



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

Viviane de Araújo Cardoso

Incorporação de Compostos de Coordenação de Íons Lantanídeos em
Nanopartículas de Látex

Recife
2008

Viviane de Araújo Cardoso

Incorporação de Compostos de Coordenação de Íons Lantanídeos em
Nanopartículas de Látex

Tese apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Química
da UFPE como parte dos
requisitos necessários para a
obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof.º Dr. André Galembeck
Co-orientador: Prof.º Dr. Severino Alves Júnior

Recife
2008

Catálogo na fonte

Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

C268i Cardoso, Viviane Araújo.
Incorporação de compostos de coordenação de Íons Lantanídeos em nanopartículas de látex / Viviane Araújo Cardoso. – Recife: O Autor, 2008. 170 f.: fig.

Orientador: André Galembeck.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui referências.

1. Metais de terras-raras. 2. Látex. 3. Luminescência. I. Galembeck, André (Orientador). II. Título.

546.41

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2015-04

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. André Galembeck
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Rosa Maria Souto Maior
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. André Luiz Herzog Cardoso
Secretaria de Ciência, Tecnologia,
Educação Superior e Inovação do Ceará

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

“Incorporação de Compostos de Coordenação de Íons Lantanídeos em Nanopartículas de Latex”

Por

Viviane de Araújo Cardoso

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
08 de Agosto de 2008

Dedico esta tese a minha mãe, por seu trabalho incansável e amor incondicional, dedicados aos seus filhos em todos os momentos da vida.

Agradecimentos

A Deus, por todas as conquistas e pela presença constante em minha vida.

Ao Prof. Dr. André Galembeck, pela orientação, compreensão e disposição em ajudar.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior, pela co-orientação e incentivo.

A Patrícia Pereira Lima, pela amizade e análises de luminescência e tempo de vida.

Ao meu esposo André, pelo carinho, incentivo e companheirismo.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos.

Aos amigos do laboratório CHICO: Fernanda, Débora, Sidicléia, Rodrigo, Luiz, Fred e Claudilene.

Aos amigos do DQF: Ana Paula, Mônica, Wagner, Juliana, Wagner Faustino, Bruno e Elizabeth.

Aos servidores administrativos do DQF: Maurílio, Patrícia e Eliete.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, Maria do Carmo, Carlos Leite e Mauro do IQ da UNICAMP.

Aos amigos e docentes da UFRR: Mariana Cunha, Luciane Vilarinho, Marcos Braga, Luiz Otávio, Elder Lanes, Ednalva Dantas, Celino Raposo, Daniele Trindade, Eliel Firmino, Ana Emília, Davi, Soraia, Herondino e Jonildo.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

O látex de poli(estireno-co- metacrilato de 2-hidroxietila), PS-HEMA, é uma dispersão coloidal de partículas deste polímero em meio aquoso, que tende a formar espontaneamente macrocristais auto-ordenados e filmes transparentes quando secos a temperatura ambiente e expostos à atmosfera saturada com vapores de solventes, respectivamente. Compostos de coordenação neutros de európio e térbio de fórmula $\text{Ln}(4,4,4 \text{ trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona})_3.n\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, bipy e fen) foram incorporados ao látex de PS-HEMA de duas maneiras: i) mistura do látex pré-formado e solução dos complexos e ii) adição dos complexos na polimerização em emulsão do PS-HEMA. Em ambos os casos, macrocristais e filmes luminescentes foram formados. Os resultados mostraram que quando os complexos são adicionados na síntese, estes ficam protegidos dentro das partículas e por isso não sofrem degradação, enquanto que os incorporados ao látex pré-formado sofrem degradação, uma vez que estão distribuídos de maneira uniforme apenas na superfície das partículas. A adição dos complexos de lantanídeos a polimerização do PS-HEMA passou a ter influencia sobre a morfologia das partículas formadas, sendo esta dependente do tipo e quantidade de complexo adicionado. Os látices incorporados com os complexos $\text{Ln}(4,4,4 \text{ trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona})_3.\text{fen}$ apresentaram morfologia do tipo esférica, enquanto que a adição de complexos com moléculas de água na esfera de coordenação, $\text{Ln}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O}$, favoreceram a formação de partículas com cavidades, formando uma espécie de anel, chamada de morfologia do tipo “doughnut” ou rosca, em que a densidade nas partículas individualmente não é uniforme. O complexo $\text{Tb}(4,4,4 \text{ trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona})_3.2\text{H}_2\text{O}$ no látex apresentou maior luminescência que o respectivo complexo puro, evidenciando a existência de interação entre o complexo e a matriz polimérica. Além disso, diferentemente das soluções de $\text{Tb}(4,4,4 \text{ trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona})_3.n\text{L}$, todas as dispersões de PS-HEMA polimerizadas com estes complexos são intensamente luminescentes, sendo mais um indicativo de que os complexos estão inseridos no interior das partículas. De modo geral, os complexos de európio no látex apresentaram maior eficiência quântica de emissão que os respectivos complexos isolados, o que mostra que o látex pode está agindo como sensibilizador, transferindo energia para o íon európio.

Palavras-chave: Latex. Luminescencia. Lantanídeos.

Viviane de Araújo Cardoso

Abstract

Poly(styrene-co-hydroxyethyl-methacrylate) latex, PS-HEMA, is a colloidal dispersion of these polymer particles in aqueous media that tends to form spontaneously self-organized macrocrystals and transparent films when dried at room temperature and exposed to an atmosphere saturated with solvent vapor, respectively. Neutral coordination compounds of europium and terbium, denoted by the formula $\text{Ln}(4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate})_3.n\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, bipy and phen), were incorporated into the PS-HEMA latex in two ways: i) by mixing the preformed latex and the complex solutions and ii) by adding the complexes to the emulsion polymerization of PS-HEMA. In both cases, macrocrystals and luminescent films were formed. The results showed that when the complexes are added in the synthesis, they are protected within the particles, thus preventing their degradation, whereas when the complexes are incorporated into the preformed latex, they distribute uniformly only on the surface of the particles. The addition of lanthanide complexes to the PS-HEMA polymer influenced the morphology of the particles generated; the morphology was dependent on the type and amount of the complex added. Latex incorporated with $\text{Ln}(4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate})_3.\text{phen}$ complexes displayed a spherical-type morphology, whereas complexes containing water molecules in the coordination sphere, $\text{Ln}(4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate})_3.2\text{H}_2\text{O}$, favored the generation of particles with cavities with a ring-type structure called “doughnut”, or thread-type morphology, in which the density of the individual particles is not uniform. The $\text{Tb}(4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate})_3.2\text{H}_2\text{O}$ complex in latex showed higher luminescence than the pure complex, demonstrating the existence of interaction between the complex and the polymer matrix. Moreover, unlike solutions of $\text{Tb}(4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate})_3.n\text{L}$, all PS-HEMA dispersions polymerized with these complexes exhibited intense luminescence, further indicating the incorporation of these complexes within the particles. In general, europium complexes in latex showed higher quantum emission efficiency when compared to their respective isolated complexes, demonstrating that latex can act as a sensitizer by transferring energy to the europium ion.

Keywords: Latex. Luminescence. Lanthanides.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de forças de estabilização ⁸ .	25
Figura 2. Esquema da dupla camada elétrica de uma superfície ⁸ .	27
Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de nucleação micelar ¹¹ .	31
Figura 4. Velocidade de polimerização em função da conversão de monômero. As três etapas do processo de polimerização estão indicadas no gráfico ¹¹ .	32
Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de nucleação homogênea ¹¹ .	34
Figura 6. Algumas morfologias possíveis de partículas de látex copoliméricas. As cores representam diferentes domínios homopoliméricos. .	36
Figura 7. Estágios observados durante a formação de filmes de látex ¹² .	38
Figura 8. Imagens de TEM dos mapas de distribuição dos elementos K e S nas partículas de PS-HEMA ⁵⁹ .	40
Figura 9. Diagrama parcial de energia dos íons lantanídeos trivalentes ⁶⁵ .	43
Figura 10. Diagramas de energia para os íon Eu^{3+} e Tb^{3+} ⁶⁸ .	44
Figura 11. Diagrama de níveis de energia mostrando os principais processos de transferência de energia em compostos de coordenação de íons lantanídeos ⁸¹ . As setas tracejadas indicam a transferência de energia entre o ligante e o íon. .	47
Figura 12. Equilíbrio ceto-enólico para uma β -dicetona. .	48
Figura 13. Estrutura dos ligantes utilizados na síntese dos complexos. .	49
Figura 14. Estrutura primária da resina polimérica PS-PMMA contendo $\text{Eu}(\text{fen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. .	53
Figura 15. Sistema utilizado para síntese dos complexos. .	65
Figura 16. Estrutura dos monômeros e iniciador utilizado na síntese dos látexes. .	65
Figura 17. Aparelhagem utilizada na síntese dos látices. .	66
Figura 18. Representação das interações entre o feixe de elétrons e a amostra ⁷ .	74
Figura 19. Espectros de absorção no UV-Vis do btfa e complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. .	80
Figura 20. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e bipy) e complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$. .	81

Figura 21. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e bipy) e complexo Tb(btfa) ₃ .bipy.	82
Figura 22. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e fen) e complexo Eu(btfa) ₃ .fen.	83
Figura 23. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e fen) e complexo Tb(btfa) ₃ .fen.	83
Figura 24. Espectros de absorção no IV do ligante btfa e complexo Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O.....	85
Figura 25. Espectros de absorção no IV do ligante 2,2-bipiridina e complexo Eu(btfa) ₃ .bipy.....	85
Figura 26. Espectros de absorção no IV do ligante 1,10-fenantrolina e complexo Tb (btfa) ₃ .fen	86
Figura 27. a) Dispersão coloidal de PS-HEMA; b) filme resultante da secagem da dispersão por evaporação de água e c) filme transparente, resultante da exposição do filme opaco a atmosfera saturada com clorofórmio.....	88
Figura 28. Micrografia eletrônica de varredura do filme de PS-HEMA obtido por evaporação de água, com formação de macrocristal (a) e filme transparente, resultante da exposição do filme (a) a atmosfera saturada com clorofórmio (b).....	89
Figura 29. Micrografia eletrônica de varredura de partículas de PS-HEMA.	90
Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas para o PS-HEMA (L1). O histograma foi obtido a partir da contagem de 341 partículas.....	92
Figura 31. Espectros de absorção no IV do PS-HEMA em pastilha de KBr.	93
Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura da superfície do PS-HEMA/ [Tb(fen) ₃] ³⁺	95
Figura 33. Amostras sob luz ultravioleta de PS-HEMA puro (direita) e incorporado com Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O (esquerda) e Tb(btfa) ₃ .2H ₂ O (centro).....	96
Figura 34. Estrutura química do ácido acrílico e metacrilato de 2-hidróxietila.	97
Figura 35. Espectros de emissão do complexo Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O (a) no estado sólido, (b) em solução etanólica e (c) incorporado ao PS-HEMA sob a forma de macrocristais.....	98
Figura 36. PS-HEMA sob luz UV contendo Eu(btfa) ₃ .fen (acima) e Tb(btfa) ₃ .fen (abaixo). Na sequência: Dispersão, macrocristal e filme transparente.	99
Figura 37. Micrografia eletrônica de varredura do PS-HEMA/Eu(btfa) ₃ .bipy.	101
Figura 38. Micrografias eletrônicas de varredura dos sólidos de PS-HEMA incorporados com Eu(btfa) ₃ .bipy, expostos a vapores de clorofórmio durante (a) 3 e (b) 9 horas.....	101

Figura 39. Látex incorporado com complexo de európio exposto à atmosfera de cloro fórmio.	102
Figura 40. Imagem da superfície do PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ .bipy e mapa de distribuição elemental do Tb, C e S.	103
Figura 41. Imagens de partículas do PS-HEMA- Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O de campo claro (a e d), campo escuro (b e d) e mapa elemental do európio (c e e).	105
Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura do PS-HEMA polimerizado com: (a) 100 mg de Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O, (b) 35 mg de Eu(btfa) ₃ .bipy, (c) 20 mg de Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O e (d) 22 mg de Eu(btfa) ₃ .fen.	107
Figura 43. Dispersões de PS-HEMA polimerizados com complexos de Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Gd ³⁺ , respectivamente, sob iluminação natural (A) e ultravioleta (B).	110
Figura 44. Espectros de infravermelho do PS-HEMA puro e com 100 mg de Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O (LPEH100).	111
Figura 45. Dispersões de PS-HEMA com o complexo Eu(btfa) ₃ .fen (15 mg) e Tb(btfa) ₃ .H ₂ O (35 mg), respectivamente.	112
Figura 46. Espectro de emissão a temperatura ambiente da dispersão de PS-HEMA incorporada com 35 mg do complexo Tb(btfa) ₃ .H ₂ O, através do método de polimerização.	113
Figura 47. Filmes iridescentes de PS-HEMA-Ln(btfa) ₃ .nL: A) LPEH10 , B) LPEF20, C) e D) LPTF30	114
Figura 48. Distribuição do tamanho de partículas para os látices LPEF20 e LPTH20. Os histogramas foram obtidos a partir da contagem de 220 e 158 partículas, respectivamente.	119
Figura 49. Tamanho de partícula em função do tempo de polimerização do látex PS-HEMA- Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O (15 mg).	120
Figura 51. Distribuição do tamanho de partículas para o LPEH15, com diferentes tempos de síntese: 1 , 2 , 4, 6, 8 e 10 horas.	122
Figura 52. Micrografias do látex PS-HEMA/Eu(Btfa) ₃ .H ₂ O com 5, 10, 15, 20, 20* e 35 mg de complexo, respectivamente.	124
Figura 53. Distribuição do tamanho de partículas para o PS-HEMA polimerizado com diferentes quantidades do complexo Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O.	125
Figura 54. Micrografias do látex LPEH15 (esquerda) e LPEH35 (direita) com aumento de 40 vezes.	125
Figura 55. Microscopia de força atômica (AFM) das partículas anômalas contendo cavidades ⁵³	127

Figura 56. Micrografias do látex PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ .H ₂ O com 20mg e 35 mg (acima), e PS-HEMA/Gd(btfa) ₃ .H ₂ O com 20mg e 30 mg (abaixo).	128
Figura 57. Micrografias do látex PS-HEMA/Eu(btfa) ₃ .bipy com 20mg e 30 mg, e PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ .bipy com 10mg e 25 mg.	130
Figura 58. Micrografias do látex PS-HEMA/Eu(btfa) ₃ .fen com 10, 15, 20 e 30 mg, e PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ .fen com 10mg e 30 mg.	131
Figura 59. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra LPEH35; (A) imagem de campo claro, (B) imagem em perda de energia, 25eV e (C) imagem em perda de energia, 230eV.	132
Figura 60. Espectros de emissão a 12 K do complexo Gd(btfa) ₃ .2H ₂ O excitados em diferentes comprimentos de onda.	134
Figura 61. Espectros de emissão a 12 K do complexo Gd(btfa) ₃ .2H ₂ O (20 mg) incorporado ao PS-HEMA na síntese, excitados em diferentes comprimentos de onda.	135
Figura 62. Diagrama dos níveis de energia dos estados excitados do btfa no complexo e no látex, e dos íons Eu ³⁺ e Tb ³⁺	135
Figura 63. Espectros de excitação do complexo Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O puro e incorporado ao látex (LMEH e LPEH15).	137
Figura 64. Espectros de excitação do complexo Eu(btfa) ₃ .bipy puro e incorporado ao látex (LMEB e LPEB20).	138
Figura 65. Espectros de excitação do complexo Eu(btfa) ₃ .fen puro e incorporado ao látex (LMEF e LPEF20).	138
Figura 66. Espectros de emissão a 77 K do complexo Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O e Eu(btfa) ₃ .fen. O comprimento de onda de excitação foi de 380 nm.	140
Figura 67. Espectros de emissão a 298 K dos complexos Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O (esquerda), Eu(btfa) ₃ .bipy (centro) e Eu(btfa) ₃ .fen (direita), no estado (a) sólido, (b) em solução etanólica (2,0.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) e (c) incorporados ao PS-HEMA pré-formado.	141
Figura 68. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O isolado no látex (LMEH e LPEH15). Os comprimentos de onda de excitação foram de 375 nm para o complexo isolado e 322 e 348 nm para LMEH e LPEH15, respectivamente.	143
Figura 69. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo Eu(btfa) ₃ .bipy isolado e no látex (LMEB e LPEB20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 370 nm para o complexo isolado e 322 e 327 nm para LMEB e LPEB20, respectivamente.	144
Figura 70. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo Eu(btfa) ₃ .fen isolado e no látex (LMEF e LPEF20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 370 nm para o complexo isolado e 329 e 325 nm para LMEF e LPEF20, respectivamente.	146

Figura 71. Espectros de emissão a temperatura ambiente do $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ excitado em 330 nm.	147
Figura 72. Espectros de emissão a temperatura ambiente do PS-HEMA- $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ (20 mg) excitado em diferentes comprimentos de onda.	147
Figura 73. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.fen}$ incorporado nas partículas de PS-HEMA pré-formadas e na síntese, excitado em diferentes comprimentos de onda.	148
Figura 74. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.}2\text{H}_2\text{O}$ isolado e incorporado ao látex pré-formado (LMEH) e na síntese (LPEH15).	149
Figura 75. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ isolado e incorporado ao látex pré-formado (LMEB) e na síntese (LPEB20).	150
Figura 76. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.fen}$ isolado e incorporado ao látex pré-formado (LMEF) e na síntese (LPEF20).	150
Figura 77. Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.}2\text{H}_2\text{O}$ puro e incorporado ao látex (LMTH e LPTH20).	153
Figura 78. Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ puro e incorporado ao látex (LMTB e LPTB20).	154
Figura 79. Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.fen}$ puro e incorporado ao látex (LMTF e LPTF20).	154
Figura 80. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{btfa})_3\text{.}2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex (LPTBH30). O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm para ambos espectros.	156
Figura 81. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.H}_2\text{O}$ isolado e no látex (LMTH e LPTH20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 377 nm para o complexo isolado e 304 e 330 nm para LMTH e LPTH20, respectivamente.	157
Figura 82. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ isolado e no látex (LMTB e LPTB20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 360 nm para o complexo isolado e 333 e 312 nm para LMTB e LPTB20, respectivamente.	157
Figura 83. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.fen}$ isolado no látex (LMTF e LPTF20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 377 nm para o complexo isolado e 330 e 295 nm para LMTF e LPTF20, respectivamente.	158

Figura 84. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex (LPTH35). Os comprimentos de onda de excitação foram de 310 nm para o complexo isolado e 288 nm para o LPTH35..... 159

Figura 85. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexos de térbio. 160

Figura 86. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para os complexos incorporados ao látex pré-formado: $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LMTH), $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (LMTB) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ (LMTF)..... 161

Figura 87. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para os complexos incorporados na síntese do látex: $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LPTH35), $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (LPTB15) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ (LPTF30). 161

Lista de Tabelas

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.	63
Tabela 2. Código e condições de síntese do látex PS-HEMA com os complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{L}$	69
Tabela 3 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.	78
Tabela 4. Pontos de fusão dos complexos.	79
Tabela 5. Máximo das principais bandas de absorção dos ligantes e complexos. Espectros adquiridos em solução etanólica com concentração em torno de 10^{-5} mol/L.	81
Tabela 6. Atribuições dos principais sinais de absorção no IV para os ligantes e complexos (cm^{-1}).	84
Tabela 7. Atribuições dos principais sinais no espectro de IV para o látex PS-HEMA.	93
Tabela 8. Valores de pH de alíquotas da dispersão na presença e ausência de NH_4OH	109
Tabela 9. Diâmetro médio (DM), desvio padrão (SD), coeficiente de variação (CV), potencial zeta (ζ) e rendimento das amostras de látex.	116
Tabela 10. Energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	145
Tabela 11. 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).	151
Tabela 12. Tempo de vida (τ) do estado emissor $^5\text{D}_4$ dos complexos de Tb^{3+} isolados e no látex.	160

Abreviaturas

St – estireno

HEMA - metacrilato de 2-hidroxietila

PS-HEMA - poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila)

KPS – persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)

Ln – lantanídeo (Eu, Tb ou Gd)

L - H_2O , fen ou bipy

btfa - 4,4,4 trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona

bipy – 2,2-bipiridina

fen – 1,10-fenantrolina

ξ - potencial zeta

DLS – espalhamento dinâmico de luz

DM – diâmetro médio

CV – coeficiente de variação

DV –desvio padrão

Sumário

Apresentação	18
Objetivos	20
Referências.....	21
 CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
1. Látices	23
1.1. Estabilidade coloidal	24
1.2. A dupla camada elétrica e o potencial zeta.....	26
1.3. Polimerização em emulsão	27
1.3.1. Mecanismo de polimerização em emulsão segundo o modelo de nucleação micelar	29
1.3.2. Polimerização em emulsão livre de surfactante.....	32
1.4. Morfologia das partículas de látex	35
1.5. Filmes de látex	37
1.6. O látex PS-HEMA.....	38
2. Os íons lantanídeos	41
2.1. Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos.....	42
2.2. Processos de transferência de energia intramolecular	46
2.3. Complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas	47
2.4. Tempo de vida da luminescência e eficiência quântica de emissão	49
2.5. Parâmetros de intensidade	50
3. Materiais poliméricos luminescentes	51
Referências	54
 CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	63
2.1. Solventes e reagentes utilizados.....	63
2.2. Síntese dos complexos de lantanídeos	64
2.2.1. Obtenção do cloreto de európio	64
2.2.2. Síntese dos complexos.....	64
2.3. Síntese do látex PS-HEMA	65
2.4. Incorporação dos complexos de lantanídeos no látex PS-HEMA	67
2.4.1. Incorporação em látex pré-formado	67
2.4.2. Incorporação na síntese do látex	67
2.4.3. Condições de síntese.....	68
2.5. Macrocristais e filmes transparentes de PS-HEMA.....	71
2.6. Técnicas de caracterização	71
2.6.1. Pontos de Fusão.....	71
2.6.2. Análise Elementar	71
2.6.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	71
2.6.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis	72
2.6.5. Fotoluminescência.....	72
2.6.6. Tamanho médio de partículas	72
2.6.7. Potencial zeta (ζ).....	73
2.6.8. Microscopia eletrônica de varredura	73
2.6.9. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e ESI-TEM (imagem por espectroscopia de perda de energia de elétrons).....	74
Referências	76

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
PARTE I – Caracterização dos complexos de lantanídeos	77
3.1.1. Análise elementar.....	77
3.1.2. Ponto de fusão.....	78
3.1.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis	79
3.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	84
PARTE II – Síntese, caracterização e formação de filmes de PS-HEMA.....	87
PARTE III. Incorporação dos complexos de íons lantanídeos a dispersões de PS-HEMA.....	94
3.3.1. Estabilidade eletrostática do sistema coloidal	94
3.3.2. Macrocristais e filmes transparentes luminescentes.....	95
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	100
3.3.3.1. Imagens espectroscópicas de elétrons secundários (SEI).....	100
3.3.3.2. Imagens EDS ou EDX (Energy-Dispersive X-ray analysis)	102
3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Espectroscopia por perda de energia de elétrons (ESI-TEM)	104
PARTE IV - Incorporação dos complexos de íons lantanídeos na síntese do PS-HEMA....	106
3.4.1. Características da copolimerização, látex e filmes de PS-HEMA-Ln(btfa) ₃ .nL (L = H ₂ O, bipy e fen).....	107
3.4.2. Tamanho de partícula e potencial zeta	114
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura	119
3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	132
PARTE V – Estudo espectroscópico	133
3.5.1. Emissão do complexo Gd(btfa) ₃ .2H ₂ O.....	133
3.5.2. Luminescência do európio	136
3.5.2.1. Excitação.....	136
3.5.2.2. Emissão	139
3.5.3. Tempo de vida e eficiência quântica de emissão do európio.....	148
3.5.4. Luminescência do térbio.....	152
3.5.4.1. Excitação.....	152
3.5.4.2. Emissão	155
3.5.5. Tempo de vida da luminescência dos complexos de térbio.....	159
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	162
4.1 Conclusões.....	162
4.2. Perspectivas	164
Referências	166

Apresentação

Materiais luminescentes têm sido intensamente estudados, não somente para a compreensão dos fenômenos fundamentais envolvidos na emissão de luz, mas também sob o ponto de vista de suas potenciais aplicações. Neste contexto, os íons lantanídeos destacam-se por apresentarem propriedades ópticas sensíveis ao ambiente químico. Em geral, complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos exibem forte luminescência na região do visível, devido a processos de transferência de energia intramoleculares¹.

Em particular, complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonas despertam bastante interesse por apresentarem eficiente emissão de luz visível sob excitação UV. Esses, entretanto, muitas vezes são excluídos de aplicações como lasers de estado sólido ou dispositivos luminescentes por apresentarem baixa estabilidade fotoquímica e mecânica. Como estratégia para prevenir a supressão da luminescência e melhorar a habilidade de processamento, estabilidade térmica e propriedades mecânicas, complexos de európio e térbio têm sido incorporados a diversos tipos de matrizes, incluindo sílica²⁻⁴, filmes vítreos⁵, polímeros⁶⁻⁸ e materiais derivados do processo sol-gel^{9,10}.

Nos últimos anos houve um crescente interesse por polímeros contendo íons lantanídeos, estimulado por seu potencial em aplicações como lasers^{11,12}, fibras ópticas¹³ e dispositivos eletroluminescentes¹⁴. Os materiais resultantes da incorporação ou dopagem de complexos de lantanídeos em matrizes poliméricas apresentam as características de luminescência dos íons lantanídeos, bem como as excelentes propriedades dos plásticos, como por exemplo, boa transparência, resistência ao impacto e baixa temperatura de processamento. Partindo deste princípio, este trabalho envolve a incorporação de compostos de coordenação de íons lantanídeos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) do tipo $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, bipy e fen) em látex polimérico, visando o estudo das interações entre as espécies convidadas e a matriz hospedeira.

Partículas de látex obtidas por polimerização em emulsão possuem um grande potencial em aplicações no campo biomédico^{15,16} e na fabricação de materiais ópticos, como por exemplo, cristais fotônicos¹⁷⁻¹⁹, além de serem muito importantes na indústria de tintas e cosméticos, entre outros. Dispersões de látex podem formar sistemas auto-ordenados, denominados macrocristais, que são sólidos secos formados pelo empacotamento regular de partículas capazes de manter sua identidade²⁰. O PS-HEMA, poli(estireno-co-metacrilato de

2-hidroxietila), é um látex copolimérico que pode ser obtido a partir da polimerização em emulsão dos monômeros estireno (St) e metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA). Este látex tem se mostrado capaz de formar espontaneamente macrocristais auto-ordenados por evaporação do dispersante que, por sua vez podem ser convertidos em filmes transparentes por exposição a vapores de solventes orgânicos²¹. Neste caso, a formação dos macrocristais é atribuída à presença, na superfície das partículas, de cadeias hidrofílicas ricas no monômero metacrílico, capazes de interagir repulsivamente em longas distâncias e forças capilares de adesão.

Na copolimerização em emulsão, onde dois ou mais monômeros de diferentes solubilidades estão presentes, o número de variáveis e fatores atuantes no processo torna bastante complexa a mecanística de síntese. Desta forma, partículas de látex heterogêneas com grandes variedades morfológicas podem ser produzidas.

Neste trabalho são apresentados, a síntese e caracterização dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com β -dicetonas (4,4,4 trifluoro-1,1 fenil-1,3-butadiona), bem como sua incorporação ao látex PS-HEMA, que foi realizado de duas maneiras: i) mistura da dispersão do látex e solução dos complexos e ii) copolimerização em emulsão dos monômeros e complexos de lantanídeos.

Objetivos

Este trabalho visa o estudo das interações entre moléculas convidadas e matriz hospedeira, resultantes da incorporação de complexos de íons lantanídeos em partículas de látex, e tem como objetivos específicos:

1. Síntese e caracterização dos complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{L}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{L}$, fazendo-se variar em cada caso o ligante L (H_2O , fen e bipy);
2. Síntese e caracterização do látex de PS-HEMA;
3. Incorporação dos complexos ao látex de PS-HEMA através da mistura de solução dos complexos e dispersão de PS-HEMA. Preparação de macrocristais e filmes luminescentes;
4. Incorporação dos complexos ao látex PS-HEMA durante a reação de copolimerização. Preparação de macrocristais e filmes luminescentes;
5. Estudar as morfologias das partículas e filmes de látex resultantes da incorporação dos complexos de lantanídeos;
6. Estudar e comparar as propriedades espectroscópicas (emissão, excitação e tempo de vida) dos complexos e PS-HEMA/complexos.

Referências

- [1]. O. L. Malta, F.R. Gonçalves e Silva, *Spectrochimica Acta Part A*, 54 (1998) 1593.
- [2]. S. J. Seoa, D. Zhaoa, K. Suhb, J. H. Shinb, B. Baea, *Journal of Luminescence* , 128 (2008) 565.
- [3]. H. Zhang, Y. Xu, W. Yang, Q. Li, *Chem. Mater.*,19 (2007) 5875.
- [4]. B. H. Tong, S. J. Wang, J. Jiao, F. Ling, Y. Z. Meng, B. Wang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191 (2007) 74.
- [5]. R. Reisfeld, T. Saraidarov, E. Ziganski, M. Gaft, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *Journal of Luminescence*, 102 103 (2003),243.
- [6]. J. M. Souza, S. Alves Jr., G. F. De Sá, W. M. Azevedo, *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (2002) 320.
- [7]. R. Hidayat, O. Sugihara, M. Tsuchimori, M. Kagami, T. Nishikubo, T. Kaino, *Optical Marerials*, 29 (2007) 1367.
- [8]. Q. Ling, M. Yang, Z. Wu, X. Zhang, L. Wang, W. Zhang, *Polymer*, 42 (2001) 4605.
- [9]. I. Zaręba-Grodź, R. Pązik, W. Tylus, W. Mielcarek, K. Hermanowicz, W. Stręk, K. Maruszewski, *Optical Materials*, 29 (2007) 1103.
- [10]. A. Galembeck, M. S. Amorin, H. Bazin, G. Mathis, C. M. Donegá, G. F. De Sá, S. Alves Jr., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 374 (2002) 267.
- [11]. Y. Hasegawa, H. Kawai, K. Nakamura, N. Yasuda, Y. Wada, S. Yanagida, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412 (2006) 669.
- [12]. A. L. Jenkins, O. M. Uy, G. M. Murray, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 373.

- [13]. H. Liang, Z. Zheng, Z. Li, J. Xu, B. Chen, H. Zhao, Q. Zhang, H. Ming, *Optical and Quantum Electronics*, 36, 15 (2004) 1313.
- [14]. M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Advanced Materials*, 11 (1999) 1349.
- [15]. W. Zheng, F. Gao, H. Gu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293 (2005) 199.
- [16]. W. Khan, T. Marew, N. Kumar, *Biomedical Materials*, 1 (2006) 235.
- [17]. C. E. Reese, S. A. Asher, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248 (2002) 41.
- [18]. Y. Menshikova, B. M. Shabsels, N. N. Shevchenko, A. G. Bazhenova, A. B. Pevtsov, A. Y. Biliin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298 (2007) 27.
- [19]. Z. Gu, H. Chen, S. Zhang, L. Sun, Z. Xie, Y. Ge, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302 (2007) 312.
- [20]. P. Pieranski, *Contemporary Physics*, 24(1) (1983) 25.
- [21]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 144 (1998) 207.

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo contém uma apresentação dos principais conceitos a serem abordados ao longo deste trabalho, com o objetivo de embasar o leitor com informações úteis para a compreensão do assunto desenvolvido nesta tese.

1. Látices

Um látex pode ser definido como uma dispersão coloidal estável de um polímero em meio aquoso¹. O crescimento e agregação simultânea das cadeias poliméricas dão origem às partículas de dimensões coloidais que possuem geometria aproximadamente esférica e diâmetros que podem variar de 30 nm a 1 μm ². Devido ao espalhamento da luz, os látices possuem cor branca podendo exibir diferentes graus de opacidade dependendo do tamanho e concentração das partículas.

Látices poliméricos são matérias-primas básicas para fabricação de uma grande variedade de produtos industriais, tais como tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, cerâmicas e em aplicações biomédicas. Por razões ambientais, os látexes tornam-se cada vez mais importantes devido à sua base aquosa, restringindo o uso e efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos³. Além disso, têm a vantagem de serem formados por polímeros com alta massa molar em um meio de baixa viscosidade, devido à sua natureza coloidal⁴.

Os látices podem ser de origem natural ou sintética. Os de origem natural são produzidos por processos metabólicos ocorrendo em células de certas espécies de plantas e os sintéticos são, normalmente, obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que permite a produção de uma grande variedade de homo- e copolímeros⁵. Nesse processo, os monômeros são emulsificados em água, com ou sem o auxílio de um surfactante e adiciona-se a esta emulsão um iniciador, que produz radicais livres que atacam os sítios insaturados dos monômeros, iniciando a polimerização.

Em sistemas mais complexos, que envolvem a síntese de copolímeros, a ocorrência de heterogeneidades no látex está relacionada à natureza dos reagentes (solubilidade e reatividade), aos procedimentos de síntese e ao modo de operação do reator. A heterogeneidade das partículas pode manifestar-se através de diferenças: de tamanho, composição química, distribuição e natureza das cargas e grupos superficiais, além da morfologia⁶.

1.1. Estabilidade coloidal

Um sistema coloidal pode ser definido como um sistema no qual distinguem-se domínios de composição química significativamente diferentes da composição média, sendo esses domínios caracterizados por terem ao menos uma dimensão inferior a um micrômetro. Portanto, podem ser classificados como sistemas coloidais: aerossóis, dispersões de partículas, soluções e misturas de polímeros, espumas e monocamadas⁷. A elevada área superficial é uma característica importante e comum a todos estes sistemas.

Sistemas coloidais podem ser divididos em dois grupos principais. O primeiro inclui as dispersões coloidais, nas quais as partículas se encontram dispersas em uma fase contínua, o meio de dispersão. O segundo tipo inclui as soluções de macromoléculas e seus agregados, e de agregados moleculares, como por exemplo, os sabões e detergentes em solução.

O termo sol designa as dispersões ou soluções de um sólido em um líquido. Sendo assim, o látex também pode ser chamado de sol liofóbico, uma vez que não possui afinidade pelo meio dispersante (água). Apesar de parecerem estáveis em uma longa escala de tempo (meses ou mesmo anos), os sóis liofóbicos são na maioria dos casos termodinamicamente instáveis, tendo apenas estabilidade de natureza cinética, ou seja, possuem tendência a se agregar, mesmo que de forma muito lenta.

A temporária estabilidade coloidal é determinada pelo balanço entre as forças atrativas de van der Waals e repulsivas provenientes da dupla camada elétrica². No entanto, a literatura tem reconhecido outros fatores também importantes que contribuem para a estabilidade coloidal, como: a repulsão estérica, a hidratação da superfície e depleção⁸. A representação destas forças são mostradas na Figura 1 e descritas a seguir:

Atração por forças de Van der Waals: partículas coloidais tendem a se unir, a partir do momento em que a distância entre elas se torna muito pequena, da ordem de grandeza de raios moleculares.

Repulsão eletrostática: em uma dispersão coloidal as partículas apresentam normalmente um potencial zeta diferente de zero, isto é, apresentam um excesso de cargas superficiais positivas ou negativas, 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 liofílico. À medida que as partículas se aproximam ocorre uma repulsão entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente entre as partículas. Quando os polímeros são polieletrólitos, a repulsão se torna extremamente efetiva, e é chamada de eletrostérica.

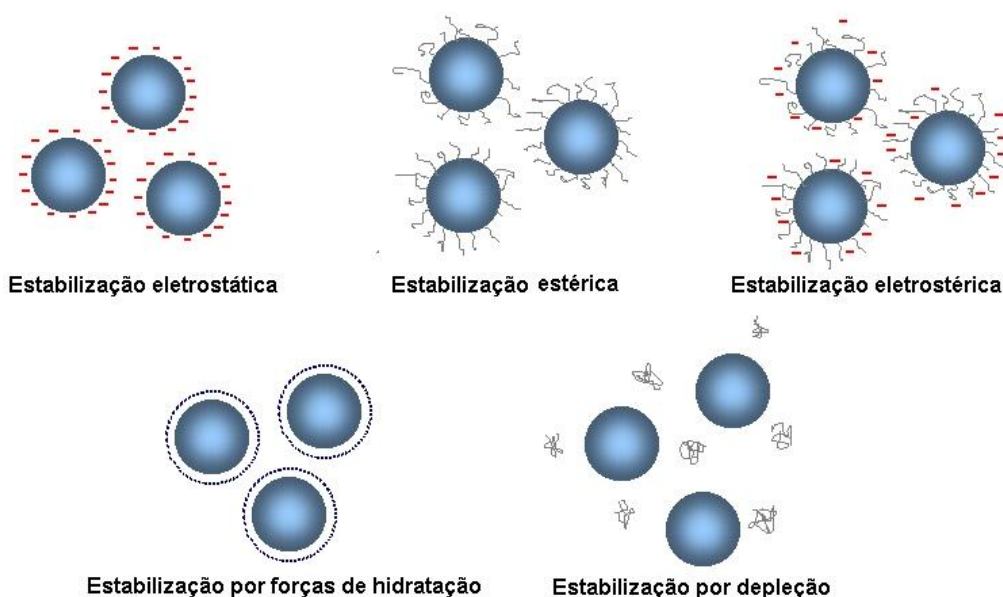


Figura 1: Representação esquemática de forças de estabilização⁸.

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

Hidratação: superfícies de partículas podem ser mais ou menos hidratadas. O solvente pode se organizar perto da interface criando uma barreira a aproximação das partículas.

O comportamento coloidal de uma dispersão de partículas de látex está diretamente relacionado com as propriedades da superfície das partículas. Em reações de polimerização em emulsão em meio aquoso, podem estar presentes grupos polares na superfície da partícula (derivados do iniciador), emulsificantes (adsorvidos quimicamente ou fisicamente), bem como polímeros não-iônicos e polieletrólitos que também podem ser adsorvidos.

A instabilidade de um sol liofóbico e consequentemente a formação de agregados, tem como fator primário as freqüentes colisões entre as partículas em movimento. A freqüência destas colisões e conseqüentemente a velocidade de agregação são determinadas pela viscosidade do meio, pela concentração e tamanho das partículas, e também pelas forças de atração e repulsão. Os agregados podem ser formados por floculação ou coagulação. A floculação pode ser reversível, neste caso, as partículas conservam sua identidade, com pequena perda da área interfacial. Na coagulação ocorre interdifusão entre as partículas, com elevada redução da área interfacial, sendo assim é um processo irreversível⁹.

1.2. A dupla camada elétrica e o potencial zeta

Partículas em dispersões coloidais apresentam carga superficial. Considerando, por exemplo, uma partícula carregada positivamente, íons de carga negativa (contra-íons) são atraídos para a superfície e íons de carga positiva são repelidos (co-íons). Portanto, cada partícula é rodeada por duas camadas de cargas elétricas opostas, conhecida como *dupla camada elétrica* (Fig. 2).

Os íons adsorvidos são ligados à superfície por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals suficientemente fortes para se sobreporem à agitação térmica.

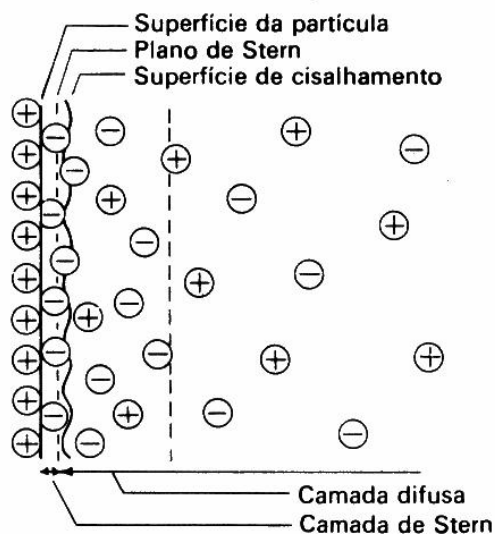


Figura 2. Esquema da dupla camada elétrica de uma superfície⁸.

A dupla camada elétrica é formada por duas partes: uma fixa e uma difusa. A parte fixa é chamada de camada de Stern, e é formada por íons que fazem parte da superfície ou do interior da partícula e os íons que fazem parte do meio, mas que se encontram fortemente adsorvidos a superfície de tal maneira que migram junto com a partícula. A camada difusa é formada por solvente, outras moléculas neutras e íons com grande liberdade de movimento. A região de separação entre estas duas camadas é conhecida como superfície de cisalhamento.

Medindo a velocidade de partículas carregadas em um campo elétrico, um valor de potencial é calculado, chamado de potencial zeta (ζ). Este é definido como sendo o potencial elétrico na superfície de cisalhamento.

1.3. Polimerização em emulsão

O método de polimerização em emulsão se desenvolveu no período de 1930-1950, tornando-se um importante processo industrial. Este processo de polimerização heterogênea envolve a propagação de radicais livres com moléculas de monômero produzindo um grande número de partículas poliméricas discretas dispersas em uma fase aquosa contínua¹⁰.

A polimerização em emulsão é um processo complexo porque as etapas de nucleação, crescimento e estabilização das partículas poliméricas são controladas por mecanismos de polimerização radicalar em combinação com vários fenômenos coloidais¹¹.

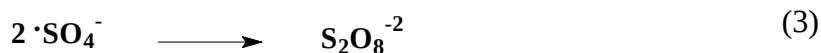
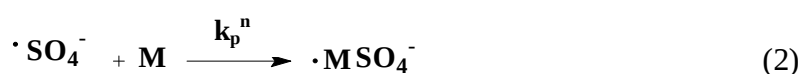
A polimerização em emulsão apresenta algumas vantagens em relação a outros processos de polimerização¹⁰ : i) o calor gerado na polimerização radicalar exotérmica é facilmente dissipado na fase aquosa, com isso tem-se um fácil controle da temperatura; ii) a velocidade de polimerização é normalmente maior que em outros processos; iii) a formação de polímeros com alta massa molar; iv) alta conversão de monômeros; v) facilidade no controle da massa molar através da adição de agentes de transferência de cadeia e, portanto, maior controle nas propriedades finais do produto; vi) o processo ocorre em meio aquoso, o que minimiza prejuízos ambientais e vii) possibilidade de múltiplas reações de polimerização, em paralelo ou consecutivas, propiciando diferentes morfologias de partículas ou arquiteturas mesoscópicas, como por exemplo caroço-casca. Por outro lado, a polimerização em emulsão também apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, devido a difícil remoção de resíduos de surfactante e iniciador, o látex formado pode ter sua qualidade comprometida.

A propagação da reação de polimerização em emulsão se dá através de reações radicalares, utilizando-se iniciadores que produzem radicais livres, seja por decomposição térmica ou por oxi-redução. Por exemplo, o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), é um iniciador solúvel em água que se decompõe termicamente formando radicais livres. Ao longo da reação o iniciador conduz a três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação¹².

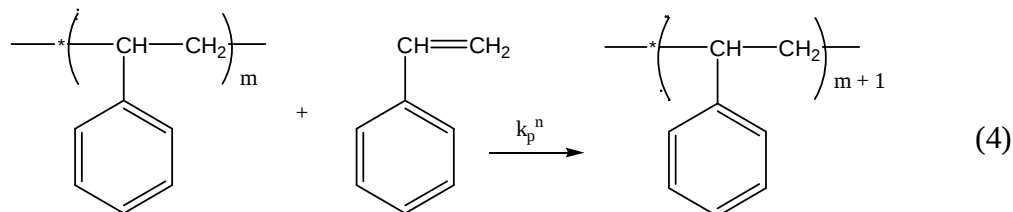
Na etapa de iniciação, ocorre a formação dos radicais livres por decomposição do iniciador:



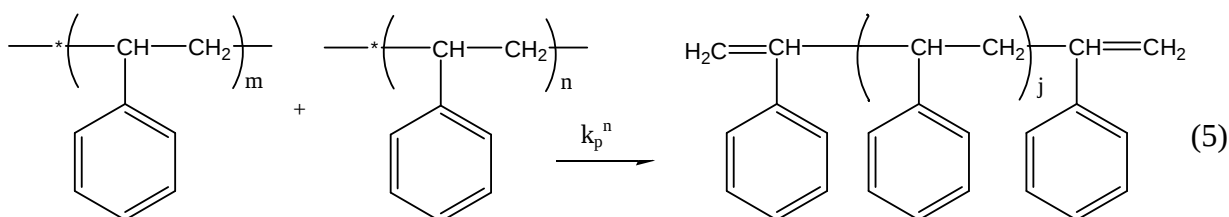
onde k_d é a constante cinética de decomposição do persulfato. A velocidade de reação é sensível à temperatura e os radicais formados podem seguir dois caminhos: podem rapidamente ser capturados por moléculas de monômero, formando os oligorradicais ou podem se recombinar recompondo o íon persulfato.



A etapa de propagação consiste na formação de longas cadeias poliméricas por adição de unidades de monômero. Para o poliestireno, por exemplo, teremos:



A terminação pode ocorrer por recombinação, desproporcionamento ou através da transferência de cadeia. No caso da terminação por recombinação não há barreira energética, e o par de radicais livres formam rapidamente uma ligação covalente :



Onde $j = m + n - 2$

As terminações por desproporcionamento são menos prováveis devido à alta barreira energética¹³. Ocorrem quando o átomo de hidrogênio é transferido de um radical para outro, resultando em duas cadeias com diferentes terminações, uma saturada e outra insaturada. Já a terminação por transferência de cadeia é um recurso utilizado através da adição de um agente transferidor de cadeia, quando se deseja limitar o crescimento das cadeias e com isso obter um produto com menor massa molar. Na ausência deste agente, a ocorrência deste tipo de terminação é mínima ou nula.

1.3.1. Mecanismo de polimerização em emulsão segundo o modelo de nucleação micelar

De acordo com o *modelo de nucleação micelar*, proposto por Harkins , Smith e Ewart e modificado por Gardon, partículas de látex de 0.05-1 μm de diâmetro, são formadas pela

captura de radicais livres por micelas, que exibem uma área interfacial extremamente grande¹¹.

Uma típica polimerização em emulsão contém em sua formulação: monômero (geralmente hidrofóbico), água, surfactante e um iniciador solúvel em água. Os monômeros apresentam-se na forma de gotas (1-10 μm de diâmetro) emulsificadas na fase aquosa com o auxílio de um surfactante. Normalmente, a concentração do surfactante encontra-se acima da concentração crítica micelar (CMC), o que significa que estas moléculas ao mesmo tempo encontram-se agregadas na forma de micelas e individualmente solubilizadas. Somente pequenas frações do monômero estão presentes nas micelas ou dissolvidas na fase aquosa. A polimerização é iniciada pela adição do iniciador.

O modelo de nucleação micelar pode ser representado por de três etapas distintas¹²:

Etapa I – Esta primeira etapa corresponde ao estágio de nucleação das partículas. Os radicais formados por decomposição do iniciador são hidrossolúveis, o que dificulta sua entrada no meio monomérico. Portanto, a formação de oligorradicais ocorre preferencialmente no meio aquoso, onde estão dissolvidas moléculas de monômero. Um aumento na hidrofobicidade dos oligorradicais é observado a medida que o comprimento de cadeia aumenta, de forma que, quando um comprimento de cadeia crítico é atingido, os oligorradicais tornam-se insolúveis em água e tendem a migrar para as micelas. Nestas micelas, cuja concentração de monômero é muito superior a do meio aquoso, o oligorradical propaga-se rapidamente formando uma longa cadeia polimérica, o que resulta na formação das partículas primárias de látex. O estágio de nucleação termina quando não há mais a formação de novas partículas. Embora esta etapa seja relativamente curta (10-20 % da conversão de monômero), ela controla o tamanho e distribuição de tamanho das partículas de látex.

A teoria de Smith-Ewart mostra que o número de partículas de látex formadas por unidade de volume de água (N_p) é proporcional as concentrações de surfactante e iniciador, na proporção 0.6 e 0.4, respectivamente. Esta relação mostra que o parâmetro mais importante no controle do processo de nucleação das partículas é a concentração de surfactante.

Etapa II – Esta etapa corresponde ao estágio de crescimento das partículas, onde ocorre maior consumo de monômero (60 % de conversão). Não há mais a presença de micelas e o

número de partículas permanece constante. Os monômeros que estão concentrados em gotas passam a migrar para o interior das partículas em crescimento, fazendo-as “inchar” até o limite determinado pela tensão superficial. Esta etapa de crescimento termina quando todo o monômero armazenado nas gotas tiver migrado para as partículas em crescimento.

Etapa III – Esta etapa final é caracterizada pela ausência de micelas e monômeros em gotas, pelo constante número de partículas e pelo aumento do diâmetro das partículas. Todo o monômero encontra-se dentro das partículas e, à medida que a propagação avança, a viscosidade no interior das partículas aumenta e a velocidade de polimerização diminui, devido à redução da quantidade de monômero.

Esquemas que representam o modelo de nucleação micelar e a velocidade de polimerização em função da conversão de monômeros são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

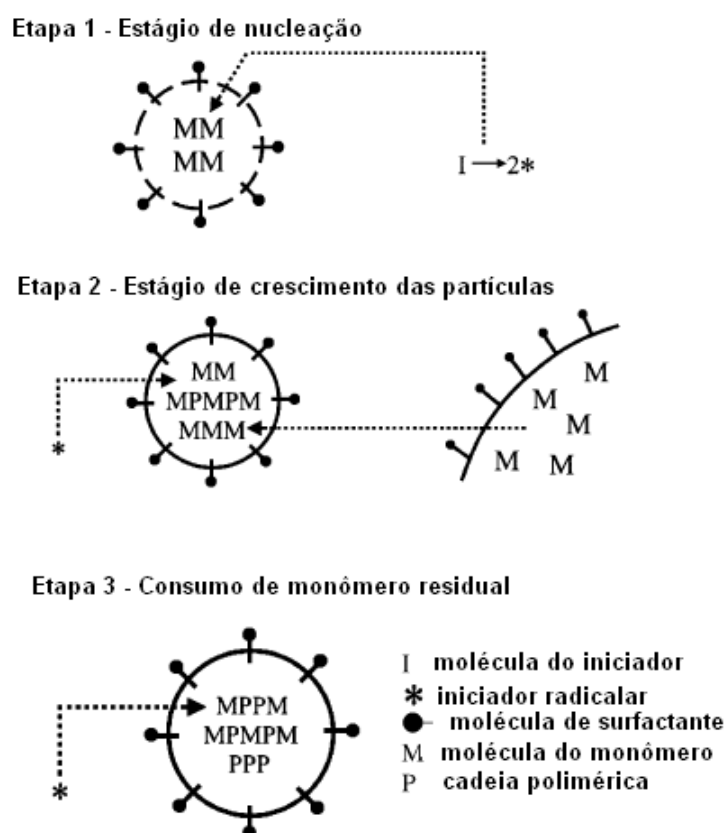


Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de nucleação micelar¹¹.

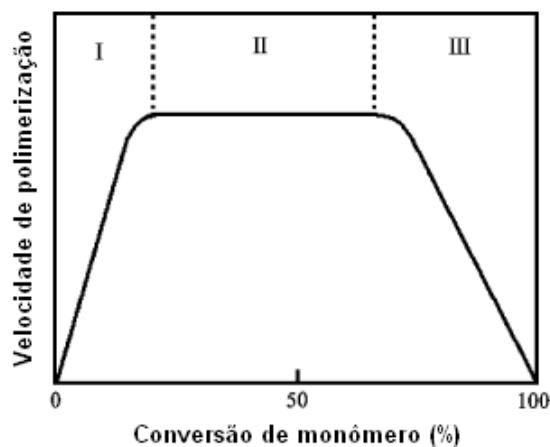


Figura 4. Velocidade de polimerização em função da conversão de monômero. As três etapas do processo de polimerização estão indicadas no gráfico¹¹.

1.3.2. Polimerização em emulsão livre de surfactante

A polimerização em emulsão na ausência de surfactante tem sido utilizada com sucesso na preparação de colóides poliméricos modelo com estreita distribuição de tamanho de partículas¹⁰ e na indústria para a fabricação de materiais poliméricos com excelentes propriedades de adesão e resistência à água¹¹. A técnica elimina algumas desvantagens da polimerização em emulsão convencional, como por exemplo, impureza do produto causada pela difícil remoção total do surfactante e a pobre resistência à água dos filmes formados.

Na ausência de surfactante, o sistema ganha estabilidade coloidal através de um dos seguintes componentes reativos que atua como surfactante: i) iniciador ionizável, como o persulfato de potássio¹⁴; ii) comonômeros hidrofílicos^{15,16} e iii) comonômeros iônicos¹⁷.

Na ausência de surfactante, a limitada floculação das partículas de látex reduz muito o número de partículas por volume de água (ou aumenta o tamanho das partículas) com o progresso da polimerização. Inevitavelmente, o mecanismo de nucleação e crescimento torna-se mais complicado¹¹.

Uma pequena quantidade de monômeros funcionais, assim como ácido acrílico e ácido metacrílico são normalmente incorporados na polimerização em emulsão livre de surfactante

para aumentar a estabilidade coloidal durante a polimerização. Yan et al¹⁸ investigaram a copolimerização em emulsão sem surfactante do estireno, metil-metacrilato e ácido acrílico, iniciados por persulfato de amônio. Como esperado, a velocidade de nucleação e polimerização aumentou com o aumento da concentração de ácido acrílico ou iniciador.

Para explicar a formação de partículas de látex estáveis na ausência de surfactante, vários mecanismos foram propostos, incluindo os mecanismos de nucleação homogênea¹⁴ e nucleação micelar¹⁹. No entanto, o modelo de nucleação micelar geralmente não é considerado o mecanismo mais adequado para a formação de partículas de látex sem o uso de surfactante^{18,20}.

Na ausência de surfactante ou quando se utilizam monômeros menos hidrofóbicos e/ou a concentração de surfactante está abaixo da concentração crítica micelar (CMC), o *mecanismo de nucleação homogênea* para a formação de núcleo de partículas em meio aquoso tem sido proposto, como mostrado na Figura 5¹¹.

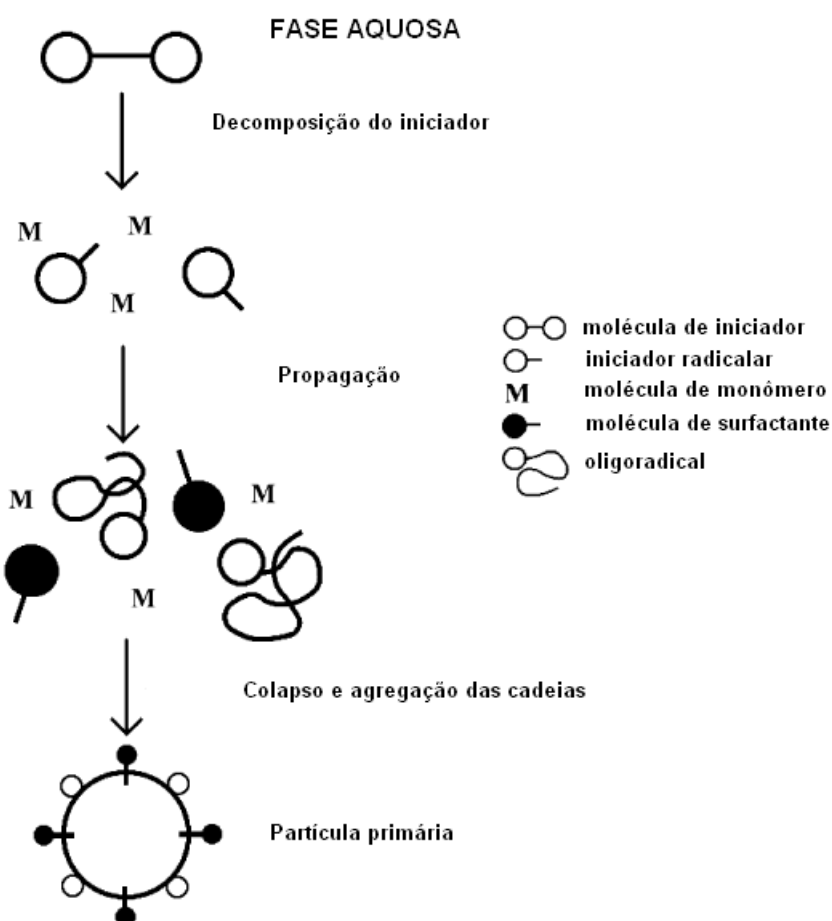


Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de nucleação homogênea¹¹.

Os radicais formados por decomposição térmica do iniciador reagem com moléculas de monômero aumentando inicialmente sua solubilidade na fase aquosa e formando longas cadeias. Quando estas cadeias atingem um comprimento de cadeia crítico, tornam-se insolúveis em água, sofrem colapso e agregam-se formando uma partícula. Estas partículas primárias possuem baixa densidade superficial de carga e, por consequência, baixa repulsão eletrostática.

O estudo da polimerização em emulsão livre de surfactante do estireno com o comonômero, metacrilato de 2-hidroxietila, iniciado por persulfato de potássio tem sugerido que o mecanismo de nucleação das partículas neste sistema ocorre via mecanismo de nucleação homogênea²¹. Os radicais livres primários do iniciador ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) induzem a copolimerização dos monômeros na fase aquosa, formando radicais copoliméricos, que, ao atingirem um certo grau de polimerização, tornam-se insolúveis na água e precipitam formando as partículas primárias. Estas pequenas partículas podem se agregar em grupos, já que são coloidalmente instáveis, e o processo de agregação continua até que partículas estáveis sejam formadas. As partículas podem continuar a crescer desde que radicais livres e monômeros estejam disponíveis.

A copolimerização livre de surfactante do estireno e butadieno na presença de vários níveis de ácido acrílico mostrou que o número de partículas de látex por volume de água e a velocidade de polimerização aumentou com o aumento da concentração de ácido acrílico²².

Um estudo do mecanismo de nucleação para a polimerização em emulsão livre de surfactante do sistema estireno-persulfato de potássio-água mostrou a presença de uma grande quantidade de oligômeros ($\text{PM} \cong 1000$) presentes na etapa de nucleação como observado na análise de GPC das partículas poliméricas, e então o mecanismo de nucleação micelar foi sugerido¹⁹. Os oligômeros com cadeias iônicas terminais inicialmente se agregam para formar as micelas na fase aquosa e os radicais primários gerados pela decomposição do iniciador difundem nas micelas para iniciar a polimerização.

Dependendo do recipiente e das condições reacionais, um ou mais mecanismos de nucleação são operantes¹¹. Zhang et al²³ prepararam copolímeros via polimerização em emulsão livre de surfactante utilizando estireno, comonômero catiônico, iniciador catiônico e metanol para aumentar a solubilidade dos monômeros na fase aquosa. O tamanho das partículas de látex diminuíram com o aumento da concentração do comonômero ou iniciador.

Em contraste, o tamanho das partículas inicialmente diminuiu e depois aumentou com o aumento na quantidade de metanol. Baseado no tamanho das partículas e dados de massa molecular, foi sugerido que a nucleação das partículas ocorre por ambos os mecanismos de nucleação, micelar e homogênea.

O número de estudos detalhando o processo de crescimento das partículas durante a polimerização é relativamente menor quando comparado com o processo de nucleação das partículas. Isto se deve provavelmente ao fato da cinética de polimerização não ser o único fator que controla o crescimento das partículas.

1.4. Morfologia das partículas de látex

Partículas de látex com diferentes morfologias são produzidas quando dois ou mais monômeros reagem entre si, resultando na sua grande maioria, em copolímeros heterogêneos com distribuição de domínios diferenciada. Tal distribuição pode resultar da separação das fases durante a copolimerização devido à natureza incompatível dos monômeros, o que torna a polaridade uma mensuração da compatibilidade dos mesmos. No entanto, não se pode garantir que dois monômeros compatíveis formarão efetivamente partículas uniformes, uma vez que a morfologia das partículas é uma função complexa de vários fatores termodinâmicos e cinéticos¹¹.

A uniformidade das partículas de látex pode se manifestar no tamanho de suas partículas, em sua composição química, em diferenças na morfologia, na distribuição e natureza de cargas e grupos superficiais, e ainda na associação entre estes fatores⁶.

Partículas de látex com distribuição de domínios diferenciada podem ser produzidas com uma grande variedade de estruturas (Figura 6), sendo uma das mais comuns a do tipo caroço-casca (core-shell)²⁴⁻²⁸, e compostas de várias espécies de materiais poliméricos e não-poliméricos²⁸⁻³¹. Microcápsulas e nanocápsulas são usualmente construídas com caroços líquidos e não-poliméricos e cascas poliméricas, comumente aplicadas como dispositivos de liberação controlada de drogas^{32,33}. Também é possível produzir partículas poliméricas com uma composição contínua, radial gradual ou modificada na superfície, quando a região mais externa da partícula tem uma composição química única.

Os látexes copolímeros geralmente exibem propriedades mecânicas e físico-químicas diferentes dos homopolímeros individuais, o que torna o controle da morfologia (durante a copolimerização e possíveis mudanças após a reação e estocagem) fator essencial para satisfazer os requisitos finais de aplicação do látex.

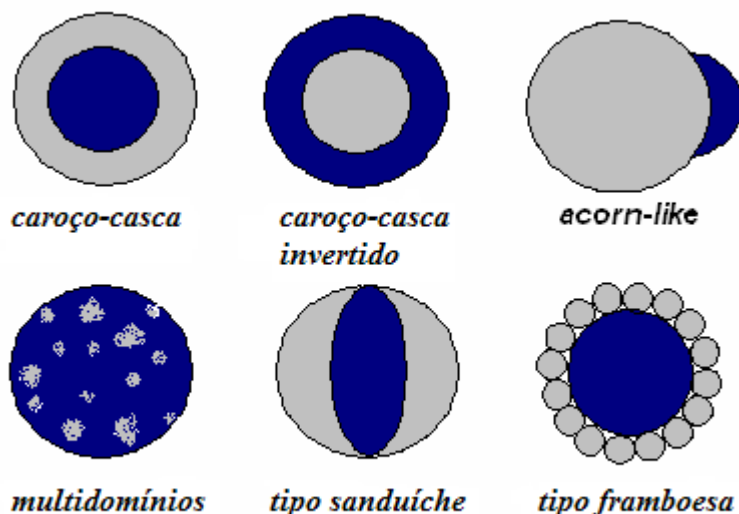


Figura 6. Algumas morfologias possíveis de partículas de látex copolímeras. As cores representam diferentes domínios homopoliméricos.

A evolução no entendimento de fatores que controlam a morfologia das partículas tem sido alcançada através da aplicação da termodinâmica de equilíbrio para a separação das fases em meio aquoso³⁴. Fatores termodinâmicos determinam a morfologia de equilíbrio baseada no princípio da minimização da energia livre do sistema multifásico. Vários modelos têm sido desenvolvidos e aplicados a diferentes sistemas poliméricos³⁵⁻³⁷. Sundberg et al.³⁵ e Chen et al.³⁶, utilizaram considerações termodinâmicas e mostraram a influência das tensões interfaciais polímero/água e polímero/polímero no controle e previsão da morfologia de equilíbrio das partículas.

No entanto, contribuições de diversos autores mostraram que a morfologia de equilíbrio das partículas não depende exclusivamente da análise termodinâmica, mas é uma função complexa de vários parâmetros físico-químicos e experimentais, como por exemplo^{34,38-40}: recipiente, viscosidade do lugar de polimerização, modo de adição dos monômeros, temperatura da polimerização, temperatura de transição vítrea dos polímeros, massa molecular do polímero, proporção em volume das fases poliméricas, conversão de

monômeros³⁸, efeito do surfactante³⁹, efeito das cadeias e grupos terminais³⁹, grau de entrecruzamento (“crosslinking”)⁴⁰, etc.

A literatura também tem relatado a produção de partículas de látex através da polimerização em emulsão com morfologias anômalas, contendo irregularidades na superfície e cavidades nas partículas^{19,41-44}.

1.5. Filmes de látex

O processo identificado como *formação de filmes* ocorre quando uma dispersão de látex é depositada sobre um substrato deixando a água evaporar, formando assim um filme homogêneo se houver condições apropriadas⁴⁵.

O processo de formação de filmes de látex é complexo e envolve várias etapas⁴⁶. Keddie⁴⁷ publicou uma lista com a maioria das técnicas utilizadas para elucidar o mecanismo geral envolvido no processo de secagem de látices.

Existem opiniões divergentes quanto aos mecanismos envolvidos na transformação de uma dispersão coloidal aquosa em uma camada polimérica homogênea. Entretanto, dentre a maioria dos pesquisadores há um certo consenso quanto aos estágios de secagem do látex⁴⁶. O esquema apresentado na Figura 7 ilustra estes estágios, desde o momento em que a dispersão é depositada sobre uma superfície, até o final do processo, com a formação de um filme contínuo e transparente.

Estágio 1. Corresponde ao estado inicial da dispersão, onde a água evapora da superfície aumentando a concentração do látex.

Estágio 2. Decorrente da evaporação da água ocorre uma aproximação das partículas que entram em contato entre si formando um empacotamento denso, com os espaços intersticiais preenchidos por água.

Estágio 3. Nesta etapa, as partículas se deformam e sofrem uma compactação, forçando a saída de água contida nos interstícios. Neste estágio temos um empacotamento denso, onde as partículas ainda retêm sua identidade.

Estágio 4. As membranas das partículas (camada polimérica superficial das partículas) se rompem e há interdifusão de cadeias poliméricas, resultando em um filme contínuo homogêneo, opticamente claro, sem interfaces sólido-sólido.

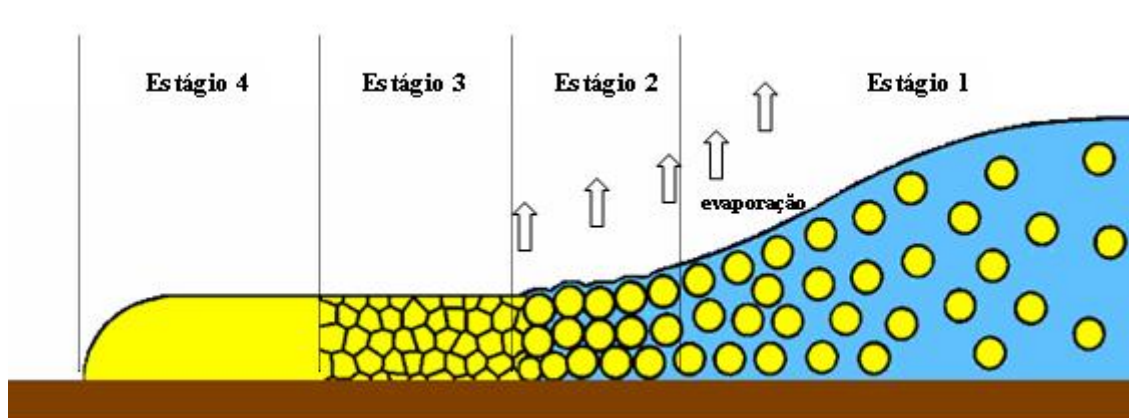


Figura 7. Estágios observados durante a formação de filmes de látex¹².

A transição entre os estágios 3 e 4 ocorre, normalmente, em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Para polímeros de alta T_g , filmes transparentes não são formados espontaneamente a temperatura ambiente. Nestes casos, uma outra forma de promover a união entre as partículas é adicionar à dispersão pequenas quantidades de substâncias como solventes orgânicos, que quando usados com este propósito, são chamados agentes coalescentes⁸. Recentemente, verificou-se que vapores de solventes orgânicos podem coagular látexes, aumentar sua estabilidade frente a sais e induzir a formação de filmes⁴⁸⁻⁵⁰.

1.6. O látex PS-HEMA

O PS-HEMA, poli(estireno-co- metacrilato de 2-hidroxietila), é um látex copolimérico obtido a partir da polimerização em emulsão, na ausência de surfactante, utilizando como monômeros o estireno e metacrilato de 2-hidroxietila. Este látex tem se mostrado capaz de formar espontaneamente macrocristais auto-ordenados⁵¹⁻⁵⁴.

Auto-ordenamento é a formação de estruturas organizadas, através da associação espontânea de moléculas ou partículas, formando estruturas supramoleculares⁷. Materiais formados por partículas coloidais altamente ordenadas, assim como, esferas de látex e sílica,

são conhecidos como cristais coloidais, ou ainda macrocristais⁵⁵, uma vez que ordenam-se de uma forma análoga aos íons no interior de sólidos cristalinos.

Uma consequência do elevado grau de ordenamento das partículas é o fenômeno conhecido como iridescência^{56,57}, que é observado apenas em materiais que possuem estruturas muito regulares. Este é um fenômeno óptico 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 sólido.

A polimerização em emulsão na ausência de surfactante de estireno com o comonômero hidrofílico e não-iônico, metacrilato de 2-hidroxietila, iniciada por persulfato de potássio, sugere que o mecanismo de nucleação das partículas ocorre via nucleação homogênea²¹. Os radicais livres formados pela decomposição do persulfato induzem a polimerização na fase aquosa do estireno e metacrilato de 2-hidroxietila, formando radicais copoliméricos, que ao atingirem certo grau de polimerização, tornam-se insolúveis em água e precipitam formando as partículas primárias. Além disso, os resultados mostraram que a mistura de componentes ativos na superfície como, um comonômero não-iônico hidrofílico e um iniciador do tipo iônico, pode ser utilizado com a finalidade de aumentar a estabilidade coloidal. Ou seja, a estabilidade do látex PS-HEMA, é atribuída aos grupos hidrofílicos, -COO^- e -OH , das unidades de HEMA localizados na superfície das partículas, que podem formar uma camada hidratada e exibir um efeito estérico para prevenir a coagulação das partículas. Enquanto isso, os grupos iônicos resultantes da decomposição do iniciador, SO_4^- , também localizados na superfície podem fornecer uma repulsão do tipo eletrostática.

Um modelo matemático desenvolvido para prever a velocidade de copolimerização do sistema estireno-HEMA confirma tendências experimentais, e mostra que o aumento na concentração do iniciador e a diminuição na razão monômero/água, pode aumentar a velocidade de polimerização⁵⁸.

As cadeias hidrofílicas ricas no homopolímero metacrílico presentes na superfície das partículas, as forças capilares de adesão, bem como a natureza, composição química e distribuição dos elementos na superfície das partículas, são considerados fatores importantes que influem no auto-ordenamento das partículas durante a formação do filme⁵⁵.

Recentes trabalhos utilizando principalmente as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (ESI-TEM) têm contribuído

fortemente com informações a respeito do látex PS-HEMA e a formação de macrocristais⁵¹⁻⁵⁵. As informações mais relevantes observadas foram:

1) Uma maior uniformidade química e morfológica é obtida a partir do fracionamento do látex por sedimentação, originando filmes sólidos macrocristalinos com um grau de organização superior ao látex não-fracionado;

2) Existe uma distribuição assimétrica dos elementos químicos em cada partícula. Nas partículas maiores (424 nm, são predominantes) foi observado um acúmulo de cadeias poliméricas hidrofílicas ricas no monômero HEMA na superfície, mas que também estão distribuídas por toda extensão de volume das partículas, porém com significativa variação espacial. Desta forma, as partículas não apresentam uma morfologia do tipo caroço-casca (*core-shell*), embora apresentem elevado conteúdo de componentes hidrofílicos na superfície.

3) As espécies iônicas (provenientes do iniciador, $K_2S_2O_8$) também apresentam distribuição assimétrica: o sulfato distribuído por toda extensão de volume das partículas e o potássio em maior quantidade na superfície (Figura 8). Sendo assim, a distribuição global de carga nas partículas pode ser considerada do tipo caroço-casca (*core-shell*), onde o caroço é negativo devido ao enxofre e a casca positiva relativa ao potássio.

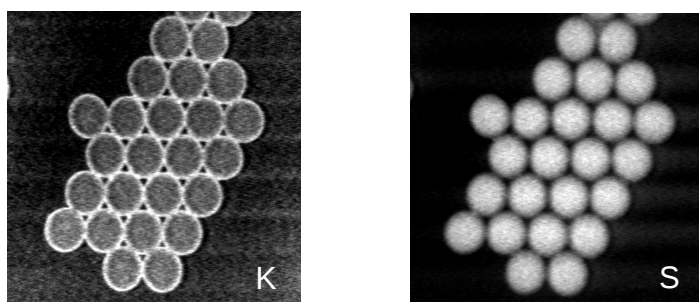


Figura 8. Imagens de TEM dos mapas de distribuição dos elementos K e S nas partículas de PS-HEMA⁵⁹.

4) Devido à distribuição assimétrica de elementos químicos e espécies carregadas, as partículas de PS-HEMA passaram a ser consideradas dipolos ou multipolos elétricos. À medida que as partículas se aproximam os dipolos vizinhos interagem formando um arranjo ordenado de dipolos. Conseqüentemente, estas interações também contribuem para a auto-organização das partículas.

O fator determinante da carga elétrica superficial nas partículas de látex é a natureza e concentração do iniciador empregado, tal como constatado por Brouwer⁶⁰, bem como a presença de co-monômeros capazes de produzir espécies carregadas ou a capacidade de

retenção de contra-íons. É importante ressaltar que apesar da microscopia indicar a presença de cargas positivas na superfície das partículas, o valor médio do potencial zeta ξ descrito para as partículas de PS-HEMA é negativo⁵⁵. Isto é explicado pelo fato das medidas de potencial zeta serem realizadas utilizando a dispersão do látex (em meio aquoso) e as imagens de microscopia são obtidas a partir das partículas secas. Quando as partículas estão dispersas em água, muitos dos íons potássio são dissociados da partícula, dissolvendo-se na água e conferindo ao meio líquido uma carga positiva ou melhor, um excesso de cargas positivas sobre as negativas, por isso as partículas apresentam uma carga global negativa. Por outro lado, quando o solvente vai sendo evaporado, o potássio dissolvido tende a se depositar na superfície das partículas, como constatado através da microscopia.

2. Os íons lantanídeos

Os lantanídeos, para os quais se utiliza o símbolo Ln, corresponde a uma série de 15 elementos, do lantânio ao lutécio ($Z = 57 - 71$), sendo designados terras raras com a inclusão dos elementos ítrio ($Z = 39$) e escândio ($Z = 21$). A história destes elementos começou em 1787, quando o sueco Carl Arrhenius descobriu um mineral escuro, a qual conhecemos como iterbita ou gadolinita⁶¹. Devido às dificuldades iniciais envolvidas no processo de separação e obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante muitos anos, e somente em 1907 é que praticamente toda a série de lantanídeos naturais era conhecida.

Suas propriedades químicas e físicas são muito semelhantes, e isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. São caracterizados pelo preenchimento gradual dos níveis 4f, o qual são internos e protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s e 5p⁶². Devido a este efeito os íons lantanídeos complexados, na maioria dos casos, apresentam um comportamento semelhante ao do íon livre, uma vez que os níveis eletrônicos 4f são apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante⁶³. Além disso, esta proteção faz com que os espectros eletrônicos destes íons sejam caracterizados por bandas particularmente estreitas, característica importante para diversas aplicações.

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de lantanídeos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Os íons Ln^{3+}

são paramagnéticos, com exceção do Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos. Este estado de oxidação não depende somente da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação, para o caso de soluções⁶². Podem apresentar diversos números de coordenação, podendo variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.

Os íons lantanídeos possuem uma tendência forte a se coordenar com moléculas de água e são classificados como ácidos duros, de forma que ligam-se facilmente a bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores. A interações com bases moles, ocorrem em meio a solventes orgânicos, pois em meio aquoso raramente conseguem competir com as moléculas de água. O raio iônico destes íons trivalentes são grandes, de forma que a razão carga/raio é relativamente pequena, o que provoca uma baixa polarização e, conseqüentemente, um caráter predominantemente iônico da ligação metal-ligante.

2.1. Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos

As configurações $4f^n$ dos íons lantanídeos são representadas por níveis discretos de energia descritos pelos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. O termo $2S + 1$ representa a multiplicidade total de spin, L é o momento angular orbital total e J ($|L + S| \geq J \geq |L - S|$) é o número quântico de momento angular total⁶⁴. O diagrama da Figura 9 mostra os termos espectroscópicos de alguns íons trivalentes com seus estados excitado e fundamental.

Quando o íon lantanídeo é inserido em um ambiente químico, a interação com o campo ligante (H_{CL}) provoca a quebra de degenerescência do número quântico J, gerando $2J+1$ estados. Isso acontece porque as cargas dos íons vizinhos geram um campo elétrico que interage com os elétrons 4f do lantanídeo quebrando a degenerescência dos seus níveis de energia.

Sob a influência de um campo ligante, o Hamiltoniano do sistema passa a ser descrito como:

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (7)$$

Este efeito de desdobramento de níveis de energia em presença do campo elétrico é conhecido como Efeito Stark e depende da simetria ao redor do íon, sendo geralmente da ordem de 200 cm^{-1} em magnitude.

Na série lantanídica, as perturbações que atuam sobre as configurações 4fn para remover suas degenerescências são colocadas na seguinte ordem⁶⁷: repulsão inter-eletrônica > acoplamento spin-órbita >> campo ligante ~ energia térmica. A Figura 10 representa os diagramas de energia para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , mostrando a magnitude relativa do desdobramento dos níveis resultantes da repulsão intereletrônica (H_{e-e}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e efeito do campo ligante (H_{CL}).

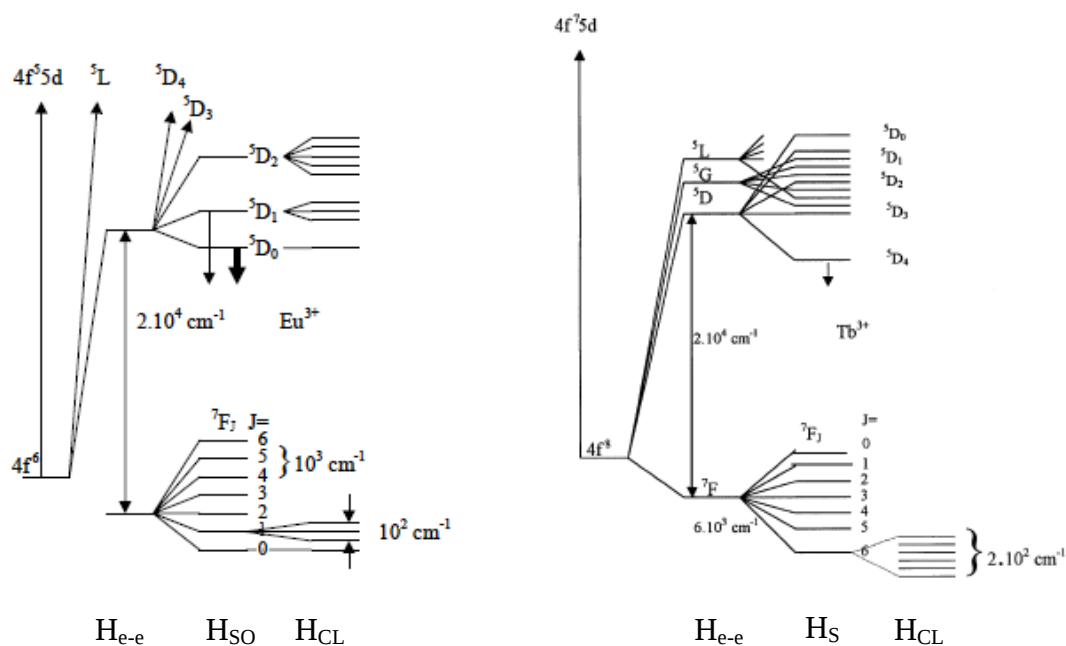


Figura 10. Diagramas de energia para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ⁶⁸.

A interação com o campo ligante é de fundamental importância no caso da intensidade das transições 4f-4f, já que as propriedades ópticas dos lantanídeos estão diretamente relacionadas com estas transições. Em princípio, tais transições são proibidas por dipolo elétrico (regra de Laporte), mas permitidas pelos mecanismos de quadrupolo elétrico, vibrônico, dipolo magnético e dipolo elétrico forçado⁶⁹. A regra de Laporte que não permite transições entre estados eletrônicos de mesma paridade, como f-f, d-d, p-p⁷⁰, pode ser relaxada devido à interação com o campo ligante, que mistura os estados de mesmo J, assim como acontece com os íons lantanídeos complexados. Muitas das transições 4f também são proibidas pela regra de seleção de spin, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidades diferentes não são permitidas para radiações do tipo dipolo-magnéticas. O relaxamento desta proibição se dá devido ao acoplamento spin-órbita, visto que não existem estados energéticos puros⁷¹.

Uma das propriedades mais interessantes dos íons lantanídeos é a luminescência, que é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por algumas espécies tradicionalmente conhecidas como fósforos. Esta radiação emitida encontra-se geralmente na região do visível, mas pode também se apresentar em outras regiões espectrais, tais como no ultravioleta ou no infravermelho⁷¹.

A luminescência dos íons lantanídeos tem características singulares, tais como tempo de vida longo e bandas de emissão com linhas estreitas⁷². Tais características são devidas ao fato de que o estado emissor excitado e o estado fundamental têm a mesma configuração eletrônica f^N , ou seja, a luminescência decorre das transições 4f-4f destes íons⁷³. Um outro fator a ser mais uma vez considerado é a blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons mais externos 5s e 5p, que faz com que a interação do íon lantanídeo com ambiente químico seja bastante fraca.

Para o íon Eu^{3+} , a forte luminescência na região do vermelho resulta das transições do estado excitado de menor energia ($^5\text{D}_0$) para o estado fundamental ($^7\text{F}_J$); transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$. O estado fundamental $^7\text{F}_J$, se desdobra de $J = 0-6$ devido ao acoplamento spin-órbita e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é considerada hipersensitiva.

No íon Tb^{3+} , a transição responsável pela emissão no verde é a que parte do nível excitado $^5\text{D}_4$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$, que também se desdobra em seis componentes (J

= 0–6). Todas as transições partindo do estado excitado 5D_4 são geralmente observadas, e a de maior intensidade é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

2.2. Processos de transferência de energia intramolecular

O processo de transferência de energia em compostos com íons lantanídeos foi primeiro descrito por Weissman⁷⁴, com a finalidade de explicar a forte luminescência de alguns compostos orgânicos de Eu^{3+} . A intensidade da luminescência nestes compostos depende de um balanço entre a absorção, decaimento não radiativo, eficiência da transferência de energia entre o metal e o ligante, e das rotas de emissão envolvidas.

O estudo das propriedades fotofísicas dos complexos formados a partir da coordenação de moléculas orgânicas a íons lantanídeos, tornou-se uma das áreas mais fascinantes da química de coordenação. Isto se deve ao fato destes compostos poderem atuar como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), absorvendo radiação no ultravioleta e emitindo no visível⁷⁵. Além de suas propriedades fotoluminescentes, apresentam ampla aplicabilidade como marcadores luminescentes em imunologia, sensores de pH e temperatura, dispositivos eletroluminescentes, lasers e dosímetros de UV⁷⁶⁻⁸⁰.

Um esquema hipotético com os níveis de energia mostrando os possíveis canais de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo é apresentado no diagrama da Figura 11.

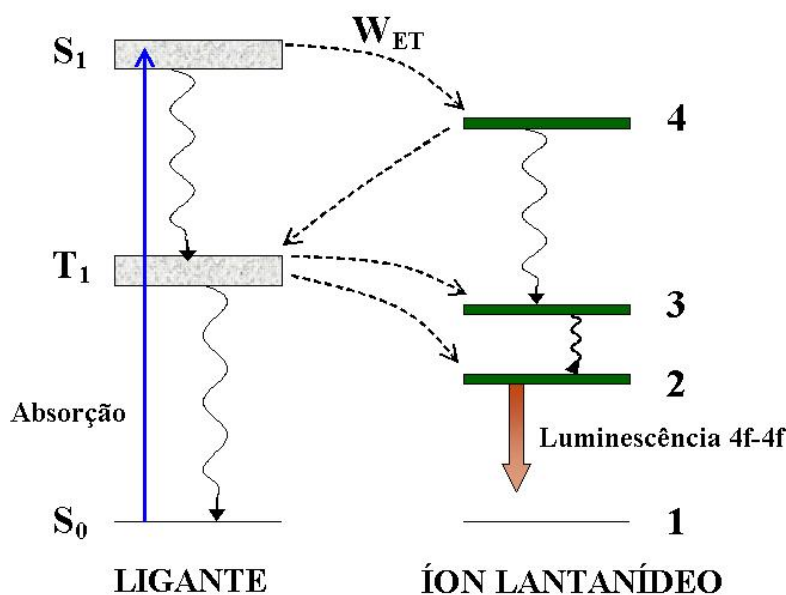


Figura 11. Diagrama de níveis de energia mostrando os principais processos de transferência de energia em compostos de coordenação de íons lantanídeos⁸¹. As setas tracejadas indicam a transferência de energia entre o ligante e o íon.

Após a absorção de energia pelo ligante do estado singlete S_0 para um estado S_1 , três mecanismos de transferência de energia intramolecular não radiativa podem ocorrer⁸¹:

- (i) O estado doador S_1 transfere energia ao mais alto estado excitado do íon lantanídeo (4), que então decai não radiativamente populando finalmente o estado 2.
- (ii) O estado 4 transfere energia de volta ao estado tripleto do ligante T_1 , que então transfere energia aos estados 3 ou 2.
- (iii) O estado S_1 decai não radiativamente para o estado T_1 que então transfere energia para os estados 3 ou 2. No caso dos íons trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} , há evidências experimentais e teóricas de que o processo (iii) é dominante.

2.3. Complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas

Dentre as moléculas orgânicas usadas para complexação com íon Ln^{3+} , as β -dicetonas destacam-se pela alta capacidade de coordenação, elevada absorção de radiação em praticamente toda a região do ultravioleta e solubilidade em solventes orgânicos. Além disso,

são eficientes conversores de radiação, onde os ligantes agem como *antenas* absorvendo radiação UV e transferindo para os níveis emissores do íon Ln^{3+} . Estes complexos possuem antenas com alto coeficiente de absorção (10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eficiente transferência de energia metal-ligante e tempo de vida longo⁸².

As β -dicetonas comportam-se como bases duras e constituem ligantes bidentados quando o próton α -carbonila é retirado por uma base resultando no equilíbrio tautomérico entre as formas cetona e enol⁸³. A carga negativa fica deslocalizada entre os átomos de oxigênio coordenando assim com os íons lantanídeos. O equilíbrio ceto-enólico é representado na Figura 12.

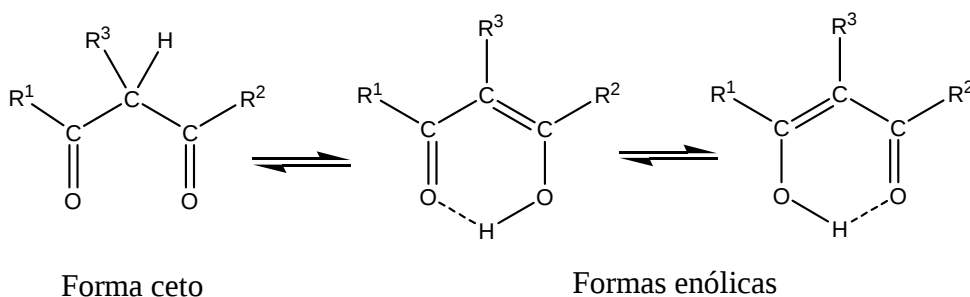


Figura 12. Equilíbrio ceto-enólico para uma β -dicetona.

Neste trabalho, foi utilizada a β -dicetona 4,4,4 trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona (btfa) para formar complexos nas proporções 3:1 (ligante:metal). A maior estabilidade para estes complexos é obtida com número de coordenação 8. Desta forma, os íons Ln^{3+} podem acomodar 3 moléculas de β -dicetonas e completar os sítios de coordenação com moléculas de água. Entretanto, as moléculas de água conduzem a decaimentos não-radiativos pelo acoplamento vibrônico com grupos O-H⁸⁴, justificando assim o uso neste trabalho de ligantes heterobiaris como 1,10-fenantrolina (fen) e 2,2-bipiridina (bipy) para substituir as moléculas de água e assim aumentar o rendimento quântico de emissão. A Figura 13 representa as estruturas dos ligantes utilizados neste trabalho.

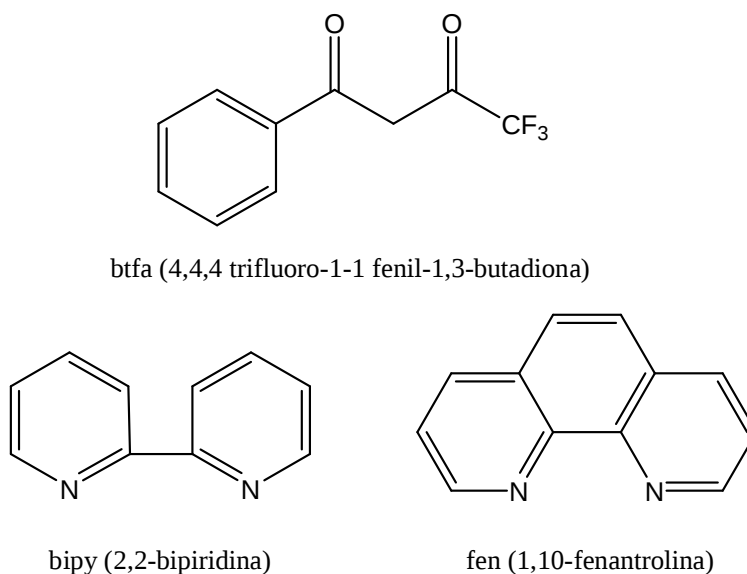


Figura 13. Estrutura dos ligantes utilizados na síntese dos complexos.

2.4. Tempo de vida da luminescência e eficiência quântica de emissão

O estado excitado uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não-radiativos (por exemplo: relaxação multifônon, cruzamento intersistema ou conversão interna e retro-transferência para estados excitados do ligante)⁷².

O tempo de vida de decaimento de um estado excitado fornece informações sobre a população do estado excitado, bem como sobre os processos competitivos de decaimento radiativo e não-radiativo. De modo geral, pode ser obtido usando a aproximação de um sistema de dois níveis. A variação da população do nível emissor (5D_0 para o Eu^{3+} e 5D_4 para o Tb^{3+}) com o tempo é dada por:

$$\frac{dn_{\text{emissor}}}{dt} = -A_T n_{\text{emissor}} \quad (8)$$

onde n_{emissor} é a população do nível emissor e A_T é a taxa total de decaimento, ou seja, a soma da taxa radiativa, A_{RAD} , com a taxa não radiativa, A_{NRAD} .

Integrando-se a equação (8), obtêm-se um decaimento exponencial da luminescência, cujo tempo de vida é definido como o tempo necessário para a população do nível emissor decair a 1/e da população inicial.

$$\frac{1}{\tau} = A_T = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (9)$$

ou seja, a partir do tempo de decaimento de um estado excitado podemos determinar a taxa total de decaimento, ou vice-versa. Além disso, estes resultados também permitem determinar a eficiência quântica de emissão (η), calculada através da razão entre a taxa radiativa e a taxa total de decaimento.

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (10)$$

2.5. Parâmetros de intensidades

Os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt*, Ω_λ , são relacionados às transições J-J. Usualmente, são determinados a partir dos espectros de absorção. Porém, no caso do Eu^{3+} o caráter puramente dipolar magnético da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permite-nos efectuar tal cálculo com base em espectros de emissão. Esta transição não depende do campo ligante que actua no íon Eu^{3+} e, pode ser utilizada como referência para todo o espectro: $A_{0 \rightarrow 1} = 50 \text{ s}^{-1}$. O cálculo dos parâmetros a partir dos resultados experimentais, é determinado pela seguinte expressão:

$$I_{J \rightarrow J'} = \hbar \omega_{J \rightarrow J'} A_{J \rightarrow J'} N_J \quad (11)$$

onde J e J' representam os níveis inicial (5D_0) e final ($^7F_{0-4}$), respectivamente, N_J é a população do nível emissor, $\hbar \omega$ a energia da transição e $A_{J \rightarrow J'}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein.

Os parâmetros de intensidade experimentais podem ser obtidos pela Equação⁸⁵:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar C^3 A_{0-\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (12)$$

Os valores de λ experimentais podem ser 2 e 4, pois dificilmente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ é detectada em complexos de európio devido sua fraca intensidade relativa comparada com as outras transições. Portanto, de acordo com o que foi dito anteriormente, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é tomada como referência por não ter dependência com o campo ligante que atua no íon Eu^{3+} e os elementos de matriz reduzido $\langle {}^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$, estão estabelecidos, por Carnall et al⁸⁶, cujos valores são: 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e 4, respectivamente.

A partir dos parâmetros de intensidade podem ser feitas estimativas do grau de covalência dos complexos.

3. Materiais poliméricos luminescentes

Por várias décadas os complexos de lantanídeos atraem a atenção de pesquisadores por suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas. Contudo, têm sido excluídos de algumas aplicações devido à supressão da luminescência e sua pobre estabilidade mecânica. No campo das comunicações e fotônica, por exemplo, a elevada temperatura requerida no processamento de íons lantanídeos incorporados em vidros utilizados como amplificadores de luz, tem limitado o desenvolvimento da diversidade de dispositivos ópticos baseados em vidros dopados com lantanídeos⁸⁷.

Para contornar estas limitações, compostos de íons lantanídeos têm sido utilizados como espécies convidadas e assim incorporadas a matrizes hospedeiras como polímeros e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Estes sistemas têm se tornado cada vez mais atrativos, por oferecerem facilidade e flexibilidade nos métodos de preparação, e pela possibilidade do material resultante apresentar tanto as características luminescentes dos íons lantanídeos, como as excelentes propriedades mecânicas dos plásticos. Além disso, o interesse por estes

materiais tem sido fortemente estimulado por seu potencial em aplicações nas áreas tecnológicas⁸⁸⁻⁸⁹ e biológicas⁹⁰⁻⁹². Em ensaios biológicos, as nanopartículas fluorescentes são adequadas principalmente no uso como biomarcadores, já que são menores que as células e têm tamanhos similares aos das moléculas biológicas⁹³, possuem um longo tempo de vida e as propriedades fluorescentes dos respectivos íons lantanídeos. As propriedades das partículas do látex comercial, poliestireno-Eu³⁺ 107 nm, tem sido cuidadosamente pesquisadas⁹⁴⁻⁹⁵, e essas partículas tem sido empregadas como marcadores para melhorar a sensibilidade e propriedades cinéticas dos ensaios⁹⁶⁻⁹⁷.

Okamoto e colaboradores foram dos primeiros a sintetizar polímeros contendo complexos de lantanídeos, onde estudou suas propriedades luminescentes e demonstrou sua ação como laser⁹⁸.

Diodos emissores de luz (LEDs) têm sido desenvolvidos baseados na transferência de energia do polímero para o ligante do complexo e deste para o íon lantanídeo⁹⁹. Recentemente, as características ópticas do complexo Eu(Fod)₃MK puro e dopados em PVK, poli(n-vinilcarbazol), foram estudadas, evidenciando a transferência de energia da matriz polimérica para o complexo de Ln, contribuindo para o desenvolvimento de novos LEDs¹⁰⁰.

Em geral, os materiais poliméricos contendo íons lantanídeos podem ser obtidos através de uma das seguintes formas: i) os complexos preparados são misturados ao polímero¹⁰¹⁻¹⁰⁴; ii) os íons lantanídeos coordenados a monômeros são sintetizados e em seguida polimerizados¹⁰⁵; iii) os compostos de lantanídeos são misturados aos monômeros e então polimerizados (bulk)¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Esta última técnica tem se mostrado promissora, já que nas duas primeiras foram detectados problemas relacionados à baixa solubilidade dos complexos de lantanídeos nos sistemas poliméricos e a supressão na intensidade de emissão devido à formação de agregados iônicos.

A intensidade luminescente e o tempo de vida de íons lantanídeos em poliacrilatos são acentuados devido a eficiente coordenação destes poliânions aos íons, uma vez que as moléculas de água são expelidas da esfera de coordenação¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Partículas de látex e resinas poliméricas baseadas no poli(metil metacrilato) (PMMA) ou poli(ácido acrílico) (PAA) e poliestireno (PS) tem sido preparadas com adição de complexos de Eu³⁺ e/ou Tb³⁺ na reação de polimerização¹¹¹⁻¹¹⁴. Resultados mostraram que moléculas de H₂O coordenadas aos íons lantanídeos são substituídas pelos grupos carboxílicos da cadeia polimérica¹⁰⁹, como mostrado na Figura 14.

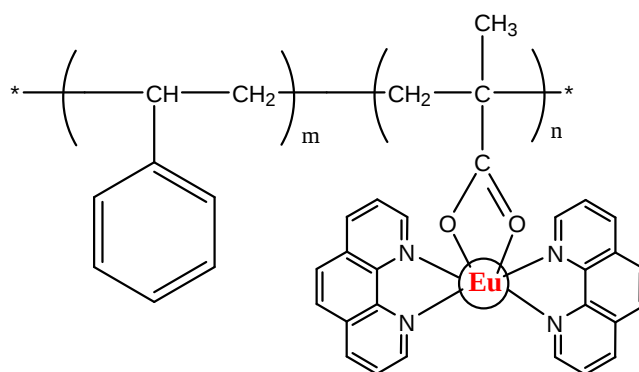


Figura 14. Estrutura primária da resina polimérica PS-PMMA contendo $\text{Eu}(\text{fen})_2 \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

As resinas contendo lantanídeos apresentaram maior luminescência que os respectivos complexos puros, devido à exclusão das moléculas de água do complexo, pois a influência da matriz coordenada ao íon lantanídeo muda a probabilidade de transferências de energia nas transições por dipolo elétrico, levando a um aumento na intensidade de emissão das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para o Tb^{3+} e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para o Eu^{3+} . Além disso, o tempo de vida dos complexos na resina polimérica é maior que a do complexo em solução etanólica. Em solução, o movimento e a rotação das moléculas de complexo são relativamente livres, enquanto que na resina polimérica este movimento é restrito e as vibrações são enfraquecidas pela matriz, levando a uma diminuição das transições não radiativas¹¹².

Para se obter nanopartículas dopadas com lantanídeos, a miscibilidade dos complexos na matriz polimérica é um fator de extrema importância. Um novo método baseado na “precipitação de partículas auto-ordenadas” tem sido desenvolvido. Consiste na solubilização dos polímeros e espécies convidadas em um solvente volátil, seguida pela adição de um solvente pouco miscível e subsequente evaporação do solvente volátil. Este método foi utilizado com sucesso na preparação de nanopartículas de látex luminescentes de poliestireno dopadas com complexos de európio e térbio, o que torna o método promissor para o desenvolvimento de outros materiais luminescentes na região do visível e infravermelho, utilizando diferentes luminóforos¹¹⁵.

Partículas de látex de poliestireno contendo complexos de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonas})$ foram preparados via polimerização em emulsão convencional e polimerização em miniemulsão¹¹⁶. A polimerização em miniemulsão foi sugerida, uma vez que a hidrofobicidade dos complexos de Eu^{3+} foram capazes de estabilizar as pequenas gotas em miniemulsão, produzindo partículas monodispersas. Neste caso, o tamanho das partículas diminuiu com o

aumento da quantidade de complexo. Por outro lado, na polimerização em emulsão convencional, as partículas obtidas foram monodispersas e observou-se a formação de coágulos amarelos aderidos ao reator. Ao contrário da polimerização em miniemulsão, na polimerização em emulsão convencional, a difusão de monômero da gota para a partícula em crescimento é um evento necessário. Contudo, substâncias hidrofóbicas como o complexo de Eu^{3+} podem quase não difundir na fase aquosa, e por esta razão o látex resultante pode apresentar coágulos ou até mesmo uma separação de fases. Neste trabalho, também foi mostrado que a fotoestabilidade observada nas partículas de látex fluorescentes, é mais uma vantagem em encapsular complexos de $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonas})$ em partículas poliméricas. A supressão da luminescência de complexos de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonas})$ na presença de fosfato limitava sua aplicação em sistemas com DNA. Para solucionar o problema, os complexos foram encapsulados em partículas poliméricas, e nenhuma supressão foi observada na presença de DNA, indicando que o fosfato não pode se aproximar do complexo por este se encontrar protegido pelo polímero¹¹⁶.

Referências

- [1]. A. Goudy, M. L. Gee, S. Biggs, S. Underwood, *Langmuir*, 11(1995) 4454.
- [2]. D.C. Blackley, "Latices" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (H.F. Mark, J.I. Kroschwitz; Eds.), John Wiley & Sons, New York, 8 (1987) 647.
- [3]. D. Juhue, J. Lang, *Macromolecules*, 28 (1995) 1306.
- [4]. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5a ed., John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [5]. D. H. Napper, R. G. Gilbert, "Polymerization in Emulsions", in: G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, "Comprehensive Polymer Science", Vol. 4, Pergamon Press, London, (1989) 171.

- [6]. F. Galembeck, "Latex Particles Heterogeneity: Origins, Detection and Consequences" in "Polymer Interfaces and Emulsions"; Marcel Dekker, New York (1999) 119.
- [7]. F. Galembeck, "Colóides", texto preparado para aulas da disciplina "Colóides", oferecida no Instituto de química da UNICAMP (2001).
- [8]. Braga, M., "Formação de filmes a partir de látexes de poliestireno, induzida por vapores de solventes" Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (2003).
- [9]. J. Gregory, Critical Reviews in Environmental Control, 19 (3) (1989) 185.
- [10]. Q. Wang, S. Fu, T. Yu, Progress in Polymer Science, 19 (1994) 703.
- [11]. C.S. Chern, Progress in Polymer Science, 31 (2006) 443.
- [12]. J. A. Keslerek, "Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látexes" Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP (2002).
- [13]. X. Li, R. Salovey, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 38 (2000) 1323.
- [14]. M. Arai, K. Arai, S. Saito, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 17 (1979) 3655.
- [15]. G. W. Ceska, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 427.
- [16]. Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, Y. Sugi, J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981) 1637.
- [17]. M. S. Juang, I. M. Krieger, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 14 (1976) 2089.
- [18]. C. Yan, S. Cheng, L. Feng, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 37 (1999) 2649.
- [19]. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, J. Hearn, Journal of Polymer Science, 15 (1977) 2193.

- [20]. K. Tauer, R. Deckwer, I. Kuhn, C. Schellenberg, *Colloid Polym. Sci.*, 277 (1999) 607.
- [21]. S. Chen, H.S. Chang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 28 (1990) 2547.
- [22]. A. R. Mahdavian, M. Abdollahi, *Polymer*, 45 (2004) 3233.
- [23]. J. Zhang, Q. Zou, X. Li, S. Cheng, *Journal of Applied Polymers Science*, 89 (2003) 2791.
- [24]. C. F. Lee, *Journal of Applied Polymers Science*, 88 (2003) 312.
- [25]. C. F. Lee, W. Y. Chiu, *Journal of Applied Polymers Science*, 56 (1995) 1263.
- [26]. C. F. Lee, W. Y. Chiu, Y. H. Chen, *Journal of Applied Polymers Science*, 69 (1998) 13.
- [27]. C. F. Lee, *Polymer*, 43 (2002) 5763.
- [28]. M. A. Winnik, C-L. Zhao, *Langmuir*, 9 (1993) 2053.
- [29]. P. H. Wang, C. Y. Pan, *Colloid Polym. Sci.*, 278 (2000) 581.
- [30]. M. Yang, J. Ma, Z. Niu, X. Dong, H. Xu, Z. Meng, Z. Jin, Y. Lu, Z. Hu, Z. Yang, *Advanced Functional Materials*, 15 (9) (2005) 1523.
- [31]. D. B. Wang, C. X. Song, G. H. Gu, Z. S. Hu, *Materials Letters*, 59 (2005) 782.
- [32]. A. R. Pohlmann, L. Cruz, G. Mezzalana, *International Journal of Nanotechnology*, 4(5) (2007) 454.
- [33]. Y. Y. Yang, T. S. Chung, N. Ping, *Biomaterials*, 22(3) (2001) 231.
- [34]. D. C. Sundberg, Y. G. Durant, *Polymer Reaction Engineering*, 11(3) (2003) 379.

- [35]. D.C. Sundberg, A.P. Cassassa, J. Pantazopoulos, M.R. Muscato, B. Kronberg, J. Berg, *Journal Applied Polymer Science*, 41 (1990) 1425.
- [36]. Y.C. Chen, V. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Macromolecules*, 24 (1991) 3779.
- [37]. Y.G. Durant, D.C. Sundberg, *Journal Applied Polymer Science*, 58 (1995) 1607.
- [38]. C.L. Winzor, D.C. Sundberg, *Polymers*, 33 (1992) 4269.
- [39]. Y.G. Durant, D.C. Sundberg, J. Guillot, *Journal Applied Polymer Science*, 53 (1994) 1469.
- [40]. Y.G. Durant, D.C. Sundberg, *Macromolecules*, 30 (1997) 1028.
- [41]. S. Shi, S. Kuroda, H. Kubota, *Colloid Polym. Sci.*, 281 (2003) 331.
- [42]. M. Okubo, S. Kamel, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 24 (1986) 3109.
- [43]. R. A. Cox, M. C. Wilkinson, M. Creasey, A. R. Goodall, J. Hearn, *Journal of Polymer Science*, 15 (1977) 2311.
- [44]. M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuta, T. Matsumoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 19 (1981) 143.
- [45]. P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 86 (2000) 195.
- [46]. J. L. Keddie, P. Meredith, R. A. L. Jones, A. M. Donald, *Macromolecules*, 28 (1995) 2673.
- [47]. J. L. Keddie, *Materials Science and Engineering*, 21 (1997) 101.
- [48] A. O. Cardoso, F. Galembeck, *Journal of Colloid and Interface Science*, 204 (1998) 16.
- [49] F. Galembeck, M. Braga, M. C. V. M. Silva, A. H. Cardoso, *Coll. Surf. A*, 164 (2000) 217.

- [50] B. Akkök, O. Peckan, J. Coll. Interf. Sci., 246 (2002) 348.
- [51]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Colloids and Surfaces A, 144 (1998) 207.
- [52]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Langmuir, 15 (1999) 4447.
- [53]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, J. Braz. Chem. Soc., 10 (1999) 497.
- [54]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Colloids and Surfaces A, 181 (2001) 49.
- [55]. A. H. Cardoso, “Auto-organização de partículas coloidais: o caso do látex copolimérico de poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)]”, Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, (1999).
- [56]. S. Fujii, A. J. Ryan, S. P. Armes, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 7882.
- [57]. H. Fudouzi, Y. Xia, Langmuir, 19 (2003) 9653.
- [58]. Z. Chen, J. Pruess, U. Flechtner, H-J. Warnecke, Chem. Eng. Technol., 25 (2002) 11.
- [59]. F. Galembeck, M. D. V. M. Da Silva, C. A. P. Leite, C. A. P. Leite, A. Galembeck, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 374 (1) (2002) 159.
- [60]. W. M. Brouwer, R. L. J. Zsom, Colloids and Surfaces A, 24 (1987) 195.
- [61]. T. Moeller, The Chemistry of the Lanthanides, Reinhol Publ. Corp. New York, (1963).
- [62]. J.D. Lee, Química Inorgânica não tão concisa, Edgar Blucher Ltda: São Paulo, (1999) cap. 29.
- [63]. L.C. Thompson, Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths, Amsterdam (1979).
- [64]. M.H.V. Werts, Luninescent lanthanide complexes, Universal press, Amsterdan (2000).

- [65]. J-C. G. Bünzli, *Accounts of Chemical Research*, 39 (2006) 53.
- [66]. Alves Jr., S., “Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -Dicetonas com Íons Lantanídeos (III)”, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, (1998).
- [67]. F.R.S. Gonçalves, “Estudos dos processos de transferência de energia entre ligante e íon lantanídeo em compostos de coordenação”, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, (2003).
- [68]. R. Reisfeld, T. Saraidarov, E. Ziganski, M. Gaft, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *Journal of Luminescence*, 102-103 (2003) 243.
- [69]. O. L. Malta, L.D. Carlos, *Química Nova*, 26 (2003) 889.
- [70]. J.C. Bunzli, G.R. Choppin, *Lanthanides probe in life, Medical and Environmental Science*, Eds Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [71]. G. Blasse, *Journal of Luminescence*, 72-74 (1997) 129.
- [72]. G. Blasse, B.C. Grabmaier Heidelberg, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, (1994).
- [73] N.Sabbatini, M. Guardigli, J. -M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 123 (1993) 201.
- [74]. S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- [75]. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Inter., Ed. Engl.*, 29 (1990) 1304.
- [76]. G. Mathis, *Clin. Chem.*, 41 (1995) 1391.
- [77]. G. E. Khalil, K. Lau, G. D. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J. B. Callis, L. R. Dalton, *Review of Scientific Instruments*, 75 (2004) 192.
- [78]. D. Parker, *Coord. Chem.*, 205 (2000) 109.

- [79]. S. W. Pyo, S. P. Lee, H. S. Lee, O. K. Know, H. S. Hoe, S. H. Lee, Y. K. Kim, *Thin Solid Films*, 363 (2000) 232.
- [80]. C. G. Gamero, E. F. Silva Jr., S. Alves-Jr., G. F. De Sá, P. A. Santa-Cruz, *Journal of Alloys and Compounds*, 223-224 (2001) 820.
- [81]. O. L. Malta, "Organic Ligands and Rare Earth Ions: Energy Transfer" *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 6549.
- [82]. M. E. Mesquita, G. F. De Sá, M. A. B. Lopes, O. L. Malta, *J. Chem Research*, 120 (1996).
- [83]. S. T. Frey, M. L. Gong, *Inorg. Chem.*, 33 (15) (1994) 3229.
- [84]. M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotonito, O. L. Malta, *J. Solid State Chem.*, 171 (2003) 189.
- [85]. O. L. Malta, *Mol. Phys.*, 42 (1981) 65.
- [86]. W. T. Carnall, H. Crosswhite, *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory.
- [87]. R. Hidayat, O. Sugihara, M. Tsuchimori, M. Kagami, T. Nishikubo, T. Kaino, *Optical materials*, 29 (2007) 1367.
- [88]. G. E. Southard, K. A. V. Houten, E. W. Ott Jr., G. M. Murray, *Analytica Chimica Acta*, 581 (2007) 202.
- [89]. C. Piguet, J. C. G. Bunzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 8197.
- [90]. H. Harma, A.M. Pelkkikangas, T. Soukka, P. Huhtinen, S. Huopalahti, T. Lovgren, *Analytica Chimica Acta*, 482 (2003) 157.

- [91]. T. Matsuya, S. Tashiro, N. Hoshino, N. Shibata, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Analytical Chemistry*, 75 (22) (2003) 6124.
- [92]. P. Huhtinen, M. Kivela, O. Kuronen, V. Hagren, H. Takalo, H. Tenhu, T. Lovgren, H. Harma, *Analytical Chemistry*, 77(8) (2005) 2643.
- [93]. S. Santra, K. M. Wang, R. Tapeç, W. H. Tan, *J. Biomed. Opt.*, 6 (2001) 160.
- [94]. H. Harma, T. Soukka, T. Lovgren, *Clin. Chem.*, 47 (2001) 561.
- [95]. T. Soukka, J. Paukkunen, H. Harma, S. Lonnberg, H. Lindroos, T. Lovgren, *Clin. Chem.*, 47 (2001) 1269.
- [96]. L. Kokko, K. Sandberg, T. Lovgren, T. Soukka, *Anal. Chim. Acta*, 503 (2004) 155.
- [97]. T. Soukka, H. Harma, J. Paukkunen, T. Lovgren, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 2254.
- [98]. Y. Okamoto, Y. Ueba, N.F. Dzhanibekov, E. Banks, *Macromolecules*, 14 (1981) 17.
- [99]. M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, *Advanced Materials*, 11 (1999) 1349.
- [100]. Z. Wang, I. D.W. Samuel, *Journal of luminescence*, 11(2005) 199.
- [101]. J. M. de Souza, S. Alves-Jr., G. F. De Sá, W. M de Azevedo, 344 (1-2) (2002) 320.
- [102]. H. G. Liu, Y. Lee, W. P. Qin, K. Jang, S. Kim, X. S. Feng, *J. of Applied Polym. Science*, 92 (2004) 3524.
- [103]. H. G. Liu, Y. Lee, S. Park, K. Jang, S. S. Kim, *Journal of Luminescence*, 110 (2004) 11.
- [104]. H. G. Liu, S. Park, K. Jang, W. S. Zhang, H. J. Seo, Y. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003) 84.

- [105]. C. Du, Y. Xu, L. Ma, W. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, 265 (1998) 81.
- [106]. M. Flores, U. Caldino, G. Córdoba, R. Arroyo, *Optical Materials*, 27 (2004) 635.
- [107]. A. Rosendo M. Flores, G. Córdoba, R. Rodriguez, R. Arroyo, *Materials Letters*, 57 (2003) 2885.
- [108]. S. Okamoto, D. Vyprachticky, H. Furuya, A. Abe, Y. Okamoto, *Macromolecules*, 29 (1996) 3511.
- [109]. L. Zhu, X. Tong, M. Li, E. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 2461.
- [110]. P. Liu, D. Liang, Z. Tong, X. Liu, *Macromolecules* 35 (2002) 1487.
- [111]. J. Hu, H. Zhao, Q. Zhang, W. He, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 1124.
- [112]. D. Wang, J. Zhang, Q. Lin, L. Fu, H. Zhang, B. Yang, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 2279.
- [113]. Q. Ling, M. Yang, Z. Wu, X. Zhang, L. Wang, W. Zhang, *Polymer*, 42 (2001) 4605.
- [114]. M. Flores, U. Calnino, R. Arroyo, *Optical Materials*, 28 (2006) 514.
- [115]. K. Tamaki, H. Yabu, T. Isoxhima, M. Hara, M. Shimomura, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 284-285 (2006) 355.
- [116]. K. Ando, H. Kawaguchi, *Journal Colloid Interface Science*, 285 (2005) 619.

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os métodos de preparação e caracterização dos compostos de coordenação e látex PS-HEMA, assim como a incorporação destes compostos no látex polimérico e a formação dos filmes. O processo de incorporação foi realizado de duas maneiras: i) mistura da dispersão do látex e solução dos complexos e ii) reação de copolimerização em emulsão do estireno, metacrilato de 2-hidroxietila e complexos de lantanídeos.

2.1. Solventes e reagentes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

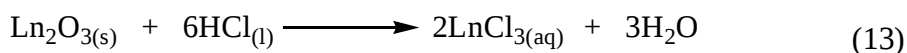
Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes/Solventes	Procedência
Eu ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Gd ₂ Cl ₃ (99,99%)	Aldrich
TbCl ₃ .6H ₂ O (98%)	Aldrich
HCl PA	Merck
4,4,4 trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona	Aldrich
2,2-bipiridina	Aldrich
1,10-fenantrolina monohidratada (99%)	Aldrich
solução padrão EDTA 0,01M	Merck
NaOH	Merck
NH ₄ OH	Merck
etanol PA	Carlo Erba
acetona PA	Vetec
estireno	Aldrich
metacrilato de 2-hidroxietila	Aldrich
persulfato de potássio	Merck

2.2. Síntese dos complexos de lantanídeos

2.2.1. Obtenção do cloreto de európio

Na síntese dos complexos de lantanídeos com térbio e gadolínio foram utilizados os respectivos cloretos de origem comercial, sendo o cloreto de európio sintetizado em laboratório a partir do óxido de európio, tendo como base a seguinte equação estequiométrica:



Para obtenção do cloreto de európio, 1g do óxido de európio (Eu_2O_3) dissolvido em 1,94 ml de ácido clorídrico concentrado foi mantido sob agitação até que a solução ficasse incolor. Água deionizada foi adicionada até completar o volume de aproximadamente 20 ml. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento (110-150 °C) até atingir o ponto de secura. Este procedimento de diluição e secagem foi repetido várias vezes até que a solução resultante apresentasse pH em torno de 5,0. Desta forma, o cloreto de európio foi dissolvido em etanol e sua concentração determinada através de titulação complexiométrica com EDTA (0,01 mol/L), utilizando como indicador o alaranjado de xilenol.

2.2.2. Síntese dos complexos

Os complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{bipy})_3]^{3+}$ e $[\text{Ln}(\text{fen})_3]^{3+}$, foram preparados adicionando a um balão de duas bocas uma massa equivalente a 1,5 mmol do ligante dissolvido em etanol e 0,5 mmol do $\text{LnCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$. O sistema foi deixado sob agitação por 30 minutos e em seguida uma solução etanólica de NaOH foi adicionada gota à gota até o sistema reacional atingir pH em torno de 6,0. A síntese prosseguiu sob refluxo por 4 horas a temperatura de 78°C¹⁻². O aparato utilizado para síntese dos complexos é semelhante ao mostrado na Figura 15.

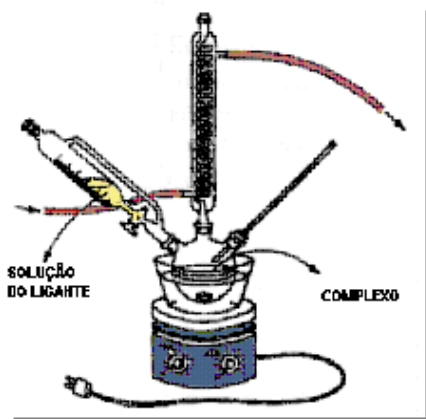


Figura 15. Sistema utilizado para síntese dos complexos.

Para a síntese dos complexos com dois ligantes diferentes de fórmula $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{L}$, após as 4 horas de refluxo foi adicionado 0,5 mmol do segundo ligante ($\text{L} = o\text{-fen}$ ou 2,2-bipy) e a síntese continuou por mais 4 horas sob refluxo a mesma temperatura³. Os precipitados obtidos foram lavados com água e hexano e secos a vácuo.

2.3. Síntese do látex PS-HEMA

O látex de PS-HEMA foi sintetizado através da reação de copolimerização em emulsão livre de surfactante dos monômeros estireno e metacrilato de 2-hidroxietila, tendo como iniciador o persulfato de potássio, segundo procedimento já descrito por Okubo⁴ e Tamai⁵. As estruturas dos monômeros e iniciador são apresentadas na Figura 16.

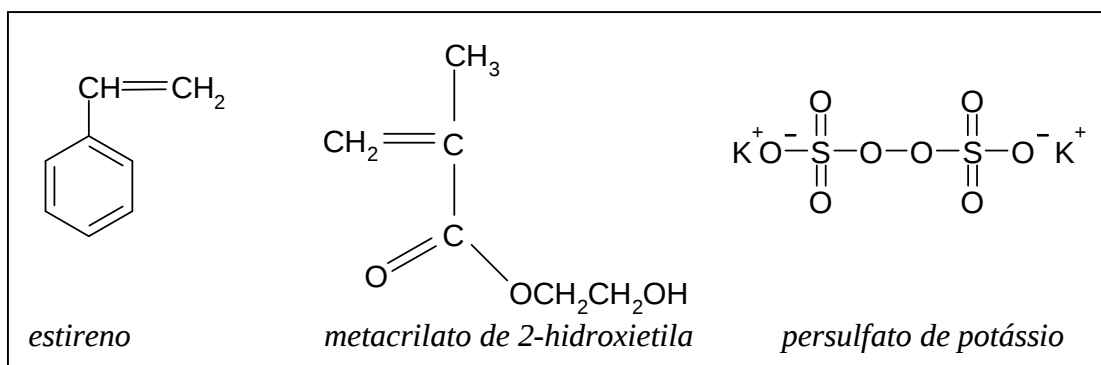


Figura 16. Estrutura dos monômeros e iniciador utilizado na síntese dos látexes.

A polimerização foi conduzida em um aparato do tipo mostrado na Figura 17, composto de um vaso de polimerização (reator) do tipo *kettle* de 500 mL, equipado com condensador, termômetro, agitador, e entrada de gás para N₂. A temperatura do reator foi controlada através de um banho de água termostatzado.

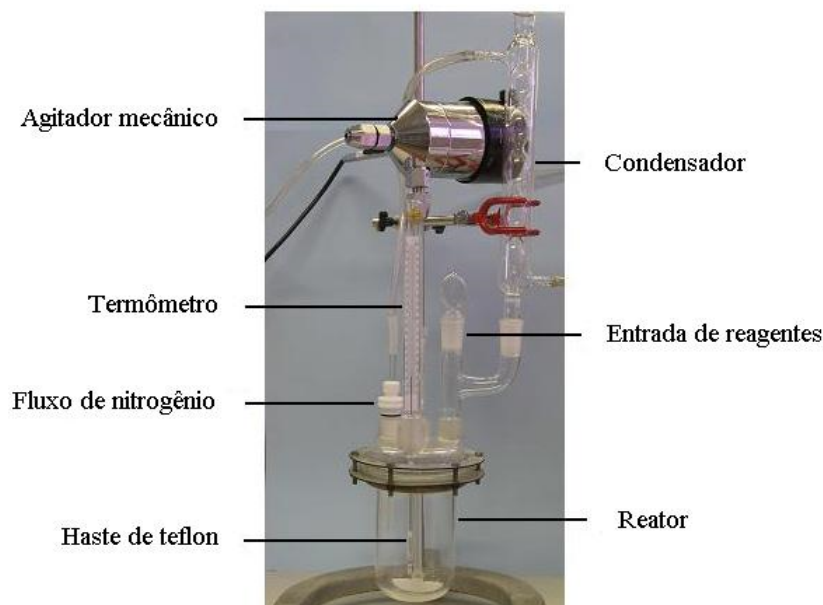


Figura 17. Aparelhagem utilizada na síntese dos látices.

Foram adicionados ao reator 210,20 g de água, 31,20 g de estireno e 4,5 g de metacrilato de 2-hidroxietila. O sistema é mantido sob agitação e aquecimento à temperatura de 70°C e após 25 minutos adiciona-se uma solução preparada pela dissolução de 0,1086 g de K₂S₂O₈ em 4,6 g de água. O início da polimerização é observado logo após a adição do iniciador, quando o meio reacional torna-se opaco. O tempo de reação foi de 10 horas sob agitação constante e atmosfera de N₂ (0.1 L/min). Foram realizadas sínteses com agitação de 300-350 rpm e 400-450 rpm. O látex final foi filtrado em tela de aço de 200 mesh para remoção dos possíveis coágulos.

2.4. Incorporação dos complexos de lantanídeos no látex PS-HEMA

2.4.1. Incorporação em látex pré-formado

A incorporação dos complexos ao látex foi obtida através da adição de 2,0 mL de solução etanólica $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L dos complexos a 400 μ L de dispersão do látex. O sistema foi agitado manualmente e em seguida colocado para secar em placa de Petri a temperatura ambiente.

É importante ressaltar que a dispersão de PS-HEMA utilizada nesta secção foi fornecida pelo grupo do Prof. Fernando Galembeck do Instituto de Química da UNICAMP, e refere-se a uma amostra dialisada de uma porção inferior do frasco (obtida por decantação) em que se encontrava armazenado o látex durante 5 meses. Chamaremos este látex de L1.

2.4.2. Incorporação na síntese do látex

A aparelhagem utilizada e os procedimentos de síntese para a polimerização com complexo são semelhantes ao descrito na secção 2.3 para a síntese do látex puro. Os complexos foram dissolvidos na mistura estireno (15,6 g) / metacrilato de 2-hidroxietila (2,25 g) e adicionados ao reator juntamente com 105,1 g de H₂O no início da reação. Quando a temperatura atingiu 70°C, foi adicionado 0,1086 g de K₂S₂O₈ em 5,0 g de água e em seguida 2,0 μ L de NH₄OH em 2,0 g de água. O tempo de reação foi de 5 horas com agitação constante de 420-480 e atmosfera de N₂ (0.1 L/min). Os látices foram filtrados em tela de aço de 200 mesh para remoção dos possíveis coágulos.

2.4.3. Condições de síntese

Para facilitar a leitura e futuras discussões, cada síntese está associada a um código, por exemplo, as letras do código LPEH20 referem-se a:

L – *Látex* PS-HEMA;

P – látex + complexo $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$ via reação de *Polimerização* em emulsão;

E – complexo de *Európio*; T – complexo de *Térbio* e G – complexo de *Gadolínio*;

H – H_2O ; B – Bipy e F – Fen. Refere-se ao ligante (L) do complexo;

20 – 20 mg. Refere-se à massa de complexo adicionada à síntese.

ou seja, significa que LPEH20 é um látex incorporado com 20 mg do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O}$ via polimerização em emulsão.

Tabela 2. Código e condições de síntese do látex PS-HEMA com os complexos Ln(btfa)₃.nL.

<i>Código</i>	<i>PS-HEMA/Complexo</i>	<i>Massa de complexo (mg)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Velocidade (rpm)</i>	<i>Massa de iniciador</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Teor de sólidos</i>
LP1	PS-HEMA	-	10	300-350	x	97	13,87
LP2	PS-HEMA	-	10	300-350	x	-	-
LP3	PS-HEMA	-	10	420-450	x	95	13,58
LPEH5	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	5	5	420-450	2x	88	12,11
LPEH10	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	10	5	420-450	2x	82	11,30
LPEH15	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	15	5	420-450	2x	78	10,80
LPEH20-1	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	20	5	480-510	2x	88	12,10
LPEH20-2	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	20	5	380-420	2x	88	12,10
LPEH35	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	35	5	420-450	2x	84	11,56
LPEH100	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . H ₂ O	100	10	300-350	x	63	9,021
LPEB10	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . bipy	10	5	420-450	2x	78	10,74
LPEB20-1	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . bipy	20	2,4,5,6,8,10	480-510	x	73	10,05
LPEB20-2	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . bipy	20	5	420-450	2x	80	11,01
LPEB30	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . bipy	30	5	480-510	2x	75	10,32
LPEF10	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . fen	10	5	390-420	2x	83	11,43
LPEF15	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . fen	15	5	390-420	2x	89	11,87
LPEF20	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . fen	20	5	480-510	x	85	11,7
LPEF30	PS-HEMA /Eu(btfa) ₃ . fen	30	5	420*	2x	79	10,87

LPGH20	PS-HEMA/Gd(btfa) ₃ . H ₂ O	20	5	300-350	2x	81	10,73
LPGH30	PS-HEMA/Gd(btfa) ₃ . H ₂ O	30	5	420-450	2x	74	10,20
LPTH13	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . H ₂ O	13	5	420-450	2x	82	11,29
LPTH20	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . H ₂ O	20	5	450-480	2x	79	10,87
LPTH35	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . H ₂ O	35	5	420-450	2x	86	11,85
LPTB10	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . bipy	10	5	420-450	2x	75	10,32
LPTB15	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . bipy	15	5	480-510	2x	79	10,87
LPTB25	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . bipy	25	5	380-420	2x	82	11,3
LPTF10	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . fen	10	5	420-450	2x	86	11,87
LPTF15	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . fen	15	5	300-350	2x	90	12,39
LPTF22	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . fen	22	5	420-450	x	88	12,11
LPTF30	PS-HEMA/Tb(btfa) ₃ . fen	30	5	390-420	2x	88	12,11

x = 54,3 mg de K₂S₂O₈

* A velocidade variou durante a síntese.

OBS: A todas as reações com 2x de iniciador foram adicionados 20 µL de NH₄OH concentrado (PA).

2.5. Macrocristais e filmes transparentes de PS-HEMA

Alíquotas das dispersões do látex puro e com complexos de lantanídeos foram colocadas para secar em placas de Petri a temperatura ambiente. Por evaporação do solvente, filmes opacos foram obtidos pela secagem da dispersão, formando os chamados macrocristais ou cristais coloidais, resultante do auto-ordenamento das partículas durante o processo de secagem. Estas amostras foram obtidas em duplicata, e uma delas foi colocada dentro de um recipiente fechado, contendo um béquer com 20 mL de clorofórmio por 24 h, o que resultou na formação de um filme transparente.

2.6. Técnicas de caracterização

2.6.1. Pontos de Fusão

Os pontos de fusão dos complexos foram registrados utilizando o aparelho digital Electrothermal modelo 9100. As medidas foram realizadas em tubos capilares de aproximadamente 1 mm de diâmetro.

2.6.2. Análise Elementar

As análises elementares de C, H e N foram obtidas em um equipamento modelo EA1110 da Carlo Erba (CE Instruments) utilizando hélio como gás de arraste. Estas medidas foram feitas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

2.6.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes, complexos, PS-HEMA e PS-HEMA/complexos foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo

IF66, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr como suporte para as análises.

2.6.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis dos complexos e ligantes em solução etanólica, com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L, foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 6 operando com lâmpada de tungstênio, faixa de 800-340 nm e lâmpada de deutério, faixa 350-190 nm.

2.6.5. Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro em Portugal. As medidas de emissão e de excitação foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro de excitação com um monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Jobin Yvon-Spex) acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, usando o modo de aquisição “front face”. Todos os espectros de fotoluminescência foram corrigidos por resposta espectral óptica de detecção. Como fonte de excitação para as medidas no modo estacionário, emissão e excitação, foi usada uma lâmpada de arco de xenônio (450 W). As medidas de tempo de vida foram realizadas no equipamento acima descrito, usando uma lâmpada pulsada Xe-Hg (pulso de 6 μs).

Os espectros de emissão das Figuras 35, 66 e 67 foram registrados a 298 e 77 K em um equipamento Jobin-Yvon Ramonor U-1000 com duplo monocromador. As medidas foram realizadas com excitação das amostras em 380 nm utilizando uma fenda de 0,5 nm.

2.6.6. Tamanho médio de partículas

O diâmetro médio das partículas de PS-HEMA foi determinado por duas diferentes técnicas: i) por espalhamento dinâmico de luz (DLS), também denominada espectroscopia de

correlação de fótons (PCS), em um aparelho ZetaPlus (Brookhaven Inst. Corp.) no Instituto de Química da UNICAMP. As determinações foram efetuadas a um ângulo de detecção da luz espalhada fixo de 90° , empregando um laser com $\lambda=675$ nm. As amostras na forma de dispersões diluídas imersas em cubetas de acrílico foram analisadas a temperatura de 25°C , usando um tempo de contagem de 2 minutos para cada uma das medidas, feitas em duplicata. ii) a partir das imagens de MEV das partículas (ver item 2.6.8) utilizando os softwares Image-Pro Plus, que dimensiona o tamanho das partículas, e Origin 5.0, que fornece a distribuição de tamanho das partículas.

2.6.7. Potencial zeta (ζ)

O potencial zeta das partículas de látex foi determinado através da técnica de espalhamento de luz eletroforético, medido no mesmo aparelho usado para determinação do tamanho de partícula por DLS. As amostras foram analisadas em cubetas de acrílico, a temperatura ambiente, na forma de dispersão diluída em KCl (10^{-3} mol.L $^{-1}$) e utilizando eletrodos de ouro.

2.6.8. Microscopia eletrônica de varredura

A formação de imagens na microscopia de varredura é obtida varrendo a amostra (revestida com um filme condutor) com um feixe de elétrons. O feixe de elétrons incidente não é simplesmente refletido a partir da superfície. Eles são espalhados na amostra e sofrem diferentes interações com os elétrons e/ou núcleos dos átomos da mesma⁶. Estas interações envolvem a emissão de elétrons secundários, que são os formadores de imagens mais comuns (SEI), o retroespalhamento de elétrons (BEI) e a emissão de raios-X.

A morfologia das partículas de látex foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM-5900, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. As imagens foram adquiridas no modo de elétrons secundários (SEI) para amostras de PS-HEMA puro e PS-HEMA/Complexos (antes e após exposição ao clorofórmio) depositadas sobre um suporte metálico, e secas a temperatura ambiente.

A análise de EDX (Energy-Dispersive X-ray analysis) para amostras de PS-HEMA/Complexo foi obtida utilizando detectores de raios-X produzidos pelo feixe de elétrons em um microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM-6340F, do Instituto de Química da UNICAMP. Esta técnica permite uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes em uma amostra.

Em ambos os casos, as amostras foram metalizadas sob vácuo, em atmosfera inerte de argônio, depositando uma fina camada de ouro (20 nm) sobre a superfície das amostras.

2.6.9. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e ESI-TEM (imagem por espectroscopia de perda de energia de elétrons)

Em um microscópio eletrônico de transmissão convencional a imagem é formada a partir de diversos tipos de interações resultantes da incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra. A Figura 18 ilustra as diferentes interações que ocorrem entre os elétrons e a matéria, quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra. Os elétrons podem sofrer espalhamento elástico ou inelástico, processos que constituem a essência do mecanismo de formação de contraste na imagem.

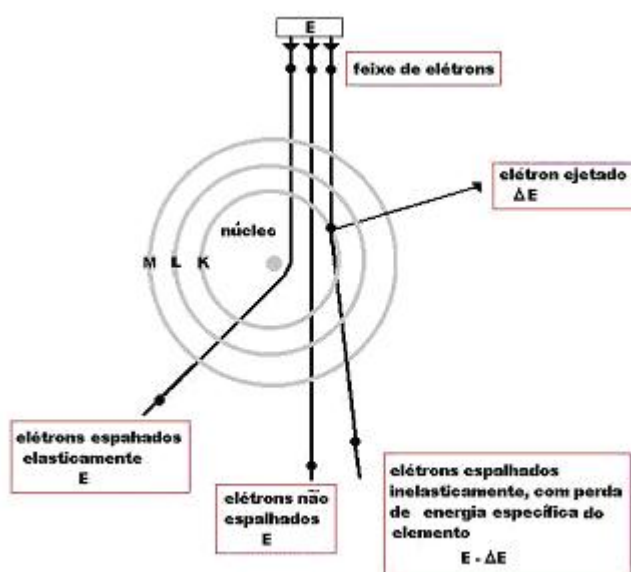


Figura 18. Representação das interações entre o feixe de elétrons e a amostra⁷.

As imagens de campo claro são as mais comuns, e devem ser lidas como se lê uma chapa radiológica: os campos mais escuros são regiões mais espessas, ou regiões formadas por material mais denso que os campos mais claros.

As imagens de campo escuro são produzidas por elétrons difratados por domínios cristalinos da amostra, e são conseguidas bloqueando-se o feixe principal, mas coletando elétrons difratados e utilizando-os na formação da imagem. Sua qualidade é normalmente inferior à de campo claro, mas contém uma informação importante que é a presença, posição e extensão de domínios cristalinos na amostra.

Também é possível obter imagens por espectroscopia de perda de energia (ESI) para obter distribuição dos elementos na amostra usando o microscópio eletrônico de transmissão, equipado com um espectrômetro ou filtro de energia na sua coluna. Quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra, interações com elétrons de diferentes átomos resultam em perdas de energia características, ΔE . Um sistema de prisma-espelho magnético faz com que esses elétrons de diferentes energias sofram deflexão em diferentes ângulos, proporcionando a seleção de elétrons de energia bem definida. Se elétrons que sofreram colisões elásticas são selecionados ($\Delta E = 0$ eV), uma imagem de transmissão (campo claro) é obtida. Quando se empregam elétrons espalhados inelasticamente, obtém-se as imagens de ESI, cujo contraste é dependente da concentração local de um determinado elemento. Nestas imagens, as áreas mais claras correspondem a domínios ricos no elemento, escolhido através da seleção de ΔE .

Imagens espectroscópicas dos elementos európio e térbio foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, do Instituto de Química da UNICAMP, operando com aceleração de elétrons de 80 kV. As amostras foram preparadas depositando uma gota da dispersão diluída sobre uma tela de cobre de 400 mesh, previamente coberta com um filme de parlódio (nitrato de celulose) e carbono, e secas ao ar. Um espectrômetro tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer foi utilizado para formar as imagens de perda de energia (ESI) e elementares: os elétrons espalhados inelasticamente são filtrados em um sistema com um prisma magnético de campo uniforme e um espelho eletrostático.

Referências

- [1]. C.M. Donegá, S. Alves Jr., G.F. de Sá, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1996) 1199.
- [2]. J. M. de Souza, G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, S. Alves-Jr, R. F. de Farias, Optical Materials, 27 (2005) 1187.
- [3]. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., Coordination Chemistry Reviews, 196 (2000) 165.
- [4]. M. Okubo, S. Kamei, T. Matsuda, T. Matsumoto, Colloid Polym. Sci., 264 (1986) 743.
- [5]. H. Tamai, A. Fujii, T. Susawa, J. Colloid Interface Sci., 116 (1) (1987) 37.
- [6]. W. E. Lee, W. M. Rainforth, Ceramic Microstructures – Property Control and Processing; Chapman & Hall, London (1994).
- [7]. Braga, M., “Formação de filmes a partir de látexes de poliestireno, induzida por vapores de solventes” Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (2003).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes à caracterização do látex e dos compostos de coordenação, bem como a análise e discussão do material resultante da incorporação dos complexos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) nas partículas de PS-HEMA. Para melhor compreensão, o capítulo está organizado e dividido em cinco partes: i) caracterização dos complexos de lantanídeos; ii) preparação e caracterização dos filmes de PS-HEMA; iii) processo de incorporação dos complexos de íons lantanídeos em látex de poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) pré-formados; iv) incorporação dos complexos na síntese do látex e v) estudo espectroscópico dos complexos e materiais poliméricos resultantes das duas formas de incorporação.

PARTE I – Caracterização dos complexos de lantanídeos

A série de complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$ com $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, bipy e fen foi sintetizada apenas para os íons európio e térbio. O complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O}$ foi introduzido com o objetivo de verificar a possível transferência de energia do látex para o complexo através de medidas de fosforescência do ligante. A seguir, serão apresentadas apenas os resultados da caracterização dos complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$. Os complexos carregados positivamente, de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{bipy})]^{3+}$ e $[\text{Ln}(\text{fen})]^{3+}$ foram omitidos pelos motivos descritos na seção 3.2.2., uma vez que foram empregados apenas nos experimentos iniciais deste trabalho de tese.

3.1.1. Análise elementar

As reações de complexação dos sais de lantanídeos com os ligantes resultaram em compostos sólidos, solúveis em solventes orgânicos, como etanol e acetona e insolúveis em água. Os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos na forma de pó, enquanto os complexos de fórmula $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ foram obtidos na forma de cristais após recristalização em acetona/água. Os complexos apresentam cores que variam entre os tons amarelo claro e laranja. As fórmulas moleculares para os complexos foram propostas a partir dos resultados de análise elementar, confirmando a proporção 1:3 (lantanídeo: β -dicetona). Sabe-se que nos complexos de Ln^{3+} , os números de coordenação mais comuns são 8 e 9, portanto, além de acomodar três moléculas de btfa, o íon ainda pode acomodar de 1-3 moléculas de água em sua esfera de coordenação¹. Neste caso, os resultados apontam para duas moléculas de água completando o sítio de coordenação do íon, e no caso dos complexos sintetizados utilizando um segundo ligante, apenas uma molécula de bipyridina ou fenantrolina encontra-se ligada ao metal, conferindo assim, número de coordenação 8 a todos os complexos. Os resultados da análise química estão em boa concordância com os valores calculados, com erro relativo de 0,4–1,7 %, para a maioria dos complexos (tabela 3).

Tabela 3 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.

Complexo	TEÓRICO			EXPERIMENTAL		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43,04	3,01	-	43,05	2,45	-
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$	49,81	3,03	2,91	50,32	2,59	2,86
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$	51,39	2,98	2,86	51,70	2,40	2,85
$\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42,68	2,99	-	42,92	2,91	-
$\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$	49,81	3,03	2,91	48,92	3,16	2,84
$\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$	51,03	2,96	2,84	50,96	2,37	2,77
$\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42,77	2,99	-	42,60	2,88	-

3.1.2. Ponto de fusão

De forma geral, os pontos de fusão apresentados na Tabela 4 para os complexos estão em concordância com a maioria dos dados observados na literatura²⁻³. No caso do $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$,
Viviane de Araújo Cardoso

a amostra muda de cor e se decompõe antes da fusão, e neste caso, esta é a temperatura identificada. Os complexos que apresentam a forma de cristal apresentam os menores intervalos de fusão, indicando uma maior pureza da amostra comparada com os complexos na forma de pó, como seria de se esperar.

Apesar da estrutura destes complexos apresentarem o mesmo número de coordenação e serem relativamente semelhantes do ponto de vista do peso molecular e caráter das ligações, observa-se que os pontos de fusão ou decomposição dos complexos não são tão próximos.

Tabela 4. Pontos de fusão dos complexos.

Compostos	T.F (°C)	T.F. (°C) [Referência]
Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O	128-131	128-130 ^[2]
*Eu(btfa) ₃ .bipy	192,5-193	190 ^[3]
*Eu(btfa) ₃ .fen	188,1-188,5	188-189,5 ^[2] , 188 ^[3]
Tb(btfa) ₃ .2H ₂ O	123,4-125,5	-
**Tb(btfa) ₃ .bipy	201,3	-
*Tb(btfa) ₃ .fen	194,1-194,7	238 ^[3]
Gd(btfa) ₃ .2H ₂ O	129-132	128-132 ^[2]

* Amostras na forma de cristal.

** decomposição

3.1.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção dos ligantes e complexos foram medidos na região de 200-700 nm, em solução etanólica com concentração em torno de 10^{-5} mol/L. A banda de absorção abaixo de 207 nm é devido à absorção do solvente. A Tabela 5 apresenta os máximos das principais bandas de absorção eletrônica observada para os ligantes e complexos.

De modo geral, para os complexos de fórmula Ln(btfa)₃.nL, as curvas de absorção apresentam um comportamento semelhante para os diferentes íons lantanídeos, ou seja, as bandas de absorção dos ligantes nos complexos encontram-se ligeiramente deslocadas em relação às bandas do ligante livre. Este deslocamento constitui um indicativo da coordenação do ligante ao íon lantanídeo, e tem sido observado com frequência em trabalhos deste grupo^{2,4,5}.

O espectro de absorção do btfa livre (Fig.19) apresenta bandas de absorção em 246 e 327 nm. A banda em 246 nm é deslocada para comprimentos de onda maiores quando o ligante é

coordenado ao íon metálico formando os complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O deslocamento das bandas de absorção ocorre, provavelmente, devido a retirada do próton α -carbonila da β -dicetona por uma base (durante a síntese do complexo), o que faz com que as transições $n \rightarrow \pi^*$ passem a ter um caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, como consequência da estrutura ressonante formada⁶. Além do deslocamento das bandas, também foi observado um aumento na intensidade de absorção da banda em 327 nos complexos em relação ao ligante livre.

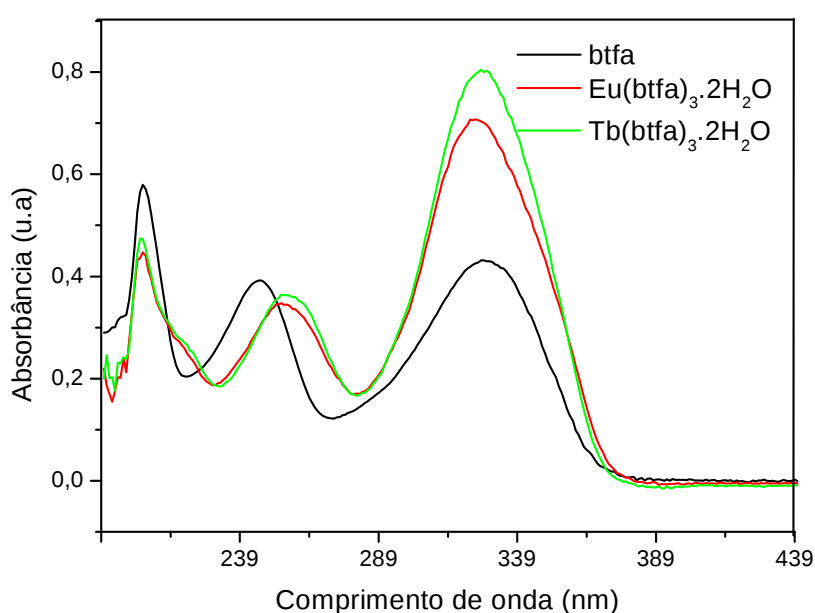


Figura 19. Espectros de absorção no UV-Vis do btfa e complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros de absorção no UV-visível dos complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ são semelhantes. As Figuras 20 e 21 apresentam sobrepostos os espectros dos ligantes btfa e bipy, livres e coordenados aos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Devido à superposição das bandas de absorção da bipy (236 e 283 nm) e btfa (246 nm), apenas dois ombros em 244 e 285 nm correspondentes a estas transições são observadas em ambos os complexos. A banda em 327 do btfa, encontra-se ligeiramente deslocada para menores comprimentos de onda, 324 e 323 nm, nos complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$, respectivamente.

Tabela 5. Máximo das principais bandas de absorção dos ligantes e complexos. Espectros adquiridos em solução etanólica com concentração em torno de 10^{-5} mol/L.

<i>Ligantes e complexos</i>	<i>Região no UV (nm)</i>
btfa	246; 327
bipy	236;283
fen	230; 265
Eu(btfa) ₃ .2H ₂ O	254; 324
Eu(btfa) ₃ .bipy	244; 285; 324
Eu(btfa) ₃ .fen	230; 263; 324
Tb(btfa) ₃ .2H ₂ O	255; 326
Tb(btfa) ₃ .bipy	244; 285; 323
Tb(btfa) ₃ .fen	229; 263; 324
Gd(btfa) ₃ .2H ₂ O	253; 323

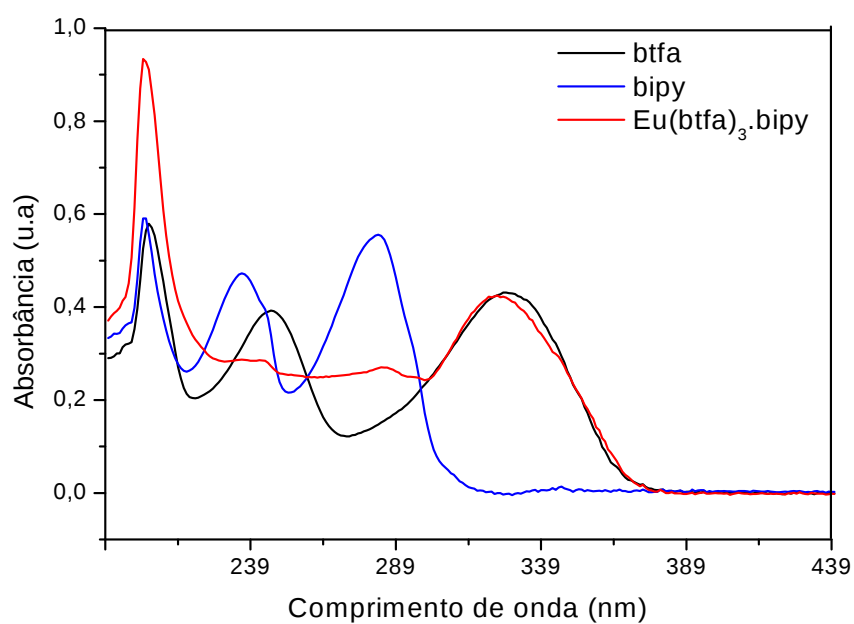


Figura 20. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e bipy) e complexos Eu(btfa)₃.bipy.

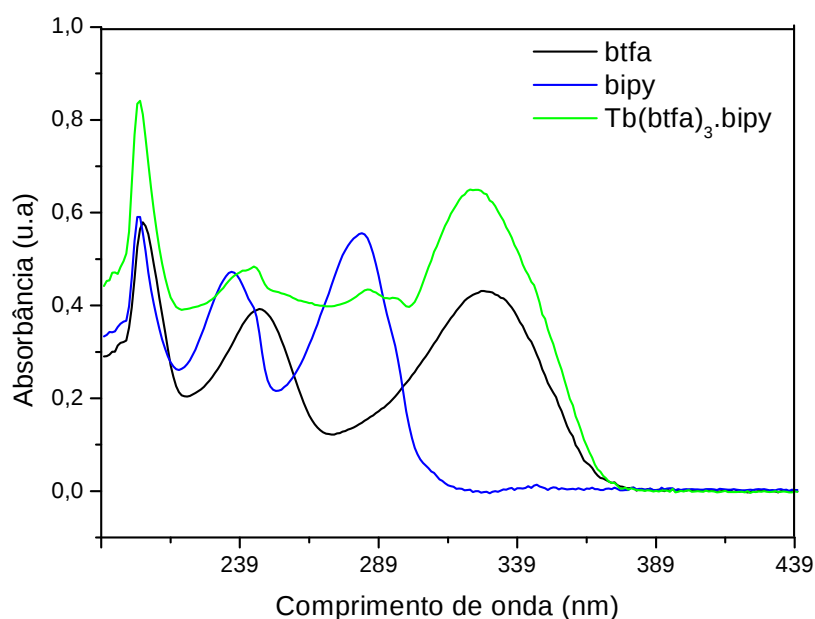


Figura 21. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e bipy) e complexo Tb(btfa)₃.bipy.

O espectro de absorção da fenantrolina, Figuras 22 e 23, apresenta duas intensas bandas de absorção em 239 e 273 nm, atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ². Nos complexos Eu(btfa)₃.fen e Tb(btfa)₃.fen, estas bandas estão deslocadas para menores comprimentos de onda, 230 e 229 nm, respectivamente. Este deslocamento também pode estar relacionado à modificação nas estruturas eletrônicas dos ligantes, sugerindo a coordenação dos mesmos ao íon lantanídeo. Já as bandas de absorção do ligante livre em 246 nm (btfa) e 273 nm (fen), após complexação não são mais observadas. Neste caso, o que se verifica é uma banda de absorção bem definida em 263 nm em uma posição intermediária em relação às bandas destes ligantes.

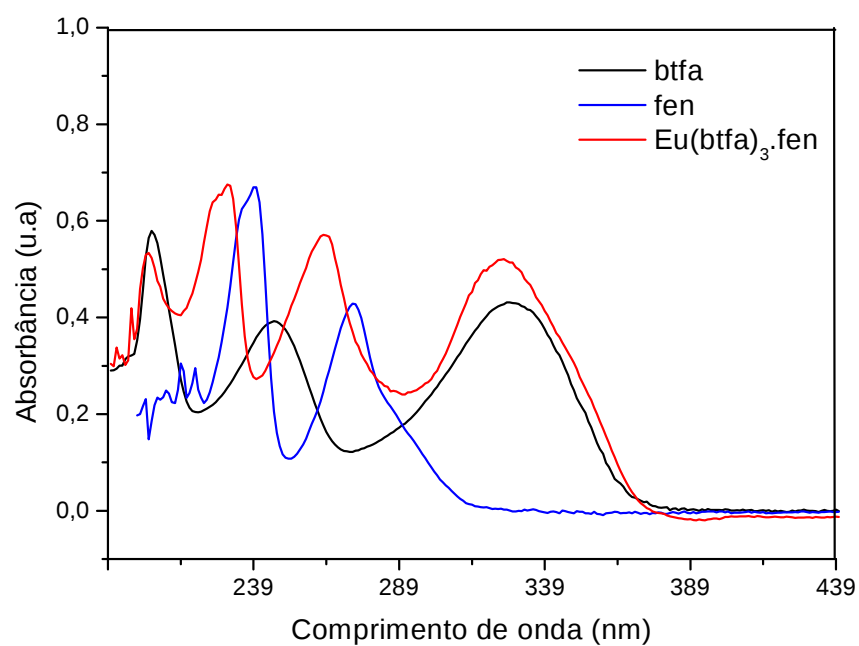


Figura 22. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e fen) e complexo Eu(btfa)₃.fen.

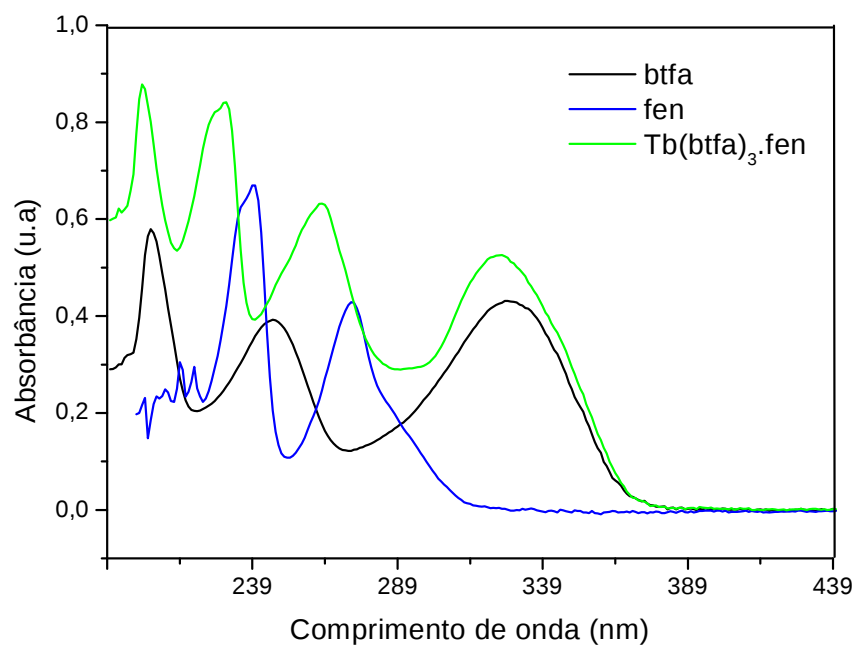


Figura 23. Espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes (btfa e fen) e complexo Tb(btfa)₃.fen.

3.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos associados à coordenação dos ligantes aos íons lantanídeos. Os principais sinais no espectro vibracional envolvidos na identificação dos ligantes livres e complexados, bem como suas atribuições, estão apresentados na Tabela 6. Devido à similaridade dos espectros de európio e térbio nos complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$, apenas um de cada série será apresentado (Fig. 24, 25 e 26).

Com a coordenação do oxigênio da carbonila ao íon lantanídeo, o sistema torna-se mais rígido devido à diminuição dos graus de liberdade do ligante, conseqüentemente sua frequência de vibração pode aumentar ou diminuir dependendo da força da ligação. As bandas características do estiramento $\text{C}=\text{O}$ da carbonila nos complexos encontram-se ligeiramente deslocadas para frequências maiores em relação ao btfa livre sendo, portanto, uma evidência da coordenação do ligante ao íon metálico.

Tabela 6. Atribuições dos principais sinais de absorção no IV para os ligantes e complexos (cm^{-1}).

<i>Ligantes e Complexos</i>	$\nu \text{C}=\text{O} (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{C}=\text{N} (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{O}-\text{H} (\text{cm}^{-1})$
btfa	1604	-	-
bipy	-	1415	-
fen	-	1424	3384
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1611	-	3395
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$	1609	1437	-
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$	1609	1428	-
$\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1615	-	3422
$\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$	1609	1438	-
$\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$	1618	1430	-
$\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1612	-	3437

As bandas situadas entre $3350\text{-}3450 \text{ cm}^{-1}$ sugerem a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Com a substituição destas moléculas pelos ligantes bipy e fen, estas bandas desaparecem, indicando que a água não mais participa da esfera de coordenação, o que confirma os resultados da análise elementar (Fig. 25 e 26). Por outro lado, a substituição das moléculas de água pelos ligantes bipy e fen

também pode ser sugerida devido a presença e deslocamento das bandas de estiramento C=N da 2,2-bipiridina e 1,10-fenantrolina nos complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ e $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{fen}$.

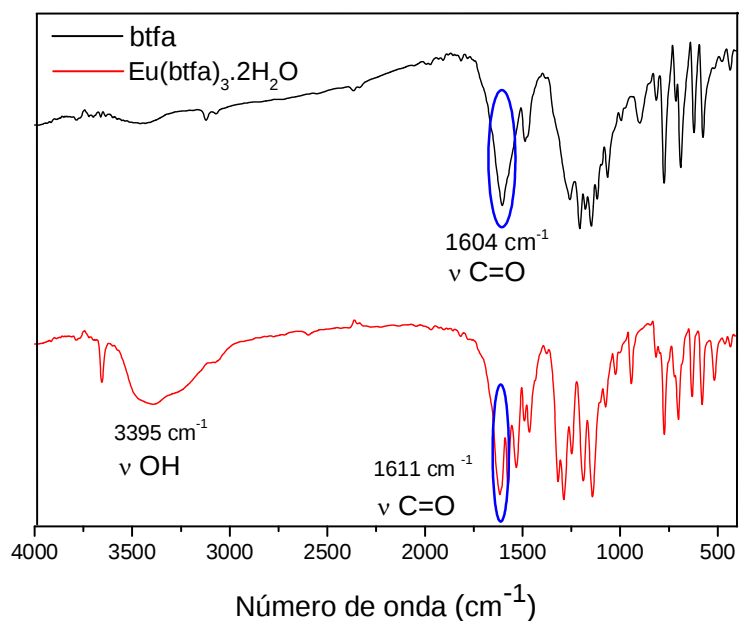


Figura 24. Espectros de absorção no IV do ligante *btfa* e complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

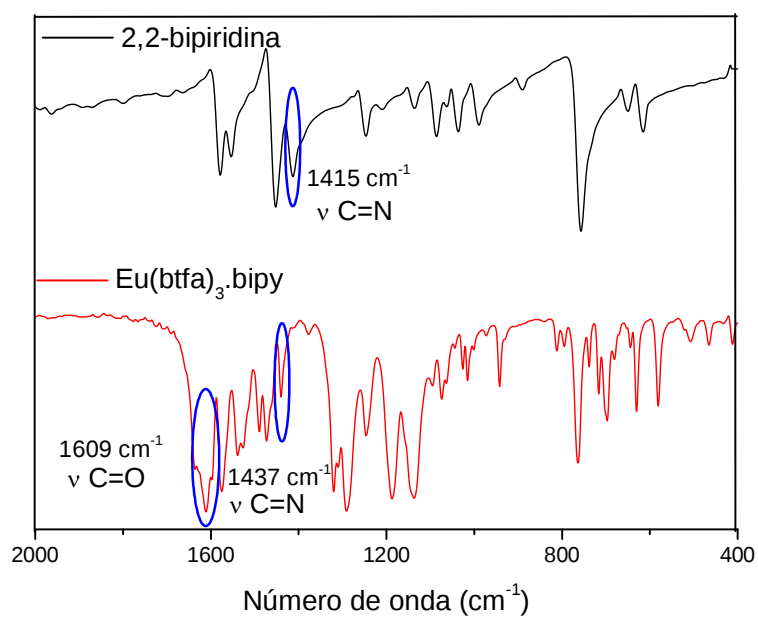


Figura 25. Espectros de absorção no IV do ligante 2,2-bipiridina e complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$.

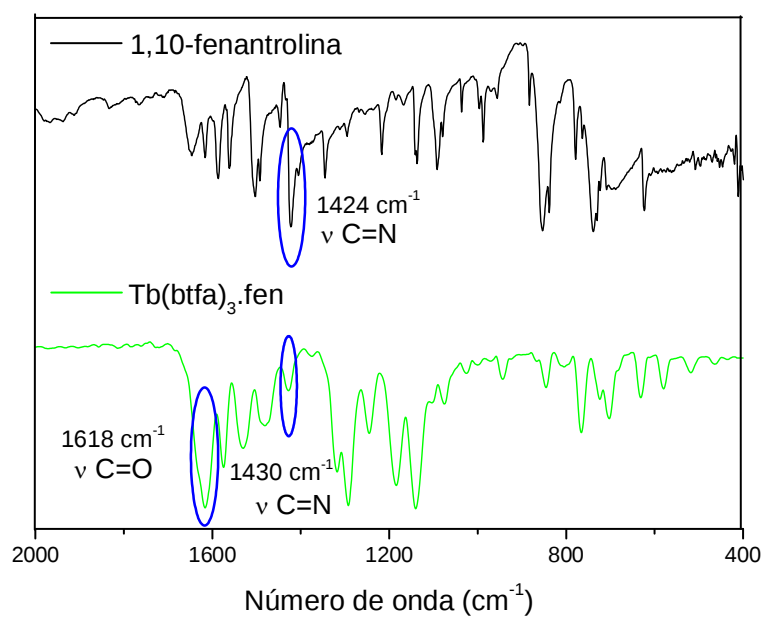


Figura 26. Espectros de absorção no IV do ligante 1,10-fenantrolina e complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot\text{fen}$.

PARTE II – Síntese, caracterização e formação de filmes de PS-HEMA

Como descrita anteriormente na secção 1.6, a polimerização em emulsão livre de surfactante do PS-HEMA ocorre segundo o mecanismo de nucleação homogênea, de forma que os radicais livres ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) formados pela decomposição do persulfato, induzem a formação de radicais copoliméricos na fase aquosa, que ao atingirem certo grau de polimerização, tornam-se insolúveis em água e separam-se de fase, formando as partículas primárias⁷.

Okubo⁸ e colaboradores, estudaram o grau de conversão em função do tempo da polimerização em emulsão na ausência de surfactante, fazendo-se variar as quantidades de estireno e do comonômero, HEMA. Observaram que a velocidade de polimerização na presença de HEMA é maior do que na reação contendo apenas estireno, e que a quantidade deste comonômero tem influencia direta na morfologia das partículas (quanto maior a quantidade de HEMA, maior a irregularidade na superfície das partículas) e conseqüentemente nas propriedades dos látices e filmes formados.

A dispersão de PS-HEMA resultante da reação de polimerização em emulsão é um líquido branco e opaco, como mostrado na Figura 27(a). Durante os procedimentos de síntese, cerca de 5 minutos após adição do iniciador o meio reacional começa a se opacificar, o que é indicativo da formação de partículas com tamanho suficiente para espalhar luz visível. Consequentemente, as reações que envolvem a decomposição do iniciador, com formação dos radicais livres que, por sua vez vão iniciar as reações de polimerização, originando a formação dos núcleos e o crescimento das partículas já se processam em certa extensão nesse intervalo de tempo.

A análise gravimétrica das dispersões de PS-HEMA revelou um rendimento superior a 95 %, com um teor de sólidos de aproximadamente 13,50% em massa na dispersão. Não houve a formação de coágulos e a suspensão coloidal mostrou-se bastante estável, no entanto, passados alguns meses as partículas maiores tendem a se concentrar na porção inferior do recipiente em que se encontra armazenado o látex.

Os grupos hidrofílicos, $-\text{COO}^-$ e $-\text{OH}$, das unidades de HEMA localizados na superfície das partículas, as forças capilares de adesão, bem como a composição química e distribuição dos elementos na superfície das partículas são considerados fatores importantes que influem no auto-ordenamento das partículas durante a formação do filme⁹⁻¹⁰.

A secagem de alíquotas das dispersões de PS-HEMA por evaporação da água a temperatura ambiente originam os macrocristais (item 1.6), que se apresentam macroscopicamente como filmes de aspecto opaco, branco, frágil e quebradiço. Quando expostos à atmosfera saturada com vapores de clorofórmio se transformam em filmes transparentes. A Figura 27(b e c) mostra a diferença do filme de PS-HEMA obtido por secagem da dispersão à temperatura ambiente antes e após exposição à atmosfera saturada com clorofórmio.

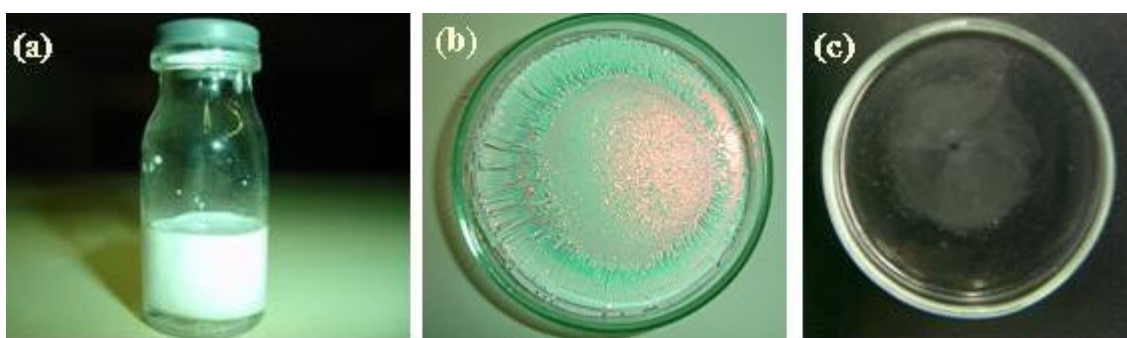


Figura 27. a) Dispersão coloidal de PS-HEMA; b) filme resultante da secagem da dispersão por evaporação de água e c) filme transparente, resultante da exposição do filme opaco a atmosfera saturada com clorofórmio.

A caracterização apresentada a seguir refere-se ao látex LP1, o mesmo utilizado para incorporação dos complexos de lantanídeos através da mistura da dispersão do látex com solução dos complexos (secção 3.2.2).

As micrografias da Figura 28 ilustram uma superfície típica do filme de PS-HEMA obtido por secagem da dispersão à temperatura ambiente antes e após exposição à atmosfera saturada com clorofórmio.

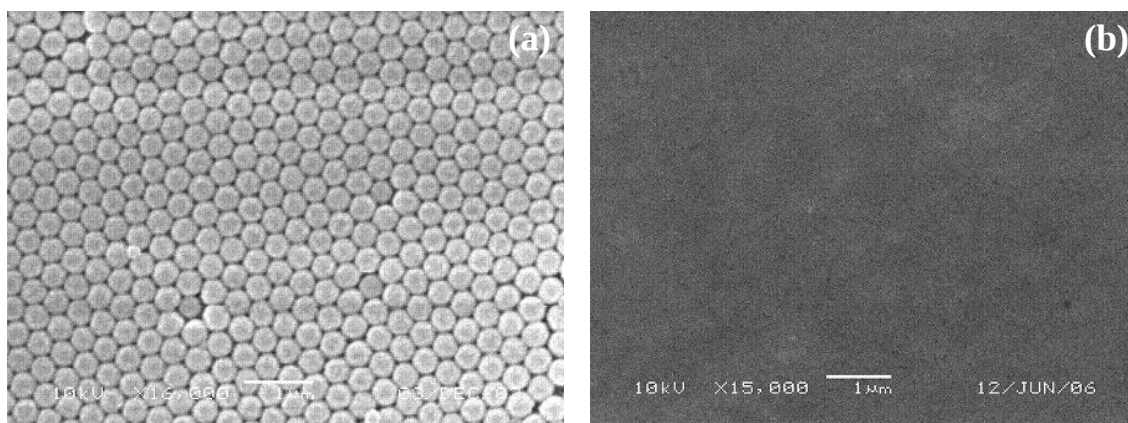


Figura 28. Micrografia eletrônica de varredura do filme de PS-HEMA obtido por evaporação de água, com formação de macrocristal (a) e filme transparente, resultante da exposição do filme (a) a atmosfera saturada com clorofórmio (b).

É possível observar na Figura 28(a) um elevado grau de ordenamento das partículas. A superfície do macrocristal caracteriza-se por um arranjo hexagonal, onde cada partícula está rodeada por seis outras partículas, formando um empacotamento denso, ou seja, uma máxima utilização do espaço devido ao arranjo das partículas. Outra característica relevante é o fato das partículas também apresentarem uma forma hexagonal. Isto ocorre devido a uma deformação das partículas, inicialmente esféricas, como resultado da intensa pressão capilar durante a secagem da dispersão do látex e a plasticidade das partículas¹¹.

Quando observadas com um aumento de 40.000 vezes, como mostrado na Figura 29, as partículas revelam uma superfície bastante irregular, com protuberâncias, de modo que parecem ser formadas pela coalescência de várias partículas. Esta é uma característica morfológica das partículas de PS-HEMA já observada na literatura, conhecida como sendo do tipo framboesa (*raspberry*)¹².

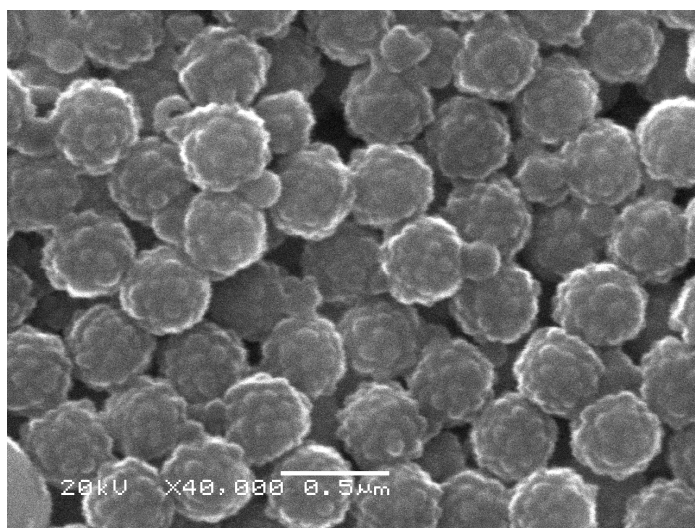


Figura 29. Micrografia eletrônica de varredura de partículas de PS-HEMA.

Com a exposição do macrocristal da Figura 28(a) à atmosfera de clorofórmio, as partículas do látex coalescem formando um filme transparente e contínuo, como o mostrado na Figura 28(b). A formação de filmes transparentes de PS-HEMA não ocorre espontaneamente à temperatura ambiente, uma vez que a temperatura mínima de formação de filme (MMFT) deste látex é superior a 25 °C. A temperatura mínima de formação de filme (MMFT) corresponde aproximadamente à temperatura de transição vítrea do polímero contido nas partículas (55 °C para o metacrilato de 2-hidroxietila e 100 °C para o poliestireno). Acima desta temperatura o filme formado mostra homogeneidade e transparência, com melhoria de suas propriedades mecânicas. Os filmes transparentes de PS-HEMA podem ser obtidos ou por aquecimento da amostra até a temperatura mínima de formação do filme ou utilizando um solvente, como o clorofórmio.

Os solventes orgânicos podem ser utilizados como agentes coalescentes¹³⁻¹⁴, ao proporcionar condições favoráveis para a difusão das cadeias poliméricas entre as partículas ou acelerando esse processo, e sendo depois eliminado em função de sua alta volatilidade.

Para ser utilizado como agente coalescente, o solvente deve dissolver bem o polímero. A formação do filme ocorre uma vez que o clorofórmio penetra na partícula, favorecendo assim o movimento das cadeias e o seu entrelaçamento, formando grandes aglomerados e finalmente, o filme¹³.

O valor médio do potencial zeta é de -44,7 mV, em concordância com valores da literatura^{9,15}. A natureza negativa da superfície das partículas de PS-HEMA foi discutida na secção 1.6.

O diâmetro médio das partículas determinado por DLS foi de 426 nm, situando-se dentro da faixa usual de tamanho de partículas de látex¹⁶. Um maior diâmetro para este látex (L1) é justificado por está se tratando de uma fração inferior obtida por sedimentação do látex (secção 2.4.1), o que faz com que as partículas maiores se depositem na parte inferior e as menores na parte superior da dispersão.

O diâmetro médio das partículas de L1 também foi determinado a partir da análise de imagens de MEV, como a da Figura 28(a) utilizando os softwares Image-Pro Plus e Origin 7.5. O software Image-Pro Plus permite dimensionar o raio de cada partícula presente na micrografia, que em seguida é convertido em diâmetro no Origin 7.5. Os dados são, então, plotados em um histograma em função da população de partículas. O diâmetro médio das partículas de L1 obtidos por MEV foi de 368 ± 13 nm, com variação de 13% em relação ao valor obtido por DLS. O respectivo gráfico com a distribuição de tamanho de partículas de L1 é apresentado na Figura 30.

De modo geral, o diâmetro médio de partícula determinado por DLS é superior aos apresentados por MEV e TEM para uma mesma amostra. Herzog e colaboradores⁹ encontraram variações de 11% no diâmetro de partículas de PS-HEMA determinados por DLS e TEM. Esta diferença é atribuída à presença, na superfície das partículas de cadeias poliméricas altamente solvatadas pela água, ocasionando assim um maior tamanho das partículas analisadas por DLS (análise da dispersão). Estas cadeias provavelmente ricas em monômero metacrílico, não podem ser observadas nas micrografias eletrônicas do látex seco, devido ao seu colapso sobre a superfície das partículas durante a secagem⁹. Além disso, as partículas de forma hexagonal observadas em MEV encontram-se “empacotadas”, isto é, deformadas em relação a sua forma esférica original devido a pressão capilar que atua durante a secagem do látex, o que também contribui para a diminuição do tamanho das partículas no filme seco.

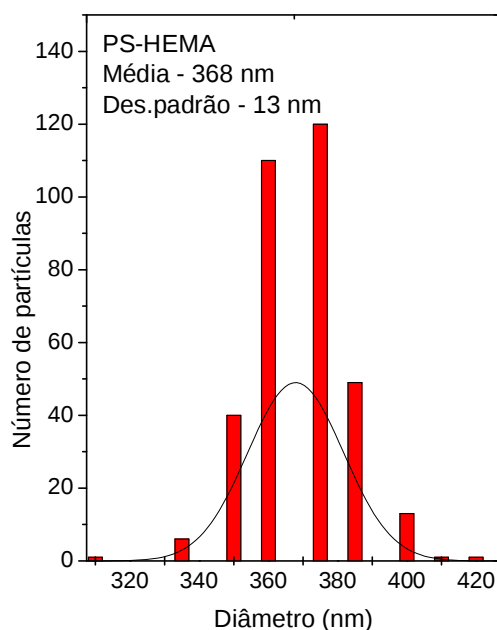


Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas para o PS-HEMA (L1). O histograma foi obtido a partir da contagem de 341 partículas.

O espectro de infravermelho do látex seco é apresentado na Figura 31. As bandas são características dos homopolímeros individuais correspondentes, embora o copolímero tenha sido preparado a partir da adição simultânea dos monômeros. Na secção 1.6, vimos que as partículas do látex PS-HEMA contêm domínios de diferentes hidrofiliidades, que são constituídas por cadeias ricas em um ou outro monômero (HEMA ou St). Nesse caso, certo grau de segregação no interior da partícula é esperado.

O espectro do PS-HEMA apresenta as principais bandas características do poliestireno¹⁷, como as absorções em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 758\text{ cm}^{-1}$, características da deformação angular fora do plano das ligações C-C e C-H do anel aromático e as correspondentes aos estiramentos ($\nu_{\text{as-CH}_2}$) em 2920 cm^{-1} e ($\nu_{\text{s-CH}_2}$) em 2850 cm^{-1} .

A presença do homopolímero HEMA nas partículas de látex é confirmada pela presença das bandas de absorção correspondentes a $\nu(\text{O-H})$ em 3440 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ em 1724 cm^{-1} , vibração das ligações C-C da cadeia principal do polímero em 1070 cm^{-1} e $\nu(\text{C-O})$ de álcool primário em 1025 cm^{-1} , características do poli(metacrilato de 2-hidroxietila)^{9,18}.

Os sinais atribuídos ao poliestireno e ao poli(metacrilato de 2-hidroxietila) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Atribuições dos principais sinais no espectro de IV para o látex PS-HEMA.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3440	⁽²⁾ ν (O-H)
2920 e 2850	⁽¹⁾ ν_{ass} e ν_s de CH_2
1724	⁽²⁾ ν (C=O)
1070	⁽²⁾ ν (C-C) da cadeia principal do polímero
1025	⁽²⁾ ν (C-O) de álcool primário
758 e 700	⁽¹⁾ δ (C-H) e (C-C) do anel aromático

(1) atribuídos ao poliestireno e (2) ao poli(metacrilato de 2-hidróxietila)

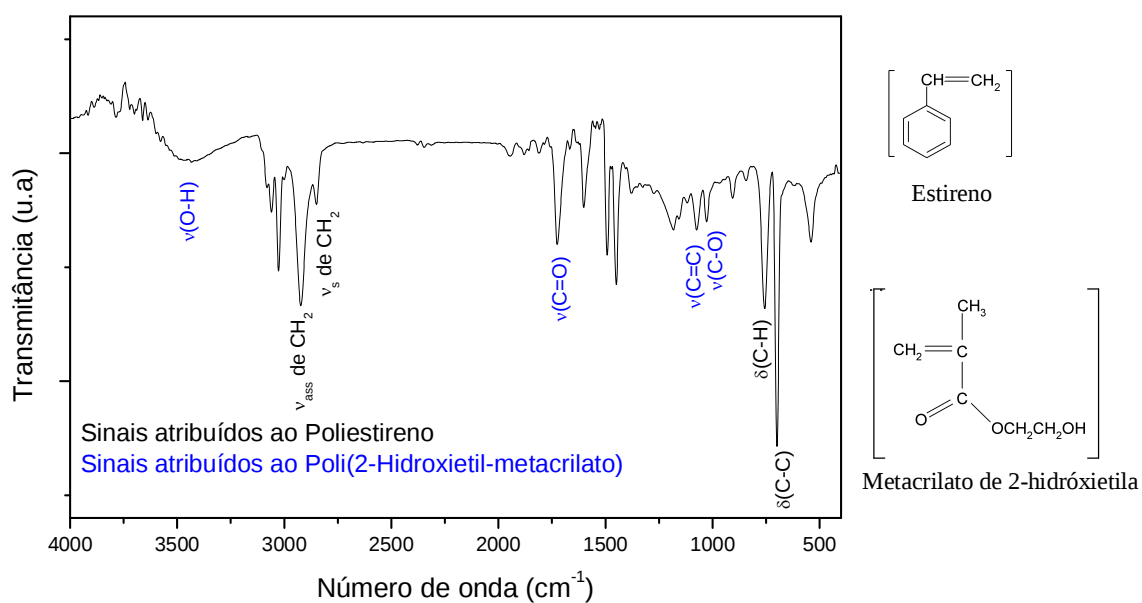


Figura 31. Espectros de absorção no IV do PS-HEMA em pastilha de KBr.

PARTE III. Incorporação dos complexos de íons lantanídeos a dispersões de PS-HEMA

Foram utilizadas duas estratégias para a preparação de PS-HEMA/Ln(btfa)₃.nL: (i) incorporação dos complexos de íons lantanídeos em látex de poli(estireno- metacrilato de 2-hidroxieta) pré-formados, buscando combinar as características superficiais do látex com as propriedades dos complexos; (ii) incorporação dos complexos durante a síntese do látex. Nesta parte, discutiremos a interação dos complexos de lantanídeos com as partículas de látex pré-formadas através da mistura da dispersão L1 a solução dos complexos de lantanídeos.

Durante a execução da estratégia (ii), verificou-se que, sob determinadas condições, a adição dos complexos passou a ter influência na morfologia resultante das partículas. Esses resultados serão discutidos na Parte IV.

3.3.1. Estabilidade eletrostática do sistema coloidal

O interesse em utilizar partículas de PS-HEMA como matriz para incorporação de compostos luminescentes surgiu devido à existência de cargas negativas na superfície destas partículas. A estratégia inicial foi incorporar complexos que em solução apresentassem uma carga positiva, para que pudessem interagir eletrostaticamente com as partículas negativas de PS-HEMA. No entanto, verificou-se que os complexos [Eu (bipy)₃]³⁺, [Tb (bipy)₃]³⁺, [Eu (fen)₃]³⁺ e [Tb (fen)₃]³⁺ provocaram instabilização no látex (Fig. 32) e a formação de agregados.

A formação de agregados pode ocorrer devido à floculação ou coagulação, levando a uma separação das duas fases em escala macroscópica. Na floculação as partículas preservam sua identidade original e, no caso de esferas, existe pequena perda da área interfacial. A floculação pode ser reversível. Na coagulação, ocorre interdifusão entre as partículas com elevada redução da área interfacial¹⁹. Na Figura 32 provavelmente ocorreu floculação, já que aparentemente não se percebe interdifusão entre partículas.

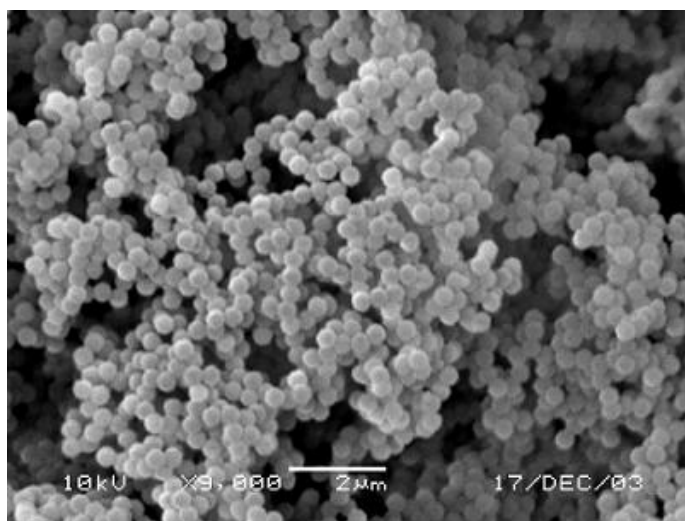


Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura da superfície do PS-HEMA/[Tb(fen)₃]³⁺.

Efeito semelhante relacionado à floculação também foi observado ao se incorporar corantes catiônicos em látex de poliestireno com cargas negativas²⁰ e na síntese de partículas de PMMA (polimetil-metacrilato) com Eu(III) através da polimerização em emulsão sob irradiação de microondas²¹. As cargas negativas na superfície das partículas são responsáveis por conferir estabilidade eletrostática ao látex, desta forma, a aglomeração das partículas pode ser explicada uma vez que, ao interagirem eletrostaticamente com as cargas positivas dos complexos, a carga negativa das partículas é parcialmente neutralizada, formando um par iônico e com isso ocasionando a floculação devido à desestabilização eletrostática. Se as partículas em uma dispersão coloidal não apresentam um excesso de cargas positivas ou negativas, elas não mais se repelem ao se aproximarem.

Por esta razão, passamos a trabalhar com complexos neutros, utilizando o ligante, 4,4,4-trifluoro-1-1 fenil-1,3-butadiona (btfa).

3.3.2. Macrocristais e filmes transparentes luminescentes

Os sólidos incorporados com complexos de lantanídeos são brancos e apresentam um aspecto frágil e quebradiço, assim como os obtidos pela secagem do PS-HEMA puro. Para todos os complexos de európio e térbio da série (Ln(btfa)₃.2H₂O e Ln(btfa)₃.L (L = bipy ou

fen) foram obtidos sólidos com propriedades luminescentes por secagem da dispersão do látex contendo solução dos complexos, como pode ser observado na Figura 33.

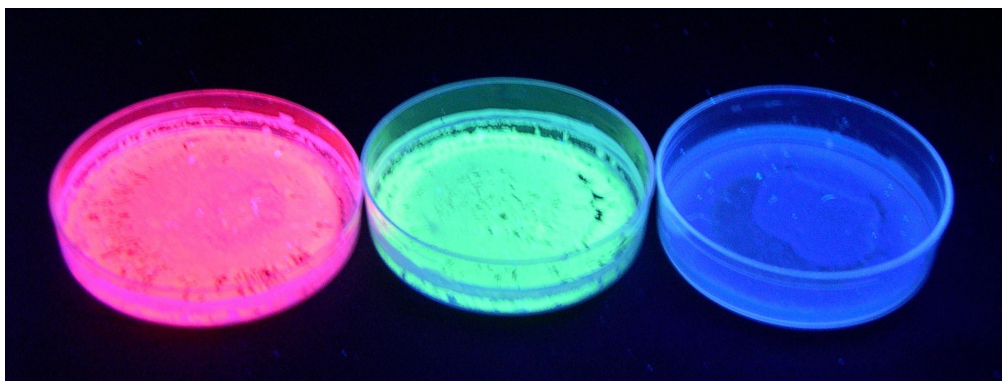


Figura 33. Amostras sob luz ultravioleta de PS-HEMA puro (direita) e incorporado com $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (esquerda) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (centro).

Um dos resultados mais expressivos, foi observado com o complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nos experimentos para incorporação dos complexos utilizou-se a proporção: 400 μL do látex (teor de sólidos 13,87 %) para 2,0 mL de solução dos complexos ($2,0 \times 10^{-4}$ mol/L), ou seja, a quantidade de complexo no látex é menor que 0,5% da massa do sólido. No entanto, apesar da pequena quantidade de complexo, o sólido resultante da incorporação com o $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentou visualmente maior luminescência que o respectivo complexo puro no estado sólido. Esta intensificação na emissão de luz constitui um forte indicativo da existência de algum tipo de interação entre o PS-HEMA e os complexos. Como os complexos são insolúveis em água, se não houvesse afinidade entre eles e o PS-HEMA, a medida que o etanol fosse gradualmente evaporado, o complexo cristalizaria e não teríamos uma luminescência uniforme, como a ilustrada nas fotografias da Figura 33. Além disso, a formação de cristais também poderia ser observada na superfície das partículas analisadas por microscopia eletrônica de varredura, o que não foi o caso.

A literatura tem mostrado que em complexos de lantanídeos incorporados a polímeros do tipo PAA, poli(ácido acrílico)²²⁻²³, a presença de grupos carboxílicos pertencentes ao AA possibilitam sua coordenação de forma bidentada aos complexos de lantanídeos (ver Fig. 14 e 34). No presente trabalho, provavelmente não temos este tipo de ligação bidentada, já que os monômeros estireno e metacrilato de 2-hidroxietila não dispõem de grupos funcionais que justifiquem tal ligação. No entanto, a presença na superfície das partículas, de grupos SO_4^- do iniciador e C=O e O-H das unidades de HEMA (Fig. 34), constituem a princípio, canais de interação dos complexos de lantanídeos com a matriz PS-HEMA. Neste caso, a ligação de

Viviane de Araújo Cardoso

um destes grupos com a esfera de coordenação do íon lantanídeo ocorreria preferencialmente com os complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uma vez que as moléculas de água podem ser mais facilmente substituídas que os ligantes bipy e fen. Esta hipótese poderia ser comprovada através da análise dos espectros na região do infravermelho. Contudo, os espectros das amostras de PS-HEMA/complexos na forma de sólidos e filmes transparentes são iguais aos obtidos para o látex puro (ver Fig. 31), ou seja, devido à pequena quantidade de complexo incorporado só os sinais do poliestireno e metacrilato de 2-hidroxietila são observados.

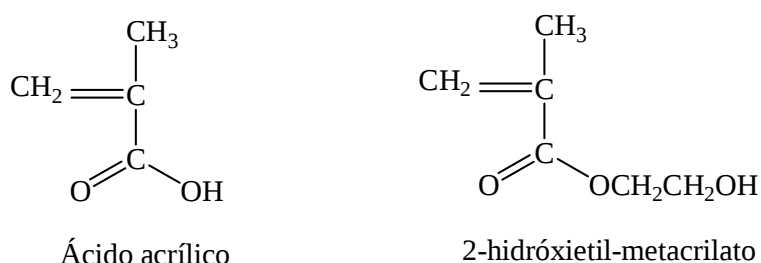


Figura 34. Estrutura química do ácido acrílico e metacrilato de 2-hidróxietila.

As medidas de espectroscopia (parte V) para os complexos isolados, em solução e no látex, também apresentam evidências da interação entre os complexos e o látex. A Figura 35 apresenta os espectros sobrepostos de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, em solução etanólica ($2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L) e nos macrocristais de PS-HEMA. O espectro do complexo incorporado ao látex é semelhante ao espectro do complexo em solução, ou seja, apresenta o mesmo perfil da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e baixa resolução dos sinais quando comparado ao complexo no estado sólido. Partindo-se do princípio que o filme de PS-HEMA é obtido a partir da total evaporação da água e etanol, é razoável imaginar que se não houvesse interação entre os complexos e o látex, provavelmente o espectro do filme seria semelhante ao espectro do complexo isolado no estado sólido, o que não foi observado neste caso. Em trabalho recente do grupo²⁴, foi mostrado que o espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{3-NHCORpicNO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disperso na mistura $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (9:1) é semelhante ao espectro obtido para o complexo no estado sólido.

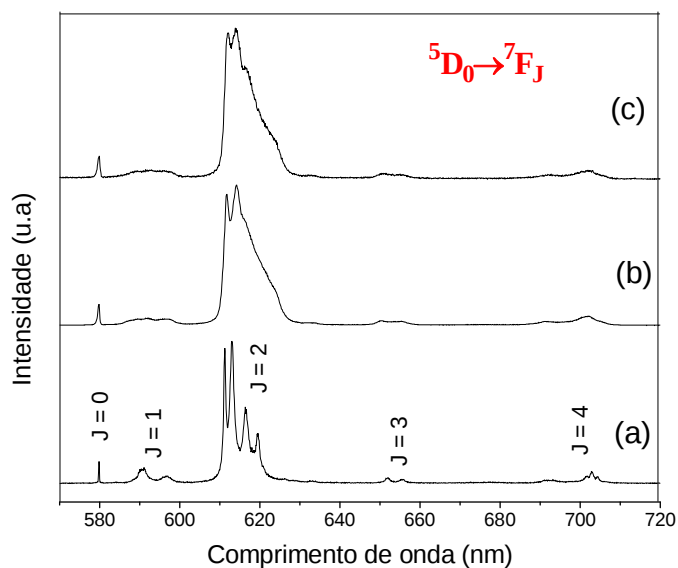


Figura 35. Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) no estado sólido, (b) em solução etanólica e (c) incorporado ao PS-HEMA sob a forma de macrocristais.

A limitação detectada neste sistema foi a total supressão da luminescência, observada quando a mistura (dispersão e solução dos complexos) foi armazenada e deixada em repouso por aproximadamente 10-15 dias. Provavelmente, a supressão da luminescência está relacionada ao baixo pH da mistura, que pode ter ocasionado a decomposição do complexo, uma vez que a β -dicetona pode ser novamente protonada. Por esta razão, não foi possível fazer a diálise para retirar o excesso de complexo da mistura devido à fotoinstabilidade do sistema.

Nas dispersões de látex em que solução dos complexos de Eu^{3+} foram adicionadas, a luminescência foi exibida instantaneamente. Por outro lado, para as dispersões com solução de Tb^{3+} , nenhuma luminescência foi observada, só sendo possível visualizá-la à medida que o solvente vai sendo evaporado (Fig. 36). A supressão da luminescência de complexos de Tb^{3+} em solução possivelmente está relacionada com a interação (aproximação ou substituição) de moléculas do solvente com a esfera de coordenação do íon Tb^{3+} ou considerando a variação na energia do estado tripleto do ligante devido ao efeito solvente, que será discutido na parte V.

Os sólidos opacos obtidos por secagem da dispersão com solução dos complexos foram expostos à atmosfera saturada com vapores de clorofórmio, e originaram em 9 (nove) horas,

filmes transparentes com excelentes propriedades luminescentes, como se pode verificar na Figura 36.

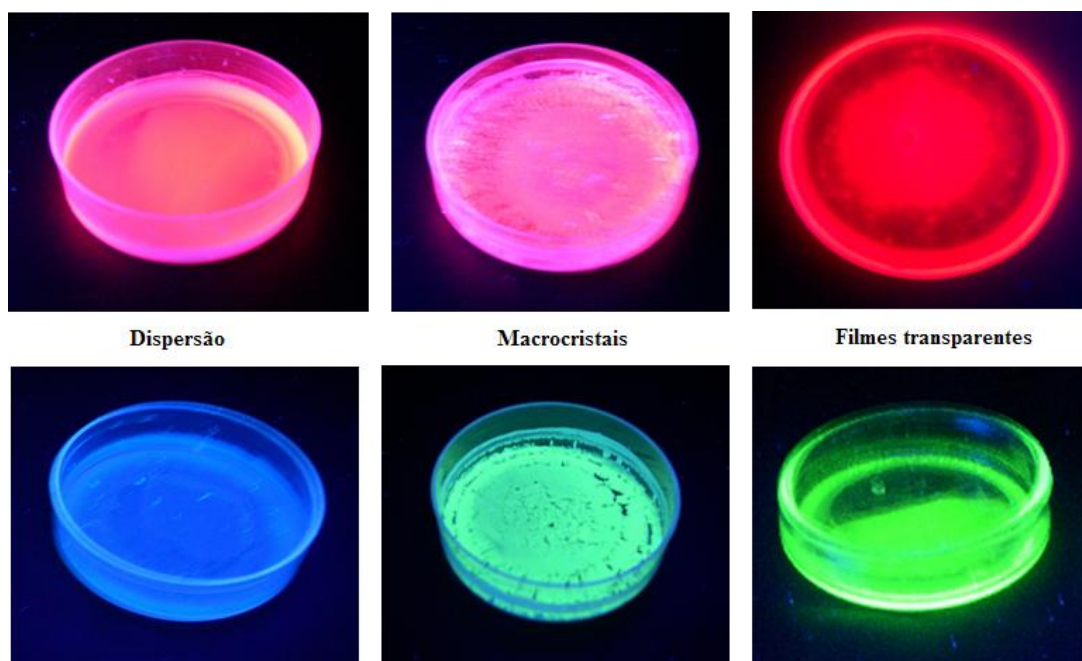


Figura 36. PS-HEMA sob luz UV contendo $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{fen}$ (acima) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3.\text{fen}$ (abaixo). Na sequência: Dispersão, macrocristal e filme transparente.

Experimentos semelhantes ao da incorporação dos complexos no látex foram realizados utilizando soluções de EuCl_3 e TbCl_3 , com o objetivo de verificar a possível transferência de energia do látex L1 para o íon lantanídeo. As partículas resultantes flocularam e os filmes obtidos após secagem da dispersão, visualmente não apresentaram emissão de luz. No entanto, a transferência de energia entre a matriz e os íons lantanídeos nos complexos é um fenômeno possível, como será mostrado na parte V com os resultados de luminescência do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex.

Os íons Eu^{3+} podem ser considerados sondas ideais para o estudo de regiões carregadas na interface e superfícies em solução aquosa. Os íons podem entrar na região interfacial para formar uma simples camada difusa ou uma dupla camada elétrica. O campo elétrico local gerado pelos íons na dupla camada pode também produzir mudanças espectrais no espectro de absorção do íon. A adição de íons Eu^{3+} , na forma de EuCl_3 e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, a superfícies de esferas de látex carboxiladas com diferentes densidades de carga na superfície tem sido

usada para avaliar a mudança nas propriedades eletrônicas deste íon em diferentes ambientes moleculares²⁵.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

3.3.3.1. Imagens espectroscópicas de elétrons secundários (SEI)

A imagem ilustrada na Figura 37 da superfície do látex com o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ (concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L), mostra um campo típico, que pode ser considerado representativo dentre as várias micrografias analisadas. A partir desta imagem, é possível observar domínios com arranjo hexagonal em que as partículas também assumem forma hexagonal. A superfície também apresenta alguns pontos em que as partículas não estão em pleno contato com as partículas vizinhas, o que pode indicar uma baixa plasticidade local ou uma baixa hidrofiliabilidade local.

O processo de formação de filmes transparentes, por exposição dos macrocristais a atmosfera de clorofórmio também foi observado por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 38 ilustra as amostras de PS-HEMA/ $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ ($2,0 \times 10^{-4}$ mol/L) expostas ao solvente por 3 (a) e 9 (b) horas. Durante as primeiras horas de exposição, a amostra já bastante coalescida apresentava elevado grau de transparência. Neste estágio, ainda é possível visualizar a fronteira entre as partículas (Fig. 38a). No entanto, após nove horas de exposição o filme já está totalmente formado e o que se observa é uma superfície contínua, em que não há mais memória das partículas individuais originais do látex (Fig.38b).

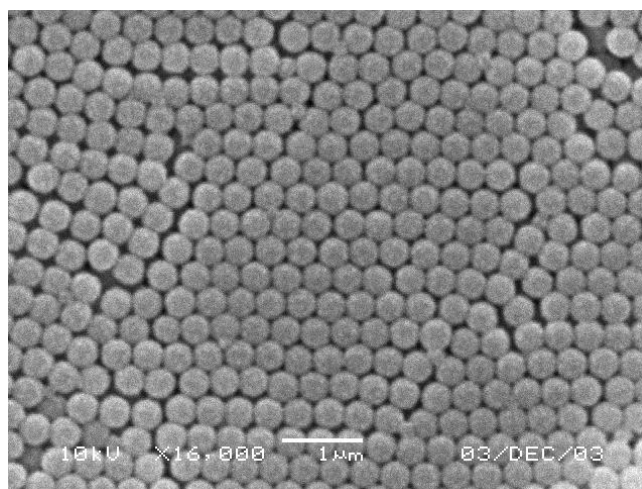


Figura 37. Micrografia eletrônica de varredura do PS-HEMA/Eu(btfa)₃.bipy.

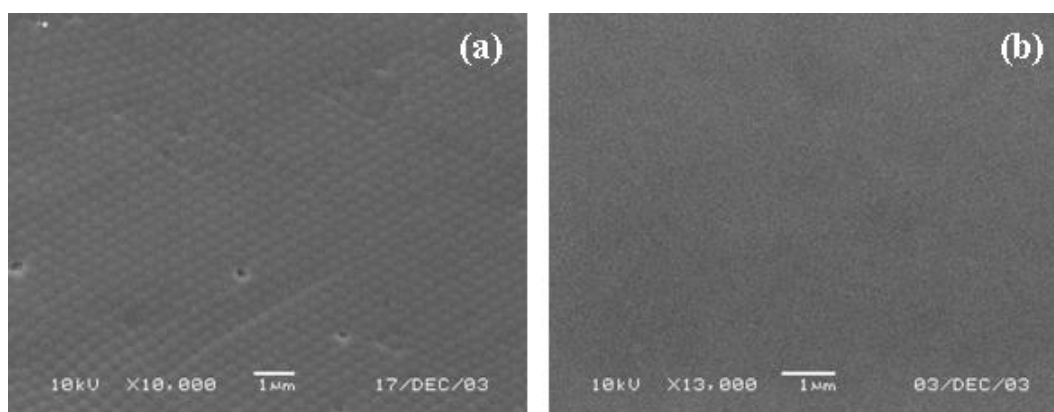


Figura 38. Micrografias eletrônicas de varredura dos sólidos de PS-HEMA incorporados com Eu(btfa)₃.bipy, expostos a vapores de clorofórmio durante (a) 3 e (b) 9 horas.

A amostra das Figuras 37 e 38b também pode ser observada nas fotografias da Figura 39. A amostra inicial é composta por um filme de látex seco, opaco, branco, bastante quebradiço, e que exibe intensa luminescência no vermelho, característica do composto de európio adicionado. Após 9 horas de exposição ao solvente a amostra torna-se transparente.

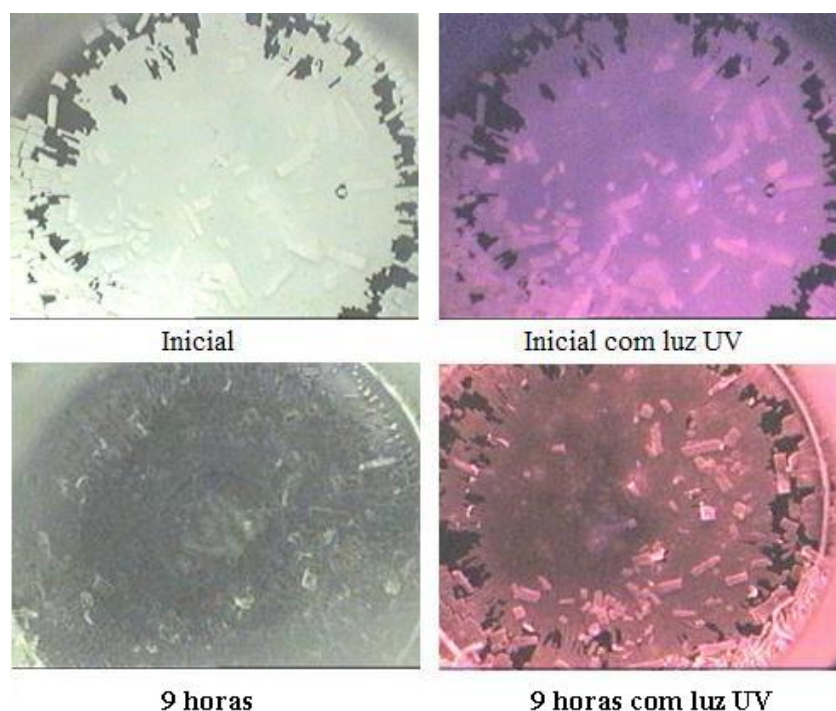


Figura 39. Látex incorporado com complexo de európio exposto à atmosfera de clorofórmio.

3.3.3.2. Imagens EDS ou EDX (Energy-Dispersive X-ray analysis)

Imagens contendo informações microquímicas sobre determinada amostra podem ser obtidas usando detectores de raios-X produzidos pelo feixe de elétrons em um microscópio eletrônico de varredura. Podem-se construir imagens usando o sinal do detector, sintonizado para uma determinada energia, isto é, construir um mapa de distribuição de um elemento.

O mapa de distribuição do térbio, carbono e enxofre da amostra de PS-HEMA incorporada com o complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$ é apresentado na Figura 40.

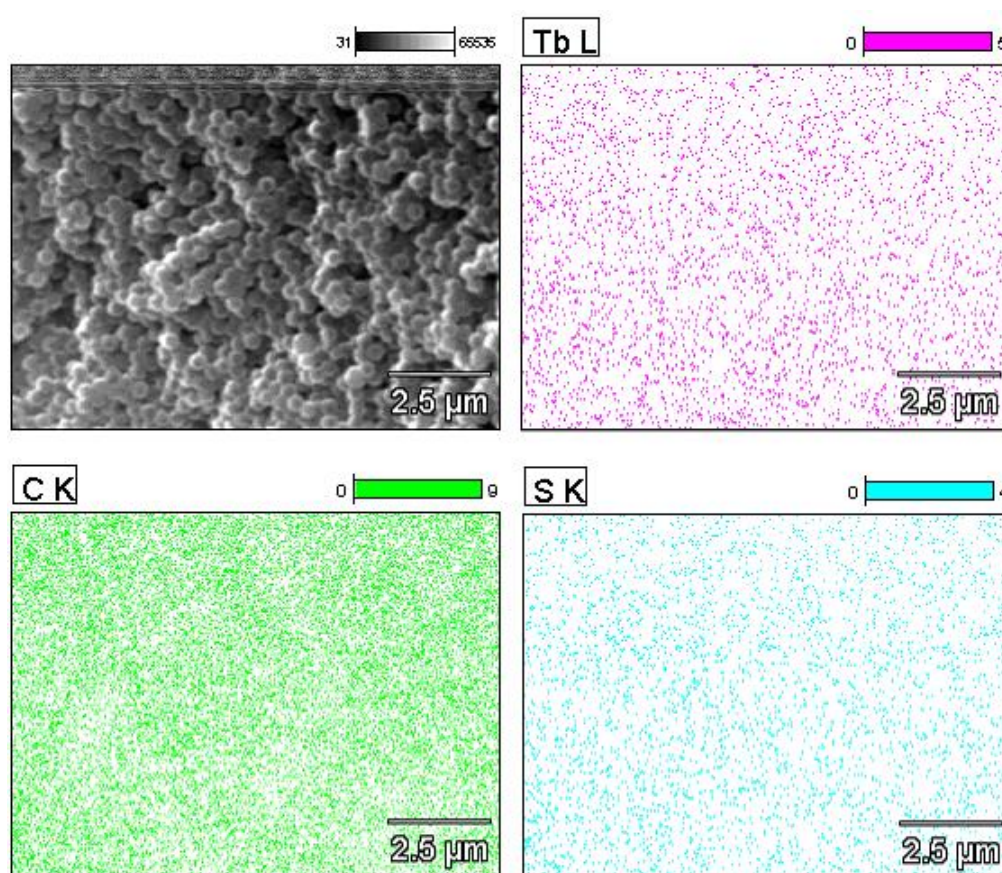


Figura 40. Imagem da superfície do PS-HEMA/Tb(btfa)₃.bipy e mapa de distribuição elementar do Tb, C e S.

Este sólido foi obtido utilizando uma solução de complexo mais concentrada (concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) para que o sinal do Tb fosse detectado por EDX. A aparente distribuição aleatória das partículas deve-se provavelmente as condições de preparação e secagem do filme. A análise da superfície mapeada revela que o térbio, assim como carbono e enxofre, está distribuído de forma bastante uniforme por toda extensão da amostra, sendo portanto mais um indicativo de que durante a secagem do látex o complexo não cristalizou sobre as partículas. Comportamento semelhante foi observado no mapeamento do európio em amostra de PS-HEMA incorporada com o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Espectroscopia por perda de energia de elétrons (ESI-TEM)

Na microscopia eletrônica de transmissão uma imagem de campo-claro é formada quando elétrons que sofreram colisões elásticas são selecionados ($\Delta E = 0$ eV). Quando se empregam elétrons espalhados inelasticamente, obtém-se as imagens de ESI, cujo contraste depende da concentração local de um determinado elemento. Cada tipo de elemento que compõe a amostra é responsável por uma determinada faixa de perda de energia dos elétrons.

Espectros de perda de energia podem ser obtidos ponto a ponto, em uma imagem, fornecendo mapas da distribuição dos elementos na amostra. Nestas imagens, as áreas mais claras correspondem a domínios ricos no elemento, escolhido através da seleção de ΔE ²⁶.

A distribuição do európio nas partículas de látex foi analisada por ESI, com o objetivo de obter informações sobre a distribuição deste elemento nas partículas. A Figura 41, apresenta imagens de campo claro (a e c), campo escuro (b e d) e o mapa elementar do európio (c e e) de duas áreas: uma contendo diversas partículas e outra com maior aumento contendo apenas três partículas de látex incorporado com $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. É possível observar que o európio encontra-se distribuído de maneira uniforme por toda a partícula, inclusive nas protuberâncias. Contudo, a partir destas imagens ainda não se pode afirmar que está distribuído somente na superfície ou se houve difusão para o interior da partícula.

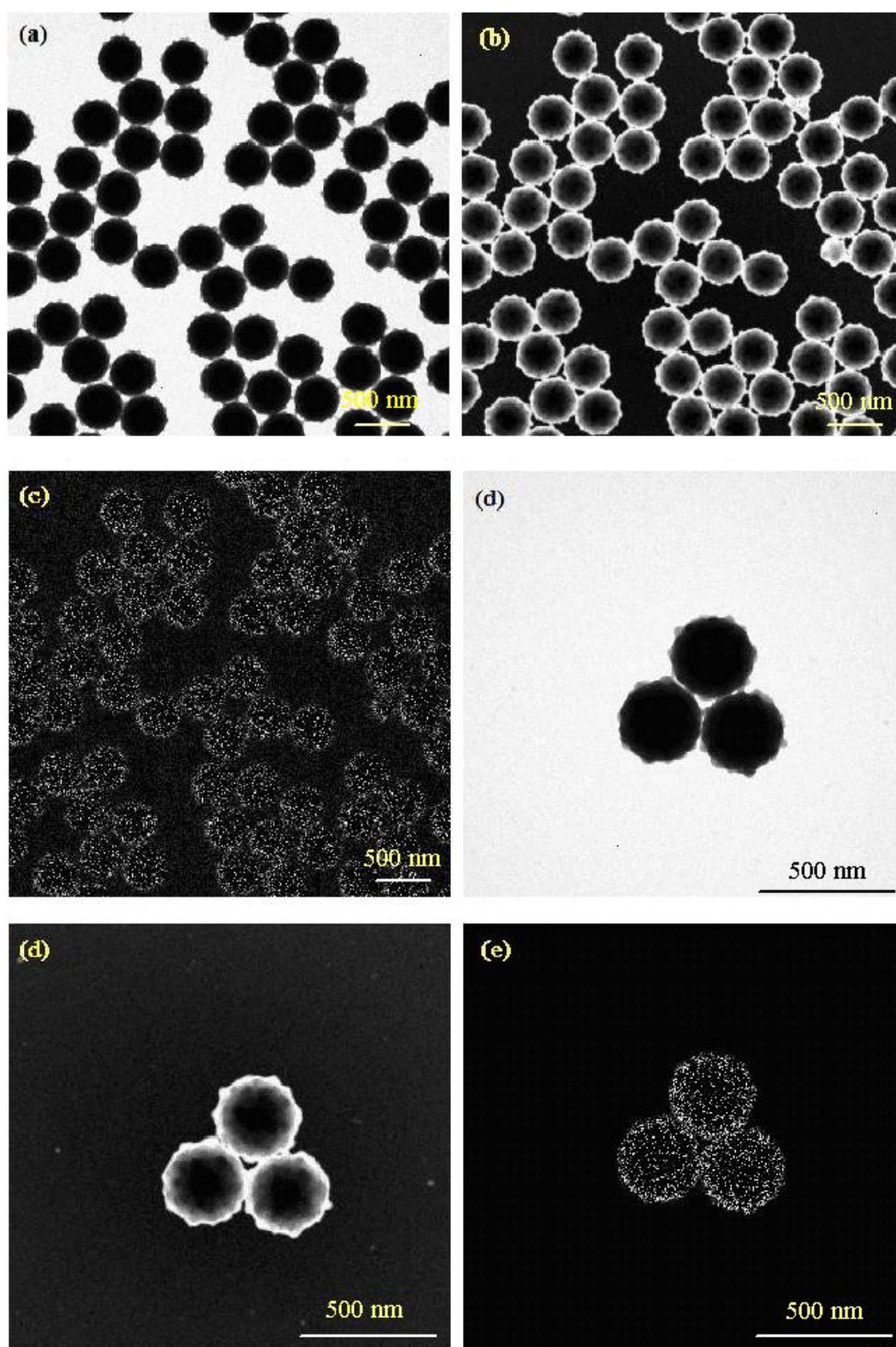


Figura 41. Imagens de partículas do PS-HEMA- $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de campo claro (a e d), campo escuro (b e e) e mapa elementar do európio (c e e).

PARTE IV - Incorporação dos complexos de íons lantanídeos na síntese do PS-HEMA

O segundo método de incorporação dos complexos à matriz polimérica, foi realizado através da adição dos complexos à reação de copolimerização em emulsão. Visando contornar problemas apresentados pelo sistema anterior, como por exemplo, a supressão da luminescência, o procedimento de síntese utilizado foi semelhante ao de preparação do PS-HEMA puro, com adição dos complexos de lantanídeos solubilizados na mistura dos monômeros: estireno e metacrilato de 2-hidroxietila.

A primeira polimerização em emulsão de PS-HEMA utilizando este procedimento foi realizada com o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 mg), sob agitação constante de aproximadamente 300-350 rpm durante 10 horas. Ao término da reação, foi observada a existência de grande quantidade de coágulos, aderidos ao vaso do reator, haste e tela de aço após a filtração. Estes coágulos apresentaram uma coloração alaranjada. A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) para este látex revelou uma distribuição de tamanho de partículas não uniforme, prevalecendo dois tamanhos bem distintos (628,0 e 940,1 nm), característicos de um sistema bimodal. As micrografias também confirmaram partículas morfologicamente irregulares, provavelmente como consequência da coagulação (Fig. 42a).

Além disso, no látex PS-HEMA- $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100mg), comportamentos interessantes foram observados: i) o meio reacional quando exposto a luz UV, luminesceu durante toda a reação, mesmo se tratando de uma síntese conduzida a temperatura elevada (70°C) e ii) a dispersão do látex permaneceu luminescendo, mesmo após vários meses de síntese. Esta fotoestabilidade apresentada pelo sistema poderia ser um indicativo de que os íons Eu^{3+} estivessem incorporados dentro das partículas de látex, uma vez que testes de diálise, realizados com a mistura das dispersões de PS-HEMA e solução dos complexos de európio, revelaram total supressão da luminescência em aproximadamente 15 dias. No caso de confirmação desta hipótese, o problema relacionado à supressão da luminescência estaria solucionado.

Outras polimerizações utilizando os complexos de európio $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ em diferentes quantidades, evidenciaram que a adição dos complexos na síntese do látex poderia ter influencia sobre a morfologia das partículas

formadas (Fig. 42b-d), e motivaram o estudo sistemático do processo de incorporação dos complexos de lantanídeos via polimerização em emulsão.

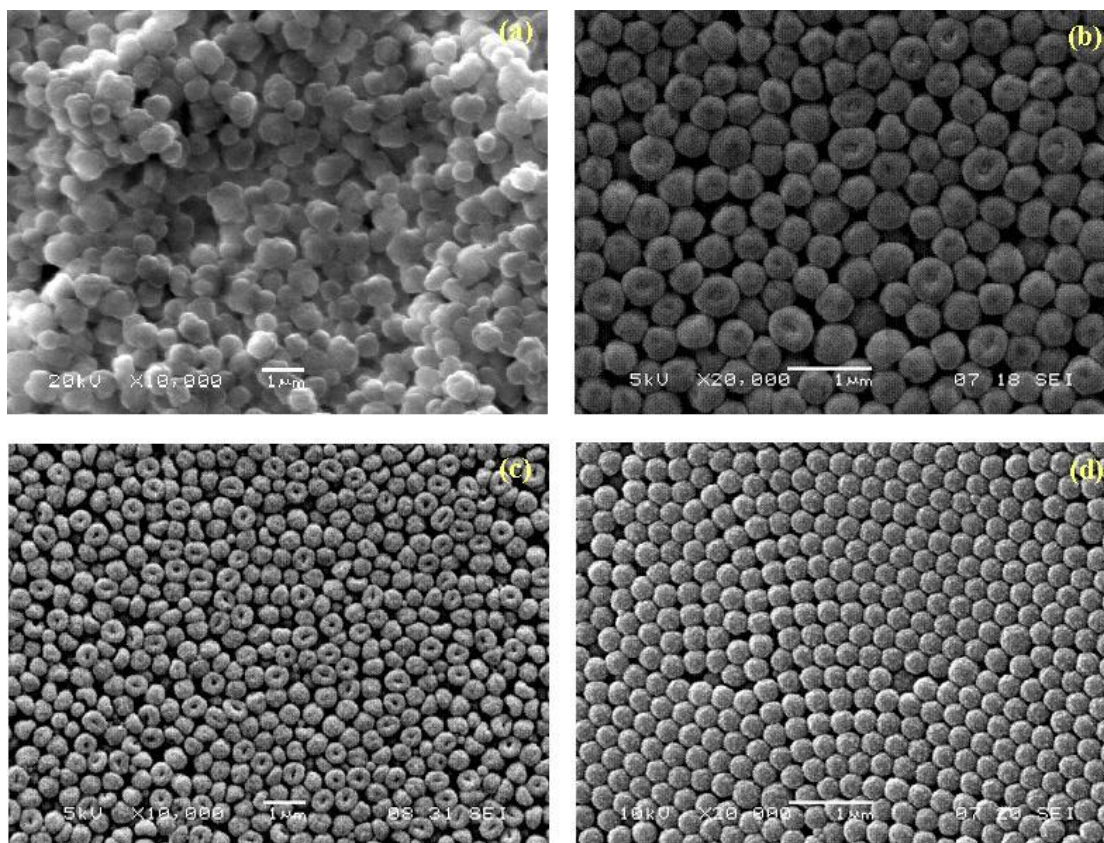


Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura do PS-HEMA polimerizado com: (a) 100 mg de $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) 35 mg de $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$, (c) 20 mg de $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (d) 22 mg de $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$.

3.4.1. Características da copolimerização, látex e filmes de PS-HEMA- $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, bipy e fen)

No âmbito industrial e acadêmico, é de conhecimento comum a extrema sensibilidade dos materiais obtidos via polimerização em emulsão a pequenas alterações nas variáveis experimentais durante a síntese. Os reagentes, a maneira como são introduzidos no reator, o tempo de reação, velocidade de agitação, formato da haste e do reator, enfim, as condições e procedimentos durante e após a reação influem diretamente nas características finais do

Viviane de Araújo Cardoso

produto²⁷. A Tabela 2 resume as principais condições de síntese do PS-HEMA com os complexos de lantanídeos realizados neste trabalho.

Além dos reagentes comuns (água, monômeros e iniciador) a uma polimerização em emulsão sem surfactante, a adição de uma variável adicional, no caso os complexos de lantanídeos, contribuiu para acentuar a complexidade do sistema, não sendo possível, por exemplo, verificar regularidade na variação do rendimento de síntese em função da quantidade de complexo.

Os complexos de lantanídeos apresentaram boa solubilidade na mistura de estireno e metacrilato de 2-hidroxietila. De forma geral, a solubilidade dos complexos na mistura de monômeros obedece à seguinte ordem: $\text{Ln}(\text{btfa})_3.\text{fen} > \text{Ln}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O} > \text{Ln}(\text{btfa})_3.\text{bipy}$.

As reações foram conduzidas utilizando um rotâmetro para controlar o fluxo de nitrogênio em 0.1 L/min. Este procedimento fez-se necessário porque ao elevar o fluxo de nitrogênio, parte do estireno pode ser evaporado tornando o meio reacional mais propenso à formação de coágulos devido ao aumento na concentração de complexo.

A polimerização normalmente teve início logo após a adição do iniciador, e passados aproximadamente 5 minutos o meio reacional já se encontrava opaco. No entanto, algumas reações com os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{H}_2\text{O}$ e principalmente $\text{Tb}(\text{btfa})_3.\text{bipy}$, o meio reacional tornou-se opaco somente 30-40 minutos após a adição do iniciador. Verificou-se ainda que, apesar das boas características do produto final, como ausência de coágulos, a luminescência do meio reacional durante a reação e do látex final foi totalmente suprimida. Devido ao uso do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador, sabe-se que o pH do meio diminui durante a reação, atingindo um valor de aproximadamente 3,0 ao final do processo²⁸. Provavelmente, a supressão da luminescência nestes casos deve-se a acidez do meio reacional, já que os complexos de lantanídeos são muito sensíveis a valores baixos de pH²⁹. As reações em que a polimerização tiveram início logo após a adição do iniciador (aproximadamente cinco minutos), não houve supressão da luminescência, sendo, portanto, um indicativo de que as moléculas de complexo no interior das partículas recém formadas ficaram protegidas do meio dispersante quando o pH atingiu valores próximos a 4,0.

Este comportamento também foi observado por Kokko e colaboradores³⁰, ao incorporar complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ em nanopartículas de poliestireno. Eles verificaram que a fluorescência do complexo isolado em um ambiente com $\text{pH} \leq 4$ foi imediatamente suprimida, enquanto que o mesmo complexo quando incorporado as nanopartículas mantiveram sua estabilidade fluorescente, devido à proteção fornecida pelo poliestireno. Também utilizando a

polimerização em emulsão livre de surfactante, Tamai e colaboradores³¹ prepararam partículas copoliméricas de estireno e N-vinil imidazol-M (M = Co e Ni) e mostraram que a quantidade de íons Co e Ni introduzidos nestas partículas foram maiores que as imobilizadas nas partículas de poli(estireno-co-N-vinil imidazol) pré-formadas, por complexação na superfície³², sugerindo assim que com a adição dos complexos na copolimerização do estireno, os íons Co e Ni ficam introduzidos no interior das partículas.

Visando elevar o pH do meio reacional e deste modo a prevenir a supressão da luminescência, foram adicionados 20 μL de NH_4OH concentrado as polimerizações realizadas com adição de complexos de lantanídeos utilizando 108,6 mg (2x) de iniciador. O resultado foi satisfatório, e dispersões coloidais luminescentes e sem coágulos foram formadas, como mostra a Figura 43.

Os valores de pH para a síntese do PS-HEMA/Eu(btfa)₃.bipy (20 mg) com e sem adição de amônia, foram determinados em diferentes intervalos de tempo, contados a partir da adição do iniciador (Tab. 8). A adição do NH_4OH ao meio reacional, garantiu que mesmo com o retardo do início da polimerização após adição do iniciador, que a diminuição do pH não fosse suficiente para dissociar o complexo e provocar a supressão da luminescência.

Tabela 8. Valores de pH de alíquotas da dispersão na presença e ausência de NH_4OH .

<i>Tempo após adição do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$</i>	⁽¹⁾ <i>pH</i>	⁽²⁾ <i>pH</i>
30 minutos	4,02	5,48
5 horas	3,95	4,97
10 horas	2,89	-

(1) ausência e (2) presença de NH_4OH .

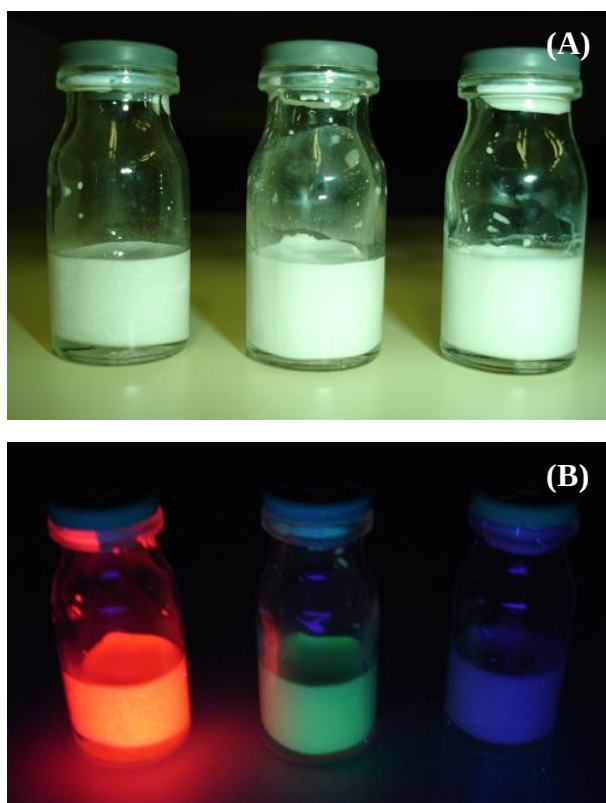


Figura 43. Dispersões de PS-HEMA polimerizados com complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , respectivamente, sob iluminação natural (A) e ultravioleta (B).

Os espectros de infravermelho das amostras de PS-HEMA polimerizadas com complexos de lantanídeos, assim como na incorporação no látex pré-formado, são idênticos aos do PS-HEMA puro, mostrando apenas os sinais do estireno e metacrilato de 2-hidroxietila, provavelmente devido à pequena quantidade de complexo adicionado. No entanto, na amostra sintetizada com 100 mg do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LPEH100), a banda em 3440 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H das unidades de HEMA não é mais observada, como pode ser observado na Figura 44. Esse é um resultado importante que reforça a hipótese de interação do complexo com grupos funcionais do polímero, ou seja, o complexo estaria eliminando uma de suas moléculas de água e se ligando ao oxigênio da hidroxila do HEMA.

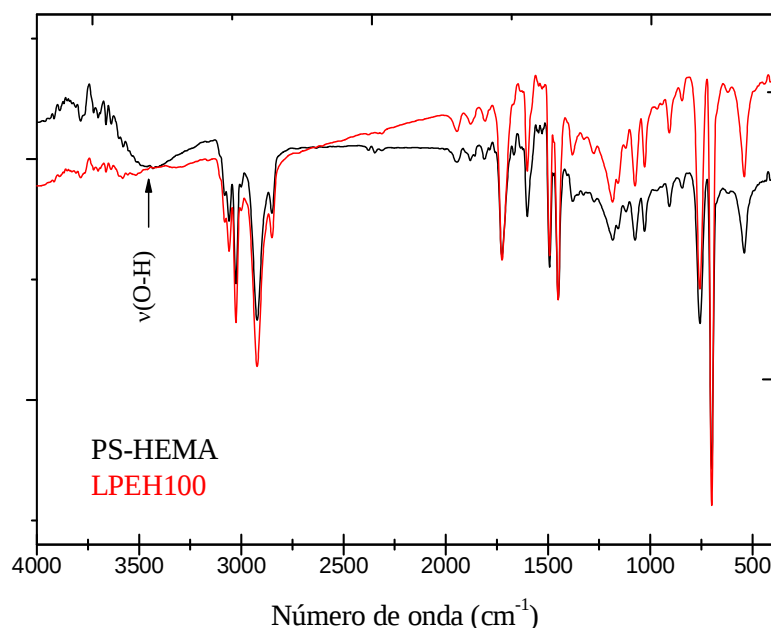


Figura 44. Espectros de infravermelho do PS-HEMA puro e com 100 mg de $\text{Eu}(\text{btf})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LPEH100).

Em discussão anterior (Parte III dos resultados), verificou-se que ao misturar a dispersão do látex com solução de complexo de európio, a luminescência era exibida instantaneamente, enquanto que a dos complexos de térbio só era observada quando o látex encontrava-se quase que totalmente seco. Por outro lado, quando os complexos de térbio são incorporados ao PS-HEMA via polimerização em emulsão, a dispersão luminesce intensamente no verde, como se pode observar nas Figuras 43 e 45. Este, portanto, é mais um indicativo de que quando os complexos são adicionados juntamente com os monômeros para polimerização, estes ficam inseridos dentro das partículas e assim protegidos das moléculas de água e/ou baixo pH do dispersante.



Figura 45. Dispersões de PS-HEMA com o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{fen}$ (15 mg) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (35 mg), respectivamente.

A Figura 46 ilustra o espectro de emissão da dispersão de PS-HEMA com o complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com suas respectivas transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$, características do Tb^{3+} . O complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado no estado sólido exibe uma luminescência fraca, devido ao baixo rendimento quântico de emissão, sendo a pequena diferença de energia entre o nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e o estado tripleto do ligante btfa, o fator que influencia a ocorrência do mecanismo de retrotransferência^{33,34}. O interessante é que, apesar da pequena quantidade de complexo adicionado à síntese do PS-HEMA, a dispersão do látex com $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exibe visualmente uma luminescência maior que este complexo isolado no estado sólido. Além disso, como mostrado na seção 3.3.2., complexo de Tb^{3+} com o ligante btfa em solução etanólica não luminesce. Se considerarmos que o complexo está ligado ao oxigênio da hidroxila das unidades de HEMA, uma mudança na energia do estado tripleto do ligante btfa é esperada. No caso desta mudança ocorrer para energias maiores, o processo de transferência de energia intramolecular do ligante btfa para o estado emissor do íon Tb^{3+} torna-se mais eficiente, diminuindo a emissão não-radiativa devido a retrotransferência. Isso justificaria a maior luminescência do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no látex em relação ao mesmo puro no estado sólido.

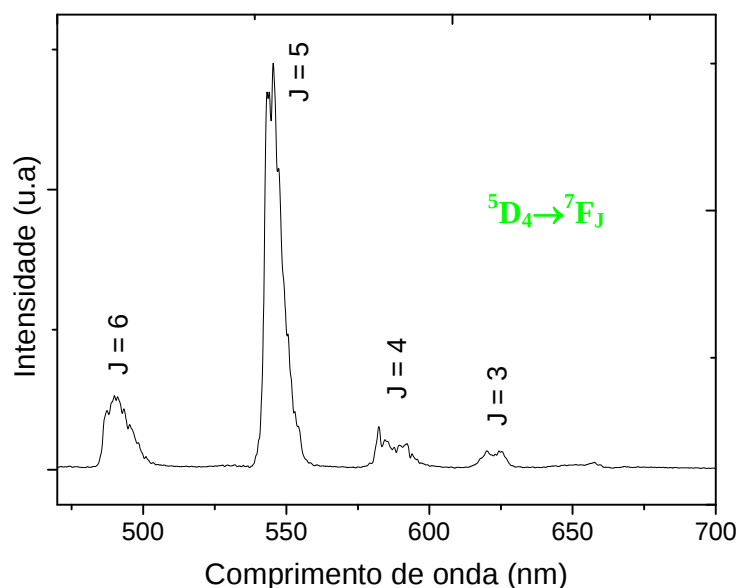


Figura 46. Espectro de emissão a temperatura ambiente da dispersão de PS-HEMA incorporada com 35 mg do complexo $Tb(btfa)_3 \cdot H_2O$, através do método de polimerização.

Todas as dispersões de látex com európio e térbio obtidos através de adição do complexo na síntese não sofreram degradação, e permanecem luminescendo mesmo após 12 meses de síntese.

A Figura 47 ilustra imagens sob iluminação natural da superfície típica de alguns sólidos de PS-HEMA/ $Ln(btfa)_3 \cdot nL$, nas quais podem ser vistas diferentes cores produzidas por iridescência, bem como defeitos causados por fraturas. A cor observada na superfície do sólido depende do ângulo de observação, o que indica a existência de diferentes planos cristalinos responsáveis pela difração da luz incidente. A multiplicidade de cores dependente do ângulo de observação confirma que a interferência da luz difratada pelos diferentes planos do material é a responsável pelas cores observadas, descartando outras possibilidades como, por exemplo, fluorescência e absorção de luz³⁵.

A influência da concentração do complexo, o tempo de reação e a conversão de monômeros serão discutidos juntamente com as respectivas micrografias na secção 4.4.4.

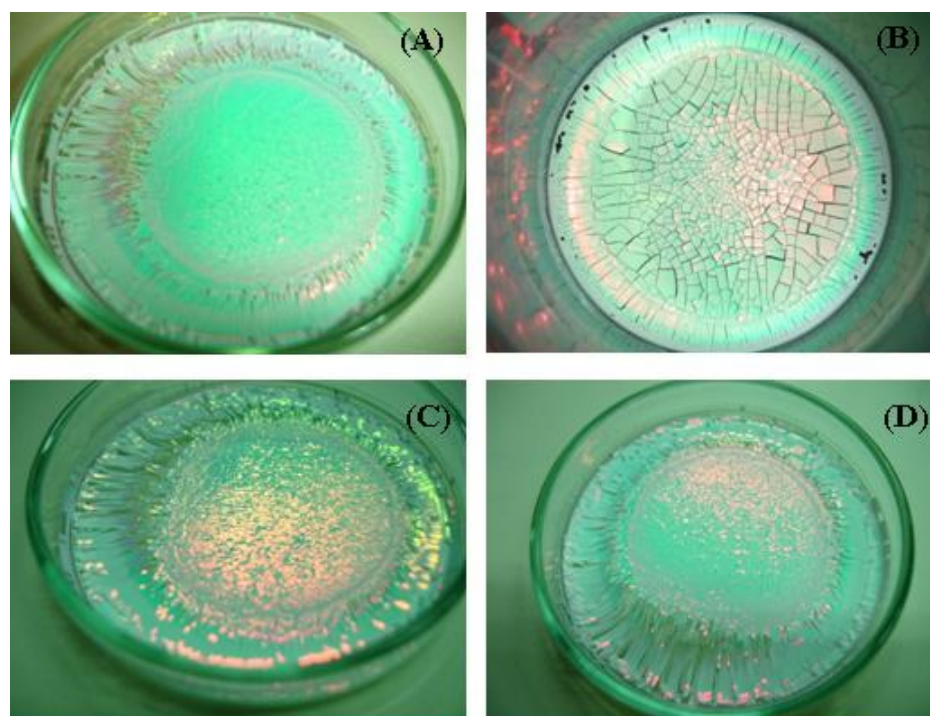


Figura 47. Filmes iridescentes de PS-HEMA-Ln(btfa)₃.nL: A) LPEH10, B) LPEF20, C) e D) LPTF30

3.4.2. Tamanho de partícula e potencial zeta

O diâmetro médio das partículas de PS-HEMA e PS-HEMA foi determinado por duas diferentes técnicas: espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica de espalhamento dinâmico de luz se baseia nas flutuações da intensidade da luz espalhada pelo movimento das partículas em função do tempo, podendo examinar amostras com dimensões de 2 nm até 1 μm , em diferentes dispersantes. O diâmetro obtido é o diâmetro hidrodinâmico, isto é, o diâmetro da partícula mais a espessura da dupla camada, que é o diâmetro que uma esfera deve apresentar para difundir na mesma taxa que a partícula que está sendo medida.

De acordo com a teoria cinética da matéria, as partículas coloidais movimentam-se aleatoriamente (movimento Browniano), devido aos constantes choques com moléculas do meio e entre elas próprias. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma partícula em solução, parte da radiação poderá ser absorvida, parte sofre espalhamento e o restante é

transmitido através da solução sem outras perturbações, de modo que as partículas passam a atuar como uma fonte secundária de emissão de radiação. Como as partículas movem-se em relação ao detector, a frequência da radiação emitida pelas mesmas desloca-se para valores maiores ou menores dependendo da velocidade e direção (*efeito Doppler*)³⁶.

O alargamento do espectro da luz emitida pelas partículas está relacionado ao movimento Browniano das partículas em solução, e, então, ao seu coeficiente de difusão, D , o qual, por sua vez, relaciona-se ao tamanho e forma das mesmas.

A distância que as ondas espalhadas pelas muitas partículas percorrem até o fotodetector varia em função do tempo, apresentando interferências construtivas ou destrutivas. Partículas menores movem-se mais rapidamente que as maiores (apresentam menor coeficiente de difusão), de forma que o padrão de interferência acompanha a velocidade das flutuações de intensidade da luz espalhada.

Utiliza-se uma função de auto-correlação para determinar o coeficiente de difusão das partículas (D), uma vez que os aparelhos utilizados para estas medidas possuem um programa que encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos da função de auto-correlação. Finalmente, o diâmetro médio das partículas em solução pode ser calculado de acordo com a equação de Stokes-Einstein, por substituição do valor de D na equação:

$$d = \frac{k_B T}{3\pi\eta(t)D} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (14)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $\eta(t)$ é a viscosidade do líquido no qual a partícula está se movimentando e d é o diâmetro da partícula ou raio hidrodinâmico, que em um sistema diluído se movimenta independentemente das demais.

O diâmetro médio de partícula determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia eletrônica de varredura, e o potencial zeta (ζ) de algumas das amostras sintetizadas estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Diâmetro médio (DM), desvio padrão (SD), coeficiente de variação (CV), potencial zeta (ζ) e rendimento das amostras de látex.

<i>Amostra</i>	<i>DM/nm (MEV)</i>	<i>SD/nm (MEV)</i>	<i>CV/%</i>	<i>DM/nm(DLS)</i>	<i>(ζ)/mV ± 1 mV</i>	<i>Rendimento (%)</i>
LP1*	368	14	3,8	420	-44,7	97
LP3	268	42	15,6	284	-54,5	95
LPEH5**	248	28	11,3	272	-60,0	88
LPEH10**	356	62	17,4	406	-61,0	82
LPEH15**	173; 371	18; 28	-	406	-62,0	78
LPEH20-1**	204; 374	18; 25	-	221; 536	-57,0	88
LPEH35**	172; 478	39; 25	-	453	-65,0	84
LPEH100	-	-	-	628; 940	-	63
LPEB20**	277	12	5,0	304	-65,0	80
LPEF20	315	14	4,4	392	-58,0	85
LPTH20**	211; 406	16; 27	-	284; 623	-58,0	79
LPGH20**	432	26	6,0	423	-62,0	81

* Amostra dialisada.

** 2x de iniciador (x = 54,3 mg)

Para todas as amostras de látex (com exceção da LPGH20), o diâmetro médio de partícula medido por DLS é significativamente maior, em média 10-14%, que o valor obtido por microscopia.

De modo geral, para uma mesma amostra o diâmetro médio de partícula medido por DLS pode apresentar valores superiores em até 20% que os valores determinados por microscopia³⁷. Essa diferença pode ser atribuída ao intumescimento da partícula por monômero residual³⁸, a contração de tamanho que alguns látex sofrem ao interagirem com o feixe de elétrons do microscópio ou ainda pela presença de cadeias poliméricas hidrofílicas solvatadas na superfície das partículas, o que provoca um aumento do diâmetro hidrodinâmico efetivo³⁹. O diâmetro hidrodinâmico de uma partícula é definido como o diâmetro da partícula mais a camada de Stern, que é formada por íons que se encontram fortemente adsorvidos a superfície de maneira que se movimentam junto com a partícula.

No caso do PS-HEMA, esta diferença de diâmetro é atribuída à presença de cadeias hidrofílicas de HEMA altamente solvatadas na superfície das partículas. Estas cadeias não podem ser observadas por microscopia porque durante o processo de secagem do látex estas cadeias sofrem colapso sobre a superfície. A presença de cadeias poliméricas ricas em

monômero metacrílico tem sido confirmada na literatura através de resultados de espectroscopia por perda de energia de elétrons (ESI-TEM)⁴⁰.

O tamanho médio de partícula em uma polimerização é determinado principalmente pela capacidade do sistema em estabilizar a interface polímero-água⁴¹. Grupos terminais hidrofílicos resultantes do iniciador, comonômeros hidrofílicos e moléculas de surfactante contribuem para esta estabilização. Se um sistema em polimerização possui grande capacidade de estabilização, significa que as partículas de látex resultante serão menores. Íons sulfato em grupos poliméricos terminais e moléculas de surfactante contribuem para a estabilização eletrostática, enquanto que regiões ricas em HEMA contribuem para a estabilização estérica das partículas de látex copoliméricas. Por outro lado, o aumento na concentração de KPS (persulfato de potássio) contribui para o aumento da força iônica na fase aquosa, e então, o aumento de sua concentração para além de um valor crítico resulta em aumento no tamanho de partícula. Isso ocorre porque a desestabilização das partículas com o aumento da força iônica é maior que a estabilização devido a maior densidade de carga na superfície. Esta desestabilização para baixas concentrações de surfactante é tão forte que o aumento pronunciado de KPS pode causar a completa coagulação do látex durante a polimerização⁴¹.

Okubo et al⁸, mostrou a relação logarítmica entre a conversão de monômeros (rendimento) e o diâmetro médio das partículas de PS-HEMA, ou seja, quando a polimerização em emulsão prossegue sem a coagulação das partículas em crescimento e sem a produção de novas partículas após o número de partículas tornar-se constante, a seguinte relação pode ser estabelecida:

$$(\text{Diâmetro das partículas}) \propto (\text{Conversão})^{1/3}$$

Nos resultados apresentados na Tabela 9, não é possível estabelecer uma relação entre a taxa de conversão de monômeros e o diâmetro médio das partículas, provavelmente devido à adição de mais um componente ao sistema, os complexos de lantanídeos, uma vez que apresentam suas especificidades e foram adicionados em diferentes quantidades. Além disso, na maioria das sínteses de PS-HEMA-Ln(btfa)₃.nL a quantidade de iniciador (KPS) foi duas vezes maior que a utilizada na síntese do PS-HEMA puro. Este procedimento foi necessário porque na maioria das vezes a polimerização demorava para iniciar ou até mesmo não acontecia. O aumento na quantidade de iniciador teve por objetivo acelerar o início da polimerização e prevenir a supressão da luminescência. Portanto, além da adição dos

complexos, a variação na quantidade de KPS também impossibilita o estabelecimento de uma relação entre a taxa de conversão de monômero e tamanho das partículas.

Os látex LP1 e LP3 correspondem a amostras de PS-HEMA que foram sintetizadas em diferentes velocidades de agitação, porém, com as mesmas quantidades de reagente, tempo de reação (10 horas) e demais procedimentos de síntese. O látex LP3 (420–450 rpm) apresentou um tamanho de partícula menor, 37-47 %, que LP1 (300 – 350 rpm), provavelmente devido a maior velocidade de agitação. Assim como a concentração, o tamanho das partículas também tem influência na aparência óptica da dispersão, ou seja, quanto maior o tamanho de partícula maior a opacidade. O látex LP3 aparentemente é mais translúcido que o LP1, porque suas partículas são menores.

A dispersão de tamanho de partícula é expressa pelo coeficiente de variação, que indica se o látex é mono- ou polidisperso. Um látex é considerado monodisperso quando o coeficiente de variação é inferior a 10%. Sendo assim, os látices LP1, LPEB20, LPEF20 e LPGH20 podem ser classificados como monodispersos segundo a determinação feita por MEV, e as demais amostras como polidispersas. Os histogramas com o perfil da distribuição de tamanho de partícula para o látex monodisperso (LPEF20) e polidisperso (LPTH20) são apresentados na Figura 48. O LPTH20, assim como as amostras LPEH15, LPEH20, LPEH35 e LPEH100 apresentaram uma distribuição de tamanho não uniforme, característico de um sistema bimodal, onde prevalecem dois diferentes tamanhos de partículas.

Os valores de potencial zeta (ζ) das amostras são todos negativos, consistentes com os grupos iônicos resultantes da decomposição do iniciador, SO_4^- , localizados na superfície das partículas⁴². O látex LP1 por ser dentre as amostras a única que foi dialisada (para remoção de resíduos do iniciador e monômeros residuais), conseqüentemente é a que apresenta o menor valor de potencial zeta, em concordância com valor encontrado na literatura⁴³.

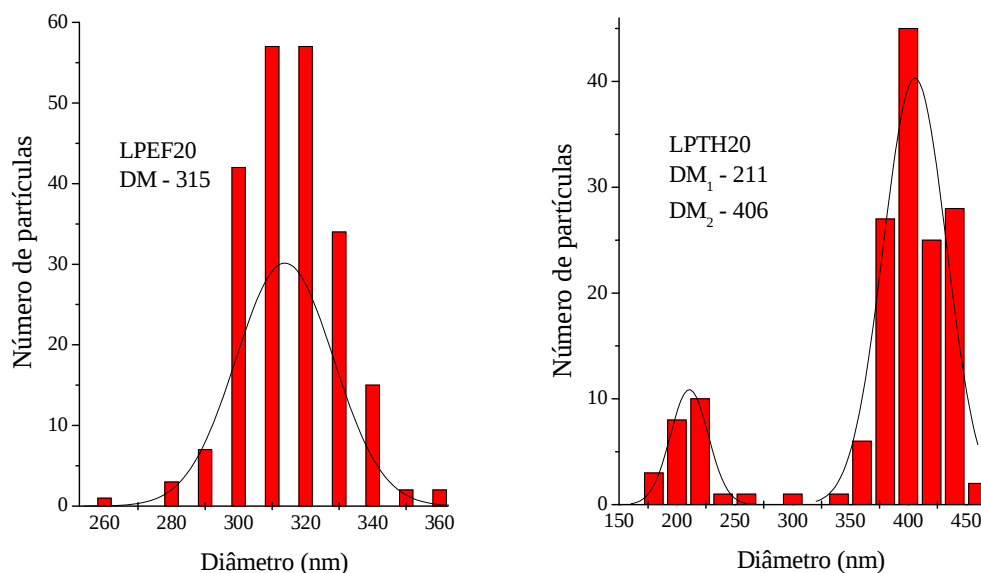


Figura 48. Distribuição do tamanho de partículas para os látices LPEF20 e LPTH20. Os histogramas foram obtidos a partir da contagem de 220 e 158 partículas, respectivamente.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A adição de um comonômero hidrofílico tem influência não apenas no tamanho das partículas⁴⁴, mas também na composição da superfície, na nucleação das partículas e na cinética de copolimerização⁴⁵⁻⁴⁸.

A velocidade de polimerização em emulsão livre de surfactante do estireno contendo HEMA como comonômero é maior do que a contendo apenas estireno⁸. Acima de 5 % de HEMA, a conversão de monômeros é completa com apenas 2 horas de síntese. O HEMA como monômero solúvel em água determina o comportamento inicial da polimerização porque a reação tem início em meio aquoso com a decomposição do persulfato de potássio.

No presente trabalho, a síntese do PS-HEMA teve uma duração de 10 horas, enquanto que o tempo estabelecido para as polimerizações dos látices PS-HEMA-Ln(btfa)₃.nL foi de apenas 5 horas, como descrito na seção 2.3 e 2.4. Este menor tempo de reação foi estabelecido com base na referência [8], no tamanho das partículas e nas propriedades da dispersão e dos filmes de látex formados em diferentes intervalos de tempo.

Nas Figuras 50 e 51 são apresentadas as micrografias e distribuição do tamanho de partículas, respectivamente, do látex LPEH15 sintetizado em diferentes intervalos de tempo. Neste experimento a velocidade de agitação foi de 450-510 rpm, a concentração de iniciador foi x (54,3 mg) e o NH_4OH não foi adicionado.

Com apenas 1 hora de polimerização já foi possível observar a formação de partículas. A morfologia é bastante irregular, onde se observa a presença de partículas esféricas, partículas com indentações ou com cavidades no centro. Neste estágio, a conversão de monômero ainda é muito pequena, e a dispersão tende a aderir à superfície de vidro do recipiente em que se encontra armazenado. Tanto esta amostra, como as demais luminescem intensamente.

Percebe-se claramente que há um aumento gradual no tamanho das partículas com o aumento do tempo de reação (Figs. 49 e 51). Com 2 horas de síntese, partículas esféricas regulares são formadas e com 4 h um empacotamento denso é observado em consequência do auto-ordenamento das partículas, com a formação do macrocristal. Após 6 horas, as partículas inicialmente esféricas começam a apresentar irregularidades em forma e tamanho. Neste momento, partículas bem menores do que as já formadas começam a aparecer, e uma distribuição de tamanho do tipo bimodal, com dois diferentes tamanhos de partículas, é observada após 10 horas de polimerização.

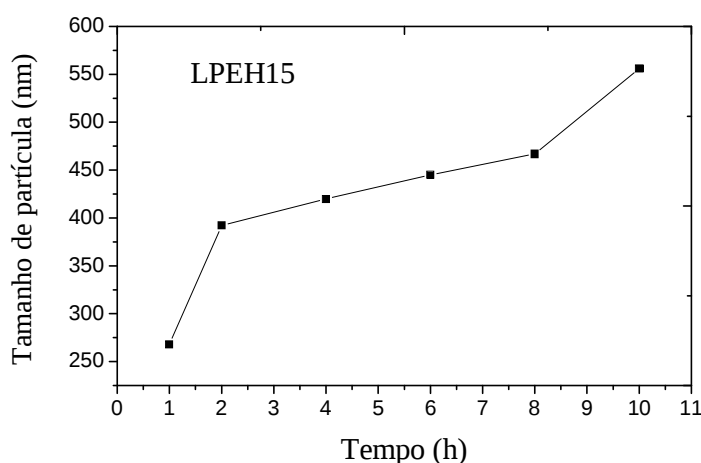


Figura 49. Tamanho de partícula em função do tempo de polimerização do látex PS-HEMA-Eu(btfa)₃.2H₂O (15 mg).

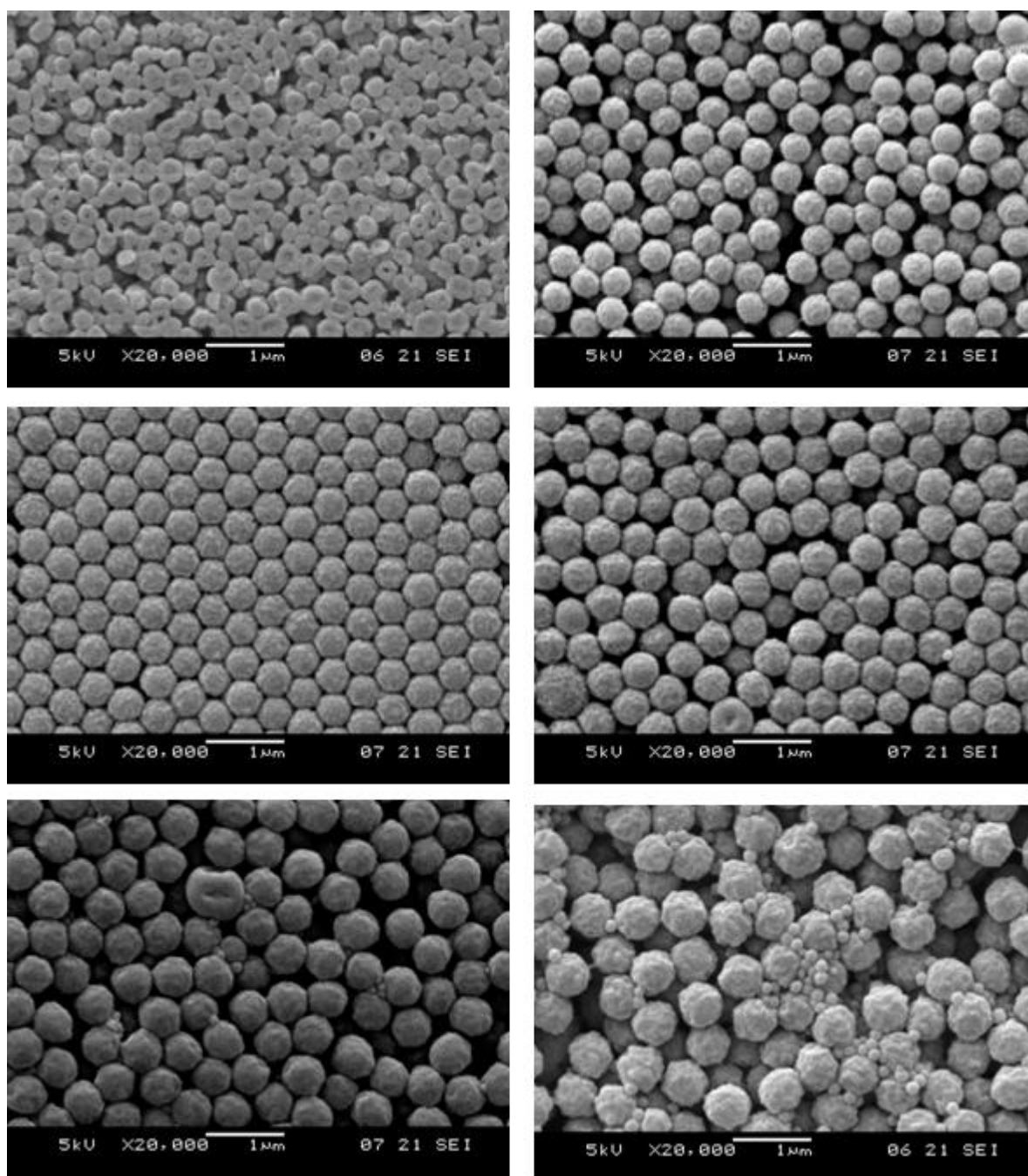


Figura 50. Microscopias do LPEH15, com diferentes tempos de síntese: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h, (e) 8 h e (f) 10 h.

Observou-se ainda que no intervalo entre 8-10 h de síntese (Fig. 50e-f), as partículas decantam e ocorre uma separação de fases na dispersão, provavelmente devido ao grande tamanho das partículas, uma vez que a estabilidade coloidal depende do tamanho das partículas e da densidade de carga superficial. A instabilidade leva a coagulação das

partículas e a redução do número de partículas por unidade de volume. O crescimento das partículas faz com que a sua densidade aumente, e ao atingir um valor crítico, elas decantam. Neste momento, havendo ainda monômero por reagir, é provável que em paralelo com o estágio de crescimento das partículas, tenha ocorrido o início de um novo processo de nucleação, com a formação de novas partículas.

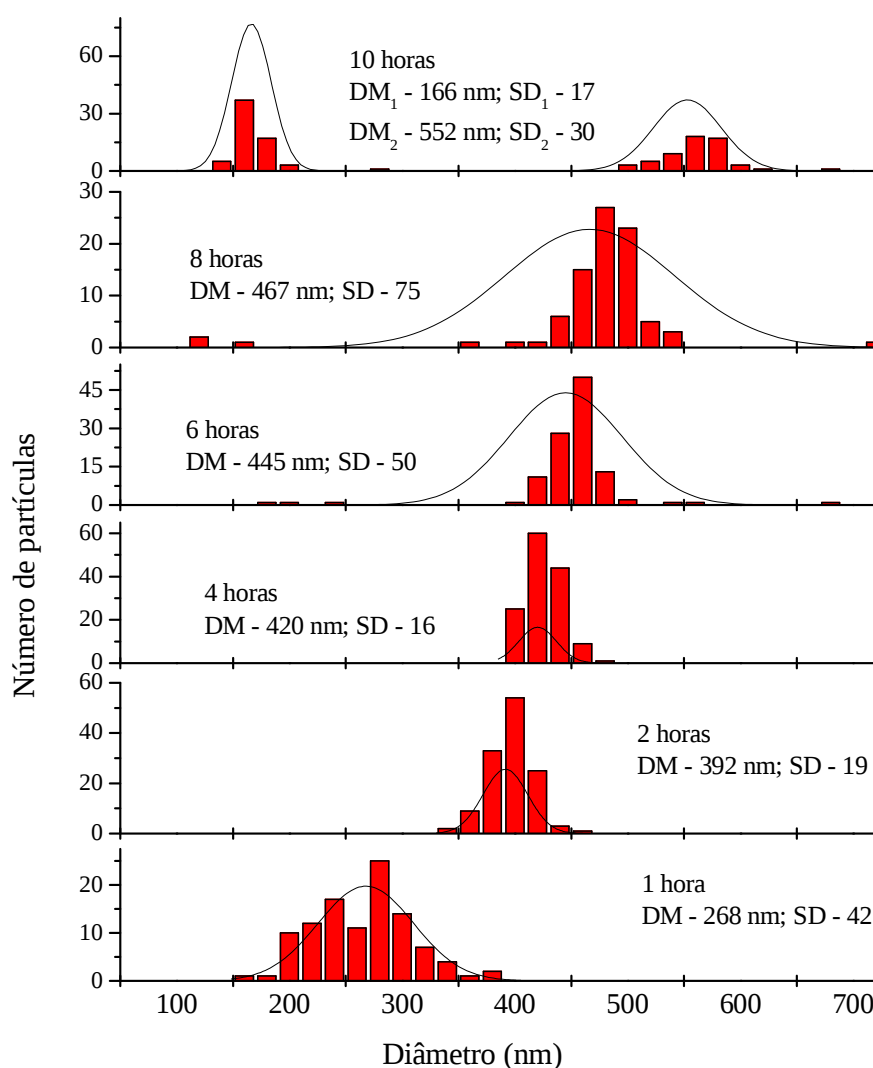


Figura 51. Distribuição do tamanho de partículas para o LPEH15, com diferentes tempos de síntese: 1, 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látexes incorporados com complexos de lantanídeos, revelaram que, sob determinadas condições, a adição dos

complexos passou a ter influência na morfologia das partículas. Sendo assim, um estudo sistemático da polimerização em emulsão fazendo-se variar o tipo de complexo e a quantidade incorporada na polimerização do PS-HEMA foi realizado, com o objetivo de verificar a influência destes componentes na morfologia final das partículas. Nestes experimentos foram adicionados 20 μL de NH_4OH e 108,3 mg (2x) de iniciador. As polimerizações foram conduzidas durante 5 horas a temperatura de 70°C , com velocidade de agitação de aproximadamente 420 rpm e o fluxo constante de nitrogênio (0.1 L/min).

As Figuras 52 e 53 apresentam as micrografias e distribuição de tamanho de partículas do látex PS-HEMA-Eu(btfa) $_3$.2H $_2$ O com 5, 10, 15, 20 e 35 mg de complexo. As partículas incorporadas com 5 mg apresentam morfologia esférica, com tamanho médio de 248 ± 28 nm (MEV). Com 10 mg de complexo, o tamanho médio de partícula é de 356 ± 62 nm. Neste caso, a morfologia é bastante heterogênea, onde se observa a presença de partículas esféricas, esféricas com algumas deformações e cavidades no centro das partículas. A partir da adição de 15 mg, as partículas passam a apresentar uma distribuição de tamanho do tipo bimodal com morfologias do tipo esférica e com cavidades no centro das partículas, formando uma espécie de anel. Esta nova estrutura em forma de anel, foi denominada como sendo do tipo *doughnut*.

Como a amostra de látex contendo 10 mg do complexo Eu(btfa) $_3$.2H $_2$ O já evidenciava a existência de algumas partículas com cavidades, e na amostra com 15 mg este tipo de morfologia é predominante, pode-se dizer que nestas condições, a quantidade de complexo Eu(btfa) $_3$.2H $_2$ O adicionado na polimerização em emulsão do PS-HEMA que limita a formação de estruturas do tipo esférica ou *doughnut* está entre 10-15mg.

Outro aspecto interessante da estrutura do tipo *doughnut* é que, assim como as partículas de PS-HEMA puro, os *doughnuts* do látex PS-HEMA-Eu(btfa) $_3$.2H $_2$ O também apresentam superfície irregular (tipo framboesa), com protuberâncias, que parecem ser formadas pela coalescência de várias partículas ou até mesmo de vários *doughnuts*, como pode ser observado na Figura 54. Alguns autores inclusive consideram partículas de látex esféricas do tipo framboesa como sendo partículas de morfologia anômala⁸.

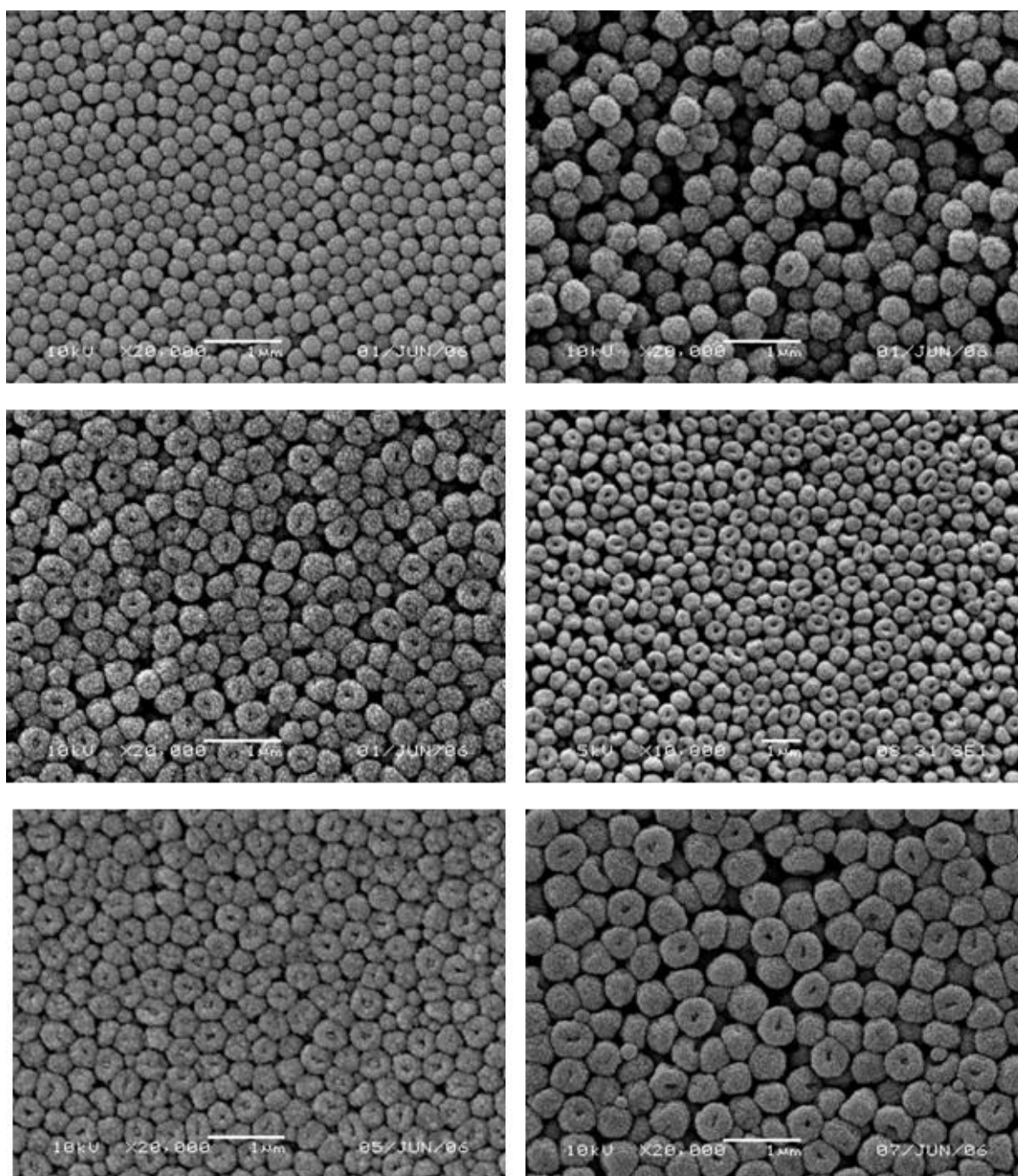


Figura 52. Micrografias do látex PS-HEMA/Eu(Btfa)₃.H₂O com 5, 10, 15, 20, 20* e 35 mg de complexo, respectivamente.

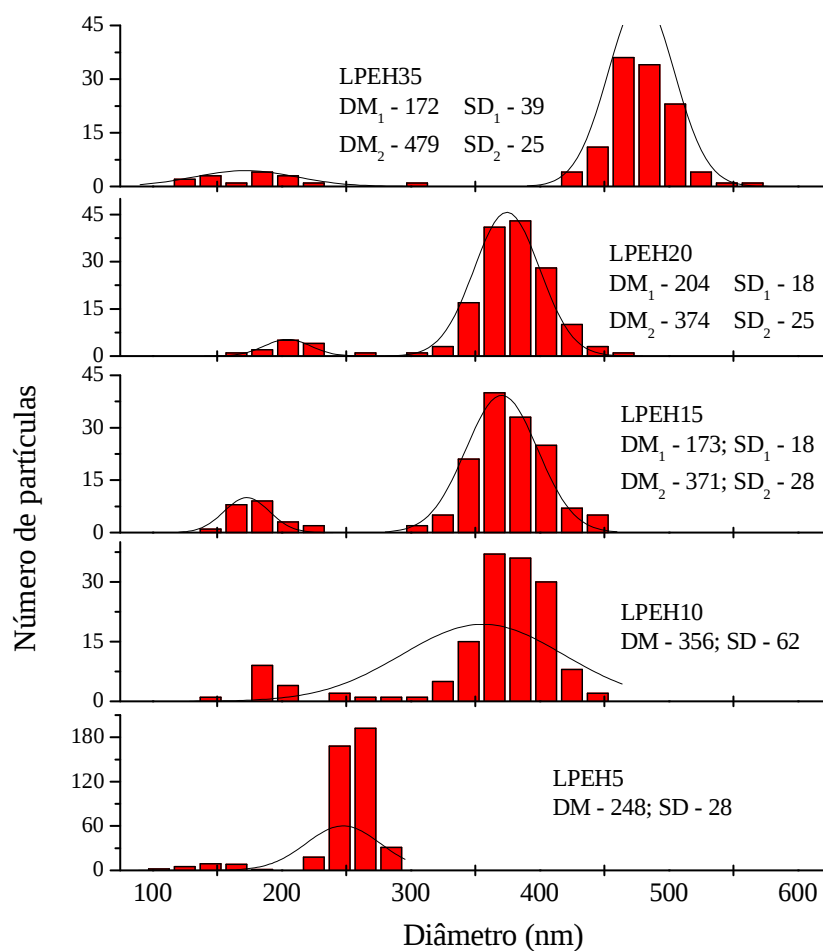


Figura 53. Distribuição do tamanho de partículas para o PS-HEMA polimerizado com diferentes quantidades do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

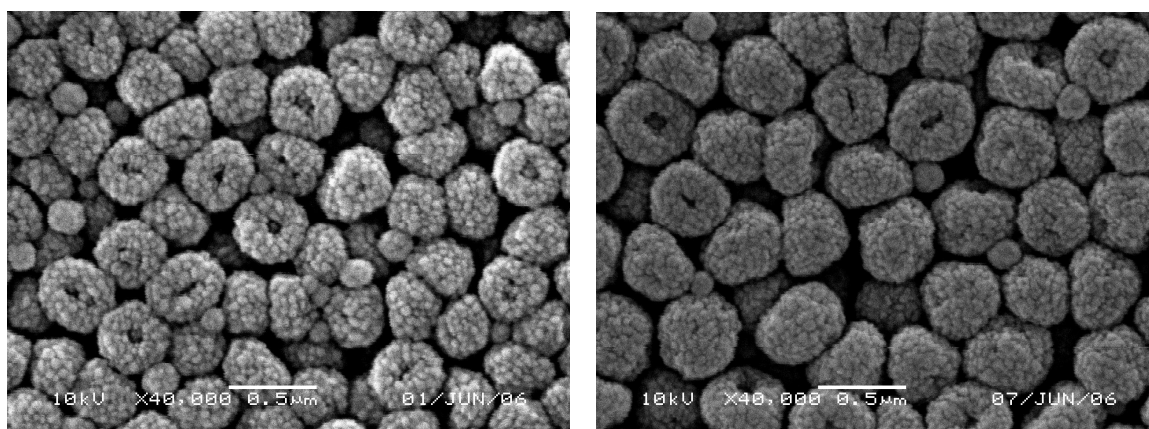


Figura 54. Micrografias do látex LPEH15 (esquerda) e LPEH35 (direita) com aumento de 40 vezes.

Wilkinson⁴⁹⁻⁵¹ e colaboradores investigaram a cinética e mecanismo da polimerização em emulsão do estireno na ausência de surfactante, e observaram por TEM e MEV a formação de partículas anômalas com cavidades, ou seja, com uma região com baixa densidade de elétrons. Eles explicaram que esta morfologia foi formada devido à volatilização de monômero dentro da partícula e a presença de polímeros de baixa massa molecular, resultando em partículas com uma região interna rica em monômero protegida por uma casca polimérica⁵¹. Extensivas diálises não alteraram a natureza destas regiões, que só foram observadas em partículas obtidas com uma baixa conversão de monômeros. No entanto, Okubo⁵² também percebeu a formação de partículas anômalas contendo cavidades na polimerização em emulsão do estireno com partículas sementes de poli(metilmetacrilato), e neste caso a quantidade de monômero residual foi de apenas 0,3% de MMA e 2,0% de St.

Em geral, a morfologia esférica das partículas produzidas por polimerização em emulsão é uma forma que o sistema encontra para minimizar sua energia livre superficial.

Partindo deste princípio, Tauer⁵³ e colaboradores, sistematizaram experimentalmente a polimerização em emulsão livre de surfactante do estireno, usando KPS como iniciador, para explicar detalhadamente a formação de partículas com cavidades. A formação da morfologia anômala formada é apresentada na Figura 55, e foi explicada como sendo resultante de uma separação de fases, governada pela competição entre a repulsão dos grupos iônicos terminais, principalmente SO_4^- , e a atração das cadeias hidrofóbicas, desde que estas possuam certa mobilidade. Eles mostraram que a formação de partículas com cavidades está realmente relacionada com a presença de cadeias de baixa massa molecular média. Neste caso, com as cadeias mais curtas, a mobilidade das cadeias ou parte das cadeias próxima à extremidade hidrofílica das partículas é suficientemente maior do que a separação que acontece entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. Além disso, se as cadeias são mais curtas, ou seja, possuem uma baixa massa molecular, conseqüentemente temos um maior número de grupos hidrofílicos para um dado tamanho de partícula. O aumento na área interfacial das partículas com morfologia do tipo doughnut comparado com a esférica é dada por um maior número de grupos terminais hidrofílicos que tendem a maximizar a distância entre um e outro, já que nesta morfologia a área superficial é maior. A dissolução das partículas é prevenida pela interação ou entrelaçamento das caudas hidrofóbicas, se seu comprimento está acima de um valor crítico. Conseqüentemente, o aumento na interface é realizado pela formação de indentações.

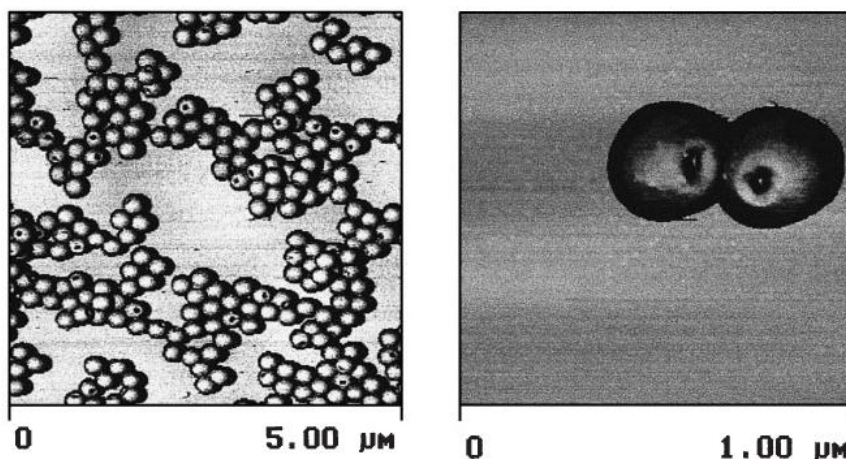


Figura 55. Microcopia de força atômica (AFM) das partículas anômalas contendo cavidades⁵³.

As partículas de PS-HEMA incorporadas com os complexos de térbio e gadolínio que possuem moléculas de água em sua esfera de coordenação apresentaram o mesmo comportamento quanto a morfologia mostrado na Figura 52 para o látex PS-HEMA/Eu(btfa)₃.2H₂O. A Figura 56 ilustra as micrografias das partículas de PS-HEMA contendo Tb(btfa)₃.2H₂O e Gd(btfa)₃.2H₂O, onde a morfologia predominante é a do tipo doughnut.

Os látices incorporados com Ln(btfa)₃.bipy apresentam morfologias variadas que vão desde partículas esféricas mono- e polidispersas a estruturas do tipo doughnuts, como mostrado na Figura 57. O látex com 20 mg de Eu(btfa)₃.bipy forma um macrocristal, com partículas esféricas auto-ordenadas. Já com 30 mg, a morfologia é bastante heterogênea, onde predomina partículas anômalas que remetem a uma possível pré-existência de estruturas com cavidades. No PS-HEMA com 10 mg de Tb(btfa)₃.bipy, as partículas são esféricas e polidispersas, enquanto que com 25 mg a morfologia é do tipo doughnut.

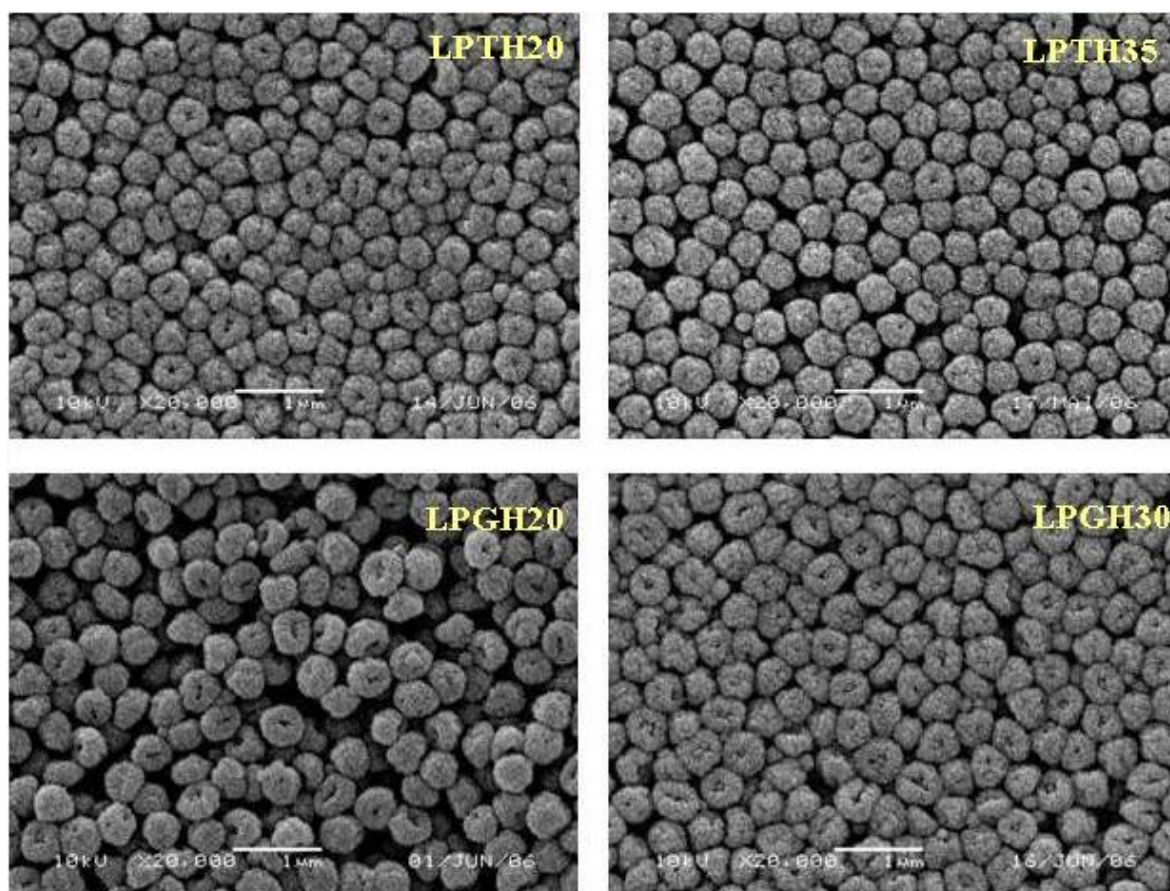


Figura 56. Micrografias do látex PS-HEMA/Tb(btfa)₃.H₂O com 20mg e 35 mg (acima), e PS-HEMA/Gd(btfa)₃.H₂O com 20mg e 30 mg (abaixo).

Por outro lado, todos os látices incorporados com os complexos que contêm 1-10-fenantrolina em sua esfera de coordenação não tendem a formar morfologias anômalas, como se observa na Figura 58. As partículas são todas esféricas, independentemente da concentração de complexo, e tendem a formar domínios auto-ordenados. Sendo assim, percebe-se claramente que a formação de estruturas com cavidades está relacionada ao teor e espécie de complexo de lantanídeo adicionado à polimerização em emulsão, mantidas constantes as demais variáveis.

Todos os complexos contendo moléculas de água na esfera de coordenação do íon lantanídeo (Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺) favoreceram a formação de estruturas do tipo doughnuts. Como as moléculas de água são mais facilmente substituídas que os ligantes bipy e fen, é provável que a interação destes complexos de fórmula Ln(btfa)₃.2H₂O com grupos resultantes da decomposição do iniciador (SO₄⁻) ou pertencentes as unidades de HEMA (CO e OH) possam em algum momento, durante a formação ou crescimento das partículas,

Viviane de Araújo Cardoso

favorecer a formação de polímeros de baixa massa molar, responsável pela formação de estrutura do tipo doughnut. Embora o espectro de infravermelho da Figura 44 mostre evidências que a interação mais provável ocorre com os grupos OH das unidades de HEMA, não se pode descartar a possibilidade desta interação ocorrer através dos grupos SO_4^- do iniciador presente tanto nas cadeias poliméricas durante o crescimento das partículas como em sua superfície, uma vez finalizada a polimerização. Complexos de lantanídeos com β -dicetonas podem ser facilmente substituídos por ligantes sulfóxidos, aumentando consideravelmente o rendimento e eficiência quântica dos complexos⁵⁴. Sendo assim, os complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ poderiam também interagir com os grupos SO_4^- presente na superfície das partículas, substituindo as moléculas de água presente na esfera de coordenação. Esta interação justificaria a maior luminescência observada para as partículas de látex incorporadas com $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em comparação com a do complexo puro, que apresenta uma maior perda de energia na forma não-radiativa devido ao acoplamento vibrônico das moléculas de água.

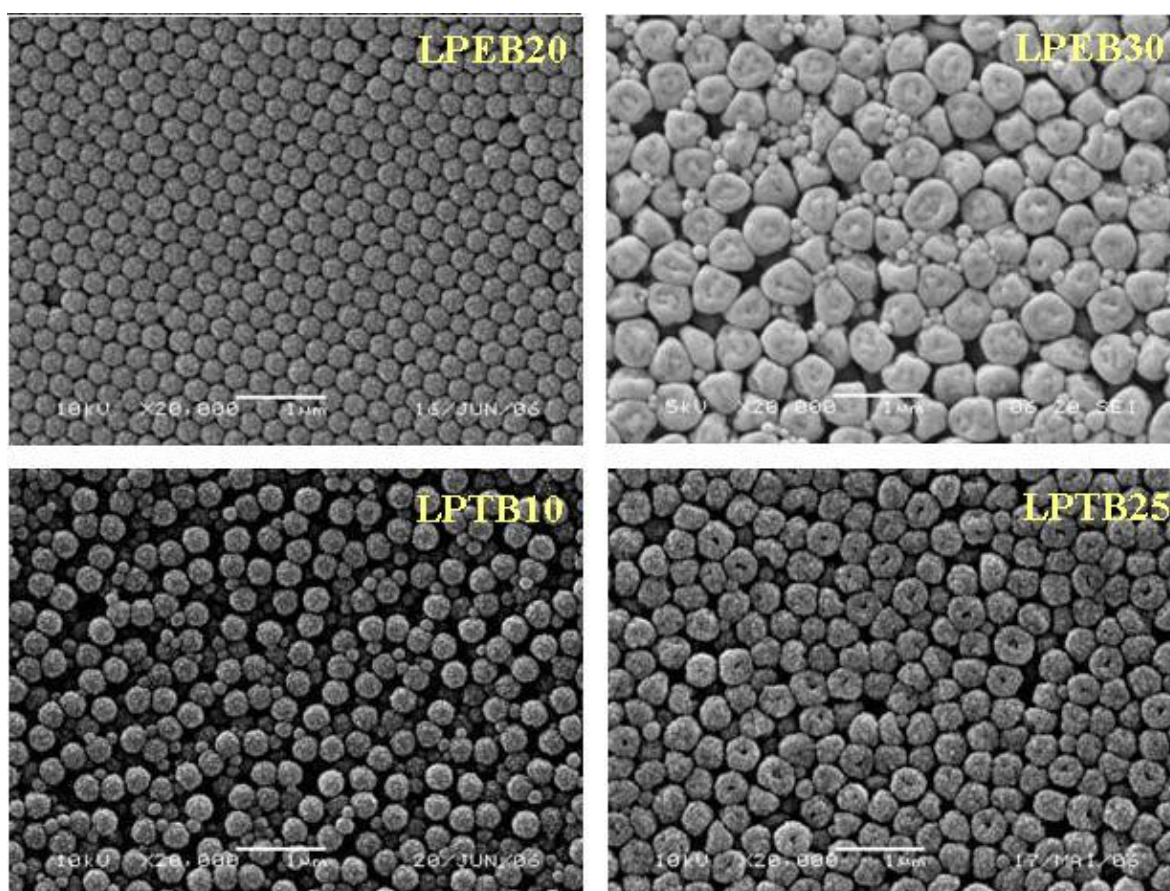


Figura 57. Micrografias do látex PS-HEMA/Eu(btfa)₃.bipy com 20mg e 30 mg, e PS-HEMA/Tb(btfa)₃.bipy com 10mg e 25 mg.

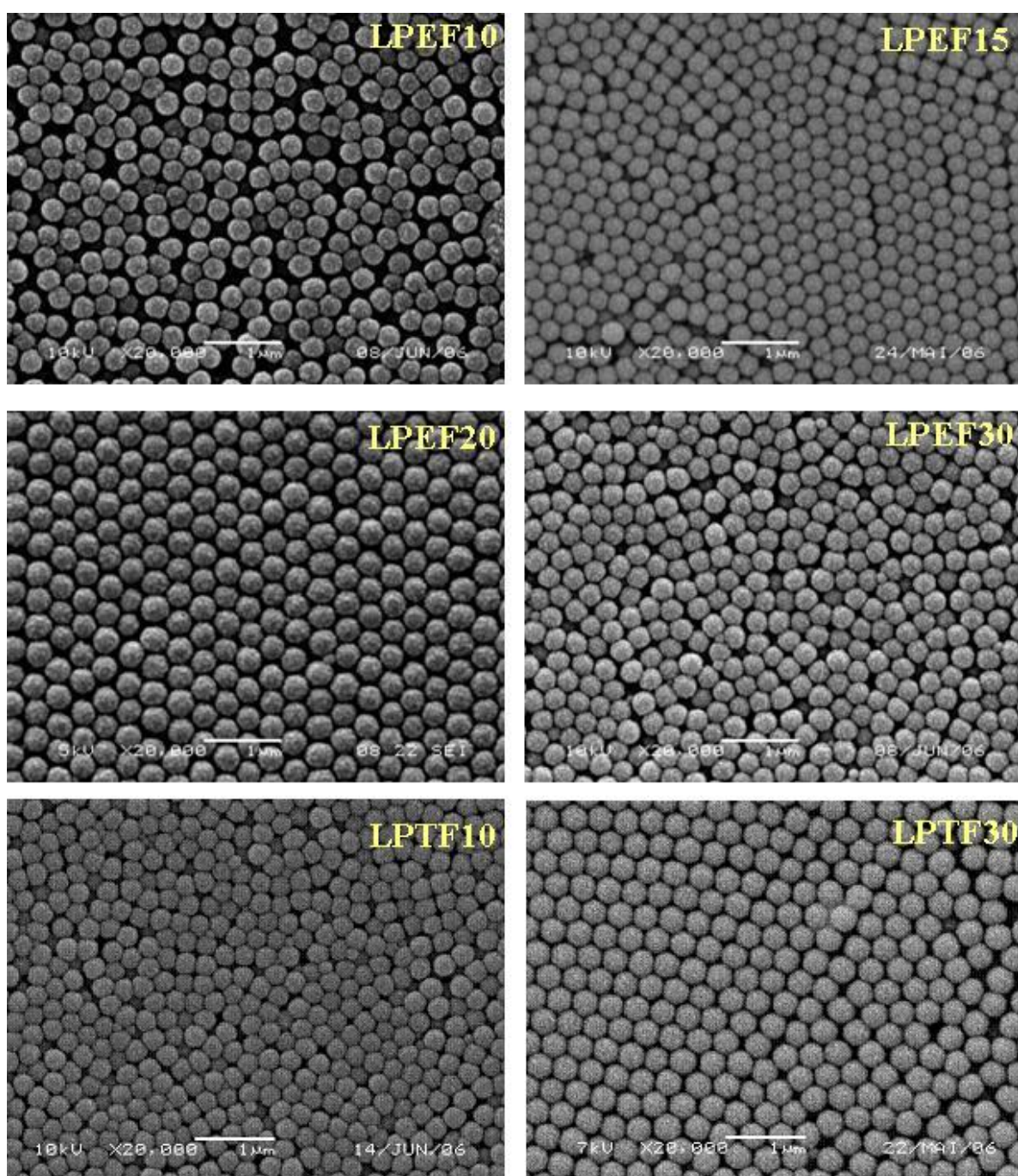


Figura 58. Micrografias do látex PS-HEMA/Eu(btfa)₃.fen com 10, 15, 20 e 30 mg, e PS-HEMA/Tb(btfa)₃.fen com 10mg e 30 mg.

3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 59 ilustra imagens de TEM para a amostra LPEH35. Na imagem de campo claro (A), as partículas são aparentemente homogêneas em termos de densidade eletrônica. Por outro lado, as imagens por perda de energia (B e C) mostram que a densidade nas partículas é heterogênea. As regiões mais escuras são regiões de maior espalhamento, em função de sua espessura ou de sua maior densidade. As regiões de baixa densidade eletrônica estão relacionadas à presença das cavidades e são observadas no interior das partículas com morfologia do tipo doughnut.

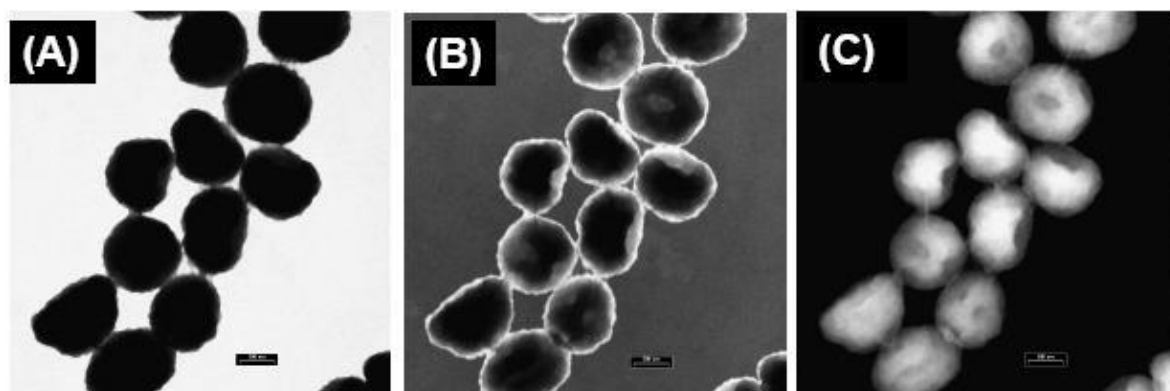


Figura 59. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra LPEH35; (A) imagem de campo claro, (B) imagem em perda de energia, 25eV e (C) imagem em perda de energia, 230eV.

PARTE V – Estudo espectroscópico

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

Os códigos atribuídos na secção 4.4.2 para as amostras de PS-HEMA polimerizadas com os complexos de lantanídeos, serão estendidos para também representar as amostras resultantes da incorporação dos complexos as partículas de PS-HEMA pré-formadas. Por exemplo, LMEH refere-se a: amostra de Látex incorporada com o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, através da Mistura física da dispersão do látex com a solução do respectivo complexo. Neste caso, não será necessário identificar a concentração da solução, já que esta foi padronizada em $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para todos os experimentos.

3.5.1. Emissão do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} são apropriados para obter informações sobre os níveis de energia dos ligantes orgânicos, uma vez que as bandas de emissão nestes complexos são provenientes da emissão do próprio ligante e não do íon trivalente, como acontece para o európio e térbio. Isso acontece porque o primeiro nível excitado do gadolínio trivalente, $^6\text{P}_{7/2}$, está aproximadamente 32.000 cm^{-1} acima do estado fundamental, $^8\text{S}_{7/2}$ ⁵⁵, e geralmente, o estado tripleto do ligante orgânico encontra-se localizado abaixo do nível $^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} , o que impede a transferência de energia do ligante para o íon gadolínio. Além disso, não é possível excitar diretamente o íon Gd^{3+} com radiação ultravioleta, porque os ligantes possuem uma força de oscilador de absorção bem maior e absorvem na mesma região espectral do íon Gd^{3+} ⁵⁶.

Os espectros de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex foram obtidos a 12 K, com diferentes comprimentos de onda de excitação. O complexo isolado (Fig. 60) exibe uma intensa banda de emissão na região espectral entre 450 - 625 nm com três componentes centradas em 447, 507 e 542 nm atribuídas à fosforescência da transição $T \rightarrow$

S₀ do btfa. A intensidade de emissão diminui com o aumento do comprimento de onda de excitação.

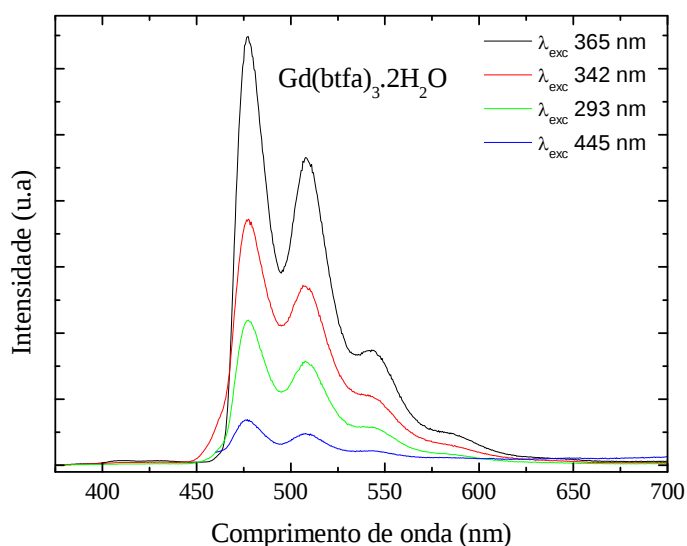


Figura 60. Espectros de emissão a 12 K do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ excitados em diferentes comprimentos de onda.

Quando o complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é incorporado ao látex mudanças significativas são observadas no espectro de emissão (Fig. 61). Observa-se um alargamento na banda de emissão (373 – 640 nm) em relação ao complexo isolado e, com o aumento do comprimento de onda de excitação, a banda de emissão é ligeiramente deslocada para região espectral de menor energia, além do surgimento de uma nova banda centrada em 425 nm.. A intensidade máxima de emissão é observada com excitação em 348 nm. Esta mudança no perfil de emissão do complexo no látex em relação ao complexo isolado constitui mais um indicativo da interação dos complexos com a matriz PS-HEMA.

O estado tripleto do ligante btfa no complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex foi estimado considerando o valor em energia do início da cauda da banda de emissão, nos espectros excitados a 365 e 348 nm, respectivamente (Fig. 60 e 61). O diagrama com a posição do estado tripleto do ligante e íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são ilustrados na Figura 62.

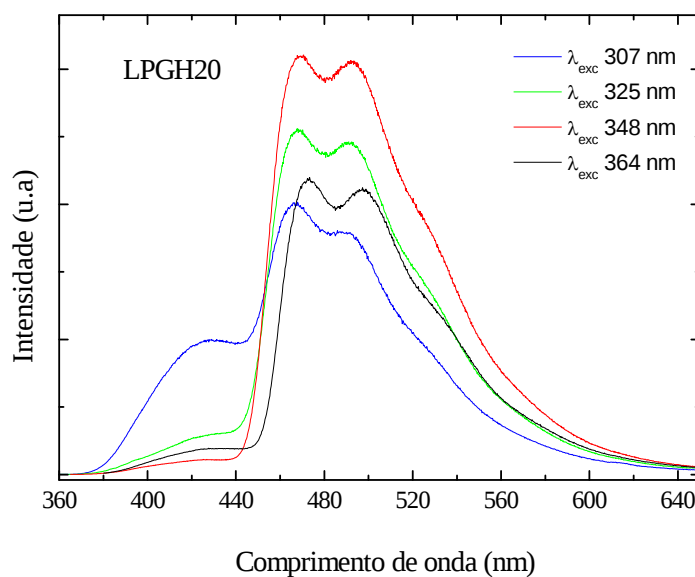


Figura 61. Espectros de emissão a 12 K do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 mg) incorporado ao PS-HEMA na síntese, excitados em diferentes comprimentos de onda.

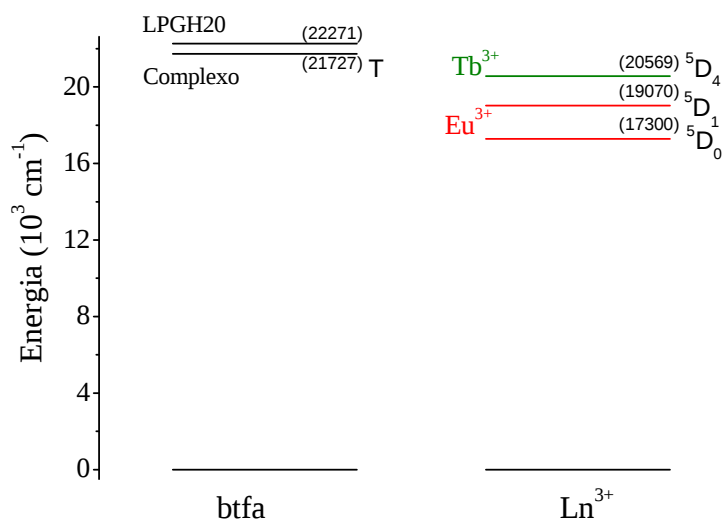


Figura 62. Diagrama dos níveis de energia dos estados excitados do btfa no complexo e no látex, e dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Observa-se que quando o complexo é incorporado ao látex ocorre um aumento da energia do estado tripleto do ligante neste ambiente em relação ao complexo isolado. Ou seja, a

interação entre o complexo e o látex contribui para diminuição do processo de retro-transferência entre os estados emissores do íon Tb^{3+} e do ligante, o que justifica a maior luminescência observada para o complexo $Tb(btfa)_3 \cdot 2H_2O$ no látex em relação ao complexo puro (ver secção 3.3.2).

3.5.2. Luminescência do európio

3.5.2.1. Excitação

Os espectros de excitação dos complexos isolados (no estado sólido) e incorporados a matriz de látex a temperatura ambiente, são comparados nas Figuras 63, 64 e 65. Os espectros das amostras foram obtidos monitorando a emissão em 612 nm, que corresponde à transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Nos complexos isolados, a banda larga entre 240 – 460 nm é atribuída a transições do tipo $\pi-\pi^*$ de absorção do ligante. 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.

O espectro de excitação do complexo $Eu(btfa)_3 \cdot 2H_2O$ na Figura 63 é formado por uma banda muito larga centrada em 395 nm e por uma série de bandas estreitas características das transições 4f-4f do íon európio: $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (524 nm) e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (533 nm). O perfil das bandas do complexo no látex é semelhante para o produto dos diferentes métodos de incorporação. Neste caso, as bandas de absorção do ligante centradas em 320 nm (LMEH) e 339 nm (LPEH15) tornam-se mais estreitas e aparecem deslocadas para o azul em relação ao complexo isolado. Tal deslocamento é maior no caso do complexo incorporado ao látex pré-formado. Além disso, as bandas características da absorção do íon Eu^{3+} não são mais detectadas. Isto significa que a matriz de PS-HEMA afeta a esfera de coordenação do íon európio e a transferência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} . O deslocamento da banda do ligante para o azul no látex reduz a região espectral em que o processo de sensibilização do Eu^{3+} ocorre. No entanto, a não observação das linhas intra-4f⁶ nestes

espectros sugere que o látex contribui para aumentar o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} .

Os espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$ isolado e no látex na Figura 64 apresentam um comportamento bastante semelhante ao observado para o complexo com água na esfera de coordenação, ou seja, quando o complexo é incorporado ao látex a banda larga de absorção do ligante torna-se mais estreita e é deslocada para o azul, e as linhas características de absorção do íon Eu^{3+} desaparecem. Neste caso, o deslocamento da banda no LMEB e LPEB20 é o mesmo.

Por outro lado, para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{fen}$ (Fig. 65), um estreitamento da banda característica do ligante também é observado quando este é incorporado ao látex, porém, este estreitamento é menos pronunciado em relação ao complexo puro do que o observado para os complexos com água e bipyridina na esfera de coordenação. Além disso, o perfil da banda de absorção é diferente para o complexo incorporado ao látex pré-formado e o incorporado durante a polimerização, sugerindo que as diferentes rotas de incorporação afetam de forma distinta o ambiente ao redor do íon Eu^{3+} .

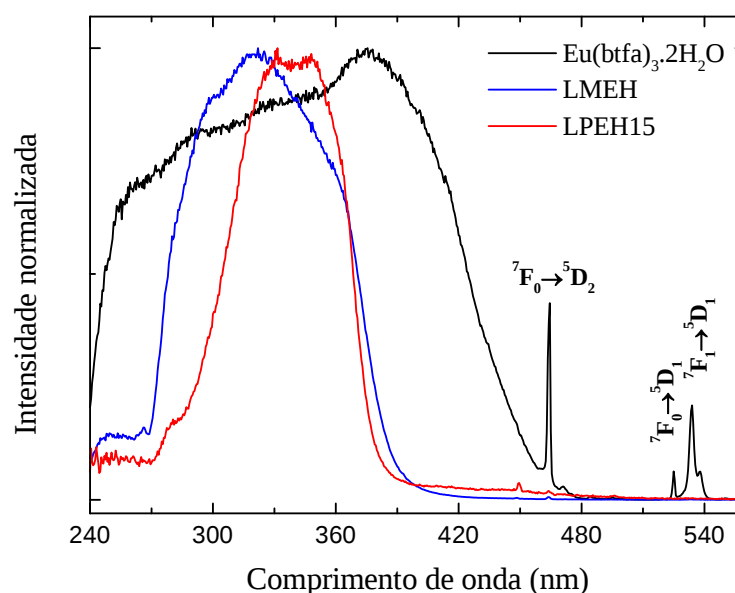


Figura 63. Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro e incorporado ao látex (LMEH e LPEH15).

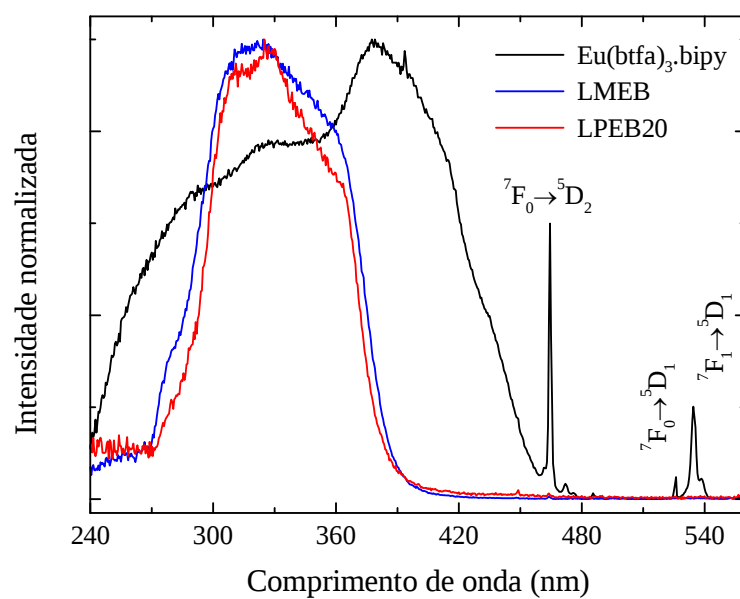


Figura 64. Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$ puro e incorporado ao látex (LMEB e LPEB20).

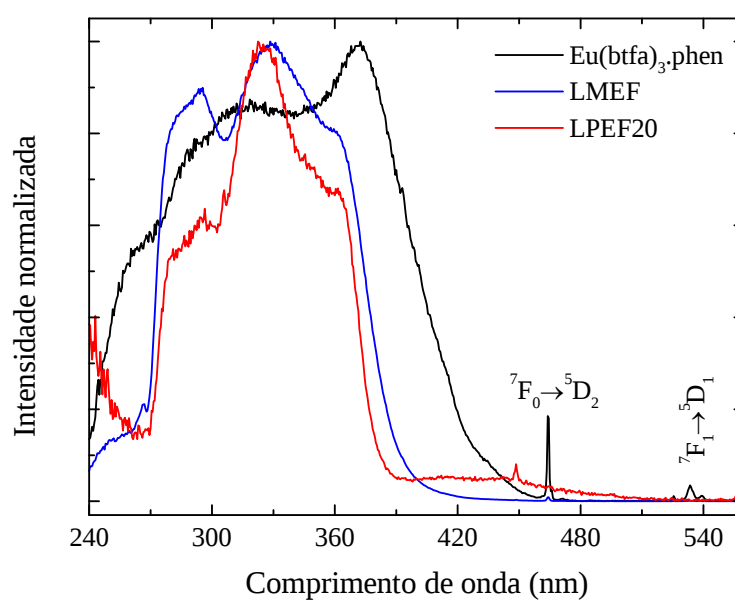


Figura 65. Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{fen}$ puro e incorporado ao látex (LMEF e LPEF20).

3.5.2.2. Emissão

Em todos os espectros de emissão dos complexos de európio isolados no estado sólido, em solução etanólica e incorporados ao PS-HEMA, são observadas as transições características do íon Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. O nível $^5\text{D}_0$ é um estado com $J=0$ e não degenerado, que não é desdobrado pelo campo cristalino. A transição induzida por dipolo elétrico, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, é permitida desde que o íon európio ocupe um sítio sem centro de inversão. Esta é a transição de maior intensidade e é chamada de “hipersensitiva” por ser muito sensível ao ambiente químico em que se encontra o íon Eu^{3+} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida por dipolo magnético e não tem contribuição por dipolo elétrico⁵⁷. Esta transição praticamente independe da vizinhança ao redor do íon európio.

A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 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. Além disso, estas transições apresentam uma única linha, fina e simétrica que indica a presença de uma única espécie luminescente⁵⁸⁻⁵⁹. No entanto, os espectros a baixa temperatura dos complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ (Fig. 66) mostram a presença de mais de três linhas na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sendo um indicativo da presença de mistura de isômeros². Quando a temperatura é reduzida, o sistema torna-se mais rígido, e a melhor resolução dos espectros deve-se a diminuição das vibrações moleculares que conduzem a perda de energia não-radiativa sob a forma de calor.

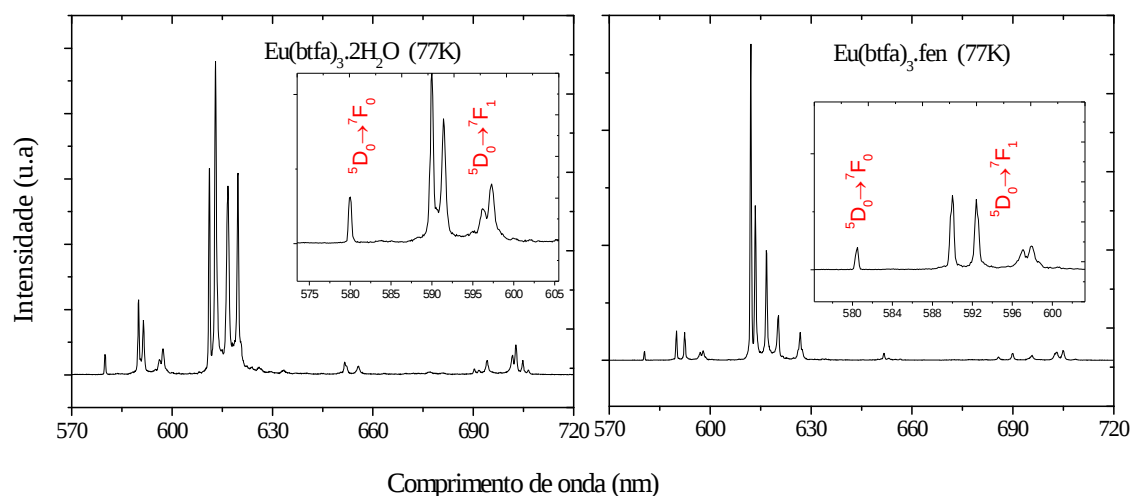


Figura 66. Espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$. O comprimento de onda de excitação foi de 380 nm.

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ normalmente apresentam-se como sinais largos e de difícil definição quanto ao número de linhas, principalmente nos espectros dos complexos na matriz de látex.

Os espectros de emissão dos complexos de európio no látex nas formas de macrocristais e filmes transparentes são idênticos, e por este motivo os espectros dos filmes transparentes foram omitidos.

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ dos complexos no látex PS-HEMA apresentam menor resolução que os complexos isolados, assim como observado para os complexos em solução etanólica (Fig. 67). O espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é bastante semelhante ao espectro de emissão do complexo em solução, o que pode estar relacionado a uma possível interação/substituição das moléculas de água da esfera de coordenação do Eu^{3+} com grupos da matriz polimérica.

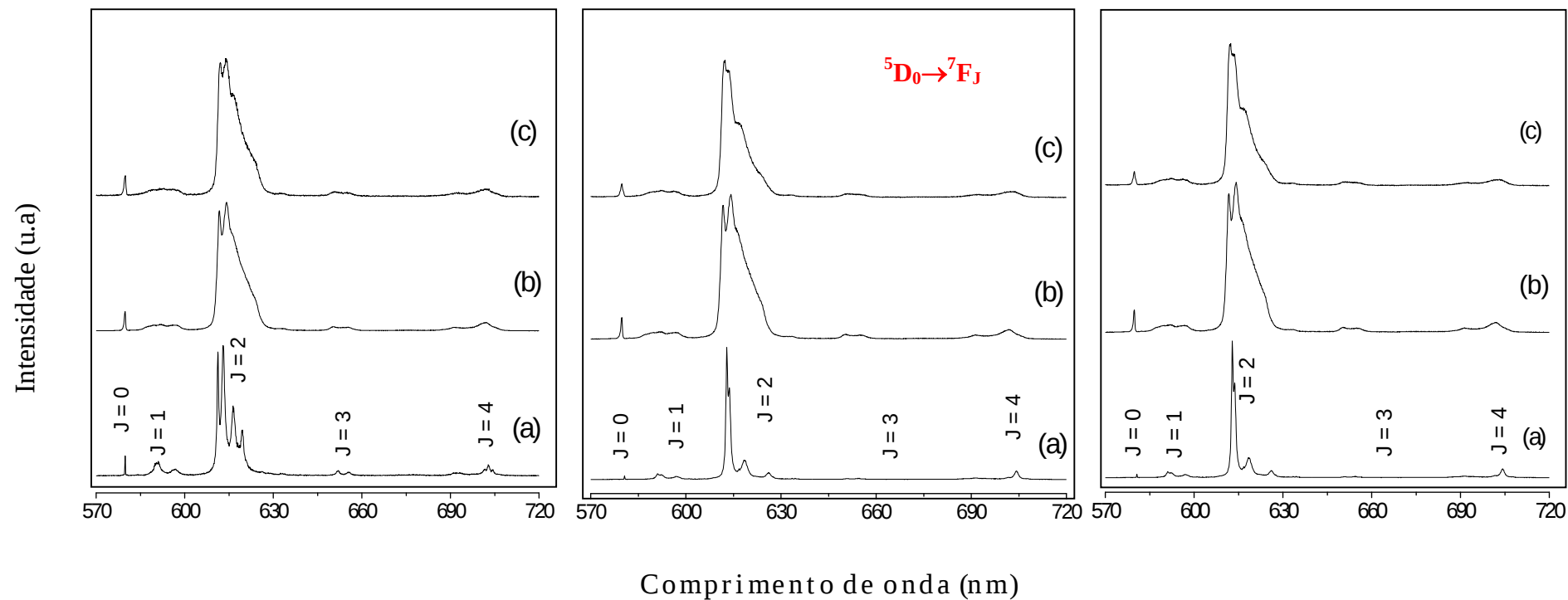


Figura 67. Espectros de emissão a 298 K dos complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (esquerda), $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (centro) e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ (direita), no estado (a) sólido, (b) em solução etanólica ($2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e (c) incorporados ao PS-HEMA pré-formado.

As Figuras 68, 69 e 70 apresentam sobrepostos os espectros de emissão dos complexos isolados no estado sólido e incorporados ao látex através da mistura física e polimerização com PS-HEMA.

A transição induzida por dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta contribuição dominante para a emissão em todos os espectros. Comparando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos complexos isolados com a dos complexos no látex, percebe-se que há um alargamento, e conseqüentemente um menor número de componentes Stark no caso dos complexos incorporados na matriz de látex. Estes resultados sugerem um ambiente menos ordenado dos íons Eu^{3+} no látex em comparação com o complexo isolado⁶⁰.

Na Figura 68, os perfis das bandas de emissão do complexo $Eu(btfa)_3 \cdot 2H_2O$ incorporado no látex através da mistura física (LMEH) e polimerização (LPEH15) são bastante semelhantes, e apresentam menor intensidade e resolução dos sinais quando comparados com o respectivo complexo isolados. Esta similaridade dos espectros de emissão dos látices sugere que o ambiente ao redor do íon Eu^{3+} é semelhante nos materiais obtidos pelos diferentes métodos de incorporação. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do complexo no látex apresenta um pequeno deslocamento para energias maiores em relação ao complexo puro.

Na Figura 69, o espectro de emissão do complexo $Eu(btfa)_3 \cdot bipy$ incorporado ao látex durante a polimerização (LPEB20) apresenta um maior número de componentes Stark do que o complexo incorporado através da mistura física da solução do complexo e dispersão do látex. O perfil de emissão do LPEB20 se assemelha ao do complexo isolado, enquanto que no LMEB percebe-se um alargamento das bandas. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do complexo no látex apresenta um significativo deslocamento desta transição para o vermelho (energias maiores) em relação ao complexo puro.

Este deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o vermelho, efeito *nefelauético*, pode ser atribuído ao maior caráter covalente do complexo na matriz em relação ao complexo isolado⁶¹.

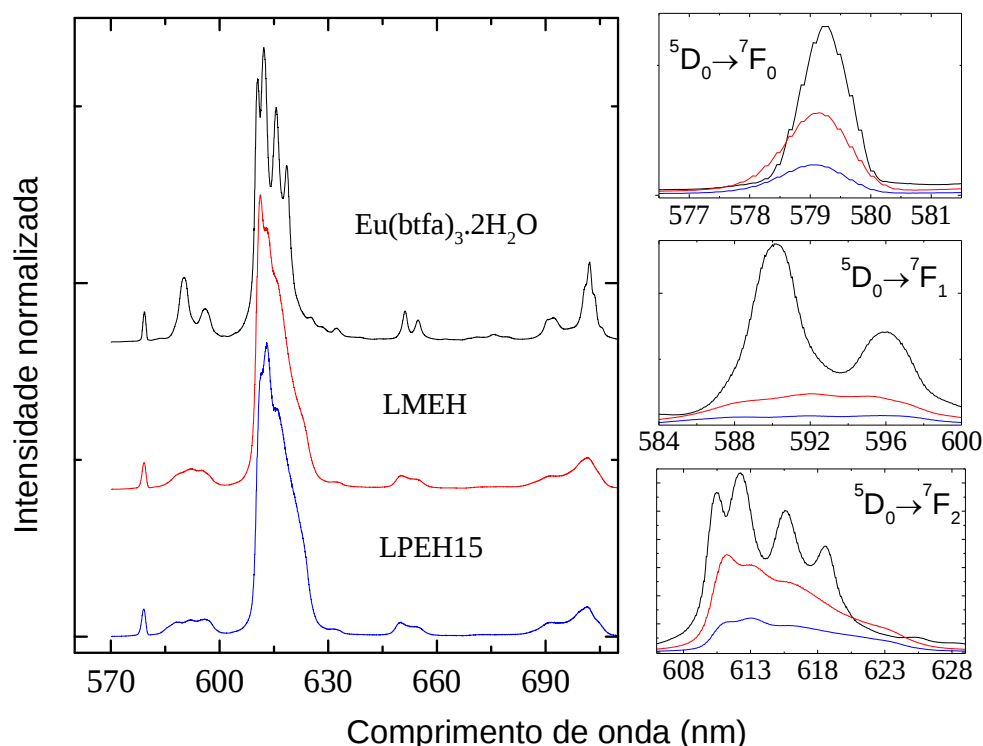


Figura 68. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado no látex (LMEH e LPEH15). Os comprimentos de onda de excitação foram de 375 nm para o complexo isolado e 322 e 348 nm para LMEH e LPEH15, respectivamente.

A energia de estabilização de complexos de íons lantanídeos é dominada por interações eletrostáticas entre a carga positiva dos íons lantanídeos e o momento multipolar elétrico dos ligantes. A participação dos orbitais 4f nas ligações é muito pequena, com valores de sobreposição, em geral, menor que 5 %⁶². No entanto, existem fortes evidências de que quando a parte não esférica do Hamiltoniano do campo ligante leva em conta a pequena sobreposição entre os sub-níveis 4f e a camada de valência do ligante, uma descrição muito melhor da separação dos níveis 4f é obtida, quando comparado com a descrição baseada puramente no modelo eletrostático⁶²⁻⁶³.

Malta e colaboradores⁶¹ têm incorporado ao modelo simples de recobrimento (SOM) para o campo ligante em compostos de lantanídeos, os conceitos de polarizabilidade da região de recobrimento (OP) e valência iônica específica (ISV), levando a interpretação do efeito do campo ligante em termos de contato potencial. Isto tem permitido estabelecer uma escala

ordinária de covalência em que o OP é usado para inferir o grau de covalência, de acordo com o efeito nefelauxético, definido como o deslocamento para o vermelho nas transições 4f-4f em relação ao íon livre⁶¹. Recentemente, uma aproximada correlação foi encontrada, acompanhando a clara tendência da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ deslocar para o vermelho com a fração covalente⁶⁴. A covalência embora pequena, é a responsável pelo efeito nefelauxético em compostos de lantanídeos.

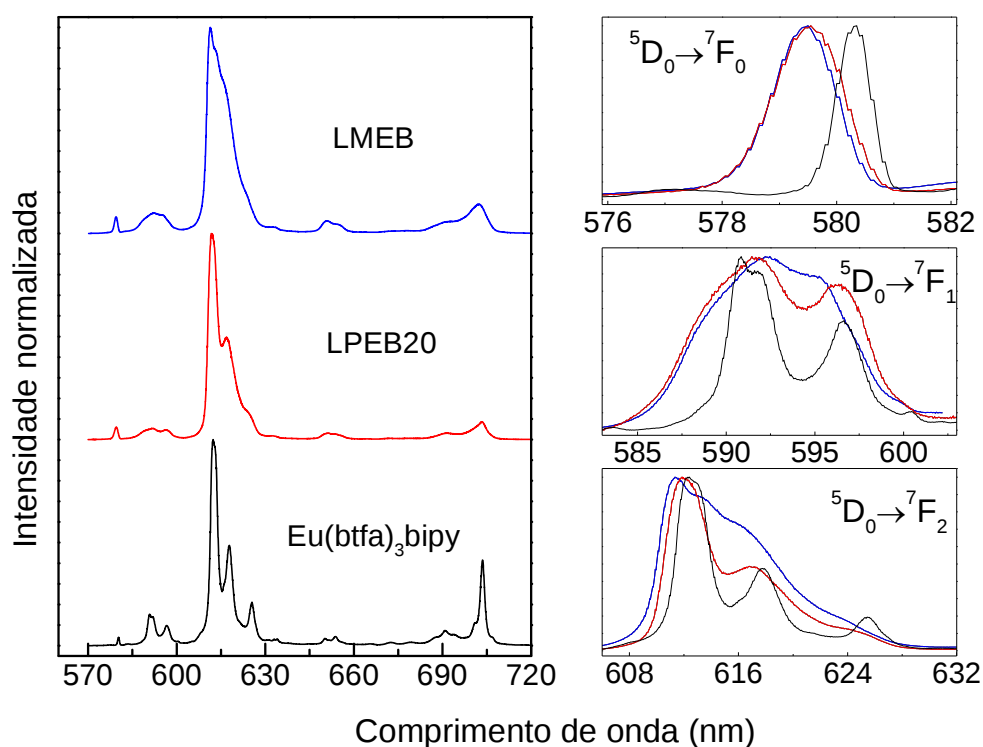


Figura 69. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$ isolado e no látex (LMEB e LPEB20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 370 nm para o complexo isolado e 322 e 327 nm para LMEB e LPEB20, respectivamente.

A tabela 10 apresenta a posição do pico de energia (E_{00}) referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para os complexos isolados e no PS-HEMA.

Tabela 10. Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

<i>Composto</i>	<i>Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (cm^{-1})</i>
Eu(btfa)₃.2H₂O	17.264,30
LMEH	17.267,87
LPEH15	17.270,56
Eu(btfa)₃.bipy	17.231,57
LMEB	17.258,64
LPEB20	17.256,25
Eu(btfa)₃.fen	17.249,41
LMEF	17.250,00
LPEF20	17.250,00

Pequenas alterações foram observadas na energia E_{00} do complexo Eu(btfa)₃.2H₂O quando este foi incorporado ao látex. No entanto, para o complexo Eu(btfa)₃.bipy um aumento significativo da energia E_{00} , deslocamento para o vermelho, foi observado. Para o complexo Eu(btfa)₃.fen não foi observada mudança na energia da E_{00} do complexo no látex em relação complexo isolado. Sendo assim, o deslocamento para o vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do complexo Eu(btfa)₃.bipy no látex, sugere um maior caráter covalente do íon Eu³⁺ neste ambiente. Para cada complexo de európio, o comportamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ no látex, é semelhante para os produtos obtidos pelos dois diferentes métodos de incorporação.

Comparando os espectros (Fig. 70) do complexo Eu(btfa)₃.fen no látex, LMEF e LPEF20, nenhuma mudança significativa nas posições dos picos de energia e no número de componentes Starks é observada, sugerindo mais uma vez que nos látices obtidos por diferentes métodos de incorporação, o ambiente ao redor do íon Eu³⁺ é semelhante.

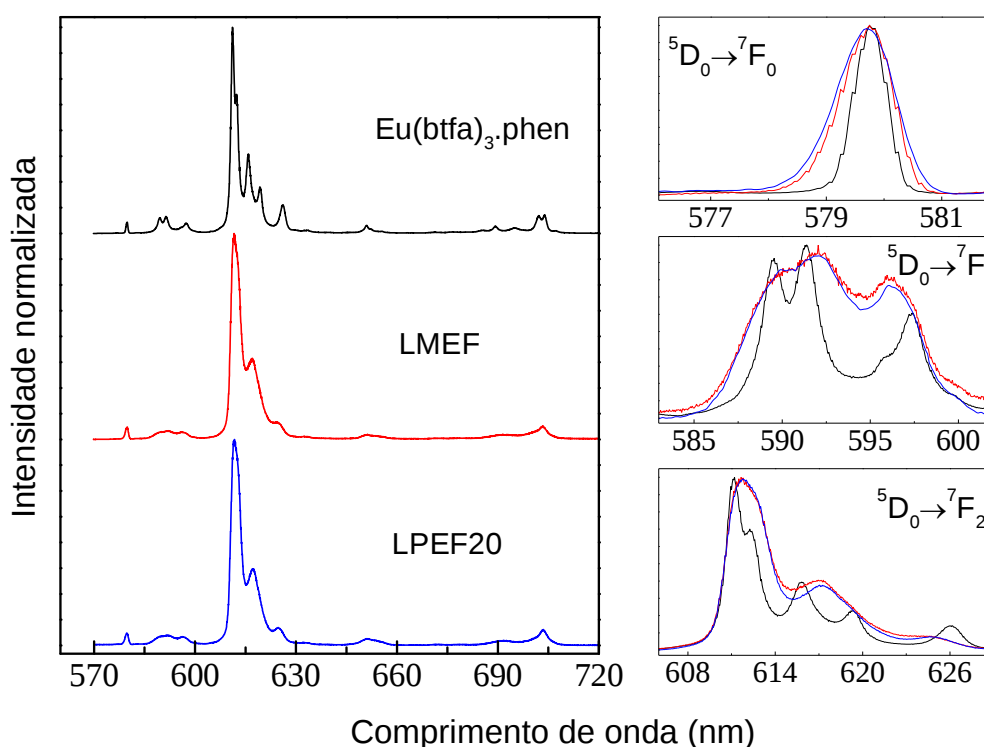


Figura 70. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{fen}$ isolado e no látex (LMEF e LPEF20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 370 nm para o complexo isolado e 329 e 325 nm para LMEF e LPEF20, respectivamente.

Os espectros de emissão no intervalo de 360-600 nm do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{bipy}$ isolado e no látex são apresentados nas Figuras 71 e 72, respectivamente. Percebe-se claramente que, no caso do complexo incorporado ao PS-HEMA na síntese (LPEB20), além das linhas estreitas características da emissão do íon Eu^{3+} , uma banda larga de baixa intensidade na região espectral azul-verde também é observada. Como esta emissão não está presente no espectro do complexo puro (Fig. 71), provavelmente tal emissão é atribuída a matriz, sugerindo assim a presença de um canal eficiente de transferência de energia entre o látex e o íon Eu^{3+} .

A banda de emissão de baixa intensidade atribuída a matriz, também é observada para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{fen}$ nos látices resultantes de ambos os processos de incorporação (Fig. 73). No entanto, para o complexo adicionado na síntese a intensidade é maior. Isto sugere que nas duas formas de incorporação o látex constitui um canal de transferência de energia para o íon Eu^{3+} .

Viviane de Araújo Cardoso

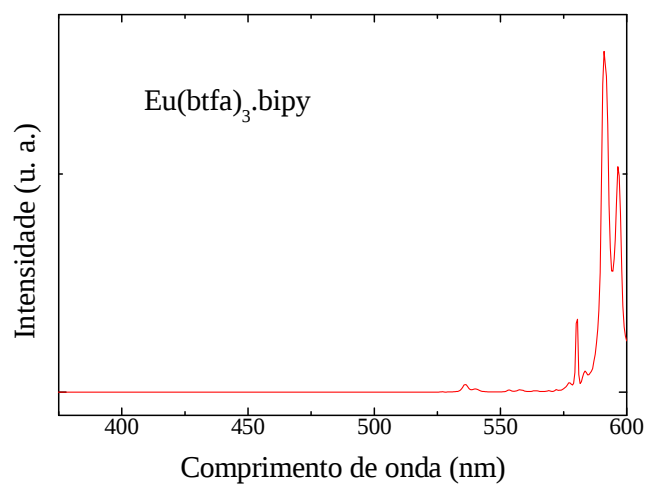


Figura 71. Espectros de emissão a temperatura ambiente do $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ excitado em 330 nm.

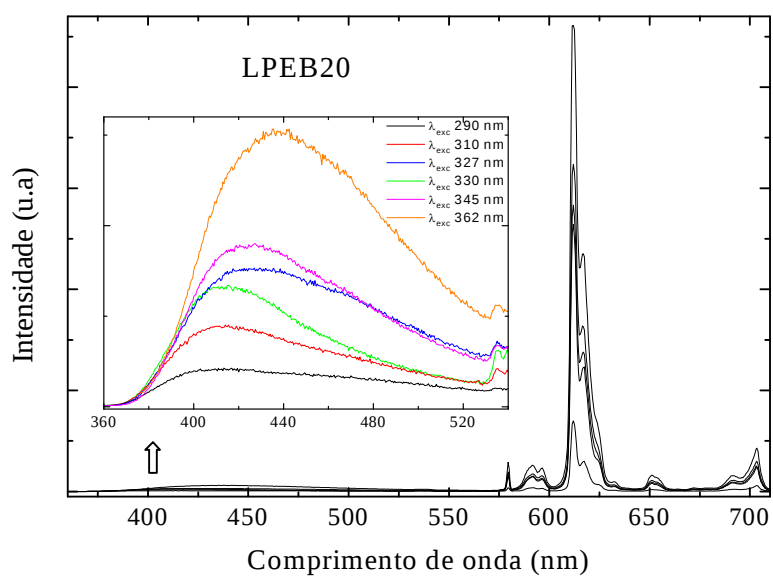


Figura 72. Espectros de emissão a temperatura ambiente do PS-HEMA- $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (20 mg) excitado em diferentes comprimentos de onda.

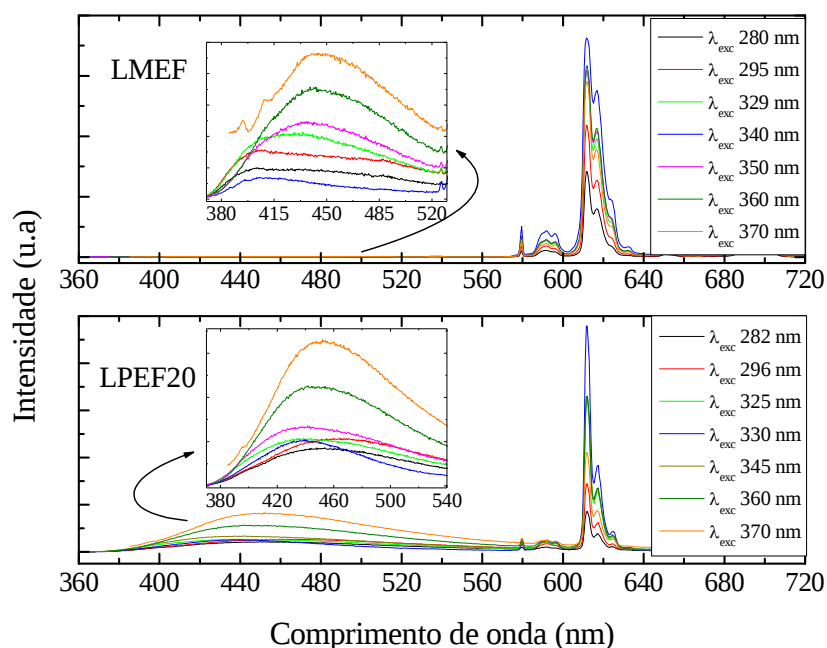


Figura 73. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3.\text{fen}$ incorporado nas partículas de PS-HEMA pré-formadas e na síntese, excitado em diferentes comprimentos de onda.

3.5.3. Tempo de vida e eficiência quântica de emissão do európio

As medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados fornecem informações sobre a população do estado excitado, bem como sobre os processos competitivos de decaimento radiativo e não-radiativo.

Para os complexos de európio isolados e no látex, os tempos de vida (τ) do estado excitado, $^5\text{D}_0$, foram medidos a temperatura ambiente, através do monitoramento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, e são ilustrados nas Figuras 74, 75 e 76. Nestes gráficos, as curvas de decaimento estão em escala logarítmica versus tempo de vida e as linhas sólidas representam o melhor ajuste linear (> 0.99) para os dados considerando apenas um sinal exponencial. Para os complexos de európio isolados e no látex, 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+} .

Comparando os tempos de vida dos complexos isolados, observa-se um aumento gradual de τ quando as moléculas de água da esfera de coordenação do íon Eu^{3+} são substituídas pelos ligantes bipyridina e fenantrolina, respectivamente. Este resultado está em concordância com dados da literatura², que mostram que quando as moléculas de água da primeira esfera de coordenação são substituídas pelos ligantes bipyridina e fenantrolina, a contribuição radiativa para o tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ cresce, enquanto que as contribuições não-radiativas diminuem. Por outro lado, observa-se uma diminuição gradual no tempo de vida quando estes complexos são incorporados ao látex pré-formado e na síntese, respectivamente. A única exceção é para o PS-HEMA/ $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que apresenta τ maior que o respectivo completo isolado.

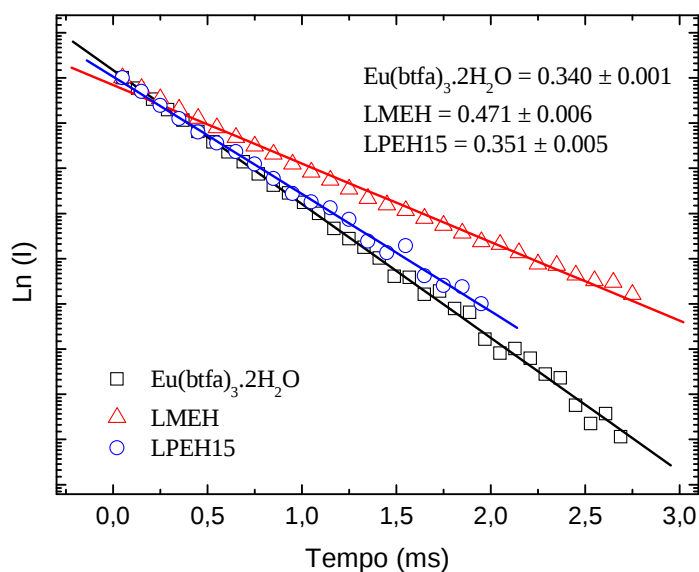


Figura 74. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e incorporado ao látex pré-formado (LMEH) e na síntese (LPEH15).

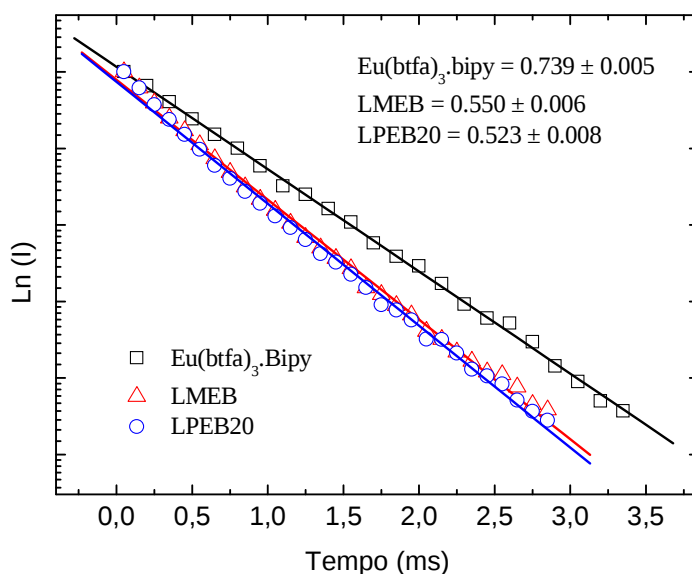


Figura 75. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ isolado e incorporado ao látex pré-formado (LMEB) e na síntese (LPEB20).

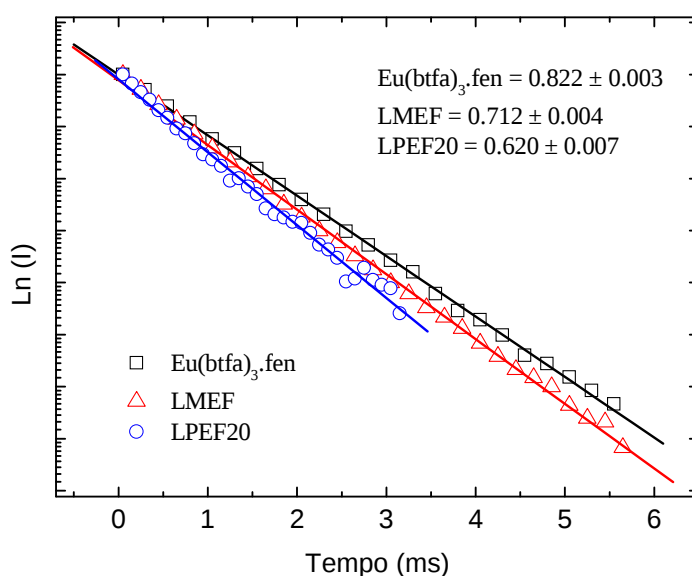


Figura 76. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{.fen}$ isolado e incorporado ao látex pré-formado (LMEF) e na síntese (LPEF20).

A partir dos espectros de emissão dos complexos isolados e no látex foram calculados os parâmetros de intensidade $4f-4f$ (Ω_2 e Ω_4) e a A_{RAD} (taxa radiativa). Esses parâmetros contêm contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. São determinados usando as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, tendo

Viviane de Araújo Cardoso

como referência a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é permitida por dipolo magnético⁶⁵⁻⁶⁷ e é fracamente afetada pelo ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Para o índice de refração foi usado o valor médio de 1,5⁶⁵.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de intensidade, taxas de decaimento e eficiência quântica para os complexos isolados no PS-HEMA. Os valores experimentais das taxas de decaimento total e não-radiativo foram determinadas substituindo os valores do tempo de vida da luminescência e A_{RAD} na Equação 9 (seção 2.4): $\tau^{-1} = A_T = A_{RAD} + A_{NRAD}$. A eficiência quântica de emissão (Eq. 10) do nível emissor 5D_0 é dada por:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}}$$

Tabela 11. 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).

Composto	Ω_2 (10^{-20}) cm^2	Ω_4 (10^{-20}) cm^2	I_{12}	A_{RAD} (s^{-1})	R_{02}	τ (ms)	A_T (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	$\eta(\%)$
Eu(btfa) ₃ .H ₂ O	11.64	4.64	6.70	490	0.0140	0.340 ± 0.001	2941	2451	16.7
LMEH	24.43	6.21	14.10	911	0.0140	0.471 ± 0.006	2123	1212	42.9
LPEH15	27.43	6.03	15.75	997	0.0140	0.351 ± 0.005	2849	1852	35.0
Eu(btfa) ₃ .bipy	12.01	7.19	6.962	531	0.0055	0.739 ± 0.005	1353	822	39.2
LMEB	19.07	6.40	11.03	748	0.0120	0.550 ± 0.006	1818	1070	41.1
LPEB20	24.50	5.22	14.21	898	0.0140	0.523 ± 0.008	1912	1014	47.0
Eu(btfa) ₃ .fen	15.49	4.54	9.007	605	0.0100	0.822 ± 0.003	1216	611	49.8
LMEF	27.55	4.82	16.06	985	0.0130	0.712 ± 0.004	1404	419	70.2
LPEF20	22.78	4.57	13.29	842	0.0140	0.620 ± 0.007	1613	771	52.2

O comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é evidenciado comparando os valores de Ω_2 dos complexos isolados. Quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes bipyridina e fenantrolina há um crescimento nos valores de Ω_2 , indicando que os ligantes heterobiaris contribuem para aumentar o caráter covalente das ligações nos complexos². Além disso, a eficiência quântica de emissão também aumenta quando as moléculas de água são substituídas, refletindo a significativa diminuição de A_{NRAD} . Este comportamento é uma consequência da ausência de moléculas de água coordenadas ao íon

Viviane de Araújo Cardoso

Eu^{3+} , considerando que as moléculas de H_2O agem como eficientes supressores da intensidade luminescente via processos não-radiativos devido ao acoplamento entre o nível emissor $^5\text{D}_0$ e os osciladores O-H de maior energia ⁵⁴.

Quando os complexos são incorporados ao látex, os valores de Ω_2 e a eficiência quântica de emissão aumentam consideravelmente em relação aos complexos isolados, mais pronunciadamente para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Isso significa que o látex pode estar agindo como sensibilizador, transferindo energia para o íon európio.

A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ tem sido atribuída ao efeito de mistura dos Js, que é a mistura entre estados com diferentes números quânticos J ⁶⁸. O parâmetro de intensidade (R_{02}) é simplesmente a razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e pode dar informações sobre o efeito de mistura dos Js associado com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Os valores de R_{02} na Tabela 11 mostram não haver mudanças neste parâmetro quando o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é incorporado ao látex. Por outro lado, para os complexos com bipy e fen é observado um aumento nos valores de R_{02} para estes complexos no látex.

A influência da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser inferida pela razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (I_{12}).

$$I_{12} = \frac{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2}{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1} \quad (15)$$

Normalmente verifica-se nos complexos de Eu^{3+} que quanto maior o parâmetro I_{12} , menor é o caráter centrosimétrico do complexo ⁶⁹. Os valores de I_{12} apresentados na Tabela 11 mostram que ocorre uma diminuição da simetria dos complexos quando estes são incorporados ao látex.

3.5.4. Luminescência do térbio

3.5.4.1. Excitação

Os espectros de excitação dos complexos isolados e na matriz de látex foram adquiridos a temperatura ambiente, com emissão monitorada em 540 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) e são apresentados nas Figuras 77, 78 e 79.

Os complexos $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ apresentam uma banda larga entre 240-460 nm, com máximos em 377, 360 e 376 nm, respectivamente, associadas a absorção dos ligantes. As bandas de excitação dos complexos $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ no látex apresentam mudanças significativas e são deslocadas para menores comprimentos de onda, em relação aos complexos isolados. Por outro lado, observa-se que para os complexos no látex pré-formado e na síntese os espectros são semelhantes, o que indica que o ambiente químico ao redor do íon Tb^{3+} é o mesmo independentemente do método de incorporação. Já os espectros de absorção do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ no látex apresentam bandas de absorção mais estreitas e deslocadas para comprimentos de onda menores em relação ao complexo isolado.

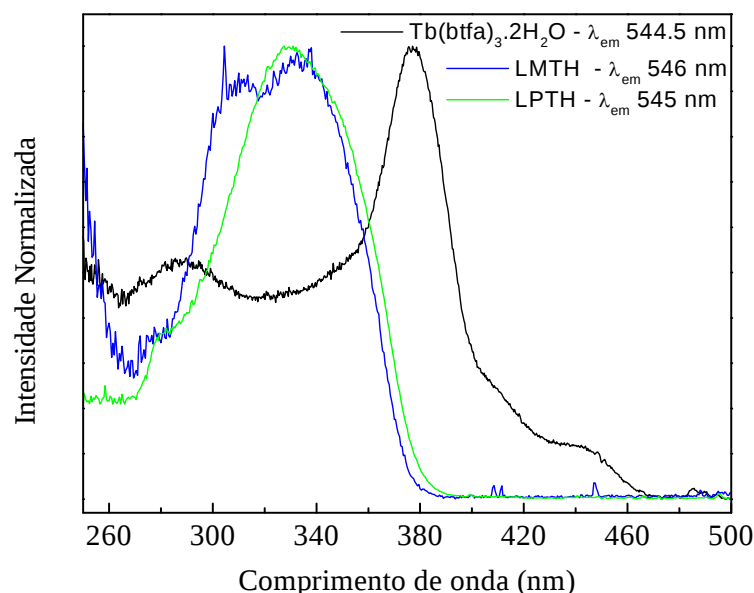


Figura 77. Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro e incorporado ao látex (LMTH e LPTH20).

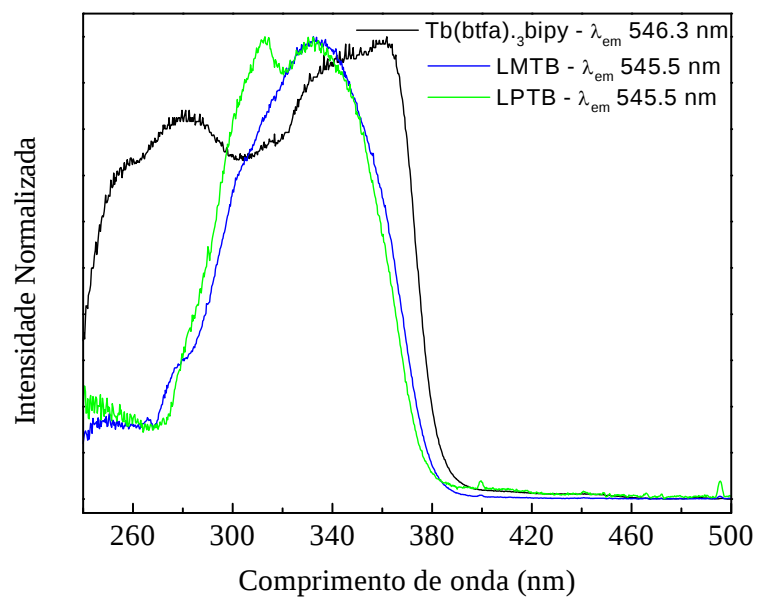


Figura 78. Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.bipy}$ puro e incorporado ao látex (LMTB e LPTB20).

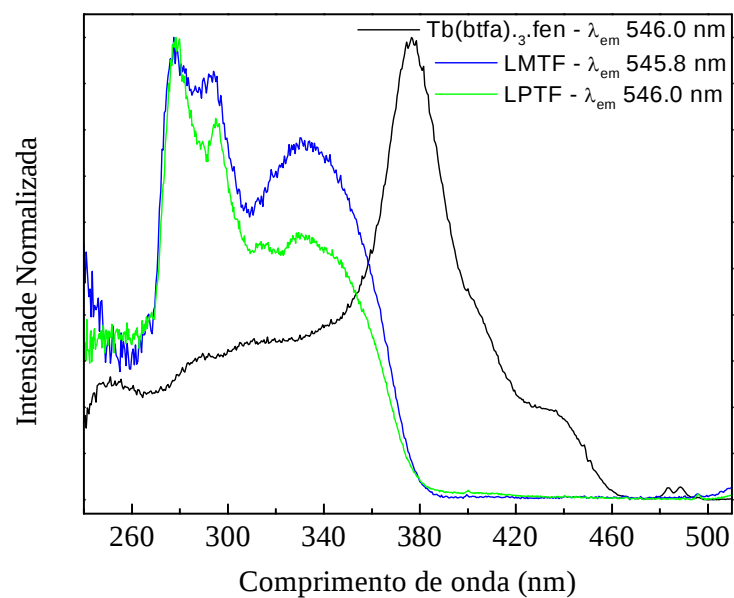


Figura 79. Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{.fen}$ puro e incorporado ao látex (LMTF e LPTF20).

3.5.4.2. Emissão

Para os complexos de térbio não foi possível registrar os espectros de emissão em solução e nos filmes transparentes devido à fraca luminescência exibida por estas amostras. A supressão da luminescência dos complexos de Tb^{3+} com btfa em solução pode ser explicada ou pela interação (aproximação ou substituição) de moléculas do solvente na esfera de coordenação do íon Tb^{3+} ou considerando a variação na energia do estado tripleto do ligante devido ao efeito solvente. A diferença de energia entre o estado tripleto do btfa (21727 cm^{-1}) e o nível emissor $^5\text{D}_4$ (20569 cm^{-1}) do Tb^{3+} é pequena, o que favorece o processo de retrotransferência de energia do $^5\text{D}_4$ do íon para o estado tripleto do ligante. Em solução, o solvente pode interagir com o complexo modificando a posição do nível de energia do estado tripleto do ligante, que no caso do btfa, é ressonante com o nível emissor do íon Tb^{3+} . Caso o solvente interaja com o complexo diminuindo a energia do estado tripleto, o processo de retrotransferência é favorecido e a supressão da luminescência aumenta.

Um efeito semelhante ao do solvente pode ser observado ao considerar a interação dos complexos de Tb^{3+} com o PS-HEMA. Porém neste caso, ao interagir com o íon, o látex tende a aumentar o nível de energia do estado tripleto do ligante tornando a transferência de energia do btfa para o íon Tb^{3+} mais eficiente. Este efeito foi confirmado com o diagrama de níveis de energia para o ligante no complexo de Gd^{3+} isolado e no látex mostrado na Figura 59. Além disso, o complexo $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sintetizado sob as mesmas condições dos demais utilizando a proporção 95% de Tb e 5% de Eu, também mostrou que o estado emissor do íon Tb^{3+} é realmente favorecido no ambiente do látex. O complexo $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ luminesce no amarelo, e como pode ser observado na Figura 80 exibe as principais linhas de emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . Quando este complexo foi incorporado ao látex, passou a luminescer no verde e apenas as linhas do Tb^{3+} são observadas no espectro de emissão. Isso acontece porque o aumento do estado tripleto do ligante no látex favorece a transferência de energia para o estado emissor $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} preferencialmente ao estado emissor $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} .

Este aumento do estado tripleto do ligante favorecendo a transferência de energia do btfa para o $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , justifica a maior luminescência do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no látex em relação ao complexo isolado (discutido na secção 3.3.2).

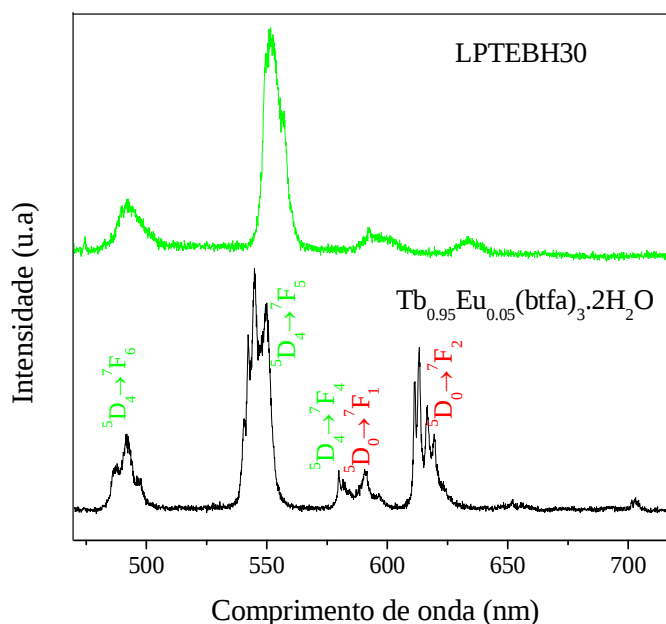


Figura 80. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex (LPTEBH30). O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm para ambos espectros.

As Figuras 81-83, apresentam sobrepostos os espectros de emissão dos complexos $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ isolados no estado sólido e no PS-HEMA. Todos os espectros apresentaram picos referentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, características do Tb^{3+} . As transições sensíveis ao ambiente químico são especialmente as $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,4,2}$ e a de maior intensidade é a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

Comparando os espectros de emissão dos complexos de térbio isolados e no látex percebe-se que nenhuma mudança significativa é observada nas linhas de emissão, apenas uma menor resolução dos complexos no látex. Além disso, os espectros resultantes dos dois métodos de incorporação são idênticos, o que indica um ambiente semelhante para os íons Tb^{3+} incorporados nas partículas pré-formadas e na síntese do PS-HEMA.

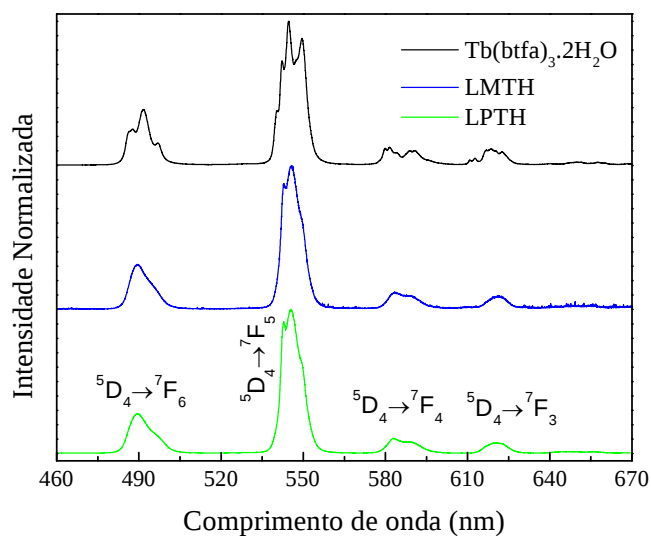


Figura 81. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex (LMTH e LPTH20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 377 nm para o complexo isolado e 304 e 330 nm para LMTH e LPTH20, respectivamente.

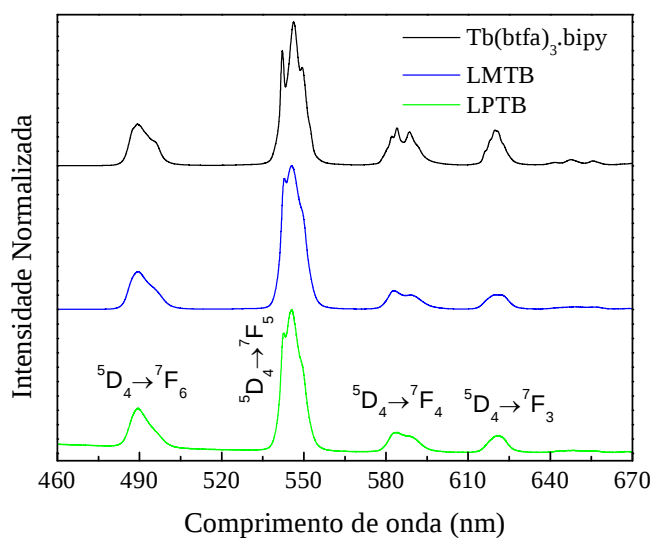


Figura 82. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ isolado e no látex (LMTB e LPTB20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 360 nm para o complexo isolado e 333 e 312 nm para LMTB e LPTB20, respectivamente.

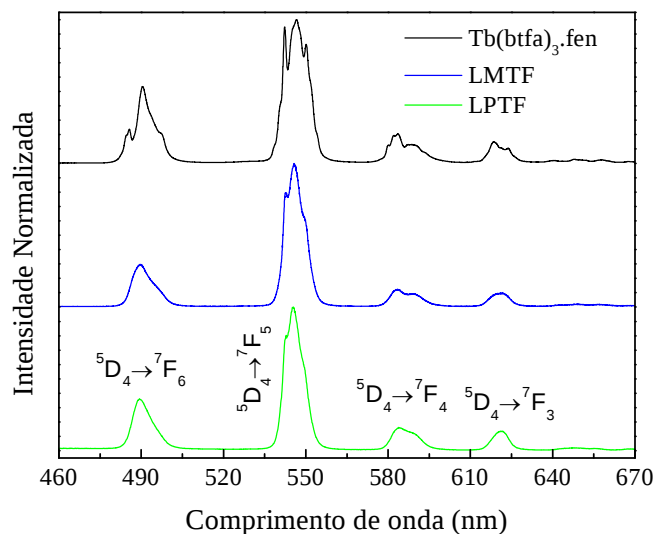


Figura 83. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3.\text{fen}$ isolado no látex (LMTF e LPTF20). Os comprimentos de onda de excitação foram de 377 nm para o complexo isolado e 330 e 295 nm para LMTF e LPTF20, respectivamente.

Os espectros de emissão obtidos no intervalo de 360-700 nm do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex são apresentados na Figura 84. Assim como observado para os complexos de európio, percebe-se que quando o complexo de térbio é incorporado ao PS-HEMA, além das linhas estreitas características da emissão do Tb^{3+} , uma banda larga de baixa intensidade é observada entre 360-450 nm. Esta banda de emissão, provavelmente do látex, não é observada no espectro do complexo puro, e sugere a existência de uma canal de transferência de energia entre o látex e o Tb^{3+} .

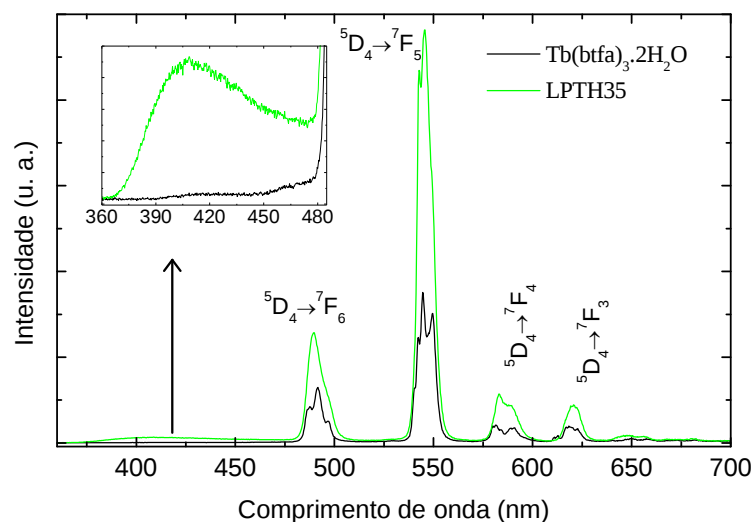


Figura 84. Espectros de emissão a temperatura ambiente do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolado e no látex (LPTH35). Os comprimentos de onda de excitação foram de 310 nm para o complexo isolado e 288 nm para o LPTH35.

3.5.5. Tempo de vida da luminescência dos complexos de térbio

Os tempos de vida (τ) do estado excitado, $^5\text{D}_0$, para os complexos de térbio isolados e no látex foram medidos a temperatura ambiente e são apresentados na Tabela 12.

As Figuras 85, 86 e 87 exibem as curvas de decaimento para os complexos isolados e no látex, respectivamente. Os complexos puros apresentam uma curva de decaimento que se ajustam a uma exponencial de primeira ordem, enquanto que os complexos na matriz de látex apresentam um decaimento bi-exponencial, o que sugere a existência de diferentes sítios de simetria para o íon Tb^{3+} no látex.

Comparando os tempos de vida dos complexos isolados, observa-se um aumento gradual de τ quando as moléculas de água da esfera de coordenação do íon Tb^{3+} são substituídas pelos ligantes bipyridina e fenantrolina, assim como observado para os complexos de európio. Quando estes complexos são incorporados ao látex o tempo de vida (considerando o maior valor) também aumenta, sugerindo um aumento na contribuição da taxa radiativa de emissão.

Tabela 12. Tempo de vida (τ) do estado emissor 5D_4 dos complexos de Tb^{3+} isolados e no látex.

Amostra	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_1	τ_2
Tb(btfa) ₃ .H ₂ O	377 nm	545.0 nm	0.0328 ± 0.0011	
LMTH	304 nm	545.5 nm	0.0409 ± 0.0009	0.1844 ± 0.0034
LPTH35	330 nm	545.5 nm	0.0440 ± 0.0009	0.1813 ± 0.0039
Tb (btfa) ₃ .bipy	360 nm	546.0 nm	0.1940 ± 0.0027	
LMTB	333 nm	546.0 nm	0.0609 ± 0.0008	0.3005 ± 0.0040
LPTB15	312 nm	545.5 nm	0.0489 ± 0.0011	0.2583 ± 0.0070
Tb(btfa) ₃ .fen	377 nm	546.0 nm	0.1174 ± 0.0002	
LMTF	330 nm	545.5 nm	0.0431 ± 0.0007	0.2191 ± 0.0038
LPTF30	295 nm	545.5 nm	0.0412 ± 0.0008	0.2880 ± 0.0081

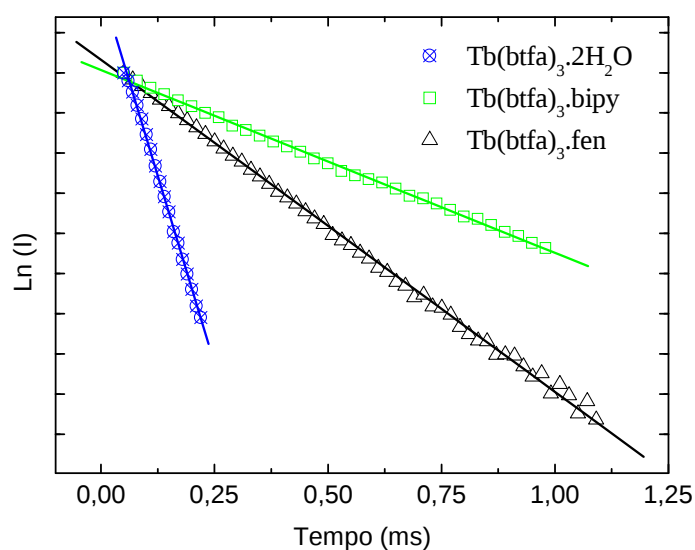


Figura 85. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para o complexos de térbio.

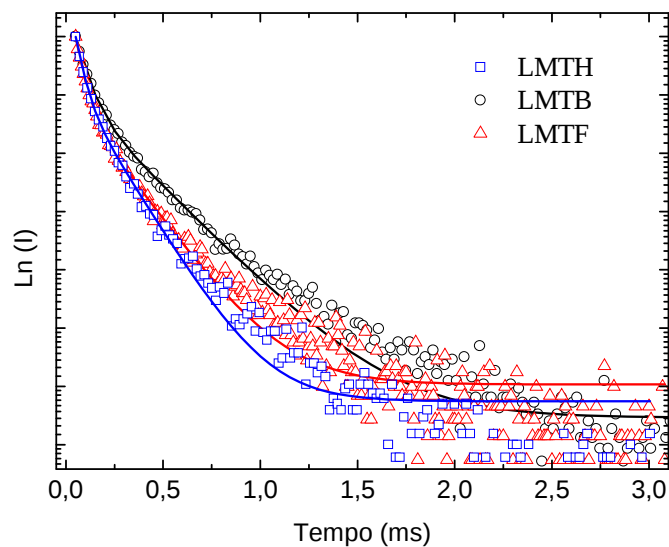


Figura 86. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para os complexos incorporados ao látex pré-formado: $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LMTH), $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (LMTB) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ (LMTF).

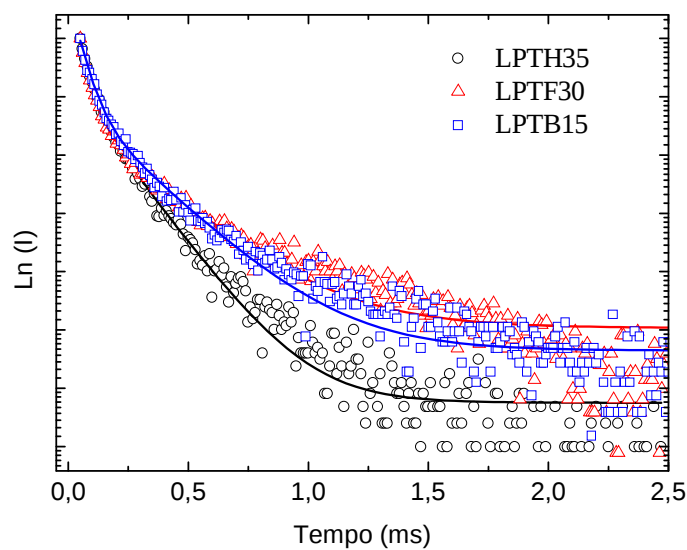


Figura 87. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para os complexos incorporados na síntese do látex: $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LPTH35), $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (LPTB15) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot \text{fen}$ (LPTF30).

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 Conclusões

- Complexos de európio e térbio, $\text{Ln}(\text{btfa})_3.\text{nL}$, foram incorporados ao látex PS-HEMA através da adição de solução dos complexos ao látex pré-formado, e adição dos complexos na polimerização em emulsão. Em ambos os casos, nanopartículas e filmes luminescentes foram formados.
- A luminescência e estabilidade das dispersões de PS-HEMA polimerizadas com os compostos de coordenação, $\text{Tb}(\text{btfa})_3.\text{nL}$, indicam que tais complexos estão presentes dentro das partículas, enquanto que os complexos incorporados ao látex pré-formado encontram-se apenas na superfície. Neste último, as imagens de EDX e ESI-TEM mostram que os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} encontram-se distribuídos de maneira uniforme por toda a superfície das partículas.
- O estudo sistemático da adição dos compostos de coordenação, $\text{Ln}(\text{btfa})_3.\text{nL}$, durante a polimerização em emulsão do PS-HEMA mostrou que é possível controlar a morfologia das partículas formadas. Partículas de maior área superficial, do tipo doughnut ou rosca, foram obtidas com a adição de complexos de lantanídeos contendo moléculas de água em sua esfera de coordenação, enquanto que as partículas polimerizadas com adição de complexos com fenantrolina, $\text{Ln}(\text{btfa})_3.\text{fen}$, apresentaram morfologia esférica.
- A semelhança dos espectros de luminescência e tempo de vida dos complexos no interior e superfície das partículas em relação ao complexo isolado no estado sólido indica que o tipo de interação dos complexos com o látex é o mesmo, sejam tais compostos incorporados durante ou depois da síntese.

- Os espectros de emissão dos complexos no látex obtidos no intervalo de 360-700 nm mostram, além das linhas estreitas características da emissão do íon Ln^{3+} , uma banda larga de baixa intensidade na região entre 360-540 nm. Esta banda de emissão, atribuída ao látex, não é observada no espectro do complexo puro, e sugere a existência de um canal de transferência de energia entre o látex e o Ln^{3+} .
- As linhas de emissão do íon európio presentes nos espectros de excitação dos complexos isolados, desaparecem ou tem intensidade muito baixa nos espectros dos complexos incorporados na matriz, indicando que o látex contribui para aumentar o processo de sensibilização do európio.
- Os compostos de coordenação, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{L}$, apresentaram uma aumento nos valores de Ω_2 e da eficiência quântica de emissão quando foram incorporados ao látex, o que significa que o látex contribui para aumentar o caráter covalente das ligações nos complexos e que também pode está transferindo energia para o íon európio.
- Os complexos de térbio, $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{L}$, apresentaram uma curva de decaimento do estado excitados de primeira ordem. No entanto, quando incorporados ao látex passaram a apresentar um decaimento bi-exponencial, sugerindo a existência de diferentes sítios de simetria para o íon Tb^{3+} no látex. Além disso, há um aumento no tempo de vida destes compostos no látex em relação ao mesmo isolado, o que indica aumento na contribuição da taxa radiativa de emissão.
- A maior luminescência do complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na superfície e interior das partículas de látex em relação ao mesmo puro no estado sólido, deve-se ao aumento da energia do estado tripleto do ligante neste ambiente, o que torna a transferência de energia do ligante para o íon Tb^{3+} mais eficiente, devido a diminuição do processo de retro-transferência entre os estados emissores do íon Tb^{3+} e do ligante. Pelo mesmo motivo, o complexo $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que luminesce no amarelo, quando incorporado ao látex passa a luminescer no verde e apenas as linhas do Tb^{3+} são observadas no espectro de emissão, uma vez que o aumento do estado tripleto do ligante no látex favorece a transferência de energia para o estado emissor $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} preferencialmente ao estado emissor $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} .

4.2. Perspectivas

Este estudo preliminar e inédito sobre a incorporação de compostos de coordenação luminescentes a partículas de PS-HEMA, mostrou que é possível controlar a morfologia de partículas de látex obtidas por polimerização em emulsão. Porém, não é um sistema de fácil compreensão, e o espaço está aberto para novas discussões e investigações que possibilitem um melhor entendimento a respeito dos fenômenos relacionados à interação entre o látex e compostos com propriedades semelhantes aos complexos de lantanídeos, que permitam por exemplo, inferir mais claramente sobre a natureza e formação de estruturas anômalas, do tipo doughnuts, e os mecanismos associados à emissão de luz destes novos materiais. A continuidade deste trabalho é sugerida através das seguintes perspectivas:

- Preparar novas amostras para estudo sistemático dos espectros de infravermelho, que permitam confirmar ou não a interação dos compostos de coordenação com a hidroxila das unidades de HEMA ou com algum outro grupo pertencente ao látex. As seguintes amostras para análise são sugeridas: PS-HEMA com com adição de maiores quantidades de complexo (> 100 mg), mistura dos monômeros e complexos (St- $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$ e HEMA- $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$), PS-HEMA/ $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$ com diferentes quantidades de KPS, poliestireno/complexo (PS/ $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$) e poli- metacrilato de 2-hidroxietila/complexo (PHEMA/ $\text{Ln}(\text{btfa})_3.n\text{L}$).
- Realizar o estudo espectroscópico (luminescência, excitação, tempo de vida, energia do estado tripleto do ligante e eficiência quântica de emissão) das amostras sugeridas no item anterior visando identificar a natureza da interação dos complexos com a matriz e os mecanismos associados à transferência de energia do látex para os compostos de coordenação.
- Estudar a fotoestabilidade dos complexos puros e incorporados ao látex através das possíveis variações na intensidade de emissão destas amostras expostas a luz UV.
- Realizar o estudo morfológico das partículas de látex polimerizadas com 30 mg de $\text{Ln}(\text{btfa})_3.2\text{H}_2\text{O}$ e diferentes quantidades do monômero hidrofílico (HEMA), para

verificar a influência da hidrofilicidade do sistema na formação de partículas com cavidades.

- Verificar como se encontram distribuídos os elementos Eu, Tb, S, C e O nas partículas de látex (esféricas e do tipo doughnuts) através do mapeamento destas amostras microtomizadas e analisadas por espectroscopia por perda de energia de elétrons (ESI-TEM).
- Sintetizar e analisar a morfologia de partículas de PS-HEMA polimerizadas com compostos de coordenação de íons lantanídeos de diferentes hidrofilicidades.

Referências

- [1]. M. T. Cheng, K. L. Rinehart, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7411.
- [2]. S. Alves-Jr., “Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -Dicetonas com Íons Lantanídeos (III)”, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1998.
- [3]. C. G. Gameiro, “Supressão seletiva da luminescência de nanofilmes de complexos de lantanídeos induzida por radiação UV-n-DOMO: um dosímetro molecular”, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [4]. M. E. de Mesquita, S. Alves-Jr, F. C. Oliveira, R.O. Freire, N. B. C. Jr, G. F. de Sá, Inorganic Chemistry Communications, 5 (2002) 292.
- [5]. M. E. de Mesquita, S.A. Júnior, N. B. C. Júnior, R. O. Freire, F.R.G. e Silva, G.F. de Sá, Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 183.
- [6]. A. P. T. De Souza, “Uma Investigação Teórica e Experimental das Propriedades Luminescentes de Novos Complexos de Lantanídeos com β -cetoésteres” Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [7]. S. Chen, H.S. Chang, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 28 (1990) 2547.
- [8]. M. Okubo, S. Kamei, T. Matsumoto, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 24 (1986) 3109.
- [9]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Colloids Surf. A, 144 (1998) 207.
- [10]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Langmuir, 15 (1999) 4447.
- [11]. F. Lin, D. J. Méier, Langmuir 11, (1995) 2726.

- [12]. M. Okubo, Makromol. Chem., Msktomol. Symp. 35/36, (1990) 307.
- [13]. F. Galembeck, M. Braga, M. C. V. M. Silva, A. H. Cardoso, Coll. Surf. A, 164 (2000) 217.
- [14]. B. Akkök, O. Peckan, J. Coll. Interf. Sci., 246 (2002) 348.
- [15]. H. Shirahama, T. Suzawa, J. Appl. Polym. Sci., 29 (1984) 3651.
- [16]. D. C. Blackley, "Latices" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (H.F. Mark, J.I. Kroschwits; Eds.) V. 8, p. 647-677, John Wiley & Sons, New York, (1987).
- [17]. C. Y. Liang, S. Krimm, J. Polym. Sci., 27 (1958) 241.
- [18]. W. T. K. Stevenson, R. A. Evangelista, R. L. Broughton, M. V. Sefton, J. Appl. Polym. Sci., 34 (1987) 65.
- [19]. J. Gregory, Critical Reviews in Enviromental Control, 19 (3) (1989) 185.
- [20]. M. Braga, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Langmuir, 19 (2003) 7580.
- [21]. J. Hu, H. Zhao, Q. Zhang, W. He, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 1124.
- [22]. C. Du, Y. Xu, L. Ma, W. Li, Journal of Alloys and Compounds, 265 (1998) 81.
- [23]. D. Wang, J. Zhang, Q. Lin, L. Fu, H. Zhang, B. Yang, Journal of Materials Chemistry, 13 (2003) 2279.
- [24]. C. C. S. Cardoso, "Uma nova classe de complexos de íons lantanídeos luminescentes em solução aquosa: síntese, caracterização e estudos espectroscópicos", Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (2000).
- [25]. W. Grygil, M. Starzak, Journal of Luminescence, 63 (1995) 47.

- [26]. R. F. Egerton, "Electron Energy Loss Spectroscopy in Electron Microscopy", Plenum Press, New York, (1986).
- [27]. F. Galembeck, "Latex Particles Heterogeneity: Origins, Detection and Consequences" in "Polymer Interfaces and Emulsions", Marcel Dekker, New York (1999) 119.
- [28]. Y. Inomata, T. Wada, H. Handa, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, J. Biomaterials Science-Polymer, 5 (1994) 293.
- [29]. S. Hemmila, V. M. Dakubu, H. Mikkala, Anal. Biochem., 137 (1984) 335.
- [30]. L. Kokko, T. Lövgren, T. Soukka, Analytica Chimica Acta, 585 (2007) 17.
- [31]. H. Tamai, H. Yasuda, J. Colloid Interface Science., 185 (1997) 287.
- [32]. H. Tamai, H. Sakurai, Y. Hirota, F. Nishiyama, H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. 56 (1985) 441.
- [33]. M. Latva, H. Takalo, V. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, Journal of Luminescence, 75 (1997) 149.
- [34]. W. M. Faustino, S. Alves Jr., L. C. Thompson, G. F. De Sá, O. L. Malta, A. M. Simas, International Journal of quantum chemistry, 103 (2005) 572.
- [35]. H. Hoffmann, Adv. Mater., 6 (1994) 116.
- [36]. S. V. Canevarolo, "Técnicas de caracterização de polímeros", Ed. Artliber, (2004).
- [37]. J. A. Davidson, E. A. Collins, J. Collid. Interf. Sci. 40 (1972) 437.
- [38]. W. I. Chiu, S. M. Lai, L. W. Chen, C. C. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 42 (1991) 2787.
- [39]. J. E. Seeberg, J. C. Berg, Colloids Surf., 100 (1995) 139.
- [40]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, Langumir, 14 (1998) 3187.

- [41]. H. Ahmad, A. H. M. T. Islam, M. Amran Hossain, M. A. Jalil Miah, K. Tauer, *e-Polymers*, 30 (2006) 1.
- [42]. S. Chen, H.S. Chang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 28 (1990) 2547.
- [43]. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Colloids Surf. A*, 144 (1998) 207.
- [44]. K. Kang, C. Y. Kan, Y. Du, D. S. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 433.
- [45]. P. H. Wang, C. Y. Pan, *Coll. Polym. Sci.*, 279 (2001) 98.
- [46]. G. W. Ceska, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (1974) 427.
- [47]. B. Z. Yang, L. W. Chen, W. Y. Chiu, *Polym. J.*, 29 (1997) 737.
- [48]. B. Z. Yang, L. W. Chen, W. Y. Chiu, *Polym. J.*, 29 (1997) 744.
- [49]. R. A. Cox, M. C. Wilkinson, M. Creasey, *Nature*, 252 (1974) 468.
- [50]. M. C. Wilkinson, A. R. Goodall, J. Hearn, *Journal of Polymer Science*, 15 (1977) 2193.
- [51]. R. A. Cox, M. C. Wilkinson, M. Creasey, A. R. Goodall, J. Hearn, *Journal of Polymer Science*, 15 (1977) 2311.
- [52]. M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuta, T. Matsumoto, *J. Polymer Sci.: Polymer Letters Edition*, 19 (1981) 143.
- [53]. K. Tauer, R. Deckwer, I. Kuhn, C. Schellenberg, *Colloid Polym. Sci.*, 277 (1999) 607.
- [54]. E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona, E. E. S. Teotônio, R. Reyes, G. E. S. Brito, M. C. F. C. Felinto, *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005) 2643.
- [55]. H. F. Brito, G. K. Liu, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 4334.

- [56]. G. Blasse, L. H. Brixner, *Rev. Trav. Chim. Pays. Bas.*, 109 (1990) 172.
- [57]. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 1542.
- [58]. M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. S. Teotônio, O. L. Malta, *Sol. State Chem.*, 171 (2003) 189.
- [59]. G. Blasse, G. J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lenh, B. Alpha, *Chem. Phys. Lett.*, 146 (1988) 3.
- [60]. S-J. Seo, D. Zhao, K. Suh, J. H. Shin, B-S. Bae, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 565.
- [61]. O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.*, 282 (2002) 21.
- [62]. D. Garcia, M. Faucher, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 5554.
- [63]. O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.*, 88 (1982) 353.
- [64]. L. D. Carlos, O. L. Malta, R. Q. Albuquerque, *Chem. Phys. Lett.*, 415 (2005) 238.
- [65]. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr., A.V. M. de Andrade, *J. Lumin.*, 75 (1997) 255.
- [66]. O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, *J. Lumin.*, 69 (1996) 77.
- [67]. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 1542.
- [68]. D. F. Parra, A. Mucciolo, H. F. Brito, L. C. Thompson, *J. Solid. Stat. Chem.*, 171 (2003) 412.
- [69]. R. Reisfeld, C. K. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland, Amsterdam, 1987.