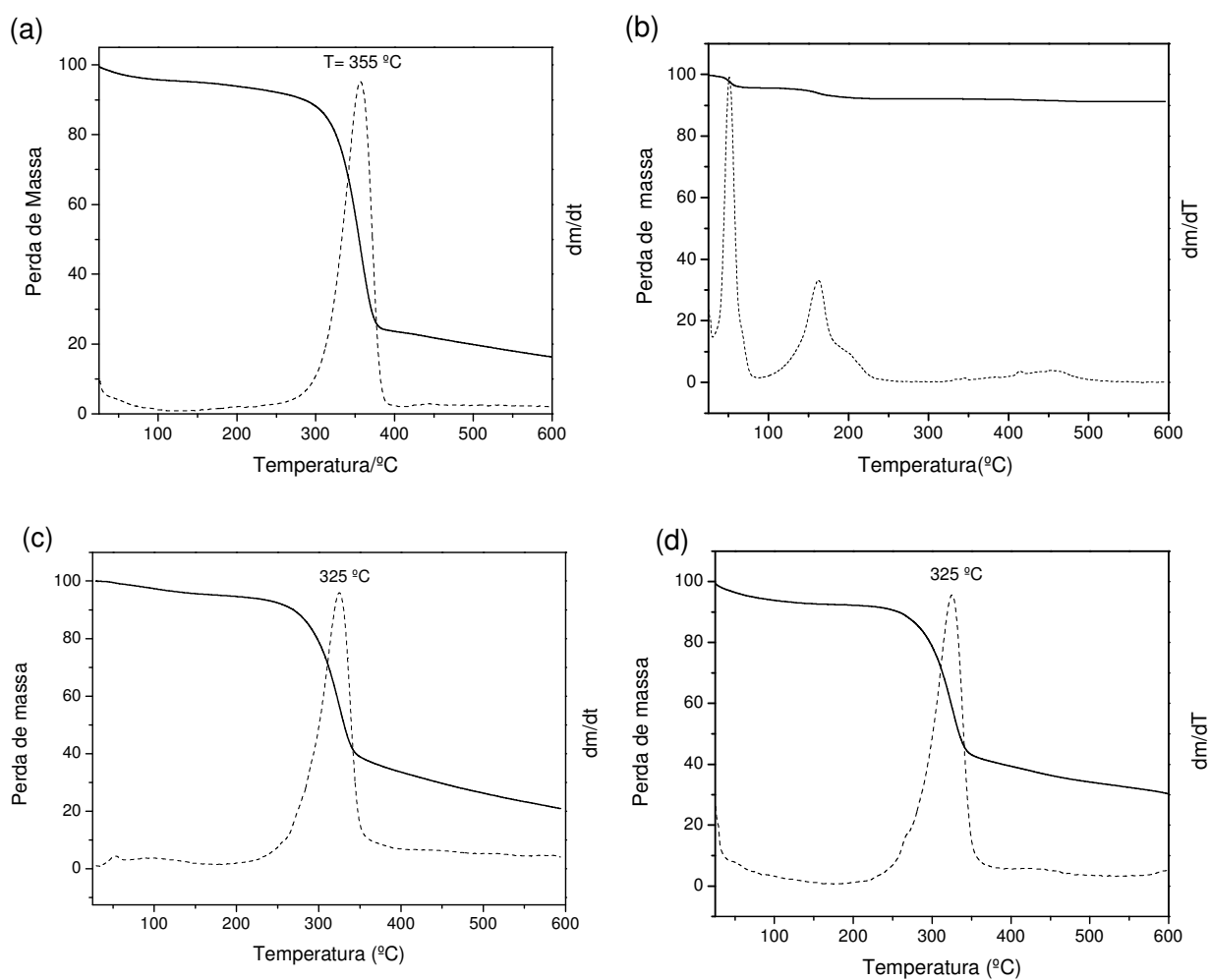
A curva TG do ácido fosfotungstíco, figura 61 (b) apresenta dois eventos com perda de massa, e ambos estão correlacionados a perda de água¹⁷⁶. O primeiro com perda de massa de aproximadamente 4% ocorre na faixa de temperatura entre 30-100°C e refere-se a evaporação de água adsorvida; o segundo apresenta perda de massa de 3% e refere-se a saída de água quimicamente ligada. Ambos os eventos foram também observados na curva DSC, figura 62 (B), por meio de dois picos endotérmicos intensos, nas temperaturas de 90°C e 230°C, respectivamente.

As curvas TG de todos os HOIs CB/PWA, figura 61 (c) a (g), apresentam perda de água na faixa de temperatura entre 30-250°C, referente a saída de água adsorvida e água quimicamente ligada, respectivamente. Nota-se que os HOIs apresentam um teor de água similar a CB pura, em contrapartida há um acréscimo na porcentagem de resíduo. Esse acréscimo é esperado, e está associado ao aumento gradativo na concentração de PWA nos HOIs.

A estabilidade térmica é sensível às interações entre fases minerais e fases orgânicas²⁰⁵. Geralmente, a estabilidade térmica é aumentada quando uma fase mineral é adicionada a fase orgânica, por exemplo a presença de argila em um sistema polimérico pode melhorar a estabilidade térmica do polímero hospedeiro. Esse comportamento tem sido atribuído a grande área superficial dos minerais o que favorece fortes interações com os polímeros, além de reduzirem o movimento de suas cadeias nos nanocompósitos²⁰⁶⁻²⁰⁷. Os minerais ainda podem exercer uma importante propriedade de barreira, retardando a difusão de calor e gases como o oxigênio e nitrogênio, no caso dos polímeros²⁰⁶⁻²⁰⁷.

Entretanto, no sistema aqui estudado, observa-se nas figuras 61 (c) a (g) e figura 62 (c) a (f), uma diminuição gradativa na estabilidade térmica dos HOIs CB/PWA a medida que há um aumento na concentração de PWA, como revela a temperatura onset (T_{onset}) extraída da curva DTG. Este comportamento pode ser atribuído a quebra de ligações de hidrogênio e a redução na cristalinidade da CB, e com a redução na cristalinidade há uma diminuição na T_{onset}

208-209 As nanopartículas de PWA impregnadas a CB não apresentam propriedades de barreira suficiente para retardar o calor e a difusão gasosa, além de não recobrirem a totalmente a superfície da CB. Um comportamento muito similar a esse foi recentemente mostrado por Gao et al¹⁹⁸. Os autores relataram uma diminuição na T_{onset} da CB com a incorporação de nanocristais de hidroxiapatita.



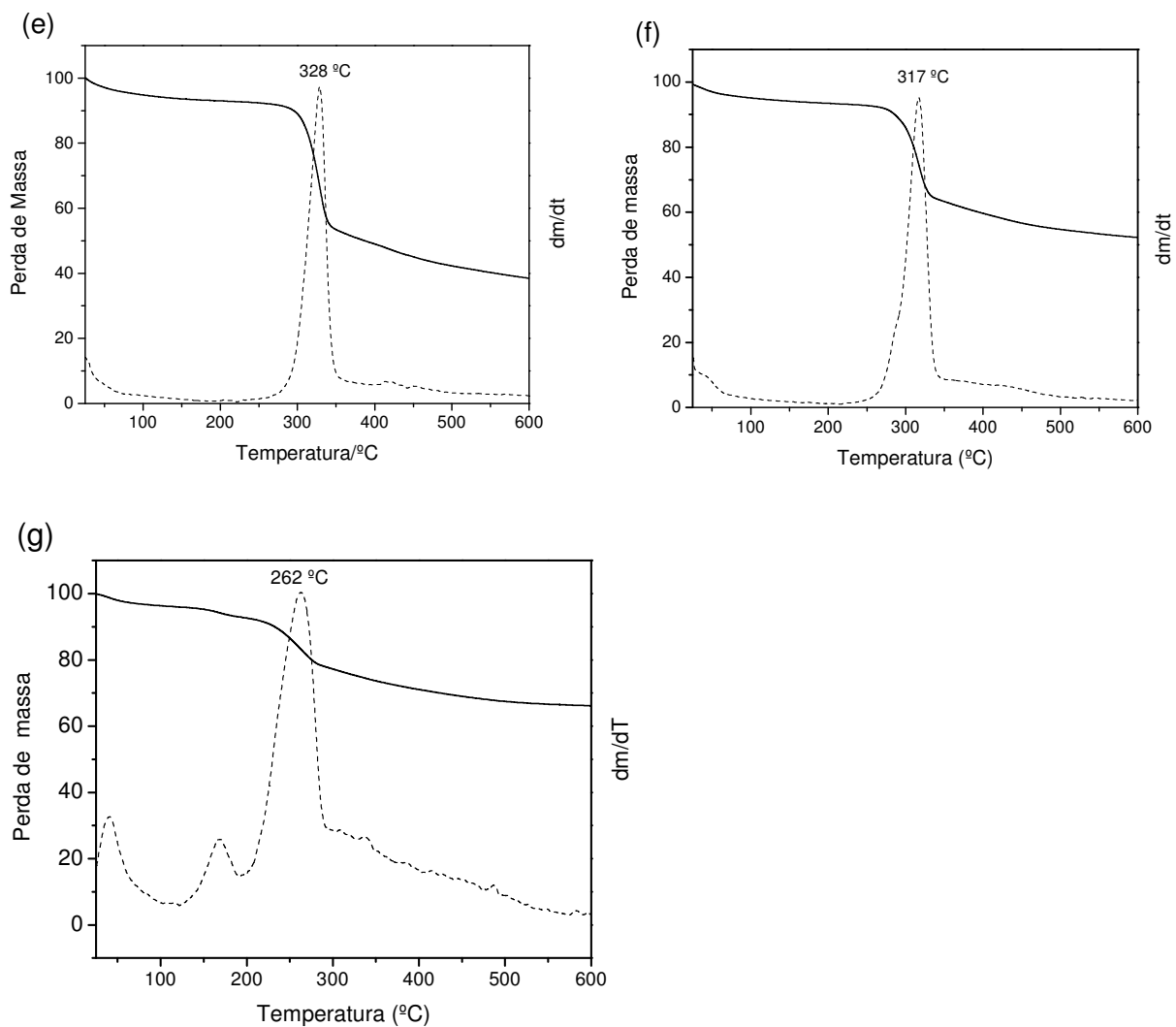


Figura 61 - Curvas TG (—) e DTG (-----) de: a) CB, b) PWA; c) CB/PWA 5,5%; d) CB/PWA 16%; e) CB/PWA 27%, f) CB/PWA 36%; g) CB/PWA 45%.

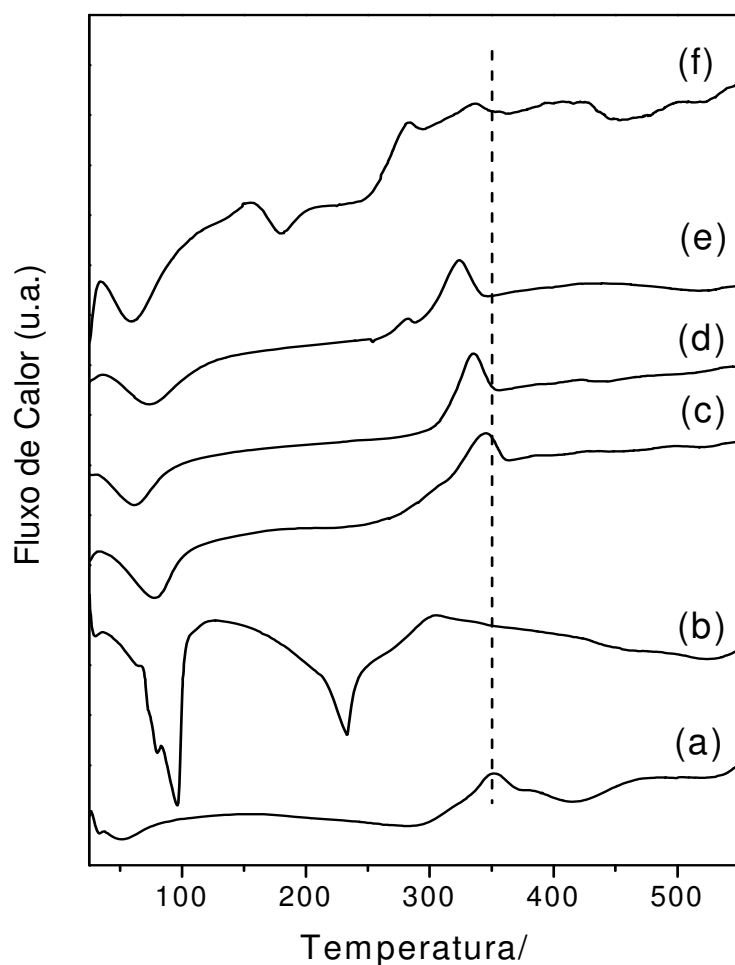


Figura 62 - Curvas DSC de: a) CB, b) PWA; c) CB/PWA 5,5%; d) CB/PWA 16%; e) CB/PWA 36%; f) CB/PWA 45%.

3.4.4. – Processo Fotocrômico

Afim de elucidar o processo fotocrômico dos híbridos CB-PWA, o HOI CB-PWA16% foi irradiado com auxílio de um “box” contendo três lâmpadas de UV com comprimento de onda na faixa de 253,7 nm, e potência de 15W, cada lâmpada. O híbrido foi posicionado a uma distância de cerca de 10 cm das lâmpadas, e o tempo utilizado foi de 15 minutos.

O espectro eletrônico na região do UV-Vis para a amostra HOI CB-PWA 16% após a irradiação é apresentado na figura 63.

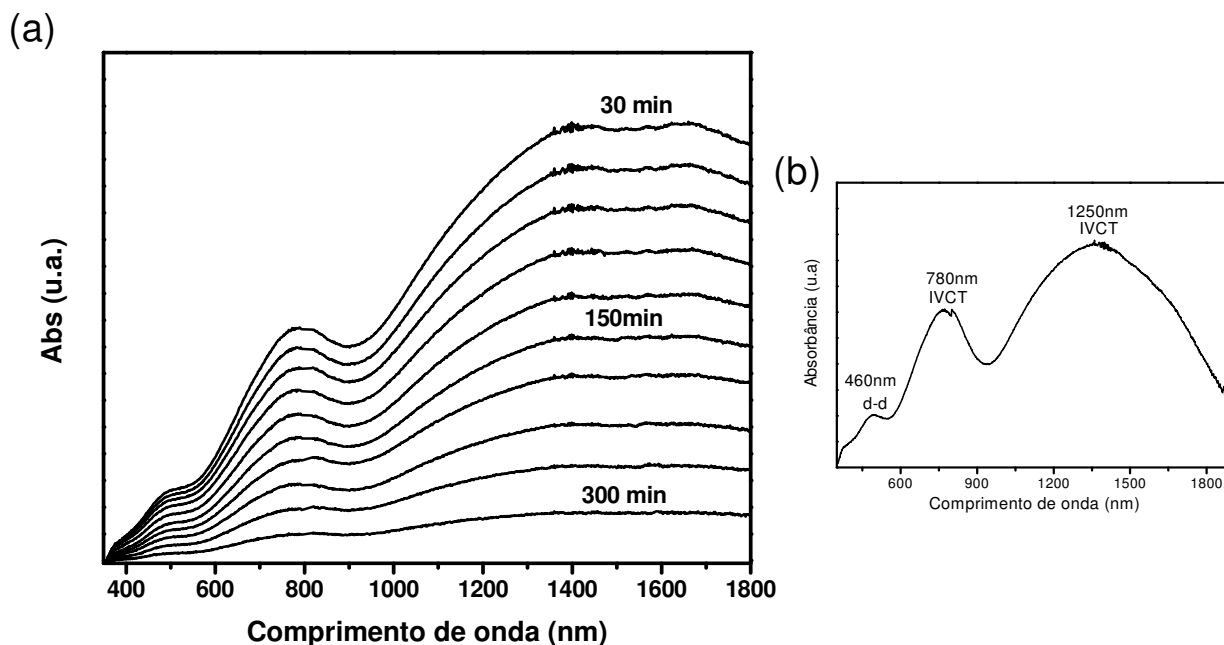
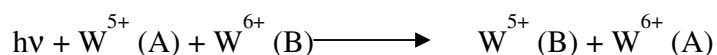


Figura 63 - a) Espectro Eletrônico na região do UV-Vis para o dispositivo CB-PWA 16%;
 b) Representação das bandas presentes no HOI CB/PWA após ser irradiado.

Imediatamente após a irradiação o HOI tornou-se azul escuro, como mostra a figura 55 (b) e (c).

Analisando o espectro observa-se a presença de três bandas largas e intensas, com máximos em 490, 780, e 1250nm. A primeira banda pode ser atribuída à transferência d-d do tungstênio e as últimas a transferência de carga metal-metal, processo de intervalência (IVCD), segundo o equilíbrio entre as espécies do Tungstênio, representada pelo esquema abaixo:



A amostra tornou a ficar transparente gradualmente quando exposta ao ar atmosférico, e durante o período de 300 minutos retornou a coloração inicial antes de irradiada, figura 63 (a).

De acordo com o mecanismo de coloração/descoloração proposto por Yamase¹⁵⁹, o comportamento fotocromático do HOI CB-PWA se deve à interação de um elétron do átomo de oxigênio do PWA com o hidrogênio da matriz, sendo o outro elétron do átomo de oxigênio transferido para o átomo do metal. Portanto, a redução do PWA ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) e oxidação da matriz orgânica é realizada através de um processo radicalar.

Segundo Yamase o oxigênio possui papel fundamental no processo de coloração/descoloração. A figura 64 mostra de forma esquemática o mecanismo proposto de coloração/descoloração¹⁵⁹.

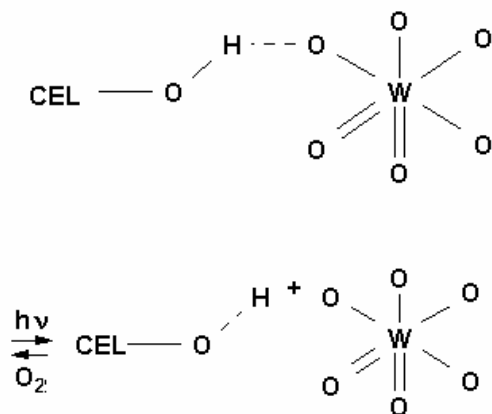


Figura 64 - Representação esquemática do mecanismo proposto de coloração/descoloração segundo Yamase¹⁵⁹.

De fato o oxigênio possui fundamental no processo de descoloração dos híbridos CB/PWA, sendo que um simples ensaio confirma essa hipótese. O HOI CB/PWA 16% após ser irradiados foi submetido a dois diferentes ambientes, o primeiro ao ar atmosférico e temperatura ambiente; e o segundo em uma câmara seca saturada com gás nitrogênio e a temperatura ambiente. No primeiro caso o HOI CBPWA retornou a coloração inicial em um tempo médio de 300 minutos, enquanto a amostra estocada em atmosfera inerte permaneceu azulada por aproximadamente 45 dias, confirmando a influência do oxigênio no processo de coloração/descoloração.

3.4.5. – Processo Eletrocrômico

As figuras 65 e 66 mostram os voltamogramas cíclicos obtidos em um estudo eletroquímico comparativo entre o PWA e o HOI CB-PWA 45%, com o programa de perturbação de potenciais de 1.0 V → -1.0 V → 1.0 V.

Observa-se no voltamograma referente ao PWA, figura 65, a presença de quatro picos de corrente catódica ao redor de -0.03V, -0.30V, -0.45V, -0.73V e um pico em característico de redução do hidrogênio. Invertendo-se o sentido da varredura de potencial observam-se cinco picos de corrente anódica em -0,75 V, -0.68 V, 0.59 V, 0,24 V, 0.03 V.

Processos de redução também foram observados no voltamograma do HOI CB-PWA 45%, figura 66, onde ocorre a presença de três picos de corrente catódica por volta de -0.06V, -0,3V e -0,78V. Invertendo-se o sentido da varredura de potencial observam-se quatro picos de corrente anódica por volta de -0,64 V, -0.57 V, -0,23 V e ao redor de zero volt.

Comparando os dois voltamogramas verifica-se que o VC do HOI CB-PWA 45% os picos de corrente cátódica estão deslocados para potenciais mais negativos enquanto os picos de corrente anódica estão deslocados para potenciais mais positivos, demonstrando o caráter isolante da celulose.

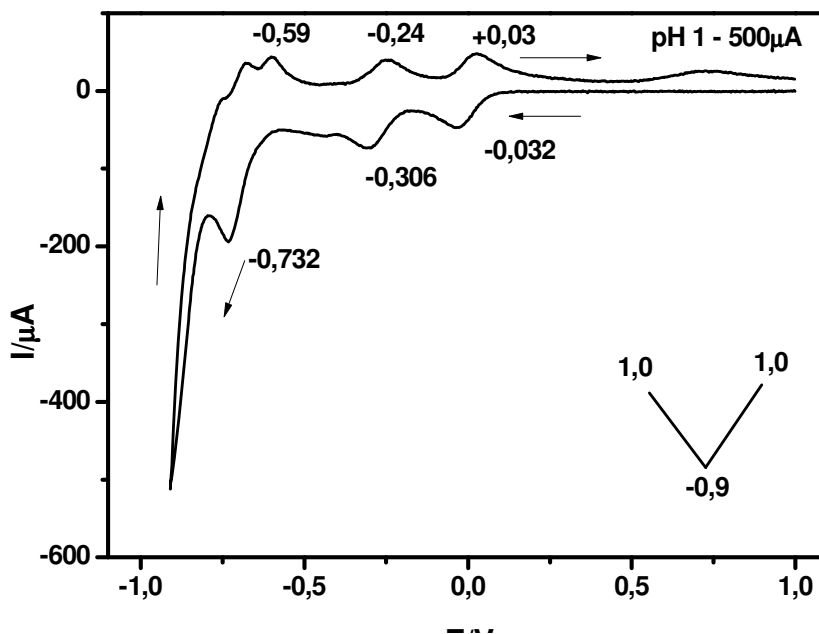


Figura 65 - Voltamograma cíclico do ácido fosfotúngstico $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ em solução de NaSO_4 0.2M.

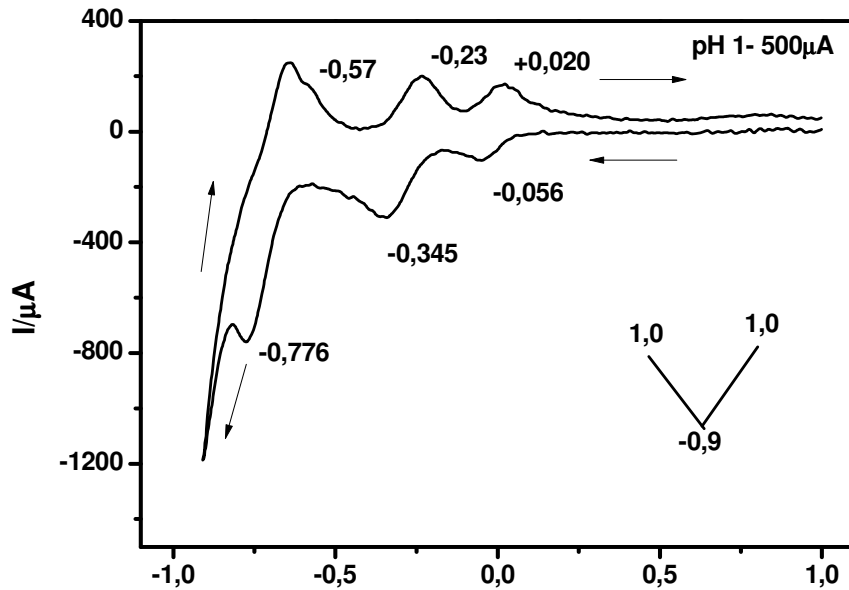


Figura 66 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CB-PWA 45% em Na_2SO_4 em pH 1.

Na voltametria cíclica referente ao HOI CB-PWA 45% a superfície do eletrodo de trabalho modificada pode ser fotografada durante a varredura de potenciais com acoplamento da célula eletroquímica a um estereomicroscópio, as fotografias podem ser observadas na figura 67.

A evolução de gás hidrogênio começa a ser observada na superfície da pasta com a formação de bolhas por volta de -1 V, imagem 5 da Figura 67.

O quarto pico de redução ocorre em $-0,78$ V onde a pasta adquire uma coloração azul que pode ser observado na imagem 4 da Figura 67.

As imagens da figura 67 também demonstram que o processo é reversível, pois quando se varre no sentido de potenciais positivos observa-se novamente a descoloração e a volta à coloração inicial devido à oxidação do tungstênio.

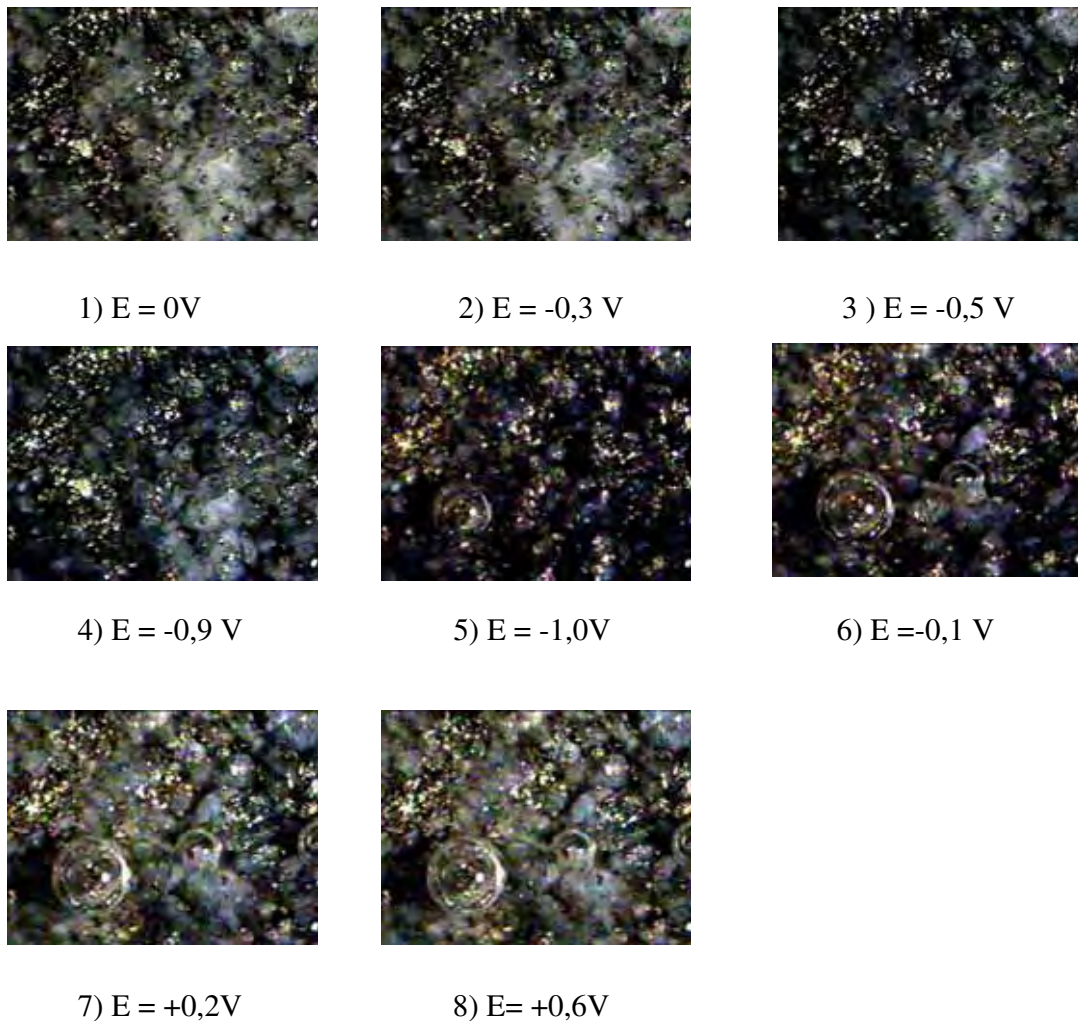


Figura 67 - Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra CB-PWA 45% obtidas com o auxílio do estereomicroscópio na varredura de $\rightarrow -1,0 V$.

Com intuito de verificar a correspondência entre os picos de corrente catódica e anódica dos voltamogramas cíclicos do PWA e do HOI CB-PWA 45%, realizou-se a inversão do sentido de varredura ao fim de cada pico de corrente catódica. Os voltamogramas obtidos podem ser observados nas figuras 68 e 69 respectivamente.

Na figura 68 observa-se que os picos de corrente anódica em $-0,68 V$, $0,60 V$, $0,25 V$, $0,026 V$ correspondem aos picos de corrente catódica em $0,03V$, $-0,30V$, $-0,45V$ e $0,73V$ respectivamente, indicando quatro processos distintos de redução. Os picos em $-0,75 V$ e $-0,73 V$ podem estar relacionados à oxidação de hidrogênio.

De acordo com a figura 69, os três picos de corrente catódica por volta de $-0,06V$, $-0,3V$ e $-0,78V$ correspondem aos três picos de corrente anódica por volta de $-0,57 V$, $-0,23 V$ e

ao redor de zero volt. Como no voltamograma do PWA o pico em -0.64 V pode estar associado à oxidação de hidrogênio.

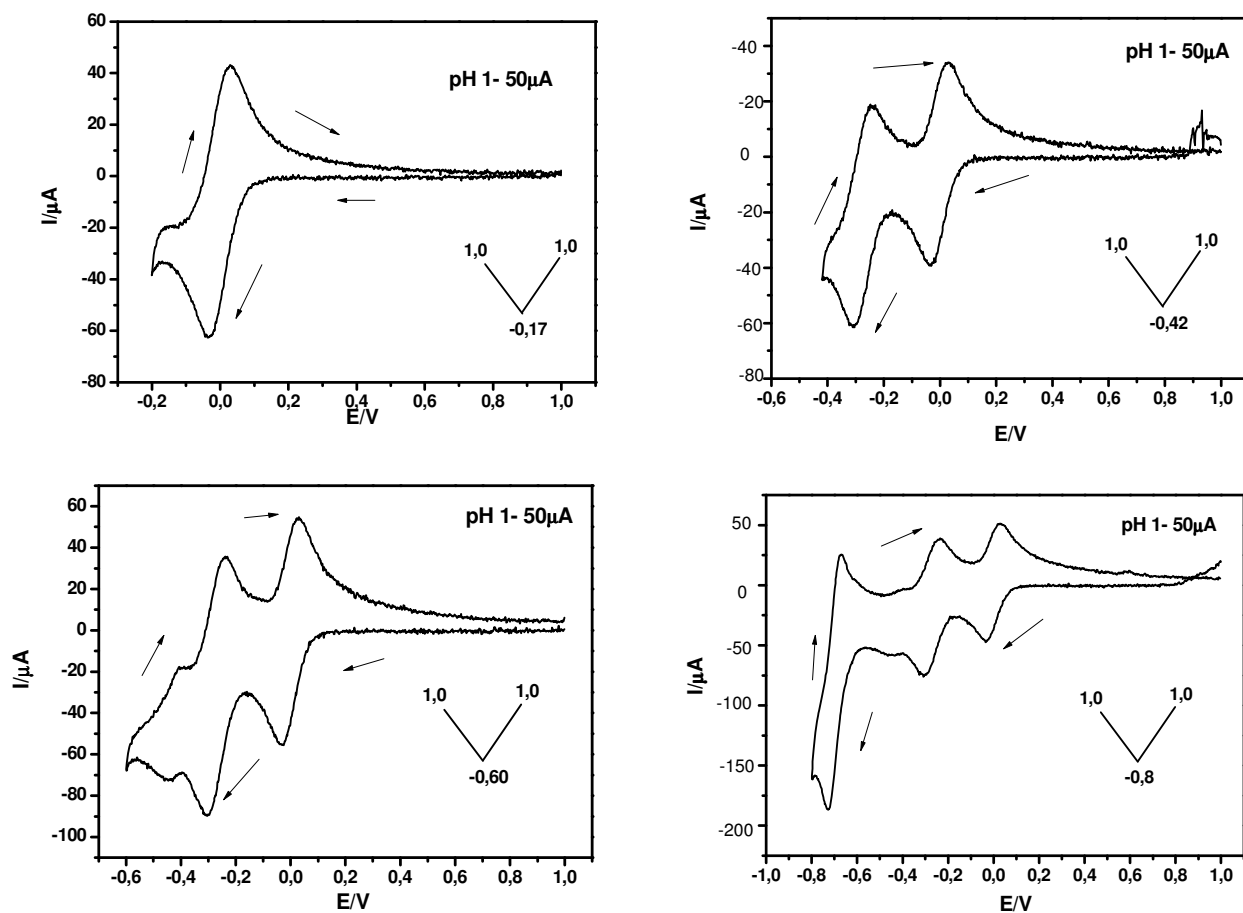


Figura 68- Voltamogramas cíclicos do ácido fosfotúngstico em solução de NaSO_4 0.2M , $\text{pH } 1$.

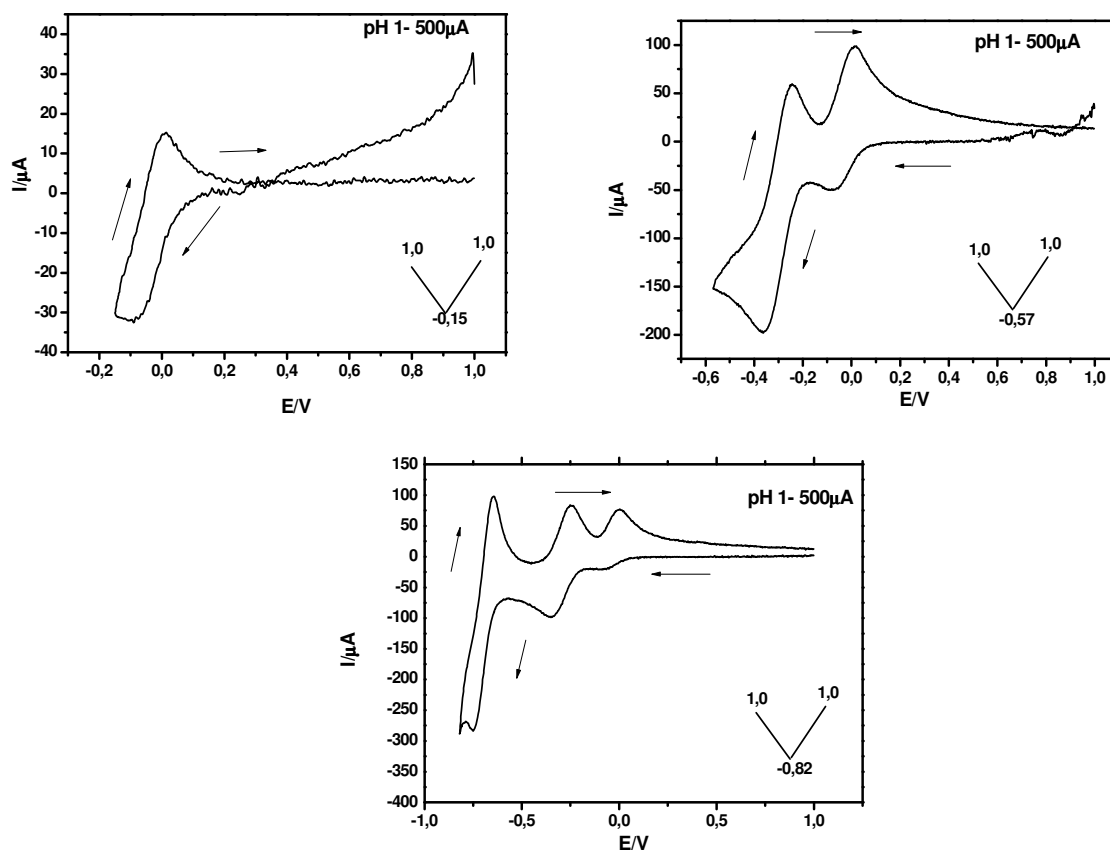


Figura 69 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CB-PWA 45% em Na_2SO_4 , pH=1.

Esse fenômeno de mudança de coloração e os picos de corrente catódica observados durante a varredura de potenciais estão associados ao fenômeno foto-eletrocromico apresentado pelo tungstênio. Materiais contendo tungstênio são classificados como materiais eletrocromicos catódicos e são condutores mistos, isto é, condutores iônicos e eletrônicos, dentro dos quais íons podem ser inseridos rápidos e reversivelmente²¹⁰⁻²¹¹.

Essas reações eletrocromicas têm sido descritas por alguns modelos, como: (i) (IVCT), (ii) Absorção polaronica, (iii) excitação interbandas (iv) Modelo de dupla injeção²¹². Este último assume que o processo de coloração é devido à inserção de íons monovalentes na matriz de acordo com a seguinte reação (1):



Para garantir a eletroneutralidade do meio, a inserção de um íon, em geral um cátion monovalente M^+ , dentro da rede do composto, deve ser acompanhada pela injeção de um elétron, balanceando a estrutura eletrônica do composto de acordo com o esquema geral (1).

Com a finalidade de verificar se as reações eletroquímica de redução do tungstênio dependiam da inserção de prótons, foram realizados ensaios de voltametria cíclica com o ácido fosfotúngstico em diferentes pHs, figura 70.

Observa-se na figura 70 uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do pH da solução, indicando uma supressão da corrente devido à diminuição da formação de produto. Os resultados demonstram que o processo electrocrômico se deve à inserção reversível de prótons H^+ na rede do polioxometalato, formando derivados de valência mista de acordo com modelo da dupla injeção descrito acima. As equações 2 a 4 sugerem um mecanismo referente aos três processos de redução do tungstênio presente no HOI CB-PWA 45%, figura 66.

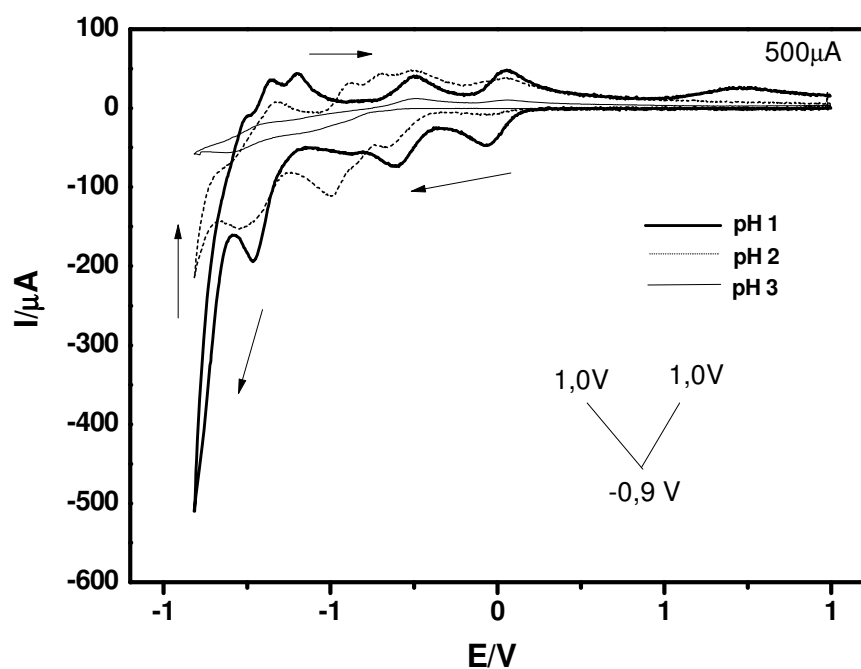
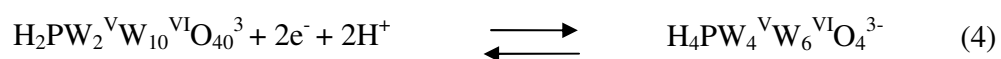
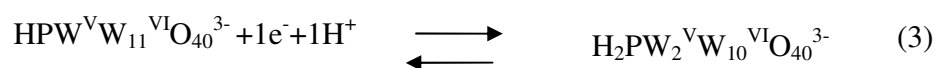


Figura 70 - Voltamogramas cíclicos do ácido fosfotúngstico em solução de Na_2SO_4 0,2M em diferentes pHs.

Considerando a relação entre as intensidades dos picos de redução, sugere-se que nos processos de redução referentes ao primeiro e no segundo pico ocorre a inserção de um

elétron e um próton e no processo de redução referente ao terceiro pico ocorre à inserção de dois elétrons e dois prótons.



4 - Conclusão

Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana (CB) foram preparados e caracterizados.

O primeiro grupo envolveu a preparação de FOLEDs utilizando membrana de CB pura e membranas de CB transparente como substrato flexível. As caracterizações morfológicas, elétricas e ópticas mostraram a excelente qualidade do filme de ITO depositado sobre as membranas de CB, aonde a menor resistividade foi obtida para o substrato CB/SiO₂/ITO $4,90 \times 10^{-4}$ (ohm cm). Foram preparados três diferentes OLEDs (vidro/ITO, CB/ITO e CB/SiO₂/ITO), sendo a deposição dos filmes orgânicos realizada via evaporação térmica, na seguinte ordem: ftalocianina de cobre (CuPC)/ N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'diamina (NPB)/ tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq₃), e o contato de alumínio depositado via evaporação térmica resistiva. Os valores de luminância total máxima determinados para os diferentes dispositivos foram: 2400 cd/m² (OLED referencia), 1200 cd/m² (CB/ITO/SiO₂) e 600 cd/m² (CB/ITO), revelando que o acréscimo na luminância do OLED CB/ITO/SiO₂ é devido a superfície menos rugosa obtida pela inserção do filme de sílica. As caracterizações elétricas do filme de ITO depositado sobre o substrato de CB transparente revelaram os seguintes resultados: resistividade $2,7 \times 10^{-4}$ (ohm cm), mobilidade 15,2 (cm²/V s). e número de portadores de $-1,48 \times 10^{21}$ (cm⁻³), resultados similares aos substratos de ITO comercial. O FOLED baseado em CB transparente apresentou excelente eficiência e performance, e luminância máxima de (2400 cd/m²), resultados muito similares ao OLED de vidro, com as vantagens de ser flexível e biocompatível. Esses novos FOLEDs podem ser utilizados na preparação de e-paper, e-book, ou ainda na medicina por meio da Terapia Fotodinâmica (TFD).

Novos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOIs) opticamente transparentes baseados em CB e no sistema Bohemita-3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano (Boe-GPTS) foram preparados a partir de duas diferentes metodologias; a primeira envolvendo apenas o recobrimento superficial do sistema Boe-GTPS a membranas secas de CB (CBS) e a segunda refere-se a incorporação do sistema Boe-GPTS nos poros da membrana hidratada de CB (CBH). Em ambas metodologias obteve-se membranas macroscopicamente homogêneas, flexíveis e com transparência superior a 80% na região visível do espectro eletromagnético, sugerindo a predominância do efeito do tamanho das nanofibras da CB, que são cem vezes menores que o comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético, e por isso são praticamente

livres do espalhamento da luz. Foram observados comportamentos mecânicos distintos para os dois HOIs, enquanto para o HOI CBS/Boe-GPTS constatou-se uma redução na resistência a tração e no módulo de Young da CB de (112,5 MPa e 12,5 GPa) para (50,5 MPa e 2,8 GPa), os HOI CBH/Boe-GPTS mostraram um acréscimo na resistência a tração (116 MPa) e no módulo de Young (13,7 GPa). Este comportamento está associado a presença de moléculas de água no interior do HOI CBH/Boe-GPTS, as quais estão atuando como agente plastificante. Observou-se ainda a redução na taxa de difusão de O₂, de (1320 mL/m²/dia) para a membrana de CB para (28,83 mL/m²/dia) para o HOI CBH/Boe-GPTS. Os HOIs CB/Boe-GPTS são materiais promissores para a preparação de FOLEDS, e também podem atuar na medicina na preparação de dispositivos médicos, como lentes de contato transparentes.

Foram preparados e caracterizados novos HOIs fotocromicos por meio da simples incorporação de ácido fosfotúngstico (PWA) a membranas hidratadas de CB. Imagens obtidas por MEV e MET revelaram que a CB atuou na dispersão, no controle do tamanho e forma das partículas de ácido fosfotúngstico, que apresentaram-se com formato preferencialmente esférico e tamanho médio entre 10-20 nm. Resultados obtidos por FT-IR e RAMAN revelaram que a estrutura de Keggin foi mantida dentro da membrana de CB, e por meio dos difratogramas de raios-X e da termogravimetria (TG/DTG) observou-se que com o aumento na concentração de PWA houve uma diminuição na cristalinidade e na estabilidade térmica dos HOIs. Os novos HOI apresentaram comportamento fotocromico reversível característicos do equilíbrio entre diferentes estados de oxidação do tungstênio.

Referências

1 KENNEDY, J. F. **Cellulose and its derivatives**: chemistry, biochemistry and applications. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 551 p.

2 SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

3 PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3627-3635, 2007.

4 REN, J. L.; SUN, R. C.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation Stability**, v. 93, p. 786, 2008.

5 BROWN, R. M. Jr. Cellulose structure and biosynthesis: what is in store for the 21st century? **Jornal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 487-495, 2004.

6 ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.

7 FINK, H. P.; PURZ, H. J.; BOHN, A.; KUNZE, J. Investigation of the supramolecular structure of never dried bacterial cellulose. **Macromolecular Symposia**, v. 120, p. 207-217, 1997.

8 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HEBLER, N.; HORNUNG, M.; SCHMAUDER, H-P.; MARSCH, S. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, p. 49-96, 2006.

9 JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation Stability**, v. 59, p. 101-106, 1998.

10 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; UDHARDT, U.; MARSCH, S. Bacterial synthesized cellulose – artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1561-1603, 2001.

11 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

12 IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose – a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 261-270, 2000.

13 PECORARO, E.; MANZANI, D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: preparation, properties and applications. In: BALGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers composites and renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 1, cap. 17, p. 369-383.

14 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HESSLER, N.; KOTH, D.; SULTANOVA, B. Nanocellulose materials – different cellulose, different functionality. **Macromolecular Symposia**, v. 280, p. 60-71, 2009.

15 EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1-33, 2010.

16 SUTHERLAND, I. W. Novel and established applications of microbial polysaccharides. **Tibtech**, v. 16, p. 41-46, 1998.

17 GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R.; SAMIR, M. A. S. A. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal Adhesion Science and Technology**, v. 22, p. 545-567, 2008.

18 KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546-575, 2007.

19 OMOTO, T.; UNO, Y.; ASAI, I.; GEN, S-E. Bacterial cellulose. In: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids: bacterial cellulose**. Cambridge: CRC Press, 2000. Cap. 18.

20 YAMADA, Y.; HOSHINO, K.; ISHIKAWA, T. The phylogeny of acid bacteria based on the partial sequences of 16S ribosomal RNA. The elevation of the subgenus *Gluconacetobacter* to the generic level. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 61, p. 1244-51, 1997.

21 WILLIAMS, S.; CANNON, R. Alternative environmental roles for cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. **Applied Environmental Microbiology**, v. 55, p. 2448-52, 1989.

22 CHÁVEZ-PACHECO, J. L.; MARTINEZ-YEE, S.; CONTRERAS-ZENTELA, M.; ESCAMILLÁ-MARVÁN, E. Celulosa bacteriana en *Gluconacetobacter xylinum*: biosíntesis y aplicaciones. **Revista Especializada em Ciências Químico-Biológicas**, v. 7, p. 18-25, 2004.

23 ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. **Microbiology Reviews**, v. 1, p. 35-58, 1991.

24 SAXENA, I. M.; BROWN, M. Jr. Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts. **Annals of Botany**, v. 96, p. 9-21, 2005.

25 SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, 2010. DOI 10.1007/s10570-010-9405-y.

26 WOJCIECHCZAJ, A.; KRYSZYŃCZAK, A.; BIELECKIA, S.; BROWN, R. M. Jr. Leading opinion microbial cellulose—the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, p. 145-151, 2006.

27 CZAJA, W. K.; YOUNG, D. J.; KAWECKI, M.; BROWN, R. M. Jr. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1-12, 2007.

28 TABUCHI, M. Nanobiotech versus synthetic nanotech? **Nature Biotechnology**, v. 25, n. 4, p. 389-390, 2007.

29 LEGNANI, C.; VILANI, C.; CALIL, V.; BARUD, H. S.; QUIRINO, W.; ACHETE, C.; RIBEIRO, S. J. L.; CREMONA, M. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1016-1020, 2008.

30 SHAH, J.; BROWN, R. M. Jr. Towards electronic paper display made from microbial cellulose. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 66, p. 352-355, 2005.

31 WOUK, A. F. P. F.; DINIZ, J. M.; CÍRIO, S. M.; SANTOS, H.; BALTAZAR, E. L.; ACCO, A. Membrana biológica Biofill – estudo comparativo com outros agentes promotores da cicatrização da pele em suínos: aspectos clínicos, histopatológicos e morfométricos. **Archive of Veterinary Science**, v. 3, n. 1, p. 31-37, 1998.

32 BIO FILL PRODUTOS BIOTECNOLÓGICOS (BRASIL). L. F. X. Farah. **Process for the preparation of cellulose film, cellulose film produced thereby artificial skin graft and its use**. US 4912049, 30 Sept. 1990, 10 June 1986.

33 XYLOS CORPORATION.COM. **Biomaterials for Life**. Disponível em : <<http://www.xyloscorp.com>>. Acesso em: 8 mar. 2010.

34 TRIGGER PESQUISA & DESENVOLVIMENTOS BIOTECNOLOGICOS LTDA (Brasil). Y. Messaddeq; S. J. L. Ribeiro; W. Thomazini. **Contact lens for therapy in cases of regeneration of cornea, has bacterial cellulose base**. BR 200603704-A, 22 Ago. 2006, 08 Abr. 2008.

35 LIMA, L. R. de; BARUD, H. S.; BERRETTA, A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. **Géis e cremes de celulose bacteriana contendo própolis**. Ribeirão Preto: Apis Flora, 2009. Projeto de Pesquisa.

36 ARAÚJO JÚNIOR, A. M.; BARUD, H. S.; BERRETTA, A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Novos compósitos de celulose bacteriana contendo própolis. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 5., 2008,. Ouro Preto. **Resumos...** Ouro Preto: COLAOB, 2008.

37 BARUD, H. S.; BARRIOS, C. E.; REGIANE, T.; MARQUES, R. F. C.; VERELST, M.; DEXPERT-GHYS, J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering C: Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 28, p. 515-518, 2008.

38 MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA, P. C.; BARUD, H. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Materials Letters**, v. 63, p. 797-799, 2009.

- 39 MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA P. C.; BARUD, H. S.; VALLE, A. S. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 2010. DOI: 10.1590/S0104-14282010005000001.
- 40 EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress Polymer Science**, v. 26, p. 1605-1688, 2001.
- 41 GEYER, U.; HEINZE, T.; STEIN, A.; KLEMM, D.; MARSCH, S.; SCHUMANN, D.; SCHMAUDER, H-P. Formation, derivatization and applications of bacterial cellulose. **International Journal Biological Macromolecules**, v.16, n. 6, p. 343-347, 1994.
- 42 BARUD, H. S.; ARAUJO JUNIOR, A. M.; SANTOS, D. B.; ASSUNCAO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 61-69, 2008.
- 43 SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica. **Química Nova na Escola**, n. 14, p. 3-7, 2001.
- 44 CHENG, K-C.; CATCHMARK, J. M.; DEMIRCI, A. Effect of different additives on bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* and analysis of material property. **Cellulose**, v. 16, p. 1033-1045, 2009.
- 45 ZHOU, Q.; MALM, E.; NILSSON, H.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T.; BERGLUNDB, L. A.; BULONEA, V. Nanostructured biocomposites based on bacterial cellulosic nanofibers compartmentalized by a soft hydroxyethylcellulose matrix coating. **Soft Matter**, v. 5, n. 21, p. 4057-4340, 2009.
- 46 SAKAIRI, N.; SUZUKI, S.; UENO, K.; HAN, S-M.; NISHI, N.; TOKURA, S.; Biosynthesis of heteropolysaccharides by *Acetobacter xylinum*—synthesis and characterization of metal-ion adsorptive properties of partially carboxymethylated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 409-414, 1998.
- 47 CIENCHANSKA, D. Multifunctional bacterial cellulose/chitosan composite materials for medical applications. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 12, p. 69-72, 2004.

48 UT-BATTELLE LLC (United States of America). B. R. Evans; H. M. O'Neill; J. Woodward; V. M. Jansen; J. Woodward. **Metallization of bacterial cellulose for electrical and electronic device manufacture**. US 6986939, 14 Dez. 2001, 19 June, 2003.

49 POMMET, M.; JUNTARO, J.; HENG, J. Y. Y.; MANTALARIS, A.; LEE, A. F.; WILSON, K.; KALINKA, G.; SHAFFER, M. S. P.; BISMARCK, A. Surface modification of natural fibers using bacteria: depositing bacterial cellulose onto natural fibers to create hierarchical fiber reinforced nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1643-1651, 2008.

50 JUNTARO, J.; POMMET, M.; KALINKA, G.; MANTALARIS, A.; SHAFFER, M. S. P.; BISMARCK, A. Creating hierarchical structures in renewable composites by attaching bacterial cellulose onto sisal fibers. **Advanced Materials**, v. 20, p. 3122-3126, 2008.

51 GRANDE, C. J.; TORRES, F. G.; GOMEZ, C. M.; BANO, M. C. Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 1605-1615, 2009.

52 LUO, H.; XIONG, G.; HUANG, Y.; HE, F.; WANG, Y.; WAN, Y. Preparation and characterization of a novel COL/BC composite for potential tissue engineering scaffolds. **Materials Chemistry Physics**, v. 110, p. 193-196, 2008.

53 GRANDE, C. J.; TORRES, F. G.; GOMEZ, C. M.; TRONCOSO, O. P.; CANET-FERRER, J.; MARTÍNEZ-PASTOR, J. Development of self-assembled bacterial cellulose–starch nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 1098-1104, 2009.

54 BROWN, E. E.; LABORIE, M-P. G. Bioengineering bacterial cellulose/poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 9, n.12, p. 3427-3428, 2008.

55 HEBLER, N.; KLEMM, D. Alteration of bacterial nanocellulose structure by *in situ* modification using polyethylene glycol and carbohydrate additives. **Cellulose**, v. 16, p. 899-910, 2009.

56 DUBEY, V.; PANDEY, L. K.; SAXENA, C. Pervaporative separation of ethanol/water azeotrope using a novel chitosan-impregnated bacterial cellulose membrane and chitosan–poly(vinyl alcohol) blends. **Journal Membrane Science**, v. 251, p. 131-136, 2005.

57 DUBEY, V.; SAXENA, C.; SINGH, L.; RAMANA, K.V.; CHAUHAN, R. S. Pervaporation of binary water ethanol mixtures through bacterial cellulose membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 27, p. 163-171, 2002.

58 PANDEY, L. K.; SAXENA, C.; DUBEY, V. Studies on pervaporative characteristics of bacterial cellulose membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 213-218, 2005.

59 NAKAYAMA, A.; KAKUGO, A.; GONG, J. P.; OSADA, Y.; TAKAI, M.; ERATA, T.; KAWANO, S. High mechanical strength double-network hydrogel with bacterial cellulose. **Advanced Functional Materials**, v. 14, p. 1124-1128, 2004.

60 MARTINS, I. M. G.; MAGINA, S. P.; OLIVEIRA, L.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; GANDINI, A. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2163-2168, 2009.

61 HAGIWARA, Y.; PUTRA, A.; KAKUGO, A.; FURUKAWA, H.; GONG, J. P. Ligament-like tough double-network hydrogel based on bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 17, p. 93-101, 2010.

62 KRAMER, F.; KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; HEßLER, N.; WESARG, F.; FRIED, W.; STADERMANN, D. Nanocellulose polymer composites as innovative pool for (Bio)material development. **Macromolecular Symposia**, v. 244, p. 136-148, 2006.

63 NUMATA, Y.; MUROMOTO, K.; FURUKAWA, H.; GONG, J. P.; TAJIMA, K.; MUNEKATA, M. Nonvolatile and shape-memorized bacterial cellulose gels swollen by poly(ethylene glycol). **Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 524-525, 2009.

64 ZIMMERMANN, K. A.; LEBLANC, J. M.; SHEETS, K. T.; FOX, R. W.; GATENHOLM, P. Biomimetic design of a bacterial cellulose/ hydroxyapatite nanocomposite for bone healing applications. **Materials Science and Engineering**, 2009. Doi:10.1016/j.msec.2009.10.007.

65 WAN, Y. Z.; HUANG, Y.; YUAN, C. D.; RAMAN, S.; ZHU, Y.; JIANG, H. J.; HE, F.; GAO, C. Biomimetic synthesis of hydroxyapatite /bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 27, p. 855-864, 2007.

66 BODIN, A.; GUSTAFSSON, L.; GATENHOLM, P. Surface-engineered bacterial cellulose as template for crystallization of calcium phosphate. **Journal of Biomaterials Science Polymer**, v. 17, p. 435-447, 2006.

67 HUTCHENS, S. A.; BENSON, R. S.; EVANS, B. R.; O'NEILL, H. M.; RAWN, C. J. Biomimetic synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite in a natural hydrogel. **Biomaterials**, v. 27, p. 4661-4670, 2006.

68 HOUNG, L.; WANG, Y. L.; JIA, S. R.; HUANG, Y.; GAO, C.; WAN, Y. Z. Hydroxiapatite/bacterial cellulose composites synthesis via a biomimetic route. **Materials Letters**, v. 60, p. 1710-17013, 2006.

69 SHI, S.; CHEN, X.; ZHANG, X.; SHEN, W.; LI, X.; HU, W.; WANG, H. Biomimetic mineralization synthesis of calcium-deficient carbonate-containing hydroxyapatite in a three-dimensional network of bacteria cellulose. **Jounal Chemistry Technology Biotechnology**, v. 84, p. 285-290, 2009.

70 NGE, T. T.; SUGIYAMA, J. Surface functional group dependent apatite formation on bacterial cellulose microfibrils network in a simulated body fluid. **Journal Biomedical Materials Research, A**, v. 81, p. 124-34, 2007.

71 UT BATTELLE LLC (UNAC-C) (United States of America). B. R. Evans; S. Y. Limaye; H. M. Oneill; S. Subramanian. **Photoactivated antimicrobial wound dressing for treating wound comprises photocatalytic membrane comprising bacterial cellulose hydrogel membrane having immobilized photocatalytic particles**. US2009209897-A1, Feb. 2008, Ago. 2009.

72 EVANS, B. R.; O'NEIL, H.; HUGH, M.; MALYVANH, V. P.; LEE, I.; WOODWARD, J. Palladium – bacterial cellulose membranes for fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p. 917-923, 2003.

73 YOON, S. H.; JIN, H. J.; KOOK, M. C.; PYUN, Y. R. Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1280-1284, 2006.

74 DAOUD, W. A.; XIN, J. H.; ZHANG, Y-H. Surface functionalization of cellulose fibers combined bactericidal activities. **Surface Science**, v. 599, p. 69-75, 2005.

75 ZHANG, D.; QI, L. Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes. **Chemistry Communication**, v. 21, p. 2735-2737, 2005.

76 BARUD, H. S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; MARTINES, M. A. U.; DEXPERT-GHYS, J.; MARQUES, R. F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal characterization of bacterial cellulose-phosphate composite membrane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 815- 818, 2007.

77 HISANO, C. **Desenvolvimento de materiais compósitos baseados em celulose bacteriana produzida por *Acetobacter xylinum***. 2006. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

78 SASKA, S.; BARUD, H. S. ; GASPAR, A. M. M. ; MARCHETTO, R. ; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Hidroxiapatita para regeneração óssea guiada. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 5., 2008, Ouro Preto. **Resumos...**Ouro Preto: COLAOB, 2008. p. 85.

79 PINTO, E. R. P. **Estudo do sistema celulose bacteriana-poliuretano para a produção de novos compósitos**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

80 SOUZA, J. L.; BARUD, H. S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) biocomposites. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Carlos: ABPOL, 2009. v. 1, p. 86.

81 PEROTTI, G. F.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Bacterial cellulose-clay bio-nanocomposites. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA EM PESQUISA DE MATERIAIS, 7., 2008, Guarujá. **Resumos...** São Carlos: SBPMAT, 2008. v. 1, p. 20.

82 BARUD, H. S.; ASSUNCAO, R. M. N.; MARTINES, M. A. U.; DEXPERT-GHYS, J.; MARQUES, R. F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose- silica organic-inorganic hybrids. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 46, p. 363-367, 2008.

83 AJINOMOTO CO. INC. SONY CORPORATION, ASSIGNEE (Japan). S. Yamanaka; E. Ono; K. Watanabe; M. Kusakabe; Y. Suzuki. **Hollow microbial cellulose, process for**

preparation thereof, and artificial blood vessel formed of said cellulose. European patent, EP0396344A2, Nov. 1990, Ago. 1991.

84 COMISKEY, B.; ALBERT, J. D.; YOSHIKAWA, H.; JACOBSON, J. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. **Nature**, v. 394, p. 253-255, 1998.

85 YANO, H.; SUGIYAMA, J.; NAKAGAITO, A. N.; NOGI, M.; MATSUURA, T.; HIKITA, M.; HANADA, K. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. **Advance Materials**, v.17, p. 153-155, 2005.

86 NOGI, M.; YANO, H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in electronics device industry. **Advanced Materials**, v. 20, p. 1849-1852, 2008.

87 IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K.; HANDA, K.; NAKATSUBO, F.; YANO, H. Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. **Biomacromolecules**, v. 8, 1973-1978, 2007.

88 BARUD, H. S.; CAIUT, J. M. A.; LEGNANI, C.; CREMONA, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Finas e flexíveis: pesquisadores brasileiros criam telas multimídia com papel transparente e dobrável. **Revista Fapesp**, n. 164, p. 70, 2009.

89 POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic processes in organic crystals.** Oxford: Oxford University Press, 1982.

90 GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, p. 572-582, 2006.

91 LE BARNY, P.; DENTAN, V.; FACOETTI, H.; VERGNOLLE, M.; VÉRIOT, G.; SERVET, B.; PRIBAT, D. Application of organic electroluminescent materials in visualization. **C. R. Academic Science Paris**, v.1, n. 4, p. 493-508, 2000.

92 CHOIA, M-C.; KIMB, Y.; HAA, C-S. Polymers for flexible displays: from material selection to device applications. **Progress Polymer Science**, v. 33, p. 581-630, 2008.

93 DESTRIAU, G. Scintillation of zinc sulphide with \ddot{U} -rays. **Journal of Chemistry Physical**, v. 33, p. 587, 1936.

94 OLIVEIRA, H. P. M de; COSSIELO, R. F.; ATVARS, T. D. Z. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, p. 277-286, 2006.

95 MITSCHKE, U.; BAURLE, P. The electroluminescence of organic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1471-1507, 2000.

96 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 913-915, 1987.

97 UNIVERSITY PATENTS INC (United States of America). A. J. Heeger; A. G. MacDiarmid; C. K. Chiang. **Conducting polycrystalline polyacetylene films for electronic films - obtd. by doping with a metal, pref. alkali metal**. US4204216-A. May 1978, May 1980.

98 ROCHA FILHO, R. C. Nobel 2000- polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 12, p. 11-14, 2000.

99 FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S de; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A. de. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 13-18, 2000.

100 HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science Engineering**, v. R39, n. 5-6, p. 143-222, 2002.

101 CUI, J.; WANG, A.; EDLEMAN, N. L.; NI, J.; LEE, P.; ARMSTRONG, N. R.; MARKS, T. J. Indium tin oxide alternatives high work function transparent conducting oxides as anodes for organic light-emitting diodes. **Advanced Materials**, v. 13, n. 19, p. 1476-1480, 2001.

102 LEGNANI, C. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares**. 2000.
213 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

103 SUGIYAMA, K.; ISHII, H.; OUCHI, Y.; SEKI, K. Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 295-298, 2000.

104 KHAN, R. U. A.; HUNZIKER, C.; GUNTER, P. Perspectives on organic light-emitting diodes for display applications. **Journal of Materials Science: Materials Electron**, v. 17, p. 467-474, 2006.

105 KOVAC, J.; PETERNAI, L.; LENGYEL. Advanced light emitting diodes structures for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 22-26, 2003.

106 BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MacKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.

107 AMMERMANN, D.; BOHLER, A.; KOWALSKY, W. Organic light emitting diodes for flat panel displays. **TU Braunschweig: book of Abstracts**, v.1, p. 15, 1995.

108 CHWANG, A. B.; HACK, M.; BROWN, J. J. Flexible OLED display development: strategy and status. **Journal of the Society for Information Display**, v. 13, n. 6, p. 481-486, 2005.

109 AYAKO, Y.; AKIRA, S.; TOSHIYUKI, M.; SATOSHI, M. Organic light emitting devices on polymer substrates. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 14, n. 2, p. 327-332, 2001.

110 MacDONALD, W. A. Engineered films for display technologies. **Journal Materials Chemistry**, v. 14, p. 4-10, 2004.

111 YANG, Z. W.; HAN, S. H.; YANG, T. L.; YE, L.; ZHANG, D. H.; MA, H. L.; CHENG, C. F. Bias voltage dependence of properties for depositing transparent conducting ito films on flexible substrate. **Thin Solid Films**, v. 366, p. 4-7, 2000.

112 DEN BRAND, J. V.; DE BAETS, J.; VANMOL, T.; DIETZEL, A. Systems-in-foil - devices, fabrication processes and reliability issues. **Microelectronics Reliability**, v. 48, n. 8, p. 1123-1128, 2008.

113 LIANG, C. J.; HONG, Z. R.; LIU, X. Y.; ZHAO, D. X.; ZHAO, D.; LI, W. L.; PENG, J. B.; YU, J. Q.; LEE, C. S.; LEE, S. T. Organic electroluminescent devices using europium complex as an electron-transport emitting layer. **Thin Solid Films**, v. 359, p. 14-16, 2000.

114 REYES, R.; SILVA, C. F. B. ; BRITO, H. F. de; CREMONA, M. Growth and characterization of oleds with europium complex as emission layer. **Brazilian Journal of Physics**, v. 32, n. 2B, p. 535-539, 2002.

115 REYES, R.; HERING, E. N.; CREMONA, M.; SILVA, C. F. B. da; BRITO, H. F. de; ACHETEC, C. A. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. **Thin Solid Films**, v. 23-29, p. 420-421, 2002.

116 WEBER, A.; DEUTSCHBEIN, S.; PLICHTA, A.; HABECK, A. Thin glass polymer systems as flexible substrates for displays. **Society for Information Displa**, v.5, p. 33- 53, 2002.

117 SHIN, H. S.; KOO, J. B.; JEONG, J. K.; MO, Y. G.; CHUNG, H. K.; CHEON, J. H. 4.1 inch top-emission AMOLED on flexible metal foil. **Society for Information Display**, v.5 p. 36-1642, 2005.

118 MacDONALD, B. A.; ROLLINS, K.; EVESON, R.; RAKOS, K.; RUSTIN, B. A.; HANDA, M. New developments in polyester film for flexible electronics. **Materials Research Society Symposium Proceeding**, v. 769, p. 1-8, 2003.

119 YAN, M.; KIM, T. W.; ERLAT, A. G.; PELLOW, M.; FOUST, D. F.; LIU, J. A transparent, high barrier, and high heat substrate for organic electronics. **Process IEEE**, v. 93, p. 1468-1477, 2005.

120 JANG, J.; HAN, S. H. High-performance OTFTs on flexible substrate. **Society for Information Display**, v. 36, p.10-3, 2005.

121 YEY, Y. H.; CHENG, C-C.; HO, K-Y.; CHEN, P-C.; LEE, M. H.; HUANG, J-J. 7-inch color VGA flexible TFTL CD on colorless polyimide substrate with 200 1C a-Si:H TFTs. **Society for Information Display**, v. 38, p. 1677-1679, 2007.

122 ANGIOLINI, S.; AVIDANO, M. Polyarylate films for optical applications with improved UV-resistance. **Society for Information Display**, v. 32, p. 651-653, 2001.

123 LONG, K.; KATTAMIS, A.; CHENG, I-C.; GAO, Y. X.; GLESKOVA, H.; WAGNER, S.; STURM, J. C. High-temperature (250 °C) amorphous silicon TFT's on clear plastic substrates. **Society for Information Display**, v. 36, p. 313-315, 2005.

124 LIM, H. T.; CHO, W. J.; HA, C. S.; ANDO, S.; KIM, Y. K.; PARK, C. H.; LEE, K. Flexible organic electroluminescent devices based on fluorine-containing colorless polyimide substrates. **Advanced Materials**, v.14, p. 1275-9, 2002.

125 LIM, H.; BAE, C. M.; KIM, Y. K.; PARK, C. H.; CHO, W. J.; HA, C. S. Preparation and characterization of ITO-coated colorless polyimide substrates. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 49-50, 2003.

126 ITAMURA, S.; YAMADA, M.; TAMURA, S.; MATSUMOTO, T.; KUROSAKI, T. Soluble polyimides with polyalicyclic structure. 1. Polyimides from bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2-exo,3- exo,5-exo,-6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides. **Macromolecules**, v. 26, p. 3490-3493, 1993.

127 MATSUMOTO, T.; KUROSAKI, T. Soluble, and colorless polyimides from bicyclo[2.2.2]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides. **Macromolecules**, v. 30, p. 993-1000, 1997.

128 MATSUURA, T.; HASUDA, Y.; NISHI, S.; YAMADAT, N. Polyimide derived from 2,20-bis(trifluoromethyl)-4,40-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and characterization of polyimides prepared with 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoro propane dianhydride or pyromellitic dianhydride. **Macromolecules**, v. 24, p. 5001-5005, 1991.

129 HOUGHAM, G.; TESOROJ, G.; SHAWT, J. Synthesis and properties of highly fluorinated polyimides. **Macromolecules**, v. 27, p. 3642-3649, 1994.

130 KATO, J.; SEO, A.; SHIRAIISHI, S. Colorless and soluble strictly alternating copolyimides containing aliphatic spiro units from 2,8-dioxaspiro[4.5] decane-1,3,7,9-tetrone. **Macromolecules**, v. 32, p. 6400-6406, 1999.

131 CALIL, V. L.; LEGNANI, C.; MOREIRA, G. F.; VILANI, C.; TEIXEIRA, K. C.; QUIRINO, W. G.; MACHADO, R.; ACHETE, C. A.; CREMONA, M. Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexible substrate for OLEDs. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 1419-1423, 2009.

132 LEWIS, J. Material challenge for flexible organic devices. **Materials Today**, v. 9, p. 38-45, 2006.

133 LEWIS, J. S.; WEAVER, M. S. Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices. **IEEE Journal Select Top Quant Electron**, v. 10, p. 45-57, 2004.

134 PARK, S. K.; HAN, J. I.; KIM, W. K.; KWAK, M. G. Deposition of indium–tin-oxide films on polymer substrates for application in plastic-based flat panel displays. **Thin Solid Films**, v. 397, p. 49-55, 2001.

135 MacDONALD, W. A.; ROLLINS, K.; EVESON, R.; RUSTIN, R. A.; HANDA, M. New developments in polyester film for plastic electronics. **Society for Information Display**, v. 34, p. 264-267, 2003.

136 BURROWS, P. E.; GRAFF, G. L.; GROSS, M. E.; MARTIN, P. M.; SHI, M. K.; HALL, M.; MAST, E.; BONHAM, C.; BENNETT, W.; SULLIVAN, M. B. Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays. **Society for Information Display**, v. 22, p. 65-69, 2001.

137 INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE (Korea). J. H. Kim. **Electronic display paper made with cellulose**. WO/2008/123643, 28 Sept. 2007, 16 Oct. 2008.

138 KIM, Y-H.; MOON, D- G.; HAN, J-I. Organic TFT array on a paper substrate. **IEEE Electron Device Letters**, v. 25, n. 10, 2004.

139 FORTUNATO, E.; CORREIA, N.; BARQUINHA, P.; PEREIRA, L.; GONÇALVES, G.; MARTINS, R. High performance flexible hybrid field-effect transistors based on cellulose fiber paper. **IEEE Electron Device Letters**, v. 29, n. 9, p. 988-990, 2009.

140 ANDERSSON, P.; NILSSON, D.; SVENSSON, P-O.; CHEN, M.; MALMSTRÖM A.; REMONEN, T.; KUGLER, T.; BERGGREN. M. Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper. **Advanced Materials**, v. 14, n. 20, p. 1460-1464, 2002.

141 CORREIA, N.; COSTA, C.; GONÇALVES, A.; PEREIRA, S.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R. Papel interativo – produção e caracterização de dispositivos eletrocrômicos em papel. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 1-2, 2009.

142 NOGI, M.; IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. **Advanced Materials**, v. 20, p. 1-4, 2009.

143 OKAHISA, Y.; YOSHIDA, A.; MIYAGUCHI, S.; YANO, H. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1958-1961, 2009.

144 GÓMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. **Hybrid materials, functional applications. An introduction: functional hybrid materials.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p. 1-14.

145 GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials: in search of synergic activity. **Advanced Materials**, v. 13, n. 3, p. 163-164, 2001.

146 JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

147 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.

148 POMOGAILO, A. D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. **Russian Chemical Reviews**, v. 69, n. 1, p. 53-80, 2000.

149 HAAS, K-H.; ROSE, K. Hybrid inorganic/organic polymers with nanoscale building blocks: precursors, processing, properties and applications. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 5, p. 47-52, 2003.

150 SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.

151 NGUYEN, T. P.; LEE, C.W.; HASSEN, S.; LE, H. C. Hybrid nanocomposites for optical applications. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 1810-1814, 2009.

152 KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 83-114, 2003.

153 KUMARA, A. P.; DEPANA, D.; TOMERB, N. S.; SINGHA, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 479-515, 2009.

154 SCHMIDT, H. Considerations about the sol-gel process: from the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, p. 115-130, 2006.

155 BEECROFT, L. L.; OBER, C. K. Nanocomposite materials for optical applications. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 1302-1317, 1997.

156 HAAS, K-H. Hybrid organic-inorganic polymers based on organically modified siloxides. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 9, p. 571-582, 2000.

157 QI, W.; WU, L. Polyoxometalate/polymer hybrid materials: fabrication and properties. **Polymer International**, v. 58, p. 1217-1225, 2009.

158 JEANNIN, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 51-76, 1998.

159 YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 307-325, 1998.

160 CASAÑ-PASTOR, N.; GÓMES-ROMERO, P. Polyoxometalates: from inorganic chemistry to materials science. **Frontiers in Bioscience**, v. 9, p. 1759-1770, 2004.

161 PAPACONSTANTINO, E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum. **Chemical Society Reviews**, v. 18, p. 1-31, 1989.

162 HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 810-879, 2006.

163 LI, H.; QI, W.; LI, W.; SUN, H.; BU, W.; WU, L. A highly transparent and luminescent hybrid based on the copolymerization of surfactant-encapsulated polyoxometalate and methyl methacrylate. **Advanced Materials**, v. 17, p. 2688-2692, 2005.

164 LI, H.; QI, W.; SUN, H.; LI, P.; YANG, Y.; WU, L. A novel polymerizable pigment based on surfactant-encapsulated polyoxometalates and their application in polymer coloration. **Dyes Pigments**, v. 79, p. 105-110, 2008.

165 CHEN, J.; AI, L. M.; FENG, W.; XIONG, D. Q.; LIU, Y.; CAI, W. M. Preparation and photochromism of nanocomposite thin film based on polyoxometalate and polyethyleneglycol. **Materials Letters**, v. 61, 5247-5249, 2007.

166 SHANMUGAM, S.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJAN, T. K. Photochemically reduced polyoxometalate assisted generation of silver and gold nanoparticles in composite films: a single step Route. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, p. 175-183, 2007.

167 WANG, Z.; MA, Y.; ZHANG, R.; PENG, A.; LIAO, Q.; CAO, Z.; FU, H.; YAO, J. Reversible luminescent switching in a $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]_{13}$ agarose composite film by photosensitive intramolecular energy transfer. **Advanced Materials**, v. 21, p. 1737-1741, 2009.

168 YIN, R.; GUAN, X-H.; GONG, J.; QU, L-Y. Evaluation of swelling capacity of poly(vinyl alcohol) fibrous mats dealt with polyoxometalate containing vanadium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 1677-1682, 2007.

169 LU, X. F.; LIU, X. C.; WANG, L. F.; ZHANG, W. J.; WANG, C. Fabrication of luminescent hybrid fibres based on the encapsulation of polyoxometalate into polymer matrices. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3048-3053, 2006.

170 CHEN, J.; LIU, Y.; XIONG, D-Q, FENG, W.; CAI, W-M. Preparation and photochromic behavior of crosslinked polymer thin films containing polyoxometalates. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 2864-2868, 2008.

171 CHEN, J.; AI, L. M.; FENG, W.; XIONG, D-Q.; LIU, YAN.; CAI, W. M. Preparation and photochromism of nanocomposite thin film based on polyoxometalate and polyethyleneglycol. **Materials Letters**, v. 61, p. 5247-5249, 2007.

172 FENG, W.; DING, Y.; LIU, Y.; LUB, R. The photochromic process of polyoxometalate-based nanocomposite thin film by *in situ* AFM and spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 347-352, 2006.

173 ZHANG, T. R.; LU, R.; LIU, X. L.; ZHAO, Y. Y.; LI, T. J.; YAO, N. J. Photochromic polyoxotungstoeuropate $\text{K}_{12}[\text{EuP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ / polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, p. 458-463, 2003.

174 GONGA, J.; LI, X-D.; SHAO, C-L.; DING, B.; LEE, D-R.; KIMB, H-Y. Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/ $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ hybrid membranes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 79, p. 87-93, 2003.

- 175 FENG, W.; ZHANG, T. R.; LIU, Y.; LU, R.; ZHAO, Y. Y.; YAO, J. N. Photochromic behavior of nanocomposite hybrid films of finely dispersed phosphotungstic acid particles into polyacrylamide. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1045-1048, 2003.
- 176 FENG, W.; ZHANG, T. R.; LIU, Y.; LU, R.; ZHAO, Y. Y.; LI, T. J.; YAO, J. N.; Sonochemical preparation of photochromic nanocomposite thin film based on polyoxometalates well dispersed in polyacrylamide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 169, p. 1-5, 2002.
- 177 LIANG, Y.; HE, P.; MAA, Y.; ZHOU, Y.; PEI, C.; LI, X. A novel bacterial cellulose-based carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1018-1021, 2009.
- 178 FORTUNATO, E.; GODINHO, M. E.; SANTOS, H.; MARQUES, A.; ASSUNÇÃO, V.; PEREIRA, L.; ÁGUAS, H.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Surface modification of a new flexible substrate based on hydroxypropylcellulose for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 127-131, 2003.
- 179 GEORGE, J.; RAMANA, K.V.; SABAPATHY, S. N.; BAWA, A. S. Physico-mechanical properties of chemically treated bacterial (*Acetobacter xylinum*) cellulose membrane. **World Journal Microbiology Biotechnology**, v. 21, 1323-1327, 2005.
- 180 THE UNIVERSITY OF WESTERN ONTARIO (Canada). K. Wan. **Cellulose membrane production, useful for wound and burn dressings - by dissolving microbially produced cellulose into system comprising lithium salt and di:methylacetamide, casting soln. onto surface, drying, coagulating membrane in gelation bath, and incorporating a humectant into membrane.** US 584621, June 1997, Dec. 1998.
- 181 MORIKAWA, H.; FUJITA, M. Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 339, p. 309-313, 1999.
- 182 ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.
- 183 SARKO, A. **Advances in solid state structural studies of celluloses** – a brief review. Disponível em: < <http://149.119.6.124/ce/confe>>. Acesso em: 30 maio 2004.

184 WADDA, M.; OKANO, T. Localization of I α and I β phases in alga cellulose revealed by acid treatments. **Cellulose**, v. 8, p. 173-207, 2001.

185 SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. **Macromolecules**, v. 24, p. 2461-2466, 1991.

186 LI, W.; JONES, R. A.; ALLEN, S. C.; HEIKENFELD, J. C.; STECKL, A. J. Maximizing Alq3 OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses. **Journal of Display Technology**, v. 2, n. 2, p. 143-152, 2006.

187 CALIL, V. **Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

188 BEECROFT, L. L.; OBER, C. K. Nanocomposite materials for optical applications. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 6, p. 1302-1317, 1997.

189 BANDGRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. New York: Wiley, 1999. p. 2250.

190 CAIUT, J. M. A.; ROCHA, L. A.; SIGOLI, F. A.; MESSADDEQ, Y.; DEXPERT-GHYS, J.; RIBEIRO, S. J. L. Aluminoxane-epoxi-siloxane hybrids waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4795-4799, 2008.

191 FERNANDES, S. C. M.; OLIVEIRA, L.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; GANDINI, A.; DESBRIÉRES, J. Novel transparent nanocomposite films based on chitosan and bacterial cellulose. **Green Chemistry**, v. 11, p. 2023-2029, 2009.

192 KIM, Y.; JUNG, R.; KIM, H-S.; JIN, H-J. Transparent nanocomposites prepared by incorporating microbial nanofibrils into poly(L-lactic acid). **Current Applied Physics**, v. 9, p. 569-571, 2009.

193 CAI, Z.; KIM, J. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. **Cellulose**, v. 17, p. 83-91, 2010.

- 194 TAKAI, M.; TSUTA, Y.; HAYASHI, J.; WATANABE, S. Biosynthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum* III. X-ray studies of preferential orientation of the crystallites in a bacterial cellulose membrane. **Polymer Journal**, v. 7, n. 2, p.157-164, 1975.
- 195 FRIPIAT, J. J.; BOSMANS, H.; ROUXHET, P. G. Proton mobility in solids. I. Hydrogenic vibration modes and proton delocalization in boehmite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 71, p. 1097-1111, 1967.
- 196 RUSSEL, J. D.; FARMER, V. C.; LEWIS, D. G. Lattice vibrations of boehmite (γ -AlOOH): evidence for a C^{12}_{2v} rather than a D^{17}_{2h} space group. **Spectrochimica Acta A**, v. 34, p. 1151-1153, 1978.
- 197 CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; DEXPERT-GHYS, J. M, V.; DEXPERT, H. Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu^{3+} -doped boehmite nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1-8, 2007.
- 198 GAO, C.; XIONG, G. Y.; LUO, H. L.; REN, K. J.; HUANG, Y.; WAN, Y. Z. Dynamic interaction between the growing Ca-P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process. **Cellulose**, v. 17, n. 2, Apr. 2010. DOI: 10.1007/s10570-009-9371-4
- 199 HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.; ISAKSSON, P.; LINDSTROM, T.; NISHINO, T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1579-1595, 2008.
- 200 GUHADOS, G.; WAN, W.; HUTTER, J. L. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 21, p. 6642-6646, 2005.
- 201 HSICH, Y. C.; YANO, H.; NOGI, M.; EICHHORN, S. J. An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. **Cellulose**, v. 15, p. 507-513, 2008.
- 202 SCHENZEL, K.; FISCHER, S. NIR FT Raman spectroscopy- a rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 8, p. 49-57, 2001.
- 203 LICA, G. C.; BROWNE, K. P.; TONG, Y. Interactions between keggin-type lacunary polyoxometalates and Ag nanoparticles: a surface-enhanced Raman scattering spectroscopic investigation. **Journal of Cluster Science**, v. 17, p. 349-359, 2006.

- 204 SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.
- 205 SZCZESNIAK, L.; RACHOCKI, A.; TRITT-GOC, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. **Cellulose**, v. 15, n. 3, p. 445-451, 2008.
- 206 MARTUCCI, J.; VAZQUEZ, A.; RUSECKAITE, R. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 1, p. 117-122, 2007.
- 207 ZHANG, Z.; LEE, J-H.; LEE, S-H.; HEO, S-B.; PITTMAN, C. Jr. Morphology, thermal stability and rheology of poly(propylene carbonate)/organoclay nanocomposites with different pillaring agents. **Polymer**, v. 49, n. 12, p. 2947-2956, 2008.
- 208 HONG, P.; FA, C.; WEI, Y.; SEN, Z. Surface properties and synthesis of the cellulose-based amphoteric polymeric surfactant. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 625-630, 2007.
- 209 MURAKAMI, M-A.; KANEKO, Y.; KADOKAWA, J-I. Preparation of cellulose-polymerized ionic liquid composite by *in situ* polymerization of polymerizable ionic liquid in cellulose dissolving solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 2, p. 378-381, 2007.
- 210 POIRIER, G.; JEREZ, V. A.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Optical spectroscopy and frequency upconversion properties of Tm³⁺ doped tungstate fluorophosphate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 3, p. 1493-1497, 2003.
- 211 BECHINGER, C.; BURDIS, M. S.; ZHANG, J. G. Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films. **Solid State Communications**, v. 101, n. 10, p. 753-756, 1997.
- 212 TORRESI, S. I. C.; GORENSTEIN, A.; TORRESI, R. M.; VÁSQUEZ, M. V. J. Electrochromism of WO₃ in acid solutions: an electrochemical, optical and electrogravimetric study. **Electroanalytical Chemistry**, v. 318, p. 131-144, 1991.
- 213 SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 219-23, 1998.

214 UEDA, T.; TOYA, T.; HOJO, M. ^{31}P NMR and Raman spectroscopic and voltammetric studies on the formation and conversion processes of Keggin-type molybdotungstophosphate(V) and -arsenate(V) complexes in aqueous-organic solvents. **Chimica Acta**, v. 357, p. 59-65, 2004.