



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Sidicleia Bezerra Costa Silva

**Estudo da Influência das Condições de Síntese
na Morfologia das Partículas em Látex
P(S-HEMA)**

Recife

2017

Sidicleia Bezerra Costa Silva

**Estudo da Influência das Condições de Síntese na
Morfologia das Partículas em Látex P(S-HEMA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
no Departamento de Química Fundamental da
Universidade Federal de Pernambuco, como re-
quisito parcial para a obtenção do título de Doutor
em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Coorientador: Prof. Dr. Severino Alves Junior

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB 4-2068

S586e Silva, Sidicleia Bezerra Costa
Estudo da influência das condições de síntese na morfologia das partículas em látex P(S-HEMA) / Sidicleia Bezerra Costa Silva – 2017.
187 f.: fig., tab.

Orientador: André Galembeck
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química Fundamental. Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Látices. 3. Nanocompósito. I. Galembeck, André (orientador) II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-01

SIDICLEIA BEZERRA COSTA SILVA

***Estudo da Influência das Condições de Síntese na
Morfologia das Partículas em Látex P(S-HEMA)***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 13/09/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof^o André Galembeck

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o Armando Juan Navarro Vasquez

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o Fernando Hallwass

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Ivani Malvestiti

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Yadira Itzel Veja Cantú

Escuela de Ingeniería y Ciencias,
Tecnológico de Monterrey - México

Prof^o Fernando Jaime Rodriguez Macias

Centro de Innovación em Diseño y Tecnologia
Tecnológico de Monterrey - México

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, ao meu Deus (Jeová), que sempre esteve e está comigo em todos os momentos da minha vida, ajudando-me a superar os obstáculos;

- Aos meus amados pais (Ineilza e Severino) e irmãos, Sandro, Sílvio, Silvânio e Sidicley, que sempre fizeram tudo por mim;
- As minhas cunhadas Andréa e Carla e meus sobrinhos Silvânio e Gustavo pelo seu carinho;
- A meus irmãos do coração e amigos (Cristal e Miguel) pela amizade, incentivo e carinho;
- Ao professor e amigo André Galembeck pelo conhecimento obtido, pela grande ajuda, paciência e compreensão ao longo desses anos;
- Ao Prof. Severino Alves Júnior pela coorientação do trabalho e pelo apoio prestado;
- Ao professor Fernando pela ajuda nas interpretações dos resultados de RMN;
- A todos os professores do DQF;
- Às professoras Florisbela de Arruda Câmara e Siqueira Campos e Zelyta Pinheiro de Faro, do Centro Acadêmico de Vitória de Santo Antão, pela amizade, compreensão e apoio prestado;
- À Maura Francinete e Aldo de Lima, pela amizade, incentivo e carinho;
- A todos os amigos do Centro Acadêmico de Vitória de Santo Antão;
- A Fernanda e Débora pela amizade e carinho;
- Aos amigos e companheiros do BSTR pela grande ajuda e apoio no decorrer deste trabalho;
- aos amigos do Laboratório de Compostos Híbridos, Interfases e Colóides (CHICO) – Euzébio, Yolice, Ângela e Simone.

- aos amigos da Central Analítica – Eliete, Conceição, Abene e Severino, pelo serviço prestado, mas, principalmente, pela amizade e carinho;
- Ao CETENE pela análise desta pesquisa
- Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, Maurílio e Patrícia.

Por fim, meu agradecimento a todos que contribuíram, direta e indiretamente, para o bom desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

As partículas de poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato) (P(S-HEMA)) são particularmente atraentes devido as estruturas heterogêneas, resultantes da separação de fases poliméricas no decorrer da polimerização. Enquanto o mecanismo geral para a formação destas partículas é bem aceito, não existem relatos na literatura sobre os aspectos quantitativos da morfogênese de partículas, tais como as quantidades molares de monômero, distribuições de peso molar e como estas são alteradas em função do tempo. Estas partículas podem ser aplicadas em materiais biomédicos, revestimentos funcionais e cristais fotônicos. O objetivo deste trabalho consiste em estudar o processo de copolimerização de partículas de látex de poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato) P(S-HEMA), avaliando como a forma destas partículas é alterada no decorrer de sua síntese pela incorporação de complexos de coordenação de európio [Eu(btfa)₃·(H₂O)₂] e [Eu(btfa)₃·fen]. Os látices foram obtidos pelo processo de polimerização e emulsão. Em uma primeira etapa, as partículas de P(S-HEMA) foram sintetizadas por polimerização em emulsão, isenta de surfactante, com uma relação molar de 90:10 de S:HEMA. O tamanho e a morfologia das partículas foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pela técnica de Dispersão Dinâmica de Luz (DLS), os quais apresentaram os diâmetros entre 186,7-809,5 nm. Os pesos moleculares médios dos copolímeros foram determinados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), variando entre $1.34 \times 10^3 - 1.99 \times 10^9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e as composições das partículas em diferentes tempos foram calculadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H). As condições de síntese estudadas foram: velocidade de agitação, quantidade do iniciador, quantidade do complexo e de hidróxido de amônio (NH₄OH), com o objetivo de avaliar a influência destes fatores na morfologia das partículas. Em uma etapa seguinte, realizou-se em colaboração a preparação de nanocompósitos luminescentes formados por nanolátex de P(S-HEMA) e nanotubos de carbono; e em outra etapa, foram sintetizadas partículas de poliestireno com grupos funcionais (-OH, -COOH e -N(CH₃)₂) na superfície das partículas de látexes, além da incorporação de corantes orgânicos, tais como a Rodamina 640 e a Cumarina-6. Dentre os ensaios realizados na primeira etapa, o que apresentou melhor resultado gerou partículas de $809,54 \pm 75,31 \text{ nm}$ com morfologia anômala, onde foram utilizadas as seguintes condições: temperatura 70 °C, fluxo de N₂ 1,0 L·min⁻¹, velocidade de agitação 480 rpm, ausência de amô-

nia, quantidade de complexo 21,8 mg e quantidade de catalisador de 56,3 mg. Constatou-se que durante a copolimerização, a incorporação dos complexos de coordenação de íons lantanídeos influencia tanto na distribuição de tamanho quanto na morfologia das partículas P(S-HEMA). Quando o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ é incorporado nas partículas de P(S-HEMA) observa-se uma morfologia anômala (conhecida como hemácia), além de boa intensidade de luminescência. No entanto, a incorporação de $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{fen})]$ não altera a morfologia da partícula P(S-HEMA). Foram também sintetizadas os nanolátex P(S-HEMA) incorporado com $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, os quais apresentaram um diâmetro de $67,0 \pm 5,2$ nm com boa intensidade de luminescência. O nanocompósito luminescente formado por nanolátex de P(S-HEMA) e nanotubos de carbono apresentou um aumento da eficiência quântica em 112% em relação ao complexo puro e 39,1% em relação a P(S-HEMA)-Eu. Foram também sintetizadas micropartículas de poliestireno (PS) ($d = 2,88 \pm 0,11 \mu\text{m}$, dispersão de 3,8%) funcionalizadas com os grupos (-OH, -COOH e $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) apresentaram uma dispersão de diâmetro de 3,8%, 8,0% e 6,9%, respectivamente. As micropartículas incorporadas com corantes orgânicos apresentaram emissão característica da Cumarina-6 e da Rodamina 640.

Palavras-chave: Látices. P(S-HEMA). PS. Complexo de európio. Nanocompósito.

ABSTRACT

Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl-methacrylate) (P(S-HEMA)) particles are mainly attractive due to their structural homogeneity; resultant of polymeric phase separation throughout polymerization. While the general mechanism for the formation of these particles is well-established, literature shows no report in relation to the quantitative aspects of particle morphogenesis, such as monomer molar mass and molar mass distribution, and to the modification of said aspects as a function of time. Whereas, the application of these particles may include biomedical material, functional coatings and photonic crystals. The present study encompasses the kinetic copolymerization of P(S-HEMA) latex particles, evaluating how the incorporation of europium coordination complexes throughout synthesis, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$, alters the shape of these particles. The latices were obtained by emulsion polymerization a technique is widely used in the production of synthetic latex for nanoparticle formation due to its effective and versatile reaction, which allows the production of a large variety of polymers and control of the physio-chemical properties and morphology of latex. Monomer concentration, type of initiator, nitrogen flow, stirring speed and temperature are factors that influence surfactant-free emulsion polymerization, directly affecting particle size and dispersion. At the first stage, the P(S-HEMA) particles were synthesized by emulsion polymerization (surfactant-free) with a S:HEMA ratio of 90:10. Particle size and morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dynamic Light Dispersion (DLS). The average molecular weight of the copolymers was determined by Gel Permeation Chromatography (GPC) and the particle compositions, at specific intervals, were calculated by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR ^1H). The investigated synthesis conditions were: stirring speed, initiator quantity, and complex and ammonium hydroxide (NH_4OH) concentration, in order to evaluate the influence of these factors on particle morphology. The second stage consisted of the preparation of luminescent nanocomposites, formed by P(S-HEMA) nanolatex and carbon nanotubes. Finally, polystyrene particles were synthesized with specific surface functional groups ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ and $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). In terms of particle size and morphology, anomalous particles of 809.5 ± 75.3 nm, were obtained in the following conditions; 70°C under a $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ nitrogen flow, 480 rpm stirring speed in the absence of ammonia, and complex and catalyst

concentrations of 21.8 mg and 56.3 mg, respectively. This proved that, during copolymerization, the incorporation of the coordination complexes of lanthanide ions has as much influence on the particle size distribution of P(S-HEMA) particles as the morphology. The synthesized and characterized complexes were $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{fen})]$. On incorporating the $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ complex into the P(S-HEMA) particles, an anomalous morphology was observed (also known as erythrocytes), with good luminescent intensity. However, P(S-HEMA) particles morphology was not altered by $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{fen})]$. Also, P(S-HEMA) nanolatex synthesized with $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ produced 67 ± 5.2 nm nanoparticles with good luminescent intensity. The luminescent nanocomposites formed by P(S-HEMA) nanolatex and carbon nanotubes presented an improved quantum efficiency at 112%, in relation to the pure complex and P(S-HEMA)-Eu at 39.1%. When functionalized with $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ and $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ groups, polystyrene particles (approx. $2.88 \pm 0.11 \mu\text{m}$) presented a particle-diameter dispersity of 3.8%, 8.0% and 6.9%, respectively. The organic dye-incorporated particles presented good characteristic emission of Courmarine-6 and Rhodamine 640 dye.

Keywords: Latices. P(S-HEMA). PS. Europium complex. Nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografias do látex P(S-HEMA) com o complexo [Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂] incorporado. Relatada na Tese de Cardoso, V., julho, 2008, Recife- PE. . . .	26
Figura 2 – Uma representação esquemática do modelo de nucleação de micelas. Retirado da referência ²⁵	37
Figura 3 – Possível mecanismo de formação e crescimento de estireno na ausência de surfactante. Retirado da referência ²⁶	38
Figura 4 – Aplicação de partículas poliméricas monodispersas, a depender do seu tamanho. Adaptado da referência ¹	40
Figura 5 – Representação esquemática de forças de estabilização de coloides. Adaptado da referência ³⁴	41
Figura 6 – Possíveis morfologias das partículas de látex obtidas por polimerização em etapas. A morfologia C e C'' são as mesmas ⁴⁰	43
Figura 7 – Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas anômalas de poliestireno. Retirado da referência ⁵⁴	46
Figura 8 – Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas anômalas de poliestireno. Retirado da referência ⁵⁶	47
Figura 9 – Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas anômalas de poliestireno sintetizado em emulsão livre de surfactante no microondas a temperatura de 70 °C por 40 min. Retirado da referência ⁵⁸	48
Figura 10 – Imagens força atômica (AFM) das partículas poliestireno. Retirado da referência ¹⁷	49
Figura 11 – Mecanismo de formação de partícula anômala proposto pelo método liberação/absorção de solvente. Adaptado da referência ⁶¹	50
Figura 12 – Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas PS-PMMA; utilizando iniciador KPS, 4,5 g de estireno 0,14 g de metil metacrilato e 0,14vg de DVB a 70 °C. Retirado da referência ⁷	50

Figura 13 – Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas PS-PMMA; utilizando iniciador KPS, 9,5 g de estireno, 0,5 g de metil metacrilato, 0,5 g ácido acrílico, 0,5 g de NH_4HCO_3 e (9-15mg) de DVB a 80 °C. Retirado da referência ⁶	51
Figura 14 – Imagens de MEV Poli(St-co-PMAA). 110 mmol de estireno, 60 mmol de ácido metacrilato e 0,54 g de KPS a temperatura de 80 °C por 24 horas. Figura retirada ⁶²	51
Figura 15 – Os mecanismos de formação de partículas anômala (RBC) e as partículas com multicavidade, utilizado o reticulador divinilbenzeno (DVB). Retirado da referência ⁶	52
Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura poliestireno sintetizada com estireno e 6% de DVB ⁶⁴	53
Figura 17 – Micrografias do látex P(S-HEMA) com $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, com 20 mg e 35 mg do complexo. Retirada da referência ¹¹	53
Figura 18 – Micrografias do látex P(S-HEMA). Retirada da referência ⁶⁵	54
Figura 19 – Processo de absorção, transferência de energia e emissão de luminescência, que ocorre após a excitação de um quelato de lantanídeo. Adaptada da referencia ⁸²	58
Figura 20 – Processo de polimerização de MMA: postulado do mecanismo de catálise. Retirada da referência ¹⁰⁹	65
Figura 21 – Preparação resina-suporte ¹¹⁸ com Ln^{3+}	65
Figura 22 – Estruturas conhecidas de fluoróforos (1-8) e novos análogos hidrofóbicos de rodamina (HRB, 9, e HR101, 10) ^{109,121}	66
Figura 23 – Fórmula estrutural da Rodamina 101.....	67
Figura 24 – Fórmula estrutural da cumarina.	68
Figura 25 – As estruturas das cumarinas utilizadas como lasers de corantes.	69
Figura 26 – As estruturas das cumarinas utilizadas como lasers de corantes.	70
Figura 27 – Equipamento utilizado nas sínteses do látices de P(S-HEMA) e micropartículas de PS.....	78
Figura 28 – Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ comprimento de onda de excitação em 380 nm.	87

Figura 29 – Micrografias do látex P(S-HEMA) de 15 mg (esquerda) e 35 mg (direita) com aumento de 40 vezes. Relatada na Tese de Cardoso, V., julho, 2008, Recife- PE.	88
Figura 30 – Micrografias do látex P(S-HEMA)/ [Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂]: velocidade de agitação 420 rpm, quantidade de iniciador 216,7 mg, 20 μL de NH ₄ OH e quantidades de complexo a) 21,3 mg - PEuH-1, b) 35,0 mg - PEuH-2 e c) 10 mg - PEuH-3.	91
Figura 31 – Micrografias do látex P(S-HEMA)/[Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂]: quantidade de iniciador 56,3 mg, quantidade de complexo 21,3 mg e ausência de NH ₄ OH, e velocidades de agitação a) 480 rpm - PEuH-4; b) 510 rpm - PEuH-5 e c) 420 rpm - PEuH-6.	92
Figura 32 – Micrografias do látex P(S-HEMA): quantidade de iniciador 56,3 mg, ausência de NH ₄ OH e quantidade de complexo a) 21,3 mg - PEuH-7; b) 21,3 mg, mistura Eu:btfa 3/1 - PEuH-8, c) 100 mg, mistura Eu:btfa 3/1 - PEuH-9.	94
Figura 33 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH: a) 0,5h, b) 1,0h, c) 2,0h, d) 2,5h, e) 3,0h, f) 4,0h e g) 5,0 h	96
Figura 34 – Micrografias do látex P(S-HEMA): a) 0,5 h, b) 1,0 h, c) 2,0 h, d) 2,5 h, e) 3,0 h, f) 4,0 h e g) 5,0 h	97
Figura 35 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuF: a) 0,5 h, b) 1,0 h, c) 2,0 h, d) 2,5 h, e) 3,0 h, f) 4,0 h e g) 5,0 h	98
Figura 36 – Crescimento e desvios padrão dos diâmetros das partículas de látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da copolimerização, com e sem hidroquinona. . .	100
Figura 37 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 5 – 20 min.	102
Figura 38 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 25 – 40 min	103
Figura 39 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 45 min a 1 h.	104
Figura 40 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo tempo de 1h a 1h40min.	105

Figura 41 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 1h45min a 2h20min	106
Figura 42 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 2h30min a 3h.	107
Figura 43 – Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) da solução do complexo $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ em: a) etanol; b) estireno e c) HEMA.	109
Figura 44 – Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) do látex P(S-HEMA)EuH com complexo $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ incorporado, no decorrer do processo de polimerização.	110
Figura 45 – Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) do látex P(S-HEMA) com ligante e cloreto de európio incorporados na proporção de 3:1, totalizado 21 mg.	110
Figura 46 – Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) do látex P(S-HEMA)EuF no decorrer da polimerização.	111
Figura 47 – a) Fotografia dos látex P(S-HEMA) com $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ e b) látex irradiado por lâmpada ultravioleta.	112
Figura 48 – Espectros de emissão do complexo $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$: a) etanol $\lambda_{exc} = 372$ nm, b) estireno $\lambda_{exc} = 378$ nm, c) HEMA e $\lambda_{exc} = 380$ nm	113
Figura 49 – Espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$ nm) sintetizado com ligante na mesma proporção da quantidade de complexo (21mg dos ligantes).	113
Figura 50 – Espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$ nm e 395 nm) sintetizado com ligante na proporção 3:1 dos ligantes (100mg).	114
Figura 51 – Espectros de emissão do látex de P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$) no processo de copolimerização de 15 min a 2h30min.	114
Figura 52 – Espectros de emissão do látex de P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$) no processo de copolimerização de 3-5 horas.	115
Figura 53 – Espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuF ($\lambda_{exc} = 340$) sintetizado no decorrer da polimerização.	116
Figura 54 – Os cromatogramas de Cromatografia de Permeação em Gel dos látices de P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH em diferentes tempos de síntese. Cada amostra foi dissolvida em tetrahidrofurano.	122

Figura 55 – As porcentagens da distribuição do pesos molares do látex P(S-HEMA) com o decorrer do processo de polimerização	124
Figura 56 – As porcentagens da distribuição do pesos molares do látex P(S-HEMA)EuF com o decorrer do processo de polimerização	125
Figura 57 – As porcentagens da distribuição do pesos molares do látex P(S-HEMA)EuH com o decorrer do processo de polimerização.	126
Figura 58 – Espectros de RMN de ^1H do: a) HEMA; b) estireno; c) látex P(S-HEMA) em (solvente: $\text{DMSO}-d_6$) com 3 h da polimerização.	130
Figura 59 – Espectros de RMN de ^1H do látex P(S-HEMA) no decorrer da polimerização: a) 0,5 h; b) 1 h; c) 2 h; d) 2,5 h; e) 3h; f) 4 h e g) 5 h em (solvente: $\text{DMSO}-d_6$)	131
Figura 60 – Frações molares em porcentagens de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ determinadas RMN de ^1H no decorrer da polimerização das partículas: a)P(S-HEMA); e b) P(S-HEMA)EuF e c) P(S-HEMA)EuH.	132
Figura 61 – Comparação da formação da partícula P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuH pelas técnicas MEV, GPC e RMN ^1H	138
Figura 62 – Espectro de Infravermelhos da partículas com o tempo de 2,5 h: a) P(S-HEMA); b) P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH.	138
Figura 63 – Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ em diferente tempo, na temperatura 70 ± 1 °C.	140
Figura 64 – Espectros de absorção de azul de metileno como e HEMA sem catalizador, e em diferente tempo.	141
Figura 65 – Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ e HEMA em diferente tempo, na temperatura 70 ± 1 °C.	142
Figura 66 – Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HEMA e EuF em diferente tempo, na temperatura 70 ± 1 °C.	142
Figura 67 – Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HEMA e EuH em diferente tempo, na temperatura 70 ± 1 °C.	143
Figura 68 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da P(S-HEMA)-Eu em um tempo de síntese de 6 h.	144

Figura 69 – Micrografia eletrônica de transmissão (TEM) no campo claro;): a) CNT; b) CNT/P(S-HEMA)-Eu nanopartículas e c) micrografia nanocompósito ¹⁷⁰	144
Figura 70 – a) Dispersão do nanotubo de carbono (CNT); b) dispersão coloidal de CNT/P(S-HEMA)-Eu e c) amostra sob luz ultravioleta emitindo no vermelho.....	145
Figura 71 – Espectros de excitação: a) CNT $\lambda_{emis} = 413$ nm; b) complexo [Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂]; c) P(S-HEMA)-Eu e d) CNT-P(S-HEMA)-Eu; $\lambda_{emis} = 612$ nm (b,c e d).	146
Figura 72 – Espectros de emissão: a) CNT $\lambda_{exc} = 365$ nm; b) complexo [Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂] $\lambda_{exc} = 395$ nm; c) P(S-HEMA)-Eu $\lambda_{exc} = 365$ nm; d) CNT-P(S-HEMA)-Eu; $\lambda_{exc} = 334$ nm.	147
Figura 73 – Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente: a) [Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂]; b) P(S-HEMA)-Eu e c) CNT/ P(S-HEMA)-Eu.....	147
Figura 74 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: a) das partículas PS; b) PS-HEMA; c)PS-AA	151
Figura 75 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: PS-N(CH ₃) ₂	152
Figura 76 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: a) PS-C6; b)PS-AA-C6; c)PS-AA R640.	153
Figura 77 – Espectros de absorção no UV-Vis da solução de Cumarina-6	154
Figura 78 – Espectros de excitação e emissão das partículas incorporadas com cumarina-6 (PS-C6).	155
Figura 79 – Espectros de excitação e emissão da micropartícula de poliestireno funcionalizada com AA e incorporada com cumarina-6 (PS-AA-C6).	156
Figura 80 – Espectros de excitação e emissão da micropartícula de poliestireno funcionalizada com AA e incorporada com rodamina 640 (μ -PS-AA- R640)	156
Figura 81 – Frações molares em porcentagem de FPH, FPS, FS(m) e FH(m) no látexes de P(S-HEMA) que foram determinadas RMN de ¹ H no decorrer da polimerização nos solventes THF e clorofórmio deuterados.....	161
Figura 82 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 3h10min a 4h.	182

Figura 83 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 4h10min a 4h40min	183
Figura 84 – Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 4h50min a 5h.	184
Figura 85 – Estudo da distribuição das massas molares com o decorrer dos tempos de síntese por GPC.....	185
Figura 86 – Espectro de RMN de ^1H do látex P(S-HEMA)EuF com o decorrer da polimerização: a) 0.5h; b) 1h; c) 2h; d) 2,5h; e) 3h; f) 4h e g) 5h em solvente: $\text{DMSO}-d_6$	186
Figura 87 – Espectro de RMN de ^1H do látex P(S-HEMA)EuH com o decorrer da polimerização: a) 0.5h; b) 1h; c) 2h; d) 2,5h; e) 3h; f) 4h e g) 5h em solvente: $\text{DMSO}-d_6$	187
Figura 88 – Espectro de RMN de ^1H dos monômeros e sobrenadantes: a) monômero estireno; b) monômero HEMA; c) sobrenadante da síntese de P(S-HEMA); d) sobrenadante da síntese P(S-HEMA)EuF.	188

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representa propagação e término da taxa constante k_p e k_t e a energia de ativação	34
Tabela 2 – Aplicações de compósitos poliméricos com nanotubos de carbono ¹⁵⁹	72
Tabela 3 – Fórmula estrutural dos reagentes	76
Tabela 4 – Preparação do látex P(S-HEMA)	79
Tabela 5 – Condições de experimentais de síntese para a obtenção de latex de P(S-HEMA) com o composto de coordenação [Eu(btfa) ₃ · (H ₂ O) ₂]-P(S-HEMA)EuH e [Eu(btfa) ₃ · fen]-P(S-HEMA)EuH	80
Tabela 6 – Condições de síntese das partículas de Poliestireno	81
Tabela 7 – Condições de síntese das partículas e sua incorporação com corantes.	82
Tabela 8 – Microesfera de PS funcionalizada com –OH, –COOH e –N(CH ₃) ₂	82
Tabela 9 – Resultados analíticos das quantidades de C, H e N dos complexos de lantanídeos.	86
Tabela 10 – Diâmetros médios, desvios padrão, dispersões dos diâmetros (%) e diâmetros da cavidade das sínteses com P(S-HEMA)EuH com tempo reacional de 5 h.	89
Tabela 11 – Resultados do acompanhamento da formação das partículas: DD = dispersão de diâmetro médio (nm), R = teores de sólidos (rendimento) e ζ = potencial Zeta no decorrer da copolimerização.	99
Tabela 12 – Tempo de vida (τ) do estado emissor ⁵ D ₀ do complexo [Eu(btfa) ₃ · (H ₂ O) ₂] puro, nos monômeros com variações de pH.	116
Tabela 13 – Tempo de vida (τ) do estado emissor ⁵ D ₀ do látex P(S-HEMA) [Eu(btfa) ₃ · (H ₂ O) ₂] no decorrer do processo de copolimerização. λ_{exc} = 340 nm e λ_{emis} = 612 nm.	117

Tabela 14 – Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η).	118
Tabela 15 – Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η) do P(S-HEMA)EuH.	119
Tabela 16 – Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η) no látex P(S-HEMA) com cloreto de európio e ligante btfa.	120
Tabela 17 – Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η) do P(S-HEMA)EuF.	121
Tabela 18 – Os cromatogramas foram divididos em três regiões	123
Tabela 19 – Frações molares em porcentagens de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ dos látices de P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA)EuF que foram determinadas por RMN de ^1H no decorrer da polimerização.	133
Tabela 20 – Razão entre a área de absorvância do grupo acrílico e anel aromático	139
Tabela 21 – Mostram o estudo da decomposição de azul de metileno com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ com o passar do tempo, na temperatura $70 \pm 1^\circ \text{C}$	140
Tabela 22 – Estudo da decomposição do azul de metileno (AM) no sistema com e sem o monômero HEMA	143
Tabela 23 – Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}), total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η), do complexo sólido, com nanopartícula P(S-HEMA)-Eu e com nanocomposito de látex (CNT/ P(S-HEMA)-Eu.	149
Tabela 24 – Frações molares de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ no látices de P(S-HEMA) determinadas RMN de ^1H no decorrer da polimerização nos solventes THF e clorofórmio deuterados.	160
Tabela 25 – Diâmetros médios, desvios padrões e dispersões dos diâmetros (%) da síntese P(S-HEMA)EuH com/sem Hidroquinona, com tempo reacional de 5,0 minutos a 3 horas.	181

LISTA DE ABREVIATURAS

St	Estireno
HEMA	2-hidróxi-etil-metacrilato
P(S-HEMA)	Poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato)
KPS	Persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)
btfa	4,4,4 trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona
fen	1,10-fenantrolina
PZ	Potencial Zeta
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
D	Diâmetro
DP	Desvio padrão
DD	Dispersão do diâmetro
C	Diâmetro da cavidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RBC	Células vermelhas
PS	Poliestireno
F_{PH}	Fração molar de PHEMA
F_{PS}	Fração molar de PS
$F_{S(m)}$	Fração molar do monômero de estireno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVO GERAL	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1	LÁTEX	28
3.1.1	Polimerização Radicalar	29
3.1.1.1	Iniciadores	29
3.1.1.2	Mecanismo cinético de polimerização	30
3.1.2	Copolimerização por radicais livres	34
3.2	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS	36
3.2.1	Polimerização em Emulsão	36
3.2.2	Polimerização livre de Surfactante	36
3.2.3	Polimerização em dispersão	39
3.2.4	Estabilidade coloidal	40
3.2.5	Morfologias das partículas de látices	42
3.2.6	Morfologia anômala	45
3.2.7	Látex de P(S-HEMA)	54
3.2.7.1	Formação de partículas	55
3.2.7.2	Crescimento das partículas	55
3.2.7.3	Conclusão do processo de formação das partículas	56
3.2.7.4	Aplicações da partícula de P(S-HEMA)	56
3.3	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS	57
3.3.1	Parâmetros de intensidade	59

3.3.2	Tempo de vida da luminescência e eficiência quântica de emissão	61
3.3.3	Íons lantanídeos como catalisadores	62
3.3.4	Lantanídeos como catalisador na polimerização	63
3.4	CORANTES ORGÂNICOS	66
3.4.1	Propriedade fotofísica das cumarinas	68
3.5	NANOCOMPÓSITOS	71
4	PARTE EXPERIMENTAL	74
4.1	LISTA DE REAGENTES	75
4.2	METODOLOGIA DE SÍNTESE	77
4.2.1	Obtenção do cloreto de európio	77
4.2.2	Sínteses dos compostos de coordenação [Eu(btfa)₃·(H₂O)₂] e [Eu(btfa)₃·fen]	77
4.2.3	Preparação e purificação de látex de poli(estireno-co-2-hidroxi-etil-metacrilato) P(S-HEMA) e partículas de poliestireno	77
4.2.3.1	Síntese do látex P(S-HEMA) e incorporação do compostos de coordenação de Eu(btfa)·L (L = fen, (H ₂ O) ₂)	78
4.3	NANOCOMPÓSITOS DE LÁTEX COM NANOTUBOS DE CARBONO	80
4.4	SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO (PS)	80
4.5	INCORPORAÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E CORANTE ORGÂNICO NA MICROESFERA DE PS	81
4.5.1	Incorporações de grupos funcionais de –OH, –COOH e –N(CH₃)₂ na superfície de micropartículas PS	82
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	83
4.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
4.6.2	Espectroscopia na região do infravermelho	83
4.6.3	Espectroscopia de absorção no UV–Visível	83
4.6.4	Espectroscopia de emissão	83
4.6.5	Potencial zeta (ζ) e tamanho de partícula	84
4.6.6	Ressonância Magnética Nuclear RMN ¹H	84
4.6.7	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86

5.1	MORFOGÊNESE DE LÁTEX DE P(S-HEMA)	86
5.1.1	Composto de coordenação de Eu³⁺: [Eu(btfa)₃·(H₂O)₂] e [Eu(btfa)₃·fen]	86
5.1.2	Síntese do látex P(S-HEMA) e incorporação dos complexos [Eu(btfa)₃·(H₂O)₂] e [Eu(btfa)₃·fen]	87
5.2	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO	108
5.2.1	Espectros de excitação	108
5.2.2	Espectros de emissão de Eu³⁺	111
5.2.3	Tempo de vida e eficiência quântica de emissão do Eu³⁺	115
5.3	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS LÁTICES DE P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuH E P(S-HEMA)EuF	121
5.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR RMN ¹ H	127
5.5	INFRAVERMELHO	137
5.6	ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA INFLUÊNCIA DOS COMPLEXOS NA DESCOMPOSIÇÃO DE AZUL DE METILENO COM K ₂ S ₂ O ₈	139
5.7	NANOCOMPÓSITO DE LÁTEX COM NANOTUBOS DE CARBONO	142
5.7.1	Propriedade luminescente do nanocompósito	145
5.7.1.1	Espectros de emissão do nanocompósito	145
5.7.1.2	Tempo de vida e eficiência quântica de emissão do nanocompósito de látex	146
5.8	MICROPARTÍCULA DE POLIESTIRENO (PS) E FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE COM –OH, –COOH E –N(CH ₃) ₂	149
5.8.1	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis das micropartículas de poliestireno com corante	154
6	CONCLUSÕES	157
7	PERSPECTIVAS	160
	REFERÊNCIAS	162
	APÊNDICE A - DIÂMETRO E MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS	181
	APÊNDICE B - ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DAS MASSAS MOLARES POR GPC	185

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas poliméricas são utilizadas para várias aplicações, dependendo do tamanho e da morfologia da partícula. Especificamente as partículas esféricas são aplicadas como suporte em kits de testes de diagnósticos, no campo da biomedicina, na liberação controlada de fármacos e como materiais fotônicos¹. Ressalta-se também que há um grande interesse no estudo de partículas não esféricas com uma cavidade ou com multicavidades² para aplicações em cristais fotônicos anisotrópicos³ e como revestimentos funcionais⁴. Apesar do interesse nessas partículas, o controle da forma tem sido um desafio fundamental para os cientistas da área de materiais, uma vez que a tensão superficial prioriza a formação de partículas esféricas para minimizar a energia da superfície.

Um dos métodos que é utilizado para sintetizar partículas não esféricas de uma cavidade ou de multicavidades² é a polimerização em emulsão. No entanto, neste método, é necessário um controle preciso das condições experimentais, incluindo a densidade de reticulação do látex de sementes, o intumescimento, o modo de adição do reticulador e o tempo de polimerização, fundamentais para se conseguir essa morfologia com êxito^{5,6}.

Encontram-se também relatos de vários pesquisadores no que tange à formação de partículas com morfologia não esféricas que contém uma única cavidade conhecida como *amphiphilic mushroom cap-shaped*⁷, obtidas por meio da polimerização em emulsão, controlando-se as condições experimentais citadas. Recentemente foi publicada a síntese de partículas monodispersas com a morfologia chamada sangue vermelho (RBC)⁸, a qual apresenta partículas com um única cavidade, semelhante à morfologia *amphiphilic mushroom cap-shaped*, sintetizadas utilizando como agente de reticulação o divinilbenzeno (DVB). Estas partículas RBC foram capazes de formar um filme de monocamada, através de automontagem rápida com a cavidade virada para cima, podendo serem aplicadas como cristais fotônicos. O grande interesse nessa morfologia se dá devido a sua semelhança com a célula do sangue. Com isto, há uma grande

tentativa de compreender como essas partículas poliméricas poderão ser promissoras para liberação controlada de fármacos, devido a sua capacidade de se deformar e recuperar sua forma inicial após passar através dos capilares sanguíneos⁹. Estas propriedades são essenciais para as funções biológicas¹⁰.

A formação de partículas não esféricas com uma cavidade, também foi relatado no trabalho de Cardoso, V. (2008)¹¹, quando sintetizou o látex de poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato)-P(S-HEMA) incorporado com o complexo de európio $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando a técnica de polimerização e emulsão, controlando as condições de síntese (Figura 1).

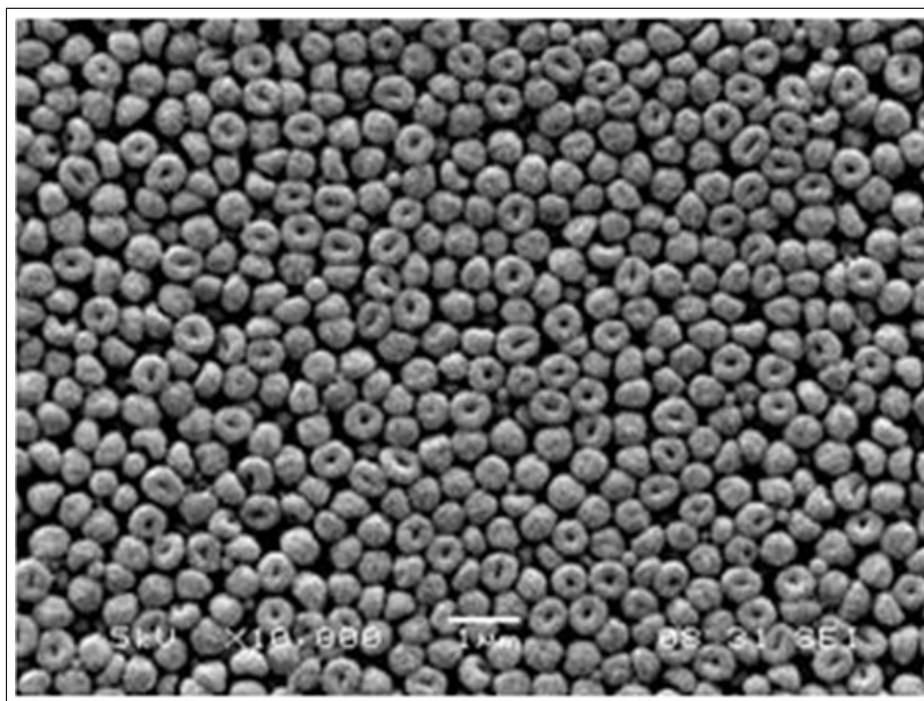


Figura 1: Micrografias do látex P(S-HEMA) com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ incorporado. Relatada na Tese de Cardoso, V., julho, 2008, Recife- PE.

Este trabalho tem como objetivo a elucidação do mecanismo de formação deste tipo de morfologia (RBC) em partículas de P(S-HEMA) com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$. Além disto, este trabalho visa sintetizar partículas monodispersas de diâmetros de 100 nm e <2,5 μm para serem utilizadas como suporte em kits de testes de diagnósticos e nanocompósitos formados por látex de P(S-HEMA) e nanotubos de carbono.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da morfogênese de partículas de látex de poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato) e da modificação de suas propriedades pela incorporação de compostos de coordenação de íons lantanídeos, corantes orgânicos e síntese de nanocompósitos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- incorporação dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ em poli(estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato), P(S-HEMA);
- investigação das partículas de P(S-HEMA) com morfologia anômala e avaliação da alteração da sua composição, quando incorporados os complexos de coordenação de európio $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$;
- síntese de nanocompósitos formados por látex de P(S-HEMA) e nanotubos de carbono;
- síntese e funcionalização da superfície de micropartículas de poliestireno (PS) com grupos hidroxila, carboxila e amina;
- incorporação dos corantes Cumarina-6 e Rodamina 640 na micropartícula de poliestireno (PS).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LÁTEX

O látex é definido como uma dispersão coloidal estável de polímero em meio aquoso, o qual apresenta-se na forma de partículas esféricas, com diâmetro entre 10 nm e 1000 nm¹².

O látex pode ser natural ou sintético. O natural deriva da seiva leitosa encontrada nas plantas, como na seringueira, que possui partículas coloidais de borracha natural suspensas em meio líquido, contendo proteína e outras substâncias que atuam como estabilizadores. O látex sintético é produzido através da polimerização radicalar em emulsão de vários monômeros. Este látex é usado com frequência na composição de materiais para indústria automobilística e de embalagens, visando melhorar o desempenho, tais como durabilidade, resistência química entre outros¹³.

A polimerização em emulsão, reação versátil e de eficiente resultado, produz grande variedade de polímeros e permite controlar as propriedades físico-químicas e morfológicas do látex, pois ocorre em um sistema heterogêneo, comumente uma fase aquosa e uma não aquosa. Na maioria dos casos, ocorrem reações em cadeia via radicais livres, por isso, é de fundamental importância a compreensão do mecanismo de polimerização e sua cinética para controlar a distribuição e o tamanho das partículas, assim como também densidade de carga na superfície (potencial zeta), área superficial coberta por estabilizador, conformação hidrofóbica do polímero, tipos de grupos funcionais na superfície das partículas, sua morfologia e propriedades óticas e reológicas. Todas essas características têm influência significativa nas propriedades e aplicações finais dos produtos, tais como tintas, adesivos, filmes plásticos, materiais elásticos, têxteis impermeáveis, cerâmicas e nas aplicações biomédicas e em biotecnologia¹⁴.

A utilização desta técnica cresceu muito devido ao uso da água como solvente e a variedade de aplicações do látex dela resultante, além de sistemas de liberação de fármacos.

3.1.1 Polimerização Radicalar

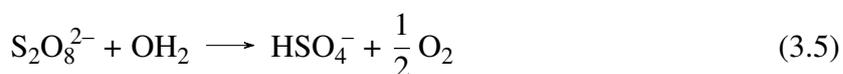
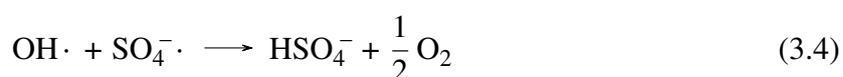
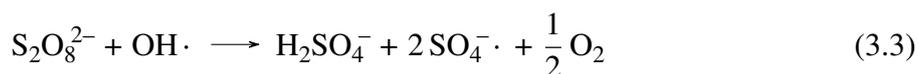
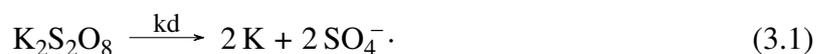
A polimerização radicalar consiste em uma reação em cadeia iniciada pela formação de espécies químicas reativas. Essas espécies acarretam imediato crescimento da cadeia polimérica^{15,16}.

Para a iniciação deste processo são utilizados peróxidos, hidroperóxidos orgânicos ou azocompostos, sob determinadas temperaturas ou ação de luz ultravioleta (Equações 3.1-3.5 com persulfato de potássio, $K_2S_2O_8$). Nestas condições radicais livres são formados pela quebra de uma ligação covalente (cisão homolítica – Equação 3.1). Essa reação em cadeia consiste em uma sequência de três passos: iniciação, propagação e terminação, todos com velocidades e mecanismos diferentes^{15,16}.

3.1.1.1 Iniciadores

Os iniciadores são moléculas que sofrem cisão homolítica ou heterolítica, formando radicais livres. Os radicais livres participam em reações de polimerização.

Exemplos de iniciadores bastante utilizados são os peróxidos (ROOR) e persulfato de potássio (na Equação 3.1). São termicamente instáveis e se decompõem em radicais dependendo da temperatura. Neste trabalho foi utilizado o persulfato de potássio que é solúvel em água, termicamente instável e se decompõe a 50 °C em radicais livres. Para a decomposição térmica proposta por Kolthoff e Miller¹⁷ segue o mecanismo abaixo, no qual a espécie iniciadora ($SO_4^{\cdot -}$) atua atacando a dupla ligação do monômero e formando a cadeia polimérica. Os radicais iniciadores são mostrados nas Equações 3.1 e 3.3.



Onde a constante cinética de decomposição do persulfato (Equação 3.6 e 3.7) e a velocidade de decomposição são sensíveis à temperatura, sendo os parâmetros de Arrhenius para Equação 3.1 de decomposição do persulfato a seguinte:

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (3.6)$$

$$k_d(s^{-1}) = 1,23 \times 10^{17} e^{\frac{-142,8(KJ \cdot mol^{-1})}{RT}} \quad (3.7)$$

3.1.1.2 Mecanismo cinético de polimerização

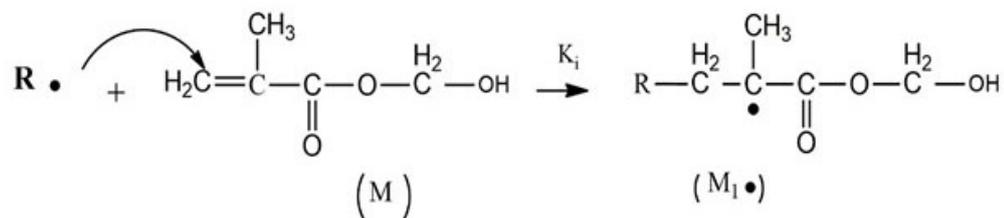
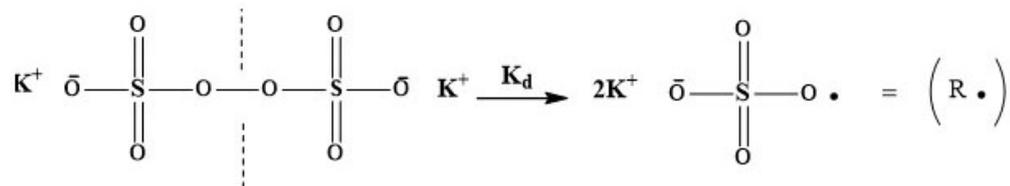
O processo inicia-se pela decomposição do iniciador para produzir os dois radicais (R.) (Equação 3.8). Esses radicais reagem com monômero (M) para formação de um novo radical ($M_1 \cdot$) como mostrada na (Equação 3.9).



Onde k_d e k_i são valores da constante de dissociação e de iniciação, respectivamente.

Pode-se ilustrar o mecanismo de polimerização radicalar do poli(2-hidróxi-etil-metacrilato)¹⁷ PHEMA, com um dos polímeros estudados neste trabalho, o qual encontra-se descrito a seguir:

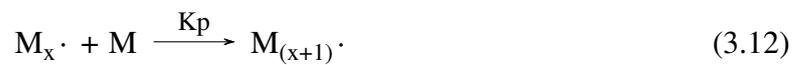
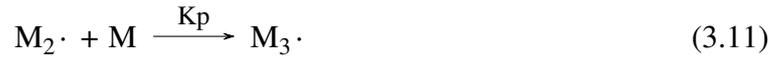
Processo de Iniciação de PEMA



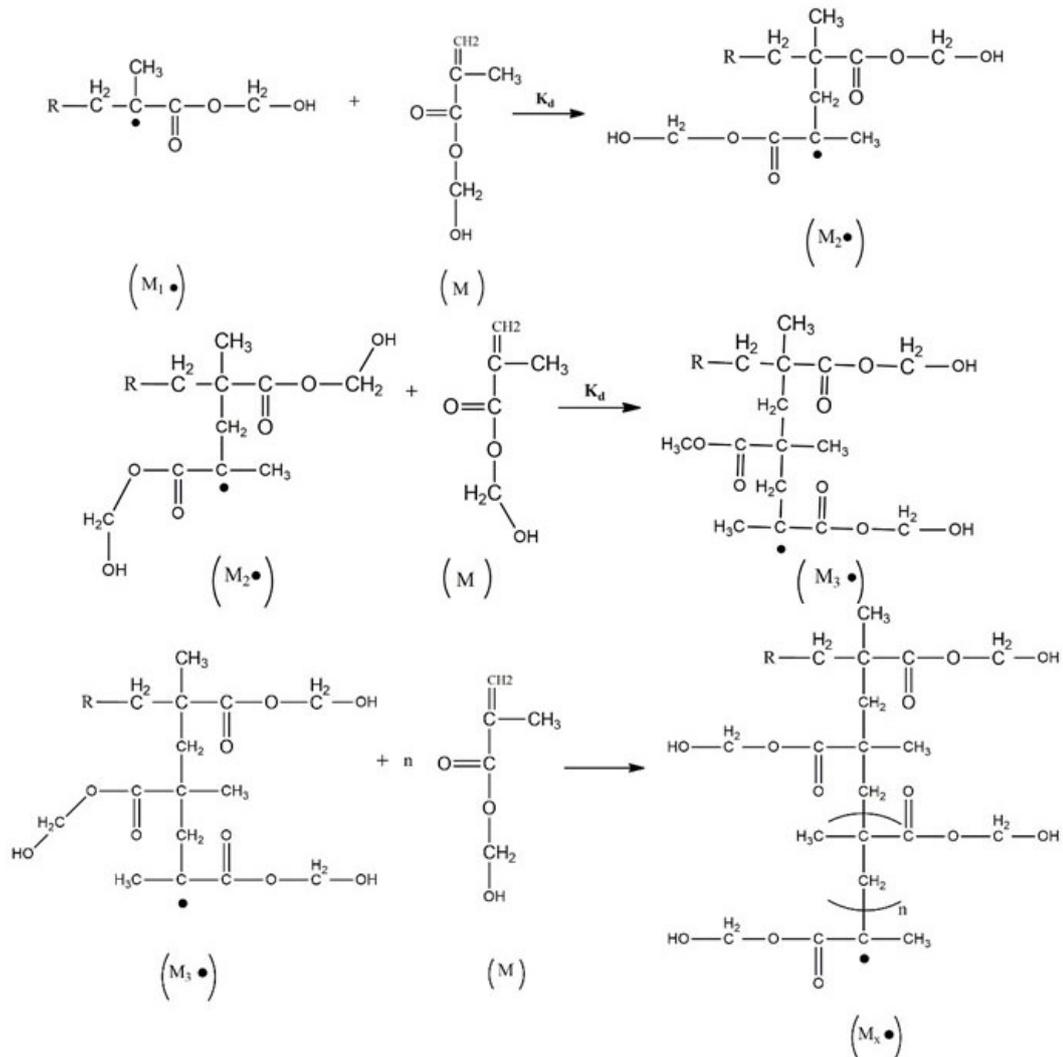
A primeira etapa de propagação consiste na reação do radical monomérico ($M_1 \cdot$) com outro monômero (M), crescendo a cadeia e formando a espécie ($M_2 \cdot$), a qual ao ser adicionada

ao outro monômero (M) forma a espécie ($M_3 \cdot$) e assim sucessivamente, como mostrado na Figura e nas Equações 3.10-3.12 abaixo:

PROPAGAÇÃO



PROPAGAÇÃO PHEMA



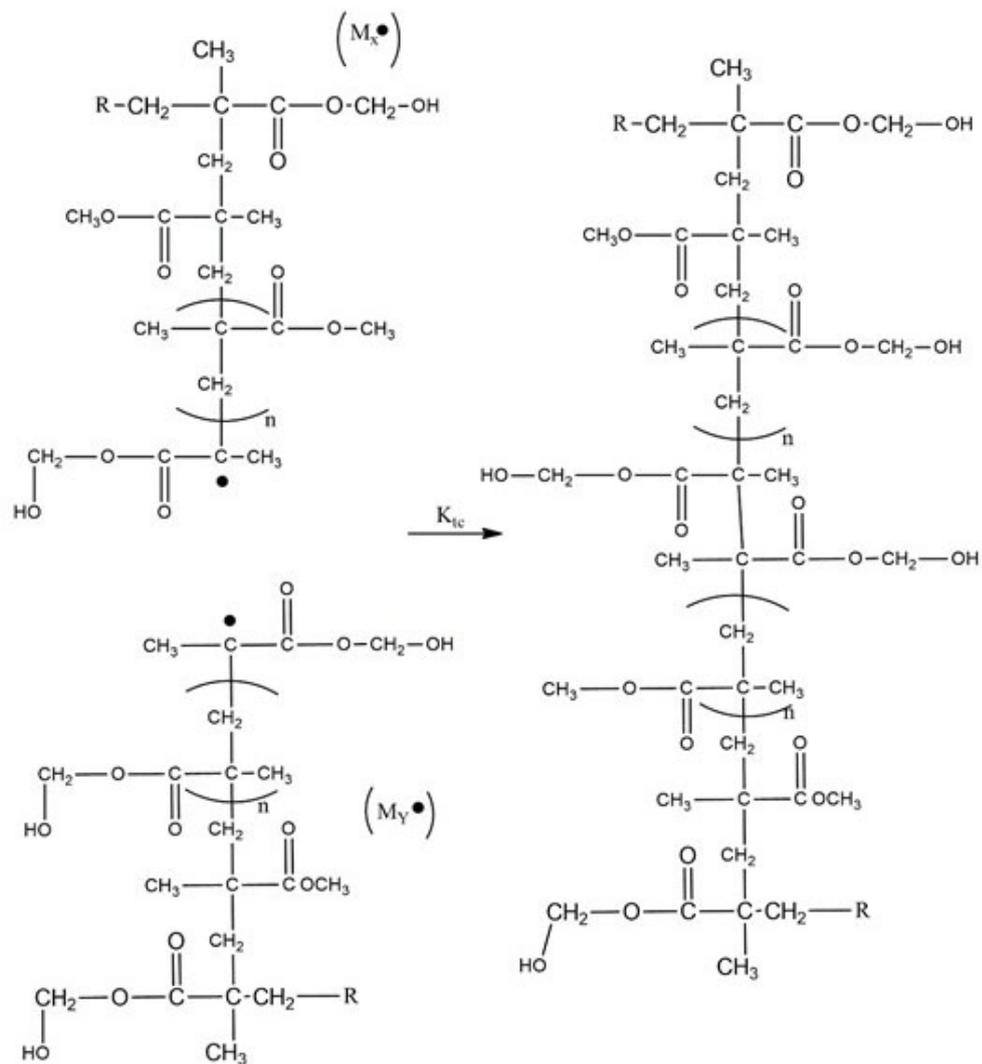
A etapa de terminação pode ocorrer principalmente por união de macro-radicais (Equação

3.13) ou por desproporcionamento (Equação 3.14).



Onde k_{tc} e k_{td} são as constantes de velocidade das reações.

TERMINAÇÃO PHEMA



Assumindo que a taxa de dissociação do iniciador é muito lenta, comparada com a adição do iniciador radical ao monômero (devido à alta reatividade dos radicais livres) e considerando o fato que dois iniciadores radiculares são formados a partir de cada dissociação, a expressão para taxa de iniciação R_i é (Equação 3.15) ^{15,16}:

$$R_i = \frac{-d(M\cdot)}{dt} = 2fK_d[I] \quad (3.15)$$

Onde $M\cdot$ é a concentração total de cadeias radicalares, $[I]$ é a concentração molar do iniciador e f é a eficiência deste (Equação 3.16), expressa pela fração de iniciadores radicalares que iniciam a polimerização da cadeia pela fração de iniciadores consumidos na reação, então:

$$f = \frac{\text{radicais que iniciam a cadeia polimerica}}{\text{radicais formados a partir do iniciador}} \quad (3.16)$$

Para a taxa de terminação, a expressão é dada por C:

$$R_i = \frac{-d[M\cdot]}{dt} = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (3.17)$$

O fator 2 considera (Equação 3.17) que dois radicais são consumidos em qualquer reação de terminação. Este valor da constante k_t representa a soma de k_{tc} e k_{td} . Como o valor da taxa de terminação é muito maior do que a de iniciação, podemos assumir que logo após o início da reação ocorre a formação e a destruição de radicais em uma mesma taxa, desde que a concentração de radicais $[M\cdot]$ permaneça constante. Assim $R_i = R_t$ (Equação 3.18).

$$2fk_d[I] = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (3.18)$$

ou para $[M\cdot]$ resulta é Equação 3.19,

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (3.19)$$

A expressão de valor para propagação é Equação 3.20,

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M\cdot] \quad (3.20)$$

Substituindo a expressão para $[M\cdot]$, tem-se (Equação 3.21):

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (3.21)$$

Devido ao grande número de moléculas de monômeros por cadeias envolvidas na etapa de propagação e considerando que a iniciação consome somente uma molécula do monômero, a taxa de polimerização, de uma forma geral, é equivalente a taxa de propagação.

A taxa de polimerização, portanto, é proporcional à concentração inicial do monômero e à raiz quadrada da concentração do iniciador. Assim, duplicando a concentração do iniciador ocorre um aumento da taxa no fator de aproximadamente 1,4. Este resultado foi confirmado, experimentalmente, por várias polimerizações por radicais livres. Os valores das constantes de propagação e terminação, assim como as energias de ativação correspondentes para vários monômeros comerciais importantes, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Representa propagação e término da taxa constante k_p e k_t e a energia de ativação

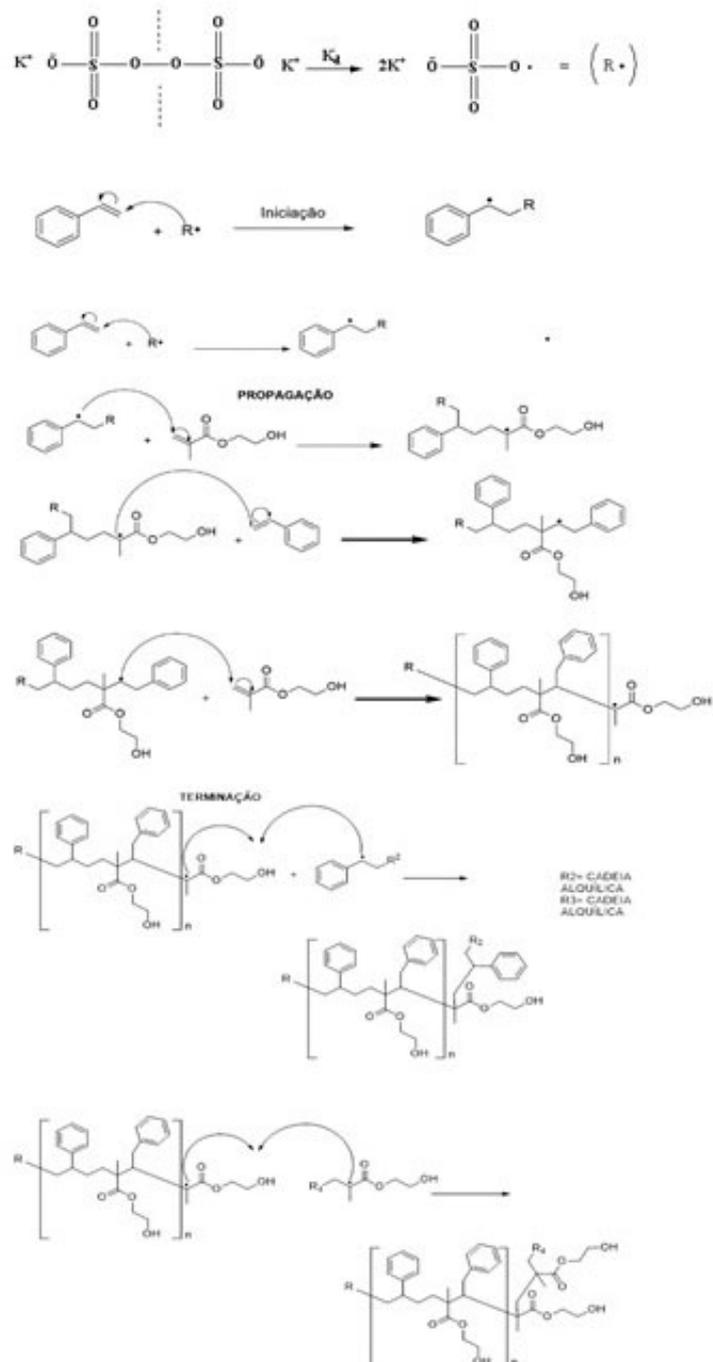
Monômero	T °C	k_p $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$	E_p $KJ \cdot mol^{-1} s^{-1}$	$k_t \times 10^{-6}$ $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$	E_t $KJ \cdot mol^{-1} s^{-1}$
Etileno	83	240	18,4	540	1,3
Metil acrilato	60	2090	9,7	9,5	22,2
Metil metacrilato	60	515	26,4	25,5	11,9
Estireno	60	176	26,6	72	8,0
Acetato de vinil	50	2640	30,6	116,8	21,9
Cloreto de vinila	50	11000	16	2100	17,6
tetrafluoroetileno	40	7400	17,4	7,4	13,6

3.1.2 Copolimerização por radicais livres

A maioria dos polímeros comerciais produzidos por polimerização de radicais livres reage com dois ou mais monômeros. A inclusão de um segundo monômero dificulta enormemente a cinética da reação, portanto há a necessidade de compreender como as diferenças na reatividade do monômero afetam diretamente a composição do copolímero e a distribuição da sequência das diferentes unidades de repetição nas moléculas de polímero formado. Isto porque o monômero mais reativo é incorporado dentro da cadeia copolimérica, formando moléculas de massa molar

elevada e baixas conversões globais dos comonômeros. As moléculas do copolímero formado podem ter composições que diferem significativamente da composição da mistura dos monômeros iniciais^{20,21}.

A continuação ilustra o mecanismo de copolimerização radicalar do poli(estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato)^{22,17} P(S-HEMA), com um dos polímeros estudado neste trabalho, o qual encontra-se descrito a seguir:



3.2 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS

3.2.1 Polimerização em Emulsão

O modelo proposto por Harking²⁴ para polimerização em emulsão é caracterizado por ocorrer em um meio heterogêneo, composto por água como agente de dispersão, monômero, emulsificante e iniciador. Quando o sistema é agitado, a fase orgânica se encontra na forma de gotas dispersas na fase aquosa contínua. O emulsificante, normalmente, é uma molécula de surfactante, utilizada para promover estabilidade na região interfacial líquido-líquido (água-óleo). Quando são adicionadas pequenas quantidades de emulsificante, este se encontra disperso na fase aquosa e adsorvido às gotas de monômero e/ ou as partículas de polímero. A partir de uma determinada concentração de emulsificante conhecida como concentração micelar crítica (CMC), a qual depende do tipo de emulsificante e da presença de eletrólitos na fase aquosa, são formados agregados, denominados micelas, onde os grupos hidrofílicos se orientam em direção à fase aquosa e os grupos hidrofóbicos são orientados para o interior. Os monômeros são parcialmente adsorvidos no interior das micelas. Normalmente, os iniciadores utilizados são solúveis na fase aquosa²³.

A partir do instante em que o radical é adicionado ao sistema, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende de sua natureza química e das condições do meio. Os radicais livres gerados entram nas micelas para formar as partículas poliméricas. Essas partículas crescem, absorvendo a quantidade de monômero necessária para repor àquela consumida na reação de propagação e mantêm constante a relação monômero/polímero. Como o tamanho das partículas aumenta, a adsorção de emulsificante na interface com a água prossegue²⁵. A Figura 2 mostra a ilustração da polimerização em emulsão.

A polimerização em emulsão tem várias vantagens: fácil controle da temperatura pela água, alta taxa de polimerização, alto grau de conversão e fácil remoção de monômero residual através de vapor. Uma desvantagem é a dificuldade da remoção residual do surfactante, quando há a necessidade do emprego do polímero puro²³.

3.2.2 Polimerização livre de Surfactante

A presença de surfactante é uma desvantagem para certas aplicações de emulsão de polímeros, como as que envolvem instrumentos de calibração e determinação de tamanho de poros. Uma grande vantagem da polimerização livre de surfactante é que é muito utilizado na produ-

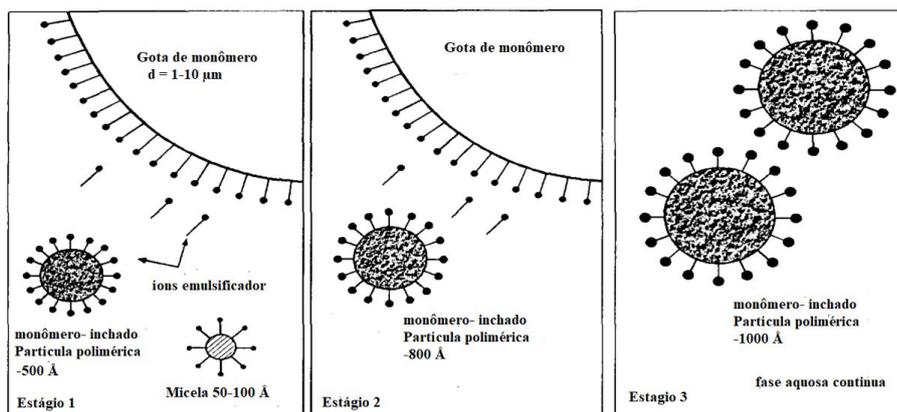


Figura 2: Uma representação esquemática do modelo de nucleação de micelas. Retirado da referência²⁵.

ção de materiais poliméricos, pois as partículas obtidas apresentam ótima resistência à água e boa propriedade adesiva. Entretanto, a ausência de surfactante limita a floculação das partículas de látex, reduzindo seu número por unidade de volume de água, e aumentando o tamanho no contínuo processo de polimerização. Além do mais, a intensa coagulação das partículas forma sólidos que se prendem ao reator, provocando sério problema na agitação e no produto final²³.

Tauer¹⁷ e colaboradores propuseram o mecanismo de agregação nuclear (nucleação homogênea acompanhada com o limite de floculação), no qual o tamanho e a distribuição de partículas são controlados pela técnica de polimerização em emulsão livre de surfactante, utilizando o monômero de estireno com iniciador KPS.

Segundo *Matsumoto e Ochio* mecanismo acima citado obedece a sequência abaixo, em que radicais oligoméricos formados estão no início da polimerização (Figura 3)²⁶.

No início da reação, a solubilidade do monômero estireno (St) aumenta além de 10^{18} moléculas·mL⁻¹ com a adição de grupos polares de sulfato e diminui com o crescimento do tamanho da cadeia. A cadeia continua a se propagar até tornar-se um radical oligomérico livre insolúvel. Entretanto, a polimerização prossegue com o aumento da cadeia polimérica por adição de monômero. O oligômero de cadeia curta e os monômeros poderão, preferencialmente, ser incorporados a esses radicais oligoméricos de cadeia longa e formar pequenos núcleos de partículas. Essas pequenas partículas, quando são coloides estáveis, podem se agregar e o processo ser repetido até formar partículas maiores, que podem continuar a crescer até enquanto os radicais livres e monômeros estiverem disponíveis.

O crescimento das partículas nucleadas ocorre pela difusão dos monômeros dos reserva-

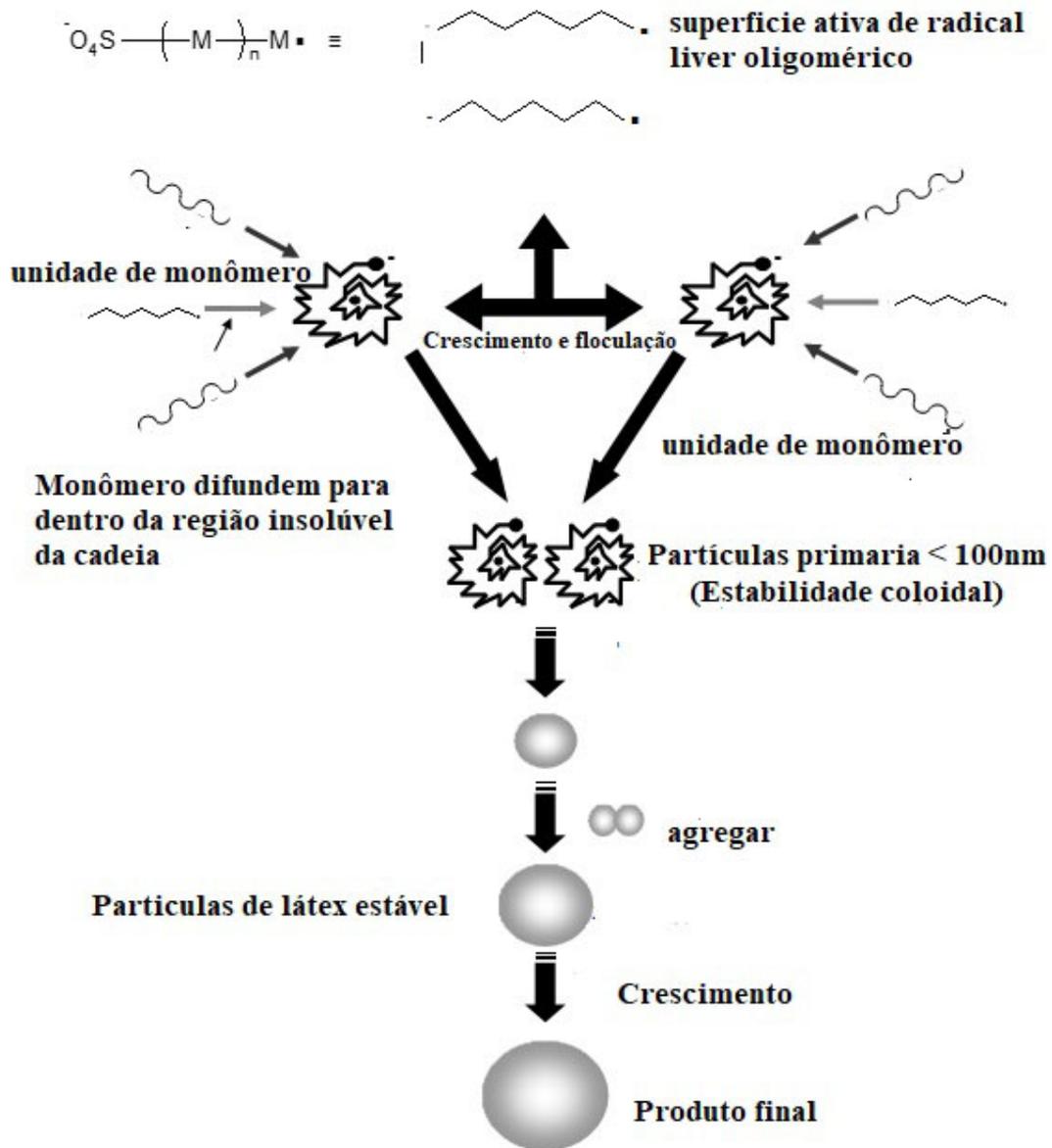


Figura 3: Possível mecanismo de formação e crescimento de estireno na ausência de surfactante. Retirado da referência²⁶.

tórios (gotas de monômeros). A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um número suficiente de partículas de látex é formado, de maneira tal que seja capaz de absorver todas as espécies oligoméricas e, preferencialmente, todas as partículas precursoras primárias. Em outras palavras, de acordo com essa teoria, a nucleação homogênea está ligada à formação de uma molécula (hidrofílica e hidrofóbica) com propriedade semelhante às dos tensoativos e que apresentam um grau de polimerização crítico, responsável pela sua precipitação²⁶.

Outros pesquisadores²⁷ também estudaram o crescimento das partículas durante o processo de polimerização livre de surfactante e concluíram que um ou dois radicais livres $\text{SO}_4^- \cdot$

participam na iniciação da polimerização em que, no mínimo, um desses radicais está ligado ao final da macromolécula. Além disso, os radicais oligoméricos livres formados não penetram no interior das partículas devido sua natureza hidrofílica e permanecem na superfície das partículas facilitando a repulsão entre elas, fornecendo a estabilidade coloidal²⁷. Além do sulfato, vários tipos de grupos são estabilizadores das partículas tais como hidroxila e carbonila na (equações 3.1-3.5 com persulfato de potássio).

3.2.3 Polimerização em dispersão

A polimerização em dispersão assemelha-se à polimerização em emulsão, havendo uma diferença tênue entre elas, pois a emulsão é desenvolvida como uma extensão lógica da polimerização em emulsão. Esta técnica permite sintetizar partículas que variam de 1 – 15 microns, em um processo de alta conversão. Na dispersão a fase contínua é um solvente do monômero, diferente da emulsão que é a água, além de utilizar um estabilizador estérico para produzir coloides estáveis na dispersão. Na ausência deste estabilizante, a polimerização produz partículas de tamanho não controlado^{1,18,28}.

A polimerização em dispersão também se assemelha à polimerização por precipitação, uma vez que é iniciada em uma mistura de reação homogênea, sendo que a polimerização em dispersão emprega um agente de suspensão ou um agente estabilizador estérico, tais como hidroxipropil celulose ou poli (N-vinilpirrolidona). Na dispersão, após a iniciação (por calor ou irradiação UV), os radicais livres crescem na fase contínua, e assim que o comprimento da cadeia atinge o seu limite de solubilidade, formam-se grandes partículas poliméricas, que precipitam e absorvem monômeros e estabilizadores que não reagem na fase contínua. O período de formação de novos núcleos de partículas é curto, sendo interrompido rapidamente. Após este período, a polimerização passa a acontecer principalmente no interior das partículas dos monômeros intumescido até que a maior parte destes monômeros seja consumida. A depender das condições de polimerização (tipo e concentração dos monômeros, iniciador, estabilizante, velocidade de agitação e temperatura) podem ser obtidas partículas monodispersas com tamanhos entre 1 e 20 μm ²⁸.

Partículas monodispersas podem ser utilizadas para várias aplicações (como materiais de suporte em *kits* de testes de diagnósticos (por exemplo células enzimáticas, e em muitas outras aplicações relacionadas, como imagens e imunoenaios)²⁹, a depender do seu tamanho e com-

posição mostrado¹ na Figura 4.

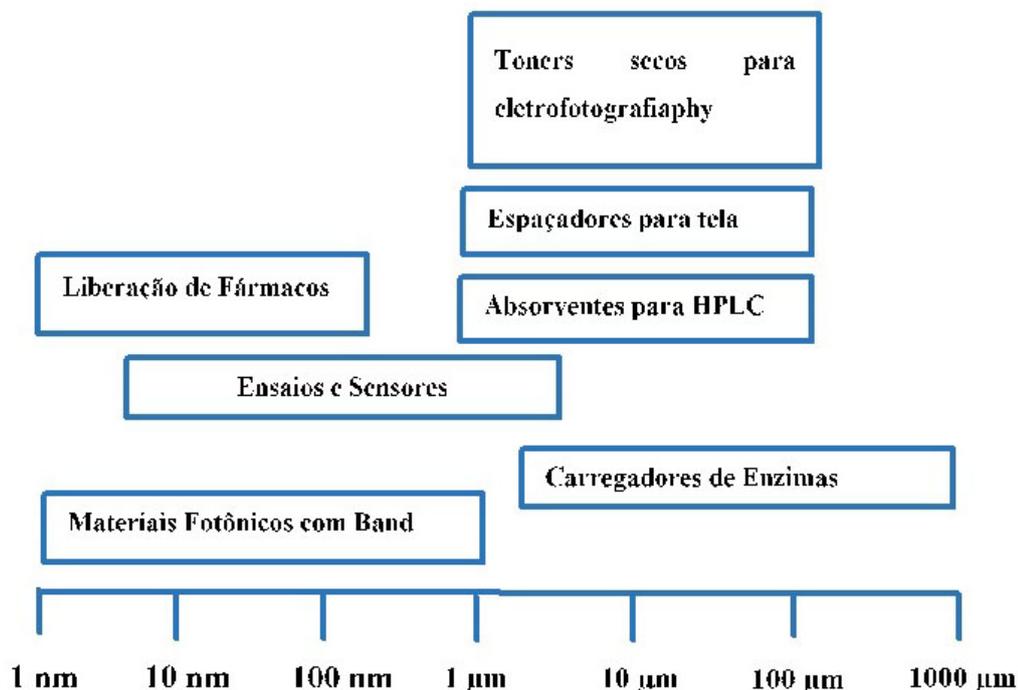


Figura 4: Aplicação de partículas poliméricas monodispersas, a depender do seu tamanho. Adaptado da referência¹.

Além disso, as partículas monodispersas foram utilizadas para fins de separação, como a micropartícula de poli (2-hidroxietil metacrilato-co-glicidil metacrilato) funcionalizada com estreptavidina para isolamento de DNA²⁹.

Na indústria farmacêutica tem crescido rapidamente o uso de nanopartículas com tamanho entre 1-100 nm que são utilizadas na liberação controlada de drogas, com o intuito de aprimorar a sua biodisponibilidade e biocompatibilidade, diminuindo os efeitos colaterais dos medicamentos. Isto está relacionado com o fato de que o perfil de distribuição das partículas no tecido depende do tamanho da partícula. Partículas entre 1-5 nm de tamanho são utilizadas em administração pulmonar e entre 5-300 nm, em aplicação oral¹.

3.2.4 Estabilidade coloidal

O comportamento coloidal de uma dispersão de partículas de látex está diretamente relacionado com as propriedades de superfície das partículas (Figura 5)¹⁸. Em relação à polimerização em emulsão no meio aquoso, a estabilidade coloidal depende de grupos polares nas superfícies das partículas, devido ao iniciador, a emulsificantes que podem estar adsorvidos qui-

micamente ou fisicamente, bem como a polímeros não iônicos e polieletrólitos.

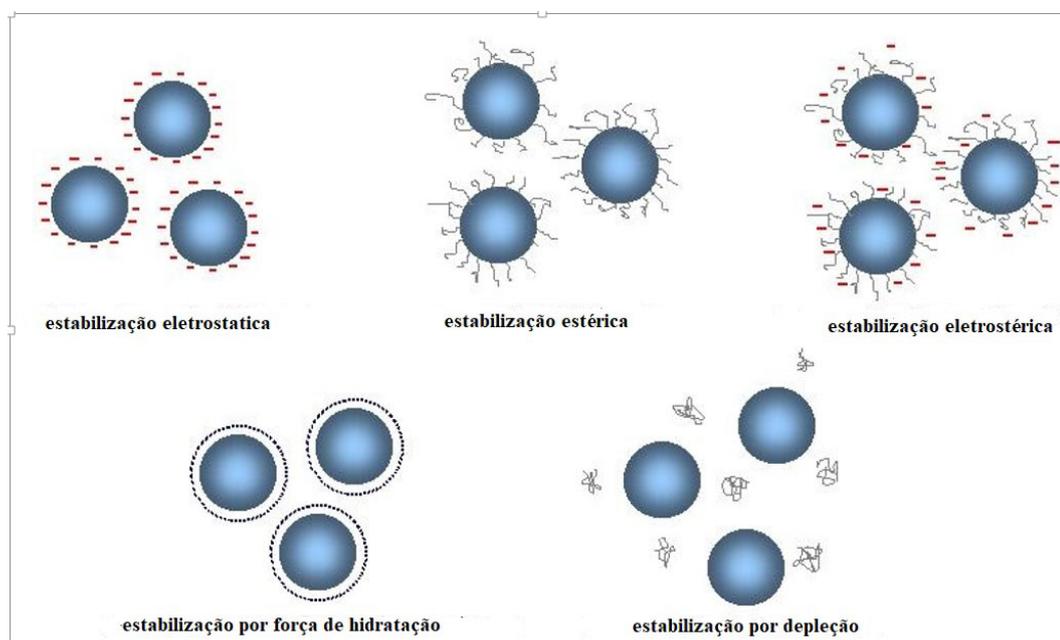


Figura 5: Representação esquemática de forças de estabilização de colóides. Adaptado da referência³⁴.

Segundo a teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)^{30,31}, a estabilidade de partículas coloidais similares é governada por dois tipos de forças: força atrativa de Van der Waals e força de repulsão eletrostática. Também são relatados na literatura desvios de comportamento na estabilidade das partículas³⁰. Por esta razão, a repulsão estérica, a hidratação da superfície e a depleção passaram a ser reconhecidas como fatores importantes de estabilidade coloidal^{32,33} e seguem descritos abaixo:

- Atração por forças de Van der Waals: partículas coloidais tendem a ser unir, a partir do momento em que a distância entre elas se torna muito pequena, da ordem de grandeza de raio molecular;
- Repulsão eletrostática: em uma dispersão coloidal as partículas apresentam normalmente um potencial zeta diferente de zero, isto é, apresentam um excesso de carga superficial positiva ou negativa, originando uma força repulsiva que aumenta com a redução da distância de separação entre as partículas;
- Repulsão estérica: ocorre quando as partículas em uma dispersão têm em sua superfície um polímero lipofílico. À medida que as partículas se aproximam ocorre uma repul-

são entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, entre as partículas. Quando os polímeros são polieletrólitos, a repulsão se torna extremamente efetiva e é chamada de eletroestérica;

- Depleção: este é um mecanismo de estabilização ou desestabilização de partículas coloidais causadas por polímeros que não se adsorvem nas partículas. Suas moléculas tendem a ficar sempre entre as partículas, inviabilizando a sua aproximação.

3.2.5 Morfologias das partículas de látices

Os látices que apresentam morfologias diferentes e não uniformes são produzidos quando dois ou mais monômeros reagem de tal modo que formam a separação de fases durante a polimerização, devido a incompatibilidade de diferentes polímeros ou a seqüência de localização e de cadeias de polímero formadas. Assim que uma quantidade apreciável do polímero pós-formado é gerada, uma estrutura de duas fases será observada dentro da partícula de látex (Figura 6)³⁵. As diferentes morfologias ocorrem devido à reatividade dos pares de polímero (teoria de copolimerização de radicais livres, item 2.1.2) e caracterizam-se por diferentes propriedades físico-químicas e mecânicas. Assim, o controle da morfologia das partículas é importante requisito para utilização final do látex³⁵.

Importante observar que, inicialmente, a literatura mostrava frequentemente resultados contraditórios das morfologias das partículas, pela complexidade dos vários parâmetros físico-químicos (a incompatibilidade de pares de polímero, distribuição de radicais livres e de monômeros nas partículas de polimerização, grau de enxerto no camada interfacial de pares de polímero, peso molecular do polímero, temperaturas de transição vítrea dos pares de polímero) e das condições de polimerização (quantidades, seqüência e localização de formação de cadeias poliméricas, temperatura).

Se a semente de látex está intumescida na segunda fase do monômero, que é diferente da unidade monomérica do polímero de semente, há uma separação de fases durante a polimerização, levando a várias morfologias de partículas de látex³⁶⁻³⁹. Por regra geral, quanto maior for a incompatibilidade de pares de polímero, maior o grau de separação de fases. Além disso, a polaridade do polímero é uma medida da compatibilidade dos pares de polímero. Quanto maior for a diferença na polaridade dos pares, maior a incompatibilidade de pares do polímero. Deve ser notado que mesmo que haja total compatibilidade entre dois polímeros não garante a formação de uma estrutura de partícula uniforme, porque a morfologia das partículas pode ser

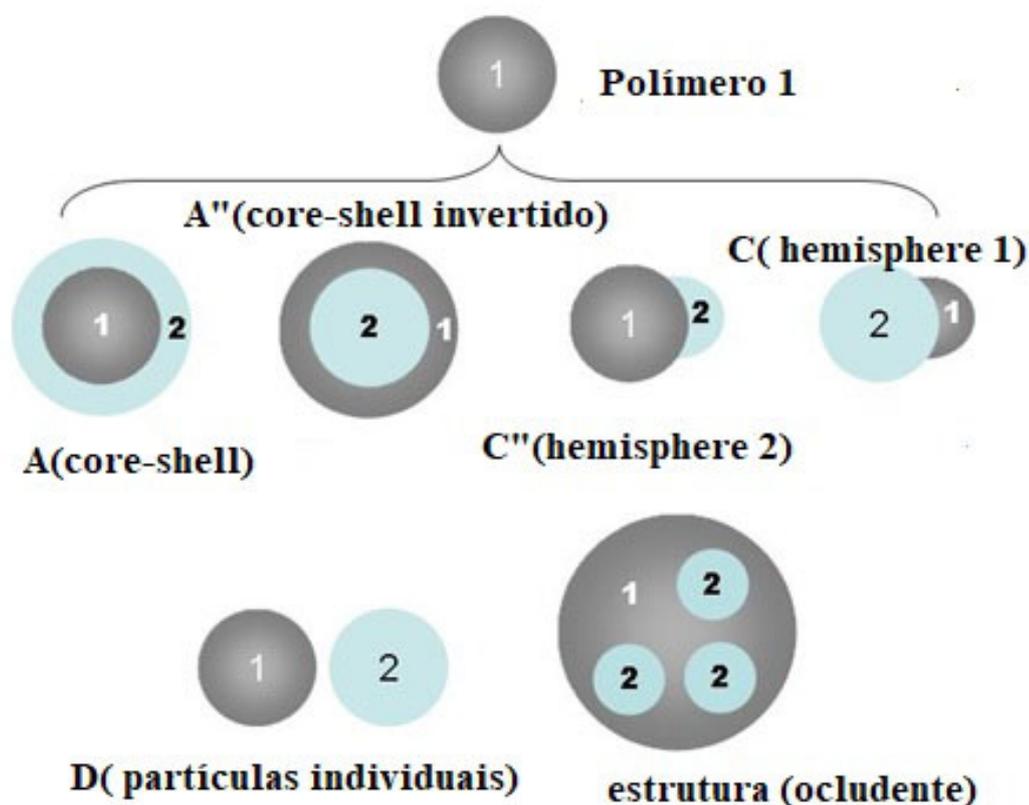


Figura 6: Possíveis morfologias das partículas de látex obtidas por polimerização em etapas. A morfologia C e C'' são as mesmas⁴⁰.

dependente de outros fatores, tais como a distribuição dos radicais livres e dos monômeros na polimerização das partículas e dos métodos de adição de monômeros³⁷⁻³⁹.

Se a partícula da semente dificilmente for intumescida na segunda fase do monômero, a polimerização em emulsão semeada subsequente será localizada perto da camada da superfície da partícula. Como resultado, o polímero pós-formado tende a gerar uma proteção em torno da partícula semente (núcleo). Um exemplo disto é a polimerização de metacrilato de metila com partículas de semente de cloreto de polivinilideno.

Por outro lado, o polímero pode ter lugar no interior das partículas de semente, desde que o monômero de segunda fase seja intumescido nas partículas. Nestas circunstâncias, uma variedade de morfologia de partículas [o perfeito caroço/casca, a inversão do caroço/casca, em forma de haltere (dumb-bell) e estruturas oclusa] podem ser obtidas, dependendo de vários parâmetros físico-químicos e das condições de polimerização. Assim, a temperatura de polimerização pode afetar a mobilidade de ambas moléculas de monômeros, as cadeias de polímeros e a taxa de separação de pares de polímero, conseqüentemente, contribuindo para determinar a morfologia

final da partícula⁴⁰.

Na segunda etapa, os monômeros, ou a mistura de monômeros, são polimerizados na presença de partículas de látex (semente). A semente é intumescida com monômeros, ocorrendo uma separação de fases durante o processo de polimerização, resultando em diferentes estruturas morfológicas (6)⁴⁰. Em regra, quanto maior a incompatibilidade entre os polímeros, maior será o grau de separação de fases na partícula polimérica, essa medida é dada pela polaridade. Nota-se que para polímeros totalmente miscíveis ou parcialmente miscíveis, não é garantida a obtenção de partículas com morfologias uniformes, porque a mesma depende de vários fatores, tais como distribuição de radicais livres na partícula ou modo de adição do monômero. É possível que uma semente possa ser intumescida pelo segundo monômero, polimerizando no interior da partícula ou formando uma casca em torno dela (núcleo). O monômero tende a precipitar no interior da partícula, quando sua concentração na segunda fase é alta em comparação com a semente; quando essa concentração é baixa, muitas vezes o polímero formado pelo segundo monômero não pode encapsular as partículas completamente⁴⁰.

Os fatores termodinâmicos determinam o equilíbrio morfológico do composto final das partículas de látex, enquanto que os fatores cinéticos determinam a facilidade com que essa morfologia termodinamicamente favorecida pode ser alcançada^{41,42}.

A análise termodinâmica de *Stubbs* e colaboradores⁴³ é semelhante à apresentada por *Sundberg* e colaboradores⁴⁴: um modelo matemático obtido para descrever as alterações de energia livre correspondentes às diferentes morfologias dos compostos de látex (partícula) mostradas na Figura 6. O modelo é aplicado para verificar e prever a morfologia final das partículas em tamanho submicron.

Para partículas de látex dispersas em uma fase aquosa contínua, estas interfaces incluem a fase polimérica 1 - em água, fase polimérica 2 - em água e fase polimérica 1 e 2, em água.

A fase polimérica 2 é o polímero 2 (formado com resultado da polimerização do monômero 2 na presença do polímero 1) intumescido pelo seu próprio monômero. A distribuição entre os polímeros 1 e 2 são proporcionais às frações de volume de cada polímero. A energia livre total muda para todos os tipos de configuração como mostrado na (Figura 6), e pode ser expressa como mostrado na Equação 3.22.

$$\Delta G = \sum_{ij} y_{ij} A_{ij} - y_0 A_0 \quad (3.22)$$

Onde y_{ij} é a tensão interfacial entre a fase i e j ; A_i representa a área interfacial correspondente; y_0 é a tensão interfacial na fase inicial (1) do polímero (partícula de semente do polímero 1 intumescido pelo monômero 2) dispersa na fase aquosa, e A_0 é a área interfacial. Termodinamicamente, a morfologia preferida será aquela com um mínimo de mudança na energia livre interfacial. Essa abordagem é possível se todas as tensões interfaciais das várias fases y_{1w} (polímeros na fase 1 e água), y_{2w} (polímeros na fase 2 e água) e y_{12} (entre as duas fases poliméricas) puderem ser medidas separadamente. Os cálculos mostram que quando a tensão interfacial entre y_{12} é menor, existe uma maior probabilidade de obter morfologia caroço/casca desejada (caso A na Figura 6). Se a tensão interfacial entre a semente e a água for mais elevada do que a tensão entre a segunda fase polimérica e água ($y_{1w} \gg y_{2w}$), há possibilidade de ocorrer a morfologia invertida do caroço/casca (caso A'' na Figura 6), passando agora $y_{2w} \gg y_{1w}$. Além disso, quando a tensão entre o polímero 1 e o 2 aumenta, isto é quando $y_{12} > (y_{1w} - y_{2w})$, o equilíbrio das morfologias das partículas é alterada de núcleo/casca para hemisfério (caso C ou C'' na Figura 6) e, finalmente, quando $y_{12} > (y_{1w} + y_{2w})$, a morfologia é alterada para partículas individuais (caso D na Figura 6)^{44,45}.

3.2.6 Morfologia anômala

Atualmente, há um grande interesse dos pesquisadores em sintetizar e controlar partículas com morfologia não esférica de uma cavidade ou de multicavidade^{2,46}, devido as suas promissoras aplicações, tais como: sensores biológicos⁵, revestimentos funcionais⁴⁷, liberadores de fármacos⁹ e cristais fotônicos^{4,48,49}. Essas morfologias podem ser sintetizadas pelas técnicas de microfluído^{50,51}, polimerização em emulsão⁵² e polimerização em dispersão⁵³. Nesse tópico será falado sobre as partículas anômala formada pelo processo de polimerização e emulsão.

Desde 1977 se tem relatos da formação de partículas com morfologia anômala produzidas no processo de polimerização de estireno livre de surfactante, utilizando o KPS como iniciador⁵⁴⁻⁵⁶ como mostrado na Figura 7.

Através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia ele-

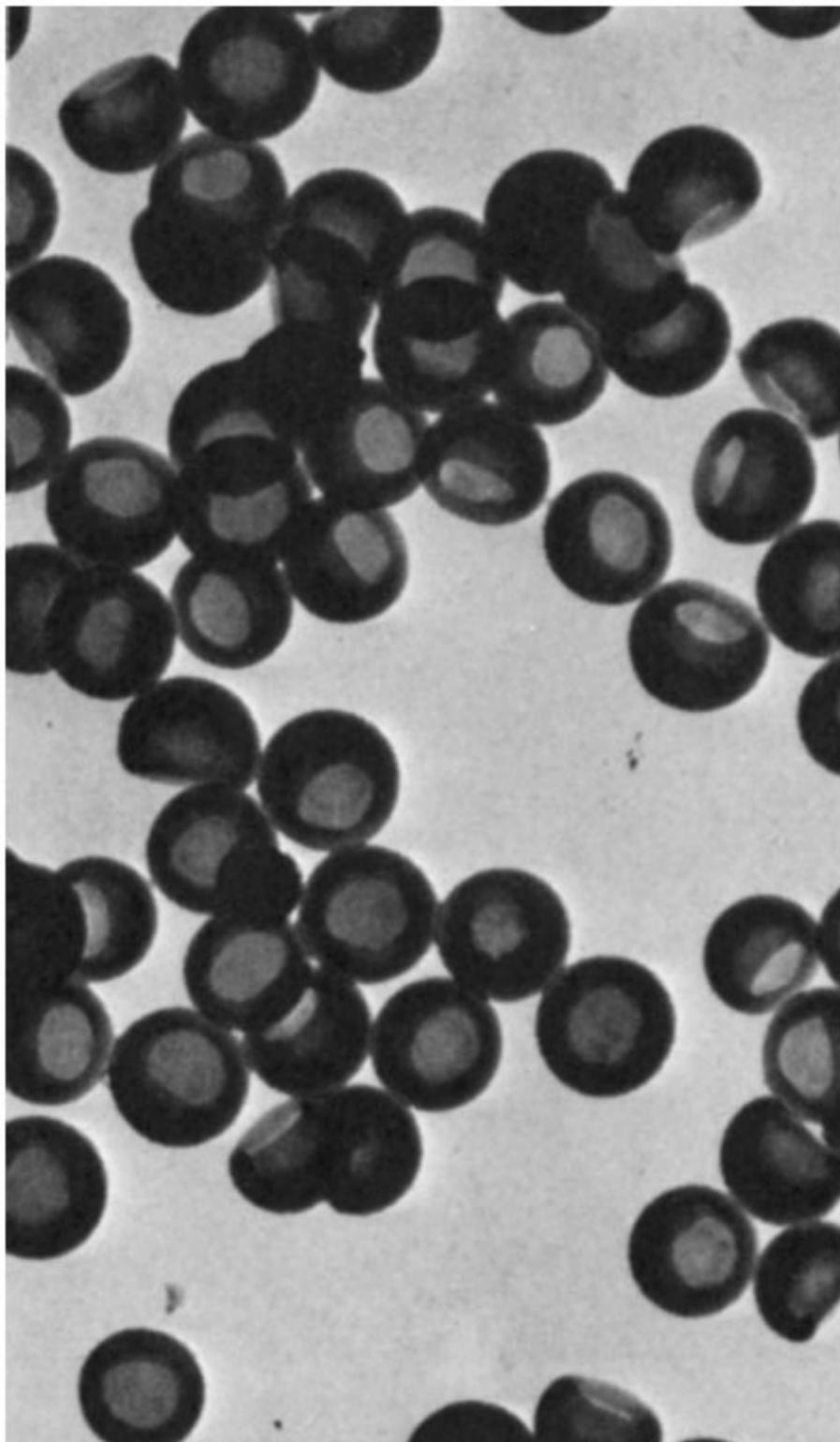


Figura 7: Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas anômalas de poliestireno. Retirado da referência⁵⁴.

trônica de varredura (MEV) foram obtidas imagens onde se observa a presença de vazios nas partículas de poliestireno (regiões de menor densidade de elétrons), no qual sintetizou a 70 °C com o tempo de 0,5 h na ausência de surfactante mostrada na Figura 8⁵⁶.

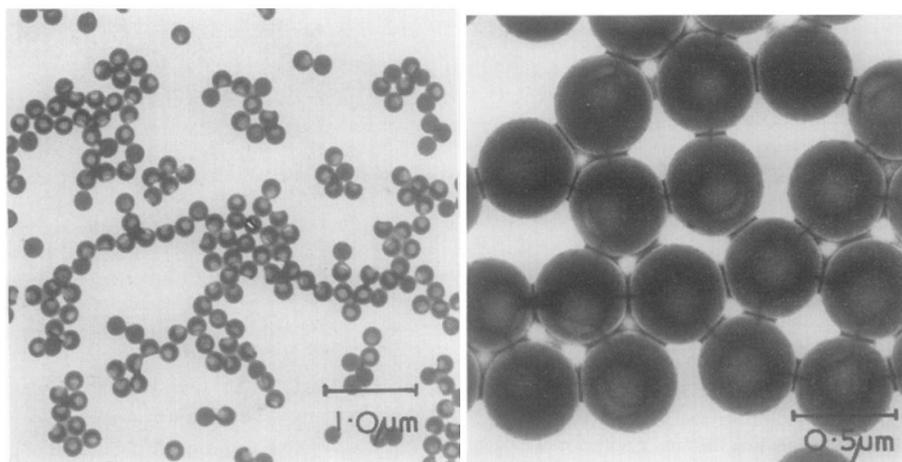


Figura 8: Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas anômalas de poliestireno. Retirado da referência⁵⁶.

Posteriormente, concluiu-se que as regiões anormais são realmente presentes nas partículas e sua formação, uma consequência da distribuição desigual de monômeros no interior das partículas, causada, por sua vez, pela presença de um polímero de baixo peso molecular proveniente da nucleação e da fase de coagulação no início da reação⁵⁷.

Em outra publicação⁵⁸, podemos observar as imagens MET (Figura 9) do látex de poliestireno livres de surfactantes preparados com iniciador de KPS, as quais mostram claramente as regiões de menor densidade de elétrons dentro das partículas. A morfologia destas partículas é muito semelhante à observada na literatura por Wilkinson e colaboradores. Contudo, vale a pena apontar que a formação de partículas anômalas não é uma característica especial de polimerização em emulsão livre de surfactante.

Em um estudo abrangente de partículas de látex por MET, no início da década de 1960, Rugar e Mitchell⁵⁹ observaram várias partículas anômalas de poliestireno, bem como a copolimerização de butadieno-co-estireno preparada na presença de emulsificantes. Estes autores concluíram que a presença de polímero de baixo peso molecular, ou de monômero que não reagiu nas partículas de látex, leva a uma variedade de formas de partículas distintas, além da morfologia de rosquinha. Observaram, ainda, que a adição de um agente de terminação conduz não só a uma esperada diminuição do peso molecular médio, mas, também, ao aparecimento de partículas com regiões de menor densidade de elétrons. Estruturas semelhantes são vistas em imagens MET de dispersões de polímero, após exposição a um agente de inchamento na Figura 9.

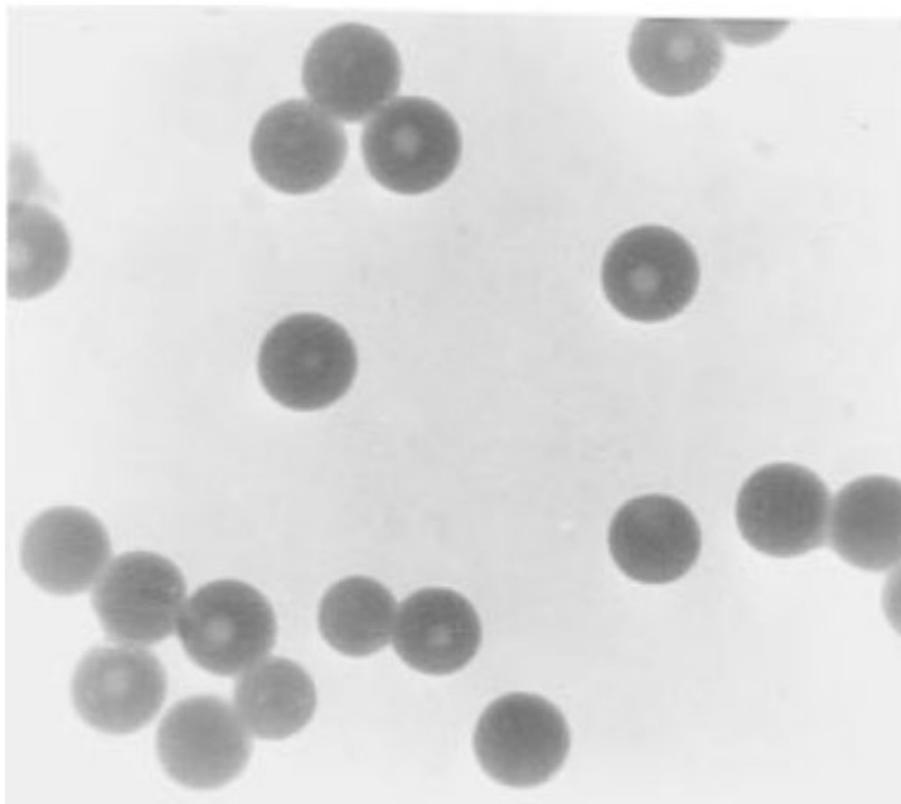


Figura 9: Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas anômalas de poliestireno sintetizado em emulsão livre de surfactante no micro-ondas a temperatura de 70 °C por 40 min. Retirado da referência ⁵⁸.

A formação de partículas anômalas requer que a cadeia de oligômeros tenha certa mobilidade, o que é obtido quando ela apresenta baixo peso molecular associado a presença de um agente de intumescimento. Durante a polimerização, o agente de intumescimento atua como monômero ou, no caso de dispersões de oligômeros, como solvente orgânico. Essa morfologia é causada pela diminuição da energia livre, similar ao que ocorre com os copolímeros de blocos fundidos (liquefeitos) ou em soluções⁶⁰. A mobilidade destas cadeias ou parte das cadeias próximas à região hidrofílica dentro da partícula é suficientemente alta para que aconteça a separação de fase em regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. Quanto menor o peso molecular, maior o número de cabeça hidrofílica para um determinado tamanho médio de partícula. O aumento da área interfacial das partículas com formato de rosquinha, ou partículas murchas, comparado com as partículas esféricas é dirigido pelo maior número de grupos hidrofílicos, os quais tendem a maximizar a distância entre eles. A dissolução da partícula é evitada pela interação hidrofóbica ou emaranhamento das caudas, se o tamanho das caudas for acima de um valor crítico. Conseqüentemente, o aumento da interface é conseguido pela formação das endentações (Figura 9)¹⁷.

K. Tauer e colaboradores¹⁷, mostraram que a morfologia anômala requereu um peso molecular médio para poder alcançar um equilíbrio entre a repulsão dos grupos de cabeça hidrofílica e atração hidrofóbica ou envolvimento entre as cadeias. No qual conseguiu essa morfologia utilizando estireno, ácido tânico, KPS e NaHCO_3 a 70°C por 1,5 h (Figura 10).

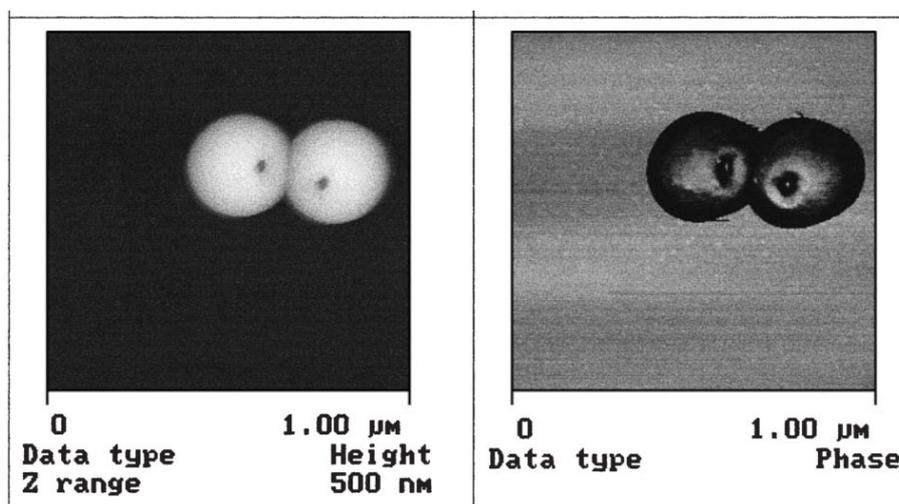


Figura 10: Imagens força atômica (AFM) das partículas poliestireno. Retirado da referência ¹⁷.

M. Okubo e colaboradores⁶¹ mostraram a mudança da morfologia esférica para morfologia anômala de micropartícula de PS quando inchada com solventes (etanol, tolueno, decano e etilbenzeno). O mecanismo de mudança da morfologia proposto foi através do método de liberação/absorção de solvente (SARM), como ilustrado na Figura 10. No qual, o processo de absorção do solvente, as partículas PS incham e vão se dissolvendo em seu interior. No processo de liberação do solvente, essas partículas são dispersas no próprio solvente e pulverizadas dentro de um banho de etanol e água. Uma vez que o meio de dispersão é miscível no banho de solvente, as partículas se dispersam em um curto período de tempo e o solvente do seu interior é liberado para o solvente do banho. Mas, neste caso, o solvente do banho não atua como solvente para o PS, o solvente penetra na partícula e o PS começa a precipitar na interface que resulta em casca de PS. A taxa de penetração do banho de solvente é mais lenta do que a taxa de liberação do solvente de intumescimento, devido à hidrofobicidade da casca PS. Como resultado, a casca forma uma parte das endentações porque ela não é forte o suficiente para suportar a pressão de fora, formando a morfologia anômala (Figura 11).

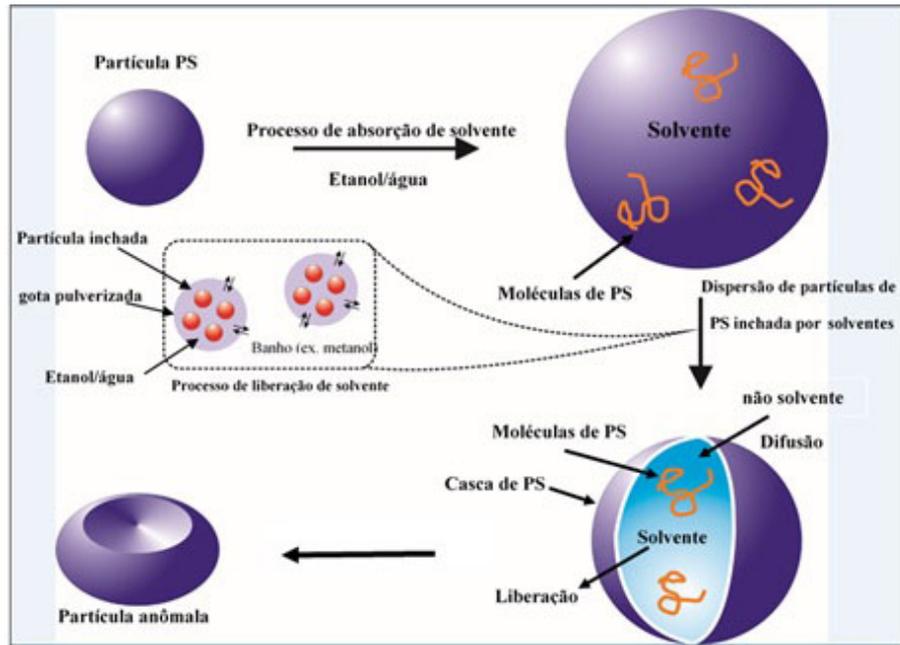


Figura 11: Mecanismo de formação de partícula anômala proposto pelo método liberação/absorção de solvente. Adaptado da referência ⁶¹.

Recente essas morfologia anômalas estão sendo conhecidas como (amphiphilic mushroom cap-shaped), partícula não esférica de uma única cavidade⁷ (Figura 12), foi relatada por vários pesquisadores que mostraram, por meio da polimerização em emulsão, ser possível sintetizá-la controlando as condições experimentais (densidade de reticulação da semente do látex, inchaço da partícula e o tempo de polimerização). Yu Huang⁶ sintetizou essa morfologia controlando as misturas dos monômeros de estireno, de metil metacrilato e de ácido acrílico, variando a forma de adição de divinilbenzeno (DVB) (Figura 13); o DVB também foi utilizado como reticulador, após o termino da fase de nucleação das partículas^{6,62,63}.

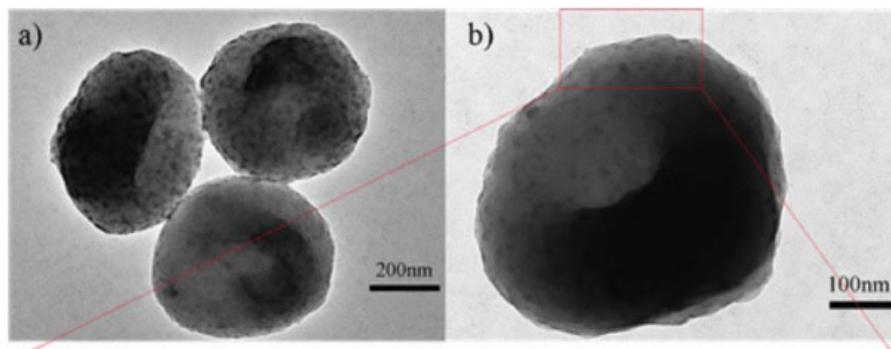


Figura 12: Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas PS-PMMA; utilizando iniciador KPS, 4,5 g de estireno 0,14 g de metil metacrilato e 0,14vg de DVB a 70 °C. Retirado da referência ⁷.

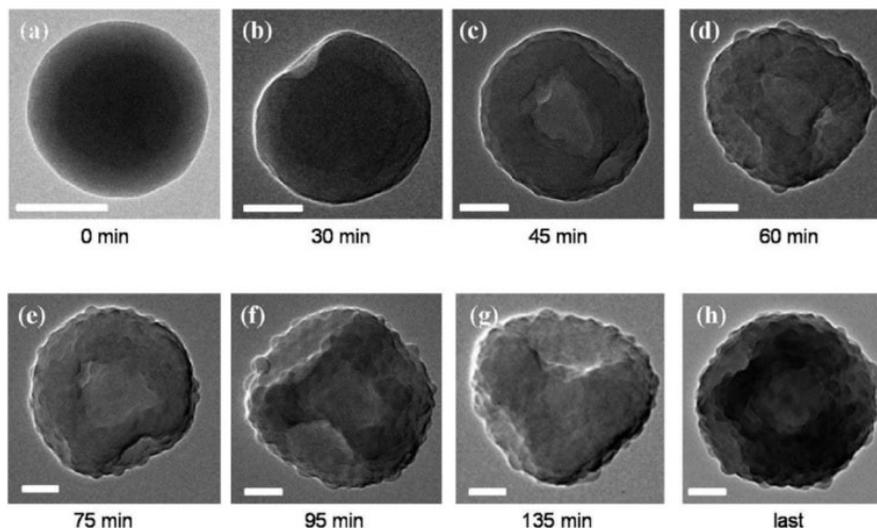


Figura 13: Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão das partículas PS-PMMA; utilizando iniciador KPS, 9,5 g de estireno, 0,5 g de metil metacrilato, 0,5 g ácido acrílico, 0,5 g de NH_4HCO_3 e (9-15mg) de DVB a 80°C . Retirado da referência ⁶.

Essa mesma morfologia foi obtida pelo inchamento de partículas poliestireno com tolueno e DVB (método de intumescência dinâmica) e com o aumento da adição de ácido metacrilato⁶¹. Temos também relato de sua obtenção variando a relação molar entre estireno e o ácido metacrílico na copolimerização sem reticulador (Figura 14)⁶².

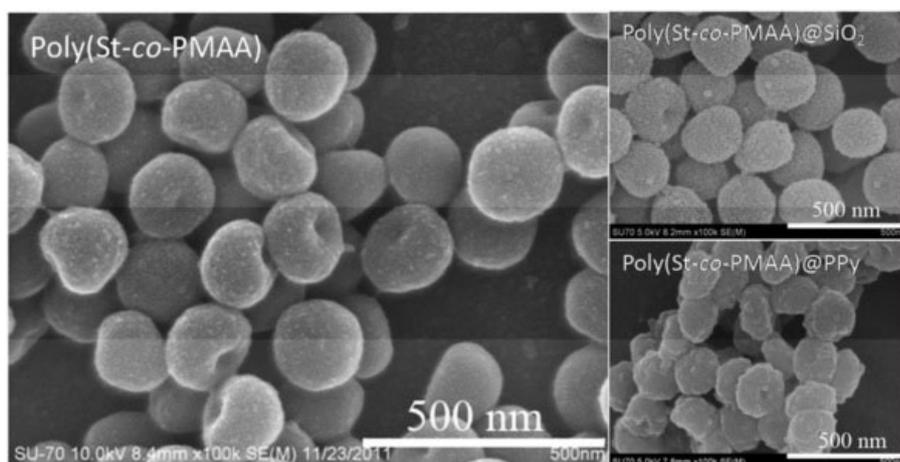


Figura 14: Imagens de MEV Poli(St-co-PMAA). 110 mmol de estireno, 60 mmol de ácido metacrilato e 0,54 g de KPS a temperatura de 80°C por 24 horas. Figura retirada ⁶².

Yu Huang e colaboradores⁶ propôs os mecanismos de formação de partículas anômala (RBC) e as partículas com multicavidade, utilizado o reticulador divinilbenzeno (DVB), as quais foram obtidas controlando a quantidade e tempo de adição do reticulado; como mostrado na (Figura 15) abaixo: Inicialmente mistura-se o monômero de estireno, ácido acrílico, metil

metacrilato em água, depois de 1 h de adição do iniciador adiciona-se o DVB com o tempo de 15 min, essa adição lenta permite acumulo do DVB ou PDVB em uma parte da superfície da partícula causado uma separação de fase, devido a rede reticulada, causado essa mudança na superfície da partícula para minimizar a energia de Gibbs, que leva a formação de uma estrutura de única cavidade. Em contraste, com a estrutura de multicavidade adiciona-se o DVB rapidamente (1 min), essa adição rápida dificulta o acumulo DVB e PDVB em único local. Então, PDVB se acumula em diferente local da superfície da partícula, formada partícula com multicavidade. A estrutura do látex com semelhança à couve flor é obtida por adição DVB após 30min do iniciador, isso causa uma deformação de multicavidade e agregação de partículas de estágio anteriores na superfície.

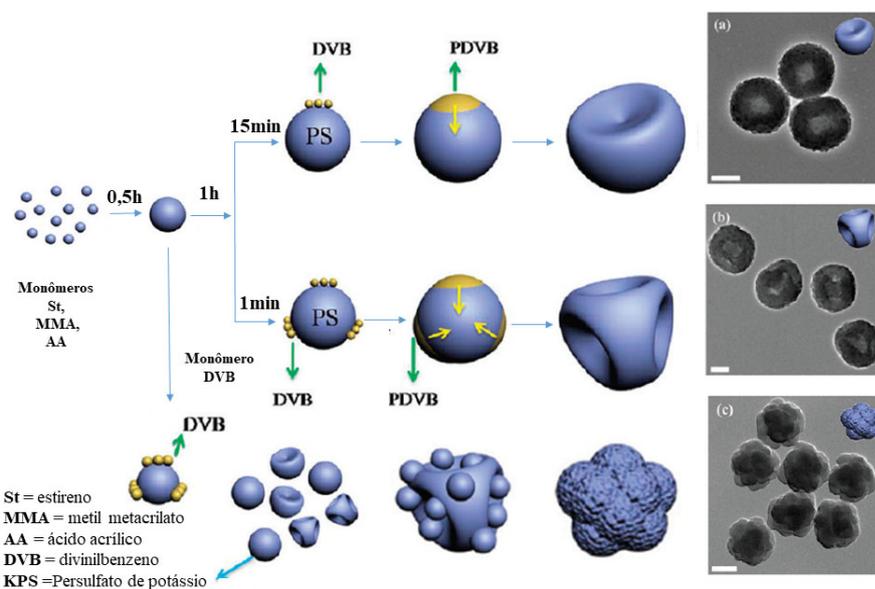


Figura 15: Os mecanismos de formação de partículas anômala (RBC) e as partículas com multicavidade, utilizado o reticulador divinilbenzeno (DVB). Retirado da referência ⁶.

Recentemente foi publicada a síntese de partícula monodispersa com a morfologia chamada sangue vermelho (RBC)⁶⁴, semelhante a morfologia (amphiphilic mushroom cap-shaped), sendo aquela sintetizada utilizando DVB como agente de reticulação da rede de ligação cruzada, durante o processo de separação de fase, e etanol como meio reacional. Além disso, estas partículas-RBC foram capazes de formar um filme de monocamada, através de automontagem rápida com a cavidade virada para cima, podendo ser aplicadas como cristais fotônicos. O grande interesse nessa morfologia se dá devido a sua semelhança com a célula do sangue, na tentativa de compreender como essas partículas poliméricas poderão ser promissora como libe-

radora de fármacos, devido a sua capacidade de se deformar e recuperar sua forma inicial após passar através dos capilares sanguíneos⁹. Estas propriedades são essenciais para as funções biológicas^{10,64} (Figura 16).

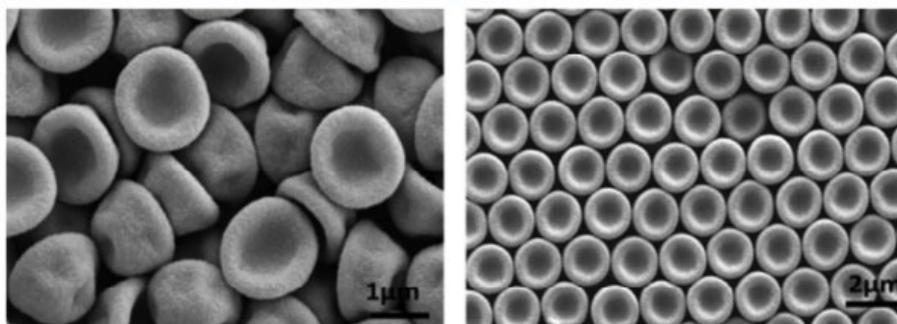


Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura poliestireno sintetizada com estireno e 6% de DVB ⁶⁴.

Cardoso, V. (2008)¹¹ descobriu essa formação de partícula anômala de poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato)- P(S-HEMA) quando incorporada com o complexo de európio $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, em certas condições de síntese tais como: fixando-se nas seguintes condições: 20 μL de NH_4OH , 108,3 mg de iniciador, temperatura de 70 °C e fluxo constante de nitrogênio 0,1 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ e a quantidade de complexo tinha que está entre 15-55 mg (Figura 17).

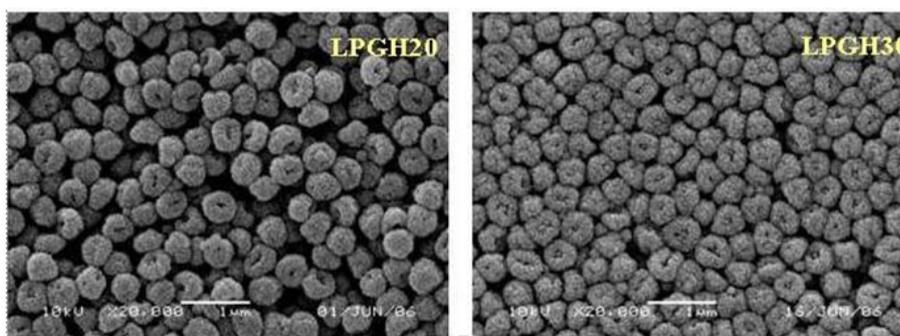


Figura 17: Micrografias do látex P(S-HEMA) com $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, com 20 mg e 35 mg do complexo. Retirada da referência ¹¹.

Esta pesquisa tem como objetivo estudar o motivo da morfologia anômala ser formada quando o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ é incorporado na copolimerização de P(S-HEMA) e poli(estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato). A formação dessa morfologia será monitorada com o tempo de polimerização.

3.2.7 Látex de P(S-HEMA)

O poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato) P(S-HEMA) é um látex obtido pela copolimerização em emulsão, na ausência de surfactante, utilizando como monômeros o estireno e o 2-hidroxietil-metacrilato. Essa partícula é semiesférica e sua superfície apresenta protuberâncias, como o formato de partícula framboesa. Essa superfície é provavelmente devido à formação de poli (HEMA) rico em domínios na superfície das esferas⁶⁵ (Figura 18).

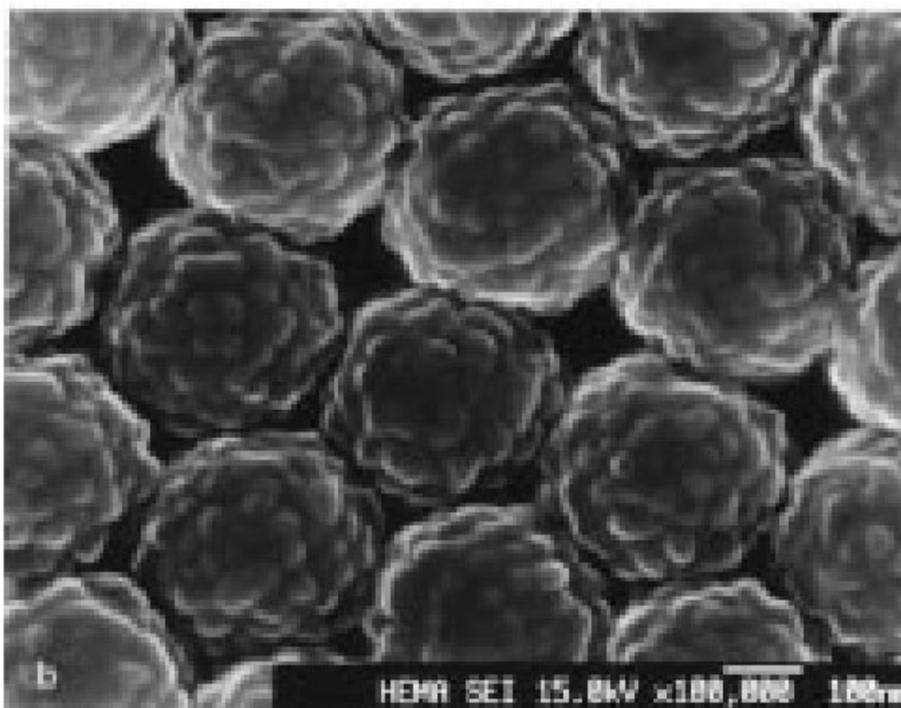


Figura 18: Micrografias do látex P(S-HEMA). Retirada da referência ⁶⁵.

O processo de polimerização em emulsão dos monômeros de estireno e de HEMA produz misturas de cadeias heterogêneas de polímeros, algumas ricas em HEMA e outras contendo pouco deste monômero. As diferenças na cadeia de polimérica causam uma separação de fases dentro das partículas em pelo menos dois tipos de domínios, ricos PHEMA e PS, e a textura da superfície das partículas é do tipo framboesa⁶⁶.

O mecanismo de polimerização em emulsão que leva à morfologia framboesa do látex P(S-HEMA) é o mecanismo de nucleação homogênea¹⁴:

3.2.7.1 Formação de partículas

No início do processo da polimerização em emulsão [monômeros estireno (S) e 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) e o persulfato de potássio (KPS) como iniciador, a agitação forma uma mistura heterogênea que contém gotículas de estireno dispersas em água. Embora o HEMA seja solúvel tanto em água como no estireno, na polimerização o monômero é mais solúvel na água⁶⁶; já o estireno apresenta baixa solubilidade em água e o iniciador KPS é solúvel, apenas, em água. Na solubilidade, o iniciador forma o íon persulfato ($S_2O_8^{2-}$) e, por decomposição térmica, os radicais sulfatos $SO_4^- \cdot$, os quais reagem a qualquer monômero disponível na fase aquosa, principalmente ao HEMA, devido a sua solubilidade em água. Essa reação forma radicais oligoméricos, começando a propagação destes radicais em fase aquosa, até o crescimento da cadeia polimérica exceder o limite de solubilidade e atingir a etapa de nucleação formando as partículas⁶⁶.

Embora os radicais reajam principalmente com o HEMA, é provável que estejam reagindo simultaneamente com St, formando um copolímero P(S-HEMA), insolúvel em água, como demonstrado por Kamei e colaboradores^{66,67}. Os autores utilizaram uma mistura de 80/20 estireno/HEMA, na qual 84% do monômero HEMA migrou para fase aquosa antes da polimerização; ao iniciar a polimerização, a concentração do HEMA diminuiu até 2% do seu valor inicial, quando a conversão atingiu 30% do total de monômeros⁶⁸. Ainda na demonstração de Kamei⁶⁶, na proporção 90/10 estireno/HEMA a composição das partículas, formadas durante a nossa fase de nucleação, deve ter tido uma maior fração de PHEMA.

3.2.7.2 Crescimento das partículas

Uma vez que existe um número suficiente de partículas para prender todos os novos radicais poliméricos, a nucleação é interrompida. O período de nucleação das partículas é curto em relação ao período de crescimento, produzindo partículas com baixa polidispersão. Apesar do estireno não ser um solvente para PHEMA, as partículas de látex que crescem, intumescem osmoticamente com o monômero de estireno ou por difusão das gotas de monômero dispersas na água. Durante a fase de crescimento das partículas, cada vez que uma partícula captura um radical oligomérico a partir da solução, há uma contínua polimerização do monômero de estireno inchado nas partículas, formando cadeias de polímeros de elevado peso molecular. Quando resta pouco HEMA, os radicais oligoméricos formados na fase aquosa são, principalmente, po-

liestirenos. Esta etapa de polimerização continua até que todas as gotículas do monômero de estireno sejam consumidas⁶⁶.

3.2.7.3 Conclusão do processo de formação das partículas

Na terceira etapa não há gotículas de monômeros residuais no meio aquoso; o monômero de estireno intumescer dentro das partículas e é polimerizado por radicais que são formados na fase aquosa e presos nas partículas. Assim, o látex contém cerca de dois tipos de moléculas poliméricas: um copolímero rico em PHEMA e o outro em poliestireno. Quanto à superfície, as partículas são ricas em PHEMA⁶⁹, de morfologia do tipo framboesa, devido a agregação na fase de sua formação e um núcleo rico em poliestireno, que se forma por baixo dos lóbulos. A morfologia framboesa é uma das muitas conhecidas obtidas por polimerização em emulsão^{67,70}.

Essa partícula de P(S-HEMA) apresenta bastante estabilidade devido ao monômero HEMA, cujos grupos hidrofílicos ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$), ficarem na superfície da partícula, formando uma camada hidratada que exibe um efeito estérico impedindo a coagulação de partículas. Enquanto isso, o grupo iônico localizado na superfície da partícula, a partir da decomposição do iniciador $\text{SO}_4^- \cdot$, pode fornecer uma repulsão eletrostática. Estes dois mecanismos de proteção, o efeito estérico e a repulsão eletrostática tornam a estabilidade do látex maior⁷¹.

3.2.7.4 Aplicações da partícula de P(S-HEMA)

O látex de poli(estireno-co-hidróxi-etil-metacrilato) P(S-HEMA) tem se mostrado capaz de formar espontaneamente macrocristais auto-ordenados⁷²⁻⁷⁵. Esse auto-ordenamento pela associação espontânea das partículas forma uma estrutura supramolecular não-covalente. Uma consequência do elevado grau de ordenamento das partículas é o fenômeno conhecido como iridescência, observado apenas em materiais que possuem estruturas muito regulares⁷⁶. Trata-se de um fenômeno ótico causado pela interferência da luz difratada por diferentes camadas no interior de um material ordenado, de forma que, dependendo do ângulo de observação, é possível verificar diversas cores na superfície do sólido⁷⁷. Este fenômeno desperta grande interesse, pois pode ser aplicado na construção de macrocristais de alta qualidade, utilizado em dispositivos microeletrônico ou optoeletrônico⁷⁸.

O látex de P(S-HEMA) foi utilizado na imobilização por absorção de Tripsina, a qual foi também absorvida nas micropartículas de poliestireno (PS) para comparar sua atividade enzi-

mática em uma e em outra imobilização. Observou-se que a quantidade de absorção foi maior para microesfera de PS, mas sua atividade enzimática foi baixa em relação ao PS-HEMA. Por outro lado, no caso de uma microesfera de copolimerização de PS-HEMA, com 10% de HEMA, a atividade enzimática da tripsina absorvida foi quase igual à de tripsina pura. Deste modo, a atividade total, que é o produto da quantidade de absorção e a atividade específica da enzima nas partículas pode ser melhorada controlando a superfície hidrofílica e hidrofóbica das microesferas⁷⁹. Okubo, M. e colaboradores⁸⁰ utilizaram as microesferas de estireno/2-hidroxiethyl metacrilato como imunoensaio.

Elisangela M. e colaboradores⁸¹ descreveram a síntese de uma partícula caroço-casca, cujo caroço é de P(S-HEMA) e a casca, de complexo luminescente [Ru(4,40-dicarboxilate-2,20-bpy)₃]. Em comparação com o corante livres como rodamina, a incorporação do complexo Ru resultou em maior fotoestabilidade. Além disso, os grupos carboxílicos, originados dos ligantes do complexo na superfície da partícula, foram utilizados para imobilizar biomoléculas. Essas partículas foram aplicadas com sucesso no diagnóstico de infecção por dengue e, também, testadas com uma linha celular de fibroblastos aderentes cultivados e mostraram potencial de biocompatibilidade.

3.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS

Por causa de algumas espécies como os fósforos, a luminescência é conhecida como o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética na região do visível. A luminescência pode ser induzida de várias maneiras: a fotoluminescência, obtida a partir da absorção de radiação eletromagnética (frequentemente UV); catodoluminescência, a partir de um feixe de elétrons; eletroluminescência, a partir de corrente elétrica; luminescência de raios-X, a partir de raios-X; quimiluminescência, a partir da energia de uma reação química.

Ao interagir com a radiação eletromagnética, os íons lantanídeos são excitados, seja via banda de transferência de carga ou bandas $4f^N \rightarrow f^{N-1}5d^1$ com decaimentos não-radiativos ao termo excitado da configuração $4f^N$, diretamente pelo nível $4f$ ou através de transferência de energia por um ligante inorgânico ou orgânico. O interesse pela síntese de complexos formados a partir da coordenação de moléculas orgânicas com íons lantanídeos ou do encapsulamento destes em estruturas supramoleculares vem aumentando, consideravelmente, pelo fato de que estes compostos podem atuar como excelentes dispositivos moleculares conver-

sores de luz (DMCLs)⁸², absorvendo radiação na região do ultravioleta e emitindo na região do visível (Figura 19). Suas propriedades fotoluminescentes apresentam ampla aplicabilidade como marcadores luminescentes^{83,84} mini-lasers⁸⁵ fósforos para lâmpadas e dispositivos eletroluminescentes⁸⁶.

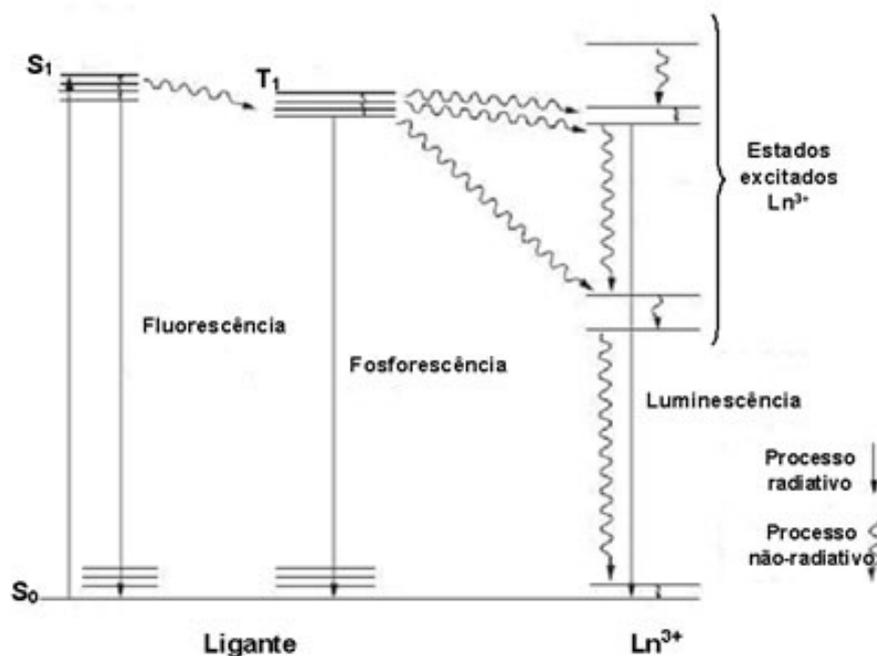


Figura 19: Processo de absorção, transferência de energia e emissão de luminescência, que ocorre após a excitação de um quelato de lantanídeo. Adaptada da referência⁸².

No processo de conversão de radiação ultravioleta em visível, também chamado de efeito antena, a energia é absorvida pelo ligante (antena) e transferida ao íon lantanídeo, que então emite luz em região do visível. A intensidade de luminescência depende de diversos fatores, como a ressonância entre os estados receptores (excitados do íon) e doadores de energia (excitados do ligante), absorção por parte do ligante e diminuição das taxas não-radiativas⁸². Deste modo torna-se possível obter conversão de luz com alta eficiência das transições $f - f$ dos íons lantanídeos e a baixa eficiência de emissão por parte dos ligantes.

A emissão de radiação pelo íon metálico corresponde à desativação do seu nível excitado (por exemplo, 5D_0 e 5D_4 para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente) para o estado fundamental do íon envolvido. A emissão dos compostos de coordenação com íons lantanídeos é caracterizada por bandas estreitas, devido ao efeito de blindagem oriundo das subcamadas $5s$ e $5p$ (totalmente preenchidas) sobre a subcamada $4f$, sendo esta última responsável pelo processo

de emissão⁸².

A luminescência dos íons lantanídeos decorre de transições $4f - 4f$ que são proibidas pela regra de *Laporte* (mecanismo de dipolo elétrico), porém é relaxada em complexos sem centro de inversão, pois neste caso a paridade não é bem definida⁸⁶. O relaxamento das regras de seleção gera transições do tipo dipolo elétrico forçado. Para essas transições, a intensidade depende do ambiente químico em que o íon encontra-se, sendo algumas delas chamadas de hipersensíveis⁸⁶.

No caso do íon Eu^{3+} cuja configuração é $[\text{Xe}]4f^6$, os estados excitados em ordem crescente de energia são 5D_0 ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$), 5D_1 ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), 5D_2 ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$), 5D_3 ($\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$), 5L_6 ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) e 5D_4 ($\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$). A luminescência é observada na região do vermelho devido às transições do estado excitado de menor energia 5D_0 aos múltiplos 7F_J , sendo a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ considerada a transição hipersensível.

No íon térbio, cuja configuração é $[\text{Xe}]4f^8$, os estados excitados são 5D_4 ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$) e 5D_3 ($\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$). A transição responsável pela emissão na região do verde parte do nível excitado 5D_4 para o estado fundamental 7F_5 . Todas as transições que partem do 5D_4 são, geralmente, observadas e a de maior intensidade é a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ sendo às 7F_0 e 7F_1 de baixa intensidade. Assim, como no caso do íon európio, o térbio também apresenta transições sensíveis ao ambiente químico, especialmente para as ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,4,2}$.

3.3.1 Parâmetros de intensidade

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 são determinados em função das transições eletrônicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, do íon európio a partir do espectro de emissão. Essas transições, induzidas por dipolo elétrico, podem ser caracterizadas por três parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$).

Os parâmetros são originados da teoria de *Judd-Ofelt* e representam o quadrado do deslocamento de carga pela transição induzida por dipolo elétrico. Eles podem ser utilizados para relacionar as propriedades espectroscópicas e estruturais dos materiais. O parâmetro Ω_2 informa acerca da transição hipersensitiva, avaliando a pequena variação do ambiente químico do metal, da simetria do sítio de coordenação e a influência do ligante. O valor do parâmetro Ω_2 aumenta em função do número de coordenação, do grau de basicidade do ligante e do nível de interação do metal-ligante. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 dependem de outras transições e estão

associados ao efeito de longa distância. A rigidez da matriz tem forte efeito sobre esses dois parâmetros^{87,88}.

Esses parâmetros são calculados usando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, por ela ser controlada pelo dipolo magnético e não sofrer influência do campo ligante. As equações usadas no cálculos são mostradas abaixo (Equações 3.23-3.27)⁸⁹. Onde σ energia média da transição calculada pelo baricentro dada em cm^{-1} (valor é obtido através da média da largura da banda e meia altura da transição⁹⁰):

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \times \eta \times (\sigma_1)^3 \quad (3.23)$$

Onde A_{01} é a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, η e o índice de refração do composto que é 1,5, σ_1 é a energia média da transição e $0,31 \times 10^{-11}$ é a constante característica ao íon Eu^{3+} .

$$\frac{A_{02} \times \sigma_2}{A_{01} \times \sigma_1} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \quad (3.24)$$

Onde A_{02} e a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, σ_1 é a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, σ_2 é a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, S_{01} é a área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, S_{02} é a área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

$$A_{02} = 2,33 \times 10^8 \times \sigma_2^3 \times \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_2 \quad (3.25)$$

Onde Ω_2 é o parâmetro de intensidade, A_{02} é a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, σ_2 é a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, η é o índice de refração do composto (1,5) e $2,33 \times 10^8$ é ${}^5D_{0HU}$ da Tabela de Carnall⁹¹.

$$\frac{A_{04} \times \sigma_4}{A_{01} \times \sigma_1} = \frac{S_{04}}{S_{01}} \quad (3.26)$$

Onde A_{04} é a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, σ_1 é a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, σ_4 é a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, S_{01} e a área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, S_{04} e a área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

$$A_{04} = 2,4 \times 10^8 \times \sigma_4^3 \times \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_4 \quad (3.27)$$

Onde Ω_4 é o parâmetro de intensidade, A_{04} é a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, σ_4 é a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, η é o índice de refração do composto (1,5) e $2,4 \times 10^8$ é ${}^5D_{0HU}$ da Tabela de Carnall⁹¹.

Dentre as transições do európio, a de menor intensidade é ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que fica próxima de 580 nm. Essa transição é proibida pela regra de seleção nos $J's$ ^{90,92}. A presença dessa transição é atribuída ao efeito da mistura dos $J's$ com o componente de paridade par do campo ligante. Segundo este efeito participam da composição do estado $|{}^7F_0\rangle$ os septetos $|{}^7F_2\rangle$, $|{}^7F_4\rangle$ e $|{}^7F_6\rangle$, sendo que a maior contribuição é dada pelo $|{}^7F_2\rangle$. Assim, são assumidas as seguintes condições: a mistura dos $J's$ somente ocorre dentro do 7F_j e apenas o termo com $j = 2$ é considerado. Desta forma o $|{}^7F_0\rangle$ passa a ser representado pela relação abaixo (Equação 3.28):

$$|{}^7F_6\rangle = C_{00}|{}^7F_{00}\rangle + \sum_{M_j} C_{2M_j}|{}^7F_{2M_j}\rangle \quad (3.28)$$

A dependência entre a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sugere que a primeira pode ser considerada como pseudo-hipersensível. Da relação entre estas transições define-se o parâmetro R_{02} (Equação 3.29), que pode ser usado na análise da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e na avaliação do efeito de mistura dos $J's$, que é a mistura entre estados com diferentes números quânticos J ⁹³⁻⁹⁵, onde S é a área sob a curva da transição correspondente e σ é a energia média da transição.

$$R_{02} = \frac{I_{0,0}}{I_{0,2}} = \frac{S_{0,0}}{S_{0,2}} = \frac{\sigma_{0,0}A_{0,0}}{\sigma_{0,2}A_{0,2}} \cong \frac{A_{0,0}}{A_{0,2}} \quad (3.29)$$

3.3.2 Tempo de vida da luminescência e eficiência quântica de emissão

A medida do tempo de vida de decaimento do estado excitado fornece informações sobre a população do mesmo, bem como dos processos competitivos de decaimento radiativo (emissão

de fótons) e não radiativo (relaxação multifonon, cruzamento intersistema e retrotransferência para excitado do ligante etc.). O tempo de vida de luminescência do complexo com íons lantanídeos (Ln^{3+}) é obtido usando-se a aproximação de um sistema de dois níveis. A variação da população do nível de emissão (5D_0 para Eu^{3+} e 5D_4 para o Tb^{3+}) com o tempo é dada por (Equação 3.30):

$$\frac{dn_{emissor}}{dt} = -A_T n_{emissor} \quad (3.30)$$

Onde $n_{emissor}$ é a população do nível emissor (Equação 3.31); A_T é a taxa total de decaimento (soma da taxa radiativa, A_{RAD} , com a taxa não radiativa A_{NRAD}). Integrando-se a equação obtém-se um decaimento exponencial da luminescência, cujo tempo de vida é definido quando o tempo necessário para a população do nível emissor for $1/e$ da população inicial.

$$n = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (3.31)$$

3.3.3 Íons lantanídeos como catalisadores

Nos últimos anos os lantanídeos têm sido muito utilizados cada vez maior na síntese orgânica, sendo reconhecidos pelo grande número de publicações que citam os vários aspectos da química orgânica sintética mediada por estes metais. Diante disto, os lantanídeos já se tornaram uma verdadeira ferramenta para o químico orgânico. Os íons lantanídeos em comparação com os metais de transição apresentam algumas vantagens sobre estes na eficiência catalítica, entre as quais o efeito da sua carga e a grande esfera de coordenação combinada com a baixa direcionalidade de ligação (típico de complexos de lantanídeos), permitindo um elevado número de coordenação e uma geometria flexível.

No entanto, a diminuição progressiva do raio iônico percorrendo a série dos lantanídeos permite um ajuste na atividade e seletividade dos reagentes e catalisadores. Com isso, a reatividade pode ser controlada pela escolha apropriada do íon lantanídeo, fazendo com que a acidez de Lewis aumente na série dos lantanídeos de acordo com a diminuição do raio iônico, a qual deveria ser expressa como um aumento da relação carga-raio, Z/r . Quanto maior este raio, mais forte a acidez de Lewis do cátion, tornando o íon mais polarizado. Contudo, a análise de *Tsuruta* e colaboradores⁹⁷ apresentaram que a acidez de Lewis do Yb^{3+} é maior do que a do

Lu^{3+} , embora o raio iônico do lutécio seja menor. Isto se deve a subcamada $4f^{13}$ do térbio, que apresenta uma tendência para se tornar completa, sendo o íon Yb^{3+} mais elétron-atrativo do que o íon Lu^{3+} . O estado de oxidação mais comum dos lantanídeos utilizados em sínteses orgânicas é trivalente.

Além disso, vários complexos trivalentes de lantanídeos são conhecidos como catalisadores de ácidos de Lewis e, em muitos casos, a reação é verdadeiramente catalisada de acordo com a quantidade de lantanídeos utilizados. Estes compostos são eficientes catalisadores em uma série de reações orgânicas, incluindo reações de Diels-Alder, condensação aldólica, polimerização de olefinas, bromação de compostos aromáticos, hidrólise de ligações fosfodiéster, dentre outras aplicações^{98–105}.

Ainda podemos citar outras aplicações dos lantanídeos como catalisadores, por exemplo, o cério é um importante componente na tecnologia da catálise para o controle da poluição atmosférica a partir da combustão interna de motores. A adição de cério auxilia na oxidação dos hidrocarbonetos e do monóxido de carbono durante o ciclo de ar e de combustão.

3.3.4 Lantanídeos como catalisador na polimerização

O complexo orgânico alquilado com metais de terras raras tem grande importância, pois a maioria é capaz de iniciar polimerizações de monômeros como o etileno¹⁰⁶, o estireno¹⁰⁷, o conjugado dienos¹⁰⁸ e de metacrilato de metila^{109,110}, entre outros. No entanto, como os metais de terras raras têm grandes raios iônicos, a ligação metal-carbono é altamente ativa no começo da formação do complexo de dimerização com embaralhamento de ligantes, ocorrendo, geralmente, na ativação C–H um produto inesperado, que influencia significativamente na sua atividade catalítica. Assim, ligantes auxiliares presentes com vários sítios de coordenação e grande volume estérico são favorecidos para evitar essas reações laterais. Os ligantes ciclopentadienilos, que pode proporcionar um ambiente mais estérico em torno do metal em η^5 -modo através de cinco átomos de carbono, estão entre os ligantes mais comumente usados e têm sido amplamente utilizados para estabilizar espécies alquilo com metal de terras raras¹¹¹.

Além disso, os ligantes heteroscorpionates são de fácil modificação estrutural, podendo fazer variar os substituintes no heterociclo para mudanças espaciais estéricas ou alterando os grupos funcionais para sintonizar as propriedades eletrônicas. Acredita-se que essas variações são as responsáveis pela atividade catalítica e pelas reações estéreo-seletividade. As aplica-

ções do heteroscorpionates como ligantes auxiliares aniônicos em metais de terras raras têm sido pouco explorada, apesar do fato de os catalisadores de metais de terras raras, altamente eficientes, terem sido sintetizados¹¹².

Zhichao e colaboradores¹¹³ sintetizaram os complexos de álcali com metais de terra raras, os quais são capazes de polimerizar o monômero de metil metacrilato. Por sua vez, o complexo de lutécio exibe uma atividade catalítica mais elevada, mesmo a baixa temperatura. O poli (metil metacrilato) obtido pela catálise do complexo de lutécio é sindiotático com distribuição estreita de peso molecular.

Zhou Li-Ying e colaboradores¹⁰⁹ propuseram o mecanismo de polimerização de metil metacrilato com o catalisador de lantanídeos com o complexo aniônico: $[o-(Me_3SiN)_2C_6H_4] Ln(MeC_5H_4)_2Li(DME)_3$ [$Ln = Yb$ (1), Sm (2), Nd (3)] com elevado rendimento, mostrado na (Figura 20). Como os complexos de lantanídeos são muito utilizados como catalisadores¹¹³, existem poucos relatos de seu uso em polimerização na produção de Poliestireno Sindiotático (SPS), material bastante utilizado na engenharia por suas propriedades. Os estudos recentes destes complexos como catalisadores mostraram sua importância na polimerização de estireno¹¹⁴ dado destaque a produção do polímero atático¹¹⁵. No entanto, até a publicação de Evgueni Kirillov e colaboradores¹¹⁶ não foi conseguido o controle do processo de polimerização do estireno com organolantanídeos. Nessa publicação os autores descreveram uma síntese de novos complexos alílicos neutros de ligante ansa-metaloceno com metal de lantanídeos na [Flu-CMe₂-Cp] 2-, estrutura que foi desenvolvida com sucesso para polimerização sindoespecífica de propileno¹¹⁷. Esses novos alilos lanthanidocenos neutros mostraram elevada atividade na polimerização de estireno, proporcionando sindiotaticidade e bom controle da polimerização¹¹⁶.

Anteriormente, *Libing Yu* e colaboradores¹¹⁸ demonstraram os usos potenciais de lantanídeos (III) como um catalisador suporte com resinas de troca iônica em reações orgânicas de rotina. Devido aos catalisadores de lantanídeos serem versáteis em síntese orgânica, os autores sintetizaram os lantanídeos (III) que funcionaram como uma resina suporte de troca de íons, proporcionando um novo tipo de sólido ácido de Lewis que possuía, entre outras, propriedades catalíticas e isolamento simplificando produtos.

Os resultados indicaram que os lantanídeos em solução aquosa trocam quase todos os cátions (H^+ ou Na^+) sobre as resinas para formar complexos iônicos estáveis entre os lantanídeos (III) e as resinas. Além disso, o estudo constatou que resinas de troca de íons entre os testados

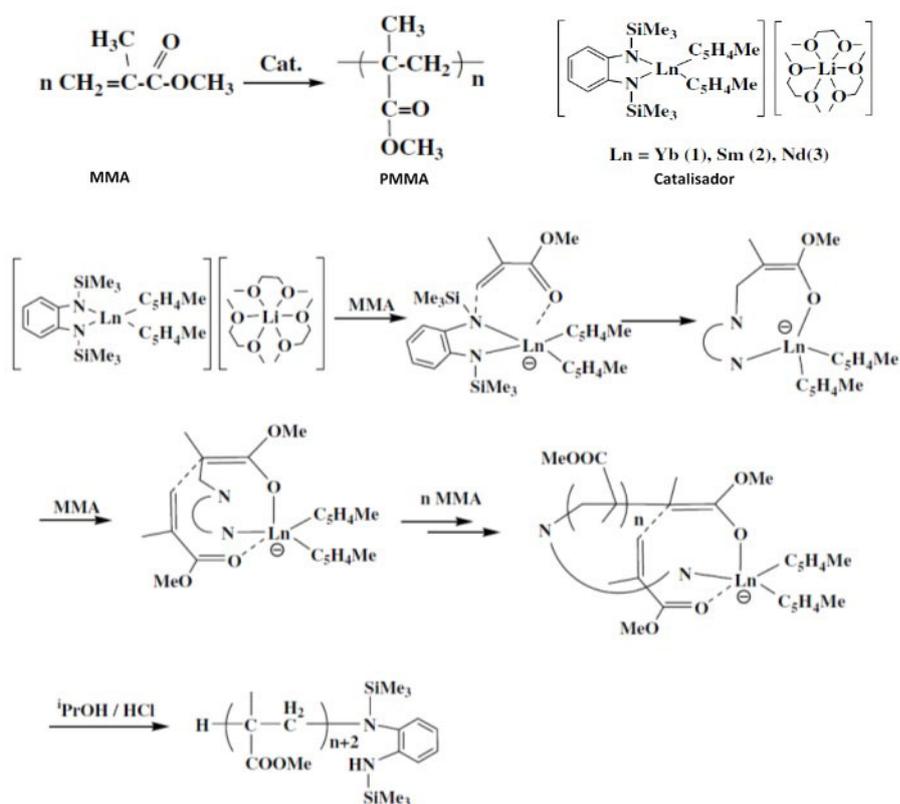


Figura 20: Processo de polimerização de MMA: postulado do mecanismo de catalise. Retirada da referência¹⁰⁹.

Amberlyst XN-1010 e Amberlyst 15 complexados com lantanídeos (III) foram os catalisadores mais eficientes. Essas resinas catalisadoras são estáveis e ativas em condições comuns (ácido e condições de temperatura ambiente) na síntese orgânica. Elas demonstraram ser eficazes em um certo número de transformações orgânicas importantes. A simplificação dos processamentos e a separação dos produtos é a alternativa promissora de reciclagem desses catalisadores suportes para reutilizá-los tanto em laboratórios de pesquisa como em processos industriais. Como mostrado na (Figura 21).

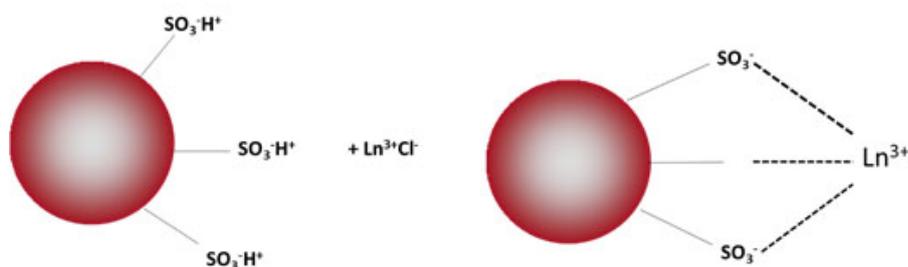


Figura 21: Preparação resina-suporte¹¹⁸ com Ln^{3+} .

3.4 CORANTES ORGÂNICOS

Entre os corantes orgânicos mais conhecidos são a rodamina, a cumarina e a fluoresceína, os quais são compostos que apresentam fluorescência quando expostos à luz¹¹⁹. Essa fluorescência ocorre devido à absorção da radiação eletromagnética na região de luz visível pelos compostos que apresentam na sua estrutura ligações simples e duplas conjugadas.

Os corantes rodamina e fluoresceína fazem parte do grupo dos xantenos¹²⁰, os quais possuem a capacidade de luminescência cuja cor, dependendo da estrutura, varia do vermelho ao violeta. A rodamina apresenta-se nas formas: B, 6G(ou 590), 101 (utilizada como corante laser)¹²¹ e a 123, conhecida como inibidora da função das mitocôndrias. Estas formas apresentam fotoestabilidade e elevados rendimentos quânticos. As estruturas das rodaminas e da fluoresceína são mostradas na (Figura 22).

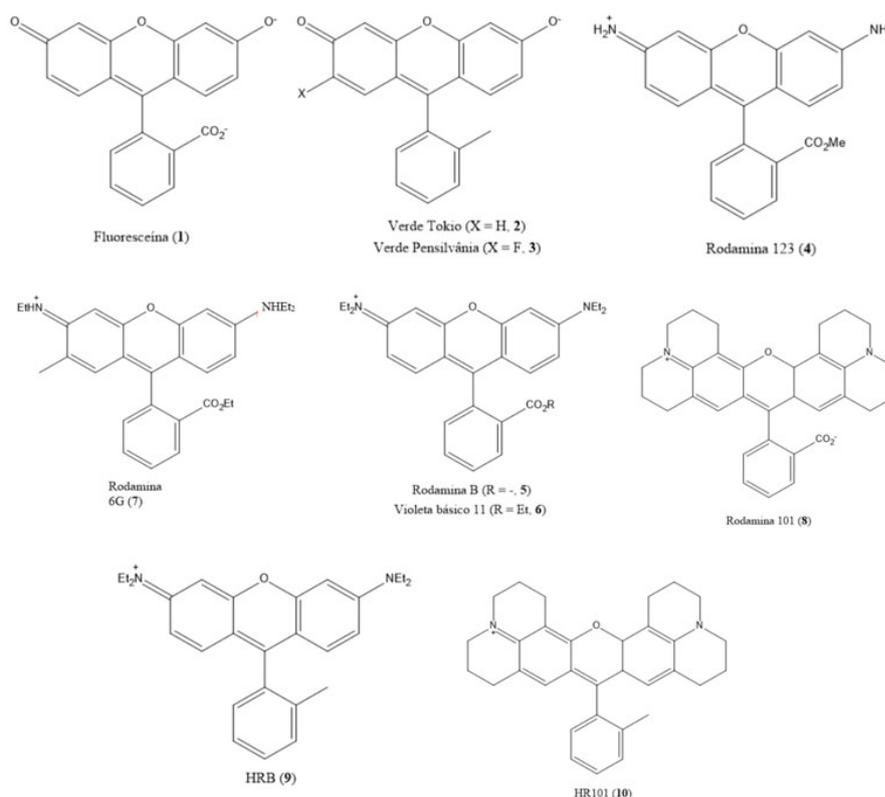


Figura 22: Estruturas conhecidas de fluoróforos (1-8) e novos análogos hidrofóbicos de rodamina (HRB, 9, e HR101, 10)^{109,121}.

A rodamina 101, também chamada rodamina 640 (Figura 20), é amplamente utilizada como sonda fluorescente e foi projetada com o grupo amino para que não pudesse rotacionar¹²²

com o objetivo de obter aumento no rendimento quântico de fluorescência, mas isso não foi conseguido. Com efeito, o seu rendimento quântico de fluorescência é inferior a 1,0 e semelhante a rodamina 6G, que é o valor inicialmente relatado¹²³.

Quando a rodamina 101 está na temperatura ambiente e no meio etanólico acidificado sua forma é catiônica, a qual apresenta rendimento quântico de fluorescência de 0,96 e um único decaimento exponencial, com um tempo de vida de 4,3 ns. As formas mais comuns são a catiônica, a zwitteriônica e a lactona, a qual se difere bastante em suas propriedades fotofísicas, como mostrado na abaixo(Figura 23)¹²⁴.



Figura 23: Fórmula estrutural da Rodamina 101.

Na Figura 24 apresenta-se o corante cumarina (1,2-benzopirona) que tem uma estrutura composta por um anel aromático fundido a um anel lactona condensado¹²⁵. A cumarina, também conhecida como benzopirona, é uma lactona encontrada em diversas espécies vegetais, inclusive em fungos e bactérias. Atualmente, já foram identificadas mais de 1.300 espécies de cumarina de fontes naturais, especialmente de plantas verdes.

As propriedades farmacológicas, entre as quais antibiótica, anticoagulante e vasodilatadora, bem como as propriedades bioquímicas e aplicações terapêuticas da cumarina simples

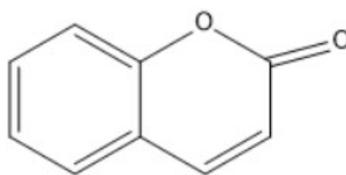


Figura 24: Fórmula estrutural da cumarina.

dependem de seus padrões de substituição¹²⁶. A cumarina é usada como precursora sintética na indústria farmacêutica, fixador em perfumes, aromatizante de alimentos, produtos de limpeza¹²⁷, laser de corantes e coletores de energia solar, estes dois últimos devido às suas eficientes propriedades emissoras de luz, razoável estabilidade e relativa facilidade de serem sintetizadas¹²⁸.

A Figura 25 mostra as estruturas das cumarinas utilizadas como laser de corantes, bastante utilizadas também, devido os seus rendimentos quânticos de fluorescência elevados^{129–132}. Além da aplicação nos sistemas de lasers de corantes, as cumarinas podem ser utilizadas como sondas de fluorescência. Uma vez que a fluorescência desses compostos pode, em muitos casos, sofrer fortes interferências do meio é possível realizar experimentos de sondagem sobre certos ambientes, de modo a caracterizá-los. Em geral a sondagem é realizada estudando-se as alterações nas propriedades fotofísicas da sonda, de acordo com o microambiente, seja pelo efeito da polaridade ou até mesmo de interações específicas, tais como ligações de hidrogênio. É possível, ainda, além da sondagem convencional, caracterizar microambientes, construindo-os a partir dessas sondas¹³¹.

3.4.1 Propriedade fotofísica das cumarinas

Os compostos derivados em sistemas de anéis de cumarinas pertencem a um dos grupos de materiais orgânicos fluorescentes mais investigados e comercialmente significativos. Estes compostos fazem parte de um dos mais importantes agentes branqueadores fluorescentes que são utilizados em fibras sintéticas e tintas como pigmentos que realçam o brilho¹³³.

As cumarinas absorvem na região do ultravioleta (UV) e emitem na região da luz azul ou

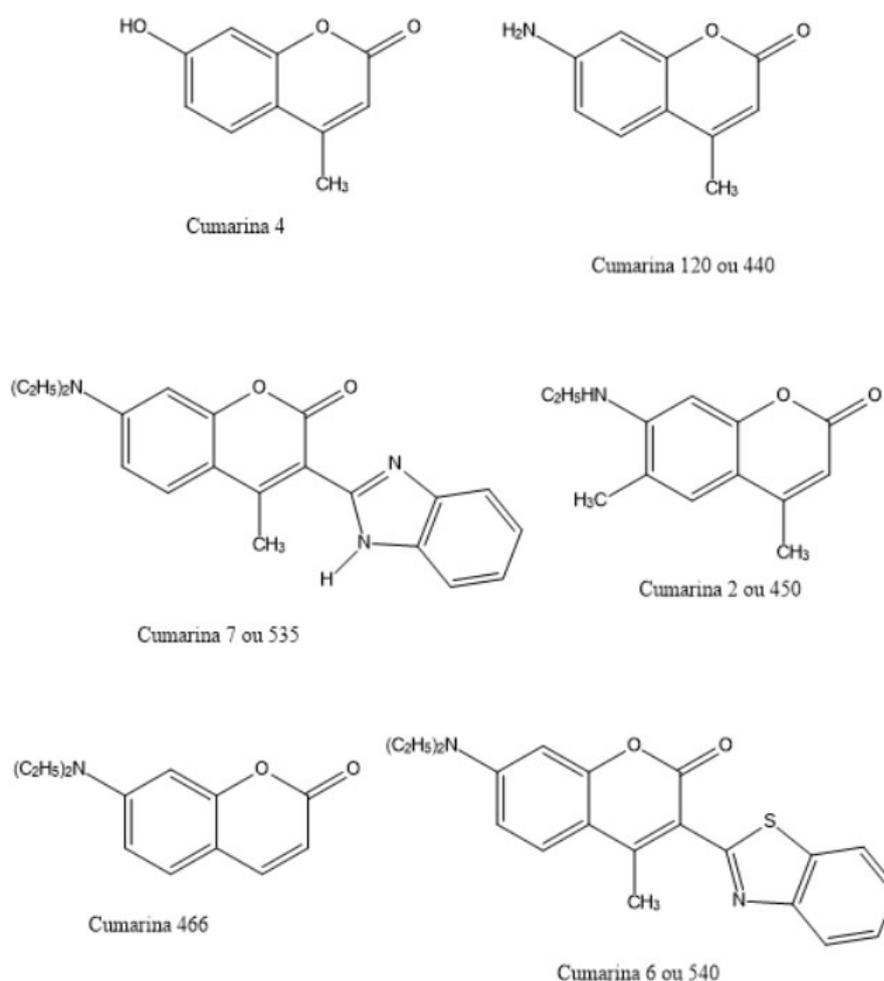


Figura 25: As estruturas das cumarinas utilizadas como lasers de corantes.

são corantes amarelos que emitem uma fluorescência verde. As relações entre estrutura, propriedade luminescente e atividade biológica destas substâncias têm sido estudadas por métodos de química quântica, correlacionando dados experimentais e calculados do espectro de absorção eletrônica^{134,135}.

*Christie e colaboradores*¹²⁸ estudaram alguns derivados de cumarina, observando que substituintes doadores de elétrons localizados nas posições 3- ou 7- da sua estrutura provocam um deslocamento espectral para o vermelho e nas posições 6- ou 8-, um deslocamento espectral para energias menores (em relação à cumarina sem substituinte). No primeiro deslocamento há uma aumento da intensidade da banda de menor energia e no segundo, uma diminuição na intensidade de emissão da mesma banda.

Novos estudos¹³³ revelaram a dependência da fluorescência com fatores ambientais (pH, solventes polares) e foram úteis na localização e recupera as cumarinas por cromatografia. Tam-

bém foram estudadas as propriedades espectrais de derivados da cumarina por substituintes na posição 3 em vários solventes e matriz polimérica, concluindo-se que: solvente de baixa viscosidade apresenta banda larga com baixo rendimento quântico de fluorescência; solvente de alta viscosidade e matriz polimérica tem o tempo de vida e rendimento quântico de fluorescência maiores¹³⁶.

A cumarina-6 é um derivado com alto rendimento quântico de fluorescência quando comparada à cumarina (Figura 26). Vários estudos de liberação controlada de fármacos em células utilizam a cumarina-6 como marcadores celulares.

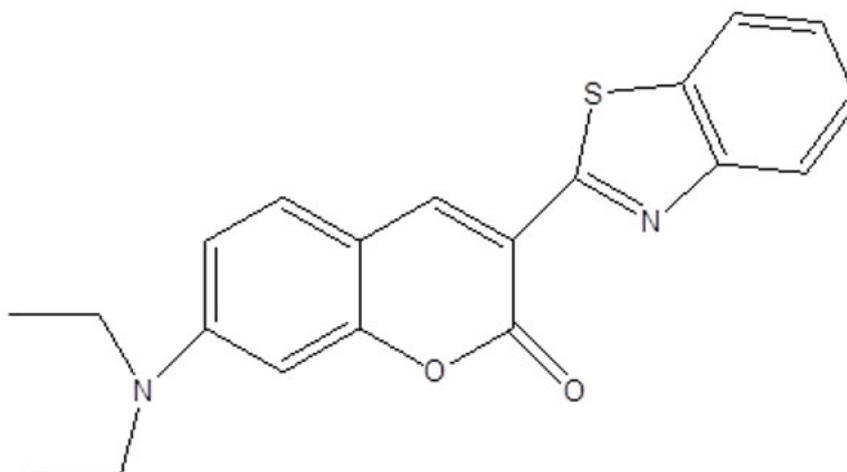


Figura 26: As estruturas das cumarinas utilizadas como lasers de corantes.

*Nicholas e colaboradores*¹³⁷ utilizaram microesferas contendo cumarina-6 para avaliar a captura destes sistemas particulados em liberação controlada de fármacos no sistema nervoso central. Da mesma forma, observaram a captura de nanopartículas de poliestireno e [poli(ácido láctico-glicólico)] PLGA modificadas superficialmente contendo cumarina-6 por células Caco-2138. A internalização das nanopartículas foi acompanhada por microscopia confocal. Em outro trabalho, com objetivo de obter informações a respeito da localização da sonda nos pulmões e seu uso para administração de fármacos¹³⁹ foi avaliada a difusão de cumarina-6 através da traquéia, vias respiratórias e tecidos alveolares pela espectroscopia de fluorescência e microscopia confocal.

Esta etapa da pesquisa tem como objetivo incorporar a rodamina 640, a cumarina-6 e outros derivados da cumarina nas microesferas de poliestireno, com vários grupos funcionais

na superfície, para ser usado como sensor de dengue. Essa cumarina foi escolhida por:

- suas propriedades fotoluminescentes;
- sua especificidade em ambientes hidrofóbicos;
- seu ótimo rendimento quântico de fluorescência;
- seu desempenho na liberação de fármacos e como marcadores celulares.

3.5 NANOCOMPÓSITOS

Os compósitos são materiais nos quais duas ou mais substâncias se combinam para formar sinergia que não são possíveis de serem obtidas a partir dos seus componentes individuais. No entanto, é possível quando uma das fases constituídas do compósito possui uma das suas dimensões em escala nanométrica, passando a ser chamado de nanocompósitos.

Existem vários tipos de nanocompósitos formados pela combinação de diferentes materiais inorgânicos-inorgânicos ou orgânicos-inorgânicos. Devido aos nanotubos de carbonos (CNTs) apresentarem propriedades estruturais e físicas, tais como (ópticas, eletrônicas e térmicas) e excelentes propriedades mecânicas, os nanotubos atraem considerável interesse em diversas áreas, como sensores¹⁴⁰, transistores^{141,142}, dispositivos¹⁴³, catalisadores^{144,145}, sondas bioluminescentes¹⁴⁶ e compósito de alto desempenho¹⁴⁷.

Nanocompósitos poliméricos¹⁴⁸ pertencem a uma classe de materiais com grande potencial para aplicações em diversos setores, da construção civil à indústria aeroespacial. A principal diferença entre os nanocompósitos de polímeros e compósitos convencionais é o material de enchimento utilizado para reforço. Nos nanocompósitos, o reforço é da ordem nanométrica, que leva a uma melhor propriedade macroscópica final.

Os CNTs têm sido utilizados como reforço em nanocompósitos poliméricos^{96,136,149}. No entanto, devido as forças de Van der Waals, os nanotubos de carbono tendem a se agregarem na matriz polimérica formando pacotes, o que dificultam seus potenciais como agente de reforço. Assim, a funcionalização da superfície de nanotubos de carbono com grupos funcionais ou com polímeros pode ser uma forma eficaz de melhorar a compatibilidade dos nanotubos de carbono e uma matriz polimérica. Esse processo poderá alcançar uma dispersão homogênea do nanotubo na interface. Vários métodos são utilizados para desenvolver a funcionalização dos nanotubos de carbono com polímeros, incluindo a automontagem camada por camada¹⁵⁰,

adsorção física¹⁵¹, pré-reação de acilação *Friedel-craft*¹⁵², radicais acoplados¹⁵³, tecnologia de látex¹⁵⁴ e polimerização *in situ*¹⁵⁵.

Recentemente, o nanotubo camada simples (SWCNTs) com propileno *in situ* foi sintetizado. Esse nanocompósito formado tem exibido comportamento eletorreológico quando aplicado um campo elétrico na dispersão em óleo de silicone isolante^{156–158}. Na Tabela 2 são apresentadas algumas aplicações de nanocompósitos com nanotubos de carbono¹⁵⁹, que podem ser classificados quanto ao número de camadas em nanotubos de camada múltipla (“*multi-wall carbon nanotubes - MWNTs*”) e camada simples (“*single-wall carbon nanotubes - SWNTs*”). Um tipo especial de MWNT é o nanotubo de parede dupla (“*double-wall carbon nanotubes - DWNTs*”). Uma ou outra forma de nanotubos apresenta-se mais apropriada a depender da aplicação desejada.

Tabela 2: Aplicações de compósitos poliméricos com nanotubos de carbono¹⁵⁹

Tipo de nanotubo	Tipo de polímero	Aplicação
SWCNT	poly(3-octylthiophene)	Dispositivos Fotovoltaicos
MWCNT; SWCNT	Nafion	Atuadores
MWCNT; SWCNT	Polinilina, polipirrol, poli(3,4-etilenodioxítiofeno) e poli(3-metil-tiofeno)	Supercapacitores
MWCNT	Poli(vinil álcool), poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico)	Supercapacitores
MWNT-funcionalizado	Sulfonados poli (arileno sulfona)	Célula de combustível
MWCNT; SWCNT	Polipirrol	Biossensores
SWCNT	Poli metil metacrilato	Filmes biocatalíticos
SWCNT-funcionalizados	DNA(polinucleotideo)	liberação de genes

No entanto, a maioria das técnicas relatadas para funcionalizar os nanotubos de carbono são, geralmente, conduzidas em solventes orgânicos tóxicos. Além disso, estas técnicas ocorrem através de várias etapas de reações.

Esta etapa da pesquisa tem como objetivo sintetizar um nanocompósito polimérico, tendo os nanotubos de carbono como reforço da matriz polimérica com partículas poli(estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato) com o complexo de európio incorporado, utilizando a técnica polimerização em emulsão, considerada uma técnica verde (conforme descrito no item 3.2.2).

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram investigados dois tipos de sistema poliméricos. O látex de poli(estireno-co-2-hidróxi-etil-metacrilato) P(S-HEMA) e partículas de poliestireno. Nos dois sistemas foram estudados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa^{11,160}. Com relação a partícula de poliestireno foi obtida com estreita distribuição de tamanho 9,33%¹⁶⁰ quando foi alterado os parâmetros de sínteses; O objetivo foi sintetizar micropartículas de poliestireno pelo método polimerização e dispersão, em seguida modificar a superfície com grupos funcionais que tenham afinidades por biomoléculas, que possam servir para o desenvolvimento de biossensores. Em outro trabalho anterior, verificou-se que a incorporação de compostos de coordenação de íons lantanídeos em látex de P(S-HEMA) causa, sob condições específica, a formação de partículas com morfologia anômala em forma semelhante às hemácias. As condições em que esse tipo de morfologia ocorre foram bem definidas naquele trabalho, entretanto, não foi possível elucidar os motivos que originam esse tipo de morfogênese. Neste trabalho será alteradas as condições de sínteses com objetivo de encontrar partículas monodispersas com morfologia anômala.

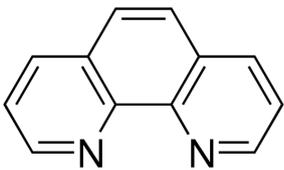
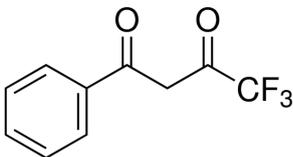
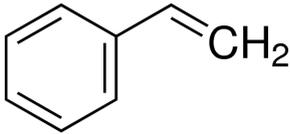
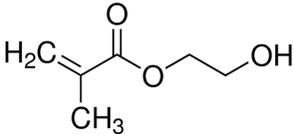
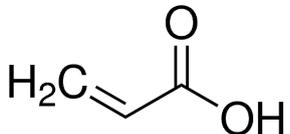
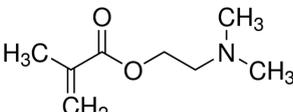
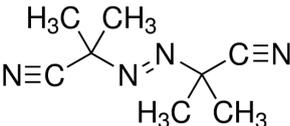
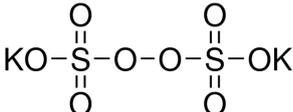
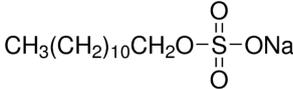
Também será tratada a síntese de nanolátex de P(S-HEMA) incorporado o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ com o objetivo de sintetizar um nanocompósitos de látex com nanotubos de carbono.

4.1 LISTA DE REAGENTES

Os reagentes usados para o desenvolvimento do presente trabalho são descritos a seguir:

- Etanol PA (Vetec);
- Hidróxido de sódio PA (Merck);
- Óxido de európio, 99% (Fluka);
- 1,10-fenantrolina monohidratada, 98% (Aldrich);
- Estireno 99%(Fluka);
- 2-hidroxietil-metacrilato, 99% (Aldrich);
- 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona, 99% (Aldrich)
- Persulfato de potássio $K_2S_2O_8$ (Química Moura);
- Ácido acrílico, 99% (Aldrich);
- 2,2'-Azobisisobutironitrila (AIBN);
- Dimetilaminoetilmetacrilato, 98% (Aldrich 98);
- Isopropanol (mL);
- 2-metoxietanol (mL);
- Éter etílico;
- Dodecil sulfato de sódio, 99% (Aldrich 99);
- Solventes deuterados: dimetilsulfóxido (DMSO-d6), clorofórmio ($CHCl_3$ -d6) e tetraidrofurano (THF-d6);
- Azul de metileno;
- Água ultrapura com condutividade $18,2 \text{ Mohm}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

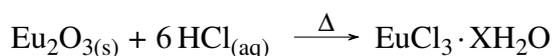
Tabela 3: Fórmula estrutural dos reagentes

<p>1,10-fenantrolina monohidratada (fen)</p> 	<p>4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona(btfa)</p> 
<p>Estireno (St)</p> 	<p>2-hidroxietil-metacrilato(HEMA)</p> 
<p>Ácido acrílico (AA)</p> 	<p>Dimetil-amino-etil-metacrilato (DMAEMA)</p> 
<p>Azobisisobutironitrila(AIBN)</p> 	<p>Persulfato de potássio (K2S2O8)</p> 
<p>2-metoxietanol</p> <p>$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$</p>	<p>Dodecil sulfato de sódio (SDS)</p> 

4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE

4.2.1 Obtenção do cloreto de európio

Para obtenção do cloreto de európio, 1 g de óxido de európio (Eu_2O_3) foi dissolvido em ácido clorídrico concentrado (HCl) e mantido sob agitação até que a solução ficasse incolor. Água deionizada foi adicionada até completar o volume de aproximadamente 10 mL e a solução foi mantida sob agitação e aquecimento até a *secura*. Esse procedimento de diluição e secagem foi repetido várias vezes, até que a solução resultante apresentasse pH em torno de 5,5-6,0. A equação química 32 apresenta a reação do cloreto de európio:



4.2.2 Sínteses dos compostos de coordenação $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$

Os compostos de coordenação de Európio foram sintetizados utilizando metodologia discutida¹⁶¹⁻¹⁶⁴. Foi utilizada uma massa equivalente a 1,5 mmol do ligante btfa, dissolvido em etanol e 0,50 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. A mistura foi agitada por 30 minutos em balão de duas bocas a temperatura ambiente. Em seguida, uma solução etanólica de hidróxido de sódio (NaOH) $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ foi adicionada, gota a gota, até atingir pH = 6,0. A síntese prosseguiu sob refluxo (78 °C) por 4 horas. Após o tempo reacional, o solvente foi evaporado no rotaevaporador. Em seguida, o sólido obtido foi lavado com água deionizada para remover o excesso de EuCl_3 e seco sob vácuo.

Para a obtenção de $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$, após o tempo de refluxo de 4 horas foi adicionado 0,50 mmol de fenantrolina (fen), para substituir as moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação do íon. A síntese continuou por mais 4 horas sob refluxo à mesma temperatura até formar um sólido. O solvente foi evaporado no rotaevaporador. Em seguida o sólido obtido foi lavado com água e hexano e secos a vácuo¹⁶¹⁻¹⁶⁴. Os complexos foram caracterizado por análise elementar, espectroscopias de absorção, emissão e excitação.

4.2.3 Preparação e purificação de látex de poli(estireno-co-2-hidroxi-etil-metacrilato) P(S-HEMA) e partículas de poliestireno

Os látices foram preparados através da técnica de polimerização em emulsão segundo procedimentos já descritos na literatura^{79,165,75}. A copolimerização foi conduzida em um equi-

pamento tipo (*batch reactor*), que é composto de um reator de 250 mL, equipado com o condensador, termômetro, agitador mecânico e fluxo de gás (N_2). A temperatura do reator foi controlada através de um circulador de óleo termostatizado (Figura 27). As condições de sínteses foram controladas pelo programa de *Atlas Potassium*.



Figura 27: Equipamento utilizado nas sínteses do látices de P(S-HEMA) e micropartículas de PS

4.2.3.1 Síntese do látex P(S-HEMA) e incorporação do compostos de coordenação de $Eu(btfa) \cdot L$ ($L = fen, (H_2O)_2$)

Os látices de P(S-HEMA) foram obtidos por polimerização em emulsão, iniciada com persulfato de potássio nas quantidades, conforme metodologia descrita por Okubo⁷⁹, inicialmente, foram pesados os monômeros e a água, os quais foram adicionados ao reator sob agitação mecânica nas condições descritas na (Tabela 4). Quando a temperatura indicada atingiu 70 °C, adicionou-se o persulfato de potássio dissolvido em 5 mL de água. Após o início da polimerização, foi retirada uma alíquota de látex em tempos específicos e adicionados três gotas de solução de hidroquinona (1,5 g/ 100 mL) como agente de parada^{166,167}; em seguida o látex

foi lavado com água e metanol por três vezes e centrifugados (13.000 rpm) para a remoção do excesso de monômeros não polimerizados e iniciador, em seguida armazenado na geladeira. O tempo total de reação foi de 5 h.

Tabela 4: Preparação do látex P(S-HEMA)

Reagente	Quantidade (g)	Condições de síntese
2-hidroxi-etil-metacrilato	4,50	Temperatura = 70 ± 1 °C Fluxo (N_2) = $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ Tempo = 5h Agitação = 420 – 510 rpm
Estireno	31,20	
$K_2S_2O_8$	0,108	
Água	210,20	

Para a incorporação dos composto de coordenação de Eu^{3+} , no início da reação, o complexo foi dissolvido na mistura estireno (17,2 g) e 2-hidroxietil-metacrilato (2,1 g) e adicionado ao reator juntamente com 120 mL de H_2O . Quando a temperatura de 70 ± 1 °C foi atingida, adiciona-se o $K_2S_2O_8$ em 5,0 g de água e em seguida o NH_4OH dissolvido em 5,0 mL de água. Os compostos de coordenação de íon európio, esses foram dissolvidos inicialmente nos monômeros por 0,5 h. Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento do latex P(S-HEMA).

A síntese das partículas com morfologia anômala foi realizada pelo método de copolimerização em emulsão com o complexo $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ relatada na tese de Viviane Cardoso¹¹. Para conseguir repetir esta morfologia foi necessário analisar quatro (04) parâmetros que interferem tanto na morfologia, quanto na emissão do complexo e no tamanho da partícula¹⁶⁰. Os parâmetros estudados foram: velocidade de agitação, quantidade de complexo, catalizador e NH_4OH . Para isso, realizou-se sete (07) sínteses a diferentes condições, conforme descrito na (Tabela 5).

Posteriormente, foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisou-se as partículas com maior diâmetro e maior cavidade, a fim de obter e determinar os melhores parâmetros para controlar a formação de partículas com morfologia anômala. Para a contagem de partículas, foi utilizado o programa *ImicroVision1.2.7* e se determinou o diâmetro médio (D, nm), o desvio padrão (DP, nm), a dispersão do diâmetro (DD %) e diâmetro da cavidade (C, nm), para cada ensaio foram medidas em torno de 300 – 400 partículas.

O nanolátex (PS-HEMA-Eu) foi utilizada nesse nanocompósito; no qual foi sintetizado pelo método de copolimerização e emulsão da seguinte maneira¹⁶⁸, inicialmente, foi pesado 0,1 g de dodecil sulfato de sódio (SDS) e dissolvido em 60 mL de água deionizada, o qual foi

Tabela 5: Condições de experimentais de síntese para a obtenção de latex de P(S-HEMA) com o composto de coordenação $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ -P(S-HEMA)EuH e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ -P(S-HEMA)EuH

Experimento	Complexo (mg) [‡]	Agitacao (rpm)	NH ₄ OH (μL)	K ₂ S ₂ O ₈ (mg)
PEuH-1	21,3	420	20	216,7
PEuH-2	35	420	20	216,7
PEuH-3	10	420	20	216,7
PEuH-4	21,3	480	0	56,3
PEuH-5	21,3	510	0	56,3
PEuH-6	21,3	420	0	56,3
PEuH-7	21,3	480	20	108,6
PEuF-8	21,3 [†]	480	0	56,3
PEuF-9	100 [†]	480	0	56,3
PEuH-1	21,3	420	20	216,7

[‡] 10, 21,3 e 35 mg de complexo equivalem a 0,052, 0,110 e 0,181% em relação aos monômeros

[†] mistura de cloreto de európio e fenatrolina (1:3)

adicionado no reator, em seguida foi dissolvido 21,3 mg de $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ numa mistura numa proporção molar 10:90 de HEMA/Estireno e adicionado. O sistema foi mantido sob velocidade de agitação de 420 rpm e fluxo de nitrogênio $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Quando a temperatura indicada atingiu $80 \text{ }^\circ\text{C}$, adicionou-se o 0,03 g persulfato de potássio dissolvido em 5 mL de água. O tempo de reação foi de seis horas.

4.3 NANOCOMPÓSITOS DE LÁTEX COM NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono de múltiplas camadas dopados com nitrogênio (CN_X) utilizados neste estudo foram sintetizados pelo processo deposição química de vapor (CVD), segundo a rota de síntese descrita por Terrones et al¹⁶⁹. Os nanotubos foram sintetizados pela Dra. Cristal Ibanñez como parte de sua tese de doutorado¹⁷⁰. A síntese foi realizada num tubo de quartzo colocado num forno tubular $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de Ar durante 30 min. Os CN_X foram purificados por um procedimento hidrotermal¹⁷¹, que consistiu em ultrassom durante 12 horas em água, seguido de refluxo durante várias horas em HCl $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O CN_X funcionalizado ($\text{CN}_X\text{-f}$) foi preparado por funcionalidade covalente após procedimentos previamente publicados¹⁷² com ligeira modificação para uma melhor interação entre poli(estireno-co-2-hidroxietil metacrilato) e o $[\text{Eu}(\text{Btfa})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ nanolatex (PS- HEMA-Eu). (Patente, número BR 1020160030838).

4.4 SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO (PS)

As sínteses das partículas com morfologia esférica foram realizadas pelo método de polimerização em dispersão¹⁷³. Foi preparado o poliácido acrílico (PAA) com uma mistura de 60

mL de ácido acrílico (AA), 140 mL de dioxano e 0,06 g de 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) no reator, com velocidade de agitação de 150 rpm e fluxo de N₂ 0,1 L·min⁻¹. Quando a temperatura atingiu 80 °C o sistema foi mantido 8 horas de síntese. Após esse tempo PAA foi precipitado com éter etílico e seco a 70 °C por 24 horas.

Foi dissolvido 3 g de PAA numa mistura isopropanol/2-metoxi-etanol 50:50 em seguida foi dissolvido AIBN no monômero de estireno e adicionado ao reator com velocidade de agitação de 150 rpm, e fluxo N₂ 0,1 L·min⁻¹ (nas condições descrita na Tabela 5), quando a temperatura atingiu 75 °C foi deixado por 24 horas. Após a polimerização as partículas foram centrifugadas (6000 rpm) e lavadas com 200 mL de água deionizada, disperso em igual quantidade de água e deixado por 24 horas sob agitação magnética. Esse processo foi realizado por três vezes à temperatura ambiente para remover excesso de estabilizador da superfície das partículas. As condições de síntese estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições de síntese das partículas de Poliestireno

Reagente	Látex de PS 2,5 μm	Látex de PS 4 μm
Estireno (mL)	40	37,5
isopropanol (mL)	180	0
Água (mL)	20	0
2-metoxietanol (mL)	0	110
etanol (mL)	0	110
AIBN ^a	0,28	0,80
PAA (g) ^b	3,0	4,0

a = poli(ácido acrílico), b = 2,2'-azobis(2-metilpropilnitrila)

4.5 INCORPORAÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E CORANTE ORGÂNICO NA MICROESFERA DE PS

A Tabela 7 mostra as condições de sínteses, e as quantidades de corante orgânico no caroço na formação da microesfera ou na superfície. Antes de iniciar a síntese, foi adicionado, a cada vez, 3,0 a 3,6 mg do corante orgânico no monômeros, deixando em agitação a 500 rpm durante 24 horas; em seguida foi realizado o mesmo procedimento das micropartículas de poliestireno.

Tabela 7: Condições de síntese das partículas e sua incorporação com corantes.

Sistemas	Corante incorporado	Corante (mg)
PS-C6	Cumarina-6	3,0
PS-(OH/C-6)	Cumarina-6	3,4
PS-(OH/R640)	Rodamina-640	3.6

PS= partícula de poliestireno, C6= Cumarina-6; R640= rodamina 640

4.5.1 Incorporações de grupos funcionais de –OH, –COOH e –N(CH₃)₂ na superfície de micropartículas PS

A incorporação dos grupos funcionais nas superfícies das partículas de PS ($\sim 2,5 \mu\text{m}$) foi alcançada com a adição de estireno e HEMA, ácido acrílico (AA) e dimetil-amino-etil-metacrilato (DMAEMA); O HEMA foi utilizado para funcionalizar o grupo –OH, AA o grupo –COOH e DMAEMA o grupo –N(CH₃)₂. O estireno e o monômero com os grupos funcionais escolhidos foram adicionados nas partículas de poliestireno, deixando agitar por 24 horas para inchar as partículas; após esse tempo, iniciou-se a copolimerização. As condições de sínteses foram a temperatura de 75 °C, velocidade de agitação de 150 rpm, tempo de síntese de 24 horas e relação estequiométrica conforme Tabela 8¹⁷³.

Tabela 8: Microesfera de PS funcionalizada com –OH, –COOH e –N(CH₃)₂.

Reagente	PS/PHEMA	PS/PAA	PS/PDMAEMA
látex PS (15%) (mL)	200	220	200
água(mL)	100	100	100
estireno (mL)	2,0	2,0	2.0
HEMA (mL) ^a	4,0	0	0
AA (mL) ^b	0	5,0	0
DMAEMA (mL) ^c	0	0	4,0
AIBN(g) ^d	0,12	0,12	0,12

a=2-hidroxietil-metacrilato, b=ácido acrílico, c=dimetilaminoetilmetacrilato
d=2,2'-azobis(2- metilpropilnitrila)

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas de látex foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, usando os microscópios eletrônicos de varredura DQF/UFPE (Departamento de Química Fundamental) e CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste). As imagens foram adquiridas no modo de elétrons secundários (SEI) a partir de alíquotas das dispersões do látex depositadas sobre um porta-amostras de zinco. As metalizações (sputtering) foram realizadas sob vácuo, em atmosfera de argônio, a 45 mA de corrente, 10^{-5} torr de pressão por um tempo de 70 s. Nestas condições, é depositada sob a amostra, uma fina camada de ouro (cerca de 10 nm). A partir da imagem de microscopia eletrônica de varredura foram medidos os tamanhos médios das partículas através do programa *JMicroVision*.

4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos látices P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA)EuF foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se a técnica de pastilha de KBr. O equipamento usado foi um espectrofotômetro com transformação de Fourier da Bruker modelo IF66. As medidas foram realizadas na central analítica do DQF-UFPE.

4.6.3 Espectroscopia de absorção no UV-Visível

As medidas foram realizadas em modo absorção com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ dissolvido em etanol e água; o complexo dissolvido nos monômeros 2-hidroxietil-metacrilato e estireno, utilizando o aparelho espectrofotômetro UV-Vis- NIR light – Source DH-2000 micro-pack com detector HR 4000 CG-UV-NIR (*Ocean Optics*).

4.6.4 Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão, excitação e tempo de vida foram obtidos à temperatura ambiente, no Laboratório de Espectroscopia de Terras Raras (DQF/UFPE), utilizando espectrofluorímetro Horiba Jobin, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com manocromador duplo de excitação e de emissão, Modelo FL-1039/40, lâmpada contínua de xenônio com potencial 450 W e lâmpada pulsada de xênon de 150 W, Fotomultiplicadora R928P.

Os espectros foram obtidos para os complexos de íon Eu^{3+} na fase sólida em solução etanólica e incorporados nas nanopartículas de látices utilizando fenda de 0.5 cm. As amostras sólidas foram acondicionadas em um tubo cilíndrico de quartzo e alinhadas manualmente, de modo a se obter o máximo de intensidade do sinal. As amostras líquidas foram acondiciona-

das em uma cubeta de quartzo de quatro faces polidas e um centímetro de caminho óptico e dispostas no equipamento com alinhamento fixo.

4.6.5 Potencial zeta (ζ) e tamanho de partícula

O potencial zeta (PZ) das partículas de látex foi determinado através da técnica de espalhamento de luz dinâmico, medido no mesmo aparelho usado para determinação do tamanho de partícula por DLS. As amostras foram analisadas no poço de teflon do aparelho, com temperatura ambiente, na forma de dispersão diluída de 20 μL de látex em 2,5 mL de KCl ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Aparelho Zetatrac com 2 lasers de diodo com comprimento de onda 780 nm, faixa de mobilidade eletroférica: -10 a +10 micro/segundo e faixa de potencial zeta -125 a 125 mV.

4.6.6 Ressonância Magnética Nuclear RMN ^1H

Uma alíquota de 2 mL do látex foi retirado a cada tempo com o decorrer da polimerização, em seguida foram lavados com metanol/água numa solução 50/50 e seco a vácuo. Os espectros de próton RMN foram registados com um espectrómetro 400 MHz (Bruker AM 400) a 25 °C nos solventes DMSO- d_6 , CHCl_3-d_6 e THF- d_6 usando concentrações 4 mg/mL. Os espectros foram obtidos usando uma largura espectral de 6024 Hz, tempo de aquisição de 6min e decadência de pulsos de 4,8 s. Os espectros foram obtidos após acumulação de 32 varreduras (SCANS). Com objetivo de determinadas pelas frações molares de PHEMA (F_{PH}), PS(F_{PS}) e monômeros ($F_{S(m)}$), ou seja, pela razão entre a área dos prótons aromáticos S e a área do pico dos prótons metílicos HEMA; os deslocamentos químicos dos prótons aromáticos de estireno(S) nas região de 7,4-6,2 ppm e nas regiões 1,1-0,1 ppm e 4,9-4,3 ppm dos prótons acrilato^{166,174,175}.

4.6.7 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As medidas cromatografia de permeação em gel (GPC) dos látices P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA)EuF foram realizadas em equipamento Shimadzu LC 20, equipado com detector de índice de difração diferencial (RID-20A) e um conjunto de 2 colunas à base de poliestireno-divinilbenzeno: uma Waters Ultrastyrigel linear e outra Shimadzu GPC 803. As análises foram feitas utilizando-se concentração da solução de amostra de 0,2 % (p/v) e o volume de injeção de 20 μL . A vazão utilizada foi de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para obtenção da curva de calibração, foram utilizados padrões monodispersos de poliestireno (PS). O eluente empregado foi tetraidrofurano (THF) e a temperatura de análise 30 °C. Para obtenção da curva de calibração, foram utilizados padrões monodispersos de poliestireno (PS) com massa molar variando de 418 a 900.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A curva de calibração construída para o cálculo dos pesos

moleculares apresentou coeficiente de correlação ($R= 0,99889$). Deve ser considerado que os valores são relativos aos padrões de poliestireno monodispersos utilizados na calibração. Essas medidas foram feitas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, no laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está subdividido em 3 (três) partes:

- 1) Estudo da morfogênese das partículas de látex de P(S-HEMA) com morfologia anômala mediada pela incorporação de composto de coordenação de Eu^{3+} ;
- 2) Preparação de nanocompósitos formados por látex de P(S-HEMA) contendo compostos de coordenação de Eu^{3+} e nanotubos de carbonos modificados, e
- 3) Preparação, funcionalização da superfície e incorporação de corantes orgânicos em partículas de poliestireno.

5.1 MORFOGÊNESE DE LÁTEX DE P(S-HEMA)

5.1.1 Composto de coordenação de Eu^{3+} : $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise elementar, C, H e N de cada complexo sintetizado, comprovando a formação dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$.

Tabela 9: Resultados analíticos das quantidades de C, H e N dos complexos de lantanídeos.

Complexos	N %		C%		H%	
	T	E	T	E	T	E
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	0	0	42,69	42,17	2,81	3,32
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$	2,52	2,70	49,14	48,72	3,17	3,10

T= teórico e E= experimental

Os resultados estão de acordo com o esperado teoricamente dentro de um erro de 1% em relação ao carbono, nos quais comprovam a formação dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$.

A Figura 28 mostra os espectros dos dois complexos de európio em solução etanólica, onde são observadas as transições características do íon Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. O nível 5D_0 é um estado com $J = 0$ e não degenerado, que não é desdobrado pelo campo cristalino. A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros indica que o complexo tem simetria pontual baixa do tipo C_n , C_{nv} ou C_s e não apresenta centro de inversão em sua estrutura cristalina.

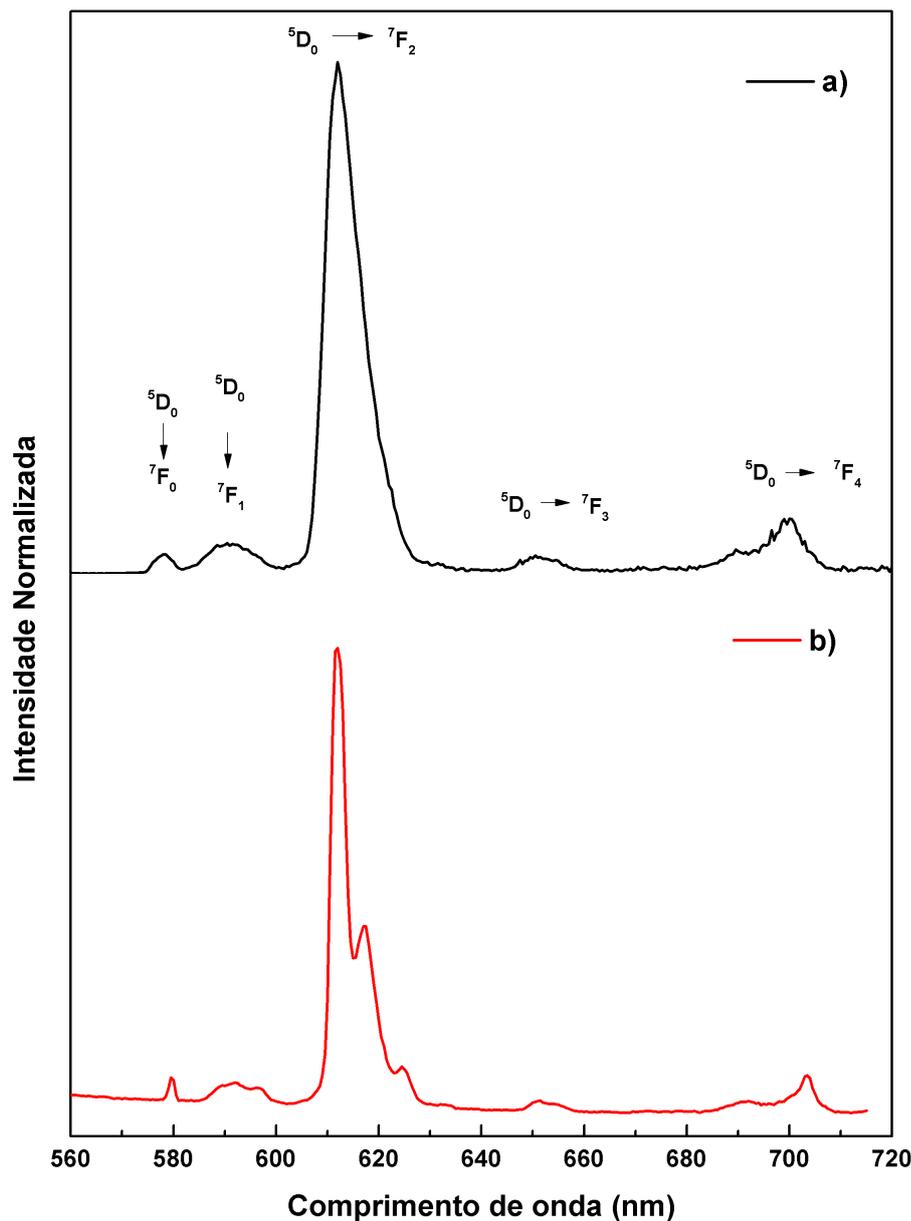


Figura 28: Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ comprimento de onda de excitação em 380 nm.

5.1.2 Síntese do látex P(S-HEMA) e incorporação dos complexos

$[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$

Nesta seção serão apresentados os resultados do estudo realizado da síntese de látices de poli(estireno-co-hidróxi-etil-metacrilato)-P(S-HEMA), utilizando diferentes condições de síntese, com a finalidade de obter e controlar a formação de partículas com morfologia anômala, relatada por Cardoso, V. (2008). Ditas partículas foram sintetizadas através do processo de copolimerização e compostos de coordenação de íons lantanídeos foram incorporados¹¹.

Cardoso, V. (2008) descobriu que quando ocorria a incorporação de complexos de európio

[Eu(btfa)₃ · (H₂O)₂] havia uma influência na morfologia das partículas de P(S-HEMA) formadas (Figura 29), a qual revelou que sob determinadas condições e quantidade de complexo esta alteração na morfologia das partículas observadas. Sendo assim, estudou sistematicamente a polimerização em emulsão, variando a quantidade de complexo incorporado durante a polimerização do P(S-HEMA), a qual utilizou-se 5, 10, 15, 20 e 35 mg do complexo, e variou-se a velocidade de agitação em 380-420 rpm e 480-510 rpm, fixando-se nas seguintes condições: 20 μL de NH₄OH, 108,3 mg de iniciador, temperatura de 70 °C e fluxo constante de nitrogênio 0,1 L·min⁻¹.

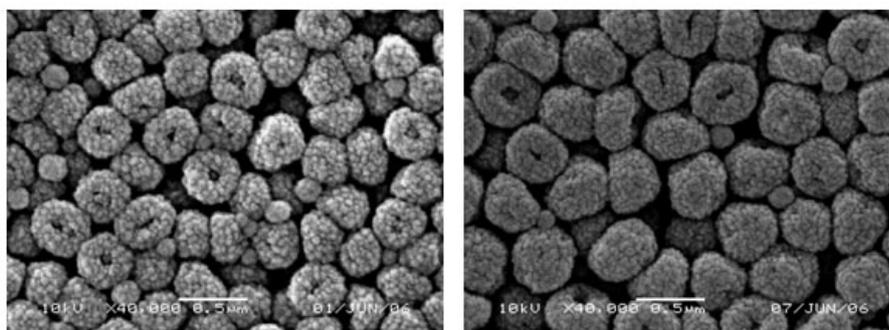


Figura 29: Micrografias do látex P(S-HEMA) de 15 mg (esquerda) e 35 mg (direita) com aumento de 40 vezes. Relatada na Tese de Cardoso, V., julho, 2008, Recife- PE.

As polimerizações foram conduzidas durante 5 (cinco) horas. A utilização do NH₄OH visa a elevação do pH do meio reacional e deste modo a prevenção da supressão da luminescência. Conclui-se que a limitação da formação de estruturas do tipo esférica ou *doughnut* (anômala) está entre 10-15 mg de complexo [Eu(btfa)₃ · (H₂O)₂] adicionado ao látex.

Este trabalho tem como objetivo reproduzir e controlar a formação das partículas de P(S-HEMA) com o complexo [Eu(btfa)₃ · (H₂O)₂] com morfologia anômala (relatada por Cardoso, V. (2008)). Neste sentido, foram alteradas algumas condições de síntese, tais como a velocidade de agitação em 420, 480 e 510 rpm, a qual não foi possível ser alterada anteriormente por Cardoso, V. (2008), devido ao tipo de reator disponível; a quantidade de iniciador em 56,4, 108,6 e 216,7 mg (anteriormente foram utilizados 108,6mg), e a quantidade de hidróxido de amônio em 0,0, e 20,0 μL (anteriormente foram utilizados 20 μL). Outros parâmetros foram fixados, tais como a temperatura em 70 °C e o fluxo constante de nitrogênio 0,1 L·min⁻¹. Realizou-se 07 (sete) sínteses, conforme descrito na Tabela 10.

Tabela 10: Diâmetros médios, desvios padrão, dispersões dos diâmetros (%) e diâmetros da cavidade das sínteses com P(S-HEMA)EuH com tempo reacional de 5 h.

P(S-HEMA) Eu-H	Co mg	V rpm	NH ₄ OH μL	Cat mg	D nm	DP nm	DD %	C nm	CDP nm	CDD %	Morfologia	Cavidade
PEuH-1	21,3	420	20	216,7	429,46	28,3	6,6	60,2	12,3	20,4	irregular	sim
PEuH-2	35,0	420	20	216,7	427,2	43,8	10,2	72,4	13,0	17,9	irregular	sim
PEuH-3	10	420	20	216,7	355,0	22,8	6,4	40,0	9,6	24,0	framboesa	sim
PEuH-4	21,3	480	0	56,3	809,5	75,3	9,3	323,0	59,7	18,5	anômala (RBC)	sim
PEuH-5	21,3	510	0	56,3	730,2	71,1	9,7	211,2	41,42	19,6	anômala (RBC)	sim
PEuH-6	21,3	420	0	56,3	704,6	46,0	6,5	177,2	35,7	20,2	anômala (RBC)	sim
PEuH-7	21,3	480	20	108,6	371,5	22,9	6,0	0	0	0	framboesa	não
PEuF-8 [†]	21,3	480	0	56,3	0	0	0	0	0	0	esférica	não
PEuF-9 [†]	100	480	0	56,3	0	0	0	0	0	0	framboesa	não

Co=complexo, V=Agitação, Cat=catalisador, D=diâmetro, DP=desvio padrão, DD%=dispersão do diâmetro, C=diâmetro da cavidade CDP = desvio padrão da cavidade; CDD%=dispersão do diâmetro da cavidade, †= Mistura de cloreto de európio e fenantrolina (1:3).

As Figuras 30, 31 e 32 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de látices de P(S-HEMA) com $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ -P(S-HEMA)EuH incorporadas após 5 h de síntese. Foram observadas mudanças significativas nos diâmetros das partículas, no desvio padrão do diâmetro médio e na morfologia das partículas quando as condições de copolimerização variaram.

Na Figura 30 são apresentadas as micrografias dos látices PEuH-1, PEuH-2 e PEuH-3 sintetizados em diferentes quantidades do complexo, e na Tabela 10 encontram-se descritas as distribuições do tamanho de partículas. Neste experimento foram fixados: a velocidade de agitação em 420 rpm, a quantidade de iniciador em 216,7 mg e a quantidade de hidróxido de amônio (NH_4OH) em 20 μL .

Na síntese PEuH-1, na qual contém 21,3 mg do complexo, observa-se pela micrografia que a morfologia das partículas é bastante irregular (com protuberâncias) e não esférica, apresentando diâmetro médio de $429,5 \pm 28,3$ nm, 6,6% dispersão de diâmetro e um diâmetro de cavidade de 60,2 nm.

Na síntese PEuH-2, na qual contém 35 mg de complexo, também foi observada uma morfologia bastante irregular (com protuberâncias) e não esférica, apresentando diâmetro médio de $427,2 \pm 43,8$ nm, 10,2% dispersão de diâmetro e um diâmetro de cavidade de 72,4 nm. Pode-se concluir que aumentando 13,7 mg do complexo ocasiona-se um aumento de 3,6% na dispersão do diâmetro e de 12,3 nm no diâmetro da cavidade.

Na micrografia da síntese PEuH-3, na qual contém 10 mg de complexo, observou-se partículas com morfologia framboesa de diâmetro médio de $355,0 \pm 22,3$ nm e um pequeno diâmetro de cavidade de 40 nm. Pode-se concluir que a diminuição de 11,3 mg do complexo em relação a síntese PEuH-1 ocasiona uma diminuição de 17% no diâmetro médio da partícula.

Com as análises das sínteses PEuH-1 e a PEuH-3 é possível concluir que quanto menor quantidade do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ menor e o tamanho da partícula e sua cavidade.

Nas Figuras 31 são apresentadas as micrografias dos látices PEuH-4 PEuH-5 e PEuH-6, e na Tabela 10 são descritas as distribuições do tamanho de partículas. Nestas sínteses utilizou-se diferentes velocidade de agitação (420, 480 e 510 rpm) e foram fixados a quantidade de iniciador em 56,3 mg, do complexo em 21,3 mg e não foi adicionado o hidróxido de amônio (NH_4OH).

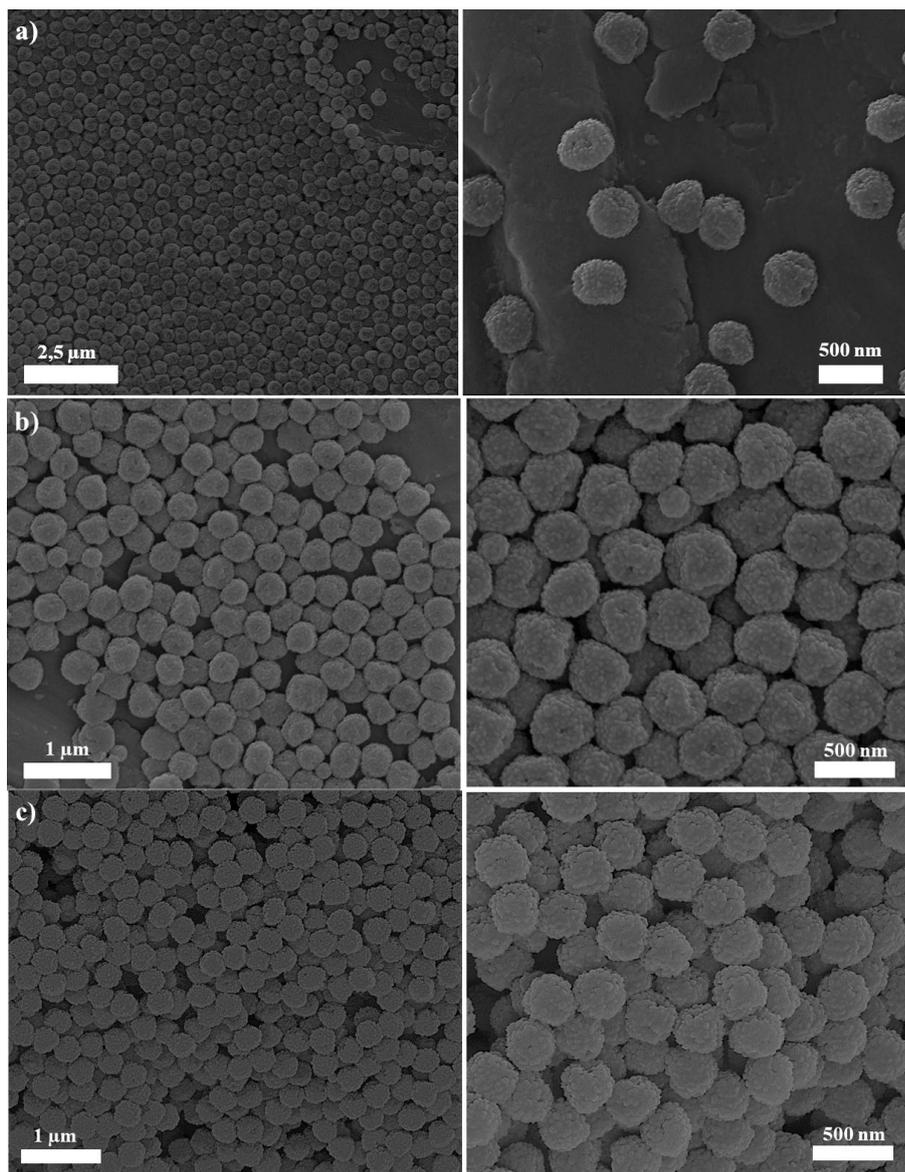


Figura 30: Micrografias do látex P(S-HEMA)/ [Eu(btfa)₃ · (H₂O)₂]: velocidade de agitação 420 rpm, quantidade de iniciador 216,7 mg, 20 μL de NH₄OH e quantidades de complexo a) 21,3 mg - PEuH-1, b) 35,0 mg - PEuH-2 e c) 10 mg - PEuH-3.

Na imagem da micrografia da PEuH-4 observou-se partículas com uma morfologia anômala conhecida como amphiphilic mushroom cap-shaped ou a morfologia chamada sangue vermelho (RBC)⁸, partícula não esférica de uma única cavidade⁷. As partículas possuem diâmetro médio de $809 \pm 75,3$ nm e um diâmetro de cavidade de 323 nm.

Já no látex PEuH-5, as partículas apresentaram a mesma morfologia anômala com diâmetro médio de $730,2 \pm 71,1$ nm e um diâmetro de cavidade 211 nm. Foi possível concluir que a alteração de 40 rpm na velocidade de agitação ocasiona uma diminuição de 79 nm no diâmetro médio das partículas e de 112 nm no diâmetro da cavidade. Esse aumento da velocidade de

agitação provoca alteração na nucleação das partículas e na cinética de copolimerização.

Na micrografia do látex PEuH-6 observou-se partículas com morfologia anômala (*amphiphilic mushroom cap-shaped*) com diâmetro médio de $704 \pm 46,0$ nm e diâmetro de cavidade de 177,2 nm. Também é possível observar partículas pequenas com morfologia esférica. Isto é provável tenha ocorrido início de um novo processo de nucleação, com a formação de novas partículas.

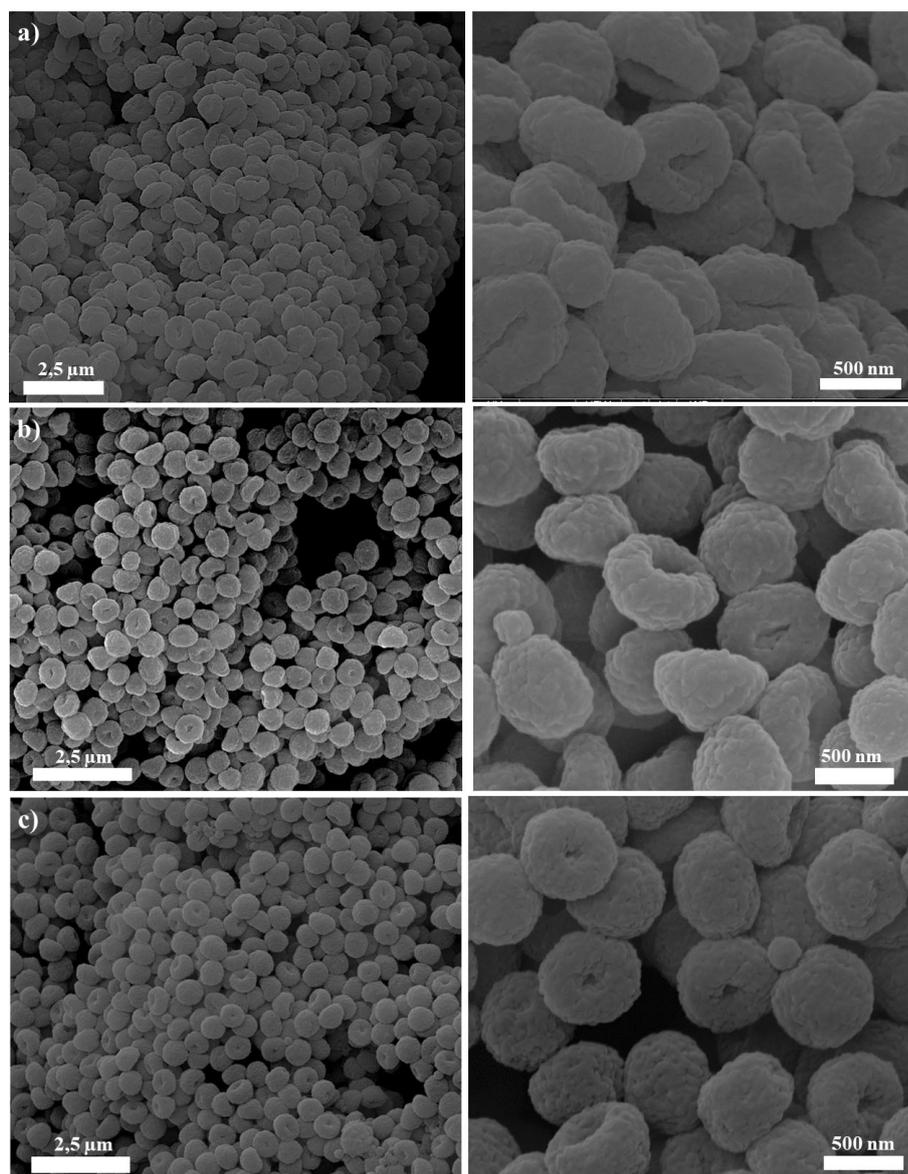


Figura 31: Micrografias do látex P(S-HEMA)/[Eu(btfa)₃·(H₂O)₂]: quantidade de iniciador 56,3 mg, quantidade de complexo 21,3 mg e ausência de NH₄OH, e velocidades de agitação a) 480 rpm - PEuH-4; b) 510 rpm - PEuH-5 e c) 420 rpm - PEuH-6.

Na Figura 32 é apresentada a micrografia do látex PEuH-7, que foi sintetizado com mesma

quantidade de complexo e velocidade de agitação da síntese do látex PEuH-4. A diferença é que foram adicionados 20 μL de NH_4OH e a quantidade de catalizador utilizada foi dobrada. Foi possível observar que as partículas apresentaram morfologia framboesa semelhante as partículas de P(S-HEMA) sem adição de complexo.

Nas micrografias das sínteses PEuH-8 e PEuH-9 dos látexes com adição do ligante (btfa) e cloreto de európio na proporção 3:1 btfa/ Eu^{3+} , as partículas apresentaram a morfologia esférica para a mistura de 21,3 mg (btfa/ Eu^{3+}) com pouca protuberância e a mistura de 100 mg (btfa/ Eu^{3+}) apresentou morfologia framboesa.

Pode-se concluir pelas micrografias dos látexes com complexos de lantanídeos incorporados que variações na velocidade de agitação, na quantidade de catalizador e na quantidade dos complexos influenciam na formação da morfologia anômala das partículas P(S-HEMA). Além disto, conclui-se que a mistura do ligante btfa e cloreto de európio sem ser o complexo não influencia nesta mudança morfológica. Esse resultado é diferente do encontrado por Cardoso, V. (2008), pois foi possível formar a morfologia anômala com metade da quantidade de catalizador utilizado anteriormente e sem a presença de NH_4OH . Além de que foram observadas alterações dos diâmetros das partículas e nos diâmetros da cavidade quando a velocidade de agitação é alterada. Este resultado também é muito diferente da literatura, pois essa morfologia apenas é encontrada quando utiliza-se um agente de articulação divinilbenzeno (DVB)⁷ ou quando sua obtenção ocorre variando-se a relação molar entre estireno e ácido metacrílico na copolimerização sem reticulador².

Consequentemente, as sínteses PEuH-4, PEuH-5 e PEuH-6 apresentam morfologia anômala (células vermelhas (RBC)) com maiores diâmetros médios e também maiores diâmetro de cavidade, objetivo desse estudo. Portanto, a menor quantidade de catalisador e ausência de hidróxido de amônia são parâmetros essenciais para definir o diâmetro e a morfologia da partícula, conforme mostrado na Figura 31. A Tabela 10 resume os resultados dos diâmetros médios, desvios padrão, dispersões dos diâmetros, diâmetros da cavidade e morfologias das partículas P(S-HEMA)EuH nas 07 (sete) sínteses realizadas.

De posse dos resultados obtidos após caracterização morfológica por MEV das diferentes sínteses realizadas, foi selecionada a síntese PEuH-4 devido as partículas apresentarem a morfologia anômala (RBC) e valores maiores de diâmetro médio de partícula e diâmetro da cavidade.

A síntese PEuH-4 foi repetida para estudo mais detalhado e elucidação do mecanismo de formação deste tipo de morfologia RBC nestas condições. Foram retiradas alíquotas do sistema em 07 (sete) momentos de tempos diferentes e as morfologias das partículas foram analisadas.

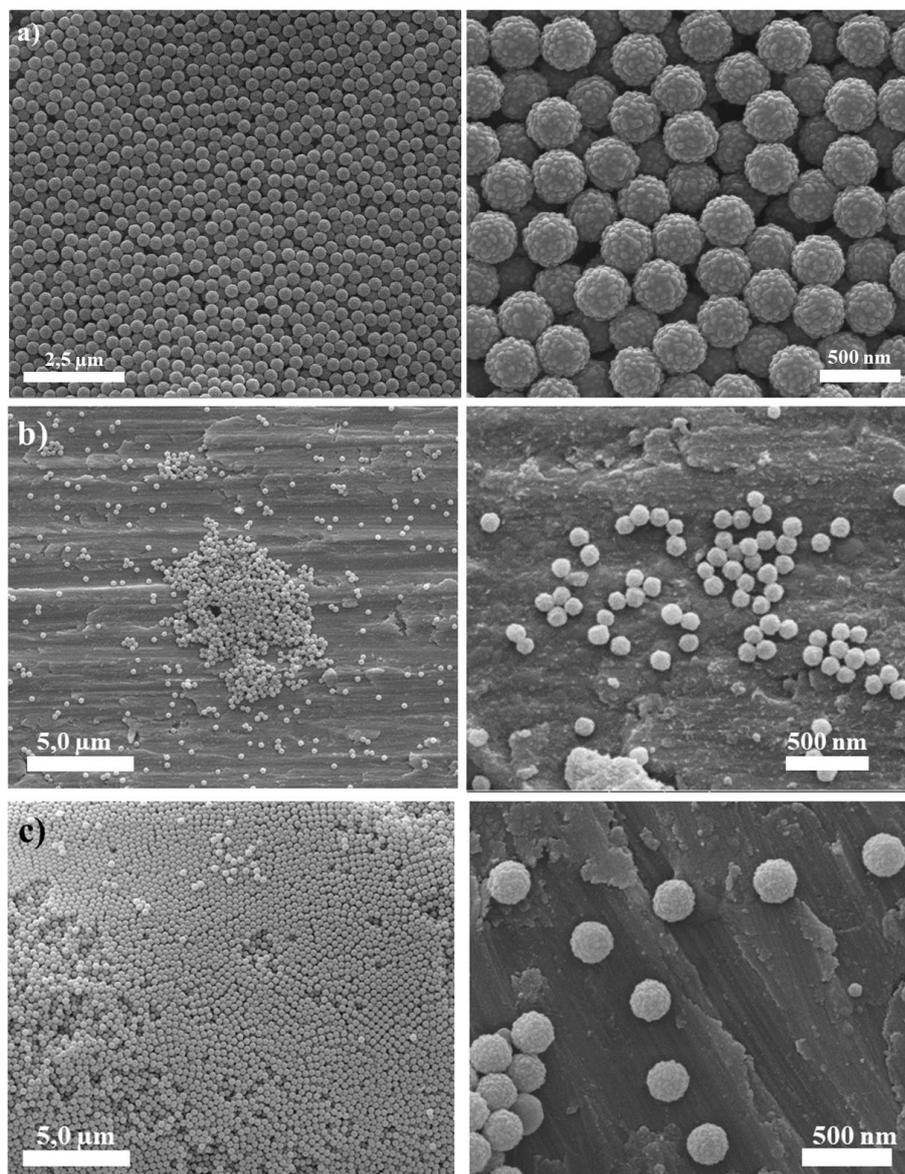


Figura 32: Micrografias do látex P(S-HEMA): quantidade de iniciador 56,3 mg, ausência de NH_4OH e quantidade de complexo a) 21,3 mg - PEuH-7; b) 21,3 mg, mistura Eu:btfa 3/1 - PEuH-8, c) 100 mg, mistura Eu:btfa 3/1 - PEuH-9.

A Figura 33 apresenta as imagens obtidas por MEV das partículas P(S-HEMA) com $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$. No tempo 0,5 h, observa-se que as partículas são lisas e deformadas com cavidade, já ao passar 1 (uma) hora é possível observar que as partículas apresentam morfologia anômala (RBC) com maior cavidade. Nos tempos de 2 (duas) horas, a morfologia (RBC) é

bastante definida, e no tempo 2,5 horas permanece com a morfologia (RBC), lisa e com maior cavidade. Em 03 (três) horas é possível observar que continua com a mesma morfologia lisa, contudo há o aparecimento de endentações. Em 4 (quatro) horas é possível observar o desaparecimento das endentações e uma morfologia rugosa é vista, e no tempo de 5 (cinco) horas a morfologia rugosa permanece (RBC).

Sendo assim, conclui-se que é necessário um estudo sistemático da polimerização em emulsão no decorrer do tempo da síntese das partículas P(S-HEMA) com e sem a incorporação do complexo sem água na primeira esfera de coordenação $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]-(\text{EuF})$. Para isto, foram realizadas duas sínteses, uma sem complexo de európio P(S-HEMA) e a outra com o complexo P(S-HEMA)EuF, nas mesmas condições de síntese da partícula PEuH-4, com a finalidade de observar mudanças na morfologia das partículas.

As Figuras 34 e 35 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura de P(S-HEMA) e de P(S-HEMA) com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Fen}] - \text{P}(\text{S-HEMA})\text{EuF}$, de alíquotas retiradas do sistema nos mesmos intervalos de tempo utilizados para a síntese do P(S-HEMA)EuH. Observa-se que no início da síntese as partículas já se formam com pequenas cavidades tanto nas partículas sem o complexo quanto para as partículas com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Fen}]$ incorporado. No tempo de 1 (uma) hora observa-se uma cavidade maior na partícula sem o complexo com a morfologia (RBC), enquanto que nas partículas com $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Fen}]$ observou-se uma morfologia deformada (irregular). Para o tempo de 2,0 (duas) horas, os dois látices apresentaram uma morfologia lisa e esférica, já no tempo 2,5 h as partículas continuaram esféricas com uma pequena rugosidade em sua superfície. Quando as polimerizações atingem 3 (três) horas de síntese, as partículas nos 2 (dois) sistemas apresentaram morfologia framboesa e permaneceram com essa morfologia nos intervalos de tempos de 4 e 5 horas.

A partir das imagens obtidas por MEV ficou evidente que a incorporação do complexo com fenatrolina não altera a morfologia das partículas de P(S-HEMA) diferentemente do que foi observado para as partículas com a incorporação do complexo com água, que formou a morfologia anômala.

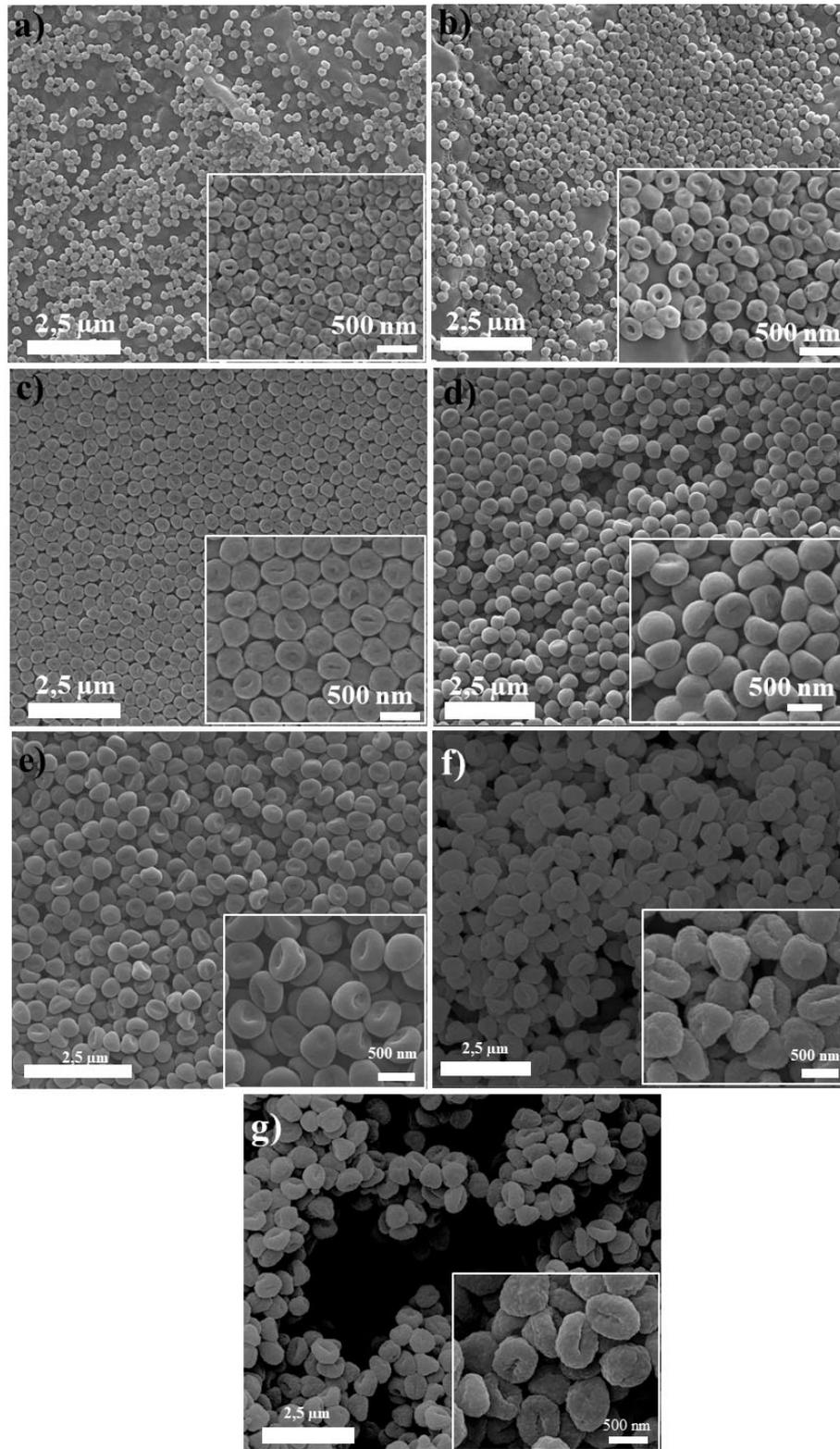


Figura 33: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH: a) 0,5h, b) 1,0h, c) 2,0h, d) 2,5h, e) 3,0h, f) 4,0h e g) 5,0 h

A Tabela 11 apresenta a comparação dos 3 (três) látices - P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)Eu - para um mesmo intervalo de tempo de síntese. São apresentados os diâmetros

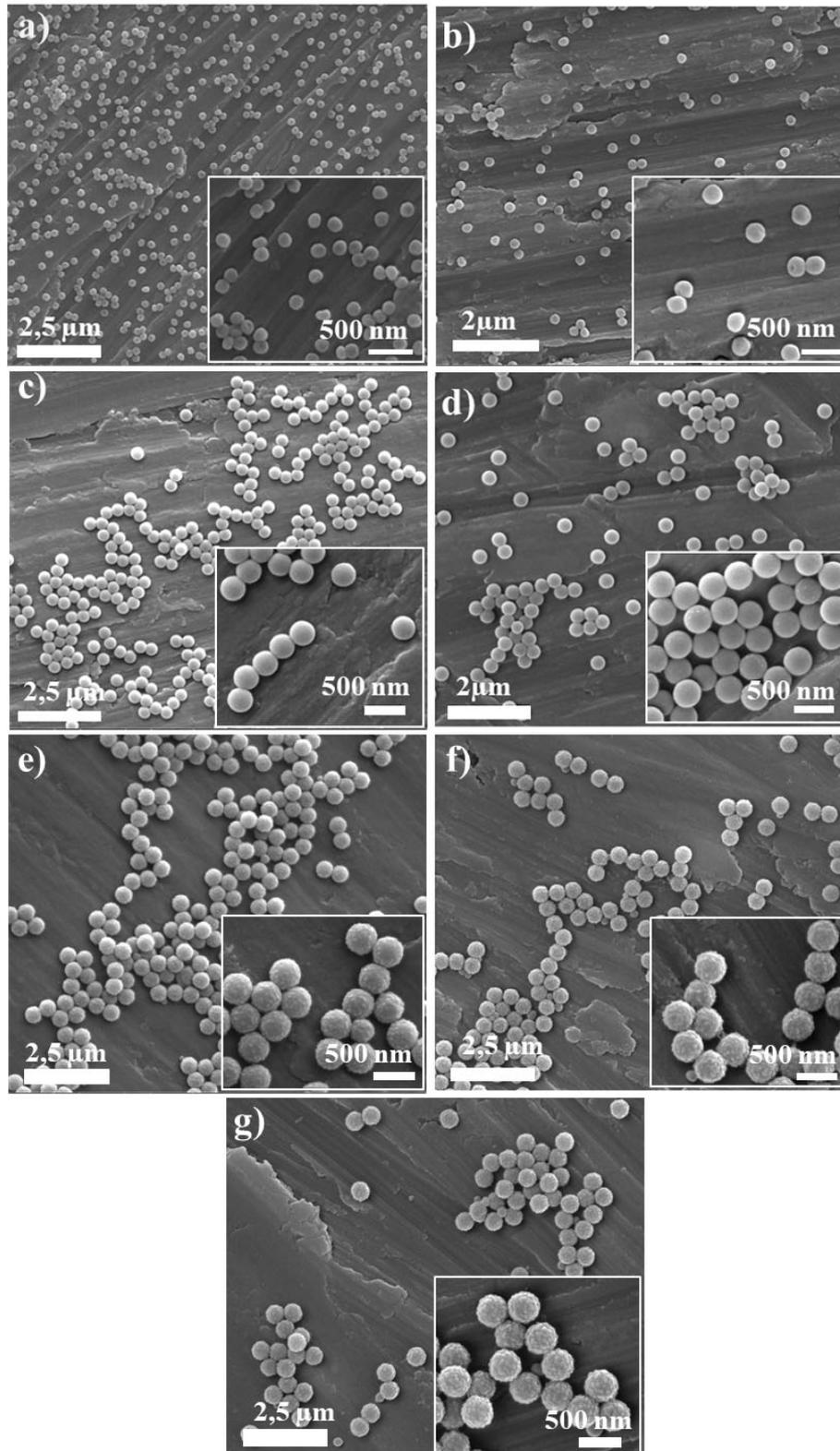


Figura 34: Micrografias do látex P(S-HEMA): a) 0,5 h, b) 1,0 h, c) 2,0 h, d) 2,5 h, e) 3,0 h, f) 4,0 h e g) 5,0 h

médio, os teores de sólidos (rendimento) e o potencial Zeta no decorrer da copolimerização. Observou-se que o látex que apresentou maior diâmetro médio, no tempo de 0,5 h, foi o látex

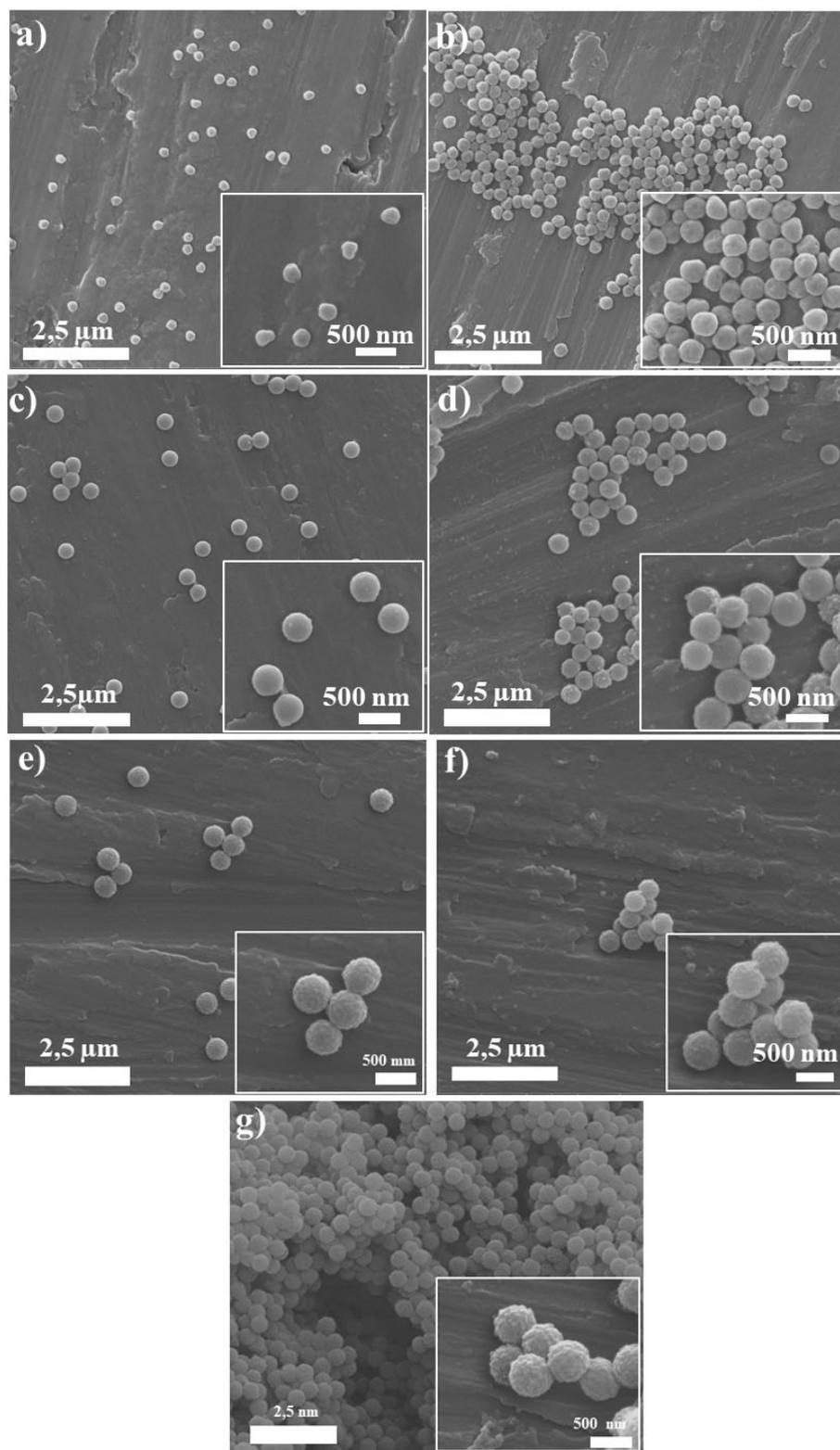


Figura 35: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuF: a) 0,5 h, b) 1,0 h, c) 2,0 h, d) 2,5 h, e) 3,0 h, f) 4,0 h e g) 5,0 h

com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ incorporado, com um aumento de 43,3% no diâmetro médio em relação a partícula de látex pura. Um aumento de 11% no diâmetro médio da partícula foi

observado para o látex com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ incorporado. Foi também possível observar que o látex com o complexo com água apresentou aumento no diâmetro menor de 22,6% em relação a partícula com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$. Após 5,0 h de copolimerização,

Tabela 11: Resultados do acompanhamento da formação das partículas: DD = dispersão de diâmetro médio (nm), R = teores de sólidos (rendimento) e ζ = potencial Zeta no decorrer da copolimerização.

Tempo (h)	Diâmetro [†] (nm)	DD (%)	ζ (mV)	R (%)
P(S-HEMA)				
0,5	186,7 ± 11,9	6,4	-48,7	11,3
1,0	236,8 ± 14,9	6,2	-51,3	19,4
2	333,6 ± 17,5	5,2	-63,5	36,8
2,5	403,4 ± 17,2	4,2	-61,5	59,9
3,0	455,7 ± 20,8	4,5	-54,1	77,0
4,0	471,5 ± 16,1	3,4	-52,0	84,3
5,0	497,3 ± 18,9	3,8	-53,5	—
P(S-HEMA)-EuF				
0,5	267,6 ± 17,5	6,5	-47,3	16,4
1,0	346,1 ± 22,5	6,5	-52,9	21,5
2,0	405,8 ± 21,9	5,4	-60,6	39,1
2,5	460,8 ± 21,9	4,7	-65,7	56,4
3,0	562,2 ± 26,7	4,7	—	69,6
4,0	575,6 ± 35,1	6,1	-51,9	88,2
5,0	583,1 ± 25,8	4,4	—	—
P(S-HEMA)-EuH				
0,5	207,2 ± 16,1	7,7	-48,7	8,43
1,0	288,3 ± 28,6	9,9	-44,8	16,2
2,0	414,8 ± 25,3	6,1	-62,5	35,8
2,5	480,0 ± 28,4	5,9	-40,7	74,5
3,0	642,9 ± 49,1	4,6	-51,5	80,0
4,0	635,4 ± 48,1	7,6	-57,6	80,5
5,0	622,1 ± 39,1	6,2	—	—

[†] Diâmetro determinado por MEV

a partícula que apresentou o maior diâmetro foi a P(S-HEMA)EuH, evidenciando que a incorporação do complexo interfere no crescimento das partículas. Foi possível observar também que em todos os tempos de sínteses, as partículas obtidas apresentaram-se monodispersas, com uma dispersão de diâmetro menor que 10%. Em relação ao rendimento, observa-se que o látex que apresentou maior rendimento na maioria dos tempos analisados foi o látex P(S-HEMA)EuF.

Com a finalidade de observar em que tempo inicia a formação da cavidade e da rugosidade nas partículas P(S-HEMA)EuH, foi repetida a síntese do látex PEuH-4 acompanhado o processo de polimerização, retirando-se alíquotas em intervalos e tempo menores. Neste sen-

tido, retirou-se alíquotas a cada 5 minutos, na primeira hora de síntese, e de 10 em 10 minutos, na segunda hora de síntese até 3h10minutos. Após esse tempo a síntese foi acompanhada de 20 em 20 minutos. Foram retiradas 2 (duas) alíquotas de 1 mL a cada intervalo de tempo. Em uma destas alíquotas foram adicionadas 3 (três) gotas de uma solução de hidroquinona ($15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o objetivo de interromper a síntese do látex para posteriores análises por GPC e RMN de prótons. Neste caso, a hidroquinona funciona como agente de parada do processo de copolimerização^{166,167}. Após a adição do agente de parada as amostras foram resfriadas, e em seguida lavadas com água e metanol, em uma proporção 1:1 por 3 (três) vezes.

A Figura 36 apresenta o crescimento, os desvios padrão e as dispersões dos diâmetros das partículas no decorrer da polimerização dos látexes com e sem a adição da hidroquinona. Observou-se um aumento pequeno de apenas 0,83% a 2,0% nos diâmetros médios das partículas onde a hidroquinona foi adicionada, em relação as partículas onde não houve adição do agente de parada. O diâmetro médio da partícula aumentou de $90,2 \pm 12,4 \text{ nm}$ a $657 \pm 44,8 \text{ nm}$, no intervalo de 180 min (3 h), apresentando uma dispersão de diâmetro de 5,17% a 10,0%. Após este período, o crescimento torna-se mais ou menos constante, apresentando uma variação de apenas 2,0%.

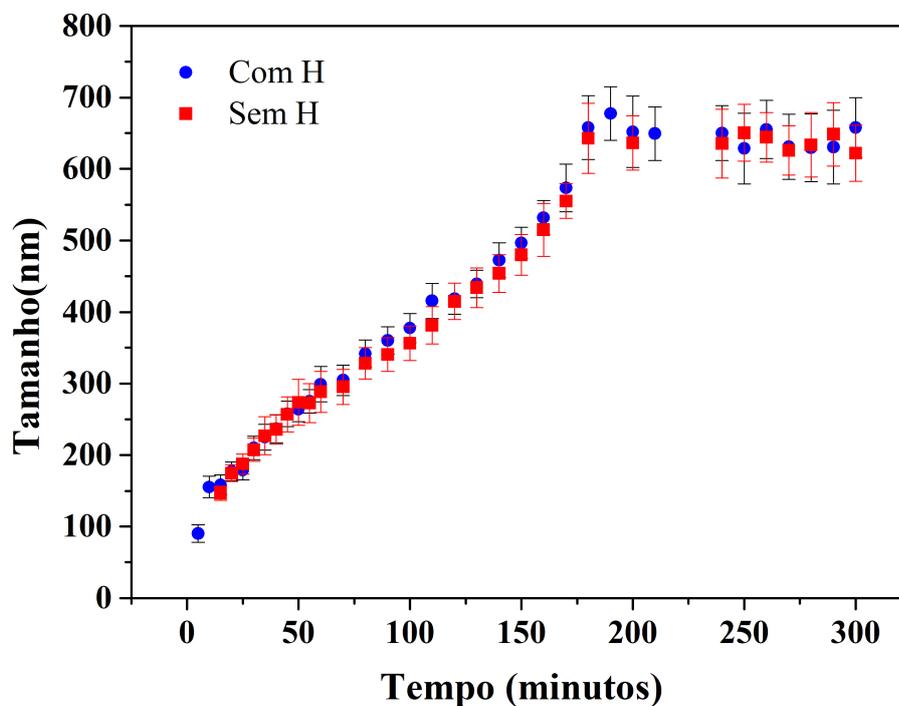


Figura 36: Crescimento e desvios padrão dos diâmetros das partículas de látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da copolimerização, com e sem hidroquinona.

As Figuras da 37 a 42 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o látex P(S-HEMA)EuH, e as dispersões dos diâmetros das partículas no decorrer de polimerização em menores intervalos de tempo.

No tempo de apenas 5 (cinco) minutos já é possível observar pequenas partículas deformadas com diâmetro médio de $90,0 \pm 12,4$ nm. Quando 20 (vinte) min de síntese é atingido, é possível observar a formação de pequenas endentações e de uma morfologia irregular, contudo no decorrer da polimerização estas endentações pequenas vão diminuindo, o que é observado quando atinge 1h40min além da formação de uma endentação maior. No tempo de 2h20min apenas uma endentação é observada, na qual as partículas apresentam uma morfologia lisa (RBC). A rugosidade começa a aparecer no tempo de 2h50min, e a morfologia permanece rugosa até 5 (cinco) horas de síntese conforme o Apêndice A.

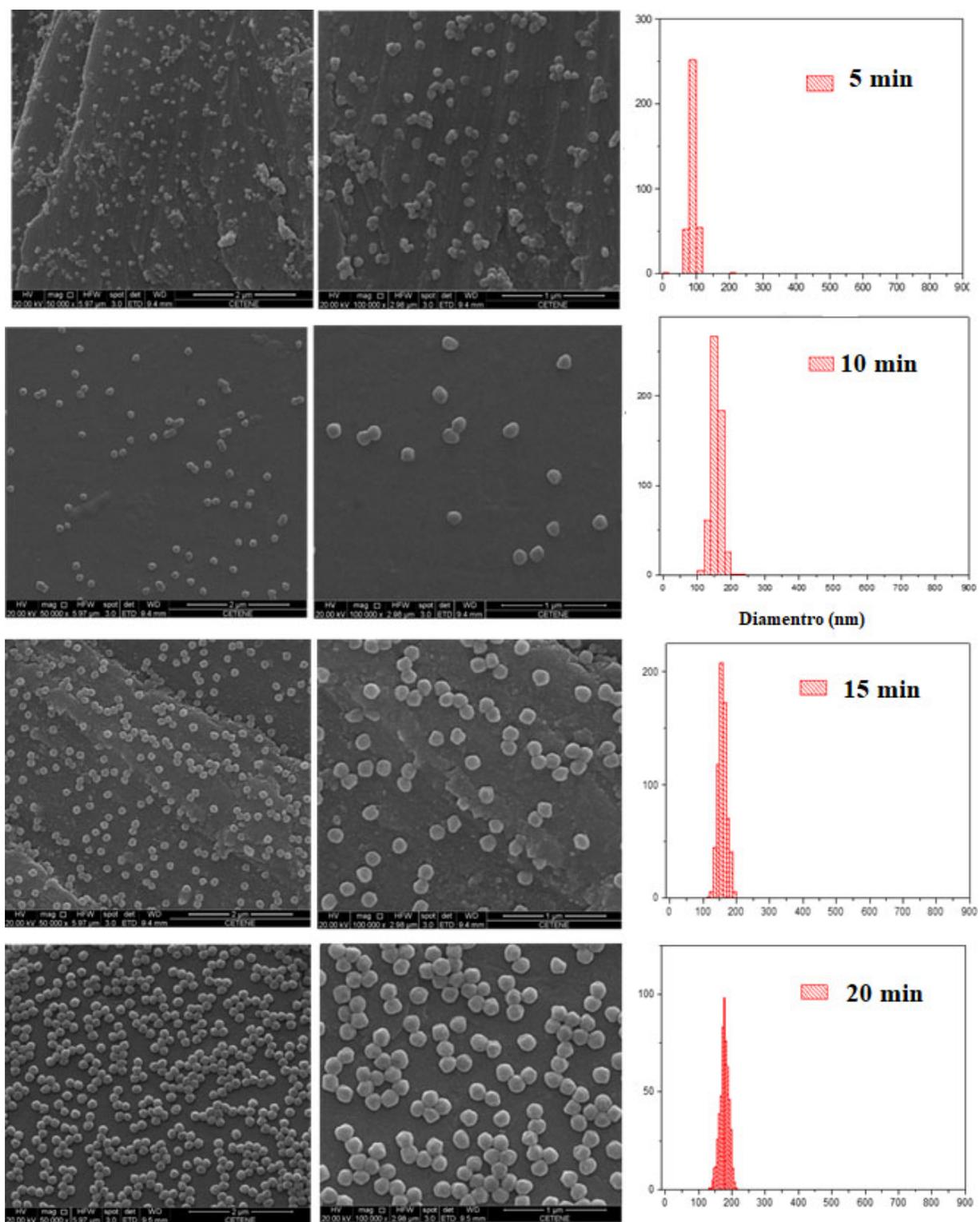


Figura 37: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 5 – 20 min.

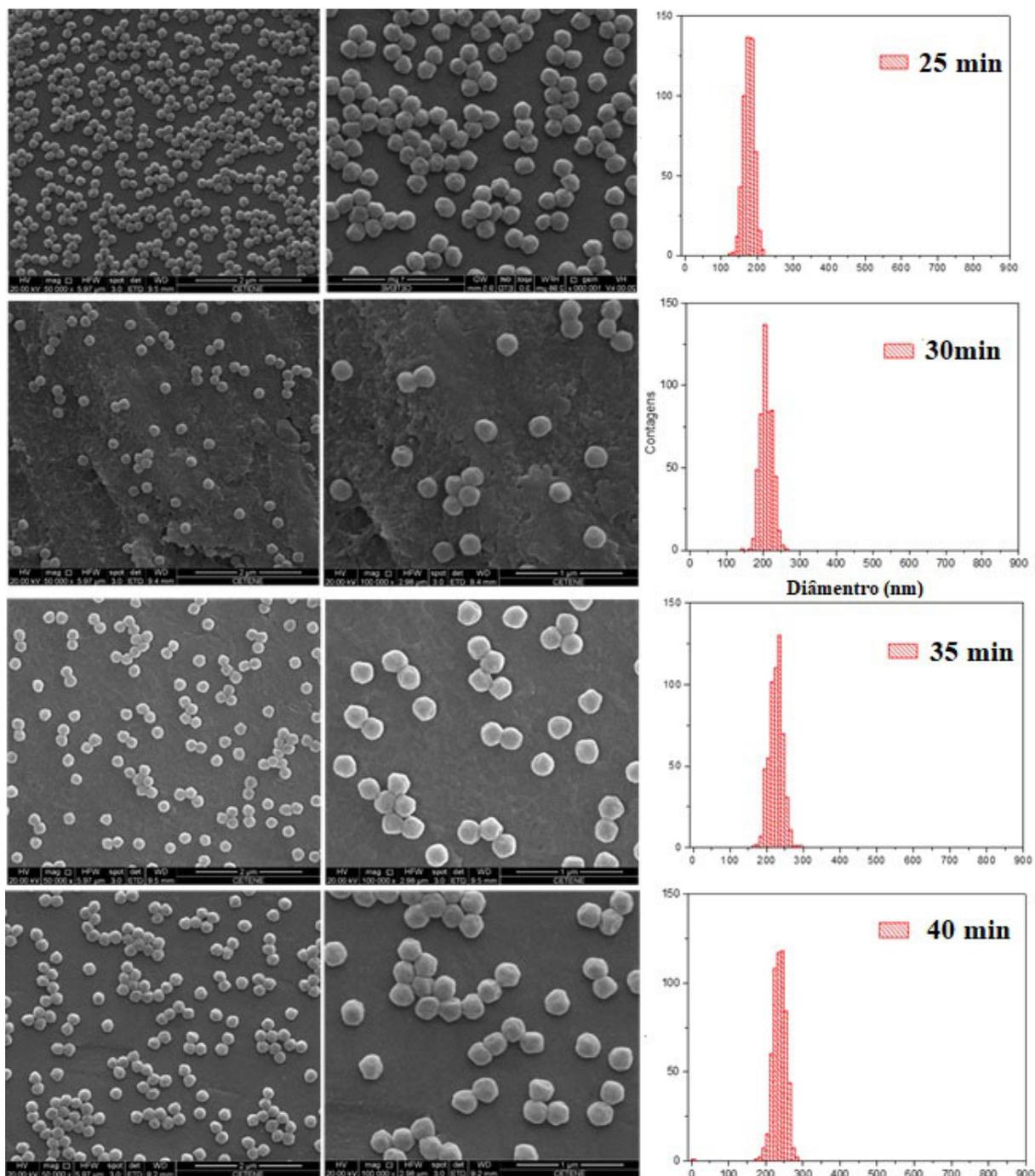


Figura 38: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 25 – 40 min

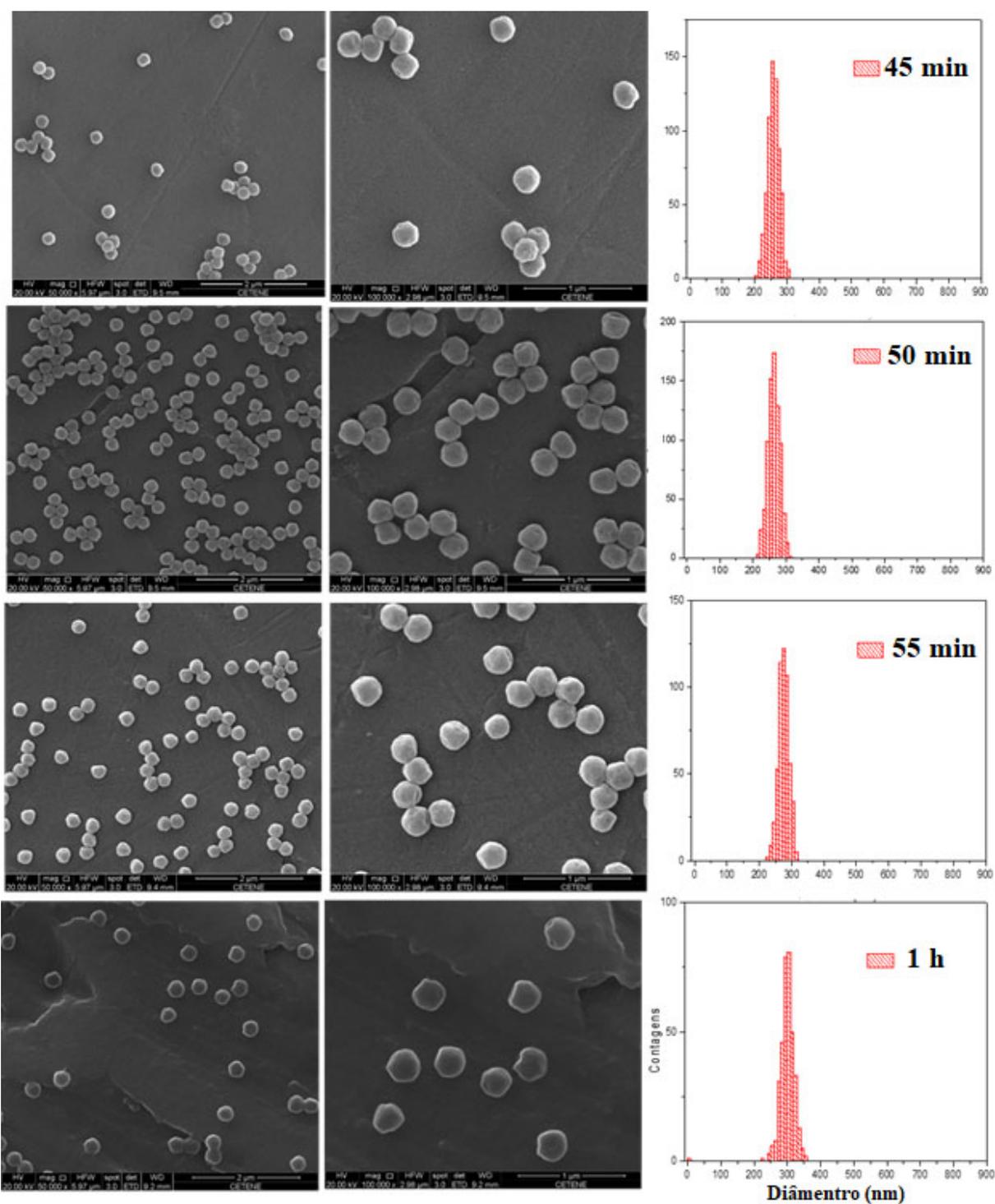


Figura 39: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 45 min a 1 h.

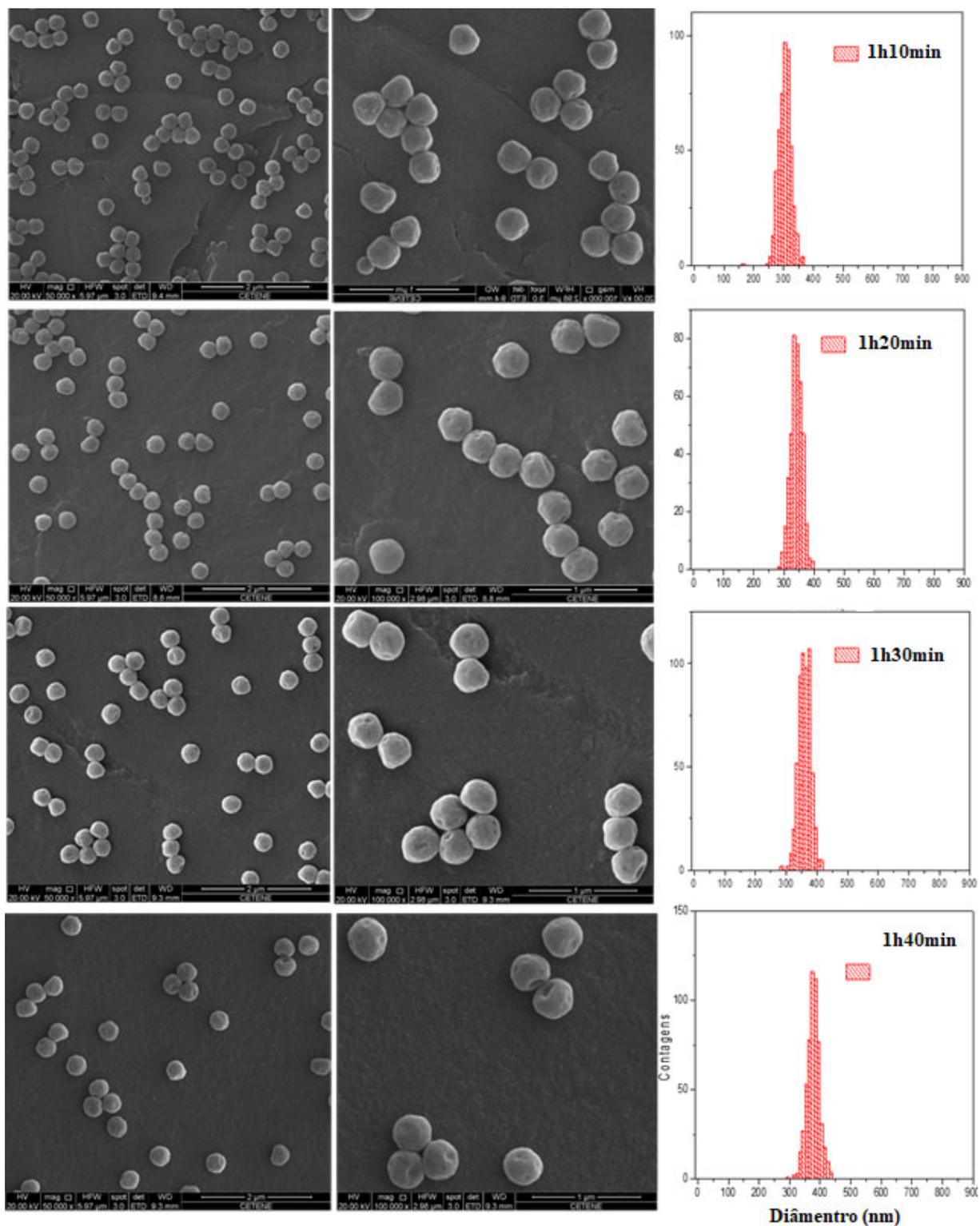


Figura 40: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo tempo de 1h a 1h40min.

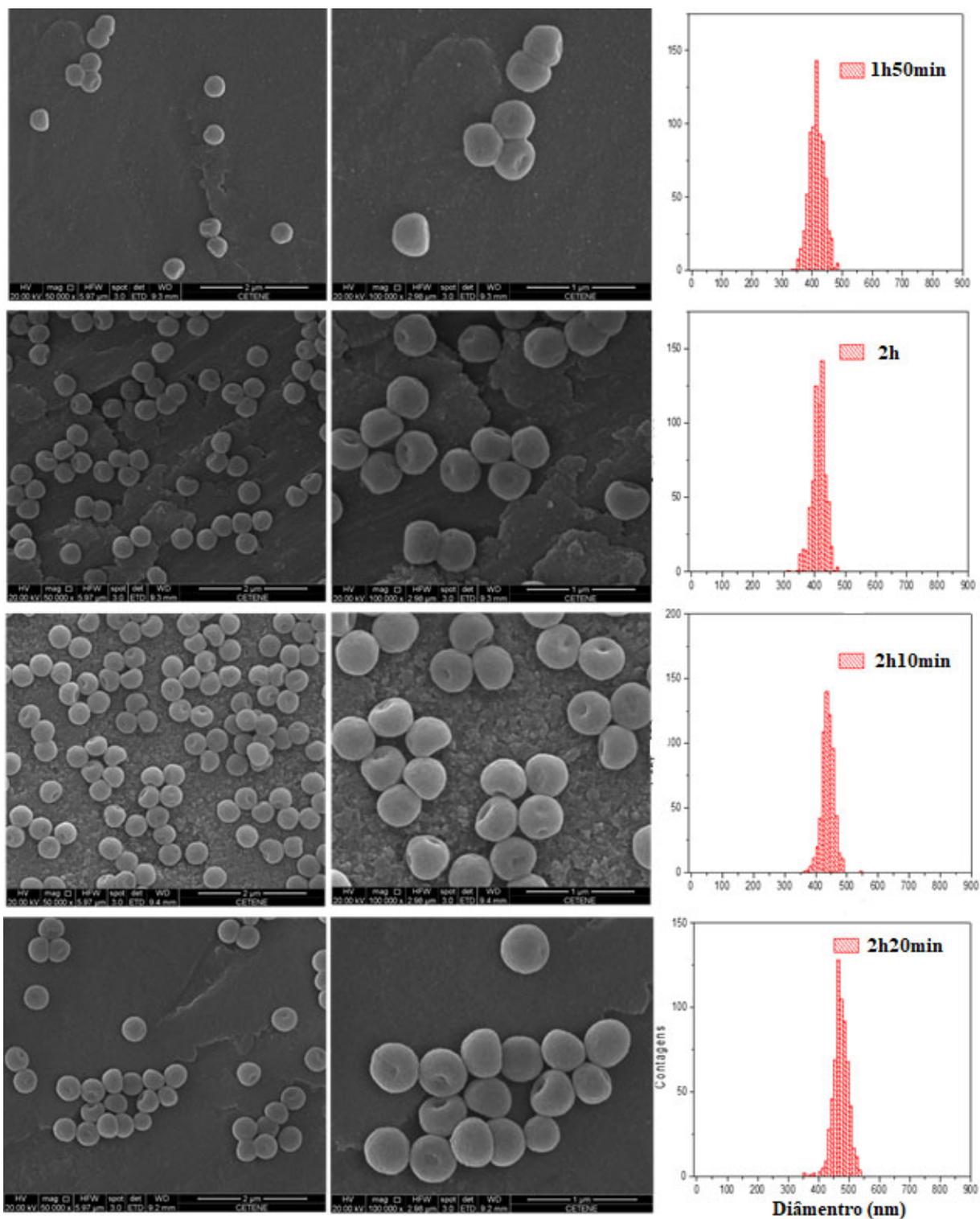


Figura 41: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 1h45min a 2h20min

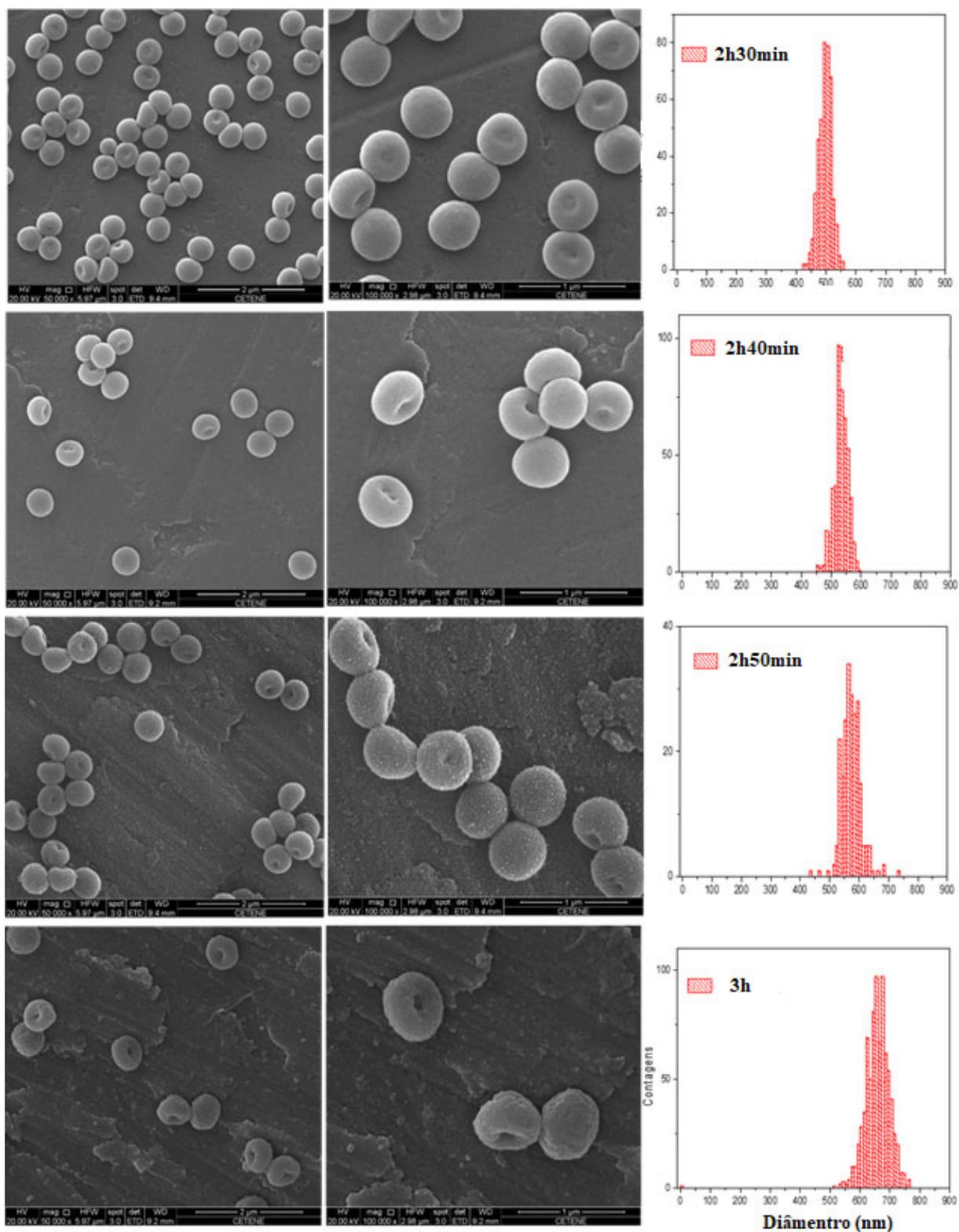


Figura 42: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 2h30min a 3h.

5.2 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO

As propriedades fotoluminescentes dos complexos de lantanídeos no estado líquido e incorporados às partículas de P(S-HEMA), foram obtidas através de espectroscopia de luminescência (emissão e excitação) e medidas de tempo de vida da luminescência.

Inicialmente será estudado como o complexo se comportam quando dissolvido nos monômeros de estireno e 2-hidróxi-etil-metacrilato (HEMA). A concentração do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ nos monômeros foi padronizada em $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Em uma segunda etapa serão analisados, no decorrer do tempo, os látices de P(S-HEMA) com os complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ incorporados, e também a partícula de P(S-HEMA) com a mistura de cloreto de európio com ligante btfa na proporção 3:1 de btfa:Eu incorporada.

5.2.1 Espectros de excitação

As medidas de excitação foram realizadas a 298K, na região de 200 – 400 nm, com emissão monitorada em 612 nm, que corresponde à transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Nos complexos isolados, a banda larga entre 220 – 400 nm é atribuída a transições do tipo $\pi - \pi^*$ de absorção do ligante¹⁷⁶. Os espectros foram obtidos com a finalidade de estabelecer em qual comprimento de onda o sistema terá maior população do estado emissor (5D_0 do íon Eu^{3+}). A presença destas bandas de absorção, características do ligante no espectro de excitação, indica que os ligantes estão coordenados ao íon Eu^{3+} e que este é excitado preferencialmente via transferência de energia intramolecular, através do estado tripleto do ligante. Para entender melhor a mudança da morfologia da partícula de P(S-HEMA), com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ incorporado, é necessário estudar o comportamento deste complexo nos monômeros de HEMA e estireno e no decorrer do processo de polimerização.

A Figura 43 mostra os espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em uma solução etanólica e nos monômeros de estireno e HEMA. Na Figura 43(a) vemos que os espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em uma solução 1:1 de etanol/água possuem uma banda larga com máximo em 372 nm. Quando este é dissolvido nos monômeros de estireno e de HEMA, os máximos são deslocados para 378 nm e 380 nm, respectivamente. Pode se afirmar que ocorre uma mudança no ambiente químico do Eu^{3+} , devido ao deslocamento da banda de excitação quando misturado aos monômeros.

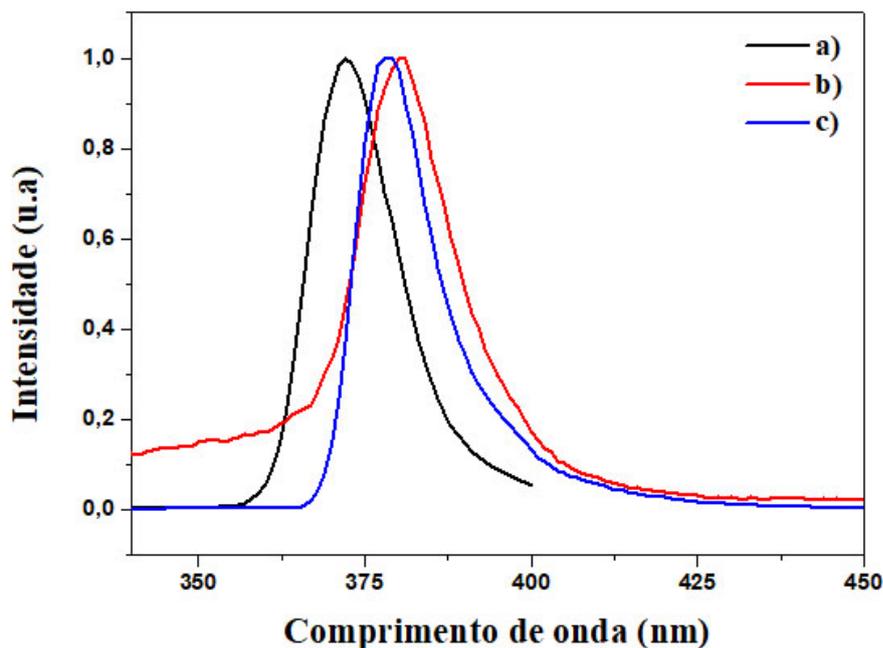


Figura 43: Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}$) da solução do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em: a) etanol; b) estireno e c) HEMA.

A Figura 44 mostra os espectros de excitação do látex P(S-HEMA)EuH com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ incorporado, no decorrer do processo de polimerização. Observa-se uma banda larga com máximo de excitação em 340 nm e que a intensidade de excitação aumenta lentamente no decorrer da polimerização, no período compreendido entre 15min a 2h30min, apresentando significativo aumento quando atinge 3 (três) horas do processo, não havendo mudança no máximo de excitação.

A Figura 45 apresenta o espectro de excitação do látex P(S-HEMA) sintetizado com a mistura do ligante btfa e cloreto de európio-P(S-HEMA)EuH, na proporção 3:1 com o total de 21 mg, em um processo de copolimerização. Observar duas bandas, uma banda larga com máximo que o máximo de excitação é 340 nm e uma em 395 nm.

A Figura 46 mostra os espectros de excitação dos látex P(S-HEMA) com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ incorporado (P(S-HEMA)EuF) no decorrer do processo de polimerização, o qual é possível observar uma banda larga entre 250 – 400 nm, e que ocorreu um deslocamento de máximo de excitação de 360 para 340 nm no decorrer do tempo de polimerização. Pode se afirmar que ocorre uma mudança no ambiente químico do Eu^{3+} no decorrer da polimerização, devido ao deslocamento de 20 nm na banda de excitação para menor comprimento de onda. Isto significa que o látex de P(S-HEMA) afeta a esfera de coordenação do íon európio e a transfe-

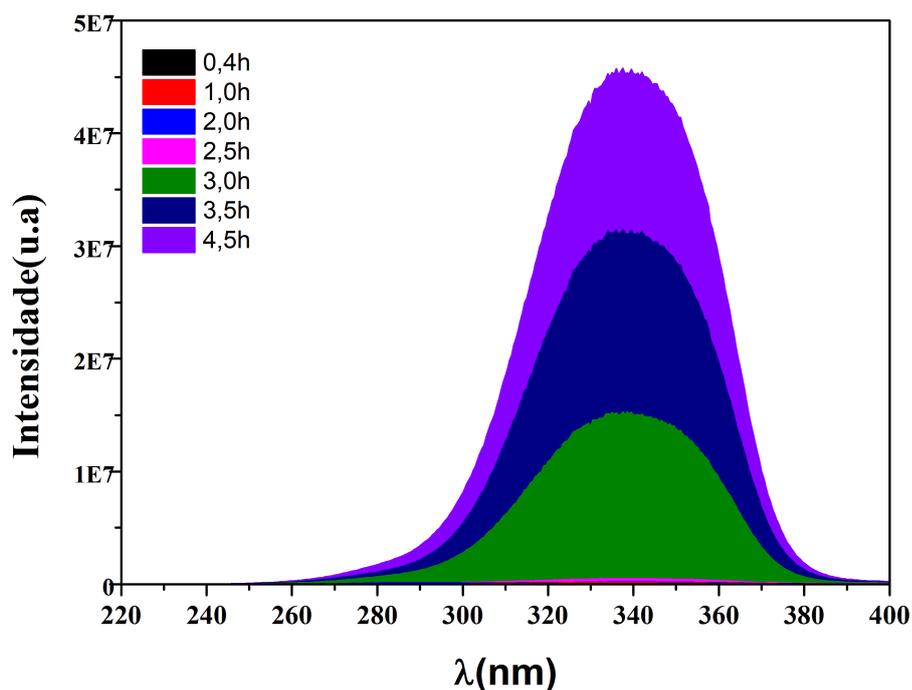


Figura 44: Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) do látex P(S-HEMA)EuH com complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ incorporado, no decorrer do processo de polimerização.

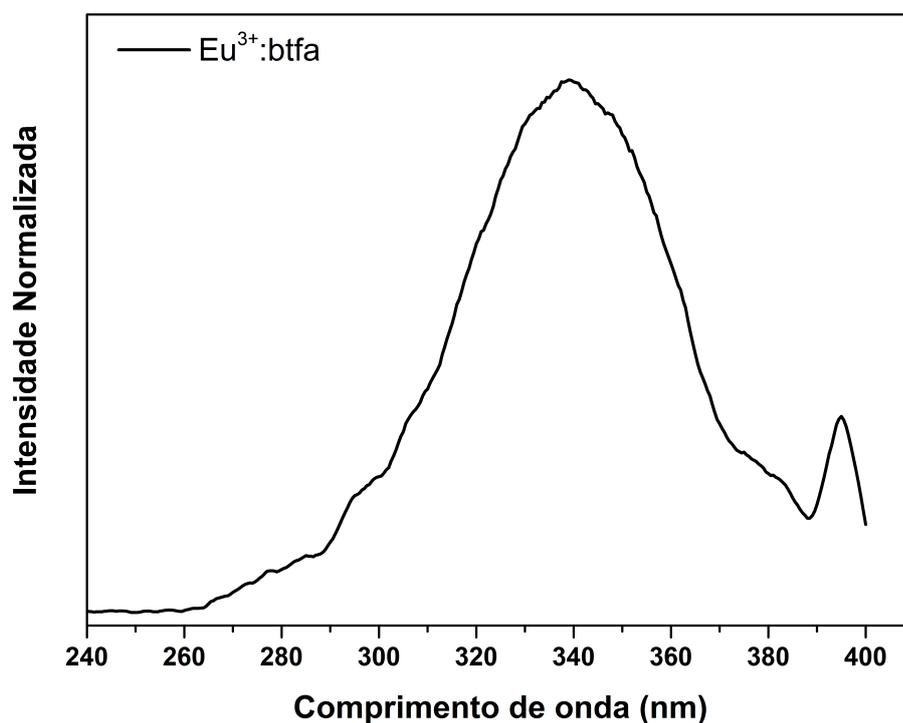


Figura 45: Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) do látex P(S-HEMA) com ligante e cloreto de európio incorporados na proporção de 3:1, totalizado 21 mg.

rência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} no decorrer da polimerização.

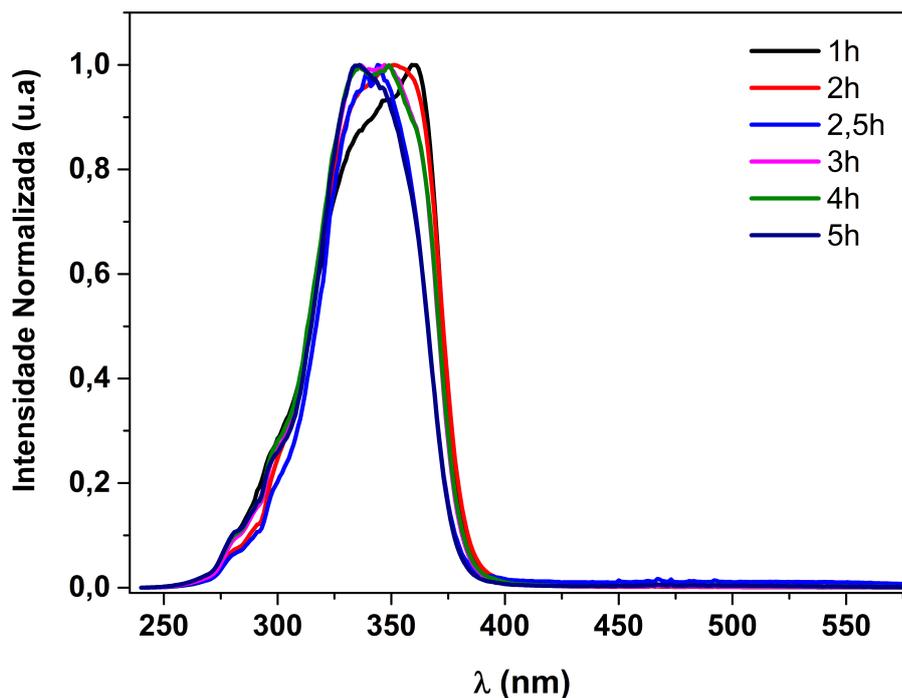


Figura 46: Espectros de excitação ($\lambda_{emis} = 612$ nm) do látex P(S-HEMA)EuF no decorrer da polimerização.

Comparando a Figura 43 com a 45 observa-se que o máximo inicial e final de excitação de P(S-HEMA)EuH foi 340 nm até 5 h de síntese, enquanto que P(S-HEMA)EuF foi de 360 nm e deslocou para 340 nm em 5 h.

Os espectros de excitação foram obtidos com a finalidade de estabelecer em qual comprimento de onda o sistema possui maior população do estado emissor (5D_0 do íon Eu^{3+}) em cada sistema estudado.

5.2.2 Espectros de emissão de Eu^{3+}

A seguir serão discutidos os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} : 1) Dissolvidos em estireno, em 2-hidróxi-etil-metacrilato e na mistura dos dois na mesma proporção utilizada na síntese; 2) Na incorporação do complexo nas partículas P(S-HEMA) com mostrado na (Figura 47).

Observou-se tanto no látex como na amostra seca deste uma forte emissão no vermelho quando irradiado com lâmpada UV, como mostrado na Figura 47. Essa é a primeira evidência de que conseguimos incorporar o complexo no látex P(S-HEMA).

Os espectros de emissão dos complexos de európio nos monômeros e no látex P(S-

HEMA) apresentaram emissão na região do vermelho, característica das transições mais comuns, partindo do nível 5D_0 , que é um estado com $j = 0$ e não degenerado, para o estado fundamental ${}^7F_0 - 4$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é chamada de “hipersensível” devido à sensibilidade ao ambiente químico.



Figura 47: a) Fotografia dos látex P(S-HEMA) com $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e b) látex irradiado por lâmpada ultravioleta.

Os espectros de emissão dos complexos de európio em solução 1:1 de etanol/água, no monômero estireno, no monômero 2-hidróxi-etil-metacrilato e incorporados no látex de P(S-HEMA) apresentaram as bandas características desse íon. A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros é próprio do ambiente de baixa simetria ao redor do íon¹⁷⁷, o qual pode estar ocupando um sítio de simetria C_m , C_n ou C_s , como são mostrados também nas Figuras 48-52.

As Figura 49 e 50 apresentam os espectros de emissão dos látices P(S-HEMA) sintetizados com os ligantes (btfa) e cloreto de európio no meio reacional, nos quais é possível observar que:

- na síntese com a quantidade de 21 mg (btfa e cloreto de európio) observou-se apenas duas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;
- na síntese com a quantidade de 100 mg (ligante e cloreto de európio) foi possível observar todas as transições características do íon Eu^{3+} , além da transição característica de um ambiente de baixa simetria (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) ao redor do íon, mostrando que de alguma forma o európio se liga a matriz polimérica ou gera um complexo no meio reacional.

As Figura 51 e 52 mostram os espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuH, obtidos excitando as amostras em 340 nm. Os sistemas não apresentam mudanças nas transições características de európio. Observou-se que há um aumento significativo na intensidade de emissão

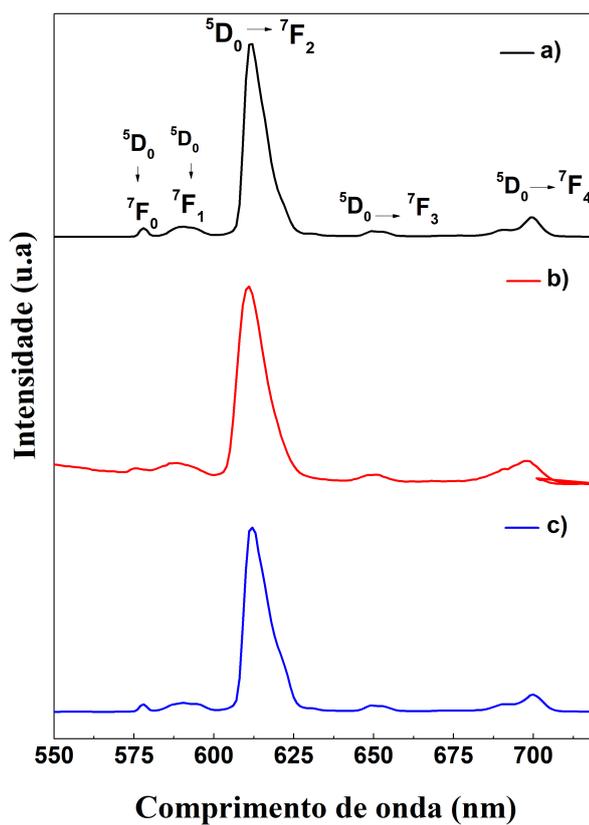


Figura 48: Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$: a) etanol $\lambda_{exc} = 372$ nm, b) estireno $\lambda_{exc} = 378$ nm, c) HEMA e $\lambda_{exc} = 380$ nm

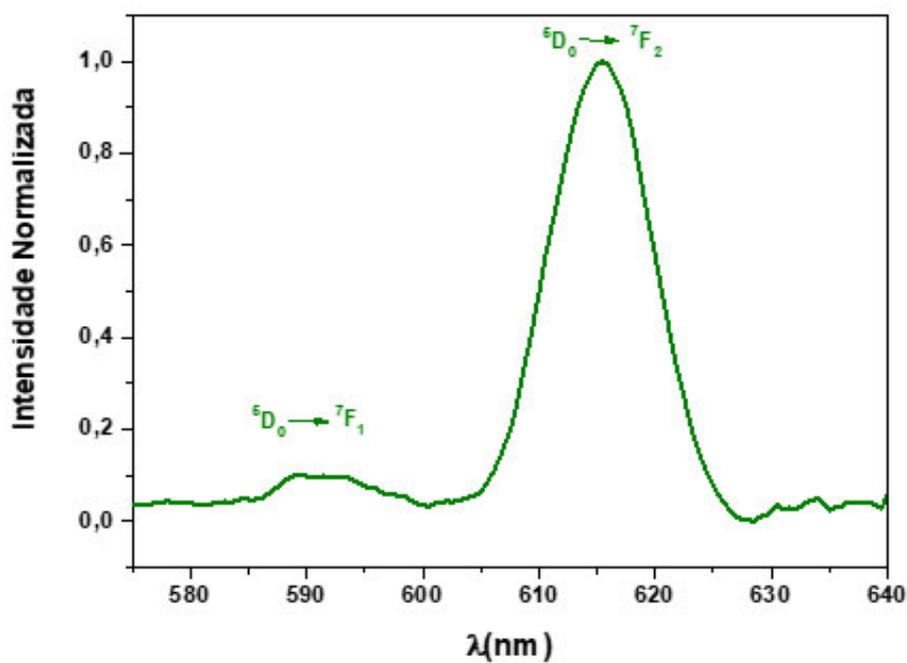


Figura 49: Espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$ nm) sintetizado com ligante na mesma proporção da quantidade de complexo (21mg dos ligantes).

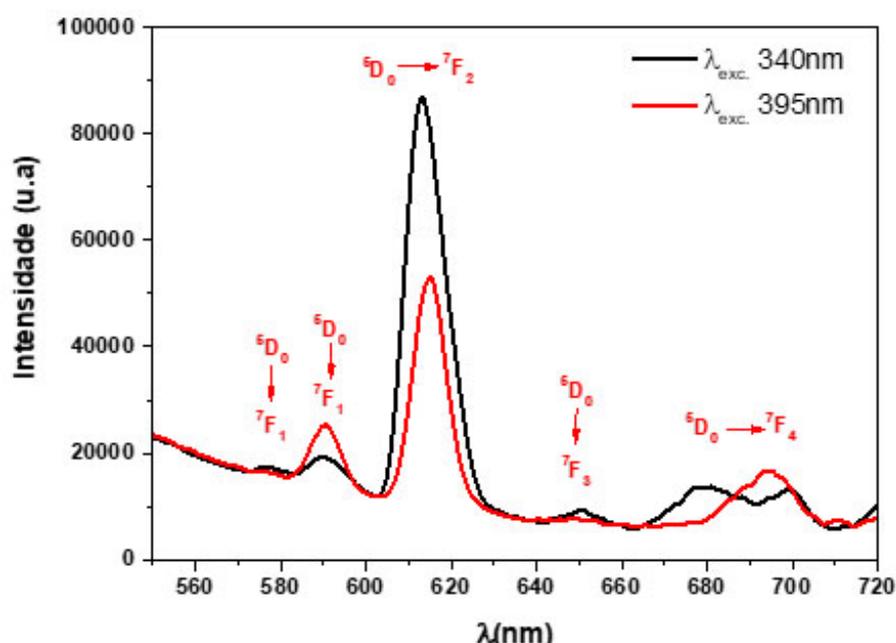


Figura 50: Espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$ nm e 395 nm) sintetizado com ligante na proporção 3:1 dos ligantes (100mg).

no processo de copolimerização entre 2h30min e 3 horas. No início da copolimerização, de 15 min a uma hora, não é possível observar nos espectros a transição característica de um ambiente de baixa simetria ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) ao redor do íon, a qual não está ocupando um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Contudo, no tempo entre 2 e 5 horas é possível observar essa transição.

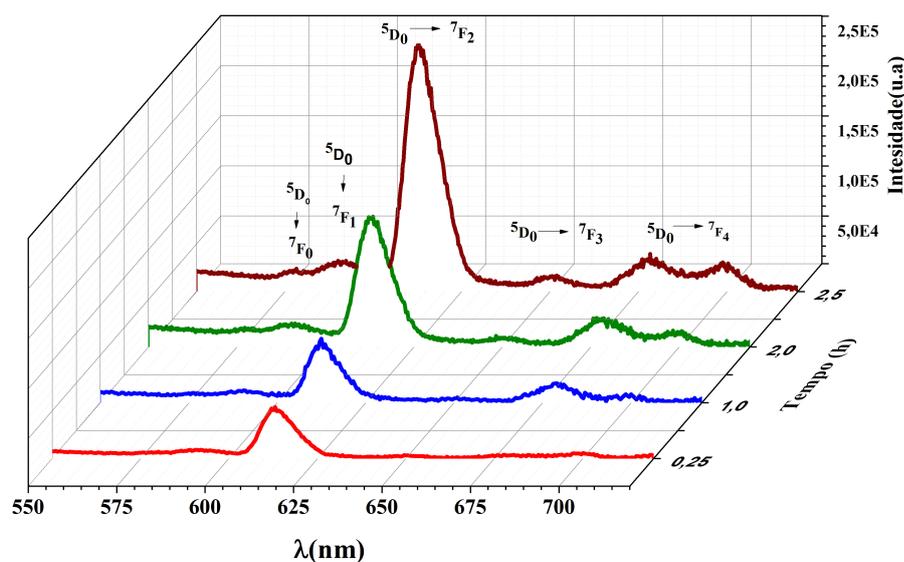


Figura 51: Espectros de emissão do látex de P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$) no processo de copolimerização de 15 min a 2h30min.

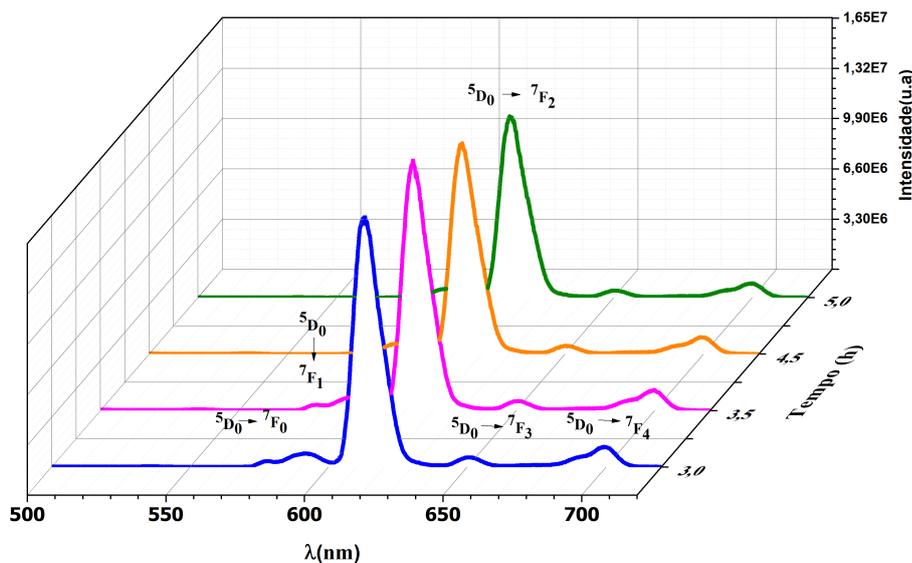


Figura 52: Espectros de emissão do látex de P(S-HEMA)EuH ($\lambda_{exc} = 340$) no processo de copolimerização de 3-5 horas.

Diversos trabalhos tem relatado que as partículas de látex e resinas poliméricas baseadas no poli(metil metacrilato) (PMMA) ou poli(ácido acrílico) (PAA) e poliestireno (PS) são preparadas com a adição de complexos de Eu^{3+} e/ou Tb^{3+} durante a reação de polimerização^{178,179}, nos quais concluíram que as moléculas de H_2O coordenadas aos íons lantanídeos são substituídas pelos grupos carboxílicos da cadeia polimérica¹⁸⁰ devido ao aumento da intensidade de emissão.

A Figura 53 mostra os espectros de emissão do látex P(S-HEMA) com $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Fen}]$ incorporado P(S-HEMA)EuF, obtidos excitando as amostras em 340 nm. Os sistemas não apresentam mudança nas transições característica de európio. É possível observa-se que há uma diminuição significativa na intensidade de emissão, durante o processo de copolimerização, entre 2,5 h e 3 horas. No decorrer da copolimerização, de 0,5 h até 5 horas, é possível observar nos espectros a transição característica de um ambiente de baixa simetria (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) ao redor do íon, a qual está ocupando um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s .

5.2.3 Tempo de vida e eficiência quântica de emissão do Eu^{3+}

As Tabelas 12 a 16 mostram as medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados (5D_0), no qual foram medidos a temperatura ambiente, através do monitoramento da

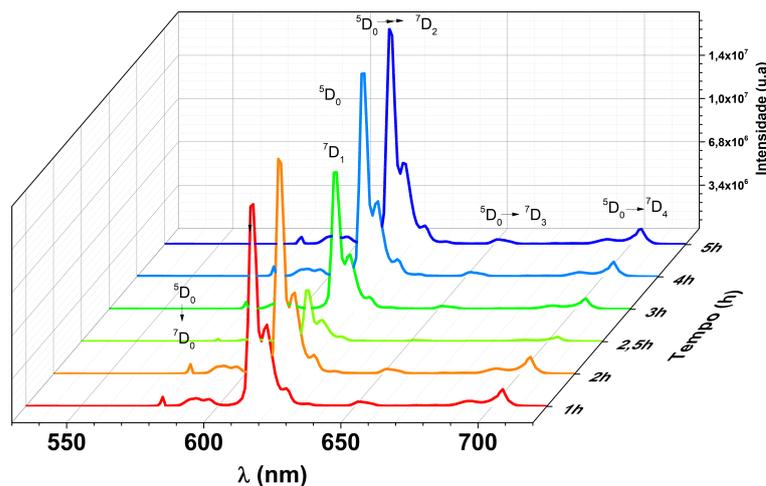


Figura 53: Espectros de emissão do látex P(S-HEMA)EuF ($\lambda_{exc} = 340$) sintetizado no decorrer da polimerização.

transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Com essas medidas obtêm-se a população do estado excitado, bem como os processos competitivos de decaimento radiativo e não radiativo. Esses gráficos estão na escala logarítmica versus tempo de vida, a qual representa o melhor ajuste linear ($r = 0,99$ a $r = 0,98$) para os dados considerados, apenas, um sinal exponencial.

Para o complexo em solução com no monômero HEMA e nas misturas dos monômeros, as curvas de decaimento se ajustam perfeitamente a uma exponencial simples, o que sugere a existência de apenas um sítio de simetria para o íon Eu^{3+} . Para o complexo no estireno, a curva apresenta dois tempos de vida. A Tabela 12 apresentam de maneira resumida os tempos de vidas do complexo puro e nos monômeros.

Tabela 12: Tempo de vida (τ) do estado emissor 5D_0 do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ puro, nos monômeros com variações de pH.

Amostra	τ (ms)
Etanol	$0,432 \pm 0,003$
Hema	$0,363 \pm 0,011$
Estireno	$0,012 \pm 0,002$
	$0,149 \pm 0,007$
St-Hema	$0,285 \pm 0,003$

Comparando os tempos de vida dos complexos puro e com as mistura dos monômeros, observa-se uma diminuição gradual de τ mostrando que a contribuição radiativa para o tempo de vida do estado emissor 5D_0 decresce, enquanto a contribuição não radiativa aumenta. Isso pode ser atribuído a mudança do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . O que pode estar acon-

Tabela 13: Tempo de vida (τ) do estado emissor 5D_0 do látex P(S-HEMA) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ no decorrer do processo de copolimerização. $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ e $\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}$.

Tempo	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
15 min	$0,251 \pm 0,011$	
30 min	$0,219 \pm 0,008$	
60 min	$0,0272 \pm 0,010$	$0,254 \pm 0,039$
90 min	$0,131 \pm 0,043$	$0,399 \pm 0,682$
120 min	$0,223 \pm 0,010$	
150 min	$0,251 \pm 0,007$	
180 min	$0,287 \pm 0,001$	
210 min	$0,289 \pm 0,002$	
240 min	$0,285 \pm 0,002$	
270 min	$0,291 \pm 0,017$	
300 min	$0,286 \pm 0,002$	
[Eu(btfa) ₃ · (H ₂ O) ₂] (etanol): $\tau_1 = 0,432 \pm 0,002$		

tecendo é que o monômero HEMA está de alguma maneira protegendo a esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Isso fica claro quando comparamos os valores do tempo de vida no monômero HEMA que é de 0,363 ms e do estireno equivalente a 0,149 ms, no qual houve uma diminuição de 58,9% no tempo de vida do complexo no HEMA em relação ao estireno. Já quando o complexo está na mistura dos dois monômeros na mesma proporção que forma o látex, observa-se que o tempo de vida diminuiu apenas 47,7% (Tabela 12). Os tempos de vida do complexo do látex P(S-HEMA)EuH é 41% a menor que na solução etanólica, mas quanto atingem 5 h da polimerização essa proporção diminui para 33,3%. Observa-se que a população do estado excitado, bem como os processos competitivos de decaimento radiativo e não radiativo varia com o tempo de polimerização. Além de ser possível observa dois tempo de vida no tempo de 1,0 h e 1,5 h; mostrando que nestes tempo o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta dois sitio de simetria.

As Tabela 14 a 17 mostram os parâmetros de intensidade, as taxas de decaimento e a eficiência quântica para os complexos isolados e dissolvidos nos monômeros, na mistura de monômero e no processo de polimerização dos látices de P(S-HEMA)EuH e de P(S-HEMA)EuF.

Os parâmetros de intensidade $4f - 4f$ (Ω_2 e Ω_4) e a A_{RAD} (taxa radiativa) são determinados em função das transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do íon európio, a partir do espectro de emissão¹⁸¹. Essas transições são induzidas por dipolo elétrico. O parâmetro Ω_2 da informação acerca da transição hipersensitiva e avalia a pequena variação do ambiente químico do metal, a qual pode ser da simetria do sítio de coordenação e da influência do ligante. O valor

do parâmetro Ω_2 aumenta em função do número de coordenação, grau de basicidade do ligante e do nível de interação do metal ligante.

O parâmetro Ω_4 depende de outras transições e está associado ao efeito de longa distância. Esses parâmetros são calculados usando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, porque essa transição é controlada por dipolo magnético e não sofre influência do campo ligante.

Como mostrado na Tabela 14, o parâmetro Ω_2 do complexo e nos monômeros estão mudando, a mudança desse parâmetro esta é atribuído à mudança da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Quando o complexo é misturado no monômero de estireno, há uma diminuição 23,3% do parâmetro Ω_2 em relação ao complexo puro. Isso pode ser devido ao monômero não proteger o complexo, enquanto que no monômero de HEMA aumentou 9% em relação ao complexo puro. Isso indica que o HEMA possa estar substituindo-o por molécula de água na esfera de coordenação do íon. Como mostrado na literatura¹⁸², quando o complexo tiver água na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , a água age como supressora da intensidade luminescente por processos não radiativos, devido ao acoplamento entre o nível emissor 5D_0 e os osciladores O–H de maior energia¹⁷⁶.

Tabela 14: Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η).

Amostras	A_T (s^{-1})	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	Ω_2 (10^{-20}) (cm^{-1})	Ω_4 (10^{-20}) (cm^{-1})	I_{12}
[Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂]	3850	984	2865	0,259 ± 0,003	25,57	25,78	7,18	14,93
Hema	2758	1063	1695	0,362 ± 0,011	38,54	28,19	7,32	16,32
Estireno	6756	797	5959	0,149 ± 0,01	11,80	19,77	7,09	11,37
St-hema	3507	1002	2504	0,285 ± 0,003	28,59	26,50	6,77	15,35

Como mostrado na Tabela 15, o parâmetro Ω_2 varia quando o complexo é incorporado na mistura de estireno/HEMA no processo de copolimerização do látex P(S-HEMA). Quando o complexo está no látex de P(S-HEMA) já observa-se uma diminuição 17,3% no tempo e 15 min, ao passar para 0,5 e 1 h observa uma diminuição sucessiva de 63,1% e 67,3%, respectivamente. Quando atinge 1,5 h, um esse parâmetro aumenta em relação a 1 h em seguida quando atinge 2 h volta a diminuir até 2,5 h da síntese. Quando atinge 3 horas de síntese, o parâmetro aumenta significativamente, tornando esse valor maior do que o valor do complexo sólido ou em solução. Essa diminuição aumentou e a cada tempo também é observado na eficiência quântica de emissão em relação aos complexos em solução, refletindo na diminuição e aumento da taxa

não radiativa.

A influência da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser inferida pela razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{12}) conforme a Equação 5.1, adiante descrita. Normalmente verifica-se nos complexos de Eu^{3+} que quanto maior o parâmetro I_{12} , menor é o caráter centrossimétrico do complexo¹⁸³. Os valores de I_{12} na Tabela 16 mostram haver mudanças neste parâmetro, quando o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ está nos monômeros e incorporados ao látex. Por outro lado, para os complexos incorporados ao látex há uma diminuição nos valores de I_{12} no início da polimerização e, após 3 horas há um aumento significativo deste valor. Os valores de I_{12} apresentados nas tabelas citadas mostram que ocorre uma diminuição da simetria dos complexos quando estes são incorporados ao látex.

$$I_{12} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1} \quad (5.1)$$

Tabela 15: Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η) do P(S-HEMA)EuH.

Tempo (min)	A_T (s^{-1})	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	Ω_2 (10^{-20}) (cm^{-1})	Ω_4 (10^{-20}) (cm^{-1})	I_{12}
15	3584	782	2801	0,279	21,82	19,92	5,22	11,50
30	4547	422	4124	0,219	9,29	8,90	3,50	5,19
60	3937	394	3542	0,254	10,00	7,88	4,21	4,54
90	5917	1041	4875	0,169	17,60	18,84	23,34	10,84
120	5319	382	4936	0,188	7,19	4,78	67,96	2,77
150	3992	567	3424	0,250	14,22	13,23	4,68	7,73
180	3487	1040	2447	0,286	29,82	27,93	6,57	16,31
210	3486	1040	2446	0,286	29,83	27,93	6,57	16,31
240	3502	1046	2455	0,2855	29,88	28,09	6,61	16,49
270	3437	1051	2385	0,290	30,60	28,33	6,56	16,52
300	3495	1057	2438	0,286	30,24	28,42	6,58	16,68
EuH*	2315	937	1378	0,431	40,47	24,10	7,42	13,96

* $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ dissolvido em etanol

Como observado na Tabela 16, o parâmetro Ω_2 quando a mistura do cloreto de európio e do ligante btfa ao látex P(S-HEMA), observa-se uma variação nesse parâmetro. Em relação a mistura com 21,3 mg dos complexos não foi possível calcular esse parâmetro, contudo quando a mistura é 100 mg observou-se um aumento de 15,23% em relação ao complexo em solução,

Tabela 16: Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η) no látex P(S-HEMA) com cloreto de európio e ligante btfa.

λ_{exc} (nm)	A_T (s^{-1})	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	Ω_2 (10^{-20}) (cm^{-1})	Ω_4 (10^{-20}) (cm^{-1})	I_{12}
P(S-HEMA) (ligante+Eu) 21 mg								
350	20283	—	—	0,049	—	19,30	—	11,07
340	2369	—	—	0,422	—	15,64	—	8,82
P(S-HEMA) (ligante+Eu) 100 mg								
395	52631	363	52268	0,019	0,69	6,8	6,30	3,63
340	4016	1223	2792	0,249	30,47	28,43	16,24	16,41
EuH etanólica								
340	2315	937	1378	0,431	40,47	24,10	7,42	13,96

que pode ser devido a formação do complexo ou ao íon lantanídeo estar ligado aos grupos sulfatos da superfície das nanopartículas de P(S-HEMA), uma vez que o íon Eu^{3+} consiste em um forte ácido de Lewis substituindo o H^+ ou K^+ . Como mostrado por *Libing Yu e colaboradores*, cátions de lantanídeos (III) se ligam cerca de 50 – 60 vezes mais fortemente do que Li^+ para resinas de troca catiônica¹¹⁸.

A Tabela 16 mostra os parâmetros de intensidade, taxas de decaimento e eficiência quântica para os complexos $[Eu(btfa)_3 \cdot Fen]$ e durante o processo de polimerização do látex de P(S-HEMA)EuF. Observa-se que o parâmetro Ω_2 é maior quando o complexo é incorporado no látex, e diminui quando atinge 2 e 2,5 horas de síntese. Este parâmetro nos informa a variação do ambiente químico do metal, pela transição hipersensitiva, e esta variação por sua vez, pode ser da simetria do sítio de coordenação e da influência do ligante. Isso pode ser devido a diminuição do número de coordenação, grau de basicidade do ligante e do nível de interação do metal ligante. Observa-se que o parâmetro Ω_4 aumenta quando se atinge 2,5 horas.

A eficiência quântica de emissão η aumentou 21,5% em relação ao complexo puro e a partícula incorporada no tempo de 1 h; porém no decorrer da polimerização há uma diminuição de 14,96% e 10% nos tempos 2,5 h e 5 h, em relação ao início. Esse resultado é contrário ao do látex P(S-HEMA)EuH, que a partir das 2,5 h iniciou o aumento da eficiência.

Também observou-se uma influência na simetria do campo ligante do complexo $[Eu(btfa)_3 \cdot fen]$ quando este está incorporado ao látex, devido ao aumento do parâmetro I_{12} ; aumento indica que menor é o caráter centrossimétrico do complexo dentro da partícula¹⁸³. Enquanto que nos tempos 2,5 h a 4 h houve uma diminuição.

Em relação ao tempo de vida, este diminui significativamente quando o complexo é incorporado ao látex de 15%, e no decorrer da polimerização este tempo de vida continua diminuindo, mostrando que a contribuição não radiativa cresce e a radiativa diminui.

Tabela 17: Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}) e total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η) do P(S-HEMA)EuF.

Tempo (h)	A_T (s^{-1})	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	Ω_2 (10^{-20}) (cm^{-1})	Ω_4 (10^{-20}) (cm^{-1})	I_{12}
1,0	1430,6	865,8	564,8	0,699	60,5	22,4	6,9	13,5
2,0	1675,0	919,8	755,3	0,597	54,9	24,0	6,9	14,6
2,5	1783,4	812,9	971,0	0,561	45,5	20,3	7,2	12,3
3,0	2416,0	837,0	1579,1	0,414	34,6	21,8	6,1	13,2
4,0	1762,7	852,5	910,2	0,567	48,4	22,5	5,8	13,6
5,0	1719,1	867,6	851,5	0,582	50,5	22,6	6,4	13,7
EuF	1216	605	611	0,822	49,8	15,5	4,5	9,0

Esses resultados indicam que no decorrer do tempo de polimerização há uma mudança significativa nos parâmetros de intensidade do complexo. Essa mudança deve estar atribuída a cinética de polimerização do látex de P(S-HEMA) e a quanto de cada tipo de cadeias poliméricas está dentro da partícula, uma vez que ficou evidente que a dependendo do monômero que o complexo está misturado os parâmetros de intensidade são alterados.

5.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL DOS LÁTICES DE P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuH E P(S-HEMA)EuF

Nesta seção será estudado o crescimento das partículas de látices mediante a técnica de GPC, com objetivo de determinar as massas molares médias e a distribuição de massas molares de polímeros do látice de P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH com decorrer do tempo de polimerização. A Figura 54 mostra as medidas de GPC em apenas três tempos diferentes de síntese: 0,5, 2,5 e 5 h. Nesses cromatogramas é possível observar que os três látices apresentam um pico muito multimodal muito largo na faixa de $10^4 - 10^{10}$ $g \cdot mol^{-1}$, indicando a presença de cadeias poliméricas com altas massa moleculares ($> 10^6$ $g \cdot mol^{-1}$) e alta polidispersividade. Por isso, não foi possível determinar a massa molar média (M_n), a massa molar ponderada (M_w) e a polidispersão (M_w/M_n). Contudo, é possível identificar diferença significativas entre os difratogramas do látice puro de P(S-HEMA) e dos látices com complexo

[Eu(btfa)₃·(fen)] e [Eu(btfa)₃·(H₂O)₂].

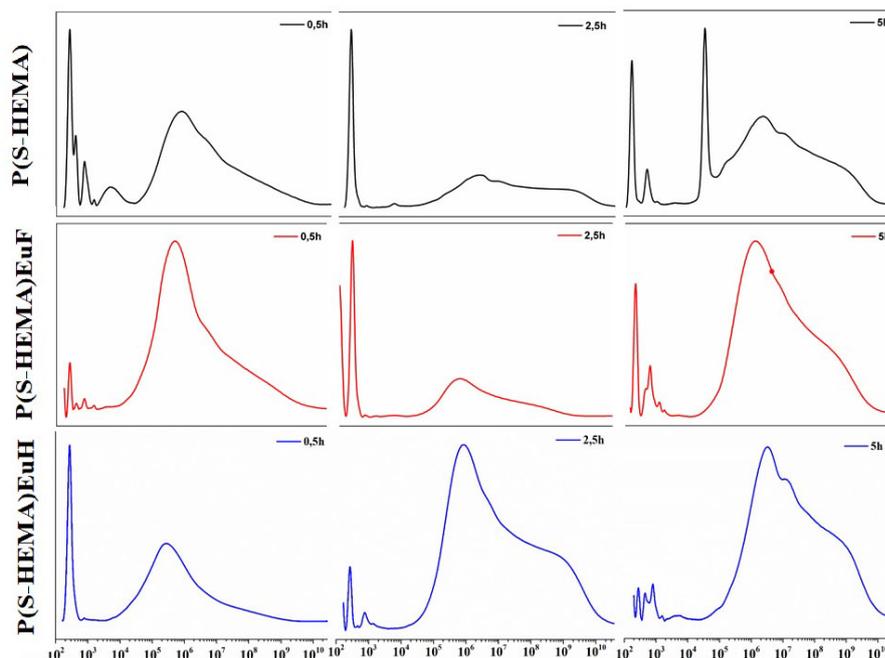


Figura 54: Os cromatogramas de Cromatografia de Permeação em Gel dos látices de P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH em diferentes tempos de síntese. Cada amostra foi dissolvida em tetrahidrofurano.

Para facilitar a análise dos resultados de GPC, os cromatogramas foram subdivididos em três regiões: uma região de baixa massa molecular que se estende de $10^2 - 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; uma região de radicais oligoméricos de $10^3 - 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; e uma região de cadeias poliméricas de $10^4 - 10^{10} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A Tabela 18 apresentam as porcentagens calculadas dessas três regiões de cada difratograma para os diferentes látices e em tempos de síntese de 0,5, 2,5 e 5 h. Nota-se que as três amostras de látices apresentam uma alta porcentagem ($> 70\%$) de polímeros com cadeias poliméricas na faixa de $10^4 - 10^{10} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ em 0,5 h de síntese, destacando-se o látice de P(S-HEMA)EuF que apresentou a maior porcentagem (92%) seguida da partícula P(S-HEMA)EuH (82%). Também foi observado que os látices P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuH apresentaram porcentagens semelhantes de cadeias poliméricas de baixa massa molecular ($10^2 - 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de aproximadamente 20% e 17,5% respectivamente.

Em 2,5 h de síntese, o processo de polimerização favoreceu a formação de cadeias poliméricas com baixa massa molar ($10^2 - 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) nos látices de P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuF, aumentando 10% e 29,5%, respectivamente. No caso do látice de P(S-HEMA)EuH, foi observado um comportamento completamente diferente, já que teve uma diminuição de 13% na

Tabela 18: Os cromatogramas foram divididos em três regiões

Tempo (h)	Faixa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	P(S-HEMA) (%)	P(S-HEMA)EuF (%)	P(S-HEMA)EuH (%)
0,5	$10^2 - 10^3$	20,0	2,5	17,5
	$10^3 - 10^4$	9,4	4,0	1,0
	$10^4 - 10^{10}$	70,0	92,0	82,0
2,5	$10^2 \sim 10^3$	30,0	32,0	4,3
	$10^3 - 10^4$	2,8	1,4	0
	$10^4 - 10^{10}$	66,2	66,6	95,0
5,0	$10^2 \sim 10^3$	12,8	11,1	5,4
	$10^3 - 10^4$	15,0	0,2	1,9
	$10^4 - 10^{10}$	72,0	88,8	92,7

fração de cadeias com baixa massa molar e um incremento de aproximadamente 13% na fração de polímero com alto peso molecular ($10^4 - 10^{10} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), indicando que nesta etapa da polimerização foi favorecido o crescimento das cadeias já formadas nos primeiros 30 min de síntese. Nota-se, também, que os látices de P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuF apresentaram frações similares de polímeros com baixa (30 – 32%), média (1,4 – 2,8%) e alta (66,2 – 62,8%) massa molar.

Ao final da síntese (5h), o látice de P(S-HEMA)EuH apresentou a maior fração de polímero com alto peso molecular com 92%, seguido pelo látice de P(S-HEMA)EuF com 82% e o látice P(S-HEMA) com apenas 72%.

Os resultados anteriores, claramente mostram que existem mudanças significativas no crescimento das cadeias poliméricas quando os complexos de európio, especialmente o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, são incorporados à síntese do látice de P(S-HEMA). Com o objetivo de entender o efeito dos complexos no crescimento das cadeias poliméricas e determinar as principais distribuições de massas molares presentes nesse pico, foi realizada a deconvolução do pico do cromatograma na faixa de peso moleculares ($10^4 - 10^{10} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), sendo que este pico representa a maior fração de polímero nos látices.

A Figura 55 mostra a porcentagem de cada pico calculado da deconvolução do cromatograma a diferentes tempo (0,5, 2,5 e 5 h) da síntese da partícula pura de P(S-HEMA). A 0,5 h de síntese, nota-se que a aproximadamente o 52% do polímero da partícula possui um peso molecular médio na faixa de $6,64 - 8,9 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ seguida de um 10% com peso molecular médio $1,06 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 7,5% com peso molecular médio em torno de $7,35 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em 2,5 h de síntese a partícula é formada predominantemente por 52% de cadeias

$1,93 - 2,04 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, outros tamanhos de cadeias polimérica foram identificados com peso molecular médio de $1,83 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (9,26%) e $1,99 \times 10^9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (4,76%). Ao final da síntese (5 h), o peso molecular médio predominante nas cadeias poliméricas foi de $4,0 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ com a porcentagem de 31,9%, segundo por distribuição de polímeros com tamanho maiores de $4,56 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 18,2%, 17,4% de $2,53 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 14,4% de $4,2 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 5,2% de $8,01 \times 10^9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em Apêndice B, é possível observar o estudo completo de GPC para os outros tempos de síntese.

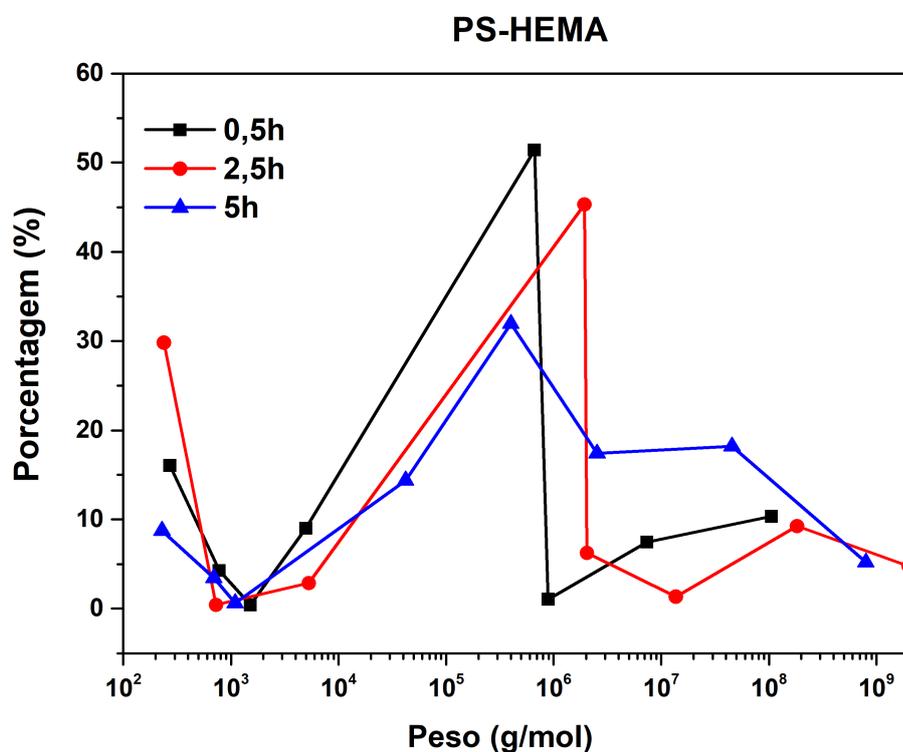


Figura 55: As porcentagens da distribuição dos pesos molares do látex P(S-HEMA) com o decorrer do processo de polimerização

A Figura 56, mostra a porcentagem do peso retirado da dencovolução dos cromatogramas de diferentes tempo (0,5, 2,5 e 5h) da síntese da partícula pura de P(S-HEMA)EuF. A 0,5 h de síntese, nota-se que a aproximadamente o 76,8% do polímero da partícula possui um peso molecular médio na faixa de $3,22 - 5,58 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ seguida de um 13,0% com peso molecular médio $5,87 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 2,51% com peso molecular médio em torno de $7,61 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em 2,5 h de síntese a partícula e formada predominantemente por 37,9% de cadeias $5,32 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, outros tamanhos de cadeias polimérica foram identificados com peso molecular médio de $9,84 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (21,3%), $8,39 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (4,8%) e $1,87 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2,77%). Ao final da síntese (5 h), o peso molecular médio predominante nas cadeias

poliméricas foi de $1,31 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ com a percentagem de 63,3%, segundo por distribuição de polímeros com tamanho maiores de $5,78 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 21,2%, 3,19% de $6,14 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $6,23 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 1,1%. Em Apêndice B, é possível observa o estudo completo de GPC para os outros tempos de síntese.

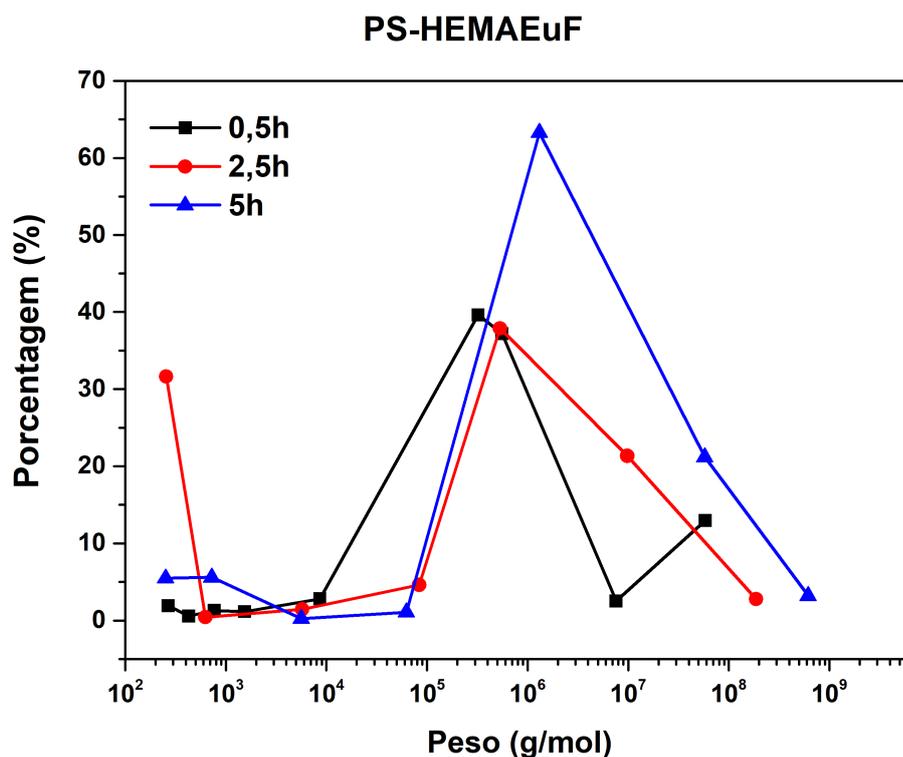


Figura 56: As percentagens da distribuição do pesos moleares do látex P(S-HEMA)EuF com o decorrer do processo de polimerização

Comparando a partícula P(S-HEMA)EuF com P(S-HEMA) observa-se uma diferença na distribuição de pesos moleculares dentro da partícula. No tempo 0.5 h as partículas com complexo não apresentaram cadeias poliméricas com peso molecular de $1,06 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a qual apresentou 76,82% de cadeias com peso molecular $3,22 - 5,58 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto a partícula de P(S-HEMA) só apresentou 52,5% de $6,64 - 8,89 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Com essa diferença do tamanho da distribuição dos pesos moleculares da partícula P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuF, observa-se que o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ interfere significativamente no crescimento das cadeias poliméricas. No tempo de 2,5 h a partícula P(S-HEMA)EuF apresentou 37,9% cadeia polimérica de o peso molecular médio $5,32 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto a partícula pura apresentou 45,3% do peso molecular $1,93 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ao final da síntese (5 h), e possível observa que as partículas 31,9% de cadeia polimérica de o peso molecular médio $4,0 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

enquanto a partícula P(S-HEMA) apresentou 63,3% de cadeias $1,31 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A Figura 57, mostra a porcentagem do peso nos tempos (0,5, 2,5 e 5h) da síntese da partícula pura de P(S-HEMA)EuH. A 0,5 h de síntese, nota-se que a aproximadamente o 80,7% do polímero da partícula possui um peso molecular médio na faixa de $2,73 - 2,92 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ em seguida de um 0,78% com peso molecular médio $9,58 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em 2,5 h de síntese a partícula é formada predominantemente por 65,3% de cadeias $\sim 7,97 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, outros tamanhos de cadeias polimérica foram identificados com peso molecular médio de $9,76 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (22,67%), $7,52 \times 10^6$ (3,97%) e $1,34 \times 10^9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (3,78%). Ao final da síntese (5 h), o peso molecular médio predominante nas cadeias poliméricas foi de $2,32 - 3,28 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ com a porcentagem de 64,6%, segundo por distribuição de polímeros com tamanho de $7,79 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 15,9%, 10,3% de $9,1 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 2,0% de $1,69 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em Apêndice B, é possível observa o estudo completo de GPC para os outros tempos de síntese.

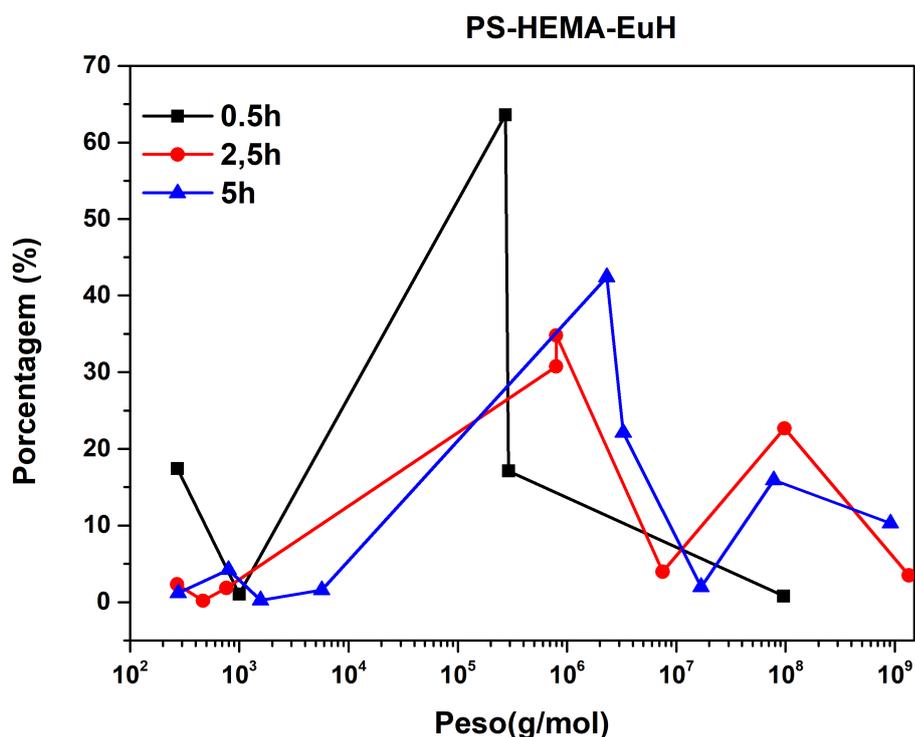


Figura 57: As porcentagens da distribuição do pesos molares do látex P(S-HEMA)EuH com o decorrer do processo de polimerização.

Também é possível observar uma diferença entre peso molecular dos látices nos três tempos: no tempo de polimerização de 0,5 h, os látices P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA)EuF não apresentaram cadeias com peso molecular médio de $1,06 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, no qual foi encon-

trada na P(S-HEMA). Além de observar um menor distribuição de peso molecular na partícula P(S-HEMA)EuH em relação aos outros dois látices. Em relação a 2,5 h é possível observar as cadeias na faixa de $1,34 - 1,99 \times 10^9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nas partículas na P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA). Neste tempo, também é possível observar que as partículas P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuF apresentaram e 29,8%, 31,6% nas molecular de massa molecular $\sim 254,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto a partícula P(S-HEMA)EuH só possuiu 4,33%. Em comparação ao tempo de 5 horas é possível que a P(S-HEMA)EuH foi que apresentou a maior porcentagem nas cadeias com massas molares ultra-alta de $9,1 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No caso do látex P(S-HEMA), os valores elevados das massas molares, em comparação ao látex de homopolímeros de poliestireno¹⁸⁴, parece estar relacionado a presença do comonômero 2-hidroxi metil metacrilato. A presença deste comonômero hidrofílico deve ter contribuído para modificação dos eventos mecanísticos e cinéticos do processo de polimerização, levando a formação de polímeros com massas molares mais elevadas como foi possível observa como o decorrer da polimerização deste sistema na Figura 55. Este resultado provavelmente está relacionado aos eventos de terminação bimolecular envolvendo radicais poliméricos em crescimento em uma mesma partícula. Esse tipo de terminação contribui, simultaneamente, para o aumento da massa molar e da polidispersão do polímero.

No caso do látex P(S-HEMA) sem complexo os valores das distribuições das cadeias poliméricas estão próximos com o relatado por Galembeck⁶⁹. Já o látex com complexo de $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentou uma distribuição e porcentagem menor massa molecular no tempo de 0,5 h e um crescimento de cadeias maiores. No tempo de 2,5 h, o látex com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentou o maior crescimento das cadeias poliméricas.

Essa diferença é possível concluir que os complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ interferem no processo cinético de crescimento e de terminação molecular das cadeias poliméricas.

5.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR RMN ¹H

Esta análise tem como objetivo estudar como varia a composição das partículas durante a polimerização em emulsão livre de surfactante de P(S-HEMA) puro e quando os complexos de európio (III) são incorporados durante a síntese, buscando entender como os complexos influenciam no crescimento da partículas.

Os látices foram dissolvidos em dimetil-sulfóxido (DMSO- d_6), a temperatura ambiente, para serem analisados por RMN de ^1H . O espectro do copolímero apresenta na região de 7,4 – 6,2 ppm os deslocamentos químicos dos prótons aromáticos do estireno (St); e nas regiões de 1,1 – 0,1 ppm e 4,9 – 4,3 ppm, o deslocamento dos prótons metil e dos prótons da hidroxila da cadeia HEMA^{166,174,175}, respectivamente. No decorrer da polimerização, as composições dos látices foram determinadas pelas frações molares de PHEMA (F_{PH}), PS (F_{PS}) e dos monômeros ($F_{S(m)}$), ou seja, pela razão entre a área dos prótons aromáticos estireno e a área do pico dos prótons metílicos HEMA.

Onde F_{PH} é a fração molar do poli(HEMA) no copolímero (Equação 5.6); A_T representa a soma das áreas dos picos A, B, E e F dos prótons da cadeia principal (Equação 5.2) e A_H , as áreas dos picos dos prótons aromáticos (Equação 5.3). As áreas $A_{S(m)}$ e $A_{H(m)}$ representam a área de um próton dos monômeros de estireno e de HEMA que não reagiram (Equações 5.4 e 5.5), como no interior da partícula tem monômero, e os picos do monômeros ficam na área de integração do prótons aromáticos, por isso foram subtraídos da área A_H sete $A_{S(m)}$ e dois $A_{H(m)}$, como mostrado na Figura 58.

$$F_{PH} = A_T - \frac{3}{5}A_H \quad (5.2)$$

$$F_{PS} = A_H - 7A_{S(m)} - A_{H(m)} \quad (5.3)$$

$$F_{S(m)} = A_{S(m)} \quad (5.4)$$

$$F_{H(m)} = A_{H(m)} \quad (5.5)$$

A Figura 58 mostra o espectro RMN de ^1H do monômero de estireno, HEMA e látex de P(S-HEMA). A composição dos látices foram determinadas utilizando a Equação 5.6:

$$F_{PH} = \frac{A_T - \frac{3}{5}A_H}{A_H + (A_T - \frac{3}{5}A_H) + A_{S(m)} + A_{H(m)}} \quad (5.6)$$

A Figura 59 mostra o acompanhamento do processo de polimerização pelos espectros

RMN de ^1H das partículas de P(S-HEMA) no decorrer do tempo; essas medidas também foram realizadas para as partículas com os complexos EuF e EuH incorporados, conforme o Apêndice C. Em seguida foram calculadas as composições de todos os tempos de acordo com a equação anteriormente citada, cujos resultados são apresentados na Tabela 19 e ilustrados nos gráficos da Figura 60.

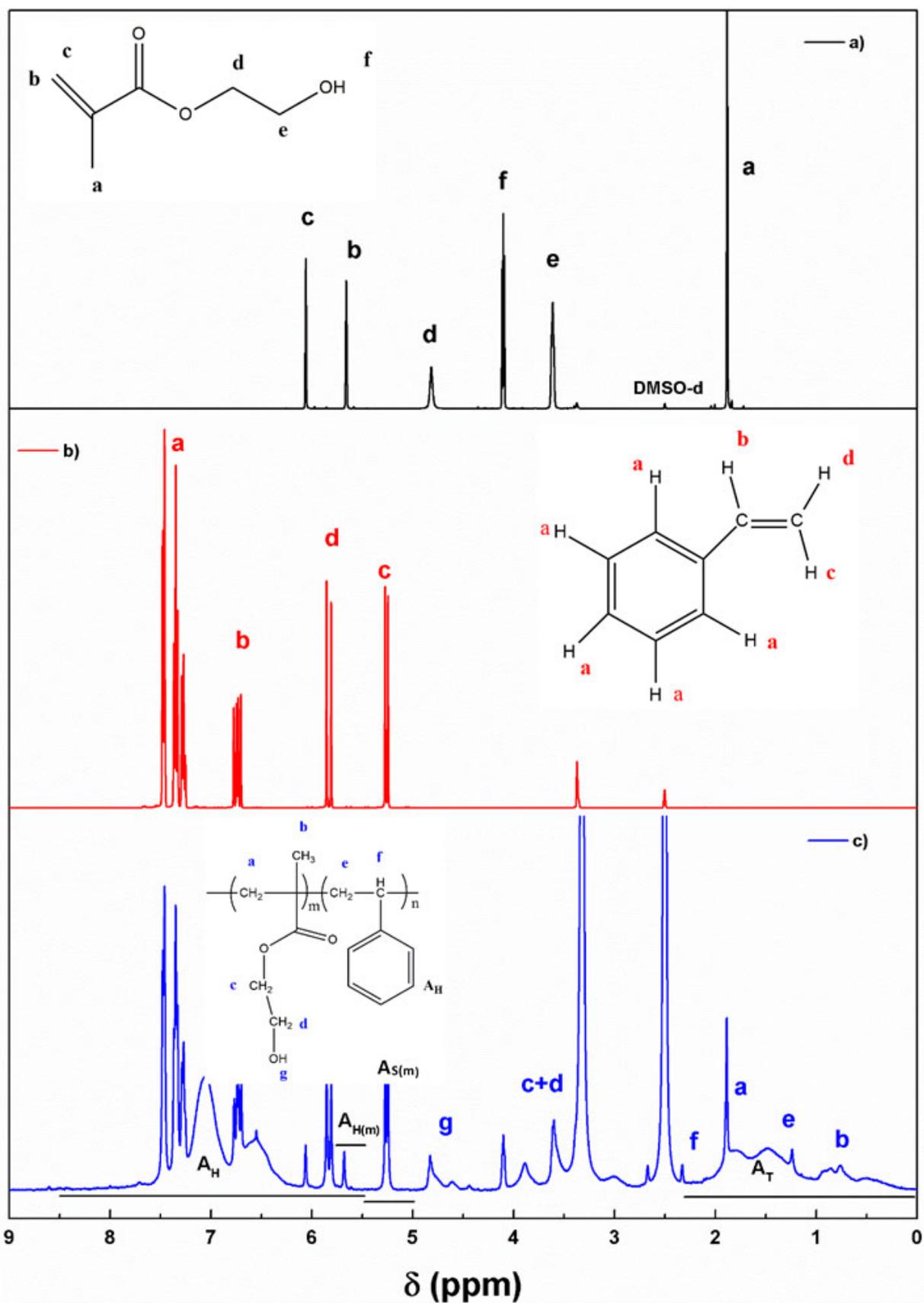


Figura 58: Espectros de RMN de ^1H do: a) HEMA; b) estireno; c) látex P(S-HEMA) em (solvente: DMSO- d_6) com 3 h da polimerização.

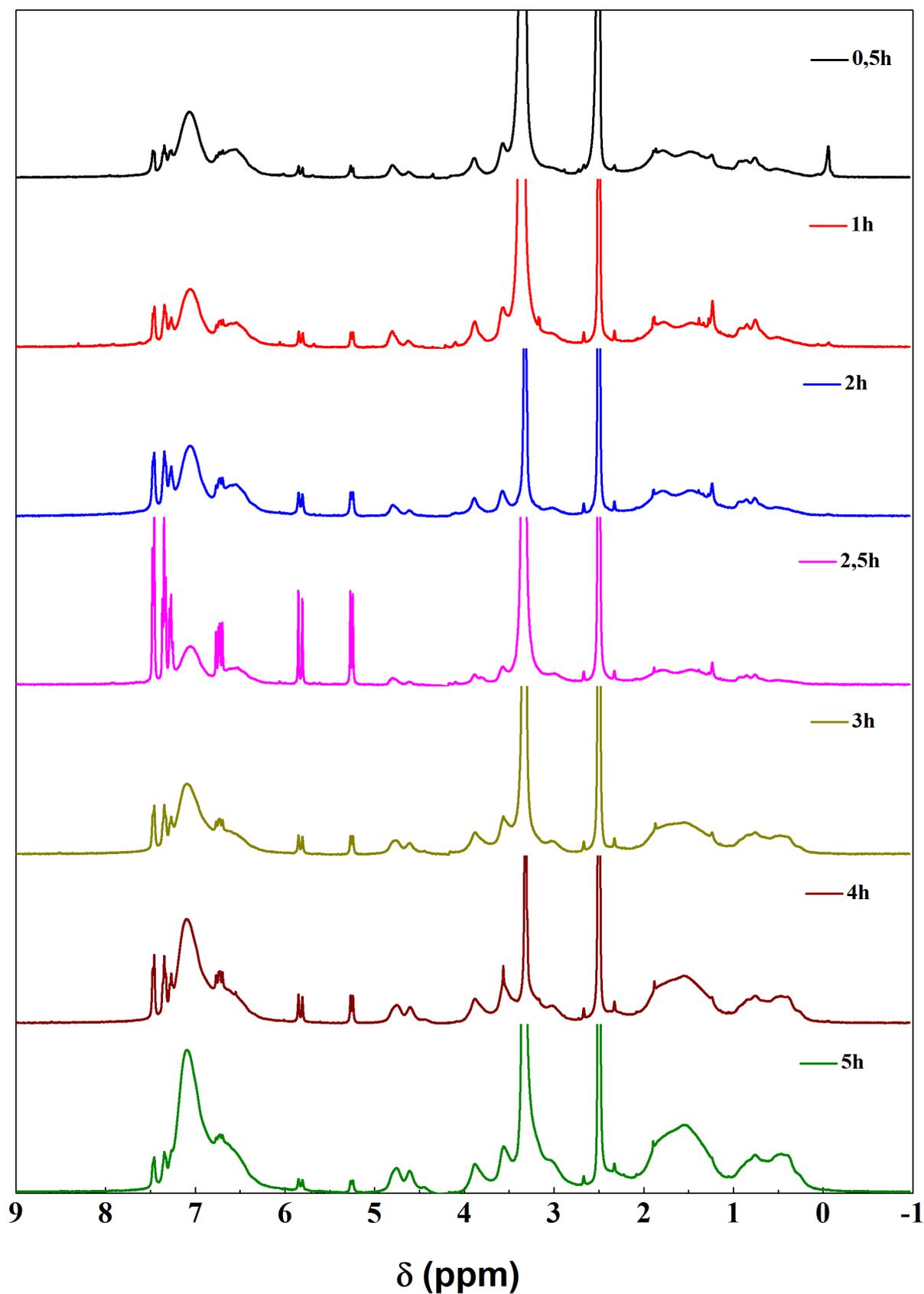
P(S-HEMA)

Figura 59: Espectros de RMN de ^1H do látex P(S-HEMA) no decorrer da polimerização: a) 0,5 h; b) 1 h; c) 2 h; d) 2,5 h; e) 3h; f) 4 h e g) 5 h em (solvente: DMSO-d_6)

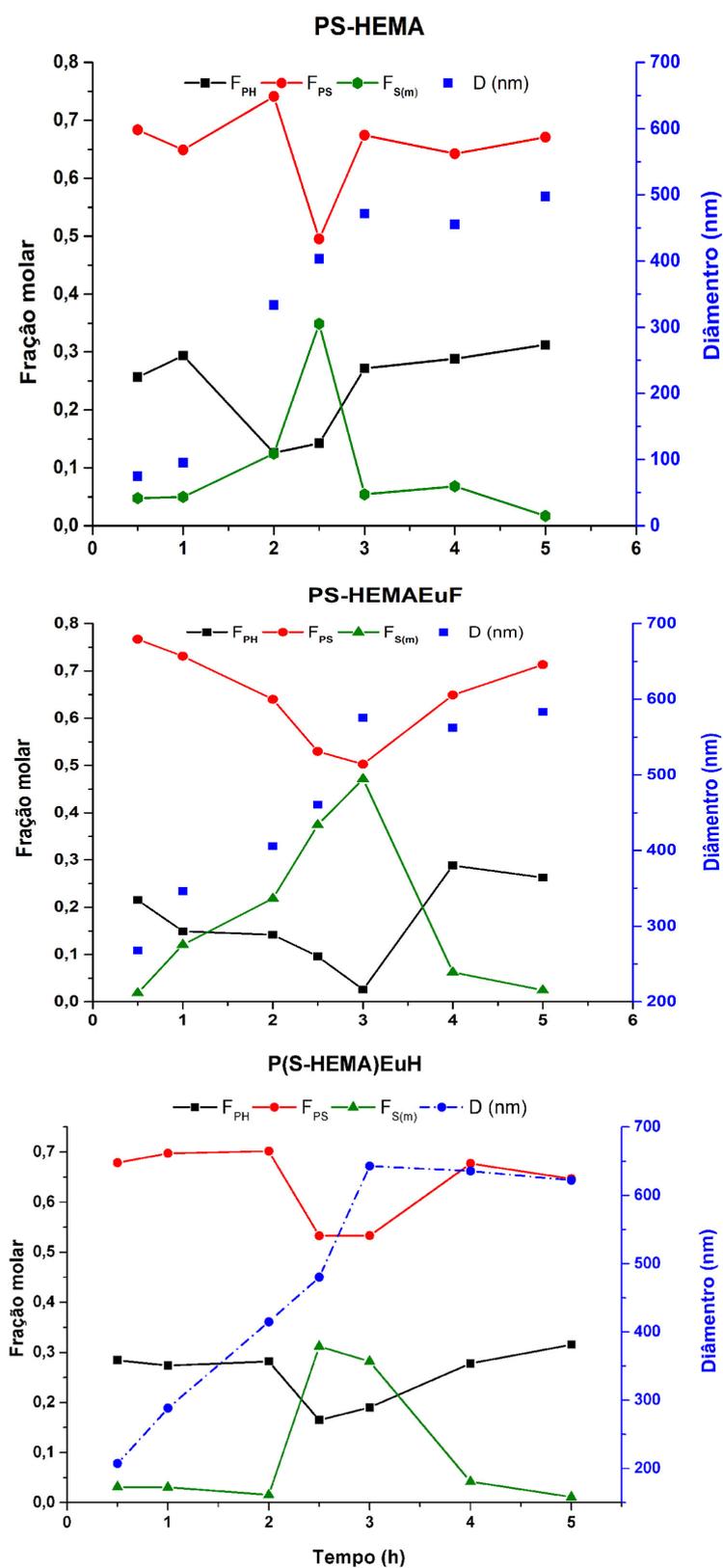


Figura 60: Frações molares em porcentagens de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ determinadas RMN de 1H no decorrer da polimerização das partículas: a) P(S-HEMA); e b) P(S-HEMA)EuF e c) P(S-HEMA)EuH

Tabela 19: Frações molares em porcentagens de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ dos látices de P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA)EuF que foram determinadas por RMN de ^1H no decorrer da polimerização.

Time	P(S-HEMA)				P(S-HEMA)EuF				P(S-HEMA)EuH						
	F_{PH}	F_{PS}	$F_{S(m)}$	$F_{H(m)}$	$F_{PS} + F_{S(m)}$	F_{PH}	F_{PS}	$F_{S(m)}$	$F_{H(m)}$	$F_{PS} + F_{S(m)}$	F_{PH}	F_{PS}	$F_{S(m)}$	$F_{H(m)}$	$F_{PS} + F_{S(m)}$
0,5 h	0,2564	0,6834	0,0478	0,01242	0,73115	0,2161	0,7725	0,01144	0	0,7839	0,2844	0,6788	0,0317	0	0,7105
1,0 h	0,2935	0,6489	0,0497	0,00795	0,69853	0,1468	0,7521	0,07835	0,02272	0,8305	0,2738	0,6974	0,0308	0	0,7282
2,0 h	0,1256	0,7412	0,1245	0,00872	0,86567	0,0849	0,5750	0,14169	0,19838	0,7167	0,2821	0,7017	0,0156	0	0,7173
2,5 h	0,1422	0,4951	0,3487	0,01395	0,84379	0,0937	0,5829	0,26718	0,05611	0,8502	0,1649	0,5328	0,3118	0	0,8446
3,0 h	0,2714	0,6743	0,0543	0	0,72856	0,0314	0,6104	0,35822	0	0,9686	0,1901	0,5332	0,2821	0	0,8115
4,0 h	0,2882	0,6422	0,0682	0,00136	0,71039	0,2939	0,6629	0,04001	0,00320	0,7029	0,2780	0,6771	0,0421	0	0,7192
5,0 h	0,3123	0,6707	0,0169	0	0,68765	0,2825	0,7014	0,01504	0,00105	0,7164	0,3156	0,6469	0,0113	0	0,6582

F_{PH} fração molar de PHEMA, F_{PS} fração molar de PS e $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ frações molares de monômeros estireno e HEMA respectivamente

Nas frações molares P(S-HEMA) determinadas por RMN de ^1H no decorrer da polimerização são apresentadas na Figura 59 e na Tabela 19. Observa-se que no tempo de 0,5 e 1 h, as partículas P(S-HEMA) aumentam a F_{PH} e diminuem a F_{PS} em 4%, havendo um aumento de 2% na fração do $F_{S(m)}$; em 2h, as partículas aumentam o F_{PS} em 10% e o $F_{S(m)}$ em 8%, diminuindo a F_{PH} em 16,8%.

Isso pode ser atribuído a uma diminuição significativa do HEMA na fase aquosa, por sua polimerização ser mais rápida no início da formação da partícula, pois tanto o HEMA quanto o catalisador são solúveis em água, diferentemente do estireno¹⁸⁵. Então, no tempo 2 h há uma polimerização do poliestireno, por isso há um aumento da F_{PS} e $F_{S(m)}$ dentro da partícula. Quando a polimerização atinge 2,5 h essa partícula incha (intumescer) com maior quantidade de monômero de estireno, podendo ser devido aos polímeros excederem o seu limite de solubilidade e essas partículas de látex intumescem osmoticamente ou por difusão de gotículas de estireno através da água.

É possível observar também que as partículas não apresentam monômero de HEMA, mas quando o sobrenadante é analisado por RMN de prótons foi notado que ainda há monômero de HEMA (Apêndice C); nas imagens obtida por MEV, o diâmetro das partículas cresceu 70 nm consequência do aumento das frações do $F_{S(m)}$. No tempo entre 2,5 h e 3 h, a F_{PH} e a F_{PS} aumentam, por isso, uma diminuição significativa de monômero nas partículas. Entre 3 h e 5 h não se observa mais aumento relevante no tamanho da partícula (aumenta apenas 42 nm).

Esses resultados estão de acordo com o modelo proposto do mecanismo de polimerização em emulsão do látex de P(S-HEMA), que leva a morfologia framboesa por nucleação homogênea¹³. Nessa polimerização foi utilizado o iniciador solúvel em água (persulfato de potássio), termicamente instável e com decomposição a 50 °C em radicais livres (radicais sulfatos)^{75,110,115}, os quais reagem rapidamente com os monômeros disponíveis na fase aquosa, o monômero HEMA, pela sua solubilidade, está em maior quantidade na água do que o estireno, polimerizando mais rápido. Por isso que, inicialmente, há uma quantidade alta de F_{PH} no látex, como foi visto pelo RMN de ^1H (onde partimos da proporção 90/10 de St/HEMA), e temos em 0,5 h uma F_{PH} de 25,64% na composição das partículas. Embora os radicais reajam principalmente com o HEMA, os resultados mostram que há reação simultânea com estireno, formando PS, PHEMA e um copolímero P(S-HEMA), insolúveis em água, como demonstrado por Kamei e colaboradores¹⁸⁶.

Segundo Kamei, quando esses polímeros atingem o limite de solubilidade, essas partículas começam a crescer, intumescendo osmoticamente por difusão do monômero de estireno, a partir de gotas de água. O monômero de estireno que inchou as partículas continua polimerizando devido aos radicais que são formados na fase aquosa e que são retidos pelas partículas, conforme demonstrado no cálculo das frações molares por RMN de ^1H , no tempo de 0,5 h a 2,5 h. A polimerização continua até que todas as gotículas do monômero de estireno sejam consumidas (cálculos entre 3-5 h), formando cadeias de polímero de elevado peso molecular (poderá ser visto na GPC).

De acordo com GPC, o crescimento das partículas é proporcional às frações de volume de cada polímero contido em seu interior¹⁸⁷. Por isso, observou-se nos resultados obtidos por RMN de ^1H em conjunto com a MEV, que quando as frações poliméricas aumentam, também aumenta significativamente os diâmetros das partículas nos tempos de 0,5 h a 3 h, a partir deste ponto o aumento não é tão significativo. Entre 0,5 e 2,5 h, nas imagens de MEV, a morfologia é esférica; no tempo de 3 h a 5 h, as partículas apresentam protuberância⁷⁴, como a morfologia framboesa, dado o aumento da F_{PH} nas partículas, em cuja fase aquosa ainda conserva uma quantidade de HEMA. Assim, o látex contém aproximadamente dois tipos de polímeros: um rico em PHEMA e um em poliestireno. A superfície deste látex é rica em PHEMA e o núcleo, em poliestireno^{68,185}.

Comparado os tempos de polimerização P(S-HEMA) com as partículas com complexo de európio $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Fen}]$ incorporado, observa-se que estas apresentaram o mesmo comportamento da partícula pura e maior quantidade de F_{PH} e F_{PS} . Porém, no início (0,5 h), nessa mesma relação, observou-se 4% a menos de F_{PH} e ausência de monômero HEMA no interior da partícula, havendo, entretanto, um aumento de 80 nm no diâmetro da partícula, o que pode estar atribuído ao aumento de F_{PS} em 8%. Conforme a Tabela 18, no tempo de 2 h, observou-se uma diminuição da F_{PS} (16%) e F_{PH} (4%) e um aumento da $F_{S(m)}$ (1,7%) e da $F_{H(m)}$ (18,9%); em 2,5 h, houve aumento da $F_{H(m)}$ (4,3%) e da F_{PS} (8,7%), com inchaço de $F_{S(m)}$ (26,7%), 8,2% a menos do que a partícula pura (34,8%), continuando a intumescer chegando a 35,82% de $F_{S(m)}$ no tempo de 3 h. Também se observa que em 3 h a fração F_{PH} é de apenas 3% e a da partícula pura é 27%; em seguida (4 h e 5 h), as partículas apresentam o mesmo comportamento com aumento da F_{PH} chegando a 28,2%, enquanto a partícula pura foi de 31,2%. Isso evidencia que esse complexo está interferindo na polimerização e na difusão do monômero

dentro da partícula, devido à diferença da composição de valores, no tempo de intumescimento e tamanho da partícula. Conclui-se, ainda, que em 0,5 a 2 h o rendimento da reação é maior na partícula P(S-HEMA)EuF; e em 0,5 h o rendimento aumentou 5% em relação a partícula pura, com evidência que o complexo melhora a cinética de polimerização do estireno devido ao valor da F_{PS} aumentar de 8,7% em relação P(S-HEMA). Porém, não interferiu na morfologia da partícula, que preserva a morfologia framboesa da partícula pura, no mesmo tempo (3 a 5 h), como apresentada nas imagens MEV.

Comparado a cinética de polimerização da partícula P(S-HEMA)EuH, que contém o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, com a partícula pura é possível observar que no tempo de 0,5 h a 2,0 horas as frações de F_{PH} , F_{PS} e $F_{S(m)}$ permanecem quase constantes, muito diferente da partícula pura, que em 1,0 h há uma diminuição da F_{PS} e um aumento da F_{PH} , e em 2,0 h a partícula pura aumenta as F_{PS} e $F_{S(m)}$ e diminui a F_{PH} , além de ter apresentado um aumento 20 nm a mais que as partículas de P(S-HEMA). Comparando com as imagens de MEV dessas partículas é possível ver que no tempo de 2 h há uma mudança significativa na morfologia da partícula P(S-HEMA)EuH, a qual apresentou uma cavidade (morfologia anômala), diferente da morfologia das partículas P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuF, que apresentaram morfologia esférica. Quando atinge 2,5 h do início da polimerização a $F_{S(m)}$ aumenta, a partícula é intumescida e permanece com a mesma morfologia anômala, aumentando apenas o tamanho da cavidade. O intumescimento da $F_{S(m)}$, no mesmo tempo, foi semelhante as partículas de P(S-HEMA) e de P(S-HEMA)EuF. A $F_{S(m)}$ continua alta até 3,0 h, semelhante ao comportamento da partícula P(S-HEMA)EuF e diferentemente da partícula pura. Esse resultado mostra que o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ interfere na cinética de polimerização e na morfologia da partícula, o que pode ser atribuído às diferenças na estrutura de separação de fase causadas pelas cadeias poliméricas dentro das partículas nos dois domínios (PHEMA-ricas e PS-ricos), com diferentes hidrofobicidade. Ou este fato pode ser atribuído ao complexo, que pode estar alterando o grau de segregação no interior da partícula, devido a mudança nas tensões interfaciais desses domínios, acarretando uma anisotropia de composição e polaridade diferentes, ocasionando a mudança na morfologia da partícula (as frações dos polímeros ficaram constantes entre 0,5 h a 2,0 h e a partícula não intumesciu de monômero). A partir das 3,0 h as 5,0 h, a morfologia da partícula apresentou protuberância semelhante às das outras duas partículas, conservando, porém, a morfologia anômala, o que pode ter ocorrido devido ao aumento da F_{PH} no látex, como apresentado na Figura 42.

O látex P(S-HEMA)EuH apresentou o maior rendimento no tempo de 2,5 h e 3,0 h, em comparação a P(S-HEMA) e a P(S-HEMA)EuF, de 14,6% e 18,1%, respectivamente. A partir de 4,0 h o rendimento desse látex foi menor, mas foi a que apresentou o maior diâmetro de partícula (635 nm). Foi confirmado por Grant¹⁸⁸ que o tamanho das partículas de poliestireno aumenta, em geral, com o aumento da concentração do iniciador, também aumenta a força iônica da fase aquosa e, por conseguinte, diminui a energia de interação. Galembeck¹⁸⁹ confirma que com o aumento da força iônica da mistura reacional nas partículas P(S-HEMA) aumenta o diâmetro das partículas. Em nossa pesquisa, houve aumento no diâmetro das partículas podendo ser atribuído ao complexo funcionar como um cocatalizador para aumentar o rendimento. Já é conhecido na literatura que os complexos de lantanídeos funcionam como catalizador¹¹⁰, tanto para estireno¹⁹⁰ e como para acrilatos^{186,191}.

É possível que as moléculas de água do complexo estejam sendo substituídas pelos grupos carboxila do HEMA, devido à labilidade da água ser muito maior que a do monômero, podendo causar uma diferença maior na polimerização e interferir nos domínios (PHEMA-ricas e PS-ricos), apresentando uma morfologia anômala. Neste tempo de formação (0,5 às 2,0 h), observa-se uma quantidade maior de F_{PH} , o que deve estar causando a morfologia anômala, pois vários artigos relatam que o aumento de acrilatos forma esta morfologia². Observou-se, também, que o tempo de vida e a eficiência de emissão aumentam quando se mistura o monômero HEMA com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e diminuem quando se mistura o complexo com o monômero de estireno. De alguma maneira, o HEMA está coordenado com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$. A Figura 61 mostra a comparação das análises de formação da do látex com morfologia anômalas e framboesa pelas técnicas MEV, GPC e RMN ¹H.

5.5 INFRAVERMELHO

A Figura 62 mostra os espectros de infravermelhos das partículas de P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH com o tempo de polimerização de 2,5 h, no qual é possível observar os estiramento atribuídos ao poliestireno e poli(2-hidroxietil-metracrilato).

A Tabela 20, mostra os resultados da razão entre as áreas de absorbâncias entre estiramento 1727 cm^{-1} (atribuída ao grupo acrílico C=O) e 700 cm^{-1} (deformação fora do plano anel estireno aromático)¹⁶⁵ nos três látices; as frações mostram que inicialmente os látices são mais ricos com monômeros acrílicos e com 2,5 h há uma redução significativa deste, e com 5,0

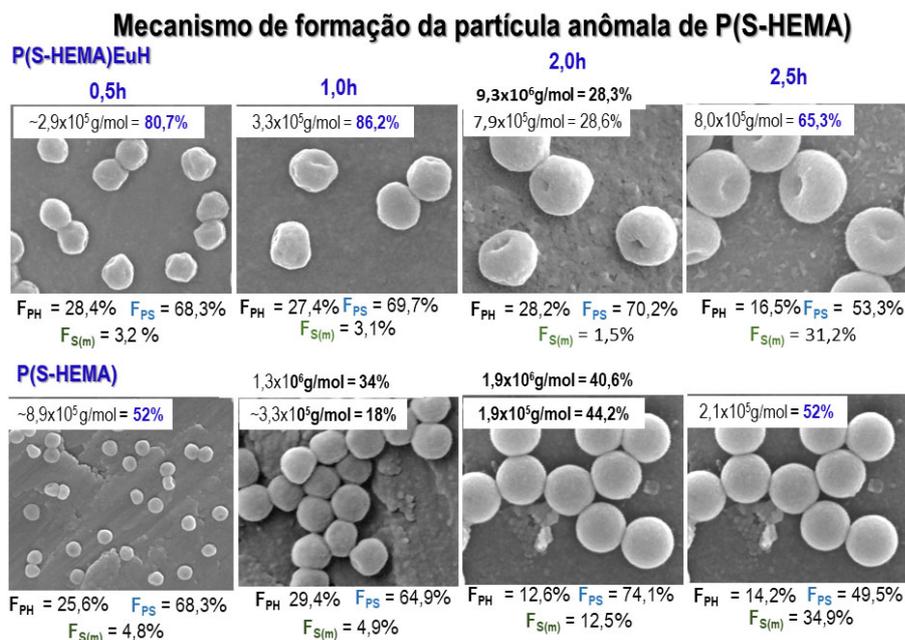


Figura 61: Comparação da formação da partícula P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuH pelas técnicas MEV, GPC e RMN ^1H .

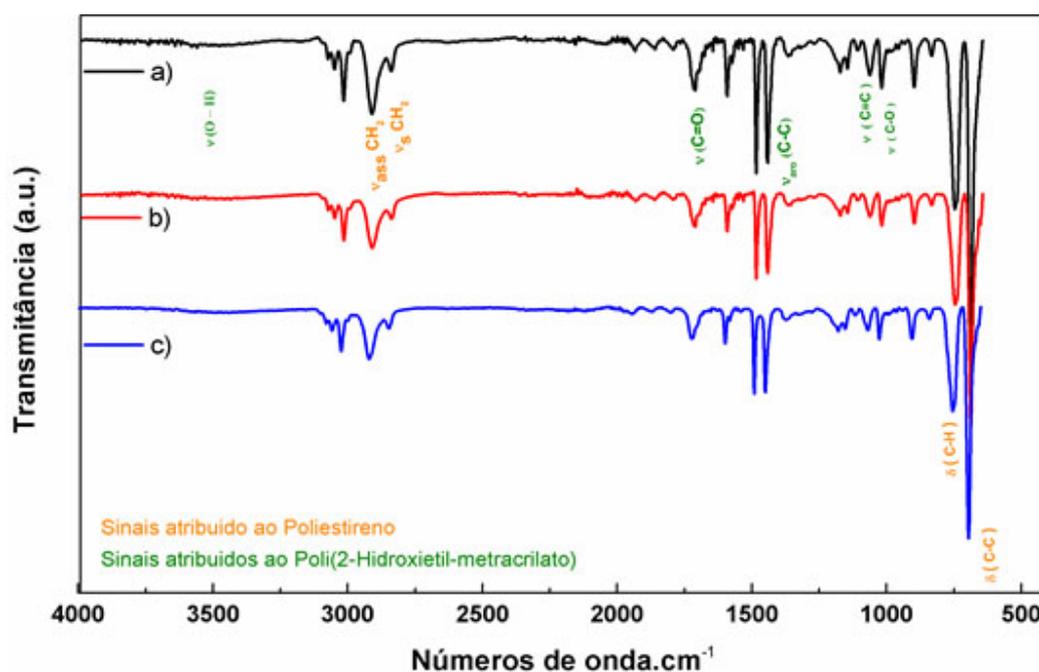


Figura 62: Espectro de Infravermelhos da partículas com o tempo de 2,5 h: a) P(S-HEMA); b) P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH.

horas de polimerização há um aumento quando a partícula incha de monômero no tempo de 2,5 h há uma redução significativa do acrilato. Resultados similares aos obtidos pelo de RMN de prótons.

Esses resultados confirmam a heterogeneidade de composição química entre as partículas

Tabela 20: Razão entre a área de absorvência do grupo acrílico e anel aromático

Tempo	Razão A_{1727}/A_{700}		
	P(S-HEMA)	P(S-HEMA)EuF	P(S-HEMA)EuH
0,5 h	—	0,4300	0,5484
2,5 h	0,2500	0,2563	0,2844
5,0 h	0,5084	0,5408	0,5117

de látex P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH pertencentes as diferentes frações. A heterogeneidade morfológica e de composição química de uma látex está relacionada aos eventos complexos e inter-relacionados, envolvidos na nucleação, crescimento e terminação das partículas².

5.6 ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA INFLUÊNCIA DOS COMPLEXOS NA DESCOMPOSIÇÃO DE AZUL DE METILENO COM $K_2S_2O_8$

Objetivo deste experimento foi determina se existe alguma interação ou coordenação entre os complexos de európio e os radicais livres do KPS que modifique ou alterem o processo de polimerização da partícula de P(S-HEMA). Para tentar elucidar este efeito, foi usado oxidação do corante azo pelo KPS, usou-se a mistura do monômero HEMA e $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ e outro sistema com $[Eu(btfa)_3 \cdot fen]$.

O persulfato pode descolorir eficientemente o corante azo (azul de metileno) através da oxidação deste composto, o que nos permitiu a determinação espectrofotométrica rápida por monitoramento da decomposição do corante com o persulfato; podendo ser após a ativação pela adição de íon ferroso ou aquecimento. Essa descoloração é fortemente dependente da quantidade de persulfato adicionado. Nesta análise tem como objetivo estudar a influência do complexo na descoloração de oxidação do azul de metileno; utilizando as mesma condições de sínteses que foram sintetizadas as partículas e com a quantidade de corante na condições ideais que responde a linearidade¹⁹². Foi estudado esse efeito com o tempo de reação lida no comprimento de onda 632 nm. A influência do tempo de reação na extensão de descoloração de cada sistema foi investigada como mostrado na Figura 63. A extensão da descoloração é representada pela variação de absorção ($\Delta A = A_0 - A_t$). Onde A_0 e A_t são a absorvência da solução de corante antes da reação e no tempo de reação. Utilizou-se a mesma concentração de persulfato em todos sistemas testados

Na Figura 63 e a Tabela 21 mostram os espectros de absorção da descoloração do azul de

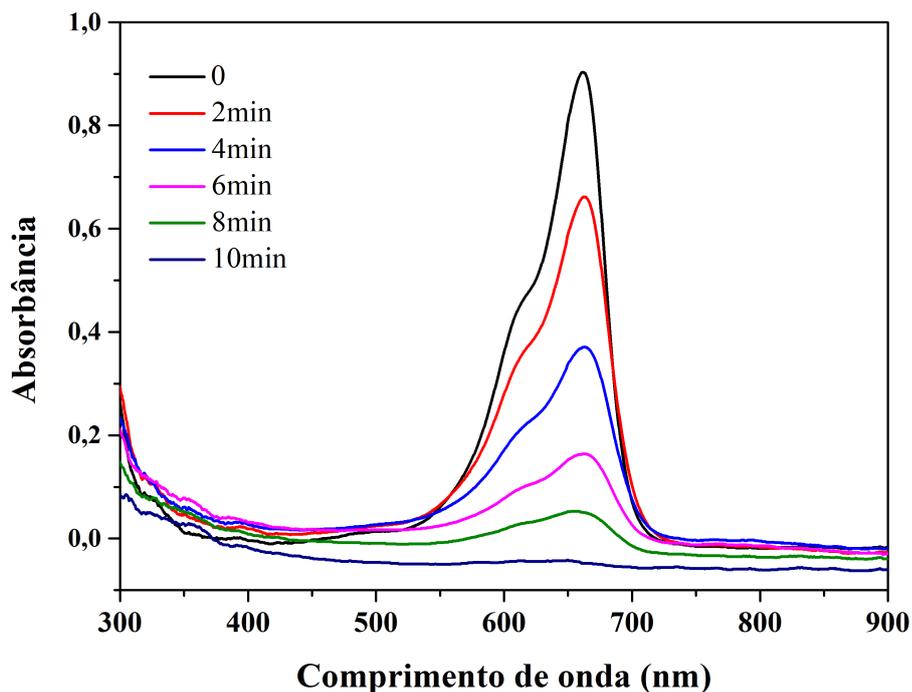


Figura 63: Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como ($K_2S_2O_8$) em diferente tempo, na temperatura 70 ± 1 °C.

metileno como ($K_2S_2O_8$) em diferente tempo; no qual pode observar que no tempo de 8 minutos a absorbância é 0,05 no qual reduziu 94,6%.

Tabela 21: Mostram o estudo da decomposição de azul de metileno com $K_2S_2O_8$ com o passar do tempo, na temperatura 70 ± 1 °C.

Tempo	Absorbância	% Variação
0 min	0,901	—
2 min	0,661	26,64
4 min	0,371	58,82
6 min	0,164	81,80
8 min	0,05	94,45

Pelos os fatos dos complexos de európio não são solúveis em água foi testando o sistema adicionado o monômero HEMA para solubiliza-los. Inicialmente foi testado o monômero com azul de metileno na mesma condição acima, sem adicionar o catalizador para observa se há influência do monômero no corante com o tempo de aquecimento. Na Figura 64 mostra que não há nenhuma influência no corante quando adicionamos o monômero. Então foi adicionado o catalizador para estudar o tempo de decomposição do corante azo; onde a Figura 65 mostra a decomposição do azul de metileno por KPS em presença do monômero HEMA. Observamos que tempo de decomposição do corante quando adicionamos o monômero foi de 1h20min. No

sistema quando adicionamos o complexo EuF apresentado na Figura 66 foi observado que deposição foi até 40 min; a partir desse tempo não foi possível observa variação na absorbância devido a solução fica turva.

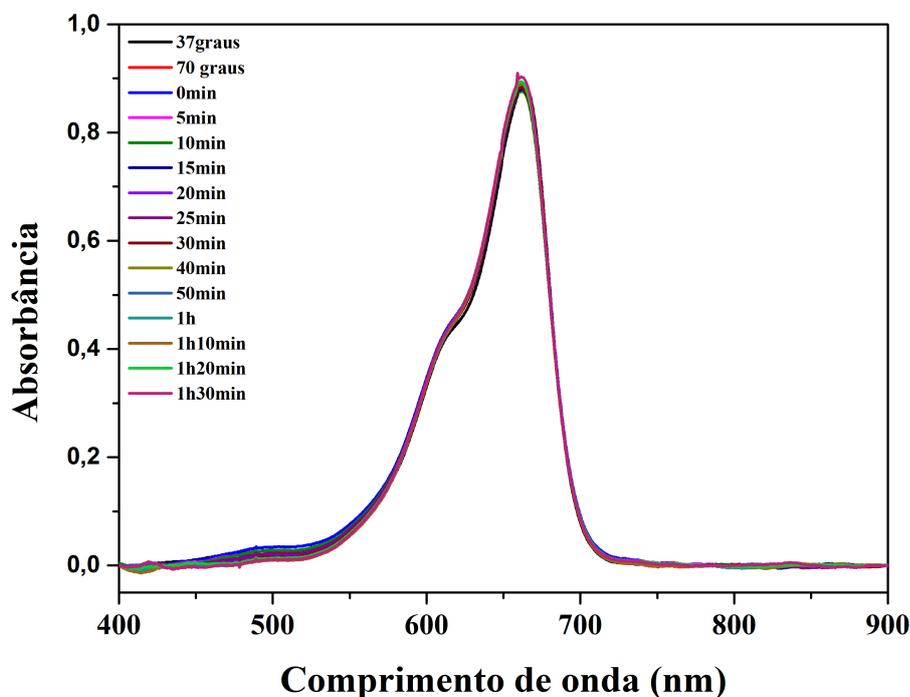


Figura 64: Espectros de absorção de azul de metileno como e HEMA sem catalizador, e em diferente tempo.

A Figura 67 mostra a decomposição do corante por KPS quando adicionado o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$. A decomposição do corante só foi possível acompanhada até 25 min devido a polimerização do HEMA e a solução começa a ficar turva dificultando a obtenção do espectro.

Na Tabela 22 a porcentagem de variação nos três sistemas com cada tempo. Observa-se no tempos de 5 min o sistema que não tem complexo variou 14,13%, já com complexo EuF foi 12,02% e com EuH foi de 9,02%; a diferença entre os sistemas puro e com EuF é 2% e em relação ao EuH foi 5%; e com passar do tempo a diferença de variação é de 3%; mostrando que o complexo que tem água na primeira esfera de coordenação interferiu mais na porcentagem de descoloração do corante. Também foi feito o teste utilizando o monômero de estireno e HEMA nas mesmas condições das partículas, mas não foi possível avaliar a transmitância devido que o sistema ficarem turvos.

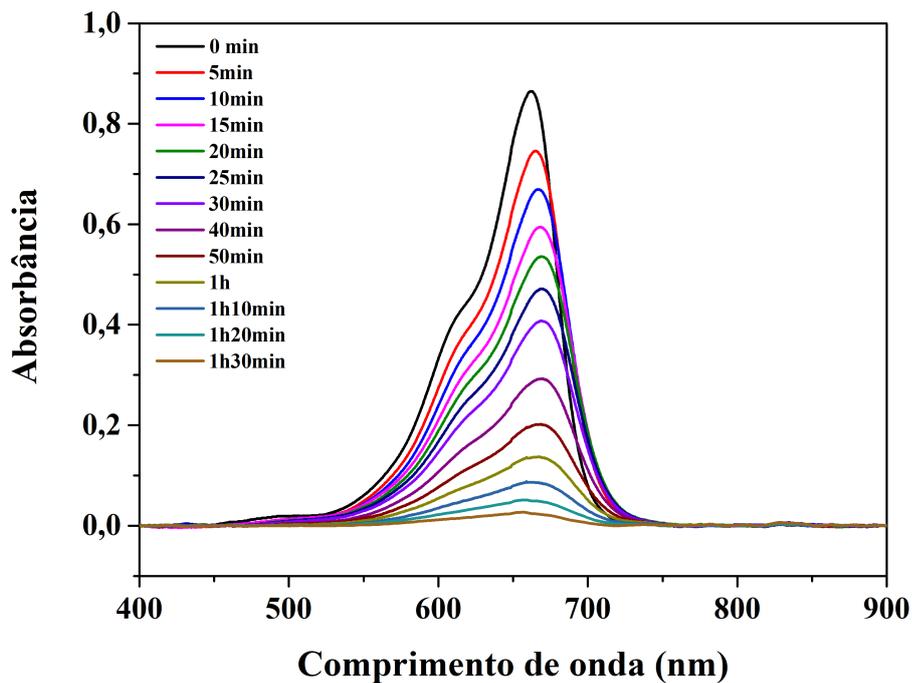


Figura 65: Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $(K_2S_2O_8)$ e HEMA em diferente tempo, na temperatura $70 \pm 1^\circ C$.

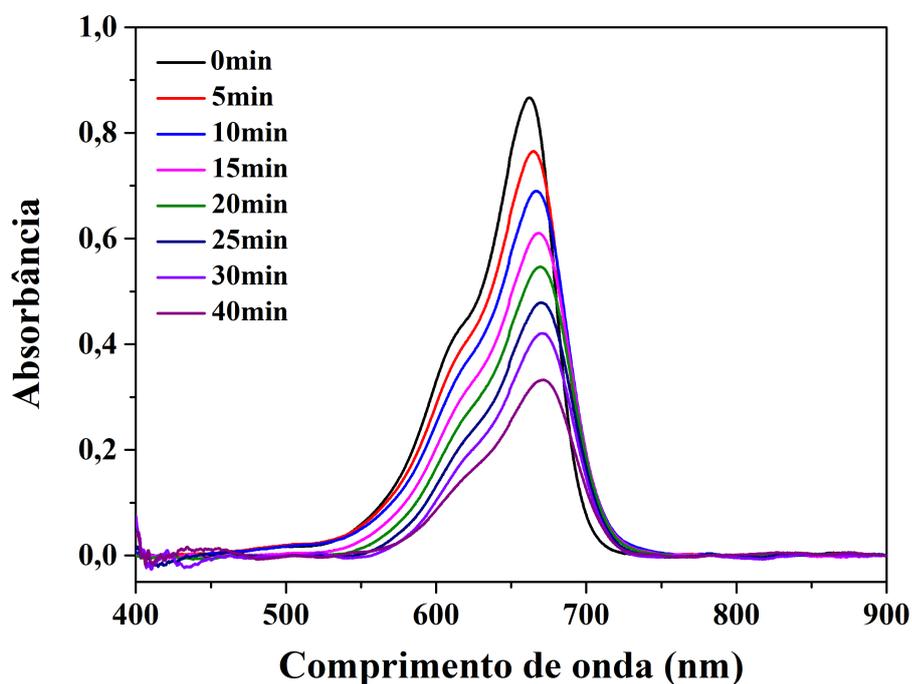


Figura 66: Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $K_2S_2O_8$, HEMA e EuF em diferente tempo, na temperatura $70 \pm 1^\circ C$.

5.7 NANOCOMPÓSITO DE LÁTEX COM NANOTUBOS DE CARBONO

Com a finalidade de ser utilizado na decoração dos nanotubos de carbono foi sintetizado o nanolátex de P(S-HEMA) com $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ -P(S-HEMA)-Eu incorporados.

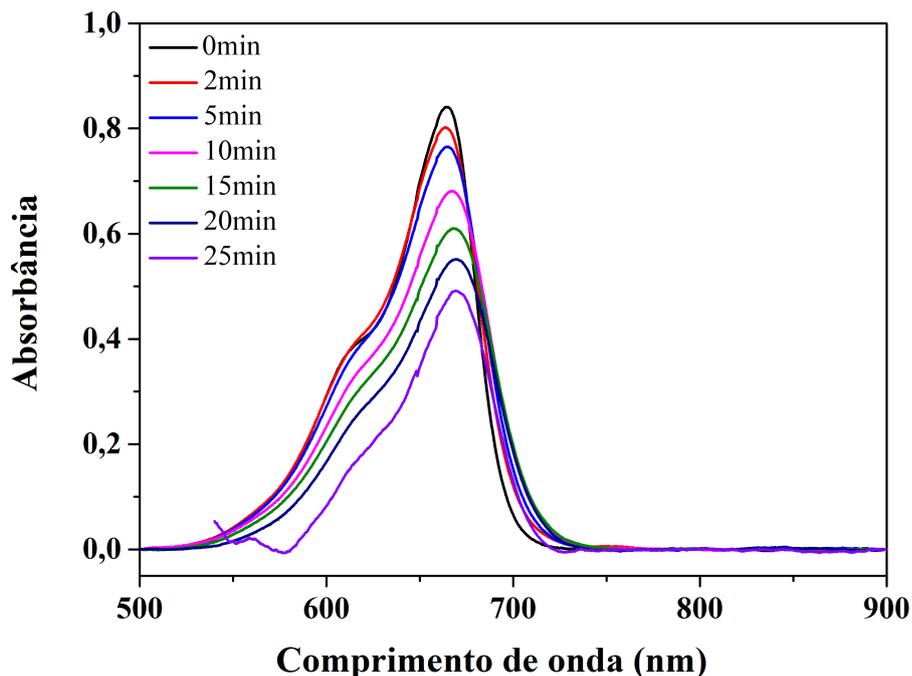


Figura 67: Espectros de absorção da descoloração do azul de metileno como $K_2S_2O_8$, HEMA e EuH em diferente tempo, na temperatura $70 \pm 1^\circ C$.

Tabela 22: Estudo da decomposição do azul de metileno (AM) no sistema com e sem o monômero HEMA

Tempo (min)	HEMA+ AM						Corante + AM		
	$K_2S_2O_8$		$Eu(btfa)_3 \cdot fen$		$Eu(btfa)_3(H_2O)_2$		t (min)	$K_2S_2O_8$	
	Abs.	% Var.	Abs.	% Var.	Abs.	% Var.		Abs.	% Var.
0	0,8643	—	0,8659	—	0,8384	—	0	0,901	—
5	0,7422	14,13	0,7618	12,02	0,7628	9,02	2	0,661	26,64
10	0,6599	23,65	0,6802	21,44	0,6697	20,12	4	0,371	58,82
15	0,5810	32,78	0,5958	31,19	0,5949	29,05	6	0,164	81,79
20	0,5211	39,70	0,5287	38,94	0,5325	36,49	8	0,05	94,45
25	0,4577	47,04	0,4585	47,04	0,4646	44,59			
30	0,3961	54,17	0,4001	53,79					
40	0,2861	66,89	0,3172	63,36					
50	0,1993	76,93							
60	0,1355	84,31							
70	0,0864	90,00							
80	0,0495	94,27							
90	0,0242	97,20							

Abs.=absorbância; **Var.**=variação da absorbância; **AM**=azul de metileno

A Figura 68 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanolátex P(S-HEMA)-Eu e sua distribuição de diâmetro, nas quais foi observada uma diminuição de 89,2% no diâmetro, que passou de $622,0 \pm 39,1$ nm para $67,0 \pm 5,2$ nm quando usamos a técnica de polimerização em emulsão com surfactante, com objetivo de diminuir o tamanho da partícula. Esse tamanho de partícula de P(S-HEMA) com $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$ incorporado ainda não foi

relatado na literatura.

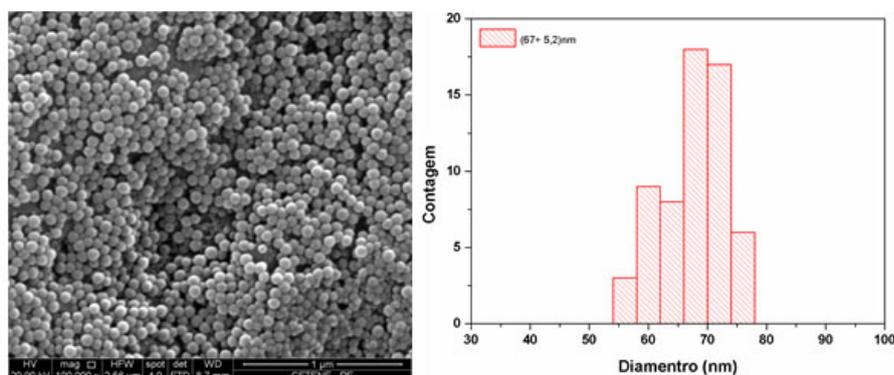


Figura 68: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da P(S-HEMA)-Eu em um tempo de síntese de 6 h.

Na Figura 69 observa-se a micrografia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono (CN_x) e decorado com as nanopartículas de P(S-HEMA)-Eu. As imagens no campo claro mostram aderência dessa partícula ao nanotubos de carbono.

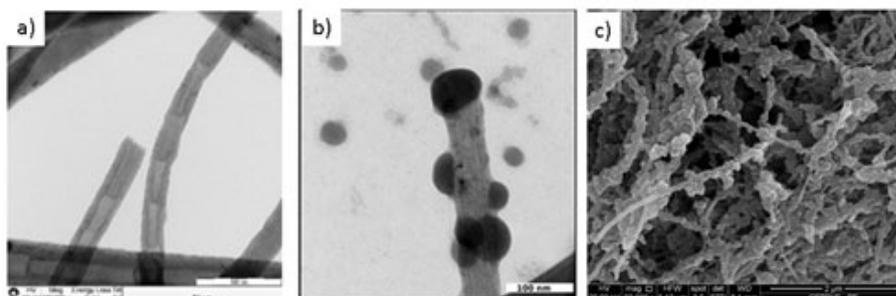


Figura 69: Micrografia eletrônica de transmissão (TEM) no campo claro;): a) CNT; b) CNT/P(S-HEMA)-Eu nanopartículas e c) micrografia nanocompósito¹⁷⁰.

A Figura 70 mostra os nanotubos dispersos em água depois de dois dias, os quais apresentam coloração preta. Quando as partículas de P(S-HEMA)-Eu são aderidas à superfície desses nanotubos, estes passam a apresentar uma coloração azulada. O nanocompósito, quando irradiado com luz ultravioleta apresenta luminescência no vermelho característica do íon európio (III).

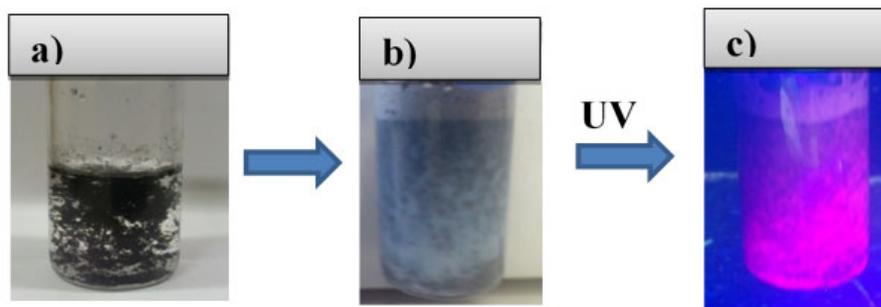


Figura 70: a) Dispersão do nanotubo de carbono (CNT); b) dispersão coloidal de CNT/P(S-HEMA)-Eu e c) amostra sob luz ultravioleta emitindo no vermelho.

5.7.1 Propriedade luminescente do nanocompósito

As medidas de excitação foram realizadas a 298K, na região de 200 a 400 nm, com emissão monitorada em 612 nm, que corresponde à transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Nos complexos isolados, a banda larga entre 220 – 400 nm é atribuída a transições do tipo $\pi - \pi^*$ de absorção do ligante btfa¹⁷⁶. Os espectros de excitação foram obtidos com a finalidade de estabelecer em qual comprimento de onda o sistema terá maior população do estado emissor (5D_0 do íon Eu^{3+}). A presença destas bandas de absorção, características do ligante no espectro de excitação, indica que os ligantes estão coordenados ao íon Eu^{3+} e que este é excitado, preferencialmente, via transferência de energia intramolecular, através do estado tripleto do ligante btfa.

Na Figura 71 podemos observar os espectros de excitação do nanocompósito de látex e do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ sólido, que apresenta excitação máxima em 396 nm. Quando o mesmo é incorporado às partículas de P(S-HEMA), seu máximo é deslocado para menor comprimento de onda (364 nm); quando essas partículas estão aderidas na superfície dos nanotubos, o máximo é deslocado para 335 nm. Os nanotubos puros apresentam um máximo de excitação em 322 nm. Esse máximo de excitação está deslocado para menor comprimento de onda quando o complexo está incorporado nas partículas de P(S-HEMA). Isto significa que o P(S-HEMA) afeta a esfera de coordenação do íon európio e a transferência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} .

5.7.1.1 Espectros de emissão do nanocompósito

A continuação serão discutidos os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} puro e quando ele está incorporado nas nanopartículas P(S-HEMA) e no nanocompósito.

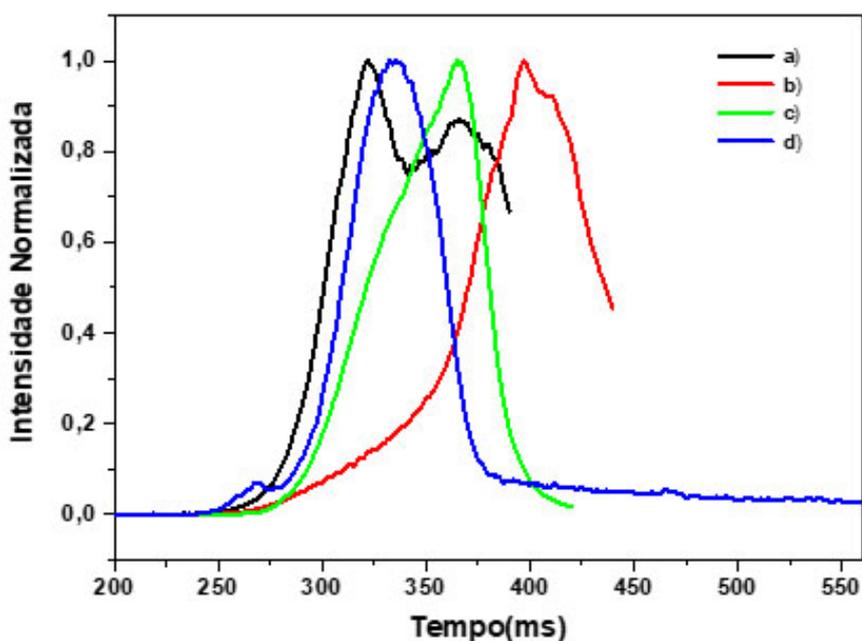


Figura 71: Espectros de excitação: a) CNT $\lambda_{emis} = 413$ nm; b) complexo $[Eu(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$; c) P(S-HEMA)-Eu e d) CNT-P(S-HEMA)-Eu; $\lambda_{emis} = 612$ nm (b,c e d).

A Figura 72 apresenta os espectros de emissão dos complexos de európio nas nanopartículas P(S-HEMA)-Eu e nos nanocompósitos apresentam emissão na região do vermelho, com as transições mais comuns do európio, partindo do nível 5D_0 , que é um estado com $j = 0$ e não degenerado, para o estado fundamental $^7F_{0,1,2,3,4}$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é chamada de “hipersensível”, devido à sensibilidade ao ambiente químico. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos espectros é própria de um ambiente de baixa simetria ao redor do íon; os espectros apresentaram essa transição, a qual pode estar ocupando um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s ¹⁷⁷; mostrado na Figura 72.

5.7.1.2 Tempo de vida e eficiência quântica de emissão do nanocompósito de látex

A Figura 73 mostra as medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados, 5D_0 , as quais foram realizadas em temperatura ambiente, através do monitoramento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e, também fornece informações sobre os processos competitivos de decaimento radiativo e não radiativo.

Os gráficos estão na escala logarítmica versus tempo de vida e representam o melhor ajuste linear ($r = 0.99$) para os dados, sendo considerados apenas um sinal exponencial. Para o

tículas diminui em 11,5%; quando incorporado aos nanotubos, este tempo de vida aumenta em 35%; já em relação a partícula, esse tempo aumenta em 55%. Estes dados mostram que a contribuição radiativa nesses nanotubos aumenta o tempo de vida do estado emissor 5D_0 , e a não radiativa diminui. Isso pode-se ser explicado quando o nanocompósito se forma, onde as moléculas de água do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ que age como supressora da intensidade de luminescência por processos não radiativos, devido ao acoplamento entre o nível emissor 5D_0 e os osciladores O–H de maior energia são provavelmente substituídas pelo grupo carbonila do HEMA da P(S-HEMA), e quando o nanocompósito forma pela interação com os nanotubos, provavelmente o complexo está na superfície da partícula P(S-HEMA), com isso aumenta a população do estado emissor do íon Eu^{3+} . Também foi possível observar que no nanocompósito houve o aumento da eficiência quântica em 112% em relação ao complexo puro, e 39,1% em relação a P(S-HEMA)-Eu. Isto ocorre devido a diminuição da taxa não radiativa e o aumento da taxa radiativa.

A Tabela 23 apresenta os parâmetros de intensidade, taxas de decaimento e eficiência quântica para o complexo sólido, quando incorporado nas nanopartículas P(S-HEMA)-Eu e no nanocompósito de látex.

O parâmetro Ω_2 do complexo na partícula P(S-HEMA)-Eu e no nanocompósito (CNT/P(S-HEMA)-Eu) apresenta um aumento de 70% em relação ao complexo puro. Este aumento é proveniente da alteração da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, o que demonstra a existência de variações do ambiente químico ao redor do metal. Por sua vez, essas variações podem ser atribuídas à simetria do sítio de coordenação e à influência do ligante ao redor do íon Eu^{3+} . Com isso, a eficiência quântica de emissão também aumenta, aumentando a taxa radiativa e diminuindo a taxa não radiativa.

A influência da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser inferida pela razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{12}), como mostrado na Equação 5.1, anteriormente citada.

Pelos valores de I_{12} apresentados na Tabela 23, é possível observar mudanças nestas intensidades das transições no complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ puro e também quando este é incorporado na partícula P(S-HEMA)-Eu e no nanocompósito (CNT/P(S-HEMA)-Eu). Normalmente verifica-se nos complexos de Eu^{3+} , que quanto maior o parâmetro I_{12} , menor o caráter centrosimétrico do complexo⁵³, no qual pode-se relacionar a mudança do ambiente químico arredor

Tabela 23: Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}), não radiativo (A_{NRAD}), total (A_T), tempo de vida (τ) e eficiência quântica de emissão (η), do complexo sólido, com nanopartícula P(S-HEMA)-Eu e com nanocomposito de látex (CNT/ P(S-HEMA)-Eu).

Amostra	A_T s^{-1}	A_{NR} s^{-1}	A_{NRAD} s^{-1}	τ (ms)	η (%)	Ω_2 (10^{-20}) cm^{-1}	Ω_4 (10^{-20}) cm^{-1}	I_{12}
Eu(btfa) ₃ ·(H ₂ O) ₂	2941	659	2282	0,340	22,41	15,59	6,66	9,01
P(S-HEMA)-Eu [†]	3333	1143	2190	0,3008 ± 0,0026	34,29	29,76	8,62	17,32
CNT-P(S-HEMA)-Eu*	2176	1038	1137	0,4595 ± 0,0068	47,71	26,56	8,34	15,22

†Exc=365 nm, *Exc=334 nm

do íon. Quando essa razão aumenta indica que há uma maior interação do íon Eu³⁺ com a sua vizinhança.

Os parâmetros Ω_2 do complexo, na partícula e no nanocomposito aumentaram. Isso pode ser atribuído a provável substituição da molécula de água na esfera de coordenação do íon Eu³⁺ pelo grupo HEMA da partícula, e/ou provavelmente aos nanotubos de carbonos, que estejam contribuindo na coordenação do complexo, o qual se supõem que estejam na superfície da partícula. Com isso a eficiência quântica de emissão também aumentou, refletindo na diminuição da taxa não radiativa quando o nanocomposito foi formado.

5.8 MICROPARTÍCULA DE POLIESTIRENO (PS) E FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE COM -OH, -COOH E -N(CH₃)₂

As micropartículas monodispersa são amplamente aplicadas no campo da biomédica como materiais de suporte em kits de teste de diagnostico por exemplo, teste de aglutinação, como transportadores na separação cromatográfica de bioafinidade etc¹⁹³. Com a finalidade de usar microesfera como kit de diagnóstico de dengue foi sintetiza micropartículas de poliestireno incorporadas com a Cumarina-6 e outras com Rodamina 640 com grupos (-OH, -COOH e -N(CH₃)₂) na superfície. Esses grupos foram escolhido, devido poder fazer imobilização covalente por meio de reações química na superfície da partícula¹⁹⁴.

As Figuras 74, 75 e 76 mostram a microscopia eletrônica de varredura das partículas de poliestireno (PS) e quando essas são funcionalizadas com -OH, -COOH e -N(CH₃)₂:

- Inicialmente foi sintetizado poliácido acrílico que e o estabilizador estérico para síntese da micropartícula.
- Na primeira etapa, as partículas PS apresenta o diâmetro de $2,88 \pm 0,11 \mu m$ de forma esférica e com dispersão de diâmetro 3,8%;

- Na segunda etapa, quando incorporou grupos funcionais, observa-se: com o grupo OH (HEMA) na superfície da partícula, houve um aumento de 20% no diâmetro da partícula em relação ao PS $3,46 \pm 0,279 \mu\text{m}$, com uma dispersão de 8%; com o grupo $-\text{COOH}$ (AA) do ácido acrílico houve um aumento de 6,9% no diâmetro $3,08 \pm 0,11 \mu\text{m}$; com grupos funcionais $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ houve um aumento de 11% no diâmetro $3,197 \pm 0,173 \mu\text{m}$ e dispersão de 5,4%.

As Figura 74 a 76 apresentam as microscopias eletrônica de varredura das partículas PS e partículas funcionalizadas com grupos COOH e incorporadas com Cumarina-6 e Rodamina 640. As partículas incorporadas com cumarina-6 não apresentaram mudanças nos diâmetros das partículas em comparação a elas pura, mas apresentou menor dispersão de diâmetro (3,5%), mostrando que a cumarina-6 interfere no processo de polimerização. No entanto, quando funcionalizada com $-\text{COOH}$ e incorporada com cumarina-6, houve uma pequena diminuição no tamanho (1%) em relação a ela pura. Quando essa partícula foi incorporada com rodamina 640, houve uma diminuição do diâmetro em relação a partícula funcionalizada com $-\text{COOH}$ e uma diminuição da monodispersão, ambas de 6,5%, além de ter havido uma aglomeração dessas partículas. Isso pode ter ocorrido, devido o corante apresentar carga positiva neutralizando a carga da partícula.

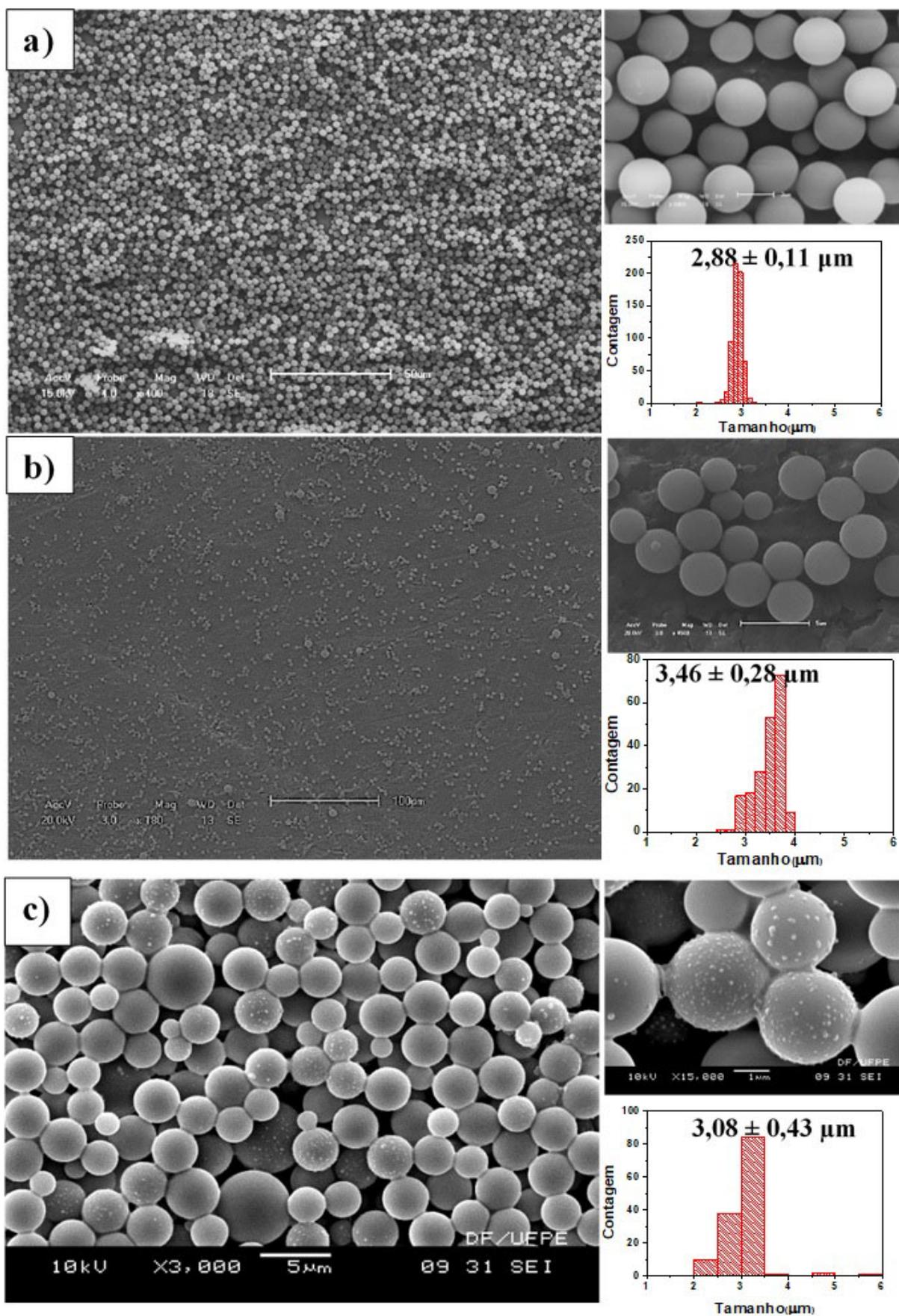


Figura 74: Imagens de microscopia eletrônica de varredura: a) das partículas PS; b) PS-HEMA; c) PS-AA

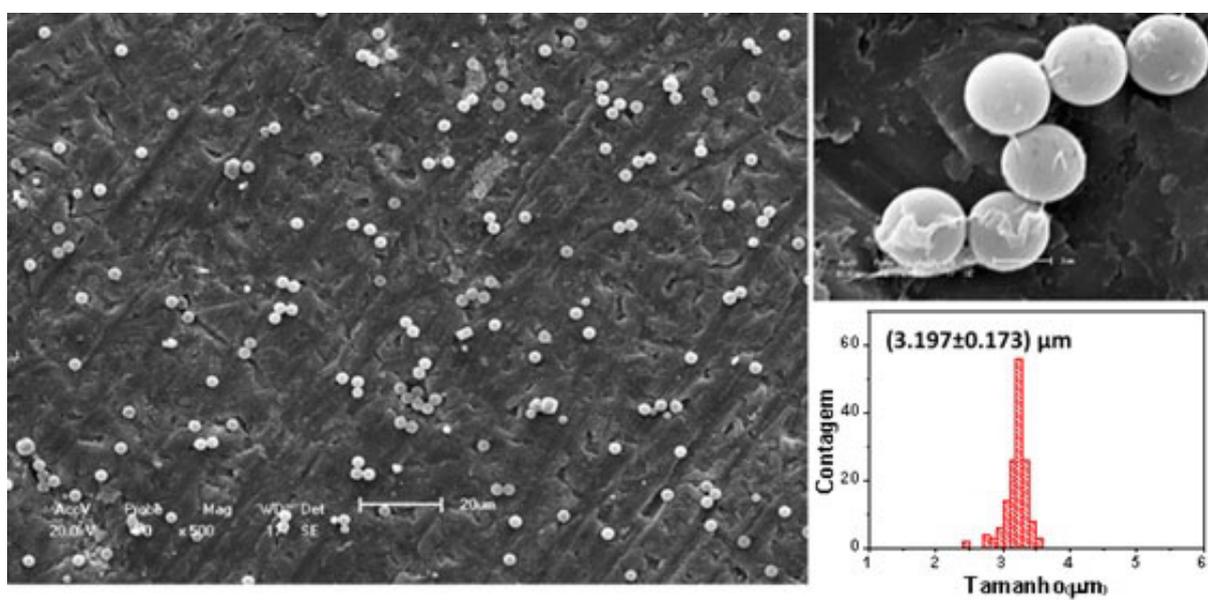


Figura 75: Imagens de microscopia eletrônica de varredura: PS-N(CH₃)₂

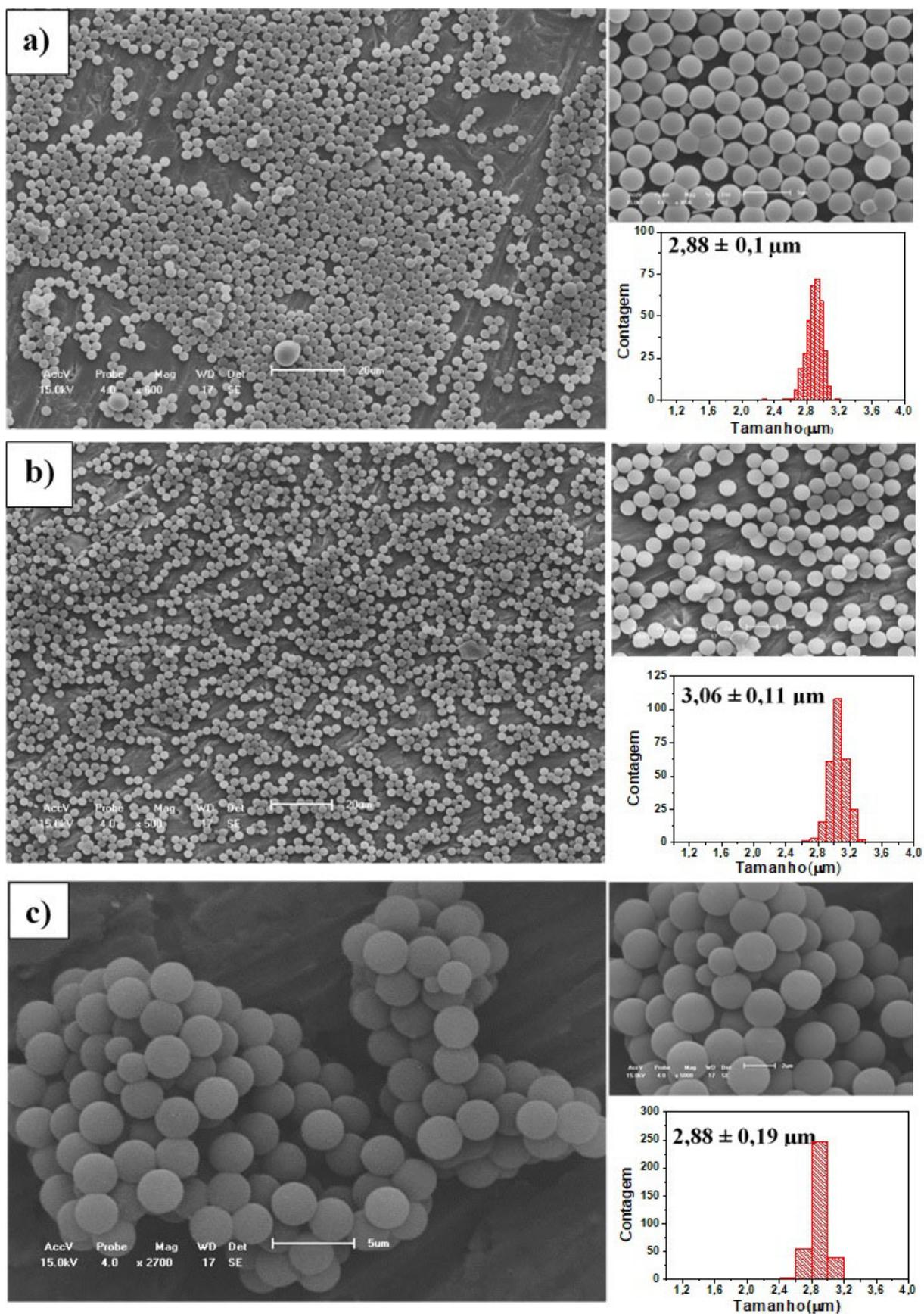


Figura 76: Imagens de microscopia eletrônica de varredura: a) PS-C6; b) PS-AA-C6; c) PS-AA R640.

5.8.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis das micropartículas de poliestireno com corante

O espectro de absorção do corante cumarina-6, mostrado na Figura 77, apresenta duas bandas de absorção na região UV, em torno de 207 e 270 nm, e uma no visível em 454 nm. A transição eletrônica em 270 nm corresponde à transição $\pi - \pi^*$ que é típica do esqueleto da base de cumarina-6, cuja transição está relacionada com a transferência de carga do anel benzênico à porção de piranhona¹⁹⁵. As citadas transições são associadas a uma excitação a partir do *HOMO* (o mais alto ocupado orbital molecular) e o orbital *homo*⁻¹, respectivamente, para o *LUMO* (o menor desocupado molecular orbital)^{196,197}.

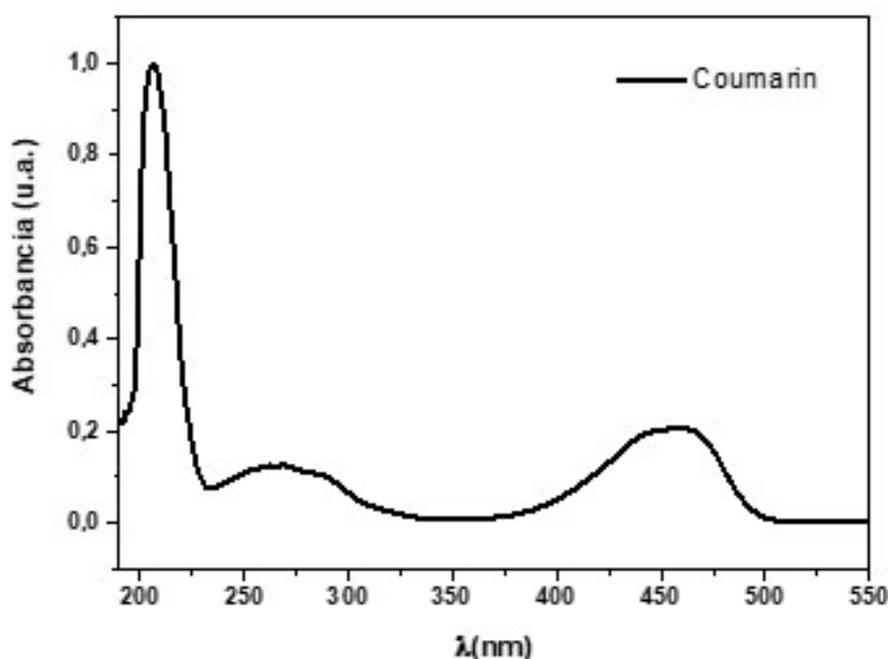


Figura 77: Espectros de absorção no UV-Vis da solução de Cumarina-6

A Figura 78 e 79 encontram-se os espectros de fluorescência (excitação e emissão) obtidos da solução etanólica cumarina-6 e das partículas incorporadas com cumarina-6. Comparando-se os perfis destes espectros, observa-se que eles não sofrem alteração significativa, sugerindo que as espécies emissivas existentes em ambos são semelhantes no estado eletrônico fundamental. As partículas de PS-AA-C6 incorporadas com cumarina-6 apresentaram o mesmo comportamento da PS, no mesmo máximo de excitação (465 nm) da solução de cumarina-6, só que, quando incorporado nas partículas, há um alargamento da banda de excitação^{195,198,199}. As bandas de emissão apresentam o mesmo comportamento para as duas incorporações, apresen-

tando emissão no verde. Na banda de emissão de PS-AA-C540 houve um deslocamento de 10 nm para maior comprimento de onda em seu máximo (o máximo de emissão para solução cumarina-6 é de 507 nm, já nas partículas estão em 517 nm).

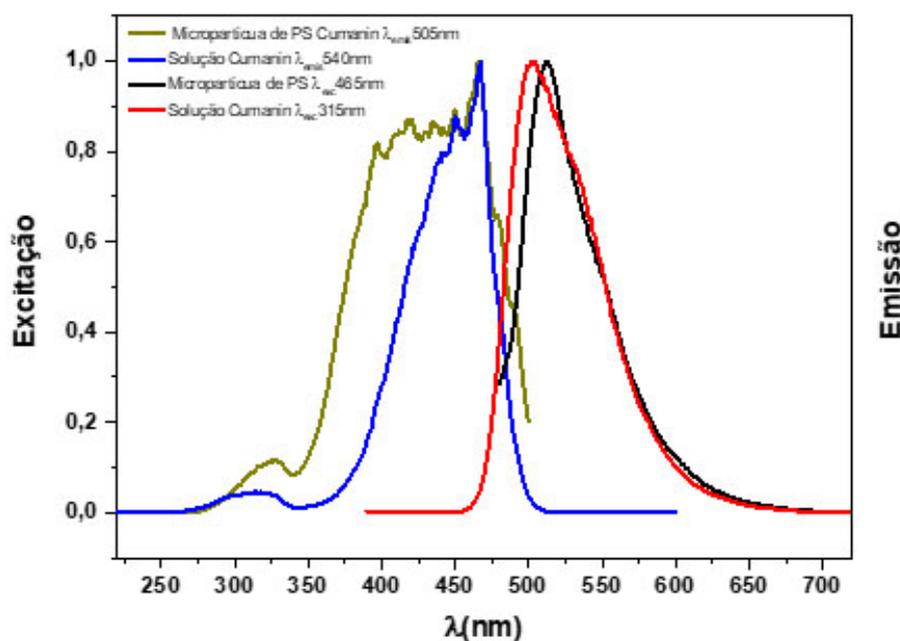


Figura 78: Espectros de excitação e emissão das partículas incorporadas com cumarina-6 (PS-C6).

Na Figura 80 encontra-se os espectros de fluorescência (excitação e emissão) obtidos da solução etanólica de rodamina 640 e das micropartículas incorporadas com rodamina 640^{200,124,201}. Comparando-se os perfis destes espectros, observa-se que eles não sofrem alteração significativa, sugerindo que as espécies emissivas existentes em ambos são semelhantes em seus estados eletrônicos fundamentais. As bandas de emissão apresentam o mesmo comportamento para as duas incorporações, apresentando emissão no vermelho. Na banda de emissão de PS-AA-R640 não houve um deslocamento de comprimento de onda em seu máximo (o máximo de emissão para solução Rodamina 640 é de 609 nm e também nas partículas).

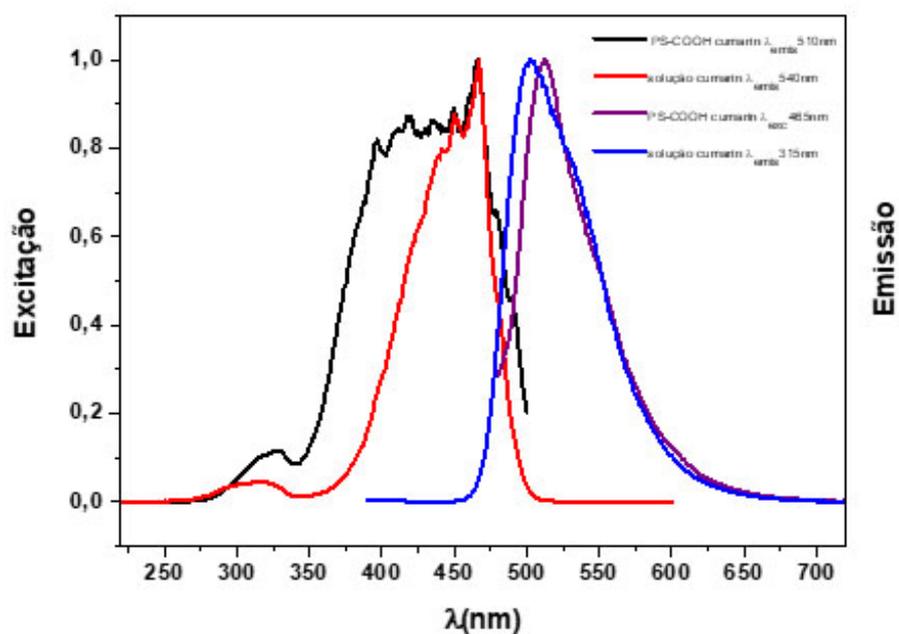


Figura 79: Espectros de excitação e emissão da micropartícula de poliestireno funcionalizada com AA e incorporada com cumarina-6 (PS-AA-C6).

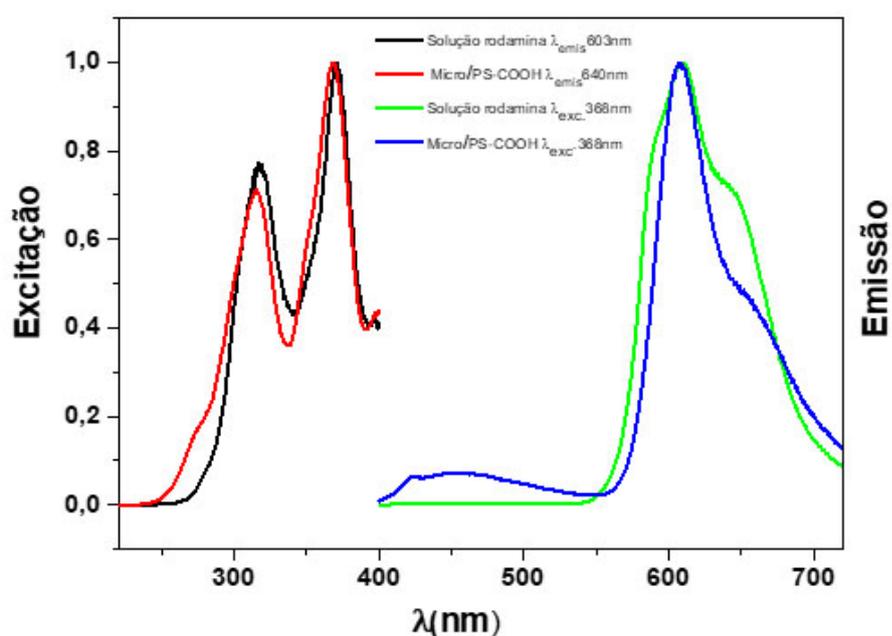


Figura 80: Espectros de excitação e emissão da micropartícula de poliestireno funcionalizada com AA e incorporada com rodamina 640 (μ -PS-AA- R640)

6 CONCLUSÕES

- Quando esse complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ é dissolvido no monômero HEMA e na mistura de HEMA/St, alterar os parâmetros de intensidade e a eficiência quântica, mostrando que o monômero HEMA protege o complexo do meio reacional;
- As mudanças nas condições de sínteses consistiram em uma boa ferramenta para o estudo das nanopartículas de P(S-HEMA) com os complexos de lantanídeos incorporados, no diz respeito ao diâmetro, à distribuição das nanopartículas e à mudança morfológica dessas partículas;
- As sínteses P_{Eu}H-4, P_{Eu}H-5, P_{Eu}H-6, melhores respostas obtidas para morfologia desejada, foram as que tiveram as seguintes condições NH_4OH (0 μL) e KPS (56,3 mg) neste estudo;
- A síntese escolhida que apresentou a melhor resposta para morfologia da partícula foi a P_{Eu}H-4, cujas condições foram Complexo (21,3 mg), Velocidade de agitação (480 rpm), NH_4OH (0 μL) e Catalisador (56,3 mg) e apresentou o maior diâmetro de partícula e da cavidade;
- As nanopartículas de P(S-HEMA) com os complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ incorporados apresentaram as transições características do íon európio; e observou-se em seu estudo que durante o processo de polimerização houve um aumento da intensidade de luminescência, dos parâmetros de intensidade, do tempo de vida e da eficiência quântica, sugerindo que pode estar ocorrendo uma interação do complexo com a matriz, devido à exclusão das moléculas de água do complexo, pois a influência da matriz coordenada ao íon lantanídeo altera a probabilidade de transferências de energia nas transições por dipolo elétrico, levando a um aumento na intensidade de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para o Eu^{3+} ;
- A adição do complexo de európio altera o crescimento da partícula. Quando $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ foi adicionado houve um crescimento de partículas muito mais rápido no início da reação, pois as partículas apresentaram um diâmetro em torno de 267 nm após 0,5 h; sem

o complexo este diâmetro é de apenas 186,7 nm. O diâmetro final após 5 horas é de 583 nm, comparado a 497 nm sem o complexo de Európio. Já com o complexo com água $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, em neste mesmo tempo, foi observado que um maior diâmetro (622 nm). A distribuição de massa molar também foi determinada por GPC e calculada em diferentes tempos de reação, onde foi possível identificar diferenças no peso molecular médio, na polidispersão e no pico multimodal para P(S-HEMA) e P(S-HEMA)EuH e P(S-HEMA)EuF;

- Já as partículas sintetizadas com os ligantes não apresentaram a morfologia (anômala) desejada; mostrando que é a estrutura do complexo é que interfere no processo de polimerização;
- As nanopartículas de P(S-HEMA) com os complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}]$ incorporados não apresentaram a morfologia anômala; mostrando que a estrutura do complexo com fenantrolina não interferiu na mudança morfológica no processo de polimerização.
- Os resultados RMN ^1H da composição das partículas determinadas em diferentes reações mostraram que a quantidade de PHEMA dentro das partículas após 0,5 h foram 25,6%, 21,6% e 28,4% em peso para P(S-HEMA), P(S-HEMA)EuF e P(S-HEMA)EuH, respectivamente. Uma vez que o HEMA é mais solúvel em água que o estireno, e que o persulfato é solúvel em água, as partículas nucleadas possuem uma quantidade maior de PHEMA, que está altamente acima da quantidade de monômero na mistura inicial; por isso é possível observar que no início há uma quantidade alta deste polímero. Após 2,5 horas, as partículas de P(S-HEMA) apresentam 34,8% em peso de monômero de estireno, enquanto a P(S-HEMA)EuF possuía 26,7%; e após 3 h observou-se um aumento para 35,8%, diferente da partícula pura;
- O nanocompósito de látex apresentou transições características do Eu^{3+} , com maior luminescência que os respectivos complexos puros e no látex, mostrando que a influência da matriz coordenada ao íon lantanídeo altera a probabilidade de transferências de energia nas transições por dipolo elétrico, levando a um aumento na intensidade de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para o Eu^{3+} e na sua eficiência quântica;
- As micropartículas de PS funcionalizadas com os monômeros com os grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e com corantes orgânicos incorporados mostraram uma morfo-

logia esférica com boa distribuição de tamanho e apresentaram emissão característica do corantes Cumarina-6 e Rodamina 640.

- O nanocompósito formado com nanolátex apresentou o aumento da eficiência quântica 112% em relação ao complexo puro, e 39,1% em relação a P(S-HEMA)-Eu isso devido a diminuição da taxa não radiativa e o aumento da taxa radiativa.

7 PERSPECTIVAS

- Incorporar outros complexos de lantanídeos que possuam água na primeira esfera, para observar a interferência na morfologia da partícula de P(S-HEMA);
- Estudar como esses novos complexos interferem no processo de copolimerização, por meio dos parâmetros de intensidade, tempo de vida e eficiência quântica e composição das partículas;
- Medida de XPS nas partículas e no nanocompósito de látex;
- Analisar o por quê das frações dos PHEMA e PS diferem tanto quanto estão em diferentes solventes, como mostrado na Tabela 24 e a Figura 81 abaixo:

Tabela 24: Frações molares de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ no látices de P(S-HEMA) determinadas RMN de ^1H no decorrer da polimerização nos solventes THF e clorofórmio deuterados.

t(h)	THF				Clorofórmio			
	F_{PH}	F_{PS}	$F_{S(m)}$	$F_{PS} + F_{S(m)}$	F_{PH}	F_{PS}	$F_{S(m)}$	$F_{PS} + F_{S(m)}$
0,5	0,359	0,641	0,000	0,641	0,191	0,809	0,000	0,809
1,0	0,123	0,877	0,000	0,877	0,095	0,905	0,000	0,905
2,0	0,059	0,848	0,093	0,941	0,082	0,782	0,136	0,918
2,5	0,136	0,810	0,054	0,864	0,081	0,860	0,058	0,919
3,0	0,129	0,837	0,033	0,871	0,156	0,766	0,078	0,844
4,0	0,138	0,862	0,000	0,862	0,157	0,843	0,000	0,843
5,0	0,160	0,840	0,000	0,840	0,143	0,857	0,000	0,857

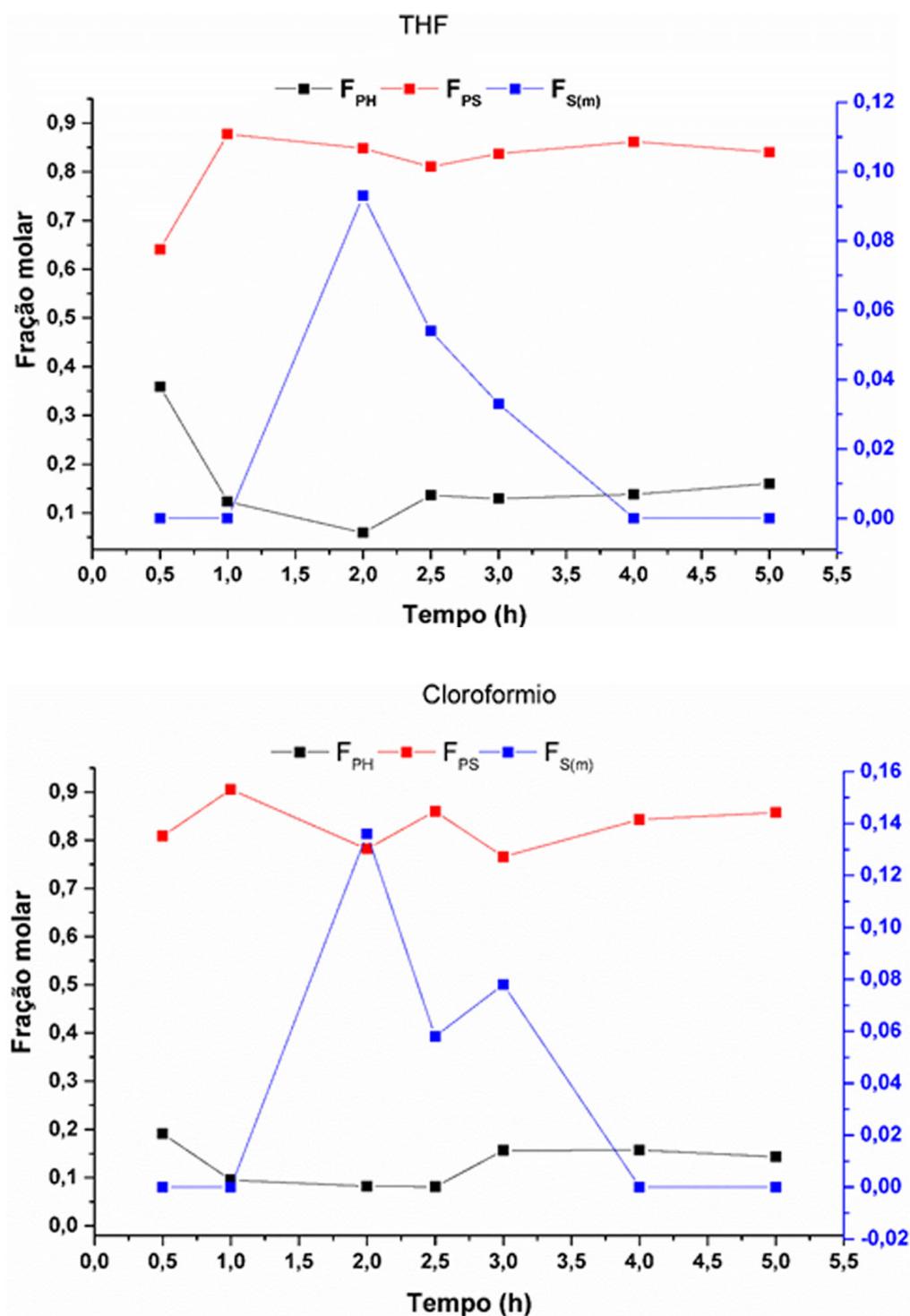


Figura 81: Frações molares em porcentagem de F_{PH} , F_{PS} , $F_{S(m)}$ e $F_{H(m)}$ no látexes de P(S-HEMA) que foram determinadas RMN de 1H no decorrer da polimerização nos solventes THF e clorofórmio deuterados.

REFERÊNCIAS

1. Isabel M. Perez de Vargas-Sansalvador, Francesco Canfarotta, and S. A. P. Synthesis of Monodisperse Polymeric Nano- and Microparticles and Their Application in Bioanalysis. Springer Int. Publ. Switz. 1, 131–154 (2013).
2. Wang, W., Ren, G., Yang, Y., Cai, W. and Chen, T. Synthesis and Properties Study of the Uniform Nonspherical Styrene/Methacrylic Acid Copolymer Latex Particles. Langmuir 31, 105–109 (2015).
3. Ge, J., Hu, Y., Zhang, T. and Yin, Y. Superparamagnetic composite colloids with anisotropic structures. J. Am. Chem. Soc. 129, 8974–8975 (2007).
4. Xu, L. et al. Synthesis of amphiphilic mushroom cap-shaped colloidal particles towards fabrication of anisotropic colloidal crystals. Macromol. Rapid Commun. 31, 1422–1426 (2010).
5. Seiffert, S., Thiele, J., Abate, A. R. and Weitz, D. a. Smart microgel capsules from macromolecular precursors. J. Am. Chem. Soc. 132, 6606–6609 (2010).
6. Huang, Y. et al. Controllable synthesis of latex particles with multicavity structures. Macromolecules 44, 2404–2409 (2011).
7. Li, Z., Wei, X. and Ngai, T. One-pot synthesis of monodisperse latex particles with single-cavity structure. RSC Adv. 2, 1322 (2012).
8. Xie, D., Ren, X., Xie, Y., Zhang, X. and Liao, S. Large-Scale Synthesis of Monodisperse Red Blood Cell (RBC)-Like Polymer Particles. ACS Macro Lett. 5, 174–176 (2016).
9. Doshi, N., Zahr, A. S., Bhaskar, S., Lahann, J. and Mitragotri, S. Red blood cell-mimicking synthetic biomaterial particles. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106, 21495–21499 (2009).
10. Yoo, J.-W., Irvine, D. J., Discher, D. E. and Mitragotri, S. Bio-inspired, bioengineered and biomimetic drug delivery carriers. Nat. Rev. Drug Discov. 10, 521–35 (2011).
11. Cardoso, V. de A. Incorporação de Coordenação de Íons Lantanídeos em Nanopartículas de Látex. (Universidade Federal de Pernambuco, 2008).

12. Blackley, D. C. *Polymer Latices: Science and technology Volume 2: Types of latices.* (Springer; 2nd edition, September 30, 1977).
13. Chern, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* 31, 443–486 (2006).
14. Chern, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* 31, 443–486 (2006).
15. Ugelstad, J. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. *J. Polym. Lett. Ed.* 11, 503–513 (1973).
16. Smith, W. V. and Ewart, R. H. Kinetics of Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* 16, 592 (1948).
17. Tauer, K., Deckwer, R., Kühn, I. and Schellenberg, C. A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene. *Colloid Polym. Sci.* 277, 607–626 (1999).
18. Lovel, P. A. M. S. E.-A. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.* (Wiley- VCH, 1997).
19. Sebastião V. Canevarolo. *Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.* (Artliber, 2010).
20. Gardon, J. L. Mechanism of Emulsion Polymerization. *Rubber Chem. Technol.* 43, 74–94 (1970).
21. Takeshi Fukuda, K. K. and Y.-D. M. Kinetics of Free Radical Copolymerization. *Prog. Polym. Sci.* 17, 875–916 (1992).
22. Jr, S. V. C. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.* (Artliber, 2007).
23. Caruso, F. *Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles.* (Wiley-VCH, 2004).
24. Harkins, W. D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1428–1444 (1947).

25. Kiparissides, C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. *Chem. Eng. Sci.* 51, 1637–1659 (1996).
26. Goodall, a. R., Wilkinson, M. C. and Hearn, J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15, 2193–2218 (1977).
27. Goodwin, J. W., Hearnb, J., Ho, C. C. and Ottewill, R. H. The Preparation and Characterisation of Polymer Latices Formed in the Absence of Surface Active Agents. *Br. Polym. J.* 5, 347–362 (1973).
28. Yasuda, M. et al. Simulation of a particle formation stage in the dispersion polymerization of styrene. *Macromolecules* 34, 3261–3270 (2001).
29. Pişkin, E., Tuncel, S. A., Ercan, M. T. and Caner, B. E. Micron-size monodisperse PS PA beads by phase inversion polymerization for biomedical applications: Preparation and a case study. *Clin. Mater.* 8, 159–164 (1991).
30. Robert M FiTCh. *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction (Colloid Science S)*. (1997).
31. Drew Myers. *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Application*. (Wiley-VCH, 1991).
32. Braga, M., Rodrigues Costa, C. A., Leite, C. A. P. and Galembeck, F. Scanning Electric Potential Microscopy Imaging of Polymer Latex Films: Detection of Supramolecular Domains with Nonuniform Electrical Characteristics. *J. Phys. Chem. B* 105, 3005–3011 (2001).
33. Linares, E. M., Jannuzzi, S. a V and Galembeck, F. Electrostatic contributions in the increased compatibility of polymer blends. *Langmuir* 27, 15199–15205 (2011).
34. Braga, M. *Formação de Filmes a partir de latexes de poliestireno, induzida por vapores de solventes*. (Universidade Estadual de Campinas, 2003).
35. Rudin, A. The Mechanism of Core-Shell Inversion in Two-Stage latexes. *Jounal Polym. Sci. A Polym. Chem.* 30, 865–871 (1992).

36. Particles, A. C., By, P., Emulsion, S., In, P. and Period, A. Rupture of Anomalous composite particles prepared by seeded emulsion polymerization in aging period. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 18, 481–486 (1980).
37. Okubo, M. and Yamada, A. Estimation of Morphology of Composite Polymer Emulsion Particles by the Soap Titration Method. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18, 3219–3228 (1980).
38. Sundberg, D. C. Conversion dependent morphology predictions for composite emulsion polymers: 1. Synthetic latices. *Polymer (Guildf.)* 33, 3797–3810 (1992).
39. Naohiko Saito, Yoshimi Kagari, and M. O. Effect of Molecular Weight on the Morphology of Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Composite Particles Prepared in Aqueous Medium by the Solvent Evaporation Method. *Langmuir* 22, 9397–9402 (2006).
40. Wang, Q., Fu, S. and Yu, T. Emulsion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 19, 703–753 (1994).
41. Chen, Y. C., Dimonie, V. and El-Aasser, M. S. Effect of Interfacial Phenomena on the Development of Particle Morphology in a Polymer Latex System. *Macromolecules* 24, 3779–3787 (1991).
42. Durant, Y. G. and Sundberg, D. C. An Advanced Computer Algorithm for Determining Morphology Development in Latex-Particles. *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 1607–1618 (1995).
43. Stubbs, J. M. and Sundberg, D. C. The dynamics of morphology development in multiphase latex particles. *Prog. Org. Coatings* 61, 156–165 (2008).
44. Sundberg, D. C. et al. Morphology development of polymeric microparticles in aqueous dispersions. I. Thermodynamic considerations. *J. Appl. Polym. Sci.* 41, 1425–1442 (1990).
45. Gonzalez-Ortiz, L. J. and Asua, J. M. Development of particle morphology in emulsion polymerization. 3. Cluster nucleation and dynamics in polymerizing systems. *Macromolecules* 29, 4520–4527 (1996).

46. Cheng, Z., Luo, F., Zhang, Z. and Ma, Y. Syntheses and applications of concave and convex colloids with precisely controlled shapes. *Soft Matter* 9, 11392–11397 (2013).
47. Du, C. et al. Fabrication of colloidal crystals with hierarchical structure and its water adhesion properties. *J Nanosci Nanotechnol* 10, 7766–7769 (2010).
48. Ding, T., Song, K., Clays, K. and Tung, C. H. Fabrication of 3D photonic crystals of ellipsoids: Convective self-assembly in magnetic field. *Adv. Mater.* 21, 1936–1940 (2009).
49. Fung, E. Y. K., Muangnapoh, K. and Liddell Watson, C. M. Anisotropic photonic crystal building blocks: colloids tuned from mushroom-caps to dimers. *J. Mater. Chem.* 22, 10507–10513 (2012).
50. Kim, S. H., Jeon, S. J., Jeong, W. C., Park, H. S. and Yang, S. M. Optofluidic synthesis of electroresponsive photonic janus balls with isotropic structural colors. *Adv. Mater.* 20, 4129–4134 (2008).
51. Wang, Y., Li, C., He, X. and Zhu, J. Preparation and assembly of concave polymer microparticles. *RSC Adv.* 5, 36680–36686 (2015).
52. Kim, J., Larsen, R. J. and Weitz, D. a. Synthesis of Nonspherical Colloidal Particles with Anisotropic Properties Formation of Nonspherical Particles in the Seeded Po- Control of Anisotropic Properties of Nonspherical Particles . When the dumbbell particles are prepared with the CPS. *J. Am. CHEM. SOC* 128, 14374–14377 (2006).
53. Peng, B. and Imhof, A. Surface morphology control of cross-linked polymer particles via dispersion polymerization. *Soft Matter* 11, 3589–3598 (2015).
54. Cox, R. a, Wilkinson, M. C., Creasey, J. M., Goodall, a R. and Hearn, J. Study of the anomalous particles formed during the surfactant-free emulsion polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15, 2311–2319 (1977).
55. John Willey and Sons. Studies on Suspension and Emulsion. XLVII. Anomalous Composite Polymer Emulsion Particles With Voids Produced By Seeded Emulsion Polymerization. *Polym. Lett. Ed.* 19, 143–147 (1981).

56. Hearn, A. R. G. M. C. W. J. Formation of Anomalous Particles during the Emulsifier-free Polymerization of styrene. *J. Colloid Interface Sci.* 53, 327–331 (1975).
57. Fitch, R. M. *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*. (Academic Press, 1997).
58. Tang, Y., Tang, Y., Luo, S., Fu, Z. and Zhang, W. Microwave preparation of narrowly distributed surfactant-free macromolecular nanospheres. *Acta Phys. - Chim. Sin.* 14, 620–623 (1998).
59. Rupa, W. and Mitchell, J. M. A Study of Synthetic Rubber Latexes by the Electron Microscope. *Rubber Chemistry and Technology* 35, 1028–1040 (1962).
60. Förster, B. S. and Antonietti, M. Amphiphilic Block Copolymers in Structure- Controlled Nanomaterial Hybrids. *Adv. Mater.* 10, 195–217 (1998).
61. Okubo, M., Konishi, Y., Takebe, M. and Minami, H. Preparation of micron-sized, monodispersed, anomalous polymer particles by utilizing the solvent-absorbing/releasing method. *Colloid Polym. Sci.* 278, 919–926 (2000).
62. Wang, W., Ren, G., Yang, Y., Cai, W. and Chen, T. Synthesis and properties study of the uniform nonspherical styrene/methacrylic acid copolymer latex particles. *Langmuir* 31, 105–109 (2015).
63. Hosein, I. D. and Liddell, C. M. Convectively assembled asymmetric dimer based colloidal crystals. *Langmuir* 23, 10479–10485 (2007).
64. Xie, D., Ren, X., Xie, Y., Zhang, X. and Liao, S. Large-Scale Synthesis of Monodisperse Red Blood Cell (RBC)-Like Polymer Particles. *ACS Macro Lett.* 5, 174–176 (2016).
65. Cardoso, A. H., Leite, C. a P. and Galembeck, F. Latex particle self-assembly and particle microchemical symmetry: PS/HEMA latex particles are intrinsic dipoles. *Langmuir* 15, 4447–4453 (1999).
66. Kamei, S., Okubo, M. and Matsumoto, T. Production of anomalous particles in the process of emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 24, 3109–3116 (1986).
67. Okubo, M. Control of particle morphology in emulsion polymerization. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 35/36, 307 (1990).

68. Qin, D., Lian, G., Qin, S. and Ford, W. T. Microscopic composition maps of poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) colloidal crystals and interconnected colloidal arrays. *Langmuir* 26, 6256–6261 (2010).
69. Herzog Cardoso, A., Leite, C. a P., Zaniquelli, M. E. D. and Galembeck, F. Easy polymer latex self-assembly and colloidal crystal formation: The case of poly[styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 144, 207–217 (1998).
70. Sundberg, D. C. and Durant, Y. G. Latex Particle Morphology, Fundamental Aspects: A Review. *Polym. React. Eng.* 11, 379–432 (2003).
71. Towey, T. F., Khan-Iodhi, A. and Robinson, B. H. Kinetics and Mechanism of Formation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 28, 2547–2561 (1990).
72. Cardoso, A. H., Leite, C. a P. and Galembeck, F. PS-HEMA Latex Fractionation by Sedimentation and Colloidal Crystallization. *J. Braz. Chem. Soc.* 10, 497–504 (1999).
73. Cardoso, A. H., Leite, C. a P. and Galembeck, F. Latex macrocrystal self-assembly dependence on particle chemical heterogeneity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 181, 49–55 (2001).
74. Cardoso, H. and Others. Easy polymer latex self-assembly and colloidal crystal formation: the case of poly [styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 144, 207–217 (1998).
75. Reese, C. E. and Asher, S. a. Emulsifier-free emulsion polymerization produces highly charged, monodisperse particles for near infrared photonic crystals. *J. Colloid Interface Sci.* 248, 41–46 (2002).
76. Goldenberg, L. M., Wagner, J., Stumpe, J., Paulke, B.-R. and Görnitz, E. Optical properties of ordered arrays of large latex particles. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 17, 433–435 (2003).
77. Goldenberg, L. M., Wagner, J., Stumpe, J., Paulke, B. R. and Görnitz, E. Optical properties of ordered arrays of large latex particles. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 17, 433–435 (2003).

78. Cardoso, A. L. H. Auto-organização de partículas coloidais: o caso do látex copolimerico de poli[estireno-co-metracrilato de 2-hidroxietila]. (Universidade Estadual de Campinas, 1999).
79. Kamei, S., Okubo, M., Matsuda, T. and Matsumoto, T. Adsorption of trypsin onto styrene-2-hydroxyethyl methacrylate copolymer microspheres and its enzymatic activity. *Colloid Polym. Sci.* 264, 743–747 (1986).
80. Okubo, M., Yamamoto, Y., Uno, M., Kamei, S. and Matsumoto, T. Immunoactivity of polymer microspheres with their hydrophilic/hydrophobic heterogeneous surface sensitized with an antibody. *Colloid Polym. Sci.* 265, 1061–1066 (1987).
81. Linares, E. M., Formiga, A., Kubota, L. T., Galembeck, F. and Thalhammer, S. One-step synthesis of polymer core–shell particles with a carboxylated ruthenium complex: a potential tool for biomedical applications. *J. Mater. Chem. B* 1, 2236 (2013).
82. Syamchand, S. S. and Sony, G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. *J. Lumin.* 165, 190–215 (2015).
83. Kudyakova, Y. S., Bazhin, D. N., Burgart, Y. V. and Saloutin, V. I. Lanthanide complexes based on ethyl 2-hydroxymethylidene-3-oxobutanoate. *Sci. Mendeleev Commun.* 26, 54–56 (2016).
84. Reddy, M. L. P., Divya, V. and Pavithran, R. Visible-light sensitized luminescent europium (III) β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. *Dalton Trans.* 42, 15249–62 (2013).
85. J. C. G. Bunzli, G. R. C. Lanthanides Probes in Life Chemical and Earth Sciences. (Elsevier Science Ltd, 1990).
86. Pyo, S. W. et al. White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes. *Thin Solid Films* 363, 232–235 (2000).
87. Walrand, Gorller; Binnemans, K. Handboool on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (1998).
88. SOUZA, A. P. T. D. S. Novos Ligantes Ácidos Selenínicos, Anidrido Selenínico e β -Disselenóxido para Síntese de Complexos de Lantanídeos: Um Estudo Experimental e Teóricos. (Universidade Federal de Pernambuco, 2009).

89. Freitas, C. H. de. Partição de complexos de lantanídeos entre as fases de um reservatório de petróleo. (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2007).
90. Rodrigues, M. D. O. Estudos Espectroscópicos de Materiais Metal-Orgânicos Baseados em Íons Lantanídeos. (Universidade Federal de Pernambuco, 2010).
91. Carnall, M. T. Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the trivalent Lanthanides in LaF₃. *Energy* (1978).
92. Peijzel, P. S., Meijerink, a., Wegh, R. T., Reid, M. F. and Burdick, G. W. A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *J. Solid State Chem.* 178, 448–453 (2005).
93. Driesen, K. Fourier, Sofie Fourier, C. G.-W. and K. B. Judd analysis of lanthanide doped silica-PEG hybrid sol-gels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 198–202 (2002).
94. Driesen, K., Van Deun, R., Gorller-Walrand, C. and Binnemans, K. Near-Infrared Luminescence of Lanthanide Calcein and Lanthanide Dipicolinate Complexes Doped into a Silica-PEG Hybrid Material. *Chem. Mater.* 16, 1531–1535 (2004).
95. Lunstroot, K. et al. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. *Chem. Mater.* 18, 5711–5715 (2006).
96. Winey, K. I. and Vaia, R. a. Polymer Nanocomposites. *Mrs Bull.* 32, 314–358 (2007).
97. Tsuruta, H., Yamaguchi, K. and Imamoto, T. Tandem mass spectrometric analysis of rare earth(III) complexes: Evaluation of the relative strength of their Lewis acidity. *Tetrahedron* 59, 10419–10437 (2003).
98. Carrée, F., Gil, R. and Collin, J. Enantioselective ring opening of meso-epoxides by aromatic amines catalyzed by lanthanide iodo binaphtholates. *Org. Lett.* 7, 1023–1026 (2005).
99. Mei, L., Long, S. W., Liang, H. K. and Xuan, W. S. Studies on cyanosilylation reaction catalyzed by Ln-N complexes. *Appl. Organomet. Chem.* 22, 181–186 (2008).
100. Sato, S., Takahashi, R., Kobune, M. and Gotoh, H. Basic properties of rare earth oxides. *Appl. Catal. A Gen.* 356, 57–63 (2009).

101. Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Igarashi, A. and Inoue, H. Catalytic reaction of 1,3-butanediol over rare earth oxides. *Appl. Catal. A Gen.* 328, 109–116 (2007).
102. Camargo, M. a. et al. Efficient phosphodiester hydrolysis by luminescent terbium(III) and europium(III) complexes. *Inorg. Chem.* 49, 6013–6025 (2010).
103. Simões, A. L. C., Pires, N. M. T., Dolinsky, M. D. C. B. and Marco, a P. Estudo da Polimerização do 2-metil, 1,3-butadieno Via Catalisadores Lantanídeos- Influencia do tipo de Alquilaluminio, da temperatura Reacional e da Concentração do Catalisador. *Polimeros* 21, 19–22 (2011).
104. Zhu, X. et al. Lanthanide amido complexes incorporating amino-coordinate-lithium bridged bis(indolyl) ligands: Synthesis, characterization, and catalysis for hydrophosphonylation of aldehydes and aldimines. *Inorg. Chem.* 51, 7134–7143 (2012).
105. Suzuki, K. et al. Strategic design and refinement of Lewis acid-base catalysis by rare-earth-metal-containing polyoxometalates. *Inorg. Chem.* 51, 6953–6961 (2012).
106. Gromada, J., Carpentier, J. F. and Mortreux, A. Group 3 metal catalysts for ethylene and α -olefin polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 248, 397–410 (2004).
107. Luo, Y., Baldamus, J. and Hou, Z. Scandium Half-Metallocene-Catalyzed Syndiospecific Styrene Polymerization and Styrene-Ethylene Copolymerization: Unprecedented Incorporation of Syndiotactic Styrene-Styrene Sequences in Styrene-Ethylene Copolymers. *Chem. Anal.* 2, 1-13 (2004).
108. Zhang, L., Suzuki, T., Luo, Y., Nishiura, M. and Hou, Z. Cationic alkyl rare-earth metal complexes bearing an ancillary bis(phosphinophenyl)amido ligand: A catalytic system for living cis-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46, 1909–1913 (2007).
109. Li-Ying, Z., Hong-Ting, S., Ying-Ming, Y., Yong, Z. and Qi, S. Synthesis and characterization of anionic lanthanide complexes $[o-(Me_3SiN)_2C_6H_4]Ln(MeC_5H_4)_2Li(DME)_3$ ($Ln=Yb, Sm, Nd$) and their catalytic activity for the polymerization of methyl methacrylate. *J. Organomet. Chem.* 692, 2990–2996 (2007).

110. Tanaka, K., Furo, M., Ihara, E. and Yasuda, H. Unique Dual Function of $\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ for Polymerizations of Both Nonpolar and Polar Monomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39, 1382–1390 (2001).
111. Luo, Y. et al. Half-sandwich scandium bis(amide) complexes as efficient catalyst precursors for syndiospecific polymerization of styrene. *Organometallics* 30, 3270–3274 (2011).
112. Paolucci, G., Bortoluzzi, M., Milione, S. and Grassi, A. Scandium and yttrium complexes of a heteroscorpionate [N,N,O]-donor-set ligand: Synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization. *Inorganica Chim. Acta* 362, 4353–4357 (2009).
113. Zhang, Z., Cui, D. and Trifonov, A. a. Synthesis and characterization of heteroscorpionate rare-earth metal dialkyl complexes and catalysis on MMA polymerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2861–2866 (2010).
114. Capacchione, C. et al. Ancillary ligand effect on single-site styrene polymerization: isospecificity of group 4 metal bis(phenolate) catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4964–4965 (2003).
115. Annunziata, L. et al. Isolelective styrene polymerization catalyzed by ansa-bis(indenyl) allyl rare earth complexes. Stereochemical and mechanistic aspects. *Macromolecules* 44, 3312–3322 (2011).
116. Kirillov, E., Lehmann, C. W., Razavi, A. and Carpentier, J. F. Highly syndiospecific polymerization of styrene catalyzed by allyl lanthanide complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 12240–12241 (2004).
117. Tian, J., Hustad, P. D. and Coates, G. W. A New Catalyst for Highly Syndiospecific Living Olefin Polymerization: Homopolymers and Block Copolymers from Ethylene and Propylene. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5134–5135 (2001).
118. Yu, L., Chen, D., Li, J. and Wang, P. G. Preparation, Characterization, and Synthetic Uses of Lanthanide (III) Catalysts Supported on Ion Exchange Resins. *J. Org. Chem.* 62, 3575–3581 (1997).

119. Beaumont, P. C., Johnson, D. G. and Parsons, B. J. Photophysical properties of laser dyes: picosecond laser flash photolysis studies of Rhodamine 6G, Rhodamine B and Rhodamine 101. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 4185 (1993).
120. López, S. G. *Fotofísica de colorantes en medios heterogéneos*. (Universidad de Buenos Aires, 2010).
121. Mottram, L. F., Forbes, S., Ackley, B. D. and Peterson, B. R. Hydrophobic analogues of rhodamine B and rhodamine 101: Potent fluorescent probes of mitochondria in living *C. elegans*. *Beilstein J. Org. Chem.* 8, 2156–2165 (2012).
122. Arden, J. et al. Fluorescence and lasing properties of rhodamine dyes. *J. Lumin.* 48–49, 352–358 (1991).
123. Magde, D., Rojas, G. E. and Seybold, P. G. Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthenes dyes. *Photochem. Photobiol.* 70(5), 737–744 (1999).
123. Prazeres, T. J. V, Fedorov, A., Barbosa, S. P., Martinho, J. M. G. and Berberan-Santos, M. N. Accurate determination of the limiting anisotropy of rhodamine 101. Implications for its use as a fluorescence polarization standard. *J. Phys. Chem. A* 112, 5034–5039 (2008).
124. Lake, B. G. Coumarin metabolism, toxicity and carcinogenicity: relevance for human risk assessment. *Food Chem. Toxicol.* 37, 423–453 (1999).
125. Abraham, K., Wöhrlin, F., Lindtner, O., Heinemeyer, G. and Lampen, A. Toxicology and risk assessment of coumarin: Focus on human data. *Mol. Nutr. Food Res.* 54, 228–239 (2010).
126. Qu, F. D. E. E. et al. *Extração da Cumarina a partir das Sementes da Emburana (Torres Ea Cearensis) Utilizando Dióxido de Carbono Supercrítico*. (Universidade Estadual de Campinas, 2005).
127. Christie, R. M., Lui, C. and Robert M. Christie, C. H. L. Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. *Dye. Pigment.* 42, 85-93 (1999).
128. Bos, F. Optimization of spectral coverage in an eight-cell oscillator-amplifier dye laser pumped at 308 nm. *Appl. Opt.* 20, 3553–3556 (1981).

129. Thomas, J. K. Characterization of Surfaces by Excited States. *J. Phys. Chem.* 91, 267–276 (1987).
130. Gilat, S. L., Adronov, A. and Fréchet, J. M. J. Modular approach to the accelerated convergent growth of laser dye- labeled poly(aryl ether) dendrimers using a novel hypermonomer. *J. Org. Chem.* 64, 7474–7484 (1999).
131. Jones, G., Jackson, W. R., Kanoktanaporn, S. and Halpern, A. M. Solvent effects on photophysical parameters for coumarin laser dyes. *Opt. Commun.* 33, 315–320 (1980).
132. Fernández Izquierdo, M. E., Quesada Granados, J., Villalón Mir, M. and López Martínez, M. C. Comparison of methods for determining coumarins in distilled beverages. *Food Chem.* 70, 251–258 (2000).
133. Zalloum, N. L. *Fotofísica de Compostos Aromáticos em Microesferas de Polimeros Biodegradáveis.* (Universidade Estadual de Campinas, 2007).
134. Kostova, I. Studying plant-derived coumarins for their pharmacological and therapeutic properties as potential anticancer drugs. *Expert Opin. Drug Discov.* 2, 1605–1618 (2007).
135. Jo, K. H. K. and W. H. and Jo, W. H. Synthesis of Polythiophene- graft -PMMA and Its Role as Compatibilizer for Poly(styrene- co -acrylonitrile)/MWCNT Nanocomposites. *Macromolecules* 40, 3708–3713 (2007).
136. Nicholas, A. P. et al. The fate of biodegradable microspheres injected into rat brain. *Neurosci. Lett.* 323, 85–88 (2002).
137. Win, K. Y. and Feng, S.-S. Effects of particle size and surface coating on cellular uptake of polymeric nanoparticles for oral delivery of anticancer drugs. *Biomaterials* 26, 2713–2722 (2005).
138. Lombry, C., Bosquillon, C., Préat, V. and Vanbever, R. Confocal imaging of rat lungs following intratracheal delivery of dry powders or solutions of fluorescent probes. *J. Control. Release* 83, 331–341 (2002).
139. Chiu, H. Y., Hung, P., Postma, H. W. C. and Bockrath, M. Atomic-scale mass sensing using carbon nanotube resonators. *Nano Lett.* 8, 4342–4346 (2008).

140. Kim, B. and Sigmund, W. M. Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites. *Langmuir* 20, 8239–8242 (2004).
141. Kim, S., Kim, S., Park, J., Ju, S. and Mohammadi, S. Fully transparent pixel circuits driven by random network carbon nanotube transistor circuitry. *ACS Nano* 4, 2994–2998 (2010).
142. Vijayaraghavan, A. et al. Ultra-large-scale directed assembly of single-walled carbon nanotube devices. Supporting Information. *Nano Lett.* 7, 1556–60 (2007).
143. Gajendran, P. and Saraswathi, R. Enhanced Electrochemical Growth and Redox Characteristics of Poly (o -phenylenediamine) on a Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application in the Electrocatalytic Reduction of Oxygen. *J. Phys. Chem.* 111, 11320–11328 (2007).
144. Tang, Y., Allen, B. L., Kauffman, D. R. and Star, A. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotube cups. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 13200–13201 (2009).
145. Liu, Z., Tabakman, S., Welsher, K. and Dai, H. Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery. *Nano Res.* 2, 85–120 (2009).
146. Ci, L., Suhr, J., Pushparaj, V., Zhang, X. and Ajayan, P. M. Continuous carbon nanotube reinforced composites. *Nano Lett.* 8, 2762–2766 (2008).
147. Mittal, V. *Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications.* (2014).
148. Mohammad, M. and Winey, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* 39, 5194–5205 (2006).
149. Paloniemi, H. et al. Layer-by-layer electrostatic self-assembly of single-wall carbon nanotube polyelectrolytes. *Langmuir* 22, 74–83 (2006).
150. Jin, H., Choi, H. J., Yoon, S. H. and Engineering, C. Carbon Nanotube-Adsorbed Polystyrene and Poly (methyl methacrylate) Microspheres. *Am. Chem. Soc.* 4034–4037 (2005).

151. Nayak, R. R., Shanmugaraj, A. M. and Ryu, S. H. A novel route for polystyrene grafted single-walled carbon nanotubes and their characterization. *Macromol. Chem. Phys.* 209, 1137–1144 (2008).
152. Liu, Y., Yao, Z. and Adronov, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with well-defined polymers by radical coupling. *Macromolecules* 38, 1172–1179 (2005).
153. Yu, J. et al. Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology. *Carbon N. Y.* 45, 2897–2903 (2007).
154. Erukhimovich, I. and de la Cruz, M. O. Phase equilibria and charge fractionation in poly-disperse polyelectrolyte solutions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 46, 182–189 (2004).
155. Jung, R., Yoon, S. H., Kang, M., Kim, H. S. and Jin, H. J. Preparation of carbon nanotubes-incorporated polymeric microspheres for electrorheological fluids. *Curr. Appl. Phys.* 8, 807–809 (2008).
156. Zhang, K. and Choi, H. J. Carboxylic acid functionalized MWNT coated poly(methyl methacrylate) microspheres and their electroresponse. *Diam. Relat. Mater.* 20, 275–278 (2011).
157. Zhang, K., Lim, J. Y., Choi, H. J. and Seo, Y. Core-shell structured carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composite and its electrorheological characteristics. *Diam. Relat. Mater.* 17, 1604–1607 (2008).
158. Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L. and Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Prog. Polym. Sci.* 35, 837–867 (2010).
159. Silva, S. B. C. Estudo da influência das condições de síntese no tamanho de partícula de látices de poliestireno e poli (metilmetacrilato) e incorporação de complexos de lantanídeos. (Universidade Federal de Pernambuco, 2008).
160. Junior, S. A., Sa, G. F. De and Donega, C. D. M. Synthesis, luminescence and quantum yields of Eu(III) mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide. *J. Alloys Compd.* 250, 422–426 (1997).

161. Binnemans, K. and Lenaerts, P. A luminescent tris (2-thenoyltrifluoroacetato) europium (III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. *J. Mater. Chem.* 14, 191–195 (2004).
162. Binnemans, Koen; Lenaerts, Philip; Driesen, Kris; Görller-Walrand, C. A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(iii) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. *J. Mater. Chem.* 14, 191–195 (2004).
163. De Souza, J. M., De Sá, G. F., De Azevedo, W. M., Alves, S. and De Farias, R. F. Spectroscopic study of Eu and Tb complexes on polysiloxane tridimensional networks. *Opt. Mater. (Amst).* 27, 1187–1189 (2005).
164. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P. and Galembeck, F. PS-HEMA Latex Fractionation by Sedimentation and Colloidal Crystallization. *J. Braz. Chem. Soc.* 10, 497–504 (1999).
165. Schoonbrood, H. a. S., Aerdt, A. M., German, A. L. and van der Velden, G. P. M. Determination of the Intra- and Intermolecular Microstructure of Bulk and Emulsion Copolymers of Styrene and 2-Hydroxyethyl Methacrylate by Means of Proton NMR and Gradient Polymer Elution Chromatography. *Macromolecules* 28, 5518–5525 (1995).
166. Li, H., Toyoko, S. and Masayoshi, O. Formation of nonspherical particles with uneven surface in emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid with nonionic emulsifier. *Macromol. Symp.* 288, 33–40 (2010).
167. Hu, H., Hui, K. N., Hui, K. S., Lee, S. K. and Zhou, W. Facile and green method for polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes and their electroresponse. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 396, 177–181 (2012).
168. Terrones, M., Kamalakaran, R., Seeger, T. and Rühle, M. Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N₂ in CN_x nanotubes. *Chem. Commun.* 2335–2336 (2000).
169. Ibañez, C. M. Atuadores Iônicos Flexionados no Ar e Filmes Emissores de Luz Baseados em Nanotubos de Carbono Atuadores Iônicos Flexionados no Ar e Filmes Emissores de Luz Baseados em Nanotubos de Carbono. (Universidade Federal de Pernambuco, 2015).
170. Alvizo-Paez, E. R. et al. Soft purification of N-doped and undoped multi-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology* 19, 155701 (2008).

171. Kamalakaran, R. et al. Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Appl. Phys. Lett.* 77, 3385 (2000).
172. Tuncel, a., Denizli, a., Abdelaziz, M., Ayhan, H. and Piskin, E. Albumin adsorption on to large-size monodisperse polystyrene latices having functional groups on their surfaces. *Clin. Mater.* 11, 139–144 (1992).
173. Marti, G., Lo, E. and Sa, M. Low- and High-Conversion Studies of the Free Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Styrene in N,N'-Dimethylformamide Solution. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 37, 2941–2948 (1999).
174. Xu, X. and Huang, J. Synthesis and characterization of well-defined poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-styrene)-graft-poly(caprolactone) by sequential controlled polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42, 5523–5529 (2004).
175. Li, H.-F. et al. Highly luminescent bis-diketone lanthanide complexes with triple-stranded dinuclear structure. *Dalt. Trans.* 41, 900 (2012).
176. Felinto, M. C. F. C., Tomiyama, C. S., Brito, H. F., Teotonio, E. E. S. and Malta, O. L. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. *J. Solid State Chem.* 171, 189–194 (2003).
177. Du, C., Xu, Y., Ma, L. and Li, W. Synthesis and fluorescent properties of europium-polymer complexes containing naphthoate ligand. *J. Alloys Compd.* 265, 81–86 (1998).
178. Wang, L., Wang, W., Zhang, W. and Kang, E. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu (III) -Acrylate- -Diketonate Complex Monomers and Methyl Methacrylate. *Chem. Mater* 12, 2212–2218 (2000).
179. Wang, D. et al. Lanthanide complex/polymer composite optical resin with intense narrow band emission, high transparency and good mechanical performance. *J. Mater. Chem.* 13, 2279–2289 (2003).
180. Donega, C. D. M. and Silva, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 196, (2000).
181. Niyama, E. et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺ dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochim. Acta - Part A* 61, 2643–2649 (2005).

182. Gschneidner, K. a and Eyring, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier 13, 1–473 (1990).
183. Tauer, K. and Deckwer, R. Polymer end groups in persulfate-initiated styrene emulsion polymerization. *Acta Polym.* 49, 411–416 (1998).
184. Kamei, S., Okubo, M. and Matsumoto, T. Production of anomalous particles in the process of emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 24, 3109–3116 (1986).
185. Yasuda, H. Rare-earth-metal-initiated polymerizations of (meth)acrylates and block copolymerizations of olefins with polar monomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39, 1955–1959 (2001).
186. Sundberg, D. C. et al. Morphology development of polymeric microparticles in aqueous dispersions. I. Thermodynamic considerations. *J. Appl. Polym. Sci.* 41, 1425–1442 (1990).
187. Shouldice, G. T. D., Vandezande, G. A. and Rudin, A. Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene. *Eur. Polym. J.* 30, 179–183 (1994).
188. Reese, C. E. and Asher, S. A. Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Produces Highly Charged, Monodisperse Particles for Near Infrared Photonic Crystals. *J. Colloid Interface Sci.* 248, 41–46 (2002).
189. Annunziata, L. et al. Ioselective Styrene Polymerization Catalyzed by ansa-Bis (indenyl) Allyl Rare Earth Complexes . Stereochemical and Mechanistic Aspects. *Macromolecules* 44, 3312–3322 (2011).
190. Zhang, Z., Cui, D. and Trifonov, A. A. Synthesis and characterization of heteroscorpionate rare-earth metal dialkyl complexes and catalysis on MMA polymerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2861–2866 (2010).
191. Ding, Y., Zhu, L., Yan, J., Xiang, Q. and Tang, H. Spectrophotometric determination of persulfate by oxidative decolorization of azo dyes for wastewater treatment. *J. Environ. Monit.* 13, 3057 (2011).

192. Kawaguchi, H. Functional polymer microspheres. *Prog. Polym. Sci.* 25, 1171–1210 (2000).
193. Pichot, C. Surface-functionalized latexes for biotechnological applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9, 213–221 (2004).
194. Abu-Eittah, R. and Hilal, R. The Electronic Spectra of Some Phenylthiophenes. A Molecular Orbital Treatment. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 2158–2163 (1976).
195. Liu, X. et al. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: Toward designer solar cell and laser applications. *J. Phys. Chem. A* 116, 727–737 (2012).
196. Souza, G. A. de. Caracterização fotofísica e morfológica de estruturas peptídicas contendo composto fluorescente para aplicação ambiental. (Universidade Federal de Goiás, 2014).
197. Costela, a. et al. Solid-state dye laser based on Coumarin 540A-doped polymeric matrices. *Opt. Commun.* 130, 44–50 (1996).
198. Mina, M. V., Puzyk, I. P. and Puzyk, M. V. The effect of acids on fluorescence of coumarin-6 in organic solvents. *Opt. Spectrosc.* 114, 244–246 (2013).
199. Clark, J. L., Miller, P. F. and Rumbles, G. Red Edge Photophysics of Ethanolic Rhodamine 101 and the Observation of Laser Cooling in the Condensed Phase. *J. Phys. Chem. A* 5639, 4428–4437 (1998).
200. Kubin, R. F. and Fletcher, a. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *J. Lumin.* 27, 455–462 (1982).

APÊNDICE A
CONTROLE DO DIÂMETRO E MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

Tabela 25: Diâmetros médios, desvios padrões e dispersões dos diâmetros (%) da síntese P(S-HEMA)EuH com/sem Hidroquinona, com tempo reacional de 5,0 minutos a 3 horas.

Com Hidroquinona				Sem Hidroquinona			
t (min)	DM(nm)	DP(nm)	DD(%)	t (min)	DM(nm)	DP(nm)	DD(%)
5	90,18	12,44	13,79	5	—	—	—
10	155,30	15,25	9,81	10	—	—	—
15	158,39	13,65	8,61	15	146,71	10,13	6,90
20	177,25	13,03	7,35	20	174,66	11,78	6,74
25	178,92	13,71	7,66	25	187,42	13,91	7,42
30	210,08	16,56	7,88	30	207,22	16,09	7,46
35	225,05	18,06	8,02	35	226,86	26,55	11,70
40	236,80	19,69	8,31	40	235,73	20,53	8,71
45	257,78	17,72	6,87	45	256,76	24,34	9,47
50	263,77	17,40	6,59	50	273,63	32,06	11,71
55	275,13	16,27	5,91	55	272,61	27,24	9,99
60	299,03	24,85	8,31	60	288,34	28,64	9,93
70	304,53	21,28	6,98	70	295,24	24,41	8,26
80	341,82	19,21	5,61	80	328,16	21,90	6,67
90	360,04	19,18	5,32	90	340,52	23,40	6,87
100	377,46	20,51	5,43	100	356,32	23,78	6,67
110	415,52	24,51	5,89	110	381,21	26,27	6,89
120	418,57	21,66	5,17	120	414,82	25,26	6,09
130	439,09	19,29	4,39	130	434,16	27,65	6,36
140	472,71	24,32	5,14	140	453,96	26,43	5,82
150	496,46	21,79	4,38	150	480,02	28,43	5,92
160	531,99	23,80	4,47	160	514,96	37,02	7,19
170	573,64	33,16	5,78	170	555,12	24,35	4,38
180	657,89	44,77	6,80	180	642,90	49,04	7,62
190	677,43	37,27	5,50	190	—	—	—
210	651,85	49,99	7,66	210	636,24	37,86	5,95
230	649,33	37,49	5,77	230	—	—	—
240	650,12	38,49	5,92	240	635,43	48,16	7,58
250	628,43	49,58	7,88	250	650,57	39,79	6,11
260	655,32	40,67	7,88	260	644,45	34,71	5,38
270	630,85	45,54	7,21	270	626,07	34,58	5,52
280	629,81	47,29	7,50	280	633,71	45,04	7,10
290	630,55	51,59	8,18	290	648,49	44,61	6,87
300	657,80	41,77	6,35	300	622,13	39,19	6,29

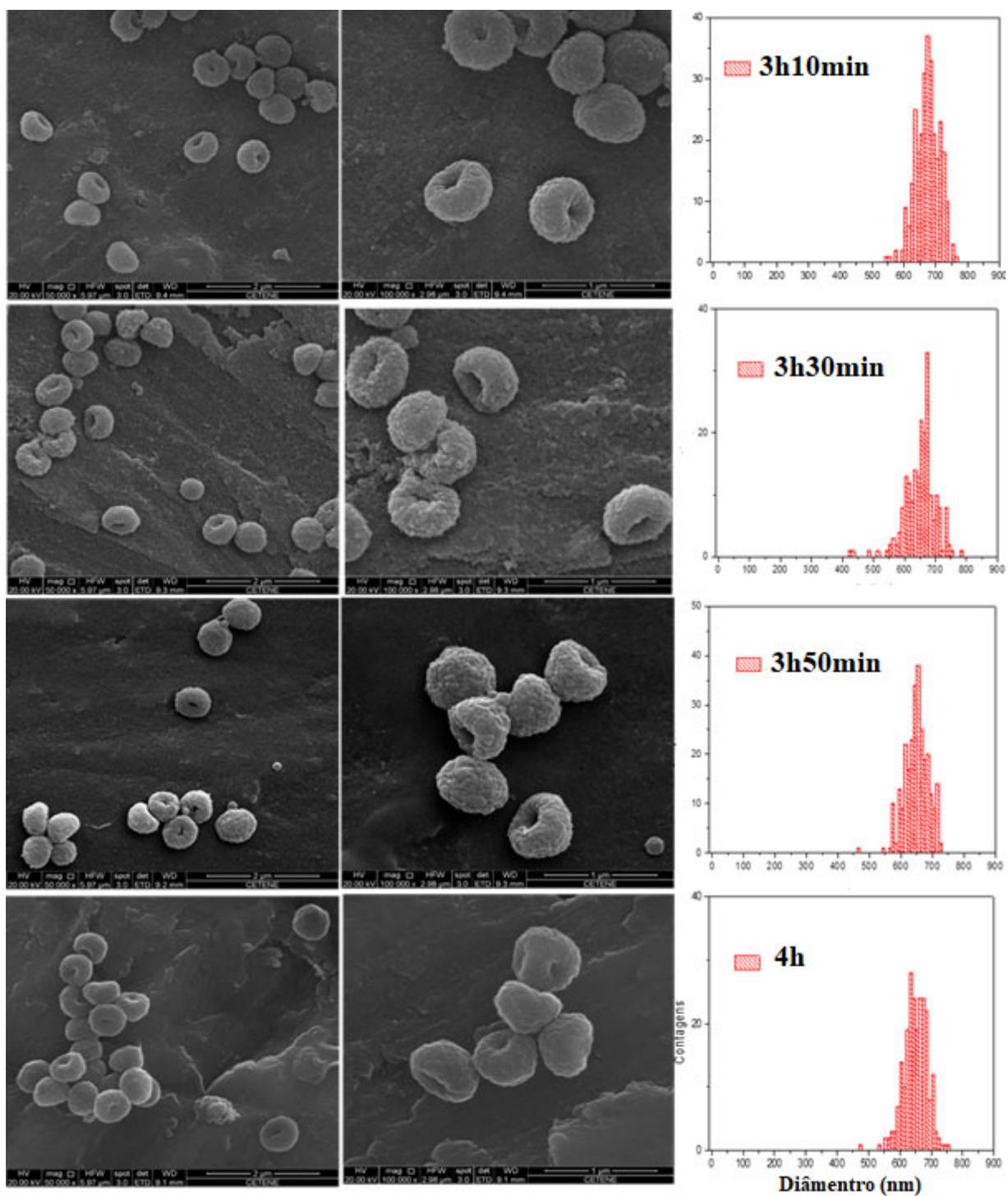


Figura 82: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 3h10min a 4h.

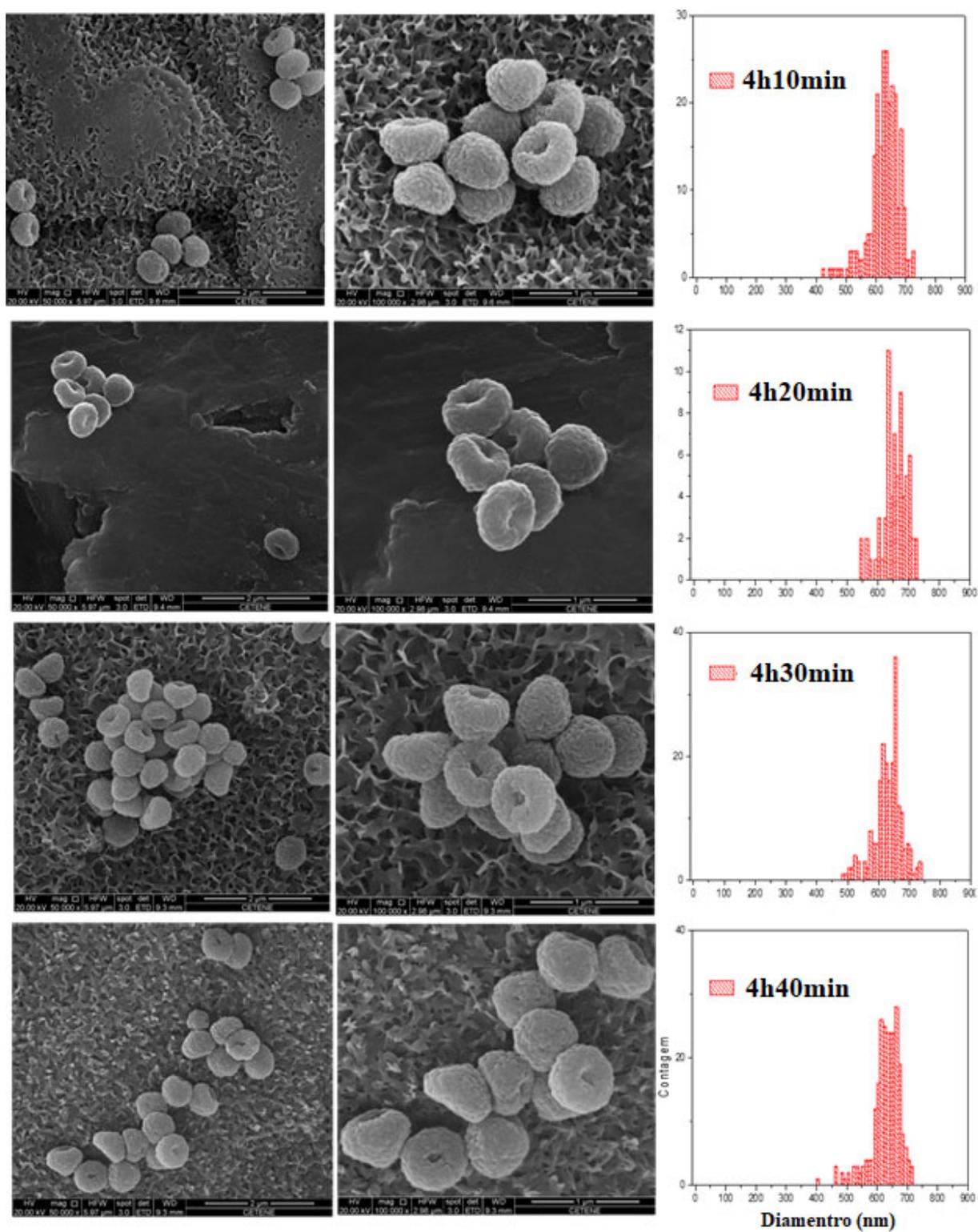


Figura 83: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 4h10min a 4h40min

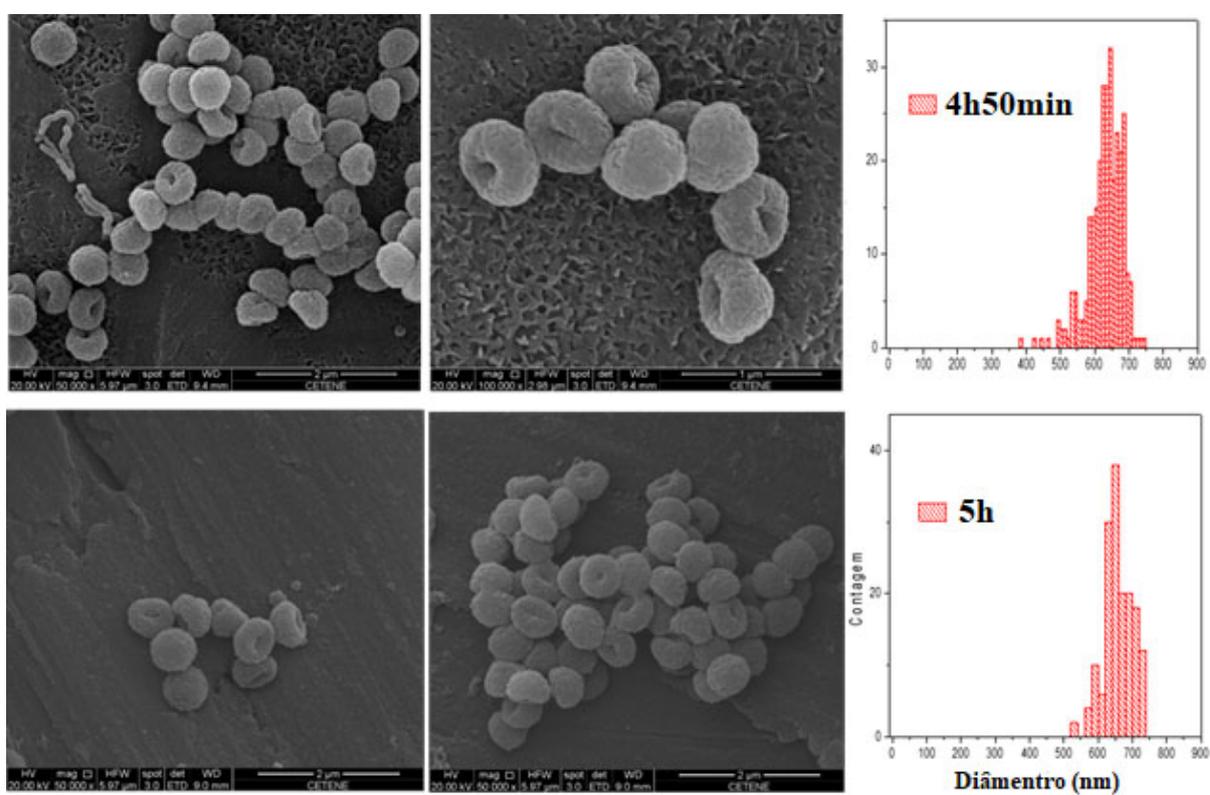


Figura 84: Micrografias do látex P(S-HEMA)EuH no decorrer da polimerização no intervalo de tempo de 4h50min a 5h.

APÊNDICE B
ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO
DAS MASSAS MOLARES POR GPC

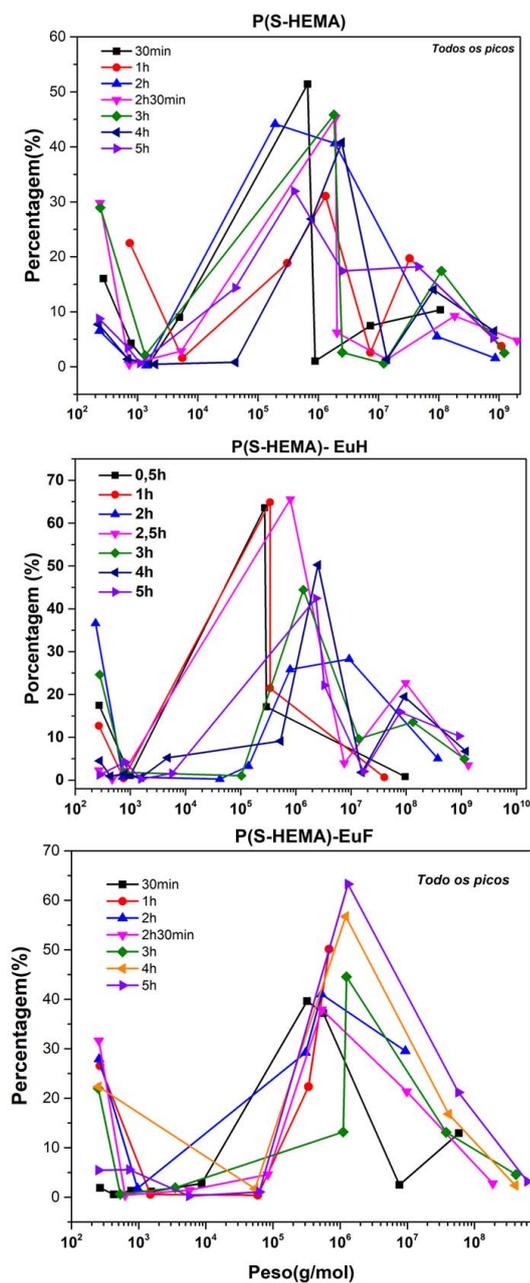


Figura 85: Estudo da distribuição das massas molares com o decorrer dos tempos de síntese por GPC.

APÊNDICE C
ESPECTROS RMN ^1H DOS LÁTICES

P(S-HEMA)EuFen

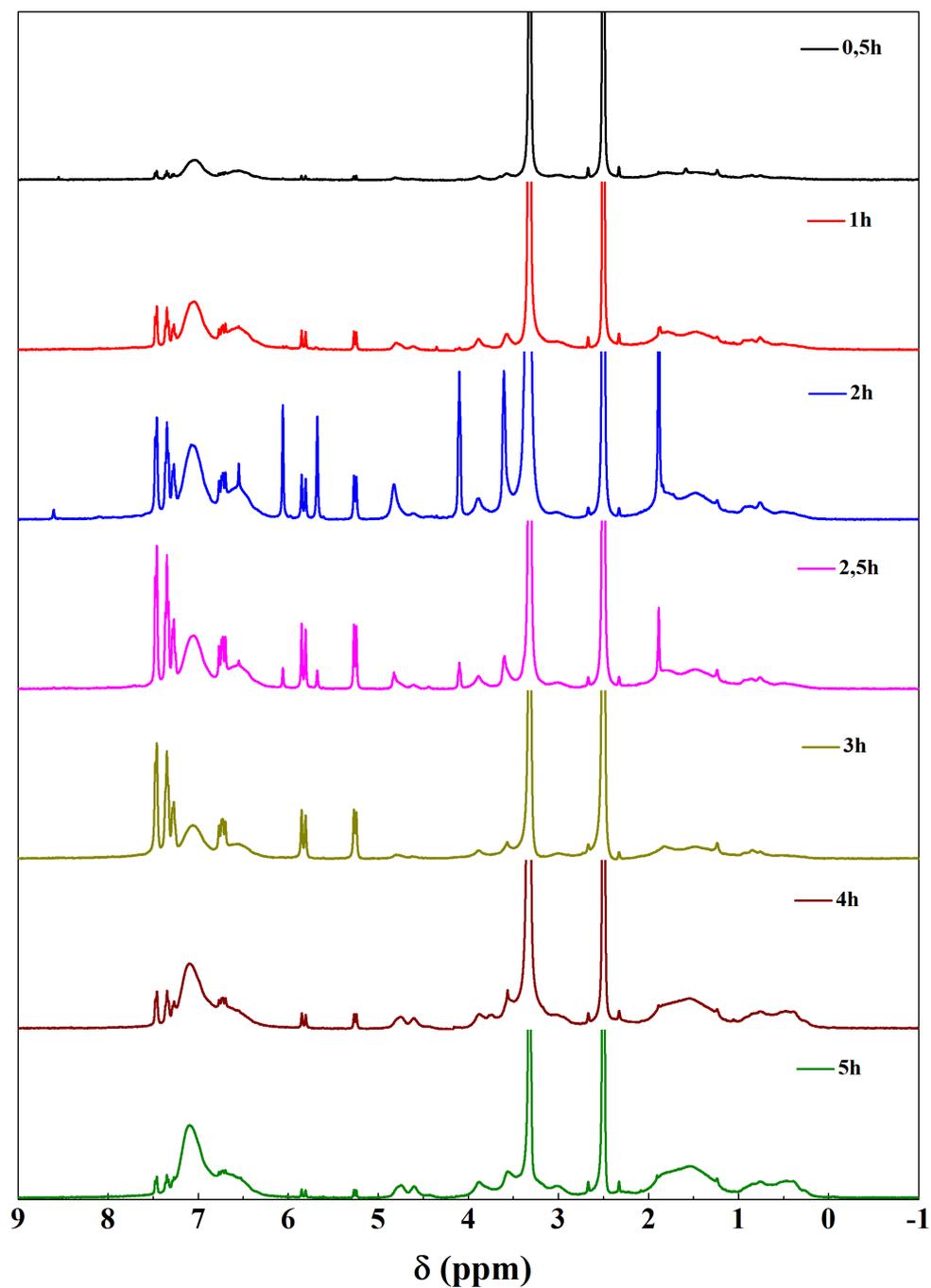


Figura 86: Espectro de RMN de ^1H do látex P(S-HEMA)EuF com o decorrer da polimerização: a) 0.5h; b) 1h; c) 2h; d) 2,5h; e) 3h; f) 4h e g) 5h em solvente: $\text{DMSO}-d_6$

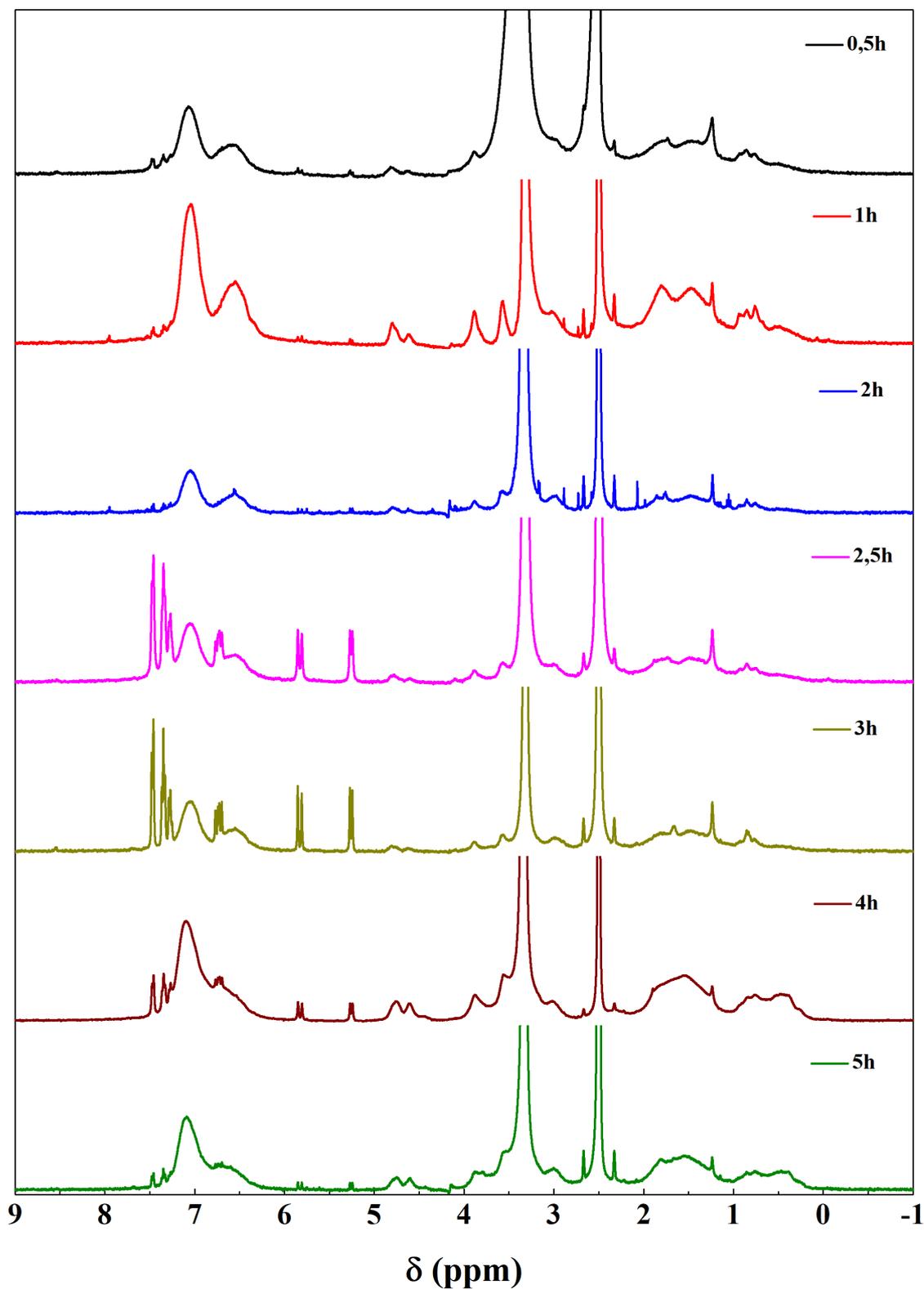
P(S-HEMA)EuH

Figura 87: Espectro de RMN de ^1H do látex P(S-HEMA)EuH com o decorrer da polimerização: a) 0.5h; b) 1h; c) 2h; d) 2,5h; e) 3h; f) 4h e g) 5h em solvente: DMSO-d_6

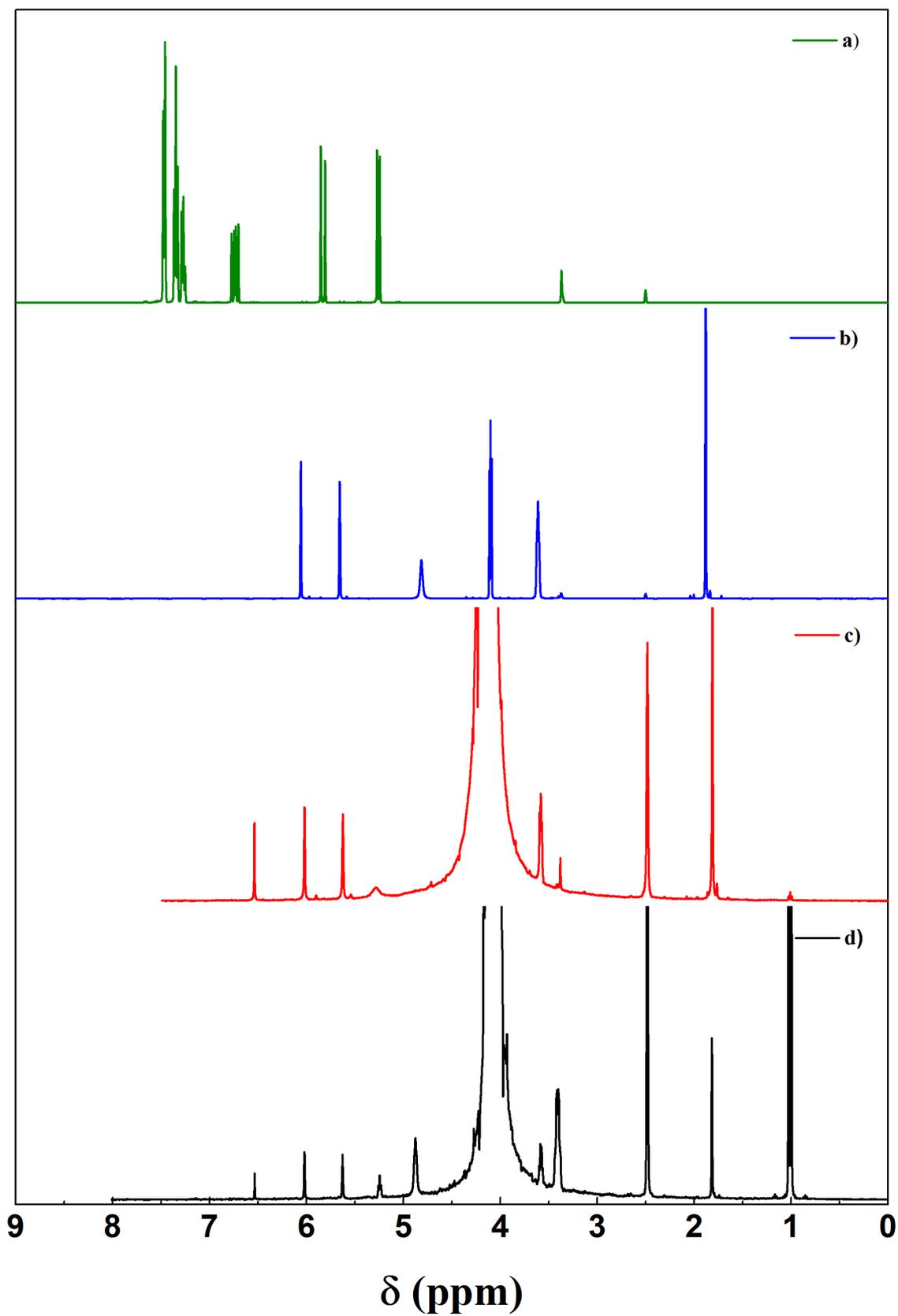


Figura 88: Espectro de RMN de ^1H dos monômeros e sobrenadantes: a) monômero estireno; b) monômero HEMA; c) sobrenadante da síntese de P(S-HEMA); d) sobrenadante da síntese P(S-HEMA)EuF.