UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ADRIANO JOSÉ GALVANI OTUKA

**Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono:
processamento a laser, caracterização e aplicações**

São Carlos

2016

ADRIANO JOSÉ GALVANI OTUKA

**Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono:
processamento a laser, caracterização e aplicações**

Versão Corrigida
(original na unidade)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça.

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

O91e Otuka, Adriano José Galvani
 Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono:
 processamento a laser, caracterização e aplicações /
 Adriano José Galvani Otuka; orientador Cleber Renato
 Mendonça. São Carlos, 2016.

 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
 Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

 1. estruturas poliméricas. 2. nanotubos de carbono.
 3. processamento a laser. 4. laser aleatório. I.
 Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **ADRIANO JOSÉ GALVANI OTUKA.**

Título da tese: "Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono: processamento a laser, caracterização e aplicações".

Data da defesa: 16/12/2016.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Cleber Renato Mendonça**
(Presidente)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Dra. **Debora Terezia Balogh**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Prof. Associado **Valmor Roberto Mastelaro**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Profa. Associada **Rogéria Rocha Gonçalves**
(Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/FFCLRP - USP)

APROVADO

Prof. Dr. **Dante Luis Chinaglia**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais, Terezinha Aparecida e Oswaldo Otuka, que são a minha base e fonte de inspiração.

À minha irmã, Danielli, sempre disposta a me ajudar.

Aos meus avós, Toninho e Dona Cida, e também, ao meu querido “Tio João”. Sem vocês, nada disso teria acontecido...

AGRADECIMENTOS

Em especial, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, um profissional extremamente competente e dedicado, e por quem tenho uma grande admiração. Agradeço principalmente por seus valiosos ensinamentos, que não se limitaram apenas a minha formação profissional. Obrigado pela confiança, paciência e inúmeras oportunidades.

Agradeço aos Professores Dr. Lino Misoguti e Dr. Leonardo de Boni, pelo grande auxílio que me deram no laboratório. Agradeço também aos Professores Dr. Sérgio Carlos Zilio, Dr. Máximo Siu Li e Dr. Luís Gustavo Marcassa, por compartilharem valiosos conhecimentos.

Ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, agradeço por fornecer toda a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço especialmente a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo importante suporte financeiro ao longo deste trabalho – Processos FAPESP nº 2011/23587-1 (Projeto Principal) e 2014/21439-3 (BEPE).

Agradeço também as outras agências de fomento à pesquisa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio à infraestrutura do nosso Laboratório.

Ao Daniel Foschini, agradeço por sua constante ajuda e boas risadas durante o café! Mas agradeço principalmente pela amizade construída ao longo desses anos.

Agradeço aos técnicos do Grupo de Fotônica, “mestre” André Romero e Dr. Marcos Roberto Cardoso pela grande ajuda recebida durante este trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Fotônica, agradeço pelos bons momentos de descontração e compartilhamento de “angústias”. Agradeço em especial aos meus “veteranos”: Daniel Corrêa, Vinicius Tribuzi, Jonathas e PH; aos meus “contemporâneos”: Gustavão, Chico, Wetterich, Anderson, Renato, Nathália, Nó, Juliana, Emerson, Ruben, Oriana, Franciele e Tiago; e aos “novatos”: Jéssica, Kelly, Sabrina, Jorge, Piá, Link e Pedro Cònsoli.

Agradeço ao Prof. Dr. John T. Fourkas por me receber tão bem em seu grupo, na Universidade de Maryland, durante meu estágio no exterior. Apesar do curto tempo em que visitei seu laboratório, foi um período de muito aprendizado. Agradeço também pela ajuda que recebi de seus alunos. Agradeço em especial ao Matthew J. Hourwitz e Jacob Shelton, grandes amigos que fiz durante a minha estadia nos EUA.

Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta agradeço por me auxiliar nas medidas de Espectroscopia Raman, fundamentais para os resultados deste trabalho.

Agradeço ao apoio técnico e infraestrutura oferecida pelo Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” – IFSC – USP. Em especial, agradeço a Dr^a. Debora Terezia Balogh pelas importantes discussões durante este trabalho. Seus conhecimentos foram fundamentais para algumas decisões que aqui foram tomadas.

Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo pelo auxílio administrativo e científico durante esses anos. Em especial, agradeço ao Victor Luiz Barioto, por todo o apoio fornecido durante este trabalho.

À Josiani, agradeço pelo companheirismo durante esses anos. Agradeço também por sua paciência e compreensão ao longo deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho!

***“Os dias prósperos não vêm por acaso;
nascem de muita fadiga e persistência.”***

Henry Ford

RESUMO

OTUKA, A. J. G. **Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono: processamento a laser, caracterização e aplicações.** 2016. 108 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Neste trabalho apresentamos estruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono, as quais são processadas utilizando técnicas de fabricação a laser. Inicialmente apresentamos uma metodologia para incorporar nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH) em resinas acrílicas. A funcionalização dessas resinas foi alcançada, sendo possível incorporar nanotubos em uma faixa de 0,01% até 1%, em peso. Adicionalmente, visando aplicações em óptica e optoeletrônica, a inserção de Rodamina B ou MEH-PPV junto às resinas funcionalizadas com nanotubos também foi realizada. Através da técnica de polimerização via absorção multifotônica, microestruturas tridimensionais com boa resolução (aproximadamente 650 nm) e integridade foram fabricadas com essas resinas. A espectroscopia Raman mostrou que os NTCSPS-COOH estão distribuídos por todo o interior das microestruturas, característica necessária para aplicação em dispositivos. A funcionalização das estruturas não se restringiu apenas ao volume. Microestruturas acrílicas foram funcionalizadas com NTCPS-COOH apenas em sua superfície, utilizando a combinação das técnicas de adição de Michael e acoplamento carbodiimida. Análises Raman mostraram também uma boa distribuição dos nanotubos na superfície das amostras funcionalizadas. Mesmo as estruturas que foram funcionalizadas com baixas concentrações de NTCPS-COOH exibiram melhorias nas propriedades mecânicas e elétricas. Estruturas funcionalizadas com 0,01% (em peso) de NTCPS-COOH se mostraram mais resistentes em ensaios de indentação do que as amostras não funcionalizadas. Do ponto de vista elétrico, estruturas com a mesma faixa de funcionalização apresentaram condutividade elétrica superior em duas ordens de grandeza em comparação ao polímero acrílico puro. Por fim, estruturas macroscópicas funcionalizadas com Rodamina B e nanotubos de carbono apresentam potencial aplicabilidade em experimentos de lasers aleatórios. Utilizando microestruturação direta a laser, a fabricação de padrões periódicos dentro dessas estruturas alterou a emissão característica do laser aleatório, fixando os picos de emissão em comprimentos de onda específicos.

Palavras-chave: estruturas poliméricas, nanotubos de carbono, processamento a laser, laser aleatório.

ABSTRACT

OTUKA, A. J. G. **Polymeric structures with carbon nanotubes: laser processing, characterization and applications.** 2016. 108 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

In this work we present polymeric structures functionalized with carbon nanotubes, which are processed using laser fabrication techniques. Firstly, we present a methodology to incorporate single-walled carbon nanotubes, functionalized with carboxylic acid (SWCNT-COOH) into acrylate resins. The resins functionalization was obtained, being possible to incorporate nanotubes in a range of 0.01% to 1% by weight. In addition, aiming at optical and optoelectronic applications, such functionalized resins can also be mixed with Rhodamine B or MEH-PPV. Through the multiphoton absorption polymerization technique, three-dimensional microstructures presenting good resolution (approximately 650 nm) and integrity were fabricated using these resins. Raman spectroscopy showed that SWCNT-COOH are distributed throughout the volume of the microstructures, a required feature for devices applications. The structures functionalization was not restricted just to the volume. Acrylate microstructures were functionalized with SWCNT-COOH only on their surface, using the combination of Michael addition and carbodiimide coupling techniques. Raman analyzes also showed good distribution of the nanotubes on the polymeric surface. Even structures which were functionalized with low concentrations of SWCNT-COOH exhibited improvements in mechanical and electrical properties. Functionalized structures with 0.01% (by weight) of SWCNT-COOH proved to be more resistant in indentation tests than non-functionalized samples. Regarding the electrical properties, structures with the same functionalization range showed higher conductivity (in two orders) compared to the pure acrylate polymer. Finally, macroscopic structures, functionalized with Rhodamine B and carbon nanotubes present potential applicability in random laser experiments. Using direct laser writing, periodic patterns were fabricated within these functionalized structures, changing the characteristic emission of the random laser, setting the emission peaks at specific wavelengths.

Keywords: polymeric structures, carbon nanotubes, laser processing, random laser.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação da absorção de dois fótons degenerada e não degenerada entre os estados eletrônicos $ n\rangle$ e $ m\rangle$ de átomos ou moléculas. A linha pontilhada representa um estado virtual, o qual intermedia o processo de absorção de dois fótons.....	29
Figura 2.2 - Representação da fluorescência induzida via absorção de um fóton (A1F) e via absorção de dois fótons (A2F).....	32
Figura 2.3 - Ilustração da focalização do feixe laser utilizando lentes objetivas de microscópio com diferentes NA e $w. d$	33
Figura 2.4 - Perfil de intensidade para um feixe Gaussiano (curva preta) e feixe Gaussiano ao quadrado (curva vermelha). A linha azul pontilha ilustra a largura à meia altura FWHM (do inglês, <i>full width at half maximum</i>).....	34
Figura 2.5 - Representação do limiar de polimerização. As curvas azul, vermelha e preta representam, respectivamente, os perfis de intensidade abaixo, igual e acima do limiar de polimerização.....	35
Figura 2.6 - Representação da fotopolimerização em fotorresiste positivo. A região que será solidificada é a região protegida da irradiação.....	37
Figura 2.7 - Representação da fotopolimerização em fotorresiste negativo. Nesse caso, a região que será solidificada é a região exposta à irradiação.....	37
Figura 2.8 - Esquema de geração de radicais livres para os fotoiniciadores <i>Norish</i> Tipo I (reações unimoleculares) e <i>Norish</i> Tipo II, (reações bimoleculares).....	38
Figura 2.9 - (a) Imagem de microscopia óptica de uma estrutura dopada com Fluoresceína Dissódica (lado esquerdo) e Rodamina B (lado direito). (b) Quando excitada em $\lambda = 325$ nm, é possível observar a fluorescência dos dois corantes. (c) Quando excitada em $\lambda = 550$ nm, somente a fluorescência da parte contendo Rodamina B é observada.....	40
Figura 2.10 - Imagens de fluorescência de microestruturas dopadas com nanopartículas de ouro. (a) Excitação centrada em $\lambda = 550$ nm, (b) Excitação centrada em $\lambda = 475$ nm e (c) Excitação centrada em $\lambda = 360$ nm.....	40
Figura 2.11 - (a) Microambiente para avaliar o desenvolvimento bacteriano. A estrutura em destaque contém o antibiótico Ciprofloxacina. É possível observar um halo de inibição ao redor da estrutura dopada com antibiótico. (b) Densidade de bactérias em função da distribuição do antibiótico.....	41
Figura 2.12 - Esquema do aparato experimental utilizado neste trabalho para a técnica de polimerização via absorção de dois fótons.....	42
Figura 2.13 - (a) Imagem de microscopia óptica de um guia de onda produzido em uma amostra de GPTS-TEOS-RdB utilizando 9,6 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$. (b) Imagem transversal do guia produzido. (c) Distribuição de intensidade medida na saída do guia, onde as linhas brancas representam o perfil de intensidade vertical e horizontal.....	46
Figura 2.14 - Esquema do aparato experimental utilizado neste trabalho para a técnica de microestruturação direta a laser.....	46

Figura 3.1 - Monômeros SR-368 e SR-499, vendidos comercialmente pela empresa <i>Sartomer</i>	50
Figura 3.2 - Fotoiniciador Lucirin TPO-L vendido comercialmente pela empresa <i>BASF</i> ...	51
Figura 3.3 - Quebra do Fotoiniciador Lucirin TPO-L, iniciando a geração de radicais livres.....	51
Figura 3.4 - Limiar de polimerização em função da concentração do monômero SR-368 (curva preta). A concentração de fotoiniciador nas diferentes resinas é mantida em torno de 3% em peso (curva azul)	52
Figura 3.5 - Microestruturas fabricadas pela técnica de polimerização via absorção multifotônica, variando a proporção dos monômeros SR-368 e SR-499, mantendo a concentração do fotoiniciador Lucirin TPO-L em torno de 3%. (a) Modelo tridimensional utilizado para a fabricação das microestruturas. (b) Microestrutura fabricada com a Resina 0%. (c) Microestrutura fabricada com a Resina 28,5%. (d) Microestrutura fabricada com a Resina 48,5%. (e) Microestrutura fabricada com a Resina 68,5%. (f) Microestrutura fabricada com a Resina 97%. Escalas na imagem: 10 μ m. Para a análise em questão, todas as microestruturas foram recobertas com carbono.....	53
Figura 3.6 - Nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH), vendidos comercialmente pela empresa <i>Sigma Aldrich</i>	55
Figura 3.7 - Caracterização dos NTCPS-COOH utilizando técnicas de microscopia. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET - campo escuro).....	55
Figura 3.8 - (a) Aglomerado de impureza onde foi realizada a análise de EDS. (b) Resultado da análise de EDS constatou que a impureza é o elemento Níquel (Ni).....	56
Figura 3.9 - Sinal Raman característico dos NTCPS-COOH utilizados nesse trabalho. Os principais picos dos NTCPS-COOH estão destacados em vermelho.....	56
Figura 3.10 - Polímero eletroluminescente MEH-PPV, vendido comercialmente pela empresa <i>Sigma Aldrich</i>	57
Figura 3.11 - Espectro de absorção do polímero MEH-PPV dissolvido em clorofórmio (curva preta) e espectro de emissão normalizado da mesma solução (curva vermelha). O máximo de absorção da solução está centralizado em torno de 500 nm, enquanto que a emissão está localizada na região de 560-600 nm.....	58
Figura 3.12 - Corante fluorescente Rodamina B, vendido comercialmente pela empresa <i>Exciton</i>	59
Figura 3.13 - Espectro de absorção da Rodamina B dissolvida em etanol (curva preta) e espectro de fluorescência normalizado da mesma solução (curva vermelha). O máximo de absorção está centralizado em torno de 550 nm, enquanto que o máximo de emissão está localizado em torno de 580 nm.....	59

Figura 3.14 - Técnica de acoplamento carbodiimida. Uma molécula M_1 funcionalizada com um grupo carboxílico (i) reage com o composto EDC (ii). O resultado dessa reação é a formação de um produto instável (iii). O composto instável reage com a molécula M_2 , funcionalizada com amina primária. O resultado dessa reação é uma forte ligação entre o grupo carboxílico e a amina, ligando assim as moléculas M_1 e M_2 (iv). A reação em questão gera um subproduto (v).....	61
Figura 4.1 - Imagens de microscopia óptica de microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica. (a) Microestrutura pura. (b) Microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH. (c) Microestrutura funcionalizada com 0,05% de NTCPS-COOH. Escala nas figuras de 10 μm	66
Figura 4.2 - Imagens de MEV de microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica. (a) Microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH. (b) Microestrutura funcionalizada com 0,05% de NTCPS-COOH. (c) e (d) Microestruturas funcionalizadas com 1% de NTCPS-COOH.....	66
Figura 4.3 - (a) Imagens de MEV de microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica, funcionalizadas com 0,01% de NTCPS-COOH. (b) Magnificação do topo de uma microestrutura: é possível observar feixes de NTCPS-COOH para fora da estrutura.....	67
Figura 4.4 - (a) Espectro Raman realizado em uma microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH. O espectro foi obtido na ponta do cone em destaque. (b) Sinal Raman característico dos NTCPS-COOH utilizados nesse trabalho. Os principais picos dos NTCPS-COOH estão destacados em vermelho.....	68
Figura 4.5 - (a) Análise da distribuição dos nanotubos no volume de uma microestrutura funcionalizada com 1% de NTCPS-COOH. (b) O monitoramento do sinal Raman é feito ao redor da Banda G (em aproximadamente 1590 cm^{-1}). Os espectros Raman mostram a presença de NTCPS-COOH por todo o volume da microestrutura.....	69
Figura 4.6 - (a) Análise da distribuição dos nanotubos no plano central de uma microestrutura funcionalizada com 1% de NTCPS-COOH. (b) O monitoramento do sinal Raman é feito ao redor da Banda G (em aproximadamente 1590 cm^{-1}). Os espectros Raman mostram a presença de NTCPS-COOH por todo o plano da microestrutura.....	70
Figura 4.7 - Espectro de emissão de uma microestrutura funcionalizada com Rodamina B (0,25%). A excitação é feita com um laser de He-Cd, centrado em 442 nm. Em detalhe na figura, a microestrutura excitada.....	71
Figura 4.8 - Microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH (0,01%) e Rodamina B (0,25%). (a) Imagem de microscopia óptica. (b) Imagem de fluorescência. (c) Espectro de emissão da microestrutura.....	71

Figura 4.9 - Espectro Raman de uma microestrutura utilizada para o recobrimento com os NTCPS-COOH (Composição da amostra: 48,5% SR368 + 48,5% SR499 + 3% Lucirin TPO-L; percentuais em peso).....	72
Figura 4.10 - Microestrutura funcionalizada com amina e reagida com o corante Cloreto de Dansila. A estrutura é bastante fluorescente. Escala na figura é de 10 μm ..	73
Figura 4.11 - (a) Microestrutura recoberta com NTCPS-COOH. (b) Sinal Raman característico dos NTCPS-COOH obtidos em diferentes posições da amostra: pontos (i) e (iii) próximos aos vértices da estrutura e ponto (ii) no centro da superfície.....	74
Figura 5.1 - (a) Imagens de fase obtidas a partir de microscopia de força atômica (AFM) para polímeros acrílicos puros (sem funcionalização com os NTCPS-COOH). (b) Imagens de fase obtidas a partir de microscopia de força atômica (AFM) para polímeros funcionalizados com 1% de NTCPS-COOH..	78
Figura 5.2 - (a) Imagem ilustrativa das nanoindentações realizadas na superfície de uma das amostras analisadas. (b) Profundidade das nanoindentações em função da força aplicada durante o experimento: amostra sem NTCPS-COOH (ou 0,00% NTCPS-COOH - curva preta), amostra com 0,01% de NTCPS-COOH (curva vermelha) e amostra com 0,05% de NTCPS-COOH (curva azul).....	78
Figura 5.3 - (a) Imagem de um substrato inter-digitado utilizado na etapa de caracterização elétrica das microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH. (b) Em detalhe, uma microestrutura fabricada entre dois contatos.....	81
Figura 5.4 - Corrente elétrica em função da voltagem aplicada para diferentes microestruturas. Microestrutura fabricada a partir de polímero acrílico puro (com aproximadamente 5 μm de altura – curva preta), microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH (com aproximadamente 5 μm de altura – curva vermelha) e microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH (com aproximadamente 15 μm de altura – curva verde).....	82
Figura 5.5 - Microestrutura funcionalizada com NTCPS-COOH e MEH-PPV, fabricada sobre contatos inter-digitados.....	83
Figura 5.6 - Corrente elétrica em função da voltagem aplicada para microestruturas de mesma geometria, sendo uma funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH (curva preta) e a outra, funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH e 0,25% de MEH-PPV (curva vermelha).....	84
Figura 6.1 - (a) Disco preparado a partir da Resina 48,5%, funcionalizada com 0,01% Rodamina B. (b) Disco preparado a partir da Resina 48,5%, funcionalizada com 0,01% Rodamina B e 0,01% NTCPS-COOH. Ambos os disco possuem diâmetro de 5 mm e altura de 1 mm.....	88
Figura 6.2 - (a) Imagem de fase obtida a partir da microscopia de força atômica (AFM) na superfície do disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B. (b) Imagem de fase obtida a partir da microscopia de força atômica (AFM) na superfície do disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B. e 0,01% de NTCPS-COOH.....	89
Figura 6.3 - Ilustração do aparato experimental utilizado neste trabalho para experimentos de laser aleatório.....	89

Figura 6.4 - Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente.....	90
Figura 6.5 - Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPS-COOH. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente.	91
Figura 6.6 - (a) Imagem de microscopia óptica de um padrão de estruturas fabricadas no interior dos discos. (b) Disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B após a microestruturação. (b) Disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B e 0,01% NTCPS-COOH após a microfabricação. Ambos os disco possuem diâmetro de 5 mm e altura de 1 mm.....	92
Figura 6.7 - (a) Fluorescência do disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B – região não estruturada (acima) e região estruturada via a laser (abaixo). (b) Fluorescência do disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPS-COOH – região não estruturada (acima) e região estruturada via a laser (abaixo).....	93
Figura 6.8 - Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B, e que foi microestruturado via laser. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente e boa definição nas posições dos picos.....	93
Figura 6.9 - Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPS-COOH, e que foi microestruturado via laser. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente e boa definição nas posições dos picos.....	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS VIA LASER: TÉCNICAS DE MICROFABRICAÇÃO.....	27
2.1	Polimerização via absorção de dois fótons.....	27
2.1.1	Aspectos fundamentais sobre absorção de dois fótons (A2F).....	28
2.1.2	Princípios elementares sobre a técnica de polimerização via absorção de dois fótons (PA2F).....	32
2.1.3	Materiais, aplicações das microestruturas fabricadas e aparato experimental utilizado na polimerização via absorção de dois fótons (PA2F).....	36
2.2	Microestruturação direta a laser.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	Resinas poliméricas.....	49
3.1.1	Monômeros triacrílicos.....	49
3.1.2	Fotoiniciador Lucirin TPO-L.....	50
3.1.3	Microestruturas não funcionalizadas fabricadas pela técnica de polimerização via absorção multifotônica utilizando diferentes proporções entre os monômeros.....	52
3.2	Nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH).....	54
3.2.1	Caracterização dos NTCPS-COOH.....	55
3.3	Polímero conjugado MEH-PPV.....	57
3.4	Corante fluorescente Rodamina B.....	58
3.5	Preparação das resinas poliméricas com NTCPS-COOH e outros compostos de interesse.....	60
3.6	Recobrimento de estruturas poliméricas com NTCPS-COOH utilizando uma técnica de acoplamento carbodiimida.....	61
3.7	Métodos de caracterização das estruturas poliméricas funcionalizadas com NTCPS-COOH e compostos de interesse.....	62
4	MICROESTRUTURAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	65
4.1	Fabricação de microestruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono a partir da técnica de polimerização via absorção multifotônica.....	65

5	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE MICROESTRUTURAS FUNCIONALIZADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	77
5.1	Propriedades mecânicas das microestruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono.....	77
5.2	Propriedades elétricas das microestruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono	80
6	APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO E CORANTE FLUORESCENTE EM EXPERIMENTOS DE LASER ALEATÓRIO.....	87
6.1	Comparação entre as emissões de laser aleatório observado em polímeros acrílicos e polímeros acrílicos funcionalizados com nanotubos de carbono.....	88
6.2	Microestruturação a laser de padrões periódicos em polímeros acrílicos e polímeros acrílicos funcionalizados com nanotubos de carbono visando aplicações em laser aleatório.....	92
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	99
	APÊNDICE I: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS.....	107
	A1. Artigos completos publicados em periódicos internacionais.....	107
	A2. Capítulos de livros publicados.....	108
	A3. Trabalhos apresentados em eventos nacionais.....	108
	A4. Trabalhos apresentados em eventos internacionais.....	108

INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos podem ser aplicados em diferentes tecnologias devido as suas características e propriedades peculiares¹⁻⁴. Normalmente, os polímeros são materiais orgânicos com alto peso molecular, cuja estrutura é composta por cadeias de pequenas unidades repetidas (meros). Esses materiais são produzidos através de reações químicas conhecidas como *polimerização* e podem ser classificados em três principais grupos: polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros. Os *polímeros termoplásticos* são compostos por cadeias longas, obtidas através da união de diversos monômeros, que podem ou não ter ramificações. A ligação entre os átomos de diferentes cadeias é relativamente fraca, do tipo van der Waals. Esses materiais, que podem ser amorfos ou cristalinos, possuem um comportamento mecânico plástico e dúctil, com boa conformabilidade quando aquecidos. Além disso, materiais termoplásticos são facilmente reciclados. Os *polímeros termofixos*, também denominados de *termorrígidos* ou *termoestáveis*, são compostos por cadeias longas, lineares ou ramificadas, de moléculas ligadas umas às outras. Em geral, esses materiais são bem resistentes, porém mais frágeis que os termoplásticos. Quando aquecidos, os polímeros termofixos não se fundem e podem sofrer processos de degradação. Já os *elastômeros* são conhecidos como borrachas. A deformação elástica nesses materiais é bastante grande, superior a 200%⁴. Quando submetidos à aplicação de tensões mecânicas, suas cadeias podem se deformar de forma reversível. Elastômeros podem ser termoplásticos ou termofixos pouco reticulados.

De acordo com os mecanismos de reação que ocorrem na polimerização, esse processo pode ser classificado de duas formas: *polimerização por adição* (também conhecida como *polimerização por reação em cadeia*) ou *polimerização por condensação* (também conhecida como *reação em estágios*)^{3,4}. Na polimerização por adição, os monômeros são unidos sequencialmente, de modo semelhante a uma cadeia, para formar uma macromolécula. A molécula resultante (polímero) é um múltiplo exato daquela do monômero reagente inicial. São três os principais passos envolvidos na polimerização por adição: *iniciação*, *propagação* e *terminação*. Na iniciação, um centro ativo é formado por uma reação entre um iniciador e uma unidade monomérica. Dependendo de como se inicia o processo, a polimerização por adição também pode ser definida como: *polimerização radicalar* (ou *polimerização por radicais livres*), *polimerização aniônica* e *polimerização catiônica*⁵. A propagação envolve o crescimento da cadeia polimérica pela adição sequencial de unidades monoméricas, através da

reação dos centros ativos formados com os monômeros ainda não reagidos. A terminação pode ocorrer de duas formas: através da *combinação*, quando as extremidades ativas de duas cadeias que se propagam podem se ligar, formando uma molécula, ou através de uma reação de *desproporcionamento*, quando ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio da cadeia em crescimento para um centro ativo. Já a polimerização por condensação pode envolver mais de uma espécie de monômeros. Pequenas moléculas, tais como, água, etanol ou metanol podem ser formados como subprodutos durante as reações. Esse processo de polimerização, normalmente é mais lento do que a polimerização por adição, porém produz estruturas com propriedades similares³.

Nos últimos anos, processos de polimerização iniciados a partir da absorção de luz, ou *fotopolimerização*, vêm ganhando destaque em aplicações de diferentes setores devido a sua facilidade e rapidez de execução. O *fotoiniciador* e a *fonte de excitação* utilizados em técnicas de fotopolimerização são elementos de extrema importância para a eficiência do processo. Diferentes moléculas orgânicas podem ser utilizadas como fotoiniciadores⁵⁻⁷. Esse composto é o responsável por absorver a luz irradiada e dar início à polimerização. A etapa de iniciação em um processo de fotopolimerização por adição ocorre a partir de uma reação fotoquímica, que resulta na formação de espécies reativas⁸. A iniciação pode ocorrer por três mecanismos diferentes⁸. No mais simples, ao ser excitado eletronicamente via absorção de luz, um fotoiniciador pode se decompor em espécies ativas. Em outra situação, as espécies ativas são formadas a partir da interação de um fotoiniciador excitado eletronicamente com um *co-iniciador*, por transferência de energia ou reações redox^{8,9}. Por fim, um fotoiniciador também pode ser excitado através da transferência de energia a partir de um *fotossensibilizador*. Neste caso, o fotossensibilizador absorve a luz e ativa o sistema iniciador, se conservando inalterado até o final da fotopolimerização⁸.

Um simples LED (do inglês *Light Emitting Diode*) ou lâmpada UV podem ser utilizados como fonte de excitação em técnicas de fotopolimerização. Muito utilizados no processamento de materiais para diferentes aplicações tecnológicas, os lasers também são interessantes fontes de excitação para promover reações de polimerização fotoinduzida. Em especial, desde 1997¹⁰, uma poderosa técnica de polimerização utilizando lasers vem sendo amplamente empregada na confecção de dispositivos miniaturizados, com resolução de alguns micrômetros, ou até mesmo nanômetros. Essa técnica, denominada *polimerização por absorção de dois fótons*¹¹ (ou *polimerização via absorção multifotônica*¹²), normalmente utiliza lasers de alta potência e se baseia em fenômenos ópticos não lineares, o que permite alto confinamento da luz a ser absorvida pelo fotoiniciador, resultando em uma grande

resolução espacial da estrutura fotopolimerizada¹³. Diferentes lasers, geralmente operando no regime de modos travados (*mode-locked*), com pulsos da ordem de picossegundos ou femtossegundos^{14,15} podem ser aplicados em técnicas de fotopolimerização. Micro ou nanoestruturas fabricadas pela técnica de polimerização via absorção multifotônica são comumente aplicadas em dispositivos ópticos¹⁶, microfluídica¹⁷, e até mesmo estudos biológicos¹⁸. A funcionalização dessas estruturas com compostos de interesse, como por exemplo, corantes opticamente ativos¹⁹, nanopartículas²⁰, polímeros eletroluminescentes²¹ e antibióticos²², aumenta o leque de aplicações, tornando ainda maior o interesse da comunidade científica na utilização dessa técnica para confecção de dispositivos com características específicas.

Diferentes resinas poliméricas e materiais híbridos podem ser empregados como amostras em técnicas de polimerização via absorção de um ou mais fótons¹¹. Resinas acrílicas são materiais interessantes para as técnicas mencionadas, devido a sua grande transparência e facilidade de funcionalização. Além disso, depois de solidificadas, amostras acrílicas podem ainda ser submetidas à técnica de *microestruturação direta a laser* (ou simplesmente *microestruturação a laser*), onde é possível modificar as condições/propriedades iniciais das amostras.

No entanto, materiais poliméricos muitas vezes são frágeis e isolantes, o que limita sua aplicação em dispositivos que, por exemplo, necessitam de propriedades mecânicas consideráveis e boa condutividade elétrica. Nanotubos de carbono são excelentes candidatos para sanar tais necessidades, devidos à sua versatilidade e propriedades únicas. Com relação às propriedades mecânicas, nanotubos de carbono são excelentes para atuar como material reforço em compósitos poliméricos²³ devido ao seu alto módulo de elasticidade e resistência à tração²⁴. Quando utilizado para este fim, pesquisadores mostraram que os nanotubos aumentam drasticamente a resistência à penetração do composto²⁵. Eletronicamente, os nanotubos de carbono podem atuar como materiais metálicos ou semicondutores, dependendo de sua estrutura²⁶. Atualmente, eles vêm sendo utilizados para melhorar as propriedades elétricas de materiais compósitos²⁷. Novas aplicações em supercapacitores²⁸ e atuadores eletroquímicos²⁹ estão surgindo, visando assim, aplicações em novas tecnologias.

Nos últimos cinco anos, diferentes grupos têm investigando e caracterizado as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de estruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono, preparadas via polimerização por absorção de um ou mais fótons³⁰⁻³³. O Grupo de Fotônica – IFSC – USP também vêm desenvolvendo pesquisas nessa área e têm utilizado as técnicas de polimerização por absorção multifotônica e microestruturação a laser

para produzir estruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono, com potencial aplicabilidade em dispositivos ópticos ou opto-eletrônicos. Esse assunto é o tema principal deste trabalho de doutorado. Nesse contexto, a presente tese é dividida em mais seis capítulos e está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 apresentaremos de forma sucinta aspectos fundamentais do processamento de materiais utilizando lasers, abordando em especial as técnicas de polimerização via absorção multifotônica e microestruturação a laser, bem como os aparatos experimentais utilizados nessas duas técnicas de fabricação. Ainda nesse capítulo, apresentamos diferentes aplicações de estruturas fotopolimerizadas ou microestruturadas nas áreas de óptica, fotônica e biologia. No Capítulo 3 fazemos uma descrição detalhada das resinas acrílicas utilizadas nesse trabalho, bem como dos compostos utilizados para funcionalização do polímero (nanotubos de carbono, corantes opticamente ativos e polímeros eletroluminescentes). O Capítulo 4 apresenta a fabricação de estruturas poliméricas funcionalizadas com diferentes concentrações de nanotubos de carbono. A avaliação da distribuição dos nanotubos pelo volume e superfície das estruturas fabricadas é realizada a partir da espectroscopia Raman. Tais resultados também são apresentados nesse capítulo. O Capítulo 5 apresenta a avaliação das propriedades mecânicas e elétricas das microestruturas fabricadas. A condutividade elétrica de estruturas reforçadas com nanotubos de carbono e o polímero eletroluminescente MEH-PPV (do inglês, *Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]*) também são avaliadas nesse capítulo. O Capítulo 6 apresenta estruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono e corante xantenos como, por exemplo, a Rodamina B. Tais amostras apresentaram potencial aplicabilidade em experimentos de lasers aleatórios. Após polimerização de amostras macroscópicas com uma lâmpada UV, foi possível produzir estruturas periódicas nos polímeros funcionalizados, via microestruturação direta a laser. A microfabricação de estruturas semelhantes a grades nos polímeros modificou o comportamento do laser aleatório, fornecendo resultados bem interessantes para a aplicação em óptica e fotônica. Por fim, o Capítulo 7 sumariza os resultados obtidos nesse trabalho em pontuais conclusões e menciona as perspectivas para a continuidade em trabalhos futuros.

2 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS VIA LASER: TÉCNICAS DE MICROFABRICAÇÃO

O processamento de materiais via laser é um método bastante versátil, rápido e de alta precisão, o que o torna bastante conveniente para aplicação em diversos setores tecnológicos e industriais. A versatilidade do método não está associada somente ao material que pode ser processado, mas também à forma do dispositivo final. Por exemplo, sistemas lasers possibilitam a confecção de estruturas tridimensionais, simétricas ou assimétricas, com os mais variados tamanhos. Atualmente, a utilização de lasers no processamento ou fabricação de dispositivos miniaturizados é bastante notável. Diferentes técnicas de microfabricação a laser vêm sendo desenvolvidas e empregadas na produção de micro ou nanodispositivos. Neste trabalho, utilizamos duas importantes técnicas para fabricação de microestruturas em polímeros acrílicos, denominadas *polimerização via absorção de dois fótons* (ou *polimerização via absorção multifotônica*) e *microestruturação direta a laser* (ou simplesmente, *microestruturação a laser*). Os aspectos fundamentais, tanto teóricos quanto experimentais, sobre essas duas técnicas são apresentados a seguir. Ainda neste capítulo, apresentamos diferentes aplicações para os dispositivos fabricados a partir dessas técnicas de microfabricação a laser.

2.1 Polimerização via absorção de dois fótons

A técnica de *polimerização via absorção de dois fótons* (PA2F), apresentada pela primeira vez na literatura em 1997¹⁰, têm sido amplamente empregada na confecção de micro ou nanodispositivos, visando aplicações em diferentes áreas. Também conhecida como *polimerização via absorção multifotônica*, normalmente a PA2F faz uso de lasers de alta intensidade (por exemplo, com pulsos de femtossegundos), focalizados na amostra utilizando lentes objetivas e através da movimentação do feixe laser na amostra, é possível a fabricação de estruturas bi ou tridimensionais. Diferentes materiais híbridos ou poliméricos podem ser esculpidos com essa técnica, porém em todas as amostras é necessário conter um agente fotoiniciador, composto orgânico responsável por absorver a energia dos pulsos laser e iniciar o processo de fotopolimerização. A alta intensidade dos pulsos laser incidentes na amostra induzem o processo de polimerização apenas no volume focal. São diversas as vantagens provenientes da técnica de PA2F, entre as quais podemos citar: resolução acima do limite de

difração, alta profundidade de penetração na amostra sem danos superficiais, possibilidade de confecção de estruturas sem limitação quanto à forma, incluindo a fabricação de estruturas com partes móveis e manipuláveis. A funcionalização das amostras utilizadas na polimerização via absorção multifotônica é algo amplamente investigado, o que abre uma enorme gama de aplicações para os dispositivos seletivamente funcionalizados.

Nas seções seguintes apresentaremos uma breve fundamentação sobre a absorção de dois fótons e os princípios básicos da técnica de polimerização via absorção multifotônica.

2.1.1 Aspectos fundamentais sobre absorção de dois fótons (A2F)

O conceito teórico predizendo o fenômeno de absorção de dois fótons foi primeiramente descrito por Maria Göppert-Mayer³⁴, no ano de 1931, durante sua tese de doutorado na Universidade de Göttingen. A comprovação experimental desse fenômeno ocorreu somente após trinta anos, quando Kaiser e seus colaboradores observaram fluorescência induzida via absorção de dois fótons em cristais dopados com Európio (Eu)³⁵. Atualmente, o conceito de A2F pode ser aplicado em diferentes áreas tecnológicas, como por exemplo, limitadores ópticos^{36,37}, armazenamento óptico tridimensional³⁸, microscopia de fluorescência multifotônica^{39,40} e polimerização via absorção multifotônica^{10,41,42}. No entanto, sua aplicação também pode ser estendida para pesquisa básica. A quantificação do efeito de A2F em diferentes materiais pode fornecer importantes informações a respeito da geometria molecular ou distribuição eletrônica de carga da molécula excitada⁴³.

O fenômeno da absorção de dois fótons tem baixa probabilidade de ocorrer (em comparação com a probabilidade de absorção de um fóton) e por isso requer a utilização de altas intensidades. Lasers pulsados são excelentes fontes de excitação para experimentos envolvendo A2F.

Em linhas gerais, a absorção de dois fótons (A2F) é um processo relacionado à mudança de estado eletrônico de um átomo (ou molécula), o qual é excitado de um nível de mais baixa energia $|n\rangle$ (normalmente, o estado fundamental) para um nível de maior energia $|m\rangle$, absorvendo simultaneamente dois fótons de mesma energia, ou com energias diferentes. Quando os fótons absorvidos possuem a mesma energia, o processo é chamado de A2F degenerada. Quando possuem energias diferentes, o processo recebe o nome de A2F não degenerada. Para promover uma excitação via absorção de dois fótons, a soma das energias de cada fóton individual precisa alcançar a energia necessária para ocorrer à transição eletrônica, seja para o caso degenerado ou não degenerado. Assim, no fenômeno de A2F é necessário

admitir a existência de um estado intermediário virtual, representando a interação entre o campo eletromagnético e a matéria. A Fig. 2.1 sumariza essas informações.

Figura 2.1 – Representação da absorção de dois fótons degenerada e não degenerada entre os estados eletrônicos $|n\rangle$ e $|m\rangle$ de átomos ou moléculas. A linha pontilhada representa um estado virtual, o qual intermedia o processo de absorção de dois fótons.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste ponto é necessário um pequeno comentário. Em uma transição via A2F, a absorção dos fótons não ocorre necessariamente de forma simultânea. No entanto, para que aconteça de fato a transição via A2F, os fótons devem ser absorvidos dentro de um intervalo definido pelo princípio de incerteza de Heisenberg $\left(\frac{h}{\Delta E}\right)$, onde h é a constante de Planck e ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real. Como esse intervalo de tempo é bastante curto (da ordem de femtossegundos), por simplicidade, consideramos a absorção dos fótons como simultânea.

Se o campo eletromagnético que interage com a matéria tem magnitude da ordem dos campos interatômicos, é possível modificar a distribuição de cargas no material de maneira não harmônica⁴⁴. Consequentemente, a polarização induzida no meio passa a ser expressa em função de componentes não lineares, as quais dependem do campo eletromagnético incidente. Em outras palavras, a polarização $\vec{P}$ induzida no meio pode ser expressa como uma série de potências do campo elétrico $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.1)$$

sendo ε_0 a constante de permissividade do vácuo, $\vec{\chi}^{(1)}$ a susceptibilidade elétrica linear, $\vec{\chi}^{(2)}$ e $\vec{\chi}^{(3)}$ a susceptibilidade não linear de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Considerando um campo elétrico oscilatório $E(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz)$, atuando em um meio isotrópico, podemos expandir a Eq. 2.1 obtendo:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots \quad (2.2)$$

O termo multiplicando $\chi^{(1)}$ está associado a polarização que aparece como resposta do meio ao campo aplicado na frequência ω . Utilizando identidades trigonométricas convenientes para $\cos^2(\omega t - kz)$ e $\cos^3(\omega t - kz)$, podemos reescrever a Eq. 2.2 e obter o seguinte resultado:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] + \dots \quad (2.3)$$

Na Eq. 2.3, observamos novas componentes de frequência associadas aos termos de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$. O termo constante, isto é, sem dependência de ω (multiplicando $\chi^{(2)}$), está associado ao fenômeno de retificação óptica^{45,46}. O termo de frequência 2ω e 3ω estão associados, respectivamente, à geração de segundo e terceiro harmônico. Já o termo de frequência ω multiplicando $\chi^{(3)}$, expressa a contribuição não linear para a polarização na frequência do campo incidente. Esse termo induz uma mudança não linear no índice de refração, sendo a parte real de $\chi^{(3)}$ associada à refração não linear (efeito Kerr óptico) (Eq. 2.4) e a parte imaginária à absorção não linear (absorção de dois fótons) (Eq. 2.5)⁴⁶.

$$\text{Re}\chi^{(3)} = \frac{4}{3} n_0^2 \varepsilon_0 c n_{NL} \quad (2.4)$$

sendo n_0^2 o índice de refração linear, ε_0 a constante de permissividade do vácuo, c a velocidade da luz e n_{NL} o índice de refração não linear.

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{2}{3} \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.5)$$

sendo ω a frequência e β o coeficiente de absorção de dois fótons.

Se a intensidade de luz incidente em um material for consideravelmente alta, e a absorção de dois fótons desse material for significativa, o coeficiente de absorção total da amostra terá dependência com a intensidade de luz incidida:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I_0 \quad (2.6)$$

sendo α_0 o coeficiente de absorção linear e I_0 a intensidade de luz incidente na amostra.

A atenuação da intensidade de luz propagada por um material pode ser descrita em termos da *Lei de Lambert-Beer*, de onde obtemos:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 I_0 + \beta I_0^2) \quad (2.7)$$

sendo I a intensidade de luz transmitida e z o caminho óptico.

Se a absorção linear do material for desprezível, a Eq. 2.6 fica $\alpha(I) = \beta I_0$, e a atenuação de luz no material depende exclusivamente do coeficiente de absorção não linear.

A atenuação de luz I devido a um processo de absorção de dois fótons diminui se o coeficiente β aumentar. A relação entre essas grandezas inversamente proporcionais pode ser descrita, simplificada, em termos da intensidade incidente I_0 e a espessura L do material (caminho o qual a luz percorrerá), ou seja,

$$I = \frac{I_0}{1 + \beta L I_0} \quad (2.8)$$

O coeficiente de absorção de dois fótons está relacionado com a probabilidade de um átomo ou molécula absorver dois fótons simultaneamente. Dessa forma, ele pode ainda ser expresso em função seção de choque da absorção de dois fótons δ_{A2F} , do número N de absorvedores por unidade de volume e da energia $h\nu$ envolvida como:

$$\beta = \frac{\delta_{A2F} N}{h\nu} \quad (2.9)$$

Geralmente, a secção de choque da absorção de dois fótons das moléculas é dada em GM (em homenagem a Göppert-Mayer)⁴⁷, sendo que 1 GM é equivalente a $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{fóton}^{-1}$.

O Lucirin TPO-L, utilizado neste trabalho como composto fotoiniciador, possui uma δ_{A2F} de aproximadamente 1,2 GM⁴⁸.

Na seção seguinte, apresentamos uma breve fundamentação sobre os princípios e aplicações da técnica de polimerização via absorção de dois fótons (PA2F), bem como uma descrição detalhada do sistema experimental utilizado para fabricar nossas microestruturas.

2.1.2 Princípios elementares sobre a técnica de polimerização via absorção de dois fótons (PA2F)

Devido à natureza não linear dos processos envolvidos, a técnica de polimerização via absorção de dois fótons (PA2F) permite a fabricação de micro ou nanoestruturas com alta resolução e boa qualidade estrutural. Normalmente, lasers de alta intensidade, como os lasers de femtossegundos, são utilizados como fonte de excitação na PA2F.

Baseado no conceito de A2F, o confinamento espacial é uma das grandes vantagens da técnica de polimerização via absorção de dois fótons. A Fig. 2.2 apresenta uma ilustração comparativa entre a fluorescência induzida pela absorção de um e dois fótons.

Figura 2.2 – Representação da fluorescência induzida via absorção de um fóton (A1F) e via absorção de dois fótons (A2F).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na PA2F, a transição eletrônica ocorre pela simultânea absorção de dois fótons, de modo que a formação de radicais, e consequentemente a polimerização, ocorra somente nas vizinhanças do laser focalizado. Sendo assim, apenas um pequeno volume (denominado *voxel*) é solidificado ao redor do foco. O tamanho do *voxel* polimerizado está diretamente relacionado com a resolução das estruturas fabricadas. Para diversas aplicações, a resolução do dispositivo é de extrema importância. A utilização de objetivas de microscópio com

diferentes aberturas numéricas (do inglês, *numerical aperture* – *NA*) e distâncias de trabalho (do inglês, *work distance*, *w.d.*) podem influenciar na resolução obtida nas microestruturas polimerizadas.

Figura 2.3 – Ilustração da focalização do feixe laser utilizando lentes objetivas de microscópio com diferentes *NA* e *w.d.*

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando feixes com perfil de intensidade gaussiano, a cintura mínima do feixe pode ser definida como:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \quad (2.10)$$

sendo w_0 a cintura do feixe no plano focal. Para um feixe gaussiano, o diâmetro desse feixe é definido como sendo aquele para o qual a intensidade de luz cai para aproximadamente 13,5% do valor máximo no centro (razão de $1/e^2$)⁴⁹.

A Eq. 2.10 é conveniente para situações onde $NA \ll 1$. No entanto, as objetivas utilizadas na técnica de PA2F possuem altos valores para *NA* (Fig. 2.3). Dessa forma, a melhor aproximação para a cintura mínima do feixe focalizado por objetivas de alta abertura numérica é dado por:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \sqrt{n^2 - NA^2} \quad (2.11)$$

A Eq. 2.11 mostra que a menor cintura de feixe que podemos obter depende da abertura numérica da lente objetiva e do comprimento de onda utilizado. Normalmente, o comprimento de onda utilizado na PA2F é centralizado na região do infravermelho próximo, onde muitos materiais (monômeros e fotoiniciadores) são transparentes.

Como citado anteriormente, a taxa de absorção de dois fótons é proporcional ao quadrado da intensidade do feixe incidente (Eq. 2.7). Dessa forma, considerando um feixe Gaussiano, a taxa de A2F dependerá do perfil de intensidade Gaussiano ao quadrado. A Fig. 2.4 ilustra o perfil do feixe Gaussiano bem como o seu quadrado.

Figura 2.4 – Perfil de intensidade para um feixe Gaussiano (curva preta) e feixe Gaussiano ao quadrado (curva vermelha). A linha azul pontilhada ilustra a largura à meia altura FWHM (do inglês, *full width at half maximum*).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Fig. 2.4 podemos observar que o processo de fotopolimerização pode resultar em estruturas com resolução menor do que aquela dada pela Eq. 2.11 devido à natureza não linear do processo, ou seja, é possível produzir estruturas com resolução abaixo do limite de difração.

Outro fator de extrema relevância no processo de PA2F é o limiar de polimerização. Em linhas gerais, o limiar de polimerização está associado a menor intensidade capaz de dar início ao processo de fotopolimerização. Utilizando intensidades iguais ou abaixo desse limiar, mesmo com a exposição do feixe na amostra, a fotopolimerização não é observada. A Fig. 2.5 ilustra essas informações.

Figura 2.5 – Representação do limiar de polimerização. As curvas azul, vermelha e preta representam, respectivamente, os perfis de intensidade abaixo, igual e acima do limiar de polimerização.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A utilização de intensidades ligeiramente acima do limiar de polimerização favorece a resolução das microestruturas. Em um perfil de intensidade Gaussiano, a parte central do feixe é mais intensa do que suas bordas. Logo, mesmo uma pequena região central do perfil de intensidade pode ser suficiente para iniciar a polimerização na amostra. Além disso, ainda podemos perceber que o tamanho do *voxel* polimerizado depende diretamente da intensidade do feixe utilizado. Por exemplo, se utilizarmos uma intensidade para promover a polimerização muito acima da intensidade limiar, o tamanho do *voxel* polimerizado será maior do que para intensidades próximas a do limiar. Como sabemos que o *voxel* é um elemento de polimerização tridimensional, tanto o seu diâmetro D , quanto em seu comprimento L (na direção z) são influenciados pelo perfil de intensidade aplicado.

Em 2005, Juodkasis e colaboradores⁵⁰ demonstraram uma relação direta entre o diâmetro e o comprimento de um *voxel*, em função do perfil de intensidade Gaussiano aplicado. De acordo com Juodkasis e seus colaboradores⁵⁰, o diâmetro D e o comprimento L , na região focal onde a intensidade supera o limiar de polimerização, para uma absorção de N fótons, são dados por⁵⁰:

$$D(r) = w_0 \sqrt{2 \ln \left(\frac{I(r)}{I_{LP}} \right) \frac{1}{N}} \quad (2.12)$$

$$L(z) = 2z_R \sqrt{\left(\frac{I(z)}{I_{LP}} \right)^{\frac{1}{N}} - 1} \quad (2.13)$$

sendo I_{LP} a intensidade limiar de polimerização. Desta forma, para um processo de A2F (N=2) obtemos:

$$D(r) = w_0 \sqrt{\ln \left(\frac{I(r)}{I_{LP}} \right)} \quad (2.14)$$

$$L(z) = 2z_R \sqrt{\left(\frac{I(z)}{I_{LP}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1} \quad (2.15)$$

A resolução espacial obtida com a técnica de PA2F pode chegar a dezenas de nanômetros. Existem diferentes caminhos para alcançar altíssimas resoluções com simples ou sofisticadas adaptações experimentais. O controle da velocidade de microfabricação e o tempo de exposição podem afetar a resolução da estrutura final. A presença de oxigênio na amostra pode inibir a ação de alguns fotoiniciadores, tornando a polimerização menos eficiente. Por outro lado, essa ineficiência pode ser interessante para a fabricação de estruturas mais resolvidas¹³. Uma elaborada técnica de fotopolimerização denominada *RAPID* (do inglês, *Resolution Augmentation through Photo-Induced Deactivation*) utiliza a combinação de dois feixes lasers para promover ou inibir a polimerização na amostra. Baseados no princípio da técnica de microscopia *STED*⁵¹⁻⁵³ (do inglês, *stimulated emission depletion*), a técnica *RAPID*^{54,55} permite alcançar resoluções da ordem de $\lambda/20$, onde λ é o comprimento de onda utilizado para polimerização. Diferentes materiais poliméricos, híbridos orgânico-inorgânico, ou géis podem ser estruturados a partir da técnica de polimerização via absorção de dois fótons. Contudo, as amostras utilizadas devem conter um fotoiniciador, composto orgânico responsável por absorver os fótons e iniciar a polimerização. Na seção seguinte abordaremos alguns materiais comumente empregados na PA2F, bem como a aplicação de diferentes dispositivos fabricados por essa técnica em diversos campos da óptica, fotônica e biologia. Por fim, apresentaremos o aparato experimental típico utilizado para esse propósito.

2.1.3 Materiais, aplicações das microestruturas fabricadas e aparato experimental utilizado na polimerização via absorção de dois fótons (PA2F)

Muitas vezes chamados de *fotorresiste*, os materiais utilizados em técnicas de fotopolimerização podem ser sólidos ou líquidos. Existem duas classes de materiais fotorresiste: os fotorresiste positivos e os fotorresiste negativos. Para promover a

fotopolimerização nesses materiais, normalmente é necessário à utilização de máscaras. Quando expostos a luz, fotorresiste positivos, tais como o S1800⁵⁶, se tornam solúveis e a região solidificada será aquela que ficou protegida de irradiação pela máscara (Fig. 2.6).

Figura 2.6 – Representação da fotopolimerização em fotorresiste positivo. A região que será curada é a região protegida da irradiação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a técnica de PA2F, devido à focalização do feixe laser, o uso de máscaras é dispensável para a estruturação de fotorresiste positivos⁵⁷.

No caso dos fotorresiste negativos, tais como SU-8⁵⁸, o processo é o inverso; a região que será solidificada é aquela que ficou exposta à luz (Fig. 2.7).

Figura 2.7 – Representação da fotopolimerização em fotorresiste negativo. Nesse caso, a região que será curada é a região exposta à irradiação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma variedade de materiais pode ser empregada na técnica de PA2F. A escolha do material a ser utilizado deve estar associada à necessidade da aplicação. Por exemplo, resinas acrílicas, como as utilizadas neste trabalho, são amplamente utilizadas na PA2F, pois apresentam um conjunto único de vantagens. A combinação de dois monômeros acrílicos pode melhorar a rigidez e evitar o encolhimento da estrutura fotopolimerizada⁵⁹. Além disso, tais resinas são transparentes, facilmente funcionalizadas e biologicamente compatíveis, o que as torna interessantes para aplicações. Compostos de base epóxi como, por exemplo, o fotorresiste negativo SU-8 também são atraentes para o experimento em questão, pois permitem a fabricação de estruturas com alta razão de aspecto⁶⁰. Materiais híbridos também merecem destaque, pois permitem a combinação de compostos orgânicos e inorgânicos, favorecendo as propriedades finais do dispositivo fabricado^{61,62}.

O composto fotoiniciador tem grande importância na técnica de PA2F. Quando excitados via laser, é ele o responsável por iniciar a reação de fotopolimerização. São dois os mecanismos através dos quais o fotoiniciador pode desencadear a reação de polimerização na PA2F¹: *polimerização por geração de radicais livres e polimerização catiônica*.

O fotoiniciador Lucirin TPO-L, como o utilizado nesse trabalho, desencadeia a polimerização por geração de radicais livres. As espécies ativas na polimerização por radicais livres são neutras e suas propriedades de adição com os monômeros não são influenciadas pela polaridade do monômero, nem do solvente. No entanto, o oxigênio molecular pode inibir sua ação, o que muitas vezes é vantajoso para alcançar melhores resoluções nos dispositivos fabricados¹³.

Na polimerização por radicais livres, os fotoiniciadores podem ser divididos em dois grupos, de acordo com o mecanismo de formação dos radicais. Os fotoiniciadores classificados como *Norish* Tipo I como, por exemplo, a benzoíla⁶³, quando absorvem 1 ou 2 fótons, são levados a um estado excitado e sofrem quebra (ou cisão química), produzindo radicais, em geral, igualmente reativos. Podemos então dizer que esses fotoiniciadores passam por reações unimoleculares. Já os fotoiniciadores classificados como *Norish* Tipo II como, por exemplo, a benzofenona^{9,64}, não geram radicais independentemente, e a utilização de um co-iniciador se faz necessária. Tais fotoiniciadores passam por uma reação bimolecular com um co-iniciador para criar radicais. Assim, uma ligação se quebra homoliticamente, após a excitação, para formar dois radicais onde pelo menos um destes irá iniciar a reação de polimerização⁵. As reações unimoleculares e bimoleculares são esquematizadas na Fig. 2.8.

Figura 2.8 – Esquema de geração de radicais livres para os fotoiniciadores *Norish* Tipo I (reações unimoleculares) e *Norish* Tipo II, (reações bimoleculares).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O Lucirin TPO-L, que será utilizado neste trabalho, é um fotoiniciador *Norish* Tipo I. Na PA2F, a geração de radicais livres do Lucirin TPO-L é cessada quando a irradiação laser é

interrompida. Maiores detalhes sobre esse fotoiniciador serão apresentados no Capítulo 3, Seção 3.1.2.

Em sistemas de fotoiniciação catiônica, um ácido é gerado a partir da irradiação a laser. Diferentemente da fotopolimerização iniciada por radicais livres, a polimerização catiônica pode ocorrer até o consumo total dos monômeros, mesmo após interrupção da irradiação. Além disso, a fotopolimerização catiônica não é inibida pelo oxigênio. Diferentes classes de monômeros, tais quais, epóxi, ésteres vinílicos e siloxanos podem ser polimerizados por mecanismo catiônico.

Como anteriormente mencionado, dispositivos fabricados via PA2F podem ter geometrias complexas, de alta resolução e com potencial aplicabilidade nos mais diversos setores tecnológicos. O trabalho pioneiro nessa área, realizado por Maruo e colaboradores¹⁰, já demonstrava a possibilidade de fabricação de estruturas tridimensionais com relativa complexidade. Em 1998, o mesmo grupo confeccionou microestruturas semelhantes a um funil, com potencial aplicabilidade em microfluídica⁴¹. Na mesma linha, outros trabalhos demonstraram a fabricação de micro bombas e micro válvulas utilizando polimerização via absorção multifotônica^{65,66}. Tais estruturas possuem componentes móveis e manipuláveis, de grande interesse para o setor. Do ponto de vista da óptica e fotônica, diversos trabalhos têm desenvolvido estruturas que podem ser utilizadas como lentes de Fresnel ou lentes asféricas¹⁶, além de microressonadores de alta performance⁶⁷ confeccionados a partir de materiais poliméricos. O trabalho desenvolvido por Formanek e colaboradores⁶⁸ realiza a fabricação de microlentes utilizando múltiplos pontos focais⁶⁸, o que permite a fabricação de várias estruturas paralelamente.

Visando aplicações biológicas, diversos trabalhos vêm sendo realizados. Estruturas similares a microagulhas podem ser utilizadas para entrega de fármacos⁶⁹. Plataformas biocompatíveis, com diferentes geometrias também podem ser fabricadas via PA2F. Tais plataformas, também conhecidas como microambientes, podem ser aplicadas em estudos para avaliar ou investigar o desenvolvimento de bactérias^{22,70}, células^{18,71-73}, e até mesmo animais vermiformes, como, por exemplo, o nematódeo *Caenorhabditis elegans*⁷⁴.

A funcionalização dos materiais aplicados na PA2F aumenta ainda mais as oportunidades de aplicação das estruturas fabricadas. Dispositivos funcionalizados possuem características específicas, com propriedades diretamente relacionadas com a aplicação.

Como já mencionado, resinas acrílicas são facilmente funcionalizadas a partir da adição de outros compostos de interesse, utilizando rotinas específicas. Por exemplo, é possível incorporar às resinas um ou mais corantes opticamente ativos⁷⁵ e ainda sintonizar a

região de emissão da estruturas fotopolimerizada¹⁹. A Fig. 2.9 apresenta microestruturas dopadas com Fluoresceína Dissódica e Rodamina B.

Figura 2.9 – (a) Imagem de microscopia óptica de uma estrutura dopada com Fluoresceína Dissódica (lado esquerdo) e Rodamina B (lado direito). (b) Quando excitada em $\lambda = 325$ nm, é possível observar a fluorescência dos dois corantes. (c) Quando excitada em $\lambda = 550$ nm, somente a fluorescência da parte contendo Rodamina B é observada.

Fonte: OTUKA¹⁹

As estruturas apresentadas na Fig. 2.9 podem ser excitadas seletivamente. Por exemplo, utilizando uma excitação centrada em $\lambda = 325$ nm, observamos a fluorescência dos dois corantes. Quando a excitação utilizada é de $\lambda = 550$ nm, observa-se apenas a fluorescência da parte dopada com Rodamina B. Aqui, é interessante mencionar que os corantes ficam homogeneamente distribuídos através de todo o volume da microestrutura. Se uma terceira microestrutura dopada com o corante Estilbeno 420 for estruturada ao lado da estrutura dopada com Fluoresceína Dissódica, é possível a confecção de um microdispositivo com emissão do tipo RGB (do inglês, *Red, Green, Blue*)¹⁹.

Microestruturas dopadas com nanopartículas de ouro também podem ser fabricadas via PA2F^{20,76}. No entanto, a formação das nanopartículas no interior das microestruturas é conseguida somente após a realização de um tratamento térmico específico²⁰. Esse método de produção das nanopartículas é denominado dopagem indireta²⁰. Utilizando excitações convenientes, é possível observar emissão do tipo RGB nas microestruturas (Fig. 2.10).

Figura 2.10 – Imagens de fluorescência de microestruturas dopadas com nanopartículas de ouro. (a) Excitação centrada em $\lambda = 550$ nm, (b) Excitação centrada em $\lambda = 475$ nm e (c) Excitação centrada em $\lambda = 360$ nm.

Fonte: ALMEIDA⁷⁶

Polímeros conjugados, tais como o MEH-PPV, também podem ser misturados com as resinas acrílicas, visando à fabricação de interessantes dispositivos para aplicação em optoeletrônica²¹. Mesmo após todos os procedimentos de microfabricação, o MEH-PPV mantém suas propriedades ópticas inalteradas²¹. Também com atraentes propriedades optoeletrônicas, nanofios de Óxido de Zinco (ZnO) podem ser incorporados junto aos monômeros triacrílicos e microestruturas tridimensionais podem ser facilmente esculpidas⁷⁷.

Microestruturas funcionalizadas com drogas podem ser de grande interesse para estudos biológicos envolvendo testes de fármacos, ou até mesmo sistemas inteligentes para entrega de medicamentos. Microambientes seletivamente funcionalizados com o antibiótico Ciprofloxacina foram recentemente produzidos para avaliar o desenvolvimento das bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*)²². Tais microambientes tem em seu centro uma estrutura funcionalizada com antibiótico (Fig. 2.11 (a)). Quando as bactérias são inoculadas nesse microambiente, ocorre a difusão do medicamento em uma determinada área, onde é possível observar que, ao redor da estrutura funcionalizada, o número de bactérias é pequeno quando comparado com outras regiões do microambiente (Fig. 2.11 (b)).

Figura 2.11 – (a) Microambiente para avaliar o desenvolvimento bacteriano. A estrutura em destaque contém o antibiótico Ciprofloxacina. É possível observar um halo de inibição ao redor da estrutura dopada com antibiótico. (b) Densidade de bactérias em função da distribuição do antibiótico.

Fonte: Adaptado de OTUKA²²

A funcionalização de um dispositivo não precisa necessariamente ser realizada antes da fotopolimerização. Mesmo após a completa fabricação de uma estrutura, é possível promover sua funcionalização através da incorporação de partículas metálicas, moléculas orgânicas ou corantes fluorescentes em sua superfície^{78,79}. A funcionalização de estruturas

poliméricas com aminas primárias será de grande importância para o presente projeto (Capítulo 3, Seção 3.6).

Um aparato experimental utilizado na técnica de polimerização multifotônica pode ser construído de diferentes maneiras. Atualmente, já é possível encontrar equipamentos vendidos comercialmente para a realização de experimentos de PA2F.

Neste trabalho, o aparato experimental utilizado para fabricar as microestruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono é similar ao esquematizado na Fig. 2.12, tendo sido implementado no transcorrer do projeto.

Figura 2.12 – Esquema do aparato experimental utilizado neste trabalho para a técnica de polimerização via absorção de dois fótons.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em nosso experimento, utilizamos um oscilador laser de Ti:safira (*KMLabs*) operando em modo pulsado (*mode-locking*), bombeado por um laser CW, centralizado em 532 nm, (*Verdi V-10, Coherent*). O laser de bombeio opera com potência média em torno de 4,5W, o que resulta em potência média de saída do laser de Ti:Safira na ordem de 400 mW. O oscilador laser de Ti:Safira opera a uma taxa de repetição de 82 MHz, entregando pulsos com

duração de aproximadamente 100 fs. A banda do laser utilizado é centralizada em 780 nm, com largura espectral a meia altura (FWHM) de aproximadamente 50 nm.

Uma lâmina de meia onda e um polarizador (Fig. 2.12) são utilizados para controlar a potência (intensidade) do laser aplicado. Duas íris são utilizadas para facilitar o alinhamento do feixe laser no resto do sistema. Dois espelhos acoplados a motores galvanométricos são controlados utilizando uma placa de aquisição da *National Instruments*®, programada através da plataforma *LabVIEW*®. Cada espelho se move de forma independente, e em direções perpendiculares (x e y). O movimento destes espelhos deflete o feixe laser antes que este incida sobre a objetiva. No entanto, o movimento dos espelhos deve ser limitado, pois deflexões muito grandes fazem com que o feixe incida fora da entrada da objetiva, interrompendo a fabricação. Uma expansão do feixe laser é realizada para que toda a abertura numérica das objetivas seja utilizada. Com essa expansão, podemos utilizar objetivas com baixos valores de NA . Nesse aparato, um obturador mecânico (*shutter*) é utilizado para evitar polimerizações indesejadas. Esse obturador é colocado no foco das lentes utilizadas para expansão do feixe, a fim de otimizar sua abertura e fechamento.

As amostras utilizadas na técnica de PA2F são preparadas em cima de um pequeno substrato de vidro (chamado de substrato base), fixado em uma lâmina de microscópio convencional, com auxílio de fitas adesivas. O substrato base também é uma lâmina de microscópio, só que cortada em pequenos pedaços com área útil de aproximadamente 1 cm². Esses substratos devem ser rigorosamente limpos e secos, a fim de evitar impurezas que atrapalhem a fixação das estruturas no vidro. As fitas adesivas que seguram o substrato base também servem como espaçadores. É a espessura dessas fitas que delimitará fisicamente a altura máxima das microestruturas. Após a colocação da resina líquida sobre o substrato base, esta é coberta com uma lamínula de microscopia para evitar que se espalhe sobre os componentes do equipamento. Novamente, fitas adesivas fixam a lamínula junto à lâmina de microscópio. A utilização da lamínula se faz necessária nesta etapa, pois as objetivas que aqui utilizamos possuem pequenas distâncias de trabalho. Pela mesma razão a amostra é posicionada no aparato com a lamínula virada para a objetiva. Além disso, no suporte da amostra, um estágio de translação é acoplado, permitindo a movimentação da amostra na direção z , dado o caráter de tridimensionalidade a estrutura fabricada. O alinhamento do feixe laser na amostra que será polimerizada deve ser realizado cuidadosamente, a fim de garantir que as estruturas fiquem aderidas ao substrato base após todas as etapas de microfabricação.

O processo de polimerização pode ser acompanhado em tempo real utilizando um sistema independente de imageamento. Uma fonte de tensão controla a intensidade de um

LED vermelho ($\lambda \sim 650$ nm) que ilumina a amostra durante o procedimento de fotopolimerização. Cabe ressaltar que o LED utilizado não é capaz de induzir a excitação do fotoiniciador. A luz emitida pelo LED incide sobre um divisor de feixe, localizado depois da objetiva, e é focalizada por uma lente em uma câmera CCD, onde a fotopolimerização pode ser acompanhada em tempo real por um computador. Além disso, é a diferença de índices de refração entre a resina líquida (não polimerizada) e o polímero final que permite a visualização da fabricação.

As rotinas para fabricação das estruturas tridimensionais são feitas através da programação em *LabVIEW*®. Neste trabalho, um *software* desenvolvido em colaboração com o aluno de doutorado Gustavo F. B. de Almeida permite a fabricação de microestruturas com qualquer formato e complexidade, a partir de uma imagem 3D. Com esse software, também controlamos parâmetros importantes na microfabricação como, por exemplo, velocidade de varredura do feixe, densidade de pontos, tempo de exposição, entre outros. Resumidamente, uma imagem tridimensional, gerada a partir de *softwares* comerciais, pode ser separada na direção z em N planos bidimensionais. Durante a polimerização, o *software* desenvolvido reconhece esses N planos e polimeriza um a um, individualmente. Ao término de cada plano polimerizado, o estágio de translação (no eixo z) movimenta a amostra para cima e inicia a produção do plano seguinte, sobrepondo com o plano anterior. A sobreposição dos N planos 2D, após o término da polimerização, recupera o caráter tridimensional da estrutura desejada.

Após a produção de diversas estruturas, é necessário remover a parte líquida (não polimerizada) do substrato base. Amostras que não são funcionalizadas ficam submersas em etanol por aproximadamente 5-15 min. Em amostras funcionalizadas com nanotubos de carbono, o tempo de lavagem pode ser superior a 30 min, e, além disso, deve ser feito com etanol aquecido. Após a lavagem as amostras são secas em temperatura ambiente e guardadas protegidas da luz. Terminada a secagem, as estruturas já podem ser submetidas às análises necessárias.

Neste trabalho, uma segunda técnica de microfabricação a laser, denominada *microestruturação direta a laser* também é utilizada para microestruturar *bulks* poliméricos. A seção seguinte apresenta resumidamente alguns fundamentos da técnica em questão, bem como alguns detalhes sobre o aparato experimental utilizado nessa etapa.

2.2 Microestruturação direta a laser

A microestruturação direta a laser, ou simplesmente, microestruturação a laser, é uma técnica de fabricação bastante empregada na confecção de microdispositivos, pois possibilita a estruturação dos mais diversos tipos de materiais, entre eles, metais, vidros e polímeros.

Resumidamente, nessa técnica, um feixe laser alta potência, com pulsos de duração da ordem de pico ou femtossegundos é focalizado no volume de uma amostra, sendo direcionado de tal forma a modificar as estruturas ou propriedades do material de maneira desejada. Se a focalização do feixe se limita a superfície da amostra, é possível remover parte do material, processo que é denominado de ablação.

A modificação ou remoção de um material polimérico via laser normalmente é acompanhada de danos irreversíveis, ocasionados pela utilização de feixes bastante intensos e altamente focalizados. Esse processo, denominado *ruptura óptica*, ocorre de maneiras diferentes dependendo da duração de pulsos utilizada. Em pulsos de picossegundos, essa ruptura pode estar associada a processos térmicos envolvendo a interação da luz com a matéria⁸⁰. Em pulsos da ordem de femtossegundos a ruptura não tem relação direta com fenômenos térmicos e pode estar associada à geração de plasma⁸¹. A produção de plasma ocorre através de um processo de avalanche, onde elétrons livres são excitados pelo laser incidente, gerando um crescimento em cascata na densidade de elétrons livres no meio. É a ruptura óptica que causa a ablação superficial e micro explosões no volume do material, ambos os processos seguidos de vaporização, atomização ou aumento do índice de refração⁶⁴.

Dispositivos fabricados via microestruturação a laser podem ser aplicados em diferentes áreas tecnológicas. No campo da fotônica, essa técnica possibilita, por exemplo, a fabricação de guias de onda⁸²⁻⁸⁴ de maneira fácil, rápida e eficiente. Na Fig. 2.13 é apresentado um exemplo de guias de onda fabricados pela técnica de microestruturação direta a laser⁸⁴. A amostra utilizada para a produção desses guias é um material híbrido orgânico-inorgânico, dopado com Rodamina B (GPTS-TEOS-RdB), e sintetizado a partir da técnica sol-gel⁸⁵. Além disso, os guias são fabricados a aproximadamente 120 μm da superfície⁸⁴.

Figura 2.13 – (a) Imagem de microscopia óptica de um guia de onda produzido em uma amostra de GPTS-TEOS-RdB utilizando 9,6 nJ e velocidade de varredura de 100 μm/s. (b) Imagem transversal do guia produzido. (c) Distribuição de intensidade medida na saída do guia, onde as linhas brancas representam o perfil de intensidade vertical e horizontal.

Fonte: FERREIRA....⁸⁴

Neste trabalho, a técnica de microestruturação a laser é utilizada para produzir estruturas periódicas em diferentes amostras de polímeros funcionalizados, os quais são potencialmente aplicados em experimentos de lasers aleatórios. A Fig. 2.14 ilustra um esquema do aparato experimental utilizado para microestruturação a laser nas amostras poliméricas.

Figura 2.14 – Esquema do aparato experimental utilizado neste trabalho para a técnica de microestruturação direta a laser.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O aparato experimental (Fig. 2.14) utilizado para a microestruturação direta a laser faz uso de um oscilador laser Ti:safira (*Femtsource XL*), operando em modo pulsado (*mode-*

locking), centralizado em 800 nm, e com largura de banda espectral à meia altura (FWHM) de aproximadamente 18 nm. Esse laser possui uma taxa de repetição de 5,2 MHz, entregando pulsos com duração de aproximadamente 50 fs e energia de 100 nJ. Novamente, uma expansão do feixe laser é realizada para que toda a abertura numérica das objetivas seja utilizada. O obturador mecânico (*shutter*), posicionado logo após as lentes, evita estruturas indesejadas na amostra. Nesse aparato, o feixe laser fica parado e o que se movimenta é a amostra, a qual é fixa em estágios de translação (x , y e z).

O processo de microestruturação também é acompanhado em tempo real utilizando um sistema independente de imageamento. Um LED branco de intensidade controlável ilumina a amostra durante o procedimento de fabricação. A luz emitida pelo LED é direcionada à câmera CCD, onde a microfabricação pode ser monitorada com auxílio de um computador. As rotinas para fabricação das estruturas também são feitas através de programação em *LabVIEW*®.

No capítulo seguinte, apresentamos os materiais utilizados no preparo das amostras que são aplicadas nas duas técnicas de microfabricação descritas neste Capítulo. Apresentamos ainda a metodologia para o preparo das resinas funcionalizadas e os métodos de caracterização das estruturas produzidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizamos resinas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono e outros compostos de interesse como, por exemplo, polímeros conjugados e corantes fluorescentes. Neste Capítulo, inicialmente descrevemos os materiais que compõem a resina polimérica padrão, a qual será funcionalizada. Apresentamos também a caracterização dos nanotubos de carbono que são utilizados na funcionalização das resinas. Resinas funcionalizadas com nanotubos de carbono podem ainda ser misturadas com polímeros eletroluminescentes ou corantes da família dos xantenos, o que é interessante para aplicações nas áreas de óptica e optoeletrônica. Assim, também descrevemos neste Capítulo a metodologia para o preparo das resinas funcionalizadas, seja com nanotubos de carbono ou com nanotubos juntamente com outros compostos de interesse. A funcionalização superficial de estruturas poliméricas com os nanotubos de carbono é bastante interessante para aplicação em sensores. A rotina química para realizar essa funcionalização superficial também é apresentada neste Capítulo. Por fim, mencionamos quais os métodos de análise foram empregados para a caracterização das estruturas fabricadas.

3.1 Resinas poliméricas

As resinas poliméricas utilizadas neste trabalho vêm sendo amplamente empregadas na fabricação de dispositivos estruturados via polimerização por absorção de dois fótons e são preparadas a partir de três componentes principais: dois *monômeros triacrílicos*⁵⁹ e um *fotoiniciador*⁸⁶. O líquido obtido a partir da mistura dos três compostos é facilmente funcionalizado com corantes opticamente ativos¹⁹, nanopartículas²⁰ e antibióticos²², o que permite a fabricação de dispositivos com características particulares, de grande interesse para aplicações tecnológicas. Nas seções seguintes, detalhamos os monômeros e fotoiniciador utilizados neste trabalho.

3.1.1 Monômeros triacrílicos

Os dois monômeros utilizados na preparação das resinas são comercialmente vendidos pela empresa *Sartomer Arkema Group* e são conhecidos por *tris(2-hydroxy ethyl) isocyanurate triacrylate* (vendido comercialmente como “Monômero SR-368”) e *etoxilated (6) trimethylolpropane triacrylate* (vendido comercialmente como “Monômero SR-499”). A

Fig. 3.1 ilustra a estrutura molecular dos monômeros utilizados no preparo das resinas deste trabalho.

Figura 3.1 – Monômeros SR-368 e SR-499, vendidos comercialmente pela empresa *Sartomer*.
Fonte: Elaborado pelo autor.

As estruturas que fabricamos via polimerização por absorção multifotônica devem ser suficientemente rígidas para manterem sua geometria tridimensional e resistir ao procedimento de lavagem (feito para remover o material não polimerizado). A proporção utilizada de cada um dos monômeros triacrilatos deve equilibrar a densidade de entrelaçamentos (diretamente relacionada à dureza) e a taxa de conversão total do polímero final. O anel do monômero SR-368 fornece rigidez ao polímero final, enquanto que os grupos etoxilados presentes no monômero SR-499 diminuem o encolhimento que ocorre durante o processo de fotopolimerização, preservando assim a integridade da microestrutura produzida e evitando que o material se torne quebradiço⁵⁹.

3.1.2 Fotoiniciador Lucirin TPO-L

Como fotoiniciador, utilizamos o composto *2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenil phosphine oxide*, vendido comercialmente como “Lucirin TPO-L” pela empresa *BASF*. Esse fotoiniciador é comprado como uma solução líquida, o que facilita sua utilização e a mistura com os monômeros poliméricos. A Fig. 3.2 mostra a estrutura molecular do fotoiniciador utilizado.

Fotoiniciador Lucirin TPO-L

Figura 3.2 – Fotoiniciador Lucirin TPO-L vendido comercialmente pela empresa *BASF*.
Fonte: Elaborado pelo autor.

O fotoiniciador Lucirin TPO-L desencadeia a polimerização por radicais livres e o mecanismo de formação dos radicais é dado por reação unimolecular (fotoiniciador Tipo I). Uma molécula de Lucirin-TPO-L, quando excitada por dois fótons, se quebra entre a ligação C-P (Fig. 3.2), desencadeando assim o início do processo de fotopolimerização (Fig. 3.3).

Figura 3.3 – Fotoiniciador Lucirin TPO-L vendido comercialmente pela empresa *BASF*.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em 2008, Mendonça e colaboradores⁴⁸ realizaram um estudo caracterizando a absorção linear e não linear de uma amostra líquida de Lucirin TPO-L. Nesse estudo, observou-se que o pico máximo da absorção linear do composto está centrado em torno de 365 nm, enquanto que para a absorção de dois fótons (absorção não linear) existem três picos definidos: um bastante intenso, localizado em torno de 610 nm, e outros dois, de menor intensidade, centralizados em 730 nm e 780 nm. A banda situada em 780 nm se torna bastante conveniente para o experimento com a técnica de polimerização via absorção de dois fótons, pois o laser de femtossegundos que utilizamos neste trabalho está centralizado na mesma região e o fotoiniciador, a partir de 500 nm, é altamente transparente, isto é, não tem absorção linear significativa em torno de 780 nm.

3.1.3 Microestruturas não funcionalizadas fabricadas pela técnica de polimerização via absorção multifotônica utilizando diferentes proporções entre os monômeros

A presente seção apresenta microestruturas fabricadas pela técnica de polimerização via absorção multifotônica, utilizando resinas preparadas com diferentes proporções entre os monômeros, porém mantendo fixa a concentração do fotoiniciador. O objetivo desta etapa é avaliar a influência da proporção dos monômeros na resolução espacial das microestruturas fabricadas. Estes resultados foram obtidos em colaboração com o aluno Pedro M. Cônsoli, durante seu estágio de iniciação científica no Grupo de Fotônica – IFSC – USP.

A primeira etapa desta análise foi avaliar o limiar de polimerização em função da concentração dos compostos. Nesse trabalho, esse limiar é determinado visualmente. A Fig. 3.4 apresenta o gráfico do limiar de polimerização em função da concentração do monômero SR-368 (curva preta), em relação à concentração do SR-499. Aqui, os percentuais apresentados para todas as concentrações são calculados em relação ao peso dos compostos.

Figura 3.4 – Limiar de polimerização em função da concentração do monômero SR-368 (curva preta). A concentração de fotoiniciador nas diferentes resinas é mantida em torno de 3% em peso (curva azul).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando a curva apresentada na Fig. 3.4 (curva preta) é possível verificar que o limiar de polimerização diminui com o aumento da concentração do monômero SR-368. Esse resultado pode indicar uma melhor eficiência da geração de radicais livres e formação de centros ativos quando temos uma maior concentração do monômero citado. Apesar de notarmos uma pequena variação na concentração de fotoiniciador nas amostras preparadas, essa flutuação não interferiu em nossos resultados.

Utilizando as resinas com diferentes concentrações dos monômeros, diversas microestruturas foram fabricadas via a técnica de polimerização por absorção multifotônica. Na Tab. 3.1 apresentamos as proporções entre os compostos de algumas resinas utilizadas para o processo de fotopolimerização. Novamente, os percentuais apresentados são calculados em relação ao peso dos compostos e o nome das amostras é dado em relação ao percentual do monômero SR-368 na mistura. A Fig. 3.5 apresenta o modelo de estrutura utilizado no processo de fotopolimerização (Fig. 3.5 (a)), bem como imagens de microscopia eletrônica de varredura (obtidas no microscópio *Hitachi*, modelo TM 3000) para as diferentes microestruturas fabricadas (Fig. 3.5 (b) – (f)).

Tabela 3.1 – Amostras preparadas com diferentes proporções dos monômeros, mantendo concentração do fotoiniciador em torno de 3% em peso.

Nome da Resina (em relação ao percentual do Monômero SR-368)	Concentração de SR-368 (%)	Concentração de SR-499 (%)	Concentração de Lucirin TPO-L (%)
Resina 0%	0%	97%	≈ 3%
Resina 28,5%	28,5%	68,5%	≈ 3%
Resina 48,5%	48,5%	48,5%	≈ 3%
Resina 68,5%	68,5%	28,5%	≈ 3%
Resina 97%	97%	0%	≈ 3%

Figura 3.5 – Microestruturas fabricadas pela técnica de polimerização via absorção multifotônica, variando a proporção dos monômeros SR-368 e SR-499, mantendo a concentração do fotoiniciador Lucirin TPO-L em torno de 3%. (a) Modelo tridimensional utilizado para a fabricação das microestruturas. (b) Microestrutura fabricada com a Resina 0%. (c) Microestrutura fabricada com a Resina 28,5%. (d) Microestrutura fabricada com a Resina 48,5%. (e) Microestrutura fabricada com a Resina 68,5%. (f) Microestrutura fabricada com a Resina 97%. Escalas na imagem: 10 μm . Para a análise em questão, todas as microestruturas foram recobertas com carbono.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo de estrutura utilizado nesta etapa do trabalho (Fig. 3.5 (a)) é composto por dois cubos conectados por uma linha suspensa (estruturada apenas na última camada). Essa linha é polimerizada através de uma única passagem do laser. Nesta etapa utilizamos uma objetiva de 60× (N.A. = 0.85), sendo que a potência de polimerização foi de 70% acima do limiar apresentado na Fig. 3.4. A utilização desse percentual acima do limiar de polimerização foi necessária para que a fotopolimerização da linha suspensa ocorresse de forma integra. As microestruturas fabricadas com diferentes proporções dos monômeros, apresentadas na Fig. 3.5, possuem excelente qualidade estrutural mesmo após o procedimento de lavagem. Para avaliar a resolução espacial das estruturas, uma análise é feita em torno da linha suspensa. Com auxílio de *software* apropriado, realizamos a medida da espessura dessas linhas em diferentes posições. Para as estruturas fabricadas com as resinas 0% e 28,5%, a resolução da linha suspensa é em torno de 900-1000 nm. Para as estruturas fabricadas com as resinas 48,5% e 68,5%, a resolução da linha suspensa é em torno de 750-900 nm. Por fim, para a estrutura feita com a resina 97%, a resolução é superior a 500 nm. A melhor resolução espacial obtida nessas estruturas pode estar associada ao encolhimento do polímero após a fotopolimerização. Neste trabalho o encolhimento das estruturas não é desejado, e por isso optamos por utilizar resinas compostas a partir da mistura em proporções iguais dos dois monômeros SR-368 e SR-499.

As resinas poliméricas utilizadas neste trabalho são funcionalizadas com nanotubos de carbono. Uma segunda funcionalização dessas resinas com corantes orgânicos ou polímeros conjugados aumenta o interesse em aplicações tecnológicas. Nas seções seguintes, apresentamos os materiais utilizados para funcionalização das resinas acrílicas, bem como a metodologia para o preparo dessas resinas funcionalizadas.

3.2 Nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH)

Os nanotubos de carbono que utilizamos neste trabalho possuem paredes simples e são funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH). A grande vantagem desses materiais é a presença de um ácido carboxílico em uma das extremidades dos nanotubos, permitindo posteriores funcionalizações. Além disso, a utilização de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido carboxílico serão fundamentais para funcionalização superficial em microestruturas puras. A Fig. 3.6 apresenta uma ilustração dos nanotubos de carbono em questão. Esse composto é vendido comercialmente pela empresa *Sigma Aldrich* (cód. 652490,

>90% *carbon basis*, 4-5 nm $\times$ 0,5-1,5 μ m, *bundle dimensions*, 5-8% de impurezas) e é solúvel em água e dimetilformamida (DMF).

Figura 3.6 – Nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH), vendidos comercialmente pela empresa *Sigma Aldrich*.
Fonte: SIGMA ALDRICH....⁸⁷

Os NTCPS-COOH serão o principal material utilizado para funcionalização das resinas acrílicas. As microestruturas fabricadas a partir dessas resinas, via polimerização por absorção multifotônica, terão suas propriedades mecânicas e elétricas investigadas (resultados apresentados no Capítulo 4).

3.2.1 Caracterização dos NTCPS-COOH

Na Fig. 3.7 (a) apresentamos uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH) quando dispersos em dimetilformamida (DMF) e posteriormente secos. Na Fig. 3.7 (b), mostramos imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) – campo escuro, dos NTCPS-COOH também dissolvidos em DMF.

Figura 3.7 – Caracterização dos NTCPS-COOH utilizando técnicas de microscopia. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET - campo escuro).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda na Fig. 3.7, podemos notar a presença de alguns aglomerados destacados em branco intenso. Esses aglomerados estão associados a impurezas existentes nos NTCPS-

COOH durante sua síntese e funcionalização. Uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nos NTCPS-COOH foi realizada para identificar essas impurezas. O resultado da análise é apresentado na Fig. 3.8.

Figura 3.8 – (a) Aglomerado de impureza onde foi realizada a análise de EDS. (b) Resultado da análise de EDS constatou que a impureza é o elemento Níquel (Ni).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando a técnica de EDS, acoplada a um microscópio eletrônico de transmissão, constatamos que essas impurezas são Níquel (Ni). O sinal de Cobre (Cu) detectado na análise EDS apresentada na Fig. 3.8 (b) está associado ao material da grade utilizada para o posicionamento da amostra durante a análise no MET.

Os NTCPS-COOH também foram caracterizados pela técnica de espectroscopia Raman. Para essa análise, utilizamos o material como recebido pelo fabricante (sem dissolvê-lo). A Fig. 3.9 apresenta o sinal Raman característico dos NTCPS-COOH.

Figura 3.9 – Sinal Raman característico dos NTCPS-COOH utilizados nesse trabalho. Os principais picos dos NTCPS-COOH estão destacados em vermelho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro Raman apresentado na Fig. 3.9, o pico localizado abaixo de 250 cm^{-1} é denominado Banda RBM^{88,89}. Esse pico está associado aos modos radiais de respiração dos nanotubos. Esse pico de frequência só aparece em nanotubos de parede simples e depende essencialmente do diâmetro dos NTCPS^{88,89}. O pico largo característico na região em torno de 1340 cm^{-1} , chamado Banda D, é associado a estruturas gráficas desordenadas. Já o pico de alta intensidade entre $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ é denominado Banda G. Esse pico está associado aos modos de vibração tangencial dos átomos de Carbono (C). Por fim, o pico ao redor de 2600 cm^{-1} é chamado de Banda G', e corresponde ao segundo harmônico da Banda D.

3.3 Polímero conjugado MEH-PPV

O polímero conjugado *Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]*, também conhecido como MEH-PPV, tem suas propriedades eletroluminescentes e ópticas não lineares bem conhecidas⁹⁰⁻⁹⁴ e desperta grande interesse da comunidade para aplicações na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos como, por exemplo, OLEDs (do inglês, *organic light emitting diodes*), *displays* flexíveis e sensores. Na última década, é notável a aplicação desse polímero em técnicas de microfabricação a laser, visando à confecção e aplicação em dispositivos miniaturizados^{21,95}.

A Fig. 3.10 apresenta a estrutura do polímero MEH-PPV.

Figura 3.10 – Polímero eletroluminescente MEH-PPV, vendido comercialmente pela empresa *Sigma Aldrich*.
Fonte: SIGMA ALDRICH....⁹⁶

Comercialmente vendido como pequenas partículas avermelhadas, o polímero MEH-PPV é solúvel em clorofórmio e apresenta coloração levemente alaranjada (em detalhe na Fig. 3.11). Os espectros de absorção (curva preta) e emissão (curva vermelha) de uma solução de MEH-PPV dissolvido em clorofórmio ($0,02\text{ mg/mL}$) são apresentados na Fig. 3.11.

Figura 3.11 – Espectro de absorção do polímero MEH-PPV dissolvido em clorofórmio (curva preta) e espectro de emissão normalizado da mesma solução (curva vermelha). O máximo de absorção da solução está centralizado em torno de 500 nm, enquanto que a emissão está localizada na região de 560-600 nm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O máximo de absorção da solução do MEH-PPV dissolvido em clorofórmio (curva preta) está centralizado em torno de 500 nm, que corresponde à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do polímero⁹⁴. A curva de emissão (curva vermelha) apresenta uma banda na região de 560-600 nm. Neste trabalho, o polímero conjugado em questão será misturado juntamente com a resina acrílica e NTCPS-COOH para investigação das propriedades optoeletrônicas nas microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica (resultados apresentados no Capítulo 5).

3.4 Corante fluorescente Rodamina B

O corante orgânico comercialmente conhecido como Rodamina B é amplamente utilizado como marcador fluorescente em análises microscópicas⁹⁷ e bastante empregado como meio ativo para lasers⁹⁸. Pertencente à família dos xantenos, esse corante tem suas propriedades de fluorescência muito bem conhecidas⁹⁹⁻¹⁰¹ e vem sendo bastante aplicado como dopante opticamente ativo em microestruturas polimerizadas por absorção de dois fótons^{19,75,102}.

A Fig. 3.12 apresenta a estrutura química da Rodamina B.

Figura 3.12 – Corante fluorescente Rodamina B, vendido comercialmente pela empresa *Exciton*.
Fonte: EXCITON....¹⁰³

Comercialmente vendida como pequenos cristais esverdeados, a Rodamina B quando dissolvida em etanol apresenta uma coloração rosada (em detalhe na Fig. 3.13). O espectro de absorção (curva preta) de uma solução de Rodamina dissolvida em etanol (0,02 mg/mL) e o seu respectivo espectro de emissão normalizado (curva vermelha) são apresentados na Fig. 3.13. O máximo de absorção da solução de Rodamina B dissolvida em etanol está centralizado em torno de 550 nm, enquanto que o máximo de emissão da fluorescência está localizado em torno de 580 nm.

Figura 3.13 – Espectro de absorção da Rodamina B dissolvida em etanol (curva preta) e espectro de fluorescência normalizado da mesma solução (curva vermelha). O máximo de absorção está centralizado em torno de 550 nm, enquanto que o máximo de emissão está localizado em torno de 580 nm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, utilizamos a Rodamina B misturada junto as resinas poliméricas puras, ou resinas funcionalizadas com NTCPS-COOH, a fim de obter resinas opticamente ativas. A partir dessas resinas, amostras macroscópicas são polimerizadas via absorção de um fóton e posteriormente microestruturas com laser de femtossegundos, visando aplicações em lasers aleatórios (resultados apresentados no Capítulo 6).

3.5 Preparação das resinas poliméricas com NTCPS-COOH e outros compostos de interesse

As resinas dopadas com NTCPS-COOH, que serão utilizadas no processo de microfabricação via polimerização multifotônica, são preparadas em uma proporção igual dos monômeros SR-368 e SR-499, com 3% (em peso) de fotoiniciador. Para adicionar os NTCPS-COOH junto à resina, é necessário primeiramente dissolvê-los em água. Nesta etapa, não podemos produzir resinas com NCTPS-COOH dispersos em DMF, pois a evaporação desse solvente quando misturado à resina é bastante lenta. Seguindo as recomendações do fabricante, 0,1 mg de NTCPS-COOH são dissolvidos em 1 mL de água deionizada (concentração de 0,1 mg/mL). Para melhorar o procedimento de dispersão, levamos a solução em um banho ultrassônico por 1 h. Após essa etapa, o preparo da resina funcionalizada com NTCPS-COOH inicia-se com a mistura dos monômeros por aproximadamente 15 min, em um agitador mecânico, com temperatura fixa em 50 °C. A temperatura tem como objetivo diminuir a viscosidade dos monômeros e assim facilitar a mistura. Após essa etapa, os NTCPS-COOH já dissolvidos são acrescentados ao líquido e a solução é novamente levada para agitação mecânica (até o solvente evaporar completamente), com aquecimento em 50 °C. Após esse período, levamos a solução para um ultrassom por períodos diferenciados: por exemplo, se a concentração de NTCPS-COOH na resina for de 0,01%, o tempo de ultrassom é de aproximadamente uma hora; já se a concentração for 100 vezes maior (1,00%), esse período de ultrassom pode superar 4,5 horas. É importante ressaltar que a cada intervalo de 30 min no ultrassom, levamos a solução para agitação mecânica por um período de 15 min. Ao final de todo o processo, obtemos uma resina funcionalizada bastante homogênea. A adição de fotoiniciador é feita somente após a obtenção da resina homogênea, instantes antes da utilização para microfabricação. Uma resina funcionalizada com NTCPS-COOH pode ser guardada por até duas semanas, no entanto, sempre antes de sua utilização é necessário submetê-la a agitação mecânica e ultrassom, seguindo a metodologia previamente descrita.

Para funcionalizar as resinas poliméricas com polímero MEH-PPV, dissolvemos o polímero conjugado em clorofórmio e adicionamos os monômeros em iguais proporções. Após agitação mecânica dos produtos e a evaporação completa do solvente, seguimos todos os procedimentos descritos anteriormente para adicionar os NTCPS-COOH junto à resina misturada com MEH-PPV. De forma semelhante, a funcionalização das resinas acrílicas com Rodamina B é feita a partir da dissolução do corante em etanol e adição em partes iguais dos monômeros. Após agitação mecânica dos produtos e a evaporação completa do solvente, os

procedimentos são repetidos para incorporação dos NTCPS-COOH junto à resina dopada com Rodamina B.

3.6 Recobrimento de estruturas poliméricas com NTCPS-COOH utilizando uma técnica de acoplamento carbodiimida

Neste trabalho, também temos o interesse em funcionalizar a superfície das estruturas fotopolimerizadas, promovendo uma espécie de recobrimento das estruturas com os NTCPS-COOH. Para o recobrimento de estruturas poliméricas com os NTCPS-COOH utilizamos uma técnica de acoplamento carbodiimida, frequentemente utilizada para ligar diferentes moléculas através de reações entre grupos carboxílicos e aminas primárias¹⁰⁴. Para que essa reação ocorra, é necessária a utilização de um composto, conhecido como EDC (*N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride). A Fig. 3.14 apresenta um sucinto esquema para o acoplamento de diferentes moléculas utilizando o composto EDC.

Figura 3.14 – Técnica de acoplamento carbodiimida. Uma molécula M_1 funcionalizada com um grupo carboxílico (i) reage com o composto EDC (ii). O resultado dessa reação é a formação de um produto instável (iii). O composto instável reage com a molécula M_2 , funcionalizada com amina primária. O resultado dessa reação é uma forte ligação entre o grupo carboxílico e a amina, ligando assim as moléculas M_1 e M_2 (iv). A reação em questão gera um subproduto (v).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, o composto EDC é adquirido da empresa *Sigma Aldrich*. O acoplamento de grupos carboxílicos junto a aminas primárias pode ser resumidamente descrito como: a reação química em meio aquoso do composto EDC com moléculas funcionalizadas com grupos carboxílicos resulta na formação de um produto instável (Fig.3.14 (iii)). Esse produto instável pode então reagir com moléculas funcionalizadas com aminas e o resultado dessa nova reação é a formação de uma forte ligação entre o grupo carboxílico e a amina, unido assim as duas moléculas inicialmente separadas (Fig.3.14 (iv)).

Em nosso experimento, o grupo carboxílico está presente nos nanotubos de carbono. As amins serão aderidas ao polímero acrílico utilizando uma adaptação da metodologia desenvolvida em 2008 por Linjie Li e colaboradores⁷⁹ e um tradicional método denominado *adição seletiva de Michael*¹⁰⁵. Na adição seletiva de Michael, uma amina é ligada ao polímero acrílico após a substituição (ou quebra) da ligação dupla C=C (presente nos grupos acrílicos). Este processo não deixa amins livres no substrato, apenas na superfície do polímero. Uma vez que as amins estiverem presentes na superfície da microestrutura, diversas rotas químicas podem ser utilizadas para recobri-las com diferentes compostos, inclusive nanotubos de carbono. A metodologia desenvolvida por Linjie Li e colaboradores⁷⁹ inicia-se após a fabricação das microestruturas via polimerização por absorção multifotônica. As estruturas poliméricas prontas são imersas por 15 min em uma solução aquosa de etilenodiamina (preparada com 20% de etilenodiamina em volume de solução). O tempo mencionado é o suficiente para ocorrer à adição seletiva de Michael. Após a imersão, as amostras são retiradas da solução de etilenodiamina e lavadas em água deionizada por três vezes (5 min. cada vez). A adição de amina junto ao polímero pode ser confirmada através de espectroscopia de Raios-X ou através da reação do polímero funcionalizado com corante orgânico Cloreto de Dansila, que exibe forte fluorescência quando reagido com amins primárias⁷⁹.

Para realização do acoplamento dos nanotubos de carbono junto ao polímero, 1 mg do composto EDC foi dissolvido em 10 mL de água deionizada e em seguida essa solução é misturada com 10 mL de solução aquosa de NTCPS-COOH (concentração de 0,1 mg/mL), onde ficam em lenta agitação mecânica por 15 min. Após a agitação, as estruturas com amins aderidas são imersas na solução por 1 h. Em seguida, as estruturas são lavadas três vezes em água deionizada, por 5 min cada vez.

3.7 Métodos de caracterização das estruturas poliméricas funcionalizadas com NTCPS-COOH e compostos de interesse

Neste trabalho, a qualidade estrutural das microestruturas produzidas via polimerização por absorção multifotônica é avaliada com auxílio de técnicas de microscopia, utilizando um microscópio *Carl Zeiss*, modelo LSM 700 (que pode ser utilizado tanto para imagens de microscopia óptica quanto confocal) e um microscópio eletrônico de varredura *Hitachi*, modelo TM 3000. Ambos os microscópios fazem parte da infraestrutura do Grupo de Fotônica – IFSC – USP. A espectroscopia Raman é utilizada para avaliação da distribuição dos NTCPS-COOH no interior das microestruturas. Nessas análises, realizadas em

colaboração com o Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, utilizamos um micro-Raman *Renishaw*, modelo RM 2000, com resolução de 2 cm^{-1} e fonte de excitação de $\lambda = 633\text{ nm}$, com potência de $250\text{ }\mu\text{W}$. O micro-Raman (Laboratório de Filmes Finos – IFSC – USP), é acoplado a um microscópio óptico *Leica*, modelo DMLM, com uma objetiva de $\text{NA} = 0.75$ para obter um tamanho de spot de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$. Um microscópio de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) *NanoSurf*, modelo Easy 2 (Grupo de Fotônica) é utilizado para avaliar mudanças nas propriedades micromecânicas das estruturas fotopolimerizadas. Além disso, testes de nanoindentação utilizando esse AFM foram realizados em amostras com diferentes concentrações de NTCPS-COOH. Medidas elétricas foram realizadas com auxílio de um *source meter Keithley*, modelo 2636B pertencente ao Grupo de Polímeros – IFSC – USP.

As amostras macroscópicas utilizadas no experimento de laser aleatório também são caracterizadas com auxílio de microscopia óptica e confocal, utilizando o microscópio *Carl Zeiss*, modelo LSM 700. Além disso, os sinais de lasers aleatório proveniente dessas amostras podem ser monitorados com um espectrofotômetro *Ocean Optics*, HR4000.

Nos Capítulos seguintes, apresentamos os resultados obtidos durante a execução deste trabalho.

4 MICROESTRUTURAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO

Microestruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono são bastante atrativas, pois podem ser aplicadas como dispositivos em diversas áreas tecnológicas. A fabricação dessas estruturas utilizando técnicas de processamento a laser vem crescendo amplamente nos últimos cinco anos.

Em 2012, Guo e colaboradores³⁰ demonstraram pela primeira vez na literatura a fabricação de linhas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono, utilizando de polimerização via absorção de um ou mais fótons. Além disso, os autores investigaram possíveis alterações nas propriedades elétricas do polímero funcionalizado. No ano seguinte, Ushiba e colaboradores³¹ apresentaram compósitos poliméricos tridimensionais funcionalizados com nanotubos de carbono (0,01% em peso), fabricados via polimerização multifotônica. Em 2014, o mesmo grupo demonstrou que durante o processo de microfabricação a laser, era possível alinhar os nanotubos dentro da estrutura, de acordo com o sentido de varredura do feixe³². Tal alinhamento é bastante conveniente, pois diversos estudos já demonstraram que um compósito contendo nanotubos de carbono alinhados tem suas propriedades (elétricas, térmica e mecânica) melhoradas em relação aos compósitos com nanotubos aleatoriamente distribuídos na matriz¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

Em 2015, nosso grupo apresentou a fabricação de estruturas poliméricas tridimensionais com nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH). Em nosso estudo, utilizamos diferentes concentrações de NTCPS-COOH (partindo de 0,01% até 1%, em peso) para fabricar as estruturas funcionalizadas¹⁰⁹. Os resultados publicados na Ref.¹⁰⁹ fazem parte deste projeto de Doutorado e serão detalhados nas seções a seguir.

4.1 Fabricação de microestruturas poliméricas funcionalizadas com nanotubos de carbono a partir da técnica de polimerização via absorção multifotônica

As microestruturas funcionalizadas que produzimos neste trabalho, e que serão apresentadas neste Capítulo, foram confeccionadas com a Resina 48,5% (descrita na Seção 3.1.3), funcionalizada com diferentes concentrações (em peso) de NTCPS-COOH. Por conveniência, toda vez que nos referirmos à concentração percentual dos nanotubos nas microestruturas estaremos nos referindo ao percentual em peso. As resinas utilizadas nesta

etapa foram preparadas como descrito no Capítulo 3, Secção 3.5. A título de ilustração, na Fig. 4.1 apresentamos imagens de microscopia óptica de uma microestrutura pura (sem nanotubos, Fig. 4.1 (a)), e microestruturas fabricadas com 0,01% (Fig. 4.1 (b)) e 0,05% (Fig. 4.1 (c)) de NTCPS-COOH.

Figura 4.1 – Imagens de microscopia óptica de microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica. (a) Microestrutura pura. (b) Microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH. (c) Microestrutura funcionalizada com 0,05% de NTCPS-COOH. Escala nas figuras de 10 μm .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na microestrutura apresentada na Fig. 4.1 (b) podemos observar que a coloração da estrutura é levemente acinzentada, devido à inserção de NTCPS-COOH na matriz polimérica. Na Fig. 4.1 (c) é possível observar que a concentração de 0,05% de NTCPS-COOH incorporada à matriz polimérica diminui bastante a transparência da estrutura fotopolimerizada.

A Fig. 4.2 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microestruturas fabricadas com diferentes concentrações de NTCPS-COOH.

Figura 4.2 – Imagens de MEV de microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica. (a) Microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH. (b) Microestrutura funcionalizada com 0,05% de NTCPS-COOH. (c) e (d) Microestruturas funcionalizadas com 1% de NTCPS-COOH.

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar através das imagens de MEV apresentadas na Fig. 4.2 que as estruturas fotopolimerizadas possuem uma boa qualidade e integridade estrutural, mesmo com uma leve rugosidade sendo observada em suas superfícies. Microestruturas funcionalizadas com 1,00% de NTCPS-COOH também são produzidas com sucesso, possibilitando até mesmo a fabricação de estruturas com significativo grau de complexidade (Fig. 4.2 (d)).

Mesmo utilizando baixas concentrações de NTCPS-COOH (0,01%), é possível observar que alguns feixes (*bundles*) de nanotubos ficam expostos para fora estrutura polimerizada. A Fig. 4.3 (a) mostra uma imagem de MEV de um arranjo de microestruturas fabricadas com 0,01% de NTCPS-COOH, onde, após magnificação da superfície, é possível observar feixes de nanotubos para fora da microestrutura (em detalhe, na Fig. 4.3 (b)).

Figura 4.3 – (a) Imagens de MEV de microestruturas fabricadas via polimerização por absorção multifotônica, funcionalizadas com 0,01% de NTCPS-COOH. (b) Magnificação do topo de uma microestrutura: é possível observar feixes de NTCPS-COOH para fora da estrutura.

Fonte: Adaptado de OTUKA...¹⁰⁹

A presença dos NTCPS-COOH nas microestruturas é confirmada utilizando a técnica de espectroscopia Raman. A Fig. 4.4 (a) apresenta o espectro obtido quando uma análise espectroscópica foi realizada na ponta de um cone funcionalizado com 0,01% de nanotubo de carbono (em detalhe na Fig. 4.4 (a)). A resolução da ponta do cone é de aproximadamente 650 nm. Na Fig. 4.4 (b), é apresentado o espectro Raman característico dos NTCPS-COOH, os quais já foram apresentados no Capítulo 3 (Fig. 3.9, Seção 3.2.1) e são novamente reproduzidos aqui para fins de comparação. Nessas análises, utilizamos um micro-Raman *Renishaw*, modelo RM 2000, acoplado a um microscópio óptico *Leica*, modelo DMLM. A fonte de excitação utilizada nessa análise tem comprimento de onda de 632.83 nm (HeNe), com potência de 250 μm. A resolução do micro-Raman é de 2 cm⁻¹. A objetiva utilizada possui NA = 0.75, onde é possível obter um spot de aproximadamente 1 μm.

Figura 4.4 – (a) Espectro Raman realizado em uma microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH. O espectro foi obtido na ponta do cone em destaque. (b) Sinal Raman característico dos NTCPS-COOH utilizados nesse trabalho. Os principais picos dos NTCPS-COOH estão destacados em vermelho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando os espectros Raman apresentados na Fig. 4.4 (a) e (b), observamos que estes são bastante similares. É possível observar todos os principais picos associados ao sinal Raman dos NTCPS-COOH (destacados em vermelho na Fig. 4.4). No entanto, devemos notar três sutis diferenças. A primeira está associada à fluorescência do polímero, que modifica o *background* na Fig. 4.4 (a). A segunda diferença está associada à banda D. É possível notar que junto ao polímero, a banda D dos nanotubos de carbono aparece mais larga e mais intensa do que no espectro Raman dos nanotubos puros. Essa alteração na banda D está relacionada ao aumento de defeitos nos nanotubos, provavelmente ocasionado pelos métodos de preparo das resinas e fabricação das microestruturas. No entanto, esse aumento de defeitos não interfere nas propriedades mecânicas e elétricas dos nanotubos de carbono, como veremos no Capítulo 5. Por fim, o pequeno alargamento da banda G no espectro da Fig. 4.4 (a) está relacionado a interação dos NTCPS-COOH com o polímero acrílico (ver posteriormente a Fig. 4.9)

Para aplicação em dispositivos, é desejável que os nanotubos fiquem homogeneamente distribuídos em todo o volume da estrutura fotopolimerizada. Para avaliar a distribuição dos NTCPS-COOH no interior das microestruturas, também realizamos análises utilizando espectroscopia Raman. Por simplicidade, realizamos essas análises em microcubos funcionalizados com 1% de NTCPS-COOH. Os microcubos analisados tinham arestas de aproximadamente 10 μm . O monitoramento do espectro Raman foi feito ao redor das Bandas D e G.

A primeira avaliação da distribuição dos NTCPS-COOH foi feita pelo volume da microestrutura. Partindo da superfície, diferentes planos no interior das microestruturas foram analisados. Na Fig. 4.5 mostramos um exemplo da microestrutura analisada, bem como os resultados obtidos.

Figura 4.5 – (a) Análise da distribuição dos nanotubos no volume de uma microestrutura funcionalizada com 1% de NTCPS-COOH. (b) O monitoramento do sinal Raman é feito ao redor da Banda G (em aproximadamente 1590 cm^{-1}). Os espectros Raman mostram a presença de NTCPS-COOH por todo o volume da microestrutura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Fig. 4.5 (b) é possível observar que os NTCPS-COOH estão distribuídos por todos os planos da microestrutura. Como mostrado anteriormente na Fig. 4.3 (b), os NTCPS-COOH podem sair pela superfície das estruturas. Devido a esse fato, o sinal Raman obtido na superfície da microestrutura é mais intenso do que nos outros planos. Além disso, quando fazemos as análises nos planos interiores da amostra, a resina provoca um significativo espalhamento do laser, o que faz com que o sinal coletado seja atenuado.

Também realizamos a análise da distribuição dos NTCPS-COOH em diferentes posições nos planos da mesma microestrutura. A análise foi realizada na diagonal dos planos, considerando seis diferentes pontos para análise: o ponto (i), fora da microestrutura, tomado como referência; os pontos (ii) e (vi), localizados nos vértices (cantos) da microestrutura; e por fim os pontos (iii) a (v), localizados na diagonal do plano.

A Fig. 4.6 (a) ilustra o esquema utilizado para essas análises, e a Fig. 4.6 (b) apresenta o resultado da distribuição dos NTCPS-COOH no plano central do microcubo ($5\text{ }\mu\text{m}$ acima da superfície).

Figura 4.6 – (a) Análise da distribuição dos nanotubos no plano central de uma microestrutura funcionalizada com 1% de NTCPS-COOH. (b) O monitoramento do sinal Raman é feito ao redor da Banda G (em aproximadamente 1590 cm^{-1}). Os espectros Raman mostram a presença de NTCPS-COOH por todo o plano da microestrutura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise apresentada na Fig. 4.6 (b), é possível observar os seguintes resultados: o ponto (i), localizado fora da microestrutura, não apresenta sinal Raman dos NTCPS-COOH, pois como dito anteriormente, é a nossa referência (vidro). Os pontos (ii) e (vi), localizados nos vértices da microestrutura, apresentam um pequeno sinal Raman, ao redor da Banda G. Já nos pontos de (iii) a (v), facilmente visualizamos os picos característicos das Bandas D e G dos NTCPS-COOH.

Os resultados apresentados nas Fig. 4.5 e Fig. 4.6 mostram que os NTCPS-COOH estão bem distribuídos no interior das microestruturas funcionalizadas, o que as torna bastante interessante para aplicação em microdispositivos.

Microestruturas funcionalizadas com corantes opticamente ativos são bastante interessantes para aplicações em óptica e fotônica. Nesse contexto, visando à aplicação em dispositivos, diversos trabalhos vêm propondo a fabricação de microestruturas com um ou mais corantes orgânicos^{102,110,111}. A Rodamina B é um clássico corante fluorescente, com propriedades ópticas bem conhecidas⁹⁹⁻¹⁰¹. Em trabalhos anteriores¹¹², mostramos que a Rodamina B pode ser facilmente incorporada aos monômeros acrílicos SR-368 e SR-499. Além disso, a resina funcionalizada pode ser fotopolimerizada sem nenhuma dificuldade através da técnica de polimerização via absorção multifotônica. A distribuição do corante no volume das microestruturas é bastante homogênea, e mesmo após todos os procedimentos de fabricação e lavagem, o corante mantém suas propriedades ópticas praticamente inalteradas. A Fig. 4.7 apresenta o espectro de emissão de uma microestrutura funcionalizada com 0,25% de Rodamina B (% em peso). A excitação é feita com um laser de He-Cd, centrado em 442 nm.

Figura 4.7 – Espectro de emissão de uma microestrutura funcionalizada com Rodamina B (0,25%). A excitação é feita com um laser de He-Cd, centrado em 442 nm. Em detalhe na figura, a microestrutura excitada.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O pico de emissão máximo da Rodamina B, em solução de etanol, está centralizado em 580 nm (Fig. 3.13). Como pode ser visto pela Fig. 4.7, o máximo de emissão da microestrutura com Rodamina B está centralizado em torno de 600 nm. Esse pequeno deslocamento para o vermelho está associado com a interação do corante com a matriz polimérica, resultado que já foi observado em outros trabalhos^{112,113}.

A inserção de Rodamina B junto às resinas funcionalizadas com NTCPS-COOH também é facilmente conseguida, e as características do corante permanecem semelhantes ao resultado apresentado na Fig. 4.7 (em microestruturas sem NTCPS-COOH). A Fig. 4.8 apresenta microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH (0,01%) e Rodamina B (0,25%), e seu respectivo espectro de emissão.

Figura 4.8 – Microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH (0,01%) e Rodamina B (0,25%). (a) Imagem de microscopia óptica. (b) Imagem de fluorescência. (c) Espectro de emissão da microestrutura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar pela Fig. 4.8 (c) que o máximo de emissão da microestrutura funcionalizada com NTCPS-COOH e Rodamina B também está centralizado em torno de 600 nm, indicando que a presença dos NTCPS-COOH não alterou as propriedades do corante.

Resinas funcionalizadas com NTCPS-COOH e Rodamina B tornam-se atrativas para as áreas de óptica e fotônica. O preparo de amostras macroscópicas com essas resinas foi bastante interessante para aplicação em experimentos de laser aleatório. Os resultados obtidos nesse experimento serão apresentados no Capítulo 6.

A funcionalização superficial de microestruturas puras com NTCPS-COOH pode ser interessante para a aplicação em biossensores. Além disso, após o recobrimento do polímero com os nanotubos, estes ainda podem ser funcionalizados com DNA¹¹⁴, enzimas¹¹⁵, ou proteínas¹¹⁶, seguindo rotinas químicas específicas. Neste trabalho, a funcionalização superficial de polímeros com nanotubos de carbono foi possível através da combinação das técnicas de *adição de Michael* e *acoplamento carbodiimida*, descritas anteriormente no Capítulo 3, Seção 3.6.

Pela técnica de adição de Michael, a ligação das aminas junto ao polímero ocorrerá através da quebra da ligação C=C presente nos monômeros. No entanto, a etapa de iniciação da polimerização (formação de centros ativos) também envolve a quebra de ligações duplas entre os carbonos. Sendo assim, para a que a reação de adição ocorra com sucesso, devemos investigar a presença de ligações C=C nas microestruturas polimerizadas. A Fig. 4.9 apresenta o espectro Raman de uma microestrutura acrílica, polimerizada via absorção multifotônica. Também na Fig. 4.9, apresentamos uma descrição dos principais sinais Raman correspondente aos modos de vibração de cada parte das moléculas do material acrílico¹¹⁷.

Figura 4.9 – Espectro Raman de uma microestrutura utilizada para o recobrimento com os NTCPS-COOH (Composição da amostra: 48,5% SR368 + 48,5% SR499 + 3% Lucirin TPO-L; percentuais em peso).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A microestrutura analisada na Fig. 4.9 também foi produzida a partir da Resina 48,5%. A potência para fabricação dessa amostra é de aproximadamente 75 mW. Como podemos observar na Fig. 4.9, os sinais Raman característicos das ligações C=C nos materiais acrílicos estão localizados em torno de 1625 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Nos NTCPS-COOH, a banda G característica desse material, está centralizada em torno de 1590 cm^{-1} (Fig. 3.9). Apesar de alguns sinais Raman dos NTCPS-COOH serem muito próximos dos sinais do polímero acrílico, é possível distingui-los utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

Após essa análise Raman, é possível iniciar a adição de aminas na superfície do polímero. As estruturas poliméricas são imersas por 15 min em uma solução aquosa de etilenodiamina (20% de etilenodiamina em volume de solução). Após a imersão, as estruturas são lavadas em água deionizada, seguindo a descrição feita na Seção 3.6.

Como a adição de amina junto ao polímero acrílico não muda as características da estrutura fabricada (por exemplo, a coloração), a adição de Michael pode ser confirmada através de uma rápida reação do polímero funcionalizado com o corante orgânico Cloreto de Dansila, que exibe forte fluorescência quando reagido com aminas primárias⁷⁹(coloração esverdeada; a estrutura acrílica pura, exibe uma fluorescência de coloração amarelada). Para certificarmos que as aminas estão ligadas ao polímero, as amostras poliméricas reagidas são imersas em uma solução composta por 18 mg de Cloreto de Dansila, dissolvido em $12,5\text{ }\mu\text{L}$ de N,N-Diisopropiletilamina e 1 mL de Dimetilformamida, como descrito por Linjie Li e colaboradores⁷⁹. Após a imersão pelo tempo de 2 minutos, as amostras são lavadas três vezes em Metanol. A Fig. 4.10 apresenta uma imagem de microscopia de fluorescência em uma amostra funcionalizada com aminas e que foi reagida com a solução de Cloreto de Dansila. A excitação dessa amostra é feita com um comprimento de onda centralizado em 350 nm.

Figura 4.10 – Microestrutura funcionalizada com amina e reagida com o corante Cloreto de Dansila. A estrutura é bastante fluorescente. Escala na figura é de $10\text{ }\mu\text{m}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Confirmada a adição das aminas junto ao polímero, iniciamos o acoplamento carbodiimida. Cabe dizer que as estruturas reagidas com Cloreto de Dansila não são utilizadas para a reação de acoplamento, devido a forte fluorescência do corante. Uma solução composta por 1 mg do composto EDC, dissolvido em 10 mL de água deionizada é misturada com outra solução aquosa de NTCPS-COOH (concentração de 0,05 mg/mL), onde ficam em lenta agitação mecânica por 30 minutos. Após a agitação, imergimos as estruturas com aminas na solução final por 1 h. Novamente, as estruturas são lavadas três vezes em água deionizada, por 5 minutos cada vez.

Um resultado típico para o acoplamento de NTCPS-COOH junto à microestrutura é apresentada na Fig. 4.11. A avaliação da presença de NTCPS-COOH sobre a superfície do polímero foi realizada em diferentes pontos da amostra. Na Fig. 4.11 (b), os pontos (i) e (iii) correspondem a posições próximas aos vértices da amostra, enquanto que o ponto (ii) está localizado no centro da amostra.

Figura 4.11 – (a) Microestrutura recoberta com NTCPS-COOH. (b) Sinal Raman característico dos NTCPS-COOH obtidos em diferentes posições da amostra: pontos (i) e (iii) próximos aos vértices da estrutura e ponto (ii) no centro da superfície.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados na Fig. 4.11 (b) indicam a presença de NTCPS-COOH acoplados em diferentes regiões da amostra. No entanto, algum sinal Raman proveniente do polímero também é detectado, o que dificulta a resolução das análises. Apesar de algumas vezes o sinal detectado de NTCPS-COOH ser relativamente baixo, em todas as medições foi observado o sinal característico da banda G (em destaque na Fig. 4.11, pelas setas verdes). Uma possível explicação para a baixa concentração de nanotubos acoplados ao polímero pode estar associada ao baixo grau de funcionalização dos tubos utilizados. Como o ácido

carboxílico utilizado na reação de acoplamento vem exclusivamente da funcionalização dos nanotubos, estes podem estar sendo insuficientes para as reações com o composto EDC e as aminas.

Como a distribuição de NTCPS-COOH no volume de uma microestrutura é homogênea, tais estruturas são interessantes para aplicações em dispositivos elétricos (devido às propriedades condutoras ou semicondutoras dos tubos). Outra grande vantagem dessas estruturas funcionalizadas pode estar associada à elevada resistência mecânica dos dispositivos. No Capítulo 5, apresentaremos resultados referentes às propriedades mecânicas e elétricas de microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH e NTCPS-COOH juntamente com o polímero conjugado MEH-PPV.

5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE MICROESTRUTURAS FUNCIONALIZADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO

A incorporação de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode alterar significativamente algumas propriedades do material funcionalizado em comparação com o polímero puro. Neste Capítulo, avaliamos algumas alterações nas propriedades mecânicas e elétricas de microestruturas acrílicas funcionalizadas com diferentes concentrações de nanotubos de carbono (NTCPS-COOH).

5.1 Propriedades mecânicas das microestruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono

Um dos objetivos da funcionalização de microestruturas acrílicas com nanotubos de carbono é aumentar a resistência mecânica dos dispositivos fotopolimerizados. Nanotubos de carbono são excelentes materiais para esse propósito, pois são leves, possuem alta razão de aspecto (pequeno diâmetro em relação ao longo comprimento) e oferecem interessantes propriedades mecânicas. Em especial, nanotubos de carbono de parede simples apresentam um módulo elástico da ordem de TPa e uma resistência à tração da ordem de dezenas de GPa¹¹⁸.

As mudanças nas propriedades mecânicas de um polímero funcionalizado com um material de reforço podem ser investigadas através de um microscópio de força atômica (do inglês, *atomic force microscopy* - AFM) e seus diferentes modos de operação. Por exemplo, imagens de fase (ou ainda, imagens de contraste de fase) obtidas a partir de um AFM operando em modo contato intermitente (ou do inglês, *tapping mode*) trazem importantes informações referentes à rigidez, viscoelasticidade e composição química da superfície de um material¹¹⁹. Experimentos de nanoindentação realizados com um AFM avaliam a dureza ou elasticidade de um material. A combinação dessas duas técnicas de análise fornece um conjunto único informações a respeito das propriedades mecânicas de um material.

Uma imagem de fase é obtida através de deflexões (ou variações do ângulo de fase) na ponta de prova. As deflexões na ponta de prova durante a análise estão relacionadas com a energia de dissipação devido à interação ponta e amostra¹²⁰, que podem ocorrer por causa de mudanças de topografia, interações moleculares entre a ponta e a amostra, deformação no contato entre a ponta e a amostra ou outras condições experimentais¹¹⁹.

A Fig. 5.1 apresenta imagens de fase obtidas em amostras acrílicas sem funcionalização (Fig. 5.1(a)) e amostras acrílicas funcionalizadas com 1% de NPCSP-COOH (Fig. 5.1 (b)). Essas imagens foram obtidas em um AFM *NanoSurf*, modelo Easy 2, operando em modo contato intermitente.

Figura 5.1 – (a) Imagens de fase obtidas a partir de microscopia de força atômica (AFM) para polímeros acrílicos puros (sem funcionalização com os NTCPS-COOH). (b) Imagens de fase obtidas a partir de microscopia de força atômica (AFM) para polímeros funcionalizados com 1% de NTCPS-COOH.

Fonte: Adaptado de OTUKA....¹⁰⁹

O alto contraste observado na imagem de fase obtida a partir de um AFM para a amostra funcionalizada com 1% de NTCPS-COOH (Fig. 5.1 (b)), em comparação com a amostra acrílica pura (Fig. 5.1 (a)), indica alterações nas propriedades mecânicas das amostras funcionalizadas, tais como módulo de elasticidade e viscoelasticidade^{24,119}.

Testes de nanoindentação utilizando o mesmo microscópio também foram realizados em amostras funcionalizadas com NTCPS-COOH. Os resultados desse experimento para três amostras com diferentes concentrações de nanotubos são apresentados na Fig. 5.2.

Figura 5.2 – (a) Imagem ilustrativa das nanoindentações realizadas na superfície de uma das amostras analisadas. (b) Profundidade das nanoindentações em função da força aplicada durante o experimento: amostra sem NTCPS-COOH (ou 0,00% NTCPS-COOH - curva preta), amostra com 0,01% de NTCPS-COOH (curva vermelha) e amostra com 0,05% de NTCPS-COOH (curva azul).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O experimento de nanoindentação foi realizado utilizando o modo de força dinâmica. Diferentes forças da ordem de μN foram aplicadas sobre a superfície de amostras com área de $(40\text{ }\mu\text{m})^2$ e altura de aproximadamente $4\text{ }\mu\text{m}$. A Fig. 5.2 (a) ilustra a superfície de uma amostra após as indentações realizadas. Para esse experimento realizamos três indentações com cada força utilizada, e calculamos uma média das profundidades obtidas. No entanto, individualmente, as profundidades obtidas para cada força possuem valores bem similares. A Fig. 5.2 (b) apresenta a análise realizada para uma amostra acrílica sem NTCPS-COOH (curva preta), uma amostra acrílica funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH (curva vermelha) e por fim, uma amostra acrílica funcionalizada com 0,05% de NTCPS-COOH (curva azul). Devido à rugosidade superficial nas amostras funcionalizadas com concentração igual ou superior a 0,1% de NTCPS-COOH, não foi possível a realização de testes de indentação nessas amostras. Pela Fig. 5.2 (b), é possível observar que as três amostras analisadas tiveram um comportamento bastante similar perante indentações realizadas com forças de até $5\text{ }\mu\text{N}$. No entanto, aplicando maiores forças, foi possível observar que as amostras funcionalizadas com NTCPS-COOH apresentaram maior resistência à penetração da ponta, sendo que, por exemplo, para a força aplicada de $7,5\text{ }\mu\text{N}$, a profundidade na amostra contendo 0,01% de NTCPS-COOH diminuiu aproximadamente 15% (em relação à indentação na amostra pura), e para a amostra funcionalizada com 0,05% de NTCPS-COOH, a profundidade diminuiu aproximadamente 19% (também em relação à indentação na amostra pura). Esses resultados indicam que, mesmo utilizando baixas concentrações de NTCPS-COOH, é possível uma melhoria da resistência mecânica das amostras. Ainda na Fig. 5.2 (b), é possível observar que as duas amostras funcionalizadas com NTCPS-COOH apresentaram um desempenho bastante similar em relação à profundidade das indentações. Tal resultado pode ser explicado pela existência de *bundles* (feixes) de nanotubos existentes nas amostras (semelhantes aos mostrados na Fig. 4.3(b), no Capítulo 4). Nanotubos de carbono de parede simples facilmente se agregam em feixes devido interações de van der Waals^{121,122}. Os nanotubos que compõem um feixe podem deslizar facilmente entre si, reduzindo efetivamente sua atuação com material de reforço¹²¹. Neste trabalho, a formação de feixes pode estar associada aos métodos de dissolução e incorporação dos nanotubos de carbono junto aos monômeros acrílicos, descritos no Capítulo 3, Seção 3.5. A viscosidade dos materiais poliméricos pode dificultar a dispersão dos nanotubos, contribuindo para a formação de agregados³⁰. Uma alternativa para aumentar a dispersão de nanotubos em materiais acrílicos pode ser encontrada utilizando nanotubos funcionalizados com grupos tióis. Em 2016, Xiong e colaboradores³³ desenvolveram nanotubos de carbono funcionalizados com compostos tióis

e demonstraram que a dispersão desses nanotubos em resinas acrílicas era melhor do que quando utilizavam os nanotubos não funcionalizados. Além disso, os autores mostraram que o encolhimento de estruturas acrílicas podia ser minimizado utilizando esses nanotubos funcionalizados, indicando uma possível melhoria nas propriedades mecânicas do material funcionalizado.

5.2 Propriedades elétricas das microestruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono possuem extraordinárias propriedades elétricas, que estão associadas a sua geometria. Por exemplo, nanotubos de carbono de parede simples são encontrados em três diferentes geometrias: *armchair*, *zigzag* e *chiral*. Nanotubos *armchair* são considerados metálicos, enquanto que os *zigzag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo de suas condições de enrolamento¹²³. A incorporação de nanotubos em matrizes isolantes pode alterar as propriedades elétricas do material funcionalizado. Por exemplo, a condutividade elétrica de matrizes poliméricas (Poliestireno) funcionalizadas com 10% em massa de nanotubos de carbono supera em cinco ordens de grandeza a condutividade do polímero puro²⁷. Uma estrutura com característica isolante, funcionalizada com nanotubos de carbono, se torna condutora quando o limiar de percolação elétrico for superado. É esse limiar que define a mudança do material funcionalizado de isolante para condutor³⁰. O limiar de percolação elétrica depende de muitos fatores, tais como geometria e tamanhos dos nanotubos, condições de dispersão na matriz polimérica, e até mesmo da própria matriz hospedeira³⁰.

Nesta seção apresentamos algumas medidas elétricas realizadas em microestruturas funcionalizadas com 0,01% de NTCPS-COOH. A intenção é verificar se mesmo utilizando baixas concentrações de nanotubos é possível alterar o caráter isolante do polímero acrílico. Para essas medidas, as estruturas analisadas foram fabricadas em substratos vidros, onde contatos elétricos são evaporados. Os contatos elétricos são construídos a partir da evaporação de cromo e ouro. Uma camada de aproximadamente 30 nm de cromo é evaporada diretamente no vidro, utilizando máscaras apropriadas. Em seguida, uma camada de 70 nm de ouro é evaporada sobre a camada de cromo evaporada. A evaporação do ouro diretamente no vidro é bastante ineficaz, pois após a lavagem das microestruturas (para remover a resina não polimerizada) o etanol danifica ou remove parcialmente os contatos. A máscara utilizada

permite a confecção de contatos evaporados com separação de aproximadamente 100 μm . A Fig. 5.3 (a) mostra um substrato característico utilizado nesta etapa.

Figura 5.3 – (a) Imagem de um substrato utilizado na etapa de caracterização elétrica das microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH. (b) Em detalhe, uma microestrutura fabricada entre dois contatos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como citado anteriormente no Capítulo 4, durante a fabricação de microestruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono, é possível promover o alinhamento dos nanotubos de acordo com a direção do feixe laser³². Xiong e colaboradores³³ demonstraram recentemente que a orientação dos nanotubos na microestrutura fotopolimerizada influencia na condutividade elétrica do material funcionalizado. Por exemplo, se os nanotubos estiverem alinhados perpendicularmente com os contatos elétricos, em condições específicas, a condutividade elétrica dessa estrutura pode ser superior em até três ordens de grandeza, quando comparado com amostras fabricadas nas mesmas condições, porém com os nanotubos alinhados paralelamente com os contatos³³. Com base nesses argumentos, as amostras fabricadas nesta etapa são feitas com o alinhamento perpendicular dos NTCPS-COOH em relação aos contatos elétricos, como pode ser visto na Fig. 5.3 (b).

As estruturas fabricadas sobre os contatos elétricos possuem uma base retangular de $(80 \times 120) \mu\text{m}^2$. A altura da microestrutura foi variada entre 5-15 μm . Durante a fabricação dessas estruturas, temos que garantir o contato do material funcionalizado com ambos os eletrodos utilizados na análise. Tais análises são realizadas utilizando um *source meter Keithley*, modelo 2636B, aplicando tensões de até 15 V.

A Fig. 5.4 apresenta a corrente elétrica em função da voltagem aplicada para algumas estruturas analisadas. As estruturas analisadas na Fig 5.4 são respectivamente uma estrutura de acrílico puro (com aproximadamente 5 μm de altura – curva preta), uma estrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH (com aproximadamente 5 μm de altura – curva

vermelha) e por fim, uma estrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPs-COOH (com aproximadamente 15 μm de altura – curva verde).

Figura 5.4 – Corrente elétrica em função da voltagem aplicada para diferentes microestruturas. Microestrutura fabricada a partir de polímero acrílico puro (com aproximadamente 5 μm de altura – curva preta), microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPs-COOH (com aproximadamente 5 μm de altura – curva vermelha) e microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPs-COOH (com aproximadamente 15 μm de altura – curva verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas condições utilizadas para estas análises, a resistência do polímero puro não variou significativamente com o aumento de altura da microestrutura. Se considerarmos a resposta elétrica dos dispositivos na região de tensão aplicada entre 1 e 15 V (onde os resultados podem ser ajustados por uma função linear) podemos estimar a resistência dessas estruturas, através do inverso do coeficiente angular obtido por um ajuste linear na região anteriormente mencionada. Para o polímero puro (curva preta), a resistência é de aproximadamente $1,0 \times 10^{12} \Omega$, enquanto que para a estrutura funcionalizada com apenas 0,01% de NTCPs-COOH e altura de 5 μm (curva vermelha), a resistência estimada foi de $1,5 \times 10^{10} \Omega$. Além disso, condutividade elétrica dessa estrutura aumentou em aproximadamente duas ordens de grandeza ($2,1 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$) em relação ao polímero puro ($3,0 \times 10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$). Uma estrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPs-COOH, possuindo altura de 15 μm (curva verde), apresenta uma resistência elétrica aproximadamente 3 vezes menor ($4,4 \times 10^9 \Omega$) do que a estrutura com 5 μm de altura, porém sua condutividade elétrica é da mesma ordem ($2,3 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$). Esses resultados indicam que o tamanho, ou geometria, das microestruturas influenciam diretamente no desempenho dos materiais funcionalizados aplicados como microdispositivos elétricos.

As propriedades elétricas de um dispositivo funcionalizado com nanotubos de carbono também podem ser influenciadas por um tratamento térmico de aquecimento³³. Por exemplo, um dispositivo tratado a 500 °C pode ter sua condutividade elétrica melhorada em até 4 ordens de grandeza³³.

Microestruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH e o polímero conjugado MEH-PPV também foram fabricadas para avaliação das propriedades elétricas.

A inserção de MEH-PPV em resinas acrílicas e posteriormente sua polimerização via absorção multifotônica foi demonstrada pela primeira vez em 2009 por Mendonça e colaboradores²¹. Nesse trabalho, os autores também demonstraram que a disposição do polímero conjugado no volume de microestruturas tridimensionais é bastante homogêneo, característica necessária para aplicação em dispositivos.

O polímero MEH-PPV é misturado junto às resinas acrílicas funcionalizadas com NTCPS-COOH de acordo com a descrição feita na Seção 3.5, do Capítulo 3. A Fig. 5.5 apresenta uma microestrutura funcionalizada com NTCPS-COOH e MEH-PPV, fabricada sobre contatos inter-digitados.

Figura 5.5 – Microestrutura funcionalizada com NTCPS-COOH e MEH-PPV, fabricada sobre contatos inter-digitados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A microestrutura apresentada na Fig. 5.5 foi funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH e 0,25% de MEH-PPV. Além disso, essas estruturas possuem base retangular de $(80 \times 120) \mu\text{m}^2$ e altura de 5 μm .

A Fig. 5.6 apresenta uma análise elétrica comparativa entre uma microestrutura funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH e outra microestrutura, de mesma geometria, funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH e 0,25% de MEH-PPV.

Figura 5.6 – Corrente elétrica em função da voltagem aplicada para microestruturas de mesma geometria, sendo uma funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH (curva preta) e a outra, funcionalizada com 0,01% de NTCPS-COOH e 0,25% de MEH-PPV (curva vermelha).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Fig. 5.6, notamos que os valores iniciais de corrente para os dois dispositivos analisados são significativamente diferentes. Essa diferença de corrente pode estar associada a uma menor orientação (alinhamento) dos nanotubos dentro da estrutura, devido à inserção do polímero conjugado, o que dificulta a condução elétrica no dispositivo.

Embora o polímero MEH-PPV seja considerado um polímero semiconductor, a inserção desse material junto às resinas funcionalizadas com nanotubos de carbono resultou em microdispositivos com uma sutil piora nas propriedades elétricas (em comparação com microdispositivos funcionalizados com 0,01% de NTCPS-COOH, porém sem o MEH-PPV). A resistência calculada para o dispositivo funcionalizado com NTCPS-COOH e MEH-PPV foi de aproximadamente $2,1 \times 10^{10} \Omega$ e a condutividade elétrica obtida foi de $1,4 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$. Apesar do desempenho ligeiramente inferior desses dispositivos, tanto a resistência, quanto a condutividade elétrica ficaram na mesma ordem de grandeza do dispositivo funcionalizado com apenas 0,01% de NTCPS-COOH (resistência $\approx 1,5 \times 10^{10} \Omega$ e condutividade elétrica $\approx 2,1 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$).

Como citado anteriormente, a inserção de MEH-PPV junto às resinas funcionalizadas com NTCPS-COOH pode dificultar a orientação dos nanotubos de carbono dentro da estrutura, o que explicaria o pior desempenho de dispositivos fabricados com essas resinas. Além disso, a concentração de polímero conjugado utilizada na funcionalização dessas resinas é bastante baixa (0,25% em peso). Comparado com os NTCPS-COOH, a condutividade elétrica do MEH-PPV é inferior. Sendo assim, para que ocorra de fato uma significativa melhoria de condução nesses dispositivos, seria necessária a incorporação de grandes

percentuais de MEH-PPV. Até o momento, a maior concentração de MEH-PPV possível de ser inserida em resinas acrílicas (como as que utilizamos nesse trabalho) é da ordem de 1% em peso²¹. No entanto, quando acrescentamos 0,5% de MEH-PPV em conjunto com as resinas funcionalizadas com NTCPS-COOH, a fabricação da estrutura via polimerização multifotônica fica bastante comprometida.

Com a avaliação das propriedades elétricas dos microdispositivos fabricados observamos que a inserção de uma pequena concentração de NTCPS-COOH (0,01%) junto ao polímero acrílico resulta em uma melhoria significativa da condutividade elétrica do material funcionalizado (duas ordens de grandeza). Tais estruturas podem ser potencialmente aplicadas como microdispositivos eletrônicos, abrindo novos caminhos para eletrônica orgânica.

No Capítulo 6, a seguir, apresentamos estruturas funcionalizadas com NTCPS-COOH e corantes opticamente ativos que são aplicáveis em experimentos de laser aleatório.

6 APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO E CORANTE FLUORESCENTE EM EXPERIMENTOS DE LASER ALEATÓRIO

Lasers aleatórios têm merecido um grande destaque nos últimos anos devido as suas características peculiares. Esse tipo de laser pode ser empregado em uma grande faixa de aplicações, que vão desde espectroscopia¹²⁴ e microscopia resolvida no tempo¹²⁵, até diagnósticos médicos¹²⁶ e aplicações militares¹²⁷. Em um laser aleatório, ou laser randômico, a emissão laser pode ser obtida sem a necessidade de uma cavidade óptica convencional¹²⁸. A emissão de um laser aleatório pode ser observada quando uma fonte de luz externa é incidida sobre um material opticamente ativo, com partículas espalhadoras que estão distribuídas de maneira desordenada em seu interior. Essas partículas, normalmente com tamanho da ordem de microns ou nanômetros, podem absorver a luz incidida e reemitir com maior intensidade e em diferentes direções. O espalhamento de luz, considerado como uma forma de perda em lasers convencionais, tem papel fundamental nos lasers aleatórios. A existência de múltiplos espalhamentos entre as partículas (também chamadas de centros espalhadores) faz com que o caminho óptico e o tempo de interação da luz com o meio ativo aumente, gerando uma amplificação laser. Assim como em lasers convencionais, a amplificação de luz em um laser aleatório ocorre através da emissão estimulada e compete igualmente com as perdas que, neste caso, estão associadas aos fótons que escapam do meio ou devido à absorção nos materiais utilizados. A realimentação em um laser aleatório pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira forma de realimentação, denominada *realimentação incoerente*, a luz emitida é rapidamente espalhada pelo meio, percorrendo caminhos aleatórios antes de sair. Na presença do meio ativo, a luz espalhada induz a emissão estimulada de outros fótons, se assemelhando à emissão amplificada estimulada¹²⁹. Lasers aleatórios com realimentação incoerente exibem um estreitamento da largura de banda da emissão, conforme a energia de bombeio é aumentada. Na segunda forma de realimentação, denominada *realimentação coerente*, a luz espalhada pode retornar para o mesmo centro espalhador, percorrendo um caminho fechado. Nessa condição, a amplificação supera as perdas, definindo esse caminho como um ressonador laser, o qual determinará a frequência oscilante¹³⁰. A banda de emissão de um laser aleatório com realimentação coerente apresenta múltiplos picos, os quais são bastante estreitos e pouco influenciados pela variação (aumento) de energia do bombeio.

Diversos materiais, tais como pós, suspensões coloidais, cerâmicas e polímeros, podem ser aplicados em lasers aleatórios¹³¹⁻¹³⁴. Polímeros, em especial, podem ser

facilmente funcionalizados, o que aumenta as possibilidades de aplicação em experimentos de lasers aleatórios. Neste Capítulo, investigamos a emissão de lasers aleatórios obtidos a partir de materiais acrílicos puros ou acrílicos funcionalizados com nanotubos de carbono. Como meio de ganho para a emissão laser, utilizamos um corante fluorescente (Rodamina B) com propriedades ópticas bem conhecidas.

6.1 Comparação entre as emissões de laser aleatório observado em polímeros acrílicos e polímeros acrílicos funcionalizados com nanotubos de carbono

As amostras utilizadas nesta etapa também são preparadas a partir da Resina 48,5% (Capítulo 3, Seção 3.1.3, Tab. 3.1). Essa resina é composta pela mistura em proporções iguais dos monômeros SR-368 e SR-499, juntamente com 3% (em peso) de Fotoiniciador Lucirin TPO-L. Novamente, todas as vezes que nos referirmos aos percentuais dos compostos estaremos nos referindo aos percentuais em peso. Essas resinas são funcionalizadas com 0,01% Rodamina B ou com 0,01% Rodamina B e 0,01% NTCPS-COOH. Diversos *bulks*, aqui denominados de discos, foram polimerizados via absorção de um fóton, utilizando uma lâmpada UV ($\lambda = 365$ nm), por uma hora. Os discos polimerizados, apresentados na Fig. 6.1, possuem diâmetro de 5 mm e altura de 1 mm.

Figura 6.1 – (a) Disco preparado a partir da Resina 48,5%, funcionalizada com 0,01% Rodamina B. (b) Disco preparado a partir da Resina 48,5%, funcionalizada com 0,01% Rodamina B e 0,01% NTCPS-COOH. Ambos os disco possuem diâmetro de 5 mm e altura de 1 mm.

Fonte: Elaborado pelo autor

Como visto anteriormente, os centros espalhadores nos materiais utilizados em experiências de laser aleatório são de extrema importância para a eficiência da emissão. Neste trabalho, a mistura dos dois monômeros em conjunto com o fotoiniciador não resulta em uma solução completamente miscível e, por isso, a nível microscópico, é notável a existência de pequenos domínios no interior das amostras fotopolimerizadas com essas resinas. A Fig. 6.2

(a) apresenta uma imagem de fase obtida a partir de microscopia de força atômica (AFM) para os polímeros acrílicos funcionalizados com Rodamina B. Para o estudo de laser aleatório, são esses domínios que atuarão como centros espalhadores do material. A incorporação de NTCPS-COOH junto à resina funcionalizada com Rodamina B, aumenta significativamente o número de centros espalhadores e também o tamanho dos domínios, como pode ser visto na Fig. 6.2 (b).

Figura 6.2 – (a) Imagem de fase obtida a partir da microscopia de força atômica (AFM) na superfície do disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B. (b) Imagem de fase obtida a partir da microscopia de força atômica (AFM) na superfície do disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B. e 0,01% de NTCPS-COOH.

Fonte: Elaborado pelo autor

O estudo de laser aleatório foi realizado utilizando um aparato experimental similar ao ilustrado na Fig. 6.3.

Figura 6.3 – Ilustração do aparato experimental utilizado neste trabalho para experimentos de laser aleatório.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar o comportamento aleatório da emissão laser nas diferentes amostras preparadas, utilizamos um laser de Nd:YAG (modelo Antares – *Coherent*), entregando um trem de pulsos, cada qual com duração temporal da ordem de 100 ps. O laser está centralizado em 532 nm, operando com uma taxa de repetição inferior à 10 Hz. Uma célula Pockels é utilizada para selecionar apenas o pulso mais intenso de todos os entregados pelo laser. O feixe laser é então incidido sobre os discos funcionalizados, que são fixos em um suporte que permite a movimentação das amostras em direções cartesianas e angulares. A fluorescência e os espectros de laser aleatório, em função da energia do laser de bombeio, foram adquiridos usando um espectrofotômetro de alta resolução HR4000, *Ocean Optics*. Durante todo o experimento, o espectro do laser de bombeio é mantido como referência.

A Fig. 6.4 apresenta o espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente.

Figura 6.4 – Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente.

Fonte: Elaborado pelo autor

Pela Fig. 6.4 podemos notar a presença de diversos picos, localizados em um mesmo espectro de emissão. Notamos ainda que conforme a energia de bombeio é aumentada, novos picos vão aparecendo. Esses resultados mostram claramente que o comportamento do laser aleatório obtido nessa amostra é coerente. Notamos ainda que a emissão laser iniciou quando utilizamos uma energia de aproximadamente 0,60 μJ .

Uma análise similar foi realizada para um disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPS-COOH. Os resultados para essa análise são apresentados na Fig. 6.5.

Figura 6.5 – Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPS-COOH. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente.

Fonte: Elaborado pelo autor

Pelos resultados apresentados na Fig. 6.5, novamente podemos observar o comportamento de um laser aleatório coerente. Para essa amostra, a emissão laser começou em uma energia mais baixa ($0,45 \mu\text{J}$) em comparação com a amostra sem nanotubos. Notamos ainda que os espectros obtidos nessa análise possuem uma maior quantidade de picos, os quais são mais intensos do que os obtidos anteriormente (Fig. 6.4). Contudo, observamos um leve deslocamento para o azul (da ordem de 5 nm) em todos os espectros.

Os resultados apresentados na Fig. 6.5 claramente mostram que a inserção de nanotubos no volume dos discos aumentou a aleatoriedade do laser obtido, devido ao maior número de centros espalhadores criados.

A fabricação de estruturas periódicas no volume desses discos pode ser interessante para aumentar o número de centros espalhadores. Utilizando a técnica de microestruturação direta a laser (Capítulo 2, Seção 2.2), fabricamos estruturas similares a grades dentro desses discos e novamente avaliamos seu comportamento de laser aleatório. Os resultados obtidos para essas análises são apresentados na seção seguinte.

6.2 Microestruturação a laser de padrões periódicos em polímeros acrílicos e polímeros acrílicos funcionalizados com nanotubos de carbono visando aplicações em laser aleatório

Os discos de polímero acrílico, como os apresentados na Fig. 6.1 foram submetidos à técnica de microestruturação direta a laser para a fabricação de estruturas periódicas em seu volume. A microestruturação foi realizada utilizando o aparato experimental previamente descrito no Capítulo 2, Seção 2.2, Fig. 2.14).

As estruturas periódicas fabricadas nos discos são pequenos quadrados de lado igual a 5 μm . No entanto, por conveniência, apenas os vértices dos quadrados são marcados pela varredura do laser. A velocidade de varredura do feixe laser é 500 $\mu\text{m/s}$. Os quadrados são fabricados lado a lado, resultando em uma área estruturada de 9 mm^2 . Em cada amostra, ao longo do volume, estruturamos 3 áreas de 9 mm^2 , separadas entre si por 40 μm . A Fig. 6.6 (a) apresenta uma imagem de microscopia óptica das microestruturas fabricadas nos discos de polímero. A Fig. 6.6 (b) e (c) apresenta, respectivamente, os discos funcionalizados com 0,01% Rodamina B e os discos funcionalizados com 0,01% Rodamina B e 0,01% NTCPS-COOH, após a microfabricação.

Figura 6.6 – (a) Imagem de microscopia óptica das estruturas fabricadas no interior dos discos. (b) Disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B após a microestruturação. (c) Disco funcionalizado com 0,01% Rodamina B e 0,01% NTCPS-COOH após a microfabricação. Ambos os discos possuem diâmetro de 5 mm e altura de 1 mm.

Fonte: Elaborado pelo autor

Embora o objetivo fosse estruturar apenas os vértices dos quadrados de 5 μm , é notável a presença de marcações indesejadas entre esses pontos, evidenciando que o bloqueio do feixe pelo obturador (*shutter*) não foi completamente eficiente.

No Capítulo 4, mostramos que as propriedades ópticas do corante Rodamina B não eram alteradas após a mistura com NTCPS-COOH (Fig. 4.8). A fabricação de estruturas no

volume dos discos também não alterou as propriedades do corante, como pode ser visto na Fig. 6.7.

Figura 6.7 – (a) Fluorescência do disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B – região não estruturada (acima) e região estruturada via a laser (abaixo). (b) Fluorescência do disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPs-COOH – região não estruturada (acima) e região estruturada via a laser (abaixo).

Fonte: Elaborado pelo autor

A Fig. 6.8 apresenta o espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio obtido dentro da região estruturada no disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B.

Figura 6.8 – Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B, e que foi microestruturado via laser. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente e boa definição nas posições dos picos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Podemos notar pela Fig. 6.8 que o comportamento do laser aleatório obtido nessa amostra também é coerente. Além disso, a emissão laser nessas condições iniciou-se com uma energia de aproximadamente 0,60 μJ , coincidindo com os valores obtidos nas análises da região não estruturada (Fig. 6.4). Podemos ainda observar uma menor randomicidade dos espectros em relação às estruturas analisadas na Fig. 6.4 (sem a grade). No entanto, claramente observamos que há uma grande definição da posição dos picos do laser aleatório obtidos nessas condições. Essa definição na posição dos picos pode estar associada a uma formação de microcavidades no interior dos discos após a microfabricação. As microestruturas fabricadas via laser parecem contribuir mais para a emissão laser do que os centros espalhadores do polímero, o que pode favorecer a definição dos picos em posições fixas.

A mesma análise foi repetida para a região estruturada no disco funcionalizado com nanotubos de carbono (Fig. 6.6 (c)).

Figura 6.9 – Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para o disco funcionalizado com 0,01% de Rodamina B e 0,01% de NTCPS-COOH, e que foi microestruturado via laser. É possível observar o comportamento de um laser aleatório coerente e boa definição nas posições dos picos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Novamente observamos um comportamento de laser aleatório coerente. Além disso, a emissão laser nessas condições iniciou-se com uma energia um pouco maior (0,60 μJ) do que para o disco não estruturado (0,45 μJ – Fig. 6.5). Novamente, observamos uma menor randomicidade desses espectros em relação às estruturas analisadas na Fig. 6.5 (sem a grade). No entanto, a randomicidade observada nesse caso é maior do que para as estruturas

analisadas nas Figs. 6.4 e 6.7. Observamos mais uma vez uma grande definição da posição dos picos do laser aleatório apresentado na Fig. 6.9. Esses resultados reforçam a hipótese de que as estruturas fabricadas formam microcavidades dentro dos discos, favorecendo a definição da posição dos picos obtidos.

Os resultados obtidos neste Capítulo mostram que polímeros acrílicos são bons materiais para aplicações em experimentos de lasers aleatórios. A funcionalização das estruturas com nanotubos de carbono aumenta a randomicidade dos espectros obtidos. No entanto, a fabricação de estruturas periódicas no volume dos discos diminui a randomicidade dos lasers aleatórios. Em contra partida, as estruturas fabricadas a laser contribuem com a definição dos picos em posições específicas, o que pode ser bastante interessante para experimentos em óptica e fotônica.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como principal objetivo fabricar estruturas poliméricas tridimensionais, funcionalizadas com nanotubos de carbono e outros compostos de interesse como, por exemplo, o corante opticamente ativo Rodamina B e o polímero conjugado MEH-PPV. A fabricação dessas estruturas ocorreu através de duas técnicas de processamento a laser, conhecidas como polimerização via absorção multifotônica e microestruturação direta a laser.

O primeiro desafio superado neste trabalho foi a incorporação de nanotubos de carbono de parede simples, funcionalizados com ácido carboxílico (NTCPS-COOH), junto às resinas acrílicas. A funcionalização dessas resinas foi satisfatoriamente obtida, sendo possível a incorporação de nanotubos em uma faixa de 0,01% até 1%, em peso. Após a funcionalização dos acrílicos com os nanotubos, a inserção de Rodamina B ou MEH-PPV também foi facilmente obtida.

Tais resinas foram polimerizadas através da técnica de polimerização via absorção multifotônica e microestruturas tridimensionais foram obtidas com boa resolução e integridade, mesmo após todos os procedimentos de fabricação e lavagem. A melhor resolução espacial obtida foi de aproximadamente 650 nm na ponta de um cone fotopolimerizado. No entanto, foi notável a existência de feixes de nanotubos (agregados) e sutil rugosidade na superfície das amostras.

Através da espectroscopia Raman, foi possível mostrar que os NTCSPS-COOH ficam bem distribuídos pelo interior das estruturas fotopolimerizadas.

A funcionalização superficial, ou recobrimento, de microestruturas acrílicas com NTCPS-COOH também foi realizada com sucesso através da combinação das técnicas de adição de Michael e acoplamento carbodiimida. Análises Raman também mostraram uma boa homogeneidade no recobrimento realizado.

Mesmo estruturas funcionalizadas com baixas concentrações de NTCPS-COOH exibiram melhorias nas propriedades mecânicas e elétricas. Amostras funcionalizadas com 0,01% de NTCPS-COOH se mostraram mais resistentes à penetração do que as amostras sem funcionalização. Para uma força aplicada da ordem de 7,5 μ N, a profundidade da indentação nas amostras funcionalizadas com 0,01% de NTCPS-COOH foi aproximadamente 15% menor. Do ponto de vista elétrico, estruturas funcionalizadas com a mesma concentração de nanotubos apresentaram condutividade superior em duas ordens de grandeza em comparação

com o polímero puro. A geometria e o tamanho das estruturas tridimensionais influenciaram os resultados de resistência e condução elétrica.

Estruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono e o polímero conjugado MEH-PPV apresentaram uma pequena piora em relação às propriedades elétricas quando comparadas com estruturas funcionalizadas somente com NTCPS-COOH.

Estruturas macroscópicas funcionalizadas com Rodamina B e nanotubos de carbono apresentam potencial aplicabilidade em experimentos de lasers aleatórios. A fabricação de padrões periódicos dentro dessas estruturas funcionalizadas, utilizando microestruturação direta a laser, funcionou como uma espécie de microcavidade, alterando a emissão característica do laser aleatório e fixando os picos de emissão em comprimentos de onda específicos. Em todas as configurações analisadas, observamos o comportamento de lasers aleatórios coerentes (com múltiplos picos e larga banda de emissão).

Em continuação a este trabalho, deveremos superar novos desafios e realizar outros experimentos. A primeira dificuldade a ser vencida em trabalhos futuros está relacionada a obtenção de uma melhor dispersão dos nanotubos nas resinas acrílicas, a fim de evitar, ou ao menos minimizar a formação de feixes de nanotubos no interior das microestruturas. Além disso, uma melhor dispersão dos nanotubos na matriz polimérica implicará em superfícies menos rugosas e provável melhoria nas propriedades mecânicas dos dispositivos fabricados.

Devido ao bom resultado obtido com as medidas elétricas, estruturas funcionalizadas com nanotubos de carbono devem ser produzidas visando à aplicação em microeletrônica ou eletrônica orgânica. Além disso, futuramente devemos explorar as propriedades ópticas do nanotubos de carbono inseridos nas matrizes poliméricas, principalmente as propriedades ópticas não lineares, de grande interesse para área.

Para aplicações em biologia, a funcionalização superficial de microestruturas acrílicas deverá ser novamente realizada visando resultados mais eficientes (com maior concentração de nanotubos acoplados). Além disso, uma funcionalização seletiva, realizada em regiões específicas, pode ser interessante para aplicações em biossensores.

REFERÊNCIAS

1. FLORY, P.J., **Principles of Polymer Chemistry**, Ithaca: Cornell University Press.1953.
2. ODIAN, G.G., **Principles of Polymerization**. 3rd ed, New York: Wiley.1991.
3. CALLISTER, W.D., **Materials Science and Engineering: An Introduction**, New York: John Wiley & Sons.2007.
4. DONALD R. ASKELAND, P.P.P., **Ciência e Engenharia dos Materiais**, São Paulo: Cengage Learning.2008.
5. FOUASSIER, J.-P., **Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications**, Munich,New York,Cincinnati: Hanser.1995.
6. KUEBLER, S.M., et al., Design and application of high-sensitivity two-photon initiators for three-dimensional microfabrication. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 158, n. 2-3, p. 163-170, 2003.
7. ORTYL, J. and POPIELARZ, R., New photoinitiators for cationic polymerization. **Polimery**, v. 57, n. 7-8, p. 510-517, 2012.
8. RODRIGUES, M.R. and NEUMANN, M.G., Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, v. 13, p. 276-286, 2003.
9. CORRALES, T., et al., Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 159, n. 2, p. 103-114, 2003.
10. MARUO, S., NAKAMURA, O., and KAWATA, S., Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. **Optics Letters**, v. 22, n. 2, p. 132-134, 1997.
11. OSTENDORF, A. and CHICHKOV, B.N., Two-photon polymerization: A new approach to micromachining. **Photonics Spectra**, v. 40, n. 10, p. 72, 2006.
12. LI, L. and FOURKAS, J.T., Multiphoton polymerization. **Materials Today**, v. 10, n. 6, p. 30-37, 2007.
13. KAWATA, S., et al., Finer features for functional microdevices - Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. **Nature**, v. 412, n. 6848, p. 697-698, 2001.
14. MALINAUSKAS, M., DANILEVICIUS, P., and JUODKAZIS, S., Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses. **Optics Express**, v. 19, n. 6, p. 5602-5610, 2011.
15. MALINAUSKAS, M., et al., A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses. **Journal of Optics**, v. 12, n. 3, 2010.
16. MALINAUSKAS, M., et al., Laser fabrication of various polymer microoptical components. **European Physical Journal-Applied Physics**, v. 58, n. 2, 2012.
17. KUMI, G., et al., High-speed multiphoton absorption polymerization: fabrication of microfluidic channels with arbitrary cross-sections and high aspect ratios. **Lab on a Chip**, v. 10, n. 8, p. 1057-1060, 2010.
18. TAYALIA, P., et al., 3D Cell-Migration Studies using Two-Photon Engineered Polymer Scaffolds. **Advanced Materials**, v. 20, n. 23, p. 4494-4498, 2008.
19. OTUKA, A.J.G., et al., Emission features of microstructures fabricated by two-photon polymerization containing three organic dyes. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 12, p. 1803-1808, 2012.

20. TRIBUZI, V., et al., Indirect doping of microstructures fabricated by two-photon polymerization with gold nanoparticles. **Optics Express**, v. 20, n. 19, p. 21107-21113, 2012.
21. MENDONCA, C.R., et al., Three-dimensional fabrication of optically active microstructures containing an electroluminescent polymer. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 11, p. 3, 2009.
22. OTUKA, A.J.G., et al., Direct laser writing by two-photon polymerization as a tool for developing microenvironments for evaluation of bacterial growth. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 35, p. 185-189, 2014.
23. CI, L., et al., Continuous carbon nanotube reinforced composites. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2762-2766, 2008.
24. SUHR, J., et al., Viscoelasticity in carbon nanotube composites. **Nat Mater**, v. 4, n. 2, p. 134-137, 2005.
25. QIAN, D., et al., Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2868-2870, 2000.
26. BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A., and DE HEER, W.A., Carbon nanotubes - the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.
27. RAMASUBRAMANIAM, R., CHEN, J., and LIU, H.Y., Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 14, p. 2928-2930, 2003.
28. AN, K.H., et al., Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 5, p. 387-392, 2001.
29. BAUGHMAN, R.H., et al., Carbon nanotube actuators. **Science**, v. 284, n. 5418, p. 1340-1344, 1999.
30. GUO, Q., et al., Using Laser Microfabrication to Write Conductive Polymer/SWNTs Nanocomposites. **Journal of Laser Micro Nanoengineering**, v. 7, n. 1, p. 44-48, 2012.
31. USHIBA, S., et al., 3D microfabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites by two-photon polymerization lithography. **Carbon**, v. 59, p. 283-288, 2013.
32. USHIBA, S., et al., Direct Laser Writing of 3D Architectures of Aligned Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 26, n. 32, p. 5653, 2014.
33. XIONG, W., et al., Laser-Directed Assembly of Aligned Carbon Nanotubes in Three Dimensions for Multifunctional Device Fabrication. **Advanced Materials**, v. 28, n. 10, p. 2002-2009, 2016.
34. GÖPPERT-MAYER, M., Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. **Göttinger Dissertation**, p. 273-294, 1931.
35. KAISER, W. and GARRETT, C.G.B., 2-Photon Excitation in $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 6, p. 229-&, 1961.
36. OLIVEIRA, S.L., et al., Perylene derivatives with large two-photon-absorption cross-sections for application in optical limiting and upconversion lasing. **Advanced Materials**, v. 17, n. 15, p. 1890-+, 2005.
37. HE, G.S., et al., 2-Photon Absorption and Optical-Limiting Properties of Novel Organic-Compounds. **Optics Letters**, v. 20, n. 5, p. 435-437, 1995.
38. PUDAVAR, H.E., et al., High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 9, p. 1338-1340, 1999.
39. DENK, W., STRICKLER, J.H., and WEBB, W.W., 2-photon laser scanning fluorescence microscopy. **Science**, v. 248, n. 4951, p. 73-76, 1990.

40. SO, P.T.C., et al., Two-photon excitation fluorescence microscopy. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 2, p. 399-429, 2000.
41. MARUO, S. and KAWATA, S., Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 7, n. 4, p. 411-415, 1998.
42. LAFRATTA, C.N., et al., Multiphoton fabrication. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 33, p. 6238-6258, 2007.
43. VIVAS, M.G., et al., Molecular Structure - Optical Property Relationships for a Series of Non-Centrosymmetric Two-photon Absorbing Push-Pull Triarylamine Molecules. **Scientific Reports**, v. 4, 2014.
44. BHAWALKAR, J.D., HE, G.S., and PRASAD, P.N., Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 60, n. 6, p. 689-689, 1997.
45. SHEN, Y.R., **The principles of nonlinear optics**, New York: J. Wiley.1984.
46. BOYD, R.W., **Nonlinear Optics**, San Diego: Academic Press Inc.2008.
47. GOPPERT-MAYER, M., Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen Der Physik**, v. 18, n. 7-8, p. 466-479, 2009.
48. MENDONCA, C.R., et al., Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 90, n. 4, p. 633-636, 2008.
49. MILONNI, P.W. and EBERLY, J.H., **Lasers**, New York: John Wiley.1988.
50. JUODKAZIS, S., et al., Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 846-849, 2005.
51. KLAR, T.A., et al., Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 97, n. 15, p. 8206-8210, 2000.
52. HELL, S.W., Far-field optical nanoscopy. **Science**, v. 316, n. 5828, p. 1153-1158, 2007.
53. HELL, S.W., Microscopy and its focal switch. **Nature Methods**, v. 6, n. 1, p. 24-32, 2009.
54. LI, L., et al., Achieving $\lambda/20$ Resolution by One-Color Initiation and Deactivation of Polymerization. **Science**, v. 324, n. 5929, p. 910-913, 2009.
55. FOURKAS, J.T., et al., 3D nanofabrication with RAPID lithography. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 239, 2010.
56. SHIPLEY. Microposit™ S1800™ Series Photo Resists. Disponível em: <http://www.microchem.com/PDFs_Dow/S1800.pdf>. Acesso em: 10/2016.
57. REINHARDT, C., et al., Fabrication of micromechanical and microoptical systems by two-photon polymerization - art. no. 64660M, in **MOEMS and Miniaturized Systems VI**. p. M4660-M4660.2007.
58. CONRADIE, E.H. and MOORE, D.F., SU-8 thick photoresist processing as a functional material for MEMS applications. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 12, n. 4, p. 368-374, 2002.
59. BALDACCHINI, T., et al., Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11, p. 6072-6076, 2004.
60. TEH, W.H., et al., Effect of low numerical-aperture femtosecond two-photon absorption on (SU-8) resist for ultrahigh-aspect-ratio microstereolithography. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 5, 2005.
61. FARSARI, M., VAMVAKAKI, M., and CHICHKOV, B.N., Multiphoton polymerization of hybrid materials. **Journal of Optics**, v. 12, n. 12, 2010.

62. MARDER, S.R., BREDAS, J.L., and PERRY, J.W., Materials for multiphoton 3D microfabrication. **Mrs Bulletin**, v. 32, n. 7, p. 561-565, 2007.
63. KITAHAMA, Y. and MURAI, H., CIDEF study on the flash photolysis of benzoin included in beta-cyclodextrin. **Chemical Physics Letters**, v. 261, n. 1-2, p. 160-164, 1996.
64. CORRÊA, D.S., **Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação**. 2009. 175 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
65. MARUO, S. and INOUE, H., Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 14, p. 144101, 2006.
66. GALANOPOULOS, S., et al., Design, Fabrication and Computational Characterization of a 3D Micro-Valve Built by Multi-Photon Polymerization. **Micromachines**, v. 5, n. 3, p. 505-514, 2014.
67. LI, L., et al., High-Performance Microring Resonators Fabricated with Multiphoton Absorption Polymerization. **Advanced Materials**, v. 20, n. 19, p. 3668, 2008.
68. FORMANEK, F., et al., Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization. **Optics Express**, v. 14, n. 2, p. 800-809, 2006.
69. DORAISWAMY, A., et al., Fabrication of Microneedles Using Two Photon Polymerization for Transdermal Delivery of Nanomaterials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 10, p. 6305-6312, 2010.
70. CONNELL, J.L., et al., 3D printing of microscopic bacterial communities. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 110, n. 46, p. 18380-18385, 2013.
71. OVSIAKOV, A., et al., Engineering 3D cell-culture matrices: multiphoton processing technologies for biological and tissue engineering applications. **Expert Review of Medical Devices**, v. 9, n. 6, p. 613-633, 2012.
72. TORGERSEN, J., et al., Hydrogels for Two-Photon Polymerization: A Toolbox for Mimicking the Extracellular Matrix. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 36, p. 4542-4554, 2013.
73. DANILEVICIUS, P., et al., The effect of porosity on cell ingrowth into accurately defined, laser-made, polylactide-based 3D scaffolds. **Applied Surface Science**, v. 336, p. 2-10, 2015.
74. OLIVER, C.R., et al., On-Demand Isolation and Manipulation of *C. elegans* by In Vitro Maskless Photopatterning. **Plos One**, v. 11, n. 1, 2016.
75. CORREA, D.S., et al., **Two-Photon Polymerization Fabrication of Doped Microstructures**. 2012.
76. ALMEIDA, J.M.P., et al., Femtosecond laser processing of glassy and polymeric matrices containing metals and semiconductor nanostructures. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2643-2648, 2013.
77. FONSECA, R.D., et al., Fabrication of Zinc Oxide Nanowires/Polymer Composites by Two-Photon Polymerization. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 52, n. 4, p. 333-337, 2014.
78. FARRER, R.A., et al., Selective functionalization of 3-D polymer microstructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 6, p. 1796-1797, 2006.
79. LI, L., et al., Binary and gray-scale patterning of chemical functionality on polymer films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 41, p. 13512, 2008.

80. URECH, L. and LIPPERT, T., Photoablation of Polymer Materials, in **Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials**. p. 541-568. John Wiley & Sons, Inc.2010.
81. VONDERLINDE, D. and SCHULER, H., Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 13, n. 1, p. 216-222, 1996.
82. ALMEIDA, J.M.P., et al., Metallic nanoparticles grown in the core of femtosecond laser micromachined waveguides. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 19, 2014.
83. ALMEIDA, J.M.P., et al., Waveguides and nonlinear index of refraction of borate glass doped with transition metals. **Optical Materials**, v. 42, p. 522-525, 2015.
84. FERREIRA, P.H.D., et al., Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel. **Optical Materials**, v. 47, p. 310-314, 2015.
85. SAKKA, S., **Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing**, Osaka: Kluwer Academic Publishers.2005.
86. DECKER, C., et al., Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. **Polymer**, v. 42, n. 18, p. 7551-7560, 2001.
87. SIGMA.ALDRICH. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/652490>>. Acesso em: 12/2012.
88. RAO, A.M., et al., Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. **Science**, v. 275, n. 5297, p. 187-191, 1997.
89. HARRIS, P.J.K., **Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties and Applications**, New York: Cambridge University Press.2009.
90. FRIEND, R.H., et al., Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, n. 6715, p. 121-128, 1999.
91. GREINER, A., Design and synthesis of polymers for light-emitting diodes. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, n. 7, p. 371-389, 1998.
92. ZAOPO, A., et al., Study of the high molecular weight MEH-PPV NLO properties in the near-infrared range. **Synthetic Metals**, v. 119, n. 1-3, p. 639-640, 2001.
93. DE BONI, L., et al., Nonlinear absorption spectrum in MEH-PPV/chloroform solution: A competition between two-photon and saturated absorption processes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 17, p. 5221-5224, 2004.
94. CORREA, D.S., et al., Three- and four-photon excitation of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV). **Advanced Materials**, v. 19, n. 18, p. 2653-2656, 2007.
95. MENDONCA, C.R., et al., Femtosecond laser micromachining in the conjugated polymer MEH-PPV. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 4, p. 1135-1139, 2007.
96. SIGMA.ALDRICH. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/mehppv1234513818436811>>. Acesso em: 08/2016.
97. BHATTACHARJEE, P., et al., Non-mulberry silk fibroin grafted PCL nanofibrous scaffold: Promising ECM for bone tissue engineering. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 490-509, 2015.
98. FARAGGI, M., et al., Solution Properties of Dye-Lasers - Rhodamine-B in Alcohols. **Chemical Physics Letters**, v. 103, n. 4, p. 310-314, 1984.
99. KUBIN, R.F. and FLETCHER, A.N., Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. **Journal of Luminescence**, v. 27, n. 4, p. 455-462, 1982.
100. ALI, M.A., MOGHADDASI, J., and AHMED, S.A., Optical-properties of cooled Rhodamine-B in ethanol. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 8, n. 9, p. 1807-1810, 1991.

101. FIKRY, M., OMAR, M.M., and ISMAIL, L.Z., Effect of Host Medium on the Fluorescence Emission Intensity of Rhodamine B in Liquid and Solid Phase. **Journal of Fluorescence**, v. 19, n. 4, p. 741-746, 2009.
102. SUN, H.B., et al., Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 10, p. 1411-1413, 2001.
103. EXCITON. Disponível em: <<http://www.exciton.com/pdfs/r610.pdf>>. Acesso em: 02/2013.
104. NAKAJIMA, N. and IKADA, Y., Mechanism of Amide Formation by Carbodiimine for bioconjugation in Aqueous-Media. **Bioconjugate Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 123-130, 1995.
105. MUH, E., et al., Bismethacrylate-based hybrid monomers via Michael-addition reactions. **Macromolecules**, v. 34, n. 17, p. 5778-5785, 2001.
106. CHOI, E.S., et al., Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 9, p. 6034-6039, 2003.
107. SUN, X., et al., The Alignment of Carbon Nanotubes: An Effective Route To Extend Their Excellent Properties to Macroscopic Scale. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 2, p. 539-549, 2013.
108. ZHOU, Z., et al., Mechanical and electrical properties of aligned carbon nanotube/carbon matrix composites. **Carbon**, v. 75, p. 307-313, 2014.
109. OTUKA, A.J.G., et al., Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Carboxylic Acid for Fabricating Polymeric Composite Microstructures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 12, p. 9797-9801, 2015.
110. ZUKAUSKAS, A., et al., Organic Dye Doped Microstructures for Optically Active Functional Devices Fabricated via Two-Photon Polymerization Technique. **Lithuanian Journal of Physics**, v. 50, n. 1, p. 55-61, 2010.
111. HENRIQUE, F.R. and MENDONCA, C.R., Local excitation and collection in polymeric fluorescent microstructures. **Optical Materials**, v. 54, p. 176-180, 2016.
112. OTUKA, A.J.G., **Fabricação de microestruturas com múltiplas dopagens via fotopolimerização por absorção de dois fótons**, 2012. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
113. GOMES, V.T.R.P., **Fabricação de microestruturas poliméricas opticamente ativas integradas com nanofibras de vidro**: 2013. 105 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
114. CAI, H., et al., Carbon nanotube-enhanced electrochemical DNA biosensor for DNA hybridization detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 2, p. 287-293, 2003.
115. ARVINTE, A., et al., The NADH Electrochemical Detection Performed at Carbon Nanofibers Modified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 19, n. 14, p. 1455-1459, 2007.
116. GOODING, J.J., et al., Protein Electrochemistry Using Aligned Carbon Nanotube Arrays. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 30, p. 9006-9007, 2003.
117. COLTHUP, N., DALY, L., and WIBERLEY, S., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, San Diego: Academic Press.1990.
118. LI, X.D., et al., Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites. **Nanotechnology**, v. 15, n. 11, p. 1416-1423, 2004.

119. RAGHAVAN, D., et al., Mapping polymer heterogeneity using atomic force microscopy phase imaging and nanoscale indentation. **Macromolecules**, v. 33, n. 7, p. 2573-2583, 2000.
120. CLEVELAND, J.P., et al., Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 20, p. 2613-2615, 1998.
121. WATTS, P.C.P., et al., A low resistance boron-doped carbon nanotube-polystyrene composite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 2482-2488, 2001.
122. KIS, A., et al., Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. **Nature Materials**, v. 3, n. 3, p. 153-157, 2004.
123. SCARSELLI, M., CASTRUCCI, P., and DE CRESCENZI, M., Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 24, n. 31, 2012.
124. SONG, Q.H., et al., Random laser spectroscopy for nanoscale perturbation sensing. **Optics Letters**, v. 35, n. 15, p. 2624-2626, 2010.
125. MERMILOD-BLONDIN, A., MENTZEL, H., and ROSENFELD, A., Time-resolved microscopy with random lasers. **Optics Letters**, v. 38, n. 20, p. 4112-4115, 2013.
126. POLSON, R.C. and VARDENY, Z.V., Random lasing in human tissues. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 7, p. 1289-1291, 2004.
127. DUBOIS, J. and ROCHELLE, S.L., **Active cooperative tuned identification friend or foe (ACTIFF)**, Google Patents.1999.
128. WIERSMA, D.S., The physics and applications of random lasers. **Nature Physics**, v. 4, n. 5, p. 359-367, 2008.
129. FOWLES, G.R., **Introduction to modern optics**, New York: Holt Rinehart and Winston.1975.
130. LAWANDY, N.M., et al., Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, n. 6470, p. 436-438, 1994.
131. CAO, H., et al., Random laser action in semiconductor powder. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 11, p. 2278-2281, 1999.
132. WU, X., et al., Random lasing in weakly scattering systems. **Physical Review A**, v. 74, n. 5, 2006.
133. BAHOURA, M. and NOGINOV, M.A., Determination of the transport mean free path in a solid-state random laser. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 20, n. 11, p. 2389-2394, 2003.
134. POLSON, R.C., CHIPOULINE, A., and VARDENY, Z.V., Random lasing in pi-conjugated films and infiltrated opals. **Advanced Materials**, v. 13, n. 10, p. 760-764, 2001.

APÊNDICE I: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Esta seção apresenta a produção bibliográfica e os principais trabalhos apresentados em eventos científicos no período de 04/2012 a 12/2016.

A1. Artigos completos publicados em periódicos internacionais

1. **A. J. G. OTUKA**, V. TRIBUZI, M. R. CARDOSO, G. F. B. ALMEIDA, A. R. ZANATTA, D. S. CORREA and C. R. MENDONÇA. Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Carboxylic Acid for Fabricating Polymeric Composite Microstructures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 9797–9801 (2015)
2. G. F. B. ALMEIDA, R. J. MARTINS, **A. J. G. OTUKA**, J. P. SIQUEIRA and C. R. MENDONÇA. Laser induced periodic surface structuring on Si by temporal shaped femtosecond pulses. *Optics Express*, 23, 27597–27605 (2015)
3. V. TRIBUZI, **A. J. G. OTUKA**, G. F. B. ALMEIDA, D. S. CORREA and C. R. MENDONÇA. A Survey on Multiphoton Lithography for Fabricating Optical Microdevices. *Display and Imaging*, 2, 29–47 (2015)
4. P. H. D. FERREIRA, **A. J. G. OTUKA**, E. C. BARBANO, D. S. MANOEL, F. S. DE VICENTE, D. R. VOLLET, D. A. DONATTI, L. MISOGUTI and C. R. MENDONÇA. Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogels. *Optical Materials*, 47, 310–314 (2015)
5. O. I. AVILA, **A. J. G. OTUKA**, V. TRIBUZI, L. M. FREITAS, R. B. SERAFIM, M. H. MORAES, E. M. ESPREAFICO, V. VALENTE, C. R. FONTANA and C. R. MENDONÇA. Fabrication of Microenvironments with Different Geometrical Features for Cell Growth Studies. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 9, 248–251 (2014)
6. **A. J. G. OTUKA**, D. S. CORREA, C. R. FONTANA and C. R. MENDONÇA. Direct laser writing by two-photon polymerization as a tool for developing microenvironments for evaluation of bacterial growth. *Materials Science and Engineering: C*, 35, 185–189 (2014)
7. **A. J. G. OTUKA**, J. M. P. ALMEIDA, V. TRIBUZI, M. R. CARDOSO, A. C. HERNANDES, D. S. CORREA and C. R. MENDONÇA. Femtosecond lasers for

processing glassy and polymeric materials. *Materials Research Ibero-American Journal of Materials*, 17, 352–358, (2013)

8. J. M. P. ALMEIDA, V. TRIBUZI, R. D. FONSECA, **A. J. G. OTUKA**, P. H. D. FERREIRA, V. R. MASTELARO, P. BRAJATO, A. C. HERNANDES, A. DEVA, T. VOSS, D. S. CORREA and C. R. MENDONÇA. Femtosecond laser processing of glassy and polymeric matrices containing metals and semiconductor nanostructures. *Optical Materials*, 35, 2643–2648 (2013)
9. **A. J. G. OTUKA**, V. TRIBUZI, D. S. CORREA and C. R. MENDONÇA. Emission features of microstructures fabricated by two-photon polymerization containing three organic dyes. *Optical Materials Express*, 2, 1803–1808, (2012)

A2. Capítulos de livros publicados

1. **A. J. G. OTUKA**, V. TRIBUZI, D. S. CORREA and C. R. MENDONÇA. Three-Dimensional Microstructures for Biological Applications. In: Jürgen Stampfl, Robert Liska, Aleksandr Ovsianikov (Org.). *Multiphoton Lithography: Techniques, Materials, and Applications*, Willey-VCH, 1ed., 355-376, (2016) ISBN: 978-3-527-33717-0
2. D. S. CORREA, L. BONI, **A. J. G. OTUKA**, V. TRIBUZI and C. R. MENDONÇA. Two-Photon Polymerization Fabrication of Doped Microstructures. In: Ailton De Souza Gomes. (Org.). *Polymerization*, Rijeka: Intech, 1ed., 1, 333-356, (2012) ISBN: 978-953-51-0745-3

A3. Trabalhos apresentados em eventos nacionais

21 trabalhos

A4. Trabalhos apresentados em eventos internacionais

08 trabalhos