



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

Dissertação de Mestrado

Estudo da influência das condições de síntese no tamanho  
de partícula de látices de poliestireno e  
poli(metilmetacrilato) e incorporação de complexos de  
lantanídeos

Sidicleia Bezerra Costa Silva

Recife  
Agosto, 2008.



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

Estudo da influência das condições de síntese no tamanho  
de partícula de látices de poliestireno e  
poli(metilmetacrilato) e incorporação de complexos de  
lantanídeos

Sidicleia Bezerra Costa Silva

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

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Co-orientador: Severino Alves Júnior.

Recife

Agosto, 2008.

Silva, Sidicleia Bezerra Costa

Estudo da influencia das condições de síntese no tamanho de partícula de látices de poliestireno e poli(metilmetacrilato) e incorporação de complexos de lanatídeos / Sidicleia Bezerra Costa Silva. - Recife : O Autor, 2008.

121 folhas: il. , tab., fig.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química. 2. Látex. 3. Planejamento fatorial. 4. Complexo de lanatídeos. 5. Poliestireno e PMMA.  
I. Título.

541.3

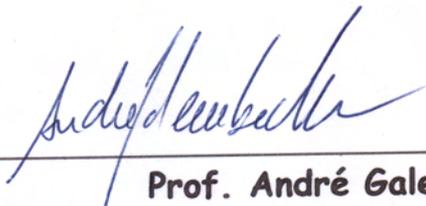
CDD (22.ed.)

FQ2008-046

Dedico este trabalho  
aos meus pais, irmãos  
e amigos.

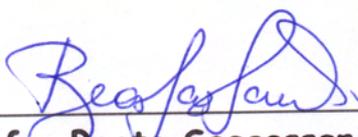
Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



---

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



---

**Profa. Beate Saegesser Santos**  
Departamento de Ciências Farmacêuticas  
Universidade Federal de Pernambuco



---

**Prof. Benicio de Barros Neto**  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

*"Estudo da Influência das Condições de Síntese no Tamanho de Partículas de Látex de Poli (estireno) e Poli(metil metacrilato) e Incorporação de Complexos de Lantanídeos".*

por

**SIDICLEIA BEZERRA COSTA SILVA**

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

---

## ***AGRADECIMENTOS***

---

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

- aos meus amados pais (Ineilza e Severino) e irmãos, Sandro, Sílvio, Silvânio e Sidicley, que sempre fizeram tudo por mim;
- ao professor e amigo André Galembeck pelo conhecimento obtido, pela grande ajuda, paciência e compreensão ao longo desses anos;
- ao Prof. Severino Alves Júnior pela co-orientação do trabalho e pelo apoio prestado;
- às professoras Florisbela de Arruda Câmara e Siqueira Campos e Zelyta Pinheiro de Faro, do Centro Acadêmico de Vitória de Santo Antão, pela amizade, compreensão e apoio prestado;
- à Maura Francinete e Aldo de Lima, pela amizade, incentivo e carinho;
- a todos os amigos do Centro Acadêmico de Vitória de Santo Antão;
- à Fernanda e Débora pela grande ajuda nas interpretações dos resultados e pela amizade e carinho;
- aos amigos e companheiros do BSTR Mônica Belian, Ana Paula e Wagner, pela grande ajuda e apoio no decorrer deste trabalho;
- aos amigos do Laboratório de Compostos Híbridos, Interfases e Colóides (CHICO) – Rodrigo, Euzébio, Viviane e Edwin;
- aos amigos da Central Analítica – Ricardo, Eliete, Érida, Lúcio e Severino, pelo serviço prestado, mas, principalmente, pela amizade e carinho;
- ao amigo Francisco que fez todas as imagens de Microscopia Eletrônica e de Varredura – MEV;

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

---

# ÍNDICE ANALÍTICO

---

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	8
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	13
<b>RESUMO</b> .....	15
<b>ABSTRACT</b> .....	17
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>1. LÁTEX</b> .....	19
1.1 Polimerizações Radicalar .....	20
1.1.1 Iniciadores .....	20
1.1.2 Mecanismo cinético de polimerização .....	21
1.1.3 Técnicas de Polimerização Radicar <sup>4,5</sup> .....	28
1.2 Mecanismos de Formação das Partículas <sup>8</sup> .....	28
1.2.1 Polimerização em Emulsão .....	28
1.2.2 Polimerização na Ausência de Surfactante.....	31
1.3 Estabilidade coloidal <sup>4</sup> .....	34
1.4 Morfologia das Partículas de Látices .....	36
1.4.1. Preparação de Látex em Etapas .....	36
1.6 Filmes de látex .....	41
1.6.1 Ordenamento das Partículas <sup>27</sup> .....	42
1.6.1.1 Fase 1: Ordenamento das partículas .....	42
1.6.1.2 Fase 2: Do ordenamento da partícula.....	43
1.6.1.3. Fase 3: Coalescência <sup>27</sup> .....	43
1.6.1.4.. Fase 4: Autoadesão, interdifusão e amadurecimento.....	43
1. 7 Compostos de coordenação de Íons Lantanídeos .....	44
<b>OBJETIVOS</b> .....	47
2 OBJETIVOS .....	47
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	48
3.1 SÍNTESE DOS LÁTICES .....	48
3.1.1 Reagentes utilizados .....	48
3.1.1.1 Água.....	48

3.1.1.2 Monômero e iniciador.....	48
3.1.1.3 Membrana de diálise.....	48
3.2 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE LÁTEX DE PS E PMMA NA AUSÊNCIA DE SURFACTANTE.....	49
3.2.1 Purificação do látex .....	50
3.2.2 Planejamentos Fatoriais 2 <sup>3</sup> (PS e PMMA) .....	50
3.2.3 Síntese de látex em duas etapas: com caroço de PMMA e casca de PS ou caroço de PS e casca de PMMA.....	51
3.2.4 Sínteses dos complexos de íons lantanídeos. ....	52
3.2.4.1 Reagentes e Solventes Utilizados .....	52
3.2.4.2 Obtenção do Cloreto de Európio.....	52
3.2.4.3 Obtenção do Cloreto de Térbio.....	52
3.2.4.4 Síntese dos Complexos .....	53
<b>3.3. Incorporações de Complexos de Lantanídeos nos polímeros .....</b>	<b>53</b>
3.3.2 Formação do filme.....	56
3.4. Caracterização .....	56
3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura .....	56
3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho .....	56
3.4.3 Espectroscopia de emissão .....	57
3.4.4 Espectroscopia de absorção no UV - Visível .....	57
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
4.1. PLANEJAMENTOS FATORIAIS .....	58
4.1.1. Síntese do Látex de Poliestireno – 5 horas.....	58
4.1.2. Síntese do Látex de Poliestireno – 6 horas.....	64
4.1.3. Síntese do látex de Poli(metilmetacrilato) – 1 hora.....	70
4.1.4. Síntese do látex de Poli(metilmetacrilato) – 1,5 hora.....	74
4.2 SÍNTESE PELO MÉTODO DE DUPLO ESTÁGIO PMMA-PS E PS-PMMA: .....	81
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA CASCA-CAROÇO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	84
4.4 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS.....	86
4.5 INCORPORAÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS (Eu <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> )..	88
4.5.1. PMMA- EuF e coberta com PS .....	88
4.5.2. PMMA/ Eu <sup>3+</sup> recoberta com PS .....	91

4.5.3. PS recoberta com PMMA-EuF, PMMA-TbF e PMMA-EuF/TbF.....	93
4.6 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO .....	95
4.6.1 Espectros de excitação.....	95
4.6.1.1. Complexo de Európio .....	95
4.6.1.2 Complexo de térbio.....	98
4.6.1.3 Espectros de excitação da mistura do complexo de Tb(btfa)F e EuF. .....	100
4.7. Espectros de emissão de Eu <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> .....	101
4.7.1 Complexos de európio.....	102
4.7.2 Complexo de Térbio .....	105
4.7.3. Espectros de emissão com a mistura do complexo Eu/Tb.....	106
4.8 Formações de filmes de látex .....	107
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>116</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<i>Figura 1. Uma representação esquemática do modelo de nucleação de micelas</i> <sup>8</sup> .....	29
<i>Figura 2. Taxa de polimerização em função da conversão do monômero, dividido em três intervalos distintos.</i> <sup>3</sup> .....	30
<i>Figura 3. Possível mecanismo de formação e crescimento de estireno na ausência de surfactante.</i> <sup>12</sup> .....	32
<i>Figura 4. Representação esquemática de forças de estabilização.</i> <sup>8</sup> .....	35
<i>Figura 5. Possíveis morfologias de partículas de látex obtidas por polimerização em etapas. A morfologia C e C'' são as mesmas.</i> <sup>14</sup> .....	36
<i>Figura 6. Estágios observados durante a secagem e formação de filme de látex.</i> .....	42
<i>Figura 7. Processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E), que ocorre após a excitação de um quelato de lantanídeo.</i> <sup>42</sup> .....	45
<i>Figura 8. Fórmula estrutural dos monômeros e iniciador utilizado na síntese dos látices.</i> .....	48
<i>Figura 9. Equipamento utilizado nas sínteses dos látices.</i> .....	49
<i>Figura 10. Sistema de refluxo utilizado na síntese dos complexos</i> .....	53
<i>Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (esquerda), medidas dos diâmetros das partículas utilizando o software de tratamento de imagem.</i> .....	58
<i>Figura 12. Histograma dos diâmetros das partículas: síntese do poliestireno na condição 3a (tempo reacional de 5 h).</i> .....	59
<i>Figura 13. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno (5 h) com aumento de 10.000X.</i> .....	60
<i>Figura 14. Imagens de MEV referentes aos ensaios 7 - 11 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno com aumento de 10.000X.</i> .....	61
<i>Figura 15. Gráfico de Pareto dos efeitos nos diâmetros médios das partículas - síntese de PS em 5h. Erro puro = 4,8234.</i> .....	62

<i>Figura 16. Representação cúbica: diâmetro médio dos ensaio na síntese de PS em 5h.</i>	63
<i>Figura 17. Gráfico de Pareto dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PS em 5h. Erro puro = 8,80.</i>	64
<i>Figura 18. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno (6 h) com aumento de 10.000X.</i>	66
<i>Figura 19. Imagens de MEV referentes aos ensaios 7-11 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno (6 h) com aumento de 10.000X.</i>	67
<i>Figura 20. Gráfico de Pareto dos efeitos nos diâmetros médios - síntese de PS em 6 h. Erro puro = 0,000974.</i>	68
<i>Figura 21. Gráfico de Pareto dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PS em 6h. Erro puro = 0,40.</i>	69
<i>Figura 22. Representação cúbica: dispersões dos diâmetros dos ensaio na síntese de PS em 6 h.</i>	69
<i>Figura 23. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1h) com aumento de 20.000X.</i>	71
<i>Figura 24: Imagens de MEV referentes aos ensaios 7-11 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1 h) com aumento de 20.000X.</i>	72
<i>Figura 25. Gráfico de Pareto dos efeitos nos diâmetros médios - síntese de PMMA em 1 h. Erro puro = 0,0000189.</i>	73
<i>Figura 26. Gráfico de Pareto dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PMMA em 1 h. Erro puro = 0,61.</i>	74
<i>Figura 27. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1,5 hora) com aumento de 20.000X.</i>	76
<i>Figura 28. Imagens de MEV referentes aos ensaios 7-11 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1,5 hora) com aumento de 20.000X.</i>	77
<i>Figura 29. Gráfico de Pareto dos efeitos nos diâmetros médios - síntese de PMMA em 1,5 h. Erro puro = 0,0000181.</i>	78
<i>Figura 30. Gráfico de Pareto dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PMMA em 1,5 h. Erro puro = 2,35.</i>	79

<i>Figura 31. Imagens de MEV das nanopartículas PMMA/PS sintetizadas nas condições 2b, tanto para PMMA quanto para o PS: (a) nanopartículas de PMMA; (b) nanopartículas de PMMA recobertas com PS após 1h; (c) 2 h; (d) 3 h e (e) 6 h. ....</i>	82
<i>Figura 32. Espectros na região do infravermelho dos polímeros (pastilha de KBr): a) PS amostra 2b; b) PMMA amostra 2b; c) PMMA-EuF/PS e d) PS/PMMA-EuF.....</i>	84
<i>Figura 33. Imagens de MEV das nanopartículas de PMMA-EuF: a) sem diálise; b) dialisadas; c)PMMA-EuF/PS com aumento de 10000x;d) PMMA-EuF /PS dialisada com aumento de 20000x. ....</i>	88
<i>Figura 34. Histograma dos diâmetros das nanopartículas obtidas pelas imagens de MEV: a) PMMA; b) PMMA-EuF; c) PMMA-EuF dialisado; d) PMMA-EuF /PS..</i>	89
<i>Figura 35. Esquema da partícula de látex rodeada por água.<sup>44</sup> .....</i>	90
<i>Figura 36. Imagens de MEV das nanopartículas: PMMA- Eu3: a) sem dialisar; b) nanopartículas dialisadas; c) PMMA-Eu3/PS com aumento de 10000x ; d) PMMA-Eu3 /PS com aumento de 20000x. ....</i>	92
<i>Figura 37. Histograma dos diâmetros das nanopartículas obtidas pelas imagens de MEV: a) PMMA; b) PMMA- Eu3; c) PMMA- Eu3 dialisado; d) PMMA- Eu3/PS...</i>	93
<i>Figura 38. Imagens de MEV das nanopartículas: a) PS; b) PS/PMMA-EuF; .....</i>	94
<i>c) PS/PMMA- Tb(btfa)F; d) PS/PMMA-EuTB .....</i>	94
<i>Figura 39. Espectros de excitação (<math>\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}</math>): (a) EuF-S; (b) EuF-SE; (c) PMMA- EuF(na forma de pó). ....</i>	95
<i>Figura 40. Espectro de excitação (<math>\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}</math>): a) EuBtfa-S; b) EuBtfa-SE e c) PMMA- Eu3.....</i>	96
<i>Figura 41. Espectros de excitação (<math>\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}</math>) na forma de pó: (a) PMMA- EuF; (b) PMMA- EuF-/PS. ....</i>	96
<i>Figura 42. Espectros de excitação (<math>\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}</math>) na forma de pó: a) PMMA- Eu3; b) PMMA-Eu3/PS.....</i>	97
<i>Figura 43. Espectro de excitação (<math>\lambda_{emis} = 612 \text{ nm}</math>): PS/PMMA-EuF. ....</i>	97
<i>Figura 44. Espectros de excitação (<math>\lambda_{emis} = 540 \text{ nm}</math>): (a) Tb(btfa)F-S; (b) Tb(btfa)F-SE e (c) PMMA- Tb(btfa)F. ....</i>	99
<i>Figura 45. Espectros de excitação (<math>\lambda_{emis} = 540 \text{ nm}</math>): a) TbCF-S; b) PS-TbCF. ....</i>	99

<i>Figura 46. Espectros de excitação (<math>\lambda_{emis} = 540 \text{ nm}</math>): PS/PMMA- Tb(btfa)F.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 47. Espectros de excitação da mistura do complexo Eu/Tb incorporado na casca de PMMA com caroço de PS, emissão fixa em: (a) 612 nm; (b) 545 nm. ....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 48. Fotografia da amostra irradiada com luz UV. a) PS/PMMA-EuBtfaF; b) PS/PMMA-TuBtfaF; c) PS/PMMA-EuTB.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 49. Espectros de emissão: a) EuF-S em (<math>\lambda_{exc} = 364 \text{ nm}</math>); b) EuF-SE (<math>\lambda_{exc} = 368 \text{ nm}</math>); c) PMMA-EuF (<math>\lambda_{exc} = 364 \text{ nm}</math>).....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 50. Espectros de emissão: a) Eu3-S (<math>\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}</math>); b) Eu3-SE <math>1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}</math> (<math>\lambda_{exc} = 368 \text{ nm}</math>); c) PMMA- Eu3 (<math>\lambda_{exc} = 363 \text{ nm}</math>);.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 51. Espectros de emissão: a) EuF-S (<math>\lambda_{exc} = 364 \text{ nm}</math>); b) EuF-SE <math>1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}</math> (<math>\lambda_{exc} = 368 \text{ nm}</math>); c) PMMA-EuF (<math>\lambda_{exc} = 358 \text{ nm}</math>); d) PMMA- EuF/PS (<math>\lambda_{exc} = 356 \text{ nm}</math>). ....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 52. Espectros de emissão: a) EuF-S (<math>\lambda_{exc} = 364 \text{ nm}</math>); b) EuF-SE <math>1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}</math> (<math>\lambda_{exc} = 368 \text{ nm}</math>); c) PS/PMMA-EuF (<math>\lambda_{exc} = 363 \text{ nm}</math>).....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 53. Espectros de emissão: a) PMMA- Eu3 (<math>\lambda_{exc} = 363 \text{ nm}</math>); b) PMMA-Eu3/PS (<math>\lambda_{exc} = 358 \text{ nm}</math>);.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 54. Espectros de emissão: a) Tb(btfa)F-S; b) Tb(btfa)F-SE; c) PMMA- Tb(btfa)F.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 55. Espectro de emissão PS/PMMA- Tb(btfa)F (<math>\lambda_{exc} = 352 \text{ nm}</math>).....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 56. Espectros de emissão: a) PS; b) TbCF- PS (<math>\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}</math>); c) TbCF-PS (<math>\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}</math>); d) PS-TbCF (<math>\lambda_{exc} = 277 \text{ nm}</math>). ....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 57. Espectros de emissão PS/PMMA- Tb(btfa)F +EuF excitado em: a) 295 nm; b) 333 nm; c) 364 nm. ....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 58. Filmes de látices de PMMA incorporados com complexos de Ln, seco a UR de 44%: a) EuF com luz refletida (<math>90^\circ</math>); b) Eu3 com luz refletida (<math>90^\circ</math>); c) EuF com luz transmitida; d) Eu3 com luz transmitida. ....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 59. Espectros de transmitância na região do visível: a) PMMA- EuF e b) PMMA- Eu3.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 60. Emissão do látex PMMA incorporado EuF.....</i>	<i>109</i>

<i>Figura 61. Espectros de absorção na região do visível após o filme ser exposto a uma atmosfera de clorofórmio: a) PMMA-EuF e b) PMMA- Eu3. ....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 62. Imagens de MEV e histogramas dos diâmetros das nanopartículas: a) PMMA-EuF, com diâmetro médio <math>240,42 \pm 8,8</math> nm e b) PMMA- Eu3, cujo diâmetro médio foi de <math>285,26 \pm 12,19</math> nm.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 63. Espectro de refletância do sistema EuBtfaF-PMMA. ....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 64. Espectro de refletância do sistema PMMA-Eu3. ....</i>	<i>112</i>

---

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<i>Tabela 01. Representa propagação e término da taxa constante <math>k_p</math> e <math>k_t</math> e a energia de ativação.<sup>4,5</sup> .....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela. 02. Técnica de polimerização radicalar<sup>4,5</sup> .....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 03. Preparação do látex (semente).....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 04. Planejamento fatorial <math>2^3</math> .....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 05. Condições e ensaio do planejamento fatorial <math>2^3</math> .....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 06. Síntese em duas etapas de casca de PS e caroço de PMMA ou vice-versa. ....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 7. Reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos. ....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 08. Nomenclatura usada nos resultados e discussões. Condições de síntese..</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 09. Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poliestireno com tempo reacional de 5 horas. ....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 10: Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poliestireno em tempo reacional de 6 horas. ....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 11: Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poli(metilmetacrilato) com tempo reacional de 1 hora. ....</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 12: Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poli(metilmetacrilato) com tempo reacional de 1,5 hora. ....</i>	<i>75</i>
<i>A tabela 13 mostra os diâmetros médios e seus respectivos desvios padrões. ....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 13: Diâmetro médio e seus respectivos desvios padrões das partículas casca-caroço. ....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 14. Atribuições dos principais sinais de absorção no infravermelho para os polímeros PS, PMMA, PMMA-PS e PS-PMMA.....</i>	<i>85</i>

<i>Tabela 15. Resultados analíticos das quantidades de C, H e N dos complexos de lantanídeos. ....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 16. O máximo de excitação dos complexos de európio .....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 17. Máximos de excitação dos complexos de térbio.....</i>	<i>100</i>

Silva, S. B. C. **Estudo da influência das condições de síntese no tamanho de partícula de látex de poliestireno e poli(metilmetacrilato) e incorporação de complexos de lantanídeos.** Dissertação de Mestrado – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 29 de agosto de 2008.

A polimerização em emulsão é um processo utilizado na produção de látex sintéticos. A técnica é muito utilizada, pois permite a produção de grande variedade de polímeros, permitindo o controle das propriedades físico-químicas e morfológicas do látex. A concentração do monômero, iniciador, fluxo de nitrogênio, velocidade de agitação e a temperatura são fatores que influenciam na polimerização em emulsão livre de surfactante, afetando o tamanho e a dispersão das partículas. Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas monodispersas de poliestireno e poli(metilmetacrilato), e posteriormente, complexos de lantanídeos para incorporação no látex. As condições sintéticas foram estudadas através de planejamentos fatoriais, onde a concentração do monômero, iniciador e volume de água foram fixadas e a temperatura, fluxo de nitrogênio, velocidade de agitação e tempo de polimerização foram variados, isto para avaliar a interferência destes no tamanho e dispersão das partículas. Para os ensaios com poliestireno com menor dispersão de diâmetro foram obtidos nas seguintes condições: temperatura de 80 °C, fluxo de N<sub>2</sub> 2 L.min<sup>-1</sup> e velocidade de agitação de 300 rpm, gerando partículas de 549,70 ± 51,22nm. Para o ensaio do poli(metilmetacrilato), com tempos de 1 hora e 1,5 hora, as melhores respostas foram obtidas em condições de temperatura de 80 °C, fluxo de 2 L.min<sup>-1</sup> e velocidade de agitação de 420 rpm, culminando em partículas de tamanhos variados: 163,59±15,09nm, em 1 hora, e 145,32±11,63 nm, em 1,5 hora. O polímero escolhido para formar o caroço das partículas foi o poli(metilmetacrilato), isto devido as partículas sintetizadas (148,34±13,05 nm) apresentarem o menor desvio padrão. As nanopartículas formadas a partir da polimerização de estireno na presença do caroço de poli(metilmetacrilato) apresentaram uma boa dispersão. Numa segunda etapa, incorporaram-se complexos de lantanídeos durante a polimerização do metil-metacrilato e do estireno, para avaliar a influência destes na distribuição das partículas. Os complexos sintetizados e

caracterizados foram  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(\text{fen})]$  e  $[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2]$ , onde: btfa=4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona; fen=1,10'-fenantrolina e Ln=Eu(III) e Tb(III). O complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ , que não possui em sua estrutura fen, quando incorporado nas partículas de poli(metilmetacrilato), apresentou uma distribuição de tamanho bimodal, além de boa intensidade de luminescência. Após diálise dos látices com complexos incorporados, todos apresentaram auto-ordenamento e iridescência. Com o recobrimento das partículas utilizando o poliestireno, observou-se uma supressão da luminescência, isto devido a camada polimérica reduzir a excitação do complexo, presente no caroço, reduzindo a intensidade de emissão do mesmo. Quanto a intensidade de luminescência, todos os complexos foram afetados quando incorporados diretamente no poliestireno, isto devido o polímero apresentar uma banda larga de emissão na região das transições de maior intensidade dos íons Eu(III) (612 nm) e Tb(III) (540 nm). As nanopartículas que apresentaram caroço de poliestireno e casca de poli(metilmetacrilato) com os complexos incorporados apresentaram intensa luminescência, sugerindo a presença dos compostos na casca ou na segunda fase da partícula poli(metilmetacrilato).

*Palavras-chave:* látex, planejamento fatorial, complexos de lantanídeos, poliestireno, PMMA.

---

## ***ABSTRACT***

---

Silva, S.B.C. Study of the influence of synthesis conditions on the size particles of polystyrene and poly(methylmethacrylate) with lanthanide complexes. Dissertation – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, August, 29<sup>th</sup>, 2008.

Emulsion polymerization is a process used to produce nanoparticles synthetic latexes. This method is widely used because it permits to produce a wide range of polymers, also, it is a versatile reaction that allows to control the latex morphology and its physical-chemical properties. The monomer concentration, the initiator, nitrogen flux, stirring speed and temperature are the influences in the emulsion polymerization, without surfactants, that affects the particles size and dispersion. In this work, polystyrene and poly(methylmethacrylate) nanoparticles were synthesized and then lanthanides complexes were also synthesized to embody in the polymeric particles. Synthesis conditions were studied by factorial design. Monomer concentration, initiator and water volume were fixed and temperature, nitrogen flux, stirring speed and polymerization time were varied to evaluate these factors influence on the particles size and dispersion. The best results for polyethylene were achieved with the following conditions: 80°C of temperature, 2 L.min<sup>-1</sup> of N<sub>2</sub> flux and 300 RPM of speed stirring, with the particle size of 549.70 ± 51.22 nm. For poly(methylmethacrylate) the best results were at 80°C of temperature, 2 L.min<sup>-1</sup> of N<sub>2</sub> flux and 420 RPM speed stirring. With these conditions the particle size obtained were 163.32 ± 15.09 nm and 145.32 ± 11.63 nm, in 1 and 1.5 hour of reaction time, respectively. Poly(methylmethacrylate) was chosen as core in the core/shell system, due to the lower standard deviation. The nanoparticles formed in the styrene polymerization when the poly(methylmethacrylate) core were present showed to have a good dispersion. In a second stage, lanthanides complexes were incorporated during the poly(methylmethacrylate) and polystyrene polymerization, in order to evaluate the lanthanide influence on the particle size distribution. The complexes synthesized were: [Eu(bfta)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], [Ln(bfta)<sub>3</sub>(fen)], and [Ln(12-core-4(fen)<sub>2</sub>)], where: Bfta = 4,4,4,-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione; fen = 1,10'-fenantrolina. The [Eu(bfta)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] complex when incorporated in the

poly(methylmethacrylate), showed a bimodal size distribution and good luminescence intensity. After the dialysis of latex/complexes, all of them showed self-ordering and iridescence. When the particles were covered with polystyrene the luminescence was suppressed, because the polymeric shell reduced the excitation of the complex present into the core. All complexes had their luminescence affected when incorporated directly in the polystyrene, because this polymer shows a wide emission band in the most intense transitions of Eu(III) (612 nm) and Tb(III) (540 nm). The polystyrene/poly(methylmethacrylate) core/shell nanoparticles with the complexes incorporated showed intense luminescence, suggesting that the complexes were present in the core or in the second phase of poly(methylmethacrylate) particle.

Key-words: latex, factorial design, lanthanide complexes, polystyrene, PMMA.

## 1. LÁTEX

Um Látex é uma dispersão coloidal estável de um polímero em um meio aquoso. O polímero disperso encontra-se na forma de partículas de geometria, aproximadamente esférica, e com diâmetro entre 10 e 1000 nm.<sup>1</sup>

Existem látices naturais e sintéticos. Os látices naturais são provenientes da seiva leitosa encontrada nas plantas, como na seringueira, que possui partículas coloidais de borracha natural suspensas em meio líquido, contendo proteína e outras substâncias que atuam como estabilizadores. Os sintéticos podem ser termoplásticos, caso do policloreto de vinila (PVC), ou elastômeros, exemplo da borracha de estireno-butadieno (SBRs) e a borracha de policloropreno. O látex pode, também, ser produzido através de polimerização radicalar em emulsão, tais como copolímeros de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS) ou metil metacrilato, estireno e butadieno (MBS), utilizada na composição de materiais com alto desempenho mecânico, destinado à indústria de automóvel ou de embalagens<sup>2</sup>.

A polimerização em emulsão é o processo mais utilizado na produção de látex sintético para a formação das partículas. A técnica é muito útil, pois permite a produção de grande variedade de polímeros, sobretudo, por ser uma reação versátil e de eficiente resultado, permitindo o controle das propriedades físico-químicas e morfológicas do látex. Além disso, as pesquisas com polimerização em emulsão tiveram grande crescimento, devido o uso da água como solvente. O látex, resultante desta técnica, possui variadas aplicações, com uma gama de produtos, tais como a borracha sintética, plásticos mais resistentes, tintas, adesivos, aditivos no cimento e concreto, além de sistemas de liberação de drogas<sup>3</sup>.

Esse processo ocorre em um sistema heterogêneo, comumente uma fase aquosa e uma não aquosa. Na maioria dos casos, ocorrem reações em cadeia via radical livre, por isso, é de fundamental importância a compreensão do mecanismo de polimerização e sua cinética para controlar a distribuição e o tamanho das partículas, densidade de carga na superfície (potencial zeta), área superficial coberta por estabilizador, conformação hidrofóbica do polímero, tipos de grupos funcionais na superfície das partículas, sua

morfologia e propriedades óticas e reológicas. Todas essas características têm influência significativa nas propriedades e aplicações finais dos produtos, tais como tintas, adesivos, filmes plásticos, materiais elásticos, têxteis impermeáveis, cerâmicas e aplicações biomédicas e em biotecnologia<sup>3</sup>.

## 1.1 Polimerizações Radicalar<sup>4,5</sup>

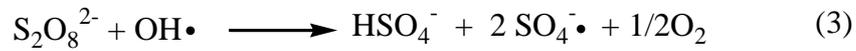
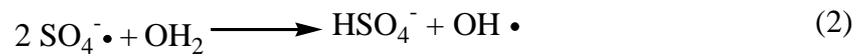
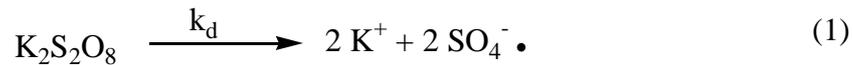
A polimerização radicalar consiste em uma reação em cadeia iniciada pela formação de espécies químicas reativas. Essas espécies acarretam imediato crescimento da cadeia polimérica.

Para a iniciação deste processo são utilizados peróxidos, hidroperóxidos orgânicos ou azocompostos, sob determinadas temperaturas ou ação de luz ultravioleta (equações 1-5 com persulfato de potássio), nestas condições *radicais livres* são formados pela quebra de uma ligação covalente (cisão homolítica – equação 1). Essa reação em cadeia consiste em uma seqüência de três passos, *iniciação, propagação e terminação*, todos com velocidades e mecanismos diferentes.

### 1.1.1 Iniciadores

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

Exemplos de iniciadores bastante utilizados são os peróxidos (ROOR) e persulfato de potássio (na equação 1). Estes são termicamente instáveis e se decompõem em radicais dependendo da temperatura. No trabalho foi utilizado o persulfato de potássio que é solúvel em água, termicamente instável e se decompõe a 50°C em radicais livres. Para a decomposição térmica proposta por Kolthoff e Miller<sup>7</sup> segue o mecanismo abaixo. Neste caso a espécie iniciadora ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) atua atacando a dupla ligação do monômero e formando a cadeia polimérica. Os radicais iniciadores são mostrados nas Equações (1) e (3).



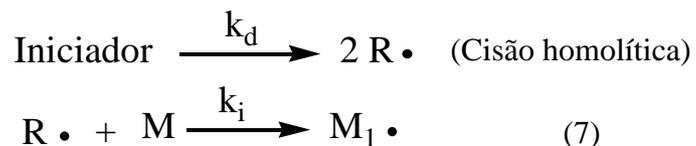
Onde a constante cinética de decomposição do persulfato (Equação 6) e a velocidade de decomposição são sensíveis à temperatura, sendo os parâmetros de Arrhenius para equação (1) de decomposição do persulfato a seguinte:

$$k_d(\text{s}^{-1}) = 1.23 \times 10^{17} \cdot \text{Exp} [- 142,8 (\text{kJ mol}^{-1})/ \text{RT}] \quad (6)$$

### 1.1.2 Mecanismo cinético de polimerização

O processo inicia-se pela decomposição do iniciador para produzir os dois radicais ( $\text{R} \cdot$ ) (equação 1.1). Esses radicais reagem com monômero ( $\text{M}$ ) para formação de um novo radical ( $\text{M}_1 \cdot$ ) e (equação 07).

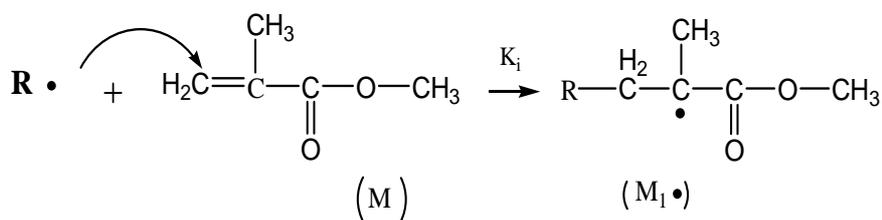
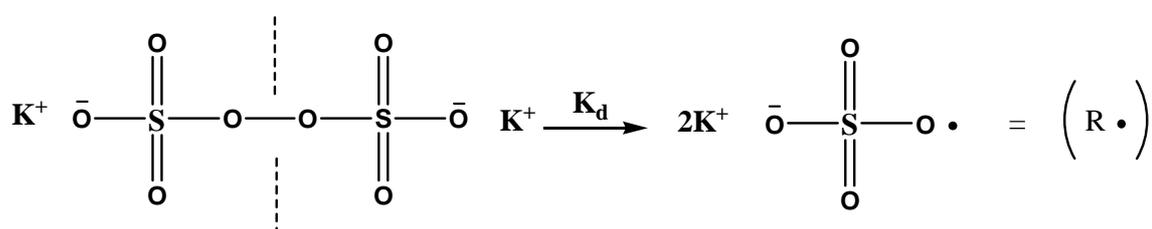
#### PROCESSO DE INICIAÇÃO



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

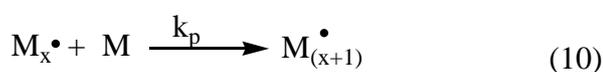
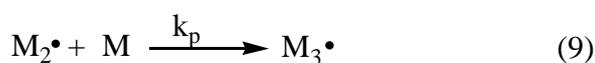
Pode-se ilustrar o mecanismo de polimerização radicalar do poli(metilmacrilato)<sup>6</sup>, PMMA, com um dos polímeros estudados neste trabalho, o qual encontra-se descrito a seguir:

### INICIAÇÃO PMMA

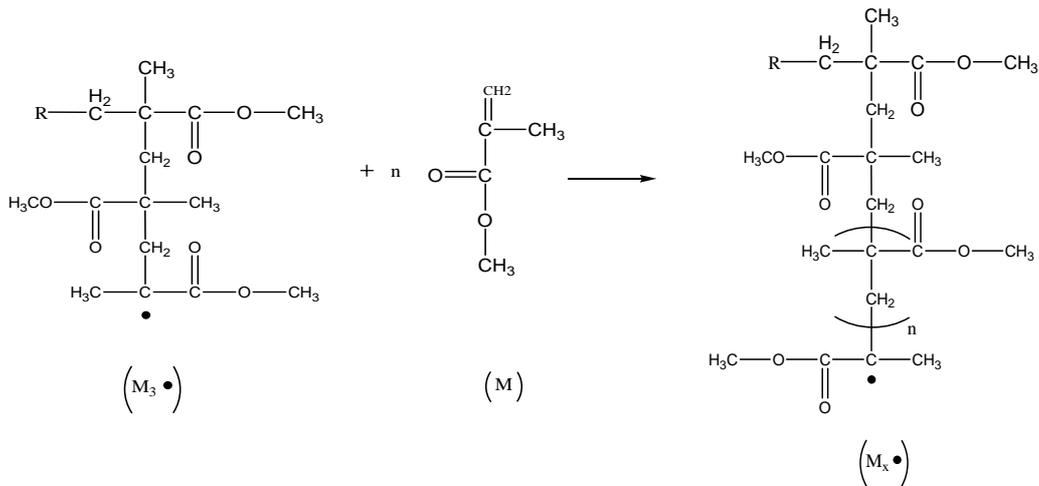
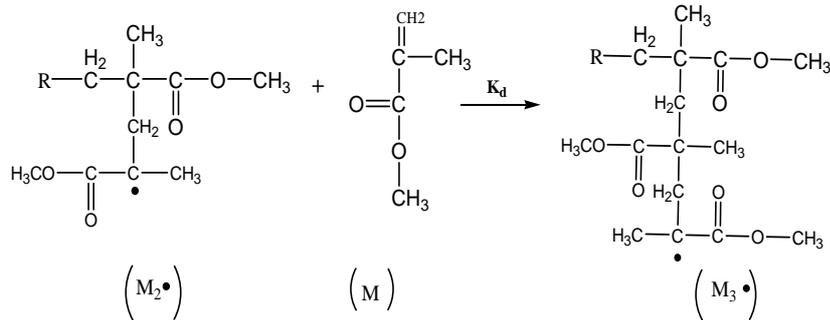
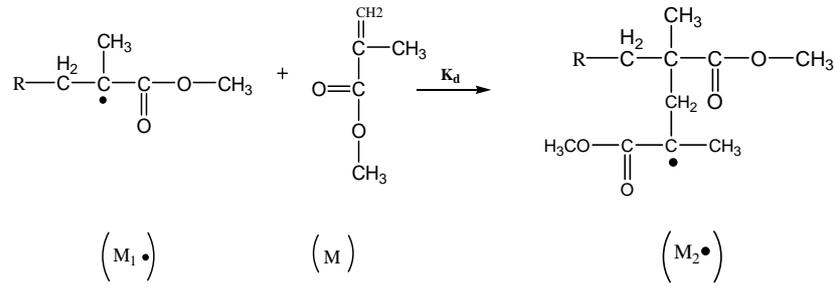


A primeira etapa de propagação consiste na reação do radical monomérico (M<sub>1</sub>•) com outro monômero (M), crescendo a cadeia e formando a espécie (M<sub>2</sub>•), a qual ao ser adicionada ao outro monômero (M) forma a espécie (M<sub>3</sub>•), e assim sucessivamente, como mostrado na Figura e nas equações (8-10) abaixo:

### PROPAGAÇÃO

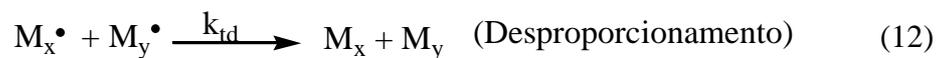
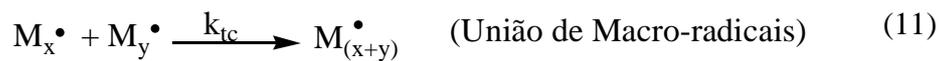


## PROPAGAÇÃO PMMA



A etapa de terminação pode ocorrer principalmente por união de macro-radicais ou por desproporcionamento (Equações 11 e 12).

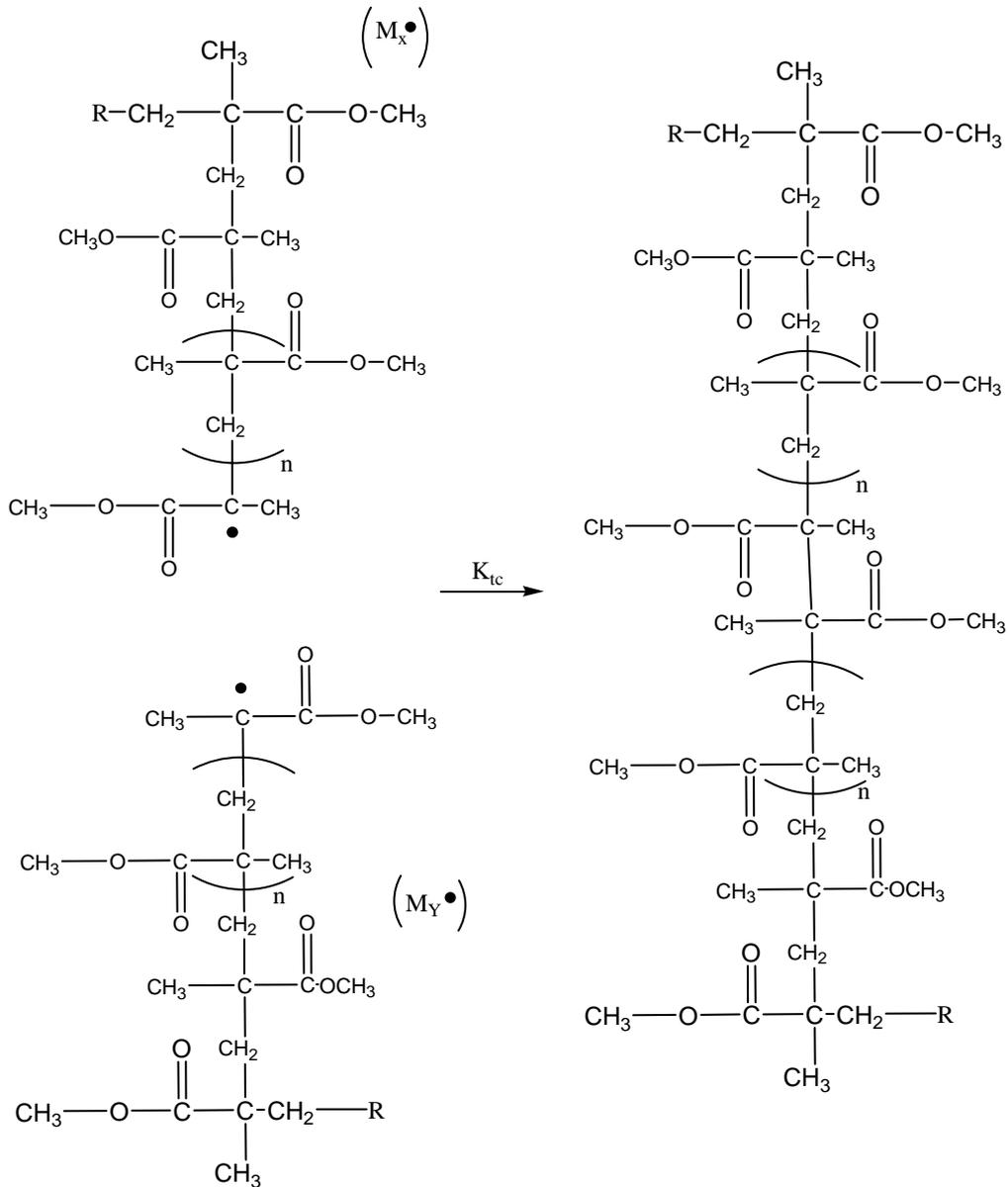
## TERMINAÇÃO



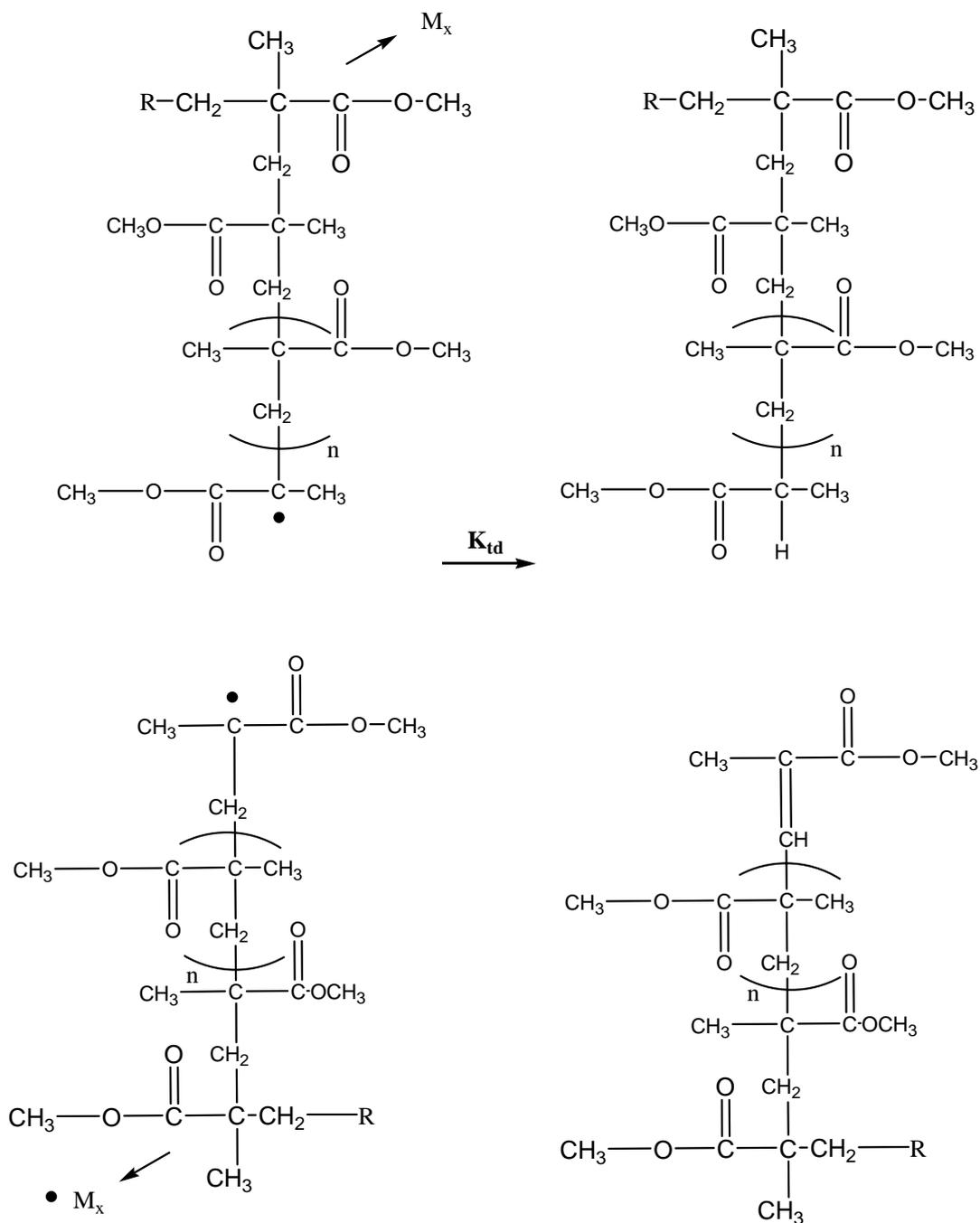
Onde  $k_{tc}$  e  $k_{td}$  são as constantes de velocidade das reações.

## TERMINAÇÃO PMMA

### União de macro-radicaís



## DESPROPORCIONAMENTO



Assumindo que a taxa de dissociação do iniciador é muito lenta, comparada com a adição do iniciador radical ao monômero (devido à alta reatividade dos radicais livres), e considerando o fato que dois iniciadores radicalares são formados a partir de cada dissociação, a expressão para taxa de iniciação,  $R_i$ , é:<sup>4,5</sup>

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

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

$$f = \frac{\text{radicais que iniciam a cadeia polimérica}}{\text{radicais formados a partir do iniciador}}$$

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

$$R_t = \frac{-d[M \cdot]}{dt} = 2k_t[M \cdot]^2$$

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

$$2fk_d[I] = 2k_t[M \cdot]^2$$

ou resolvendo para  $[M \cdot]$  resulta,

$$[M \cdot] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{K_t}}$$

A expressão de valor para propagação é

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M \cdot]$$

substituindo a expressão para  $[M \cdot]$ , tem-se:

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = K_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{K_t}}$$

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

A taxa de polimerização, portanto, é proporcional a concentração inicial do monômero e à raiz quadrada da concentração do iniciador. Assim duplicando a concentração do iniciador ocorre um aumento da taxa no fator de aproximadamente 1.4.

Este resultado foi confirmado, experimentalmente, por várias polimerizações por radicais livres. Os valores das constantes de propagação e terminação, assim como as energias de ativação correspondentes para vários monômeros comerciais importantes, são apresentados na Tabela 01.

Tabela 01. Representa propagação e término da taxa constante  $k_p$  e  $k_t$  e a energia de ativação.<sup>4,5</sup>

Monômero	T (°C)	$k_p$ (l/mol.s)	$E_p$ (KJ/ mol.s)	$k_t \times 10^{-6}$ (l/mol.s)	$E_t$ (KJ/mol)
Etileno	83	240	18,4	540	1,3
Metil acrilato	60	2090	29,7	9,5	22,2
Metil metacrilato	60	515	26,4	25,5	11,9
Estireno	60	176	26,6	72	8,0
Acetato de vinil	50	2640	30,6	116,8	21,9
Cloreto de vinila	50	11,000	16	2100	17,6
Tetrafluoroetileno	40	7400	17,4	7,4	13,6

### 1.1.3 Técnicas de Polimerização Radicalar<sup>4,5</sup>

A polimerização radicalar pode ser efetuada em massa, em suspensão, em solução ou em emulsão. Essas técnicas possuem algumas vantagens e desvantagens como mostradas na Tabela 02.

Tabela. 02. Técnica de polimerização radicalar<sup>4,5</sup>.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Bulk	Técnica simples, nenhum contaminante é adicionado.	Não dispersa calor, de difícil controle, viscosidade elevada.
Suspensão	A reação dispersa calor, sua viscosidade é baixa; o polímero obtido na forma granular.	Ao lavar e secar ocorre aglomeração, além de contaminação pelo estabilizante.
Solução	A reação dispersa calor; baixa viscosidade; pode se utilizada como solução.	Custo alto do solvente; solvente difícil de remover; possível poluição ambiental.
Emulsão	A reação dispersa calor; viscosidade baixa; polímeros de alta massa molar.	Contaminação pelo emulsificante e outros produtos; lavagem e secagem necessária para se obter o polímero.

## 1.2 Mecanismos de Formação das Partículas<sup>8</sup>

### 1.2.1 Polimerização em Emulsão

O modelo proposto por Harking para polimerização em emulsão pode ser caracterizado por ocorrer em um meio heterogêneo, na maioria das vezes, composto por água como agente de dispersão, além de monômero, emulsificante e iniciador.

O monômero é uma substância orgânica que apresenta solubilidade limitada na fase aquosa, assim permanecendo no polímero formado. Desta forma, quando se misturam água e monômero, o sistema se separa em duas fases.

Quando o sistema é agitado, a fase orgânica se encontra na forma de gotas dispersas na fase aquosa contínua. O emulsificante, normalmente, é uma molécula de surfactante, utilizada para promover estabilidade na região interfacial líquido-líquido (água-óleo). Quando são adicionadas pequenas quantidades de emulsificante, este se encontra disperso na fase aquosa e adsorvido às gotas de monômero e/ ou partículas de polímero. A partir de uma determinada concentração de emulsificante (concentração micelar crítica - CMC), que depende do tipo de emulsificante e da presença de eletrólitos na fase

aquosa, são formados agregados, denominados micelas, onde os grupos hidrofílicos se orientam em direção à fase aquosa e os grupos hidrofóbicos se dirigem para o interior. Os monômeros são parcialmente absorvidos no interior das micelas. Normalmente, os iniciadores utilizados são solúveis na fase aquosa.

A partir do instante em que o radical é adicionado ao sistema, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende de sua natureza química e das condições do meio. Os radicais livres gerados entram nas micelas para formar as partículas poliméricas. Essas partículas crescem, absorvendo a quantidade de monômero necessária para repor àquela consumida na reação de propagação e mantêm constante a relação monômero/polímero. Como o tamanho das partículas aumenta, a adsorção de emulsificante na interface com a água prossegue. A Figura 1 mostra a ilustração da polimerização em emulsão.



Figura 1. Uma representação esquemática do modelo de nucleação de micelas<sup>8</sup>.

Na Figura 2 é apresentado um gráfico que relaciona a percentagem de conversão dos monômeros com as etapas do processo de polimerização<sup>3</sup>, onde são observados três intervalos (I, II e III) que se baseiam no número de partículas N (que é a concentração de partícula por litro), bem como na existência de gotas de monômeros. A nucleação da partícula ocorre no intervalo I, com aumento da taxa de polimerização. O número de partículas também aumenta com o tempo. Até o final do intervalo I e no início do

intervalo II, todo ou quase todo tensoativo do sistema é absorvido na partícula. Em seguida a concentração de tensoativo é mantida constante durante o intervalo II e III. O intervalo I é geralmente o mais curto dos três intervalos, sua duração varia de 2-15% de conversão. No intervalo II, as partículas aumentam de tamanho quando as gotas diminuem no sistema, parando de crescer quando as gotas de monômeros desaparecem.

No intervalo III, a concentração de monômero é baixa e o número de partículas fica constante com a ausência de monômeros. Com isto, o processo tende a diminuir rapidamente levando ao fim da polimerização. Desta forma, essa taxa de polimerização observada no intervalo II não pode ser mantida e começa a diminuir durante o intervalo III. Por outro lado, a taxa de polimerização pode ser rapidamente aumentada se forem adicionados mais monômeros. Isto é atribuído à terminação bimolecular, que é reduzida grandemente entre dois radicais poliméricos dentro duma partícula muito viscosa, onde a polimerização acontece a uma temperatura abaixo da transição vítrea dessa solução de monômero polímero.<sup>8</sup>

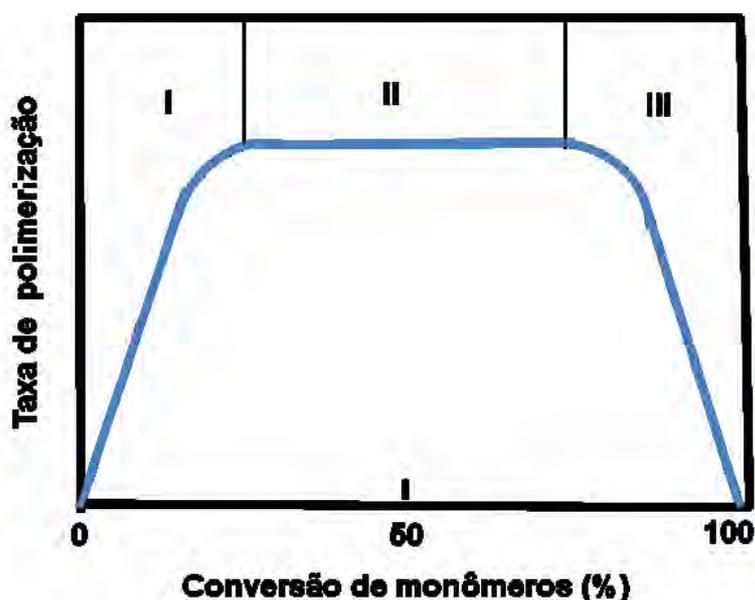


Figura 2. Taxa de polimerização em função da conversão do monômero, dividido em três intervalos distintos.<sup>3</sup>

A polimerização em emulsão tem várias vantagens: fácil controle da temperatura pela água, alta taxa de polimerização, alto grau de conversão e fácil remoção de

monômero residual através de vapor. Uma desvantagem é a dificuldade da remoção residual do surfactante, quando há a necessidade do emprego do polímero puro.

### 1.2.2 Polimerização na Ausência de Surfactante

A presença de surfactante é uma desvantagem para certas aplicações de emulsão de polímeros, como as que envolvem instrumentos de calibração e determinação de tamanho de poros. Uma grande vantagem da polimerização livre de surfactante é a produção de materiais poliméricos com excelente resistência à água e boa propriedade adesiva. Entretanto, a ausência de surfactante limita a floculação das partículas de látex, reduzindo seu número por unidade de volume de água e aumentando o tamanho no contínuo processo de polimerização. Além do mais, a intensa coagulação das partículas forma sólidos que se prendem ao reator, provocando sério problema na agitação e no produto final<sup>8</sup>.

*Tauer*<sup>7</sup> e colaboradores estudaram a polimerização em emulsão livre de surfactante utilizando estireno e, como iniciador, o persulfato de potássio (KPS), ao que chamaram de mecanismo de agregação nuclear (*nucleação homogênea acompanhada com o limite de floculação*), no qual o tamanho e a distribuição de partículas são controlados.

Outros estudos mostram a incorporação de pequenas quantidades de monômeros funcionais, tais como ácido acrílico e metacrilato de metila com o objetivo de melhorar a estabilidade coloidal<sup>9</sup>, devido a nucleação e o crescimento das partículas de látex estarem relacionados com a tensão interfacial da água e do óleo. Mostram, também, a temperatura de polimerização e a concentração do iniciador como parâmetros predominantes no controle da distribuição da partícula.<sup>10</sup>

*Chung* e colaboradores observaram que a cinética do crescimento das partículas é controlada durante o processo de polimerização. Eles consideraram que um ou dois radicais livres  $\text{SO}_4^-$  participam na iniciação da polimerização em que, no mínimo um desses radicais, está ligado ao final da macromolécula. Eles ainda sugeriram que, por causa da natureza hidrofílica, o radical oligomérico livre formado não penetra no interior da partícula de látex, mas permanece na superfície, com isso facilita a repulsão entre as partículas, fornecendo sua estabilidade.<sup>11</sup> Além do sulfato,<sup>11a</sup> vários tipos de grupos são estabilizadores das partículas tais como hidroxila e carbonila. Segundo *Matsumoto* e *Ochi*, os radicais oligoméricos formados estão de acordo com a etapa 1 de



De acordo com a Figura 3, temos as seguintes etapas:

(1) nessa primeira etapa de reação, a solubilidade do monômero estireno (St) aumenta (além de  $10^{18}$  moléculas/mL) com a adição de grupos polares de sulfato e diminui com o crescimento do tamanho da cadeia. A cadeia continua a se propagar até tornar-se um radical oligomérico livre insolúvel. Entretanto, a polimerização continua com o aumento da cadeia polimérica por adição de monômero. O oligômero de cadeia curta e os monômeros poderão, preferencialmente, ser incorporados a esses radicais oligoméricos de cadeia longa e formar pequenas “núcleos”. Essas pequenas partículas, quando são colóides estáveis, podem se agregar e o processo ser repetido até formar partículas maiores, as quais podem continuar a crescer até enquanto os radicais livres e monômeros estiverem disponíveis. De acordo com Fitch<sup>13</sup> esse processo ocorre para maioria dos monômeros solúveis em água, como o metil metacrilato e é chamado de “*mecanismo homogêneo*” de formação de partículas.

Fitch e Tsaus propuseram uma teoria baseada em nucleação homogênea, segundo a qual as partículas de polímeros não são originadas pela nucleação de micelas, mas pela precipitação de oligorrádicaís de grau de polimerização crítico (quando a cadeia atinge um certo grau de polimerização, sofre colapso e se agrega), formando partículas na fase aquosa. Essas partículas primárias possuem baixa densidade superficial de carga e, por isso, baixa repulsão eletrostática; conseqüentemente, essas partículas podem se agregar, já que são colóides instáveis, e o processo de agregação continua até que elas tenham atingido a estabilidade coloidal<sup>11</sup>.

O crescimento das partículas nucleadas ocorre pela difusão dos monômeros dos reservatórios (gotas de monômeros). A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um número suficiente de partículas de látex é formado, de maneira tal que seja capaz de absorver todas as espécies oligoméricas e, preferencialmente, todas as partículas precursoras primárias. Em outras palavras, de acordo com essa teoria, a nucleação homogênea está ligada à formação de uma molécula (hidrofílica e hidrofóbica) com propriedade semelhante às dos tensoativos e que apresentam um grau de polimerização crítico, responsável pela sua precipitação<sup>12</sup> (Figura 3).

### 1.3 Estabilidade coloidal <sup>4</sup>

O comportamento coloidal de uma dispersão de partículas de látex está diretamente relacionado com as propriedades de superfície das partículas (Figura 4). Em relação à polimerização em emulsão no meio aquoso, grupos polares podem estar presentes nas superfícies das partículas (devido ao iniciador) e emulsificantes podem estar adsorvidos quimicamente ou fisicamente, bem como polímeros não iônicos e polieletrólitos.

Segundo a teoria DLVO, a estabilidade de partículas coloidais similares é governada por dois tipos de forças: força atrativa de van der Waals e força de repulsão eletrostática.<sup>2</sup> Também são relatados na literatura desvios de comportamento na estabilidade das partículas.<sup>2</sup> Por esta razão, a repulsão estérica, a hidratação da superfície e a depleção passaram a ser reconhecidas como fatores importantes de estabilidade coloidal.<sup>22-24</sup> Estes fatores seguem descritos abaixo:

- *Atração por forças de van der Waals:* partículas coloidais tendem a ser unir, a partir do momento em que a distância entre elas se torna muito pequenas, da ordem de grandeza de raio molecular;
- *Repulsão eletrostática:* em uma dispersão coloidal as partículas apresentam normalmente um potencial zeta diferente de zero, isto é, apresentam um excesso de carga superficial positiva ou negativa, originando uma força repulsiva que aumenta com a redução da distância de separação entre as partículas;
- *Repulsão estérica:* ocorre quando as partículas em uma dispersão têm em sua superfície um polímero lipofílico. À medida que as partículas se aproximam ocorre uma 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 eletroestérica;
- *Depleção:* este é um mecanismo de estabilização ou desestabilização de partículas coloidais causadas por polímeros que não se adsorvem nas partículas. Suas moléculas tendem a ficar sempre entre as partículas, inviabilizando a sua aproximação.

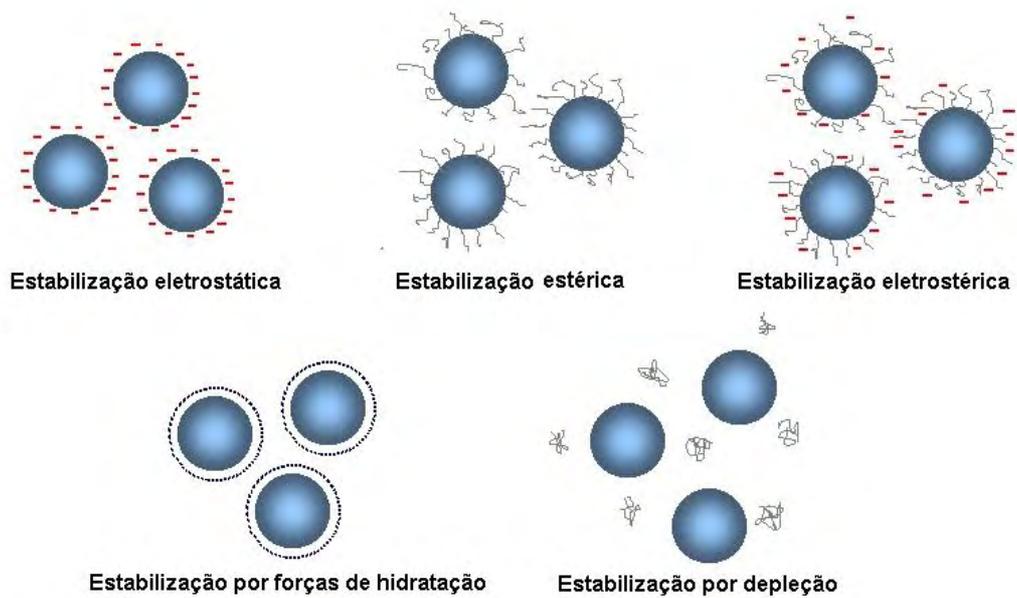


Figura 4. Representação esquemática de forças de estabilização.<sup>8</sup>

## 1.4 Morfologia das Partículas de Látex

### 1.4.1. Preparação de Látex em Etapas

A primeira etapa consiste na preparação da semente de látex, que é normalmente feita por batelada, polimerização em emulsão ou copolimerização.

Na segunda etapa, os monômeros, ou a mistura de monômeros, são polimerizados na presença de partículas de látex (semente). A semente é intumescida com monômeros, ocorrendo uma separação de fases durante o processo de polimerização, resultando em diferentes estruturas morfológicas (Figura 5).<sup>14</sup> Em regra, quanto maior a incompatibilidade entre os polímeros, maior será o grau de separação de fases na partícula polimérica, essa medida é dada pela polaridade. Nota-se que, para polímeros total ou parcialmente miscíveis, não é garantida a obtenção de partículas com morfologias uniformes, porque a mesma depende de vários fatores, tais como distribuição de radicais livres na partícula ou modo de adição do monômero. É possível que uma semente possa ser intumescida pelo segundo monômero, polimerizando no interior da partícula ou formando uma casca em torno dela (núcleo).

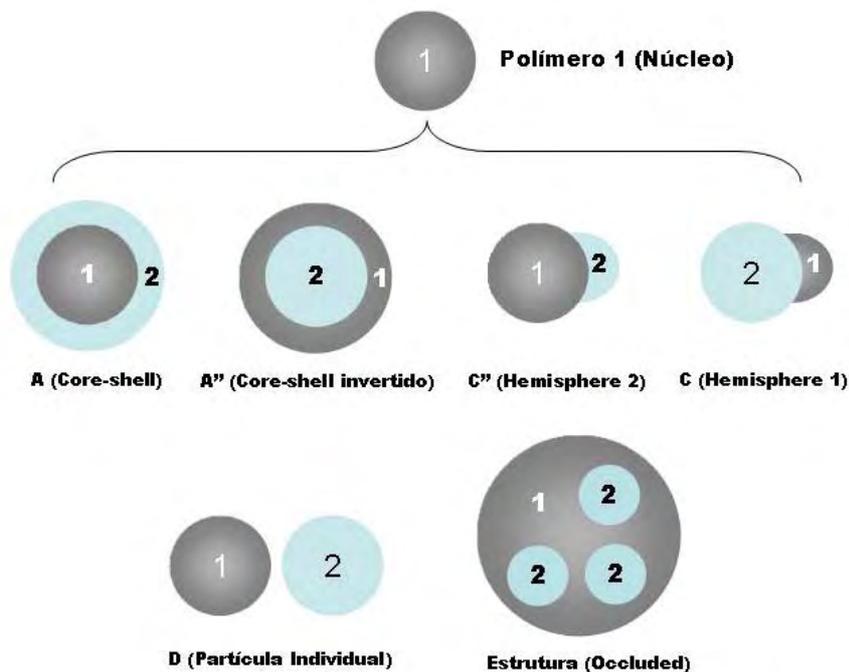


Figura 5. Possíveis morfologias de partículas de látex obtidas por polimerização em etapas. A morfologia C e C'' são as mesmas.<sup>14</sup>

O monômero tende a precipitar no interior da partícula, quando sua concentração na segunda fase é alta em comparação com a semente; quando essa concentração é baixa, muitas vezes o polímero formado pelo segundo monômero não pode encapsular, completamente, as partículas.

A temperatura de polimerização pode afetar a mobilidade tanto do monômero quanto das cadeias poliméricas, além de afetar a taxa de separação dos polímeros, que conseqüentemente irá contribuir na determinação da morfologia das partículas. Alterando o tamanho da semente, a distribuição (monodispersas e polidispersas) e o tempo de polimerização podem obter diferentes morfologias, tais como caroço-casca ou caroço-casca invertida, *dumb-bell shaped* ou estrutura *occlude*, conforme figura anterior.

Os fatores termodinâmicos determinam o equilíbrio morfológico do composto final das partículas de látex, enquanto os fatores cinéticos determinam a facilidade com que essa morfologia termodinamicamente favorecida pode ser alcançada<sup>15,16</sup>.

Recentemente, Sundberg<sup>19</sup> utilizou a abordagem de Torza e Mason<sup>16</sup> para mostrar a análise termodinâmica da morfologia de um sistema, que compreende um polímero encapsulando uma gota de óleo relativamente grande na faixa de micrometro. A análise termodinâmica revela que a tensão interfacial de cada fase é o fator chave que governa o tipo de micro-cápsula formada.

Dimonie e colaboradores<sup>17</sup> suportaram experimentalmente a hipótese de que, além da viscosidade do local de polimerização, relacionado com a mobilidade da cadeia, a tensão interfacial das fases poliméricas é um dos principais parâmetros para o controle da morfologia em um sistema polimérico de látex.

A análise termodinâmica de Cheng e colaboradores<sup>18</sup> é semelhante ao apresentado por Sundberg e colaboradores<sup>19</sup>: um modelo matemático obtido para descrever as alterações de energia livre correspondentes às diferentes morfologias dos compostos de látex (partícula) mostradas na Figura 4. O modelo é aplicado para verificar e prever a morfologia final das partículas em tamanho submicrometro.

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

A fase polimérica 2 é o polímero 2 (formado com resultado da polimerização do monômero 2 na presença do polímero 1) intumescido pelo seu próprio monômero. A

distribuição entre os polímeros 1 e 2 são proporcionais às frações de volume de cada polímero. A energia livre total muda para todos os tipos de configuração como mostrado na Figura 5, e pode ser expressa como:

$$\Delta G = \sum y_{ij} A_{ij} - y_0 A_0$$

Onde  $y_{ij}$  é a tensão interfacial entre a fase  $i$  e  $j$ ;  $A_{ij}$  representa a área interfacial correspondente;  $y_0$  é a tensão interfacial na fase inicial (1) do polímero (partícula de semente do polímero 1 intumescido pelo monômero 2) dispersa na fase aquosa, e  $A_0$  é a área interfacial. Termodinamicamente, a morfologia preferida será aquela com um mínimo de mudança na energia livre interfacial. Essa abordagem é possível se todas as tensões interfaciais das várias fases  $y_{1w}$  (polímeros na fase 1 e água),  $y_{2w}$  (polímeros na fase 2 e água) e  $y_{12}$  (entre as duas fases poliméricas) puderem ser medidas separadamente. Os cálculos mostram que quando a tensão interfacial entre  $y_{12}$  é menor, existe uma maior probabilidade de obter morfologia caroço/casca desejada (caso A na Figura 5). Se a tensão interfacial entre a semente e a água for mais elevada do que a tensão entre a segunda fase polimérica e água ( $y_{1w} \gg y_{2w}$ ), há possibilidade de ocorrer a morfologia invertida do caroço/casca (caso A'' na Figura 5), passando agora  $y_{2w} \gg y_{1w}$ . Além disso, quando a tensão entre o polímero 1 e o 2 aumenta, isto é quando  $y_{12}(y_{1w} - y_{2w})$ , o equilíbrio das morfologias das partículas é alterada de núcleo/casca para hemisfério (caso C ou C'' na Figura 4) e, finalmente, quando  $y_{12} > (y_{1w} + y_{2w})$ , a morfologia é alterada para partículas individuais (caso D na Figura 5).<sup>20-21</sup>

### 1.5 Planejamento estatístico

Um dos problemas mais comuns, para quem faz experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Em um experimento, um certo número de fatores atua sobre o sistema em estudo e produz as respostas. O sistema atua como uma função (em princípio desconhecida, senão não precisaríamos de experimentos), que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas. Em um planejamento de qualquer

experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem de controlar, podendo ser eles qualitativos ou quantitativos. Às vezes, em um determinado experimento, sabemos que existem fatores que podem afetar as respostas, mas que não temos condições, ou não estamos interessados, em controlar.

As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados e que serão - ou não - afetadas por modificações provocadas nos fatores. Também podem ser qualitativas ou quantitativas.<sup>68</sup>

Como foi observado na literatura, mudanças nas condições de síntese das nanopartículas alteram a morfologia e o tamanho das mesmas. Diferentes autores apresentam condições variadas para sínteses de nanopartículas monodispersas de poli(metilmetacrilato), poliestireno e de partículas com morfologia caroço-casca. Os fatores geralmente alterados são a concentração de iniciador e de monômero, tipo e concentração de surfactante, a temperatura, a velocidade de agitação do sistema, e no caso da síntese de partículas do tipo caroço-casca, o modo de adição do monômero. Diante do exposto, sugere-se, neste trabalho, um estudo quimiométrico por planejamento fatorial, no intuito de avaliar quais fatores são mais significativos na obtenção de nanopartículas monodispersas de látices de poliestireno e poli(metil metacrilato). Com isto, serão definidas as condições (tipo de polímero e níveis dos fatores) que apresentarem nanopartículas com menor dispersão de tamanho e que serão utilizadas para obtenção do caroço das nanopartículas do tipo caroço-casca.

Para executar um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou classes, nos casos qualitativos) que serão utilizados nos experimentos. Para fazer um planejamento fatorial completo, devem-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos, é um ensaio experimental. Para estimar o erro experimental é necessária a realização de ensaios repetidos ou de pontos centrais. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisamos fazê-lo variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Neste estudo, foram realizados planejamentos fatoriais  $2^3$ , totalizando onze ensaios, dos quais três ensaios do ponto central em cada planejamento, cujos fatores estudados foram a temperatura, o fluxo e a velocidade de agitação.

Foram calculados efeitos que são classificados como efeitos principais e de interação. Os principais são baseados nos fatores analisados e são calculados somando-se as respostas (considerando os sinais (-) e (+) dos níveis) e dividindo-se por metade do número de ensaios realizados. Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, dizemos que as variáveis interagem e calcula-se o efeito de interação entre elas. Em um planejamento fatorial  $2^3$  como existem três fatores, o efeito da interação de dois deles, em princípio, depende do nível do terceiro, estudando-se, também, a interação **123**.<sup>68</sup>

## 1.6 Filmes de látex

O processo de formação de filmes ocorre quando uma dispersão de látex é depositada em um substrato, deixando a água evaporar sobre condições apropriadas.<sup>25-26</sup> Suas propriedades físicas são semelhantes ou superiores às dos filmes obtidos pela solução orgânica do mesmo polímero. O processo tradicional de formação dos filmes sem pigmento tem ocorrido em três estágios como demonstrado na Figura 6:

- **1° estágio:** evaporação da maior parte da água do látex, com isso a concentração do sólido aumenta até que as partículas apresentem menor mobilidade e sejam empacotadas em um ordenamento permitido pelo seu estado de dispersão;
- **2° estágio:** a água contida nos interstícios (entre as partículas esféricas) continua evaporando. No fim desse processo, as partículas começam a deformar em poliedros sob ação da força capilar e da interfacial. Neste momento, as partículas podem coalescer completamente ou não, em função do equilíbrio entre as forças que promovem a coalescência e aquelas que as dificultam. Uma consequência do elevado grau de ordenamento das partículas é o fenômeno conhecido como iridescência, que é observado apenas em materiais que possuem estruturas muito regulares<sup>30</sup>. Este é um fenômeno ótico causado pela interferência da luz difratada por diferentes camadas no interior de um material ordenado, de forma que, dependendo do ângulo de observação, é possível verificar diversas cores na superfície do sólido.
- **3° estágio:** ocorre a coalescência ou a fusão por interdifusão das cadeias poliméricas das partículas adjacentes durante o envelhecimento (maturação). No entanto, devido ao fato das partículas de látex, na maioria das vezes, estarem rodeadas por uma camada hidrofílica ou moléculas iônicas (tensoativos adsorvidos), é coerente descrever o processo de formação de filme de látex em quatro estágios;
- **4° estágio:** as membranas das partículas (camada polimérica superficial) se rompem, ocorrendo uma interdifusão das cadeias poliméricas, resultando em um filme contínuo e homogêneo, opticamente claro, sem interface sólido-sólido. Essa transição entre os estágios 3° e 4° só poderá ocorrer em uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero (temperatura mínima de formação de filme).

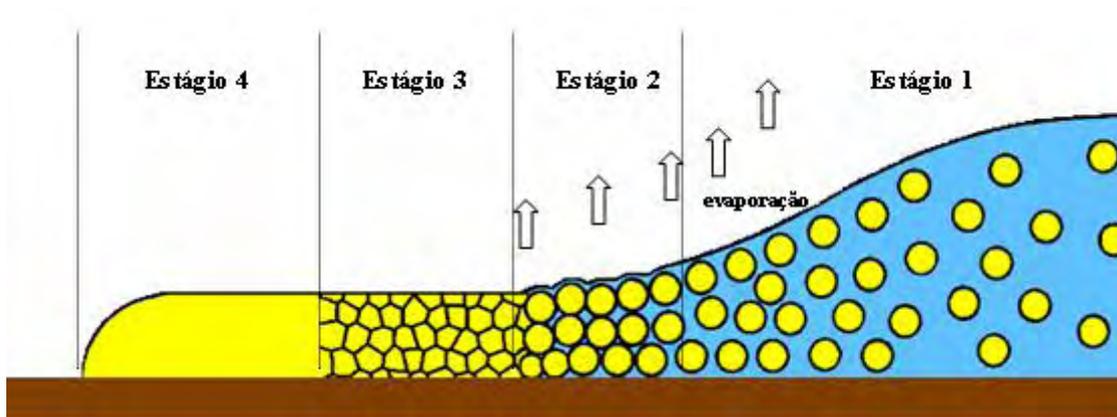


Figura 6. Estágios observados durante a secagem e formação de filme de látex.

### 1.6.1 Ordenamento das Partículas<sup>27</sup>

#### 1.6.1.1 Fase 1: Ordenamento das partículas

A taxa de evaporação da água, no processo de secagem para a formação do filme de látex, é próxima à taxa de evaporação da água pura. Com esta evaporação ocorre um aumento da concentração do látex, assim, a distância entre as partículas diminui continuamente e a estrutura de empacotamento das partículas evolui até que estas entrem em contato. A estabilidade e a coagulação das partículas dependem da taxa de evaporação da água e da natureza da força de estabilização da partícula.

Essa ordem de dispersão forma cristais coloidais com empacotamento cúbico de face centrada (CFC). Então, a eficácia do bom filme dependerá do volume, do diâmetro e da espessura envolvente (camada) que impede o contato direto entre as partículas; esse impedimento é gerado por uma repulsão eletrostática, quando as superfícies das partículas têm cargas elétricas idênticas ou quando a metade das superfícies é ativamente iônica, ou ainda, quando o segmento do copolímero hidrofílico possui um caroço hidrofóbico resultando em uma repulsão estérica.<sup>28</sup>

Este tipo de comportamento é observado em látices obtidos por polimerização iniciada por persulfato e estabilizados por cadeias com grupos terminais sulfatos, com ou sem tensoativos aniônicos adsorvidos ou com grupos carboxílicos que neutralizam parcialmente as partículas, desde que a força média de dispersão seja baixa.

Por outro lado, estudos têm demonstrado que os látices que contém sais ou  $H^+$ , resíduos de iniciador ou agentes neutralizados, monômeros ácidos hidrossolúveis, ácido oligomérico ou excesso de tensoativo, resultam em látex com alta força iônica. Com

isso, esses solutos terão maior repulsão eletrostática entre as partículas e o ordenamento a longo alcance é perdido, resultando em um menor ordenamento das partículas e em uma tendência de formar agregados fractais quando a água é evaporada, levando a percolação estrutural. Por fim, o filme se torna mais ou menos poroso. Geralmente, o ordenamento é perturbado quando as partículas são polidispersas

#### 1.6.1.2 Fase 2: Do ordenamento da partícula

No final da primeira fase, as partículas estão se tocando mutuamente sem que haja deformação das mesmas. A água continua evaporando, mas com velocidade mais lenta. O preenchimento dos espaços vazios do filme, só é possível, se as partículas deformarem e preencherem o volume anteriormente ocupado pela água. Isto ocorre quando o tempo de secagem é lento em comparação com o tempo de relaxação do látex, exigindo que o látex tenha  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) baixa, perto de secagem, ou que a mínima temperatura de formação do filme seja abaixo da mínima de secagem.<sup>28,29</sup>

#### 1.6.1.3. Fase 3: Coalescência<sup>27</sup>

Coalescência significa fragmentação e deformação da membrana de separação da partícula de látex, permitindo que as partículas se unam por fusão.<sup>37</sup> Em outras palavras, a membrana hidrofílica se quebra e é expulsa dos interstícios, permitindo que o caroço entre em contato e, possivelmente, ocorra a fusão. Se a membrana não se quebra, não há coalescência, mas apenas sinterização das partículas.

Deve-se enfatizar que um excesso de surfactante pode estabilizar a camada de surfactante adsorvida e, desta forma, prevenir ou retardar a fragmentação. Com isso, o processo de coalescência, durante a formação do filme de látex, refere-se ao processo compreendido de deformação das partículas e da adesão entre elas.

#### 1.6.1.4.. Fase 4: Autoadesão, interdifusão e amadurecimento

As propriedades dos filmes de látices, obtidos por evaporação da água, tais como a resistência à tração e a permeabilidade, são aprimoradas durante a sua formação.

## 1.7 Compostos de coordenação de Íons Lantanídeos

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

Ao interagir com a radiação eletromagnética, os íons lantanídeos são excitados, seja via banda de transferência de carga ou bandas  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d^1$  com decaimentos não-radiativos ao termo excitado da configuração  $4f^N$ , diretamente pelo nível 4f ou através de transferência de energia por um ligante inorgânico ou orgânico.

O interesse pela síntese de complexos formados a partir da coordenação de moléculas orgânicas com íons lantanídeos ou do encapsulamento destes em estruturas supramoleculares vem aumentando, consideravelmente, pelo fato de que estes compostos podem atuar como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs), absorvendo radiação no ultravioleta e emitindo no visível (Figura 7). Suas propriedades fotoluminescentes apresentam ampla aplicabilidade como marcadores luminescentes,<sup>31</sup> mini-lasers,<sup>32</sup> fósforos para lâmpadas e dispositivos eletroluminescentes.<sup>33</sup>

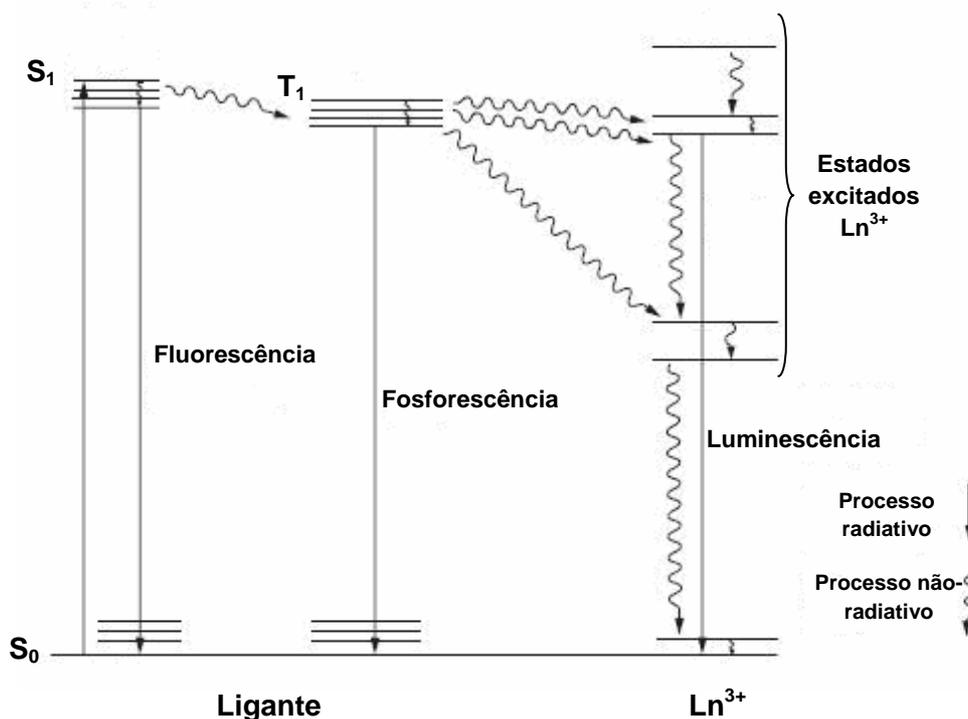


Figura 7. Processo de absorção, transferência de energia e emissão de luminescência, que ocorre após a excitação de um quelato de lantanídeo.<sup>42</sup>

No processo de conversão de radiação ultravioleta em visível, também chamado de “efeito antena”, a energia é absorvida pelo ligante (antena) e transferida ao íon lantanídeo, que então emite luz em região do visível. A intensidade de luminescência depende de diversos fatores, como a ressonância entre os estados receptores (excitados do íon) e doadores de energia (excitados do ligante), absorção por parte do ligante e diminuição das taxas não-radiativas.<sup>34</sup> Deste modo torna-se possível obter conversão de luz com alta eficiência das transições f-f dos íons lantanídeos e a baixa eficiência de emissão por parte dos ligantes.

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

A luminescência dos íons lantanídeos decorre de transições 4f-4f que são proibidas pela regra de *Laporte* (mecanismo de dipolo elétrico), porém é relaxada em complexos sem centro de inversão, pois neste caso a paridade não é bem definida.<sup>35</sup> O relaxamento

das regras de seleção gera transições do tipo dipolo elétrico forçado. Para essas transições, a intensidade depende do ambiente químico em que o íon encontra-se, sendo algumas delas chamadas de hipersensíveis.<sup>36</sup>

No caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$  cuja configuração é  $[\text{Xe}]4f^6$ , os estados excitados em ordem crescente de energia são  $^5\text{D}_0$  ( $\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^5\text{D}_1$  ( $\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^5\text{D}_2$  ( $\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^5\text{D}_3$  ( $\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^5\text{L}_6$  ( $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $^5\text{D}_4$  ( $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>37</sup> A luminescência é observada na região do vermelho devido às transições do estado excitado de menor energia  $^5\text{D}_0$  aos multipletos  $^7\text{F}_j$ , sendo a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  considerada a transição hipersensível.

No íon térbio, cuja configuração é  $[\text{Xe}]4f^8$ , os estados excitados são  $^5\text{D}_4$  ( $\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $^5\text{D}_3$  ( $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$ ). A transição responsável pela emissão na região do verde parte do nível excitado  $^5\text{D}_4$  para o estado fundamental  $^7\text{F}_5$ . Todas as transições que partem do  $^5\text{D}_4$  são, geralmente, observadas e a de maior intensidade é a  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  sendo às  $^7\text{F}_0$  e  $^7\text{F}_1$  de baixa intensidade. Assim, como no caso do íon európio, o térbio também apresenta transições sensíveis ao ambiente químico, especialmente para as  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,4,2}$ .

### **2 OBJETIVOS**

- Estudar as condições de síntese de nanopartículas de poliestireno e poli(metilmetacrilato), utilizando planejamento fatorial;
- Estudar o efeito das condições de síntese na distribuição de tamanho e rendimento de reação para látex de poliestireno e poli(metilmetacrilato);
- Estudar a síntese de partículas com estrutura do tipo caroço- casca contendo complexos de lantanídeos.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Neste capítulo serão apresentados os métodos de síntese das partículas de PMMA e PS individuais; as sínteses de partículas com morfologia caroço-casca; a síntese dos complexos de lantanídeos, bem como a incorporação destes nas nanopartículas.

### 3.1 SÍNTESE DOS LÁTICES

#### 3.1.1 Reagentes utilizados

##### 3.1.1.1 Água

A água utilizada na preparação do látex foi destilada, deionizada e purificada em um aparelho Milli-Q. A condutividade final foi determinada com condutivímetro micromal B330, à temperatura de 25<sup>0</sup>C.

##### 3.1.1.2 Monômero e iniciador

Na preparação dos látices foram utilizados os monômeros estireno (Fluka 99%) e metil metacrilato (Aldrich 99%) - Figura 8. O iniciador do processo de polimerização utilizado foi o Persulfato de potássio, procedência Química Moura.

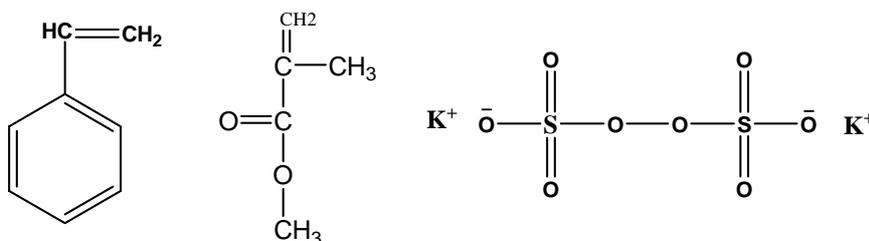


Figura 8. Fórmula estrutural dos monômeros e iniciador utilizado na síntese dos látices.

##### 3.1.1.3 Membrana de diálise

Membrana de diálise que retêm partículas maiores que 12000 Dalton (D6066-25 EA).

### 3.2 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE LÁTEX DE PS E PMMA NA AUSÊNCIA DE SURFACTANTE

Os látices foram preparados através da técnica de polimerização em emulsão, segundo procedimento já descrito na literatura. A polimerização foi conduzida em um sistema do tipo mostrado na Figura 9, composto de um vaso de polimerização (reator) de 500 mL, equipado com o condensador, termômetro, agitador mecânico e fluxo de gás  $N_2$ . A temperatura do reator foi controlada através de um banho-maria acoplado com um termostato.

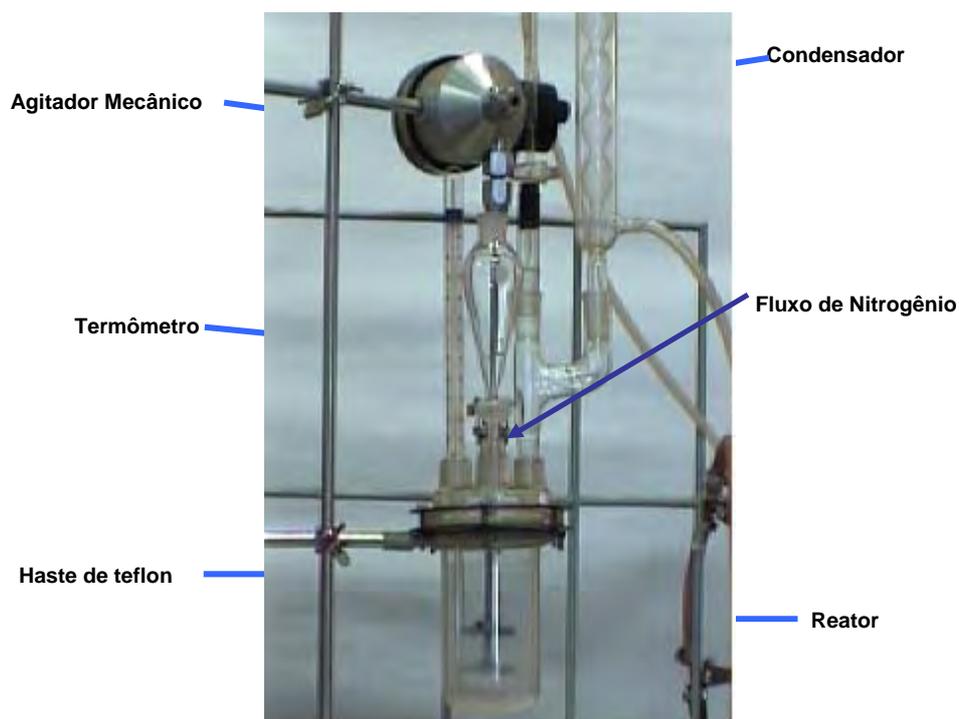


Figura 9. Equipamento utilizado nas sínteses dos látices.

As nanopartículas de PS e PMMA foram obtidas pela polimerização em emulsão, iniciada com persulfato de potássio nas quantidades pré-estabelecidas (Tabela 3). Inicialmente, foram pesados o monômero e a água, os quais foram adicionados ao reator sob agitação mecânica nas condições descritas no planejamento fatorial (3.2.2). Quando a temperatura foi atingida de acordo com o planejamento fatorial, adicionou-se o persulfato de potássio dissolvido em 10 mL de água.

A Tabela 03 mostra as quantidades necessárias para sintetizar partículas de PMMA e PS de acordo com Lee.<sup>44</sup>

Tabela 03. Preparação do látex (semente).

Reagente	PMMA	PS
Metil metacrilato (g)	120	-
Estireno (g)	-	220
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	0,866	3
Água (g)	1.100	1.500
Tempo de síntese	1h	5h

As condições de síntese foram de acordo com o planejamento fatorial descrito no item 3.2.2 para PMMA e PS.

### 3.2.1 Purificação do látex

Os látices foram filtrados através de uma peneira de aço inox (75 mm/μm) para a remoção de coágulo. O teor do coágulo não foi significativo em todas as amostras. Para a remoção do excesso de monômeros não polimerizados e iniciador, os látices foram dialisados no período de um mês, usando sacos de membrana de celulose. Em cada vez, foi usado volume de água superior a 12 vezes o volume do látex contido no interior do saco de diálise, com a substituição diária da água.

### 3.2.2 Planejamentos Fatoriais 2<sup>3</sup> (PS e PMMA)

Foram realizados planejamentos fatoriais 2<sup>3</sup> (Tabelas 04 e 05), totalizando onze ensaios, incluindo três ensaios do ponto central em cada planejamento, cujos fatores estudados foram a temperatura, o fluxo e a velocidade de agitação.

Tabela 04. Planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Níveis	Velocidade rpm (1)	Fluxo N <sub>2</sub> L.min <sup>-1</sup> (2)	Temperatura °C (3)
-	275±15	1	70
+	405±15	2	80

Ponto central (0): temperatura 75°C, fluxo 1,5 L.min<sup>-1</sup> e velocidade 345±15 rpm.

Tabela 05. Condições e ensaio do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Amostras	Temperaturas °C (3)	Fluxos N <sub>2</sub> L.min <sup>-1</sup> (2)	Velocidades rpm (1)
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
<b>Ponto central</b>	<b>Temperatura °C (3)</b>	<b>Fluxo N<sub>2</sub> l.min<sup>-1</sup> (2)</b>	<b>Velocidade rpm (1)</b>
9	75	1,5	345±15
10	-	-	-
11	-	-	-

Além disso, foram escolhidos dois tempos para cada polímero com o objetivo de obter partícula monodispersa com dispersão de diâmetro de 10%: para PMMA, 1 hora e 1 hora e 30 minutos; para PS, 5 e 6 horas.

### 3.2.3 Síntese de látex em duas etapas: com caroço de PMMA e casca de PS ou caroço de PS e casca de PMMA.

A síntese das partículas com morfologia foi realizada pelo método de polimerização em emulsão, em dois estágios. A Tabela 06 mostra as estequiometrias utilizadas em cada síntese. As condições usadas foram as mesmas do planejamento fatorial utilizado na síntese das nanopartículas de PMMA e PS.

Tabela 06. Síntese em duas etapas de casca de PS e caroço de PMMA ou vice-versa.

Reagente	Caroço de látex PMMA e casca PS	Caroço de látex PS e casca PMMA
Semente de látex em emulsão	500g de PMMA	385g de PS
Estireno	98,36g	-
Metil metacrilato	-	49,18g
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5g	0,5g
Água(g)	150g	240g

### 3.2.4 Sínteses dos complexos de íons lantanídeos.

#### 3.2.4.1 Reagentes e Solventes Utilizados

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos compostos de coordenação de lantanídeos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos.

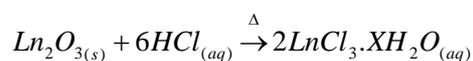
Reagente/solventes	Procedência
Etanol PA	Vetec
Hidróxido de sódio PA	Merck
Óxido de európio 99%	Fluka
Óxido de térbio 99%	Aldrich
1,10'-fenantrolina monohidratada 98% (fen)	Aldrich
4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona 99% (btfa)	Aldrich

#### 3.2.4.2 Obtenção do Cloreto de Európio

Para obtenção do cloreto de európio, 1g do óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) foi dissolvido em HCl concentrado e mantido sob agitação até que a solução ficasse incolor. A água deionizada foi adicionada até completar o volume de aproximadamente 10 mL e a solução foi mantida sob agitação e aquecimento até a secura. Esse procedimento de diluição e secagem foi repetido várias vezes, até que a solução resultante apresentasse pH em torno de 5,5-6,0.

#### 3.2.4.3 Obtenção do Cloreto de Térbio

Para obtenção do cloreto de térbio, 1g do óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) foi dissolvido em HCl concentrado, adicionando lentamente peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e mantido sob agitação até que a solução ficasse incolor. A água deionizada foi adicionada até completar o volume de aproximadamente 10 mL. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento até a secura. Esse procedimento de diluição e secagem foi repetido várias vezes, até que a solução resultante apresentasse pH = 5,0. A reação de obtenção do sal de lantanídeo está mostrada abaixo.



#### 3.2.4.4 Síntese dos Complexos

Para síntese dos complexos com o ligante btfa de fórmula geral  $[Ln(Btfa)_3(H_2O)_n]$ , foi utilizado uma massa equivalente a 1,5 mmol do ligante, dissolvido em etanol, e 0,5 mmol do  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ . A mistura foi agitada por 30 minutos em balão de duas bocas. Em seguida, uma solução etanólica de hidróxido de sódio (NaOH) foi adicionada, gota a gota, até atingir pH 5,0. A síntese prosseguiu sob refluxo (78 °C) por 4 horas (Figura 10).

Após o tempo reacional, foi adicionado 0,5mmol de fenantrolina (fen), para retirada das moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação do íon. A síntese continuou por mais 4 horas sob refluxo à mesma temperatura. Todos os sólidos obtidos foram lavados com água para remover o excesso de  $LnCl_3$  e secos sob vácuo.

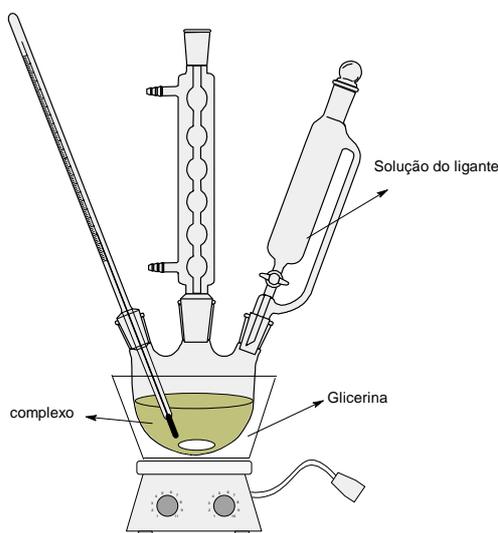


Figura 10. Sistema de refluxo utilizado na síntese dos complexos

### 3.3. Incorporações de Complexos de Lantanídeos nos polímeros

Os complexos  $[Eu(btfa)_3fen_3 \cdot 3(H_2O)]$ ,  $[Eu(btfa)_3 \cdot 4(H_2O)]$  e  $Tb(btfa)_3fen_2 \cdot 2(H_2O)$  e a mistura dos complexos foram dissolvidos no monômero metil-metacrilato. O complexo  $[Ln(12-coroa-4)(fen)_2]Cl_3$  (cedido pelo grupo do BSTR) foi dissolvido em uma mistura de 2mL metanol e 3mL de etanol.

A mistura do complexo com o monômero foi colocada no reator contendo água no início da reação. A aparelhagem utilizada é a mesma. As condições de síntese seguem idênticas às descritas na seção 3.2.1 para o caroço e para casca seguem o item 3.2.2.

Para a formação de casca de PMMA em semente de PS, 100µl de hidróxido de amônio PA foram adicionados. A adição de iniciador só é realizada após o sistema atingir a temperatura que será utilizada na reação. A incorporação dos complexos tanto nas sementes quanto para a formação das cascas foram realizadas somente nas amostras que apresentaram as distribuições de tamanho de partículas mais estreitas.

### *3.3.1 Condições de síntese das partículas de PMMA e PS com complexos de lantanídeos.*

A tabela 08 mostra as condições de síntese, as quantidades e tipos de complexos incorporados no caroço de PMMA. Na síntese das partículas de poliestireno só foi possível incorporar um complexo, o  $[Tb(12\text{-coroa-4})(fen)_2]Cl_3$ .

As partículas de poli(metilmetracrilato) incorporadas com complexo foram usadas como caroços e, em seguida, foram recobertas com PS. Foi utilizado também um caroço de PS recoberto com uma casca de PMMA incorporada com os complexos  $[Eu(btfa)_3(fen)]$  e  $[Tb(btfa)_3(fen)]$ .

Tabela 08. Nomenclatura usada nos resultados e discussões. Condições de síntese.

Sistemas	Nomenclatura	Complexo	Látex	Monômero
Eu3-S	Complexo [Eu(btfa) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O] no estado sólido	btfa		
Eu3-SE	Complexo [Eu(btfa) <sub>3</sub> .2(H <sub>2</sub> O)] em solução etanólica	1,8x10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup>		
PMMA-Eu3	Partícula de PMMA com [Eu(btfa) <sub>3</sub> .4(H <sub>2</sub> O)]	76mg		29,45g (MMA)
PMMA-Eu3/PS	Partícula de PMMA com [Eu(btfa) <sub>3</sub> .4(H <sub>2</sub> O)] casca de PS		100g Eubtfa-PMMA	19,671g (St)
EuF-S	Complexo [Eu(btfa) <sub>3</sub> (fen)] no estado sólido			
EuF-SE	Complexo [Eu(btfa) <sub>3</sub> (fen)] em solução etanólica	1.8x10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup>		
PMMA-EuF	Partícula de PMMA + [Eu(btfa) <sub>3</sub> (fen)]	76mg		
PMMA-EuF/PS	Partícula de PMMA + [Eu(Btfa) <sub>3</sub> (fen)] com casca de PS		100g EubtfaF-PMMA	19,671g (St)
PS/PMMA-EuF	Caroço PS e casca PMMA com [Eu(btfa) <sub>3</sub> (fen)]	17,5	51g PS	6,5(MMA)
PS- LnCF	Partícula de PS + Complexo [Ln(12-coroa-4)(fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub>	28,7mg dissolvido em 2mL de met. e 3mL de etanol		14,77g(St)
LnCF-S	Complexo [Ln(12-coroa-4)(fen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> no estado sólido			
Tb(btfa)F-S	Complexo Tb(btfa) <sub>3</sub> (fen) no estado sólido			
Tb(btfa)F-SE	Complexo Tb(btfa) <sub>3</sub> (fen) em solução etanólica	1,8x10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup>		
PMMA -Tb(btfa)F	Partícula de PMMA + Tb(btfa) <sub>3</sub> (fen)	71,6 mg		29,45g MMA
PS/PMMA-Tb(btfa)F	Caroço de PS recoberto com a casca de PMMA contendo Tb(btfa) <sub>3</sub> (fen).	22mg	51g PS	6,5 (MMA)
PS/PMMA-Ln(btfa)F	Caroço de PS recoberto com a casca de PMMA com Ln(btfa) <sub>3</sub> (fen), onde Ln = Eu(III) e Tb(III).	19,0mg Tb e 5,0 mg Eu	51g PS	6,5g (MMA)

SE: Solução etanólica; PS: poliestireno; PMMA: poli(metilmacrilato); Eu(btfa)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O = Eu3; Eu(btfa)<sub>3</sub>.fen = Eu3f; St= estireno.

### 3.3.2 Formação do filme

O látex de PMMA incorporado com EuF e o látex de PMMA incorporado com Eu3 foram gotejados em uma lâmina de microscópio e na placa de petri. O sistema foi seco à temperatura de 25°C e umidade relativa (40%) por 7 dias.

### 3.3.3 Rendimento dos ensaios

Foi calculada a massa teórica de látex e, então, calculado o rendimento com a massa de látex seco obtida após a síntese, de acordo com equação:

$$R = \frac{m_{prática}}{m_{teórica}} \times 100$$

## 3.4. Caracterização

Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de emissão e excitação. As partículas de látex foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, infravermelho, e espectroscopia de emissão e excitação e reflectâncias.

### 3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas de látex foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, usando os microscópios eletrônicos de varredura JEOL JSM-5900 do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. As imagens foram adquiridas no modo de elétrons secundários (SEI) a partir de alíquotas das dispersões do látex depositadas sobre um porta-amostra. As metalizações (*sputtering*) foram realizadas sob vácuo, em atmosfera de argônio, a 45 mA de corrente, 10<sup>-5</sup> torr de pressão por um tempo de 70 s. Nestas condições, é depositada sob a amostra, uma fina camada de ouro (cerca de 20 nm). O equipamento utilizado foi Bal-Tec modelo SCD 050 *Sputter Coater*, no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE. Utilizando a imagem de microscopia eletrônica de varredura foram medidos os tamanhos médios das partículas através do programa Image-Pro-plus.

### 3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos complexos incorporados nos látexes secos foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se a técnica de pastilha de KBr. O

equipamento usado foi um espectrofotômetro com transformação de Fourier da Bruker modelo IF66. As medidas foram realizadas na central analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE).

#### *3.4.3 Espectroscopia de emissão*

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia de Terras Raras, do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os espectros de emissão dos complexos de térbio e de európio, e os espectros de excitação foram registrados utilizando o equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer com fenda 2 mm .

Os espectros foram obtidos para os complexos Eu(III) e Tb(III) na forma sólida, em solução etanólica e incorporados nas partículas de látices a temperatura ambiente.

#### *3.4.4 Espectroscopia de absorção no UV - Visível*

As medidas foram realizadas em modo reflectância, com as amostras EuBtfa-PMMA e EubtfaF-PMMA em lâminas de microscópio, no aparelho espectrofotômetro UV-Vis- NIR modelo (Cary SE) série EL.96083030.

---

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

## 4.1. PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Serão apresentados os resultados que mostram o estudo das condições de síntese de látices de poliestireno e poli(metilmacrilato) por planejamentos fatoriais  $2^3$  (sendo 8 ensaios mais um ponto central, realizado em triplicata para cada planejamento) de acordo com o item 3.2.2.

Os látices obtidos foram produzidos por sínteses em dois tempos (5 e 6 horas para o PS e 1 hora e 1,5 hora para o PMMA) e os fatores estudados, a temperatura, o fluxo de nitrogênio e a velocidade de agitação do sistema.

As respostas foram avaliadas quanto aos diâmetros médios das partículas de látices formadas e seus respectivos desvios padrão e dispersão do diâmetro (%) com o objetivo de obter partículas monodispersas de dispersão de 10%.

As partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde para cada experimento dos planejamentos fatoriais foram medidos os diâmetros médios, desvio padrão, rendimento e dispersão do diâmetro (%); o programa utilizado, *Image Pro-plus* para determinar os diâmetros das partículas (em torno de 300-4000 partículas em cada ensaio).

### 4.1.1. Síntese do Látex de Poliestireno – 5 horas

A Figura 11 mostra a morfologia esférica das nanopartículas de poliestireno sintetizadas em 5 horas, cujas condições de síntese foram: temperatura de 80°C (+), fluxo de N<sub>2</sub> de 1,0 l.min<sup>-1</sup> (-) e velocidade de 405±15 rpm (+).

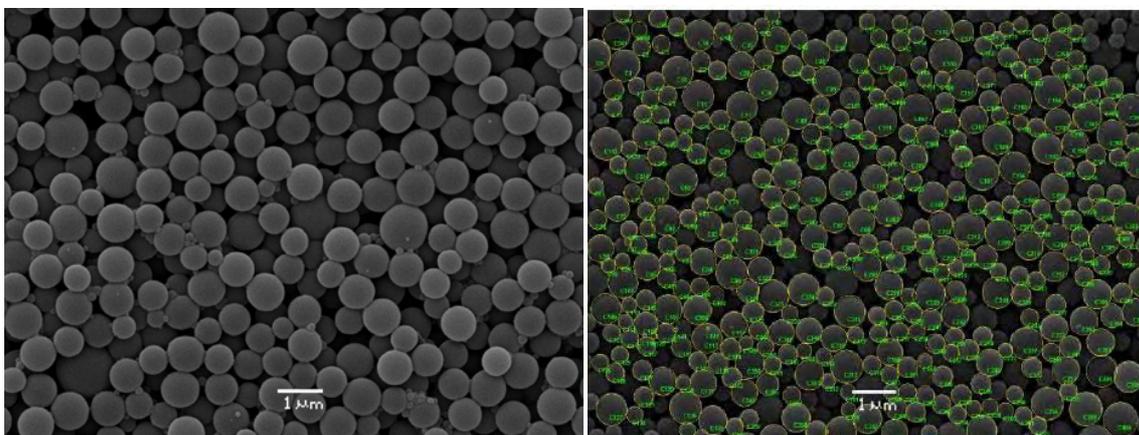


Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (esquerda), medidas dos diâmetros das partículas utilizando o software de tratamento de imagem.

As partículas apresentam forma esférica com larga faixa de distribuição de diâmetro. O histograma (Figura 12) mostra a distribuição do diâmetro médio das partículas.

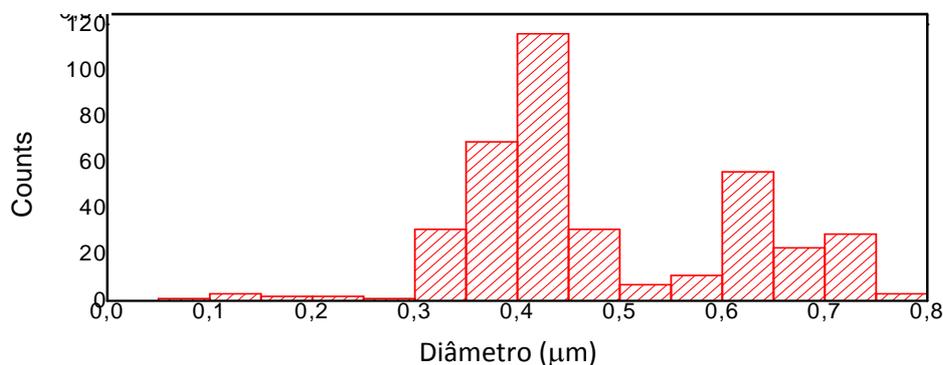


Figura 12. Histograma dos diâmetros das partículas: síntese do poliestireno na condição 3a (tempo reacional de 5 h).

A Tabela 09 mostra os diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poliestireno com tempo reacional de 5 horas. Como observado na Tabela 09 o ensaio que teve maior rendimento de síntese foi o ensaio 2a.

Tabela 09. Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poliestireno com tempo reacional de 5 horas.

Amostra	T/°C	N <sub>2</sub> /l.min <sup>-1</sup>	v / rpm	D/nm	DP/nm	DD%	R %
1a	+	+	+	392,32	161,64	41,20	33,23
2a	+	+	-	540,51	91,91	17,00	93,45
3a	+	-	+	480,76	134,8	28,04	66,01
4a	+	-	-	516,77	124,86	24,16	32,02
5a	-	+	+	716,73	150,75	21,03	12,63
6a	-	+	-	197,48	114,82	58,14	10,17
7a	-	-	+	280,03	219,54	78,40	12,10
8a	-	-	-	526,39	124,31	23,62	9,14
9a	0	0	0	472,52	160,25	33,91	18,25
10a	0	0	0	476,73	174,26	36,55	19,52
11a	0	0	0	473,54	144,98	30,62	22,09

T=temperatura (3); N<sub>2</sub>=fluxo (2); V=velocidade (1); D=diâmetro; DP=desvio padrão; DD%= dispersão do diâmetro; R= rendimento; T(-)=70°C e T(+)= 80°C; F(-)=1.0 N<sub>2</sub>.l.min<sup>-1</sup> e F(+)= 2.0 N<sub>2</sub>.l.min<sup>-1</sup>; V (-) = 285±15rpm e V(+)=405±15rpm.