

As Figuras 13 e 14 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de látex de poliestireno (5 horas), onde foi observada mudança significativa na distribuição de diâmetro. Nos ensaios 3a, 4a, 5a, 6a, 7a e 8a foram observadas distribuições bimodais; já os ensaios 1a e 2a apresentaram os diâmetros máximos e mínimos de 940,00 nm e 80,00 nm, 1.151,52nm e 60,61nm, respectivamente.

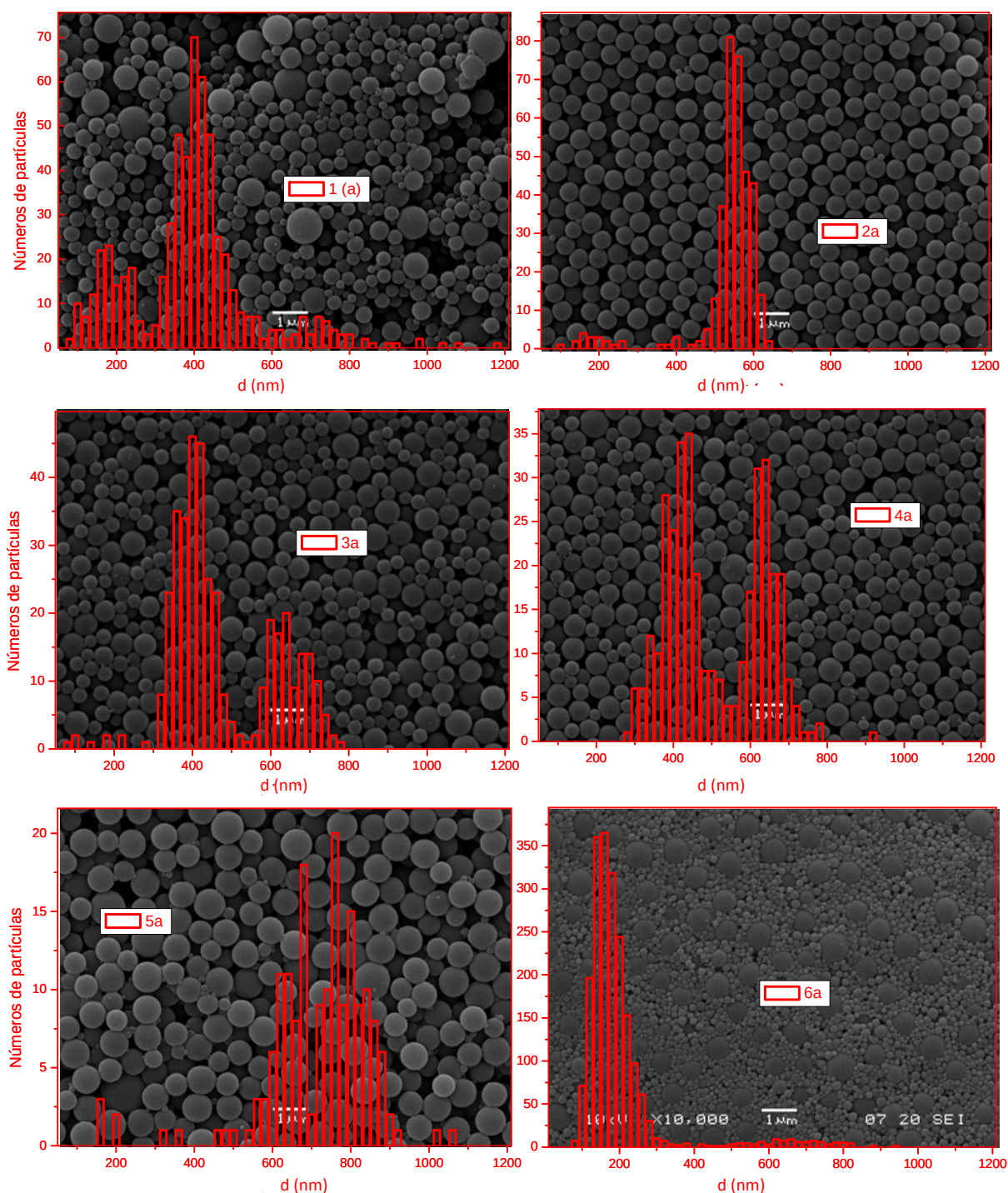


Figura 13. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno (5 h) com aumento de 10.000X.

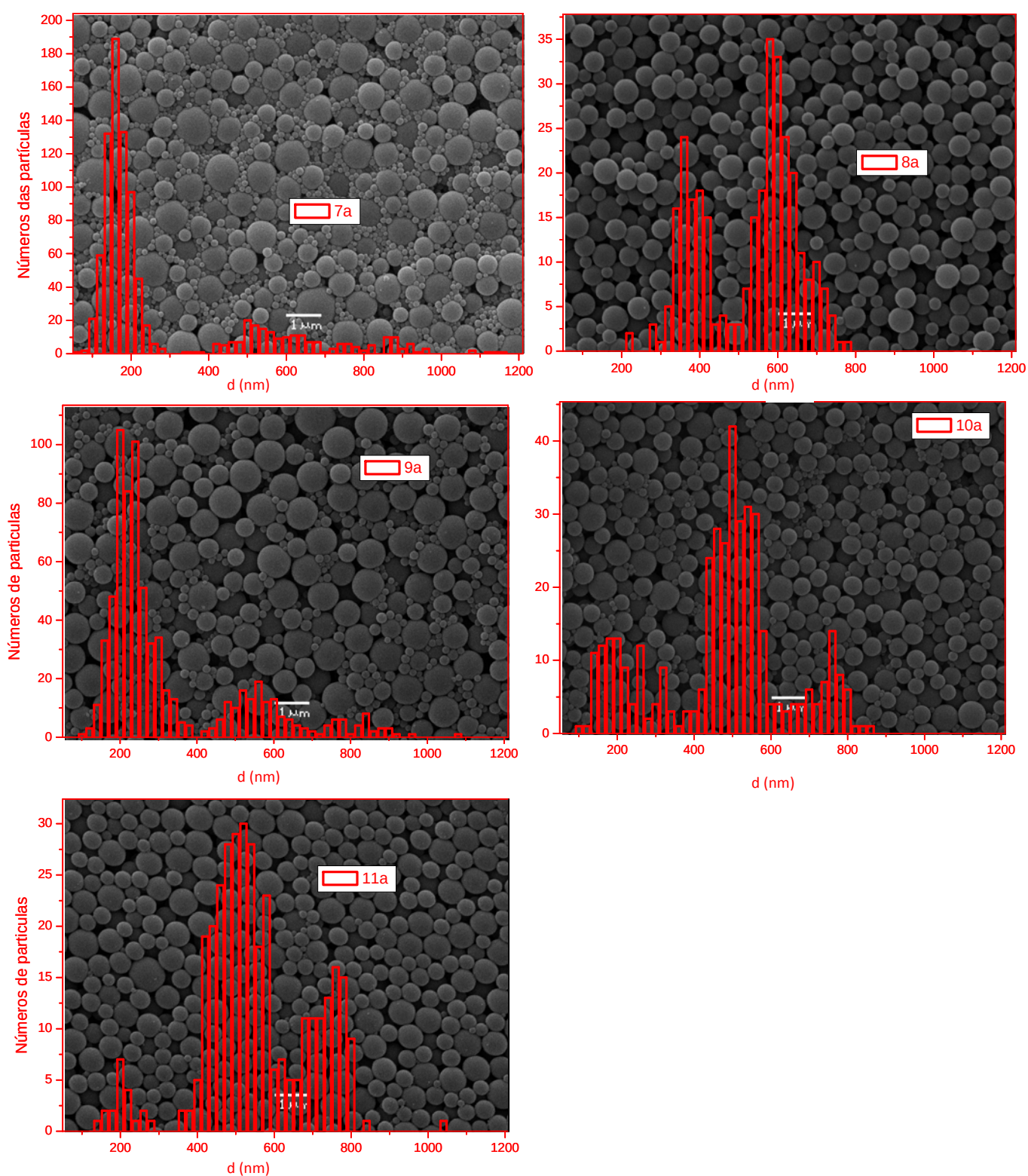


Figura 14. Imagens de MEV referentes aos ensaios 7 - 11 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno com aumento de 10.000X.

Para o cálculo dos efeitos dos fatores foram usados os diâmetros médios e suas respectivas dispersões (%). As Figuras 15 e 17 mostram os gráficos de *Pareto* obtidos para os diâmetros médios e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com PS (5 h).

Sabe-se que quando o efeito é maior que $p=0,05$ (linha em vermelho na Figura 15) os fatores são considerados significativos²⁸. Na Figura 15 observa-se que a interação entre os três fatores (123) é mais significativa, assim sendo, essa interação tem um efeito maior no diâmetro da partícula. A temperatura também é outro fator importante que influencia no diâmetro das partículas. De acordo com *Cao*,³⁸ quando há aumento na temperatura da síntese, o diâmetro da partícula também aumenta, isto pôde ser observado pelos ensaios, já que o efeito é positivo, ou seja, quando passamos do nível (-) para o nível (+) da temperatura, ocorreu um aumento na resposta (diâmetro médio das partículas).

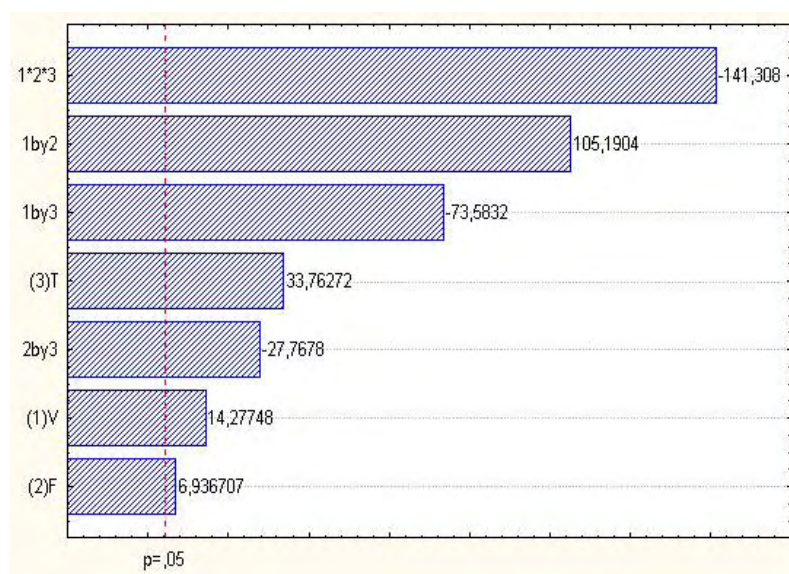


Figura 15. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nos diâmetros médios das partículas - síntese de PS em 5h. Erro puro = 4,8234.

A partir de uma representação cúbica dos diâmetros médios dos ensaios com PS 5 horas (Figura 16). O diagrama fatorial mostrado permite uma análise clara do planejamento. No cubo cada vértice representa um experimento mostrando que quando estamos no nível (+) do fluxo e velocidade, e variando a temperatura, ou seja, quando sairmos do nível (-) para o nível (+), observa-se uma diminuição bastante significativa no diâmetro médio das partículas. Por outro lado, quando combinamos o nível (+) da velocidade e o nível (-) do fluxo, e passando do nível (-) para o nível (+) da temperatura observa-se um aumento do diâmetro médio.

Esse mesmo comportamento é observado também nos outros fatores, quando se fixa os níveis, em dois fatores e variando o terceiro, observa-se que dependendo dos

níveis escolhidos o diâmetro médio das partículas aumenta ou diminui. A interação entre os três fatores é mais significativa, pois qualquer mudança nos níveis dos fatores de síntese se observa um aumento ou diminuição do tamanho médio.

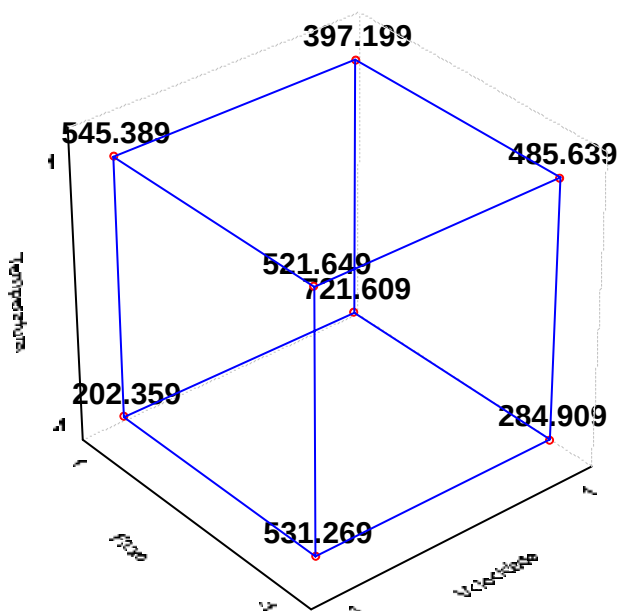


Figura 16. Representação cúbica: diâmetro médio dos ensaio na síntese de PS em 5 h.

Na Figura 17 é apresentado o gráfico de *Pareto* dos efeitos obtidos para a dispersão do diâmetro (%) dos ensaios de PS (5 h). Os efeitos das interações (123 e 12) apresentaram-se mais significativos neste caso, além da temperatura (3) e velocidade (1). Quando passamos do nível (-) da temperatura para o nível (+), observamos uma diminuição da dispersão do diâmetro (%). Quando passamos do nível (-) da velocidade para o nível (+), observamos um aumento da dispersão do diâmetro (%). Com base neste gráfico, para obtenção de partículas com menor dispersão de diâmetro as melhores condições são V(-) e T(+), não importando o nível do fluxo de nitrogênio, porém foi observado que a amostra 2a (Tabela 09), cujas condições de síntese foram V(-) F(+) T(+), apresentou menor desvio padrão ($540,51 \pm 91,91 \text{ nm}$), sendo então, o nível (+) do fluxo mais adequado para a síntese. A imagem de MEV ($\times 10.000$) do ensaio 2a é mostrada na Figura 13.

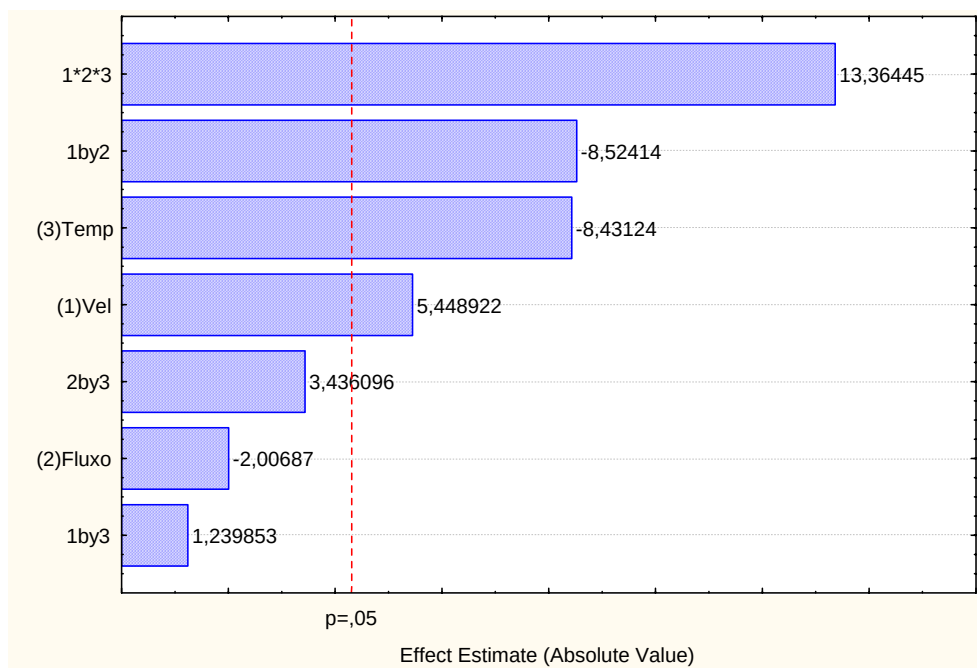


Figura 17. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PS em 5h. Erro puro = 8,80.

4.1.2. Síntese do Látex de Poliestireno – 6 horas

A Tabela 10 mostra os diâmetros médios, desvios padrões, dispersões dos diâmetros (%) e rendimentos dos ensaios com poliestireno e tempo reacional de 6h. Observou-se que o ensaio que apresentou menor diâmetro de partícula foi o 6b, porém este mostrou um alto desvio padrão ($201,91 \pm 145,52$ nm). O ensaio que apresentou menor desvio padrão foi o 2b, ($549,70 \pm 51,22$) nm, onde foi utilizado o nível (+) para a temperatura e para o fluxo. Comparando os ensaios 2a (5 h) e 2b (6 h), foi possível observar uma diminuição de 43%, aproximadamente, no valor do desvio padrão, sugerindo que o tempo reacional é um parâmetro essencial numa distribuição mais uniforme de diâmetros. De acordo com *Cao* quanto maior o tempo melhor a distribuição.³⁸

Tabela 10: Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poliestireno em tempo reacional de 6 horas.

Amostra	T/°C	N ₂ /L.min ⁻¹	v/rpm	DM/nm	DP/nm	DD %	R%
1b	+	+	+	334,32	113,11	33,83	33,25
2b	+	+	-	549,70	51,22	9,32	93,58
3b	+	-	+	490,01	130,84	26,70	66,05
4b	+	-	-	473,00	142,14	30,05	32,12
5b	-	+	+	404,23	309,64	76,60	12,74
6b	-	+	-	201,91	145,52	72,07	10,27
7b	-	-	+	313,92	232,90	74,19	12,20
8b	-	-	-	447,62	218,65	48,85	9,17
9b	0	0	0	326,25	183,94	56,38	18,29
10b	0	0	0	337,94	194,74	57,63	19,54
11b	0	0	0	377,65	215,9	57,17	22,13

T=temperatura (3); N₂=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 N₂ L.min⁻¹ e F(+)= 2.0 N₂ L.min⁻¹; V (-) = 285±15rpm e V(+)=405±15rpm.

As Figuras 18 e 19 mostram imagens de MEV das partículas de látex de poliestireno (6 h). As amostras dos ensaios 6b e 7b apresentam duas distribuições de diâmetro de partícula, como também foi observado nas amostras dos ensaios 6a e 7a (5 h). Nestes ensaios, inicialmente, observou-se o crescimento das partículas, que se tornaram estáveis após certo tempo. Em seguida, pode ter ocorrido uma nova nucleação já que foram observadas partículas menores.

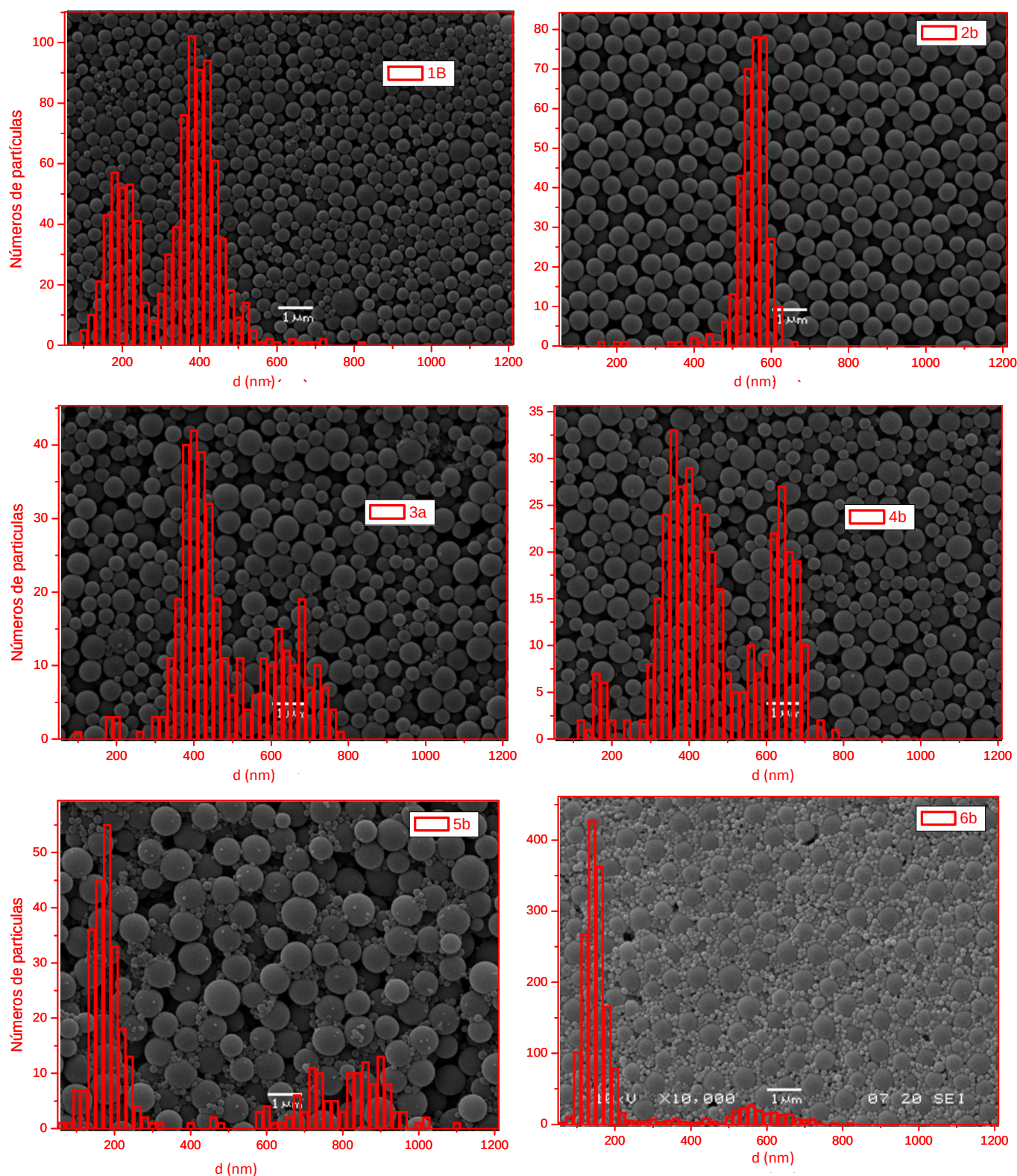


Figura 18. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno (6 h) com aumento de 10.000X.

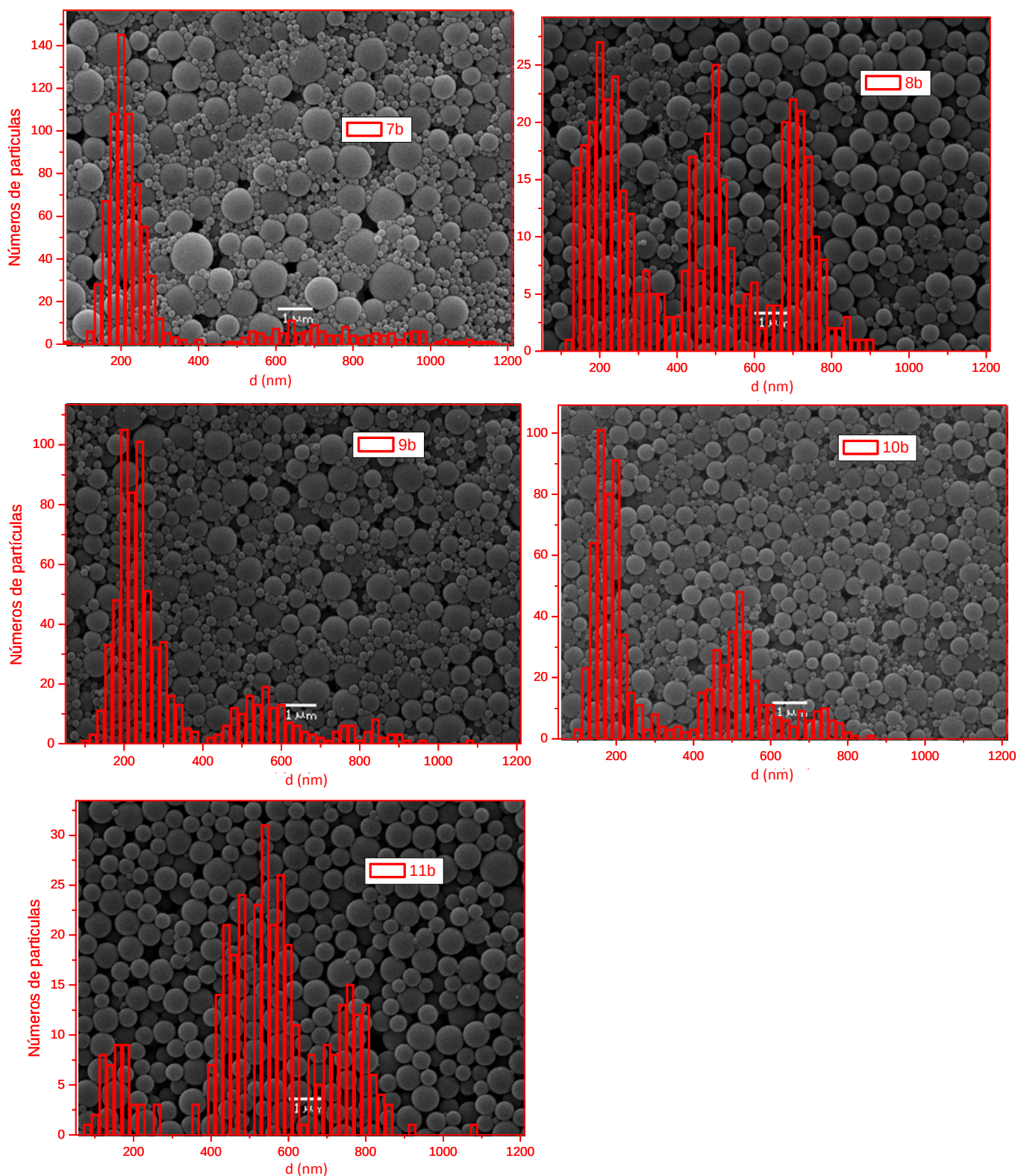


Figura 19. Imagens de MEV referentes aos ensaios 7-11 do planejamento fatorial da síntese de poliestireno (6 h) com aumento de 10.000X.

As Figuras 20 e 21 mostram os gráficos de *Pareto* obtidos para os diâmetros médios e para as dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com PS (6 h), respectivamente.

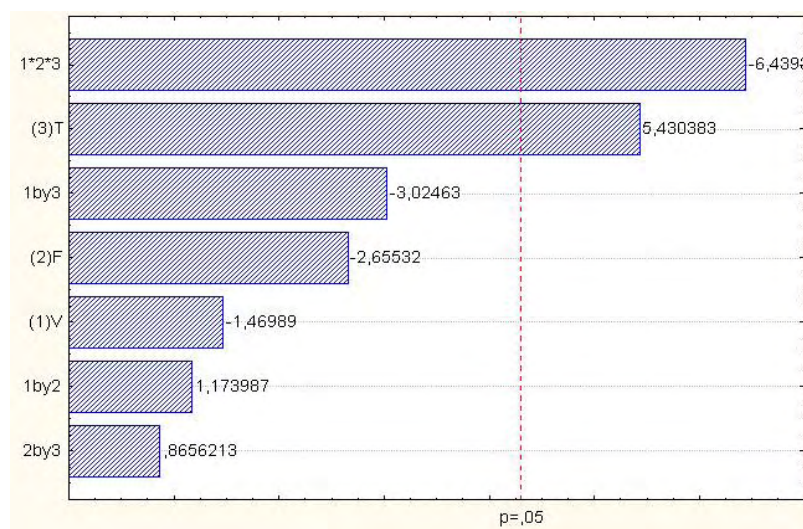


Figura 20. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nos diâmetros médios - síntese de PS em 6 h.

Observa-se que o efeito das interações entre os fatores (123) foi o mais significativo para o diâmetro médio da partícula. A temperatura (3) também foi significativa neste caso, onde o nível (+) da temperatura fornece partículas com maiores diâmetros médios, como foi observado nos ensaios com 5 horas.

Na Figura 21 é mostrado que os fatores temperatura (3), velocidade (1) e fluxo (2), bem como a interação 123, têm influência significativa nas dispersões dos diâmetros (%).

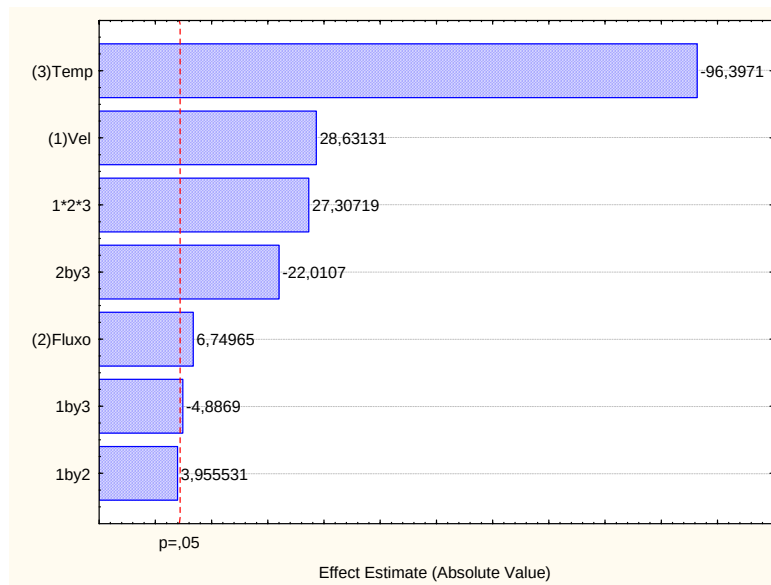


Figura 21. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PS em 6h.

A partir de uma representação cúbica das dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com PS 6 horas (Figura 22) é possível observar que, quando saímos da temperatura com nível (-) para o nível (+), a dispersão do diâmetro (%) diminui. Porém, a melhor resposta (dispersão do diâmetro 9,37%) foi observada para as condições V(-), F(+), T(+). Uma imagem de MEV da amostra obtida nestas condições foi apresentada na Figura 18 (ensaio 2b).

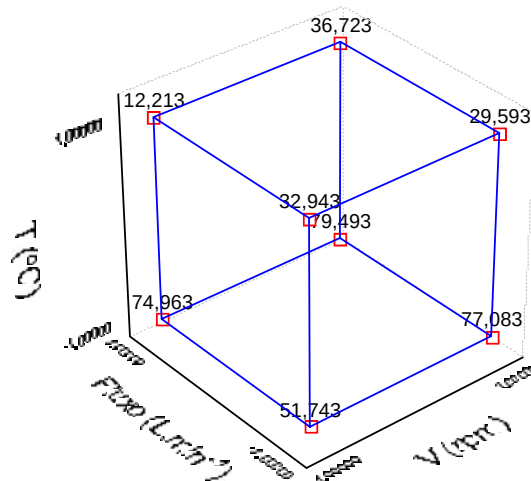


Figura 22. Representação cúbica: dispersões dos diâmetros dos ensaio na síntese de PS em 6 h.

4.1.3. Síntese do látex de Poli(metilmetacrilato) – 1 hora

A Tabela 11 mostra os diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poli(metilmetacrilato) e tempo reacional de 1 h. Observou-se que o ensaio com menor diâmetro de partícula foi o 2a, embora os ensaios 1a, 5a e 7a tenham apresentado dispersão de diâmetro de partículas menor que 10%.

Tabela 11: Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poli(metilmetacrilato) com tempo reacional de 1 hora.

Amostra	T / °C	N ₂ /L.min ⁻¹	v/rpm	DM/nm	DP/nm	DD%	R%
1a	+	+	+	163,59	15,09	9,22	9,85
2a	+	+	-	145,32	11,63	8,00	11,07
3a	+	-	+	256,53	20,57	8,02	66,72
4a	+	-	-	214,01	88,71	41,45	68,36
5a	-	+	+	265,47	16,16	6,09	57,11
6a	-	+	-	325,64	29,99	9,21	83,04
7a	-	-	+	234,63	15,43	6,58	34,60
8a	-	-	-	304,68	54,41	17,86	43,81
9a	0	0	0	286,85	18,50	6,45	55,84
10a	0	0	0	278,45	16,15	5,80	55,33
11a	0	0	0	280,70	20,63	7,35	53,31

T=temperatura (3); N₂=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 N₂ L.min⁻¹ e F(+) = 2.0 N₂ L.min⁻¹; V (-) = 285±15rpm e V(+) =405±15rpm.

As Figuras 23 e 24 mostram as imagens de MEV das partículas de látex de poli(metilmetacrilato) (1 h), onde foi observada mudança significativa na distribuição de diâmetro.

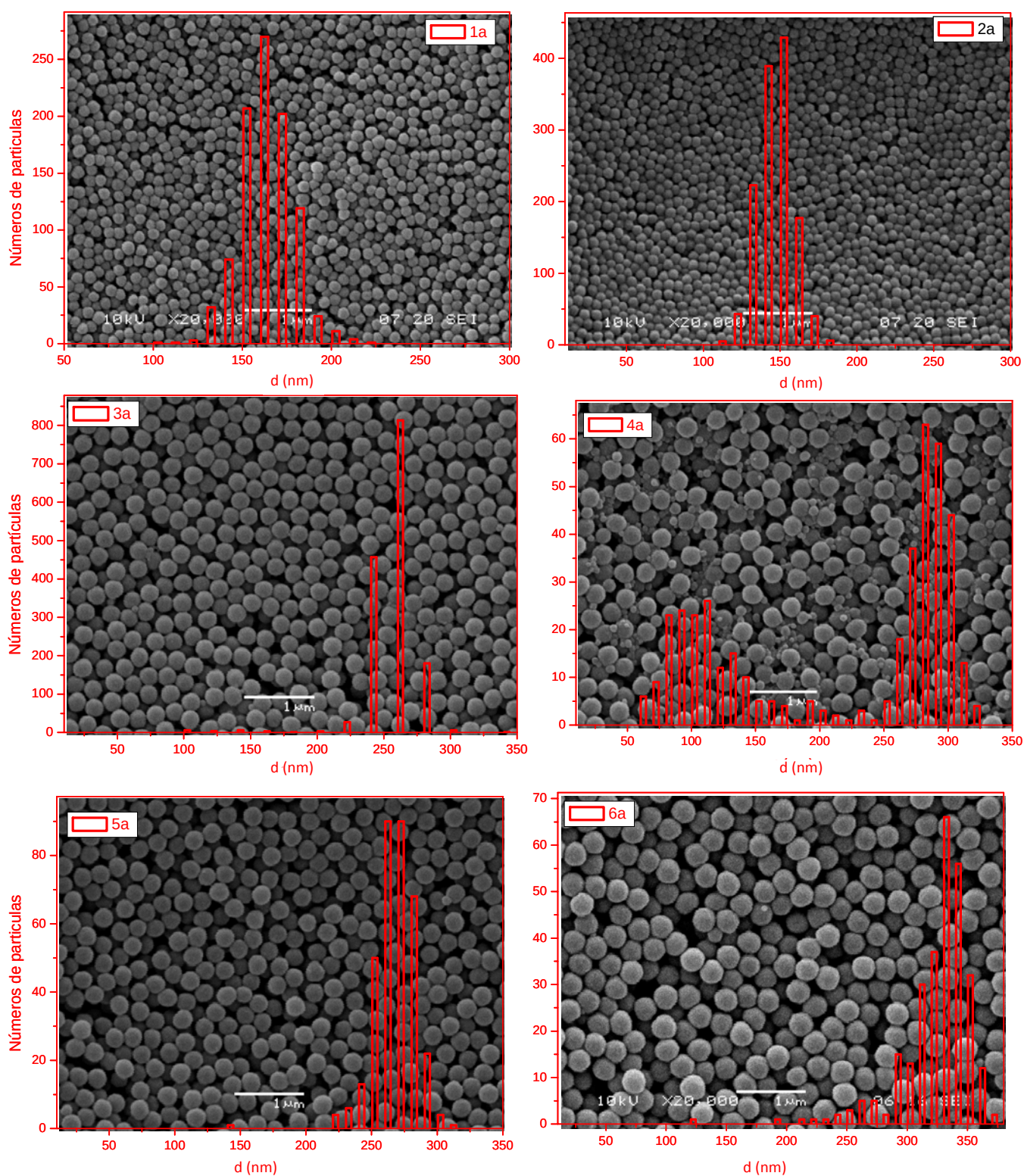


Figura 23. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1h) com aumento de 20.000X.

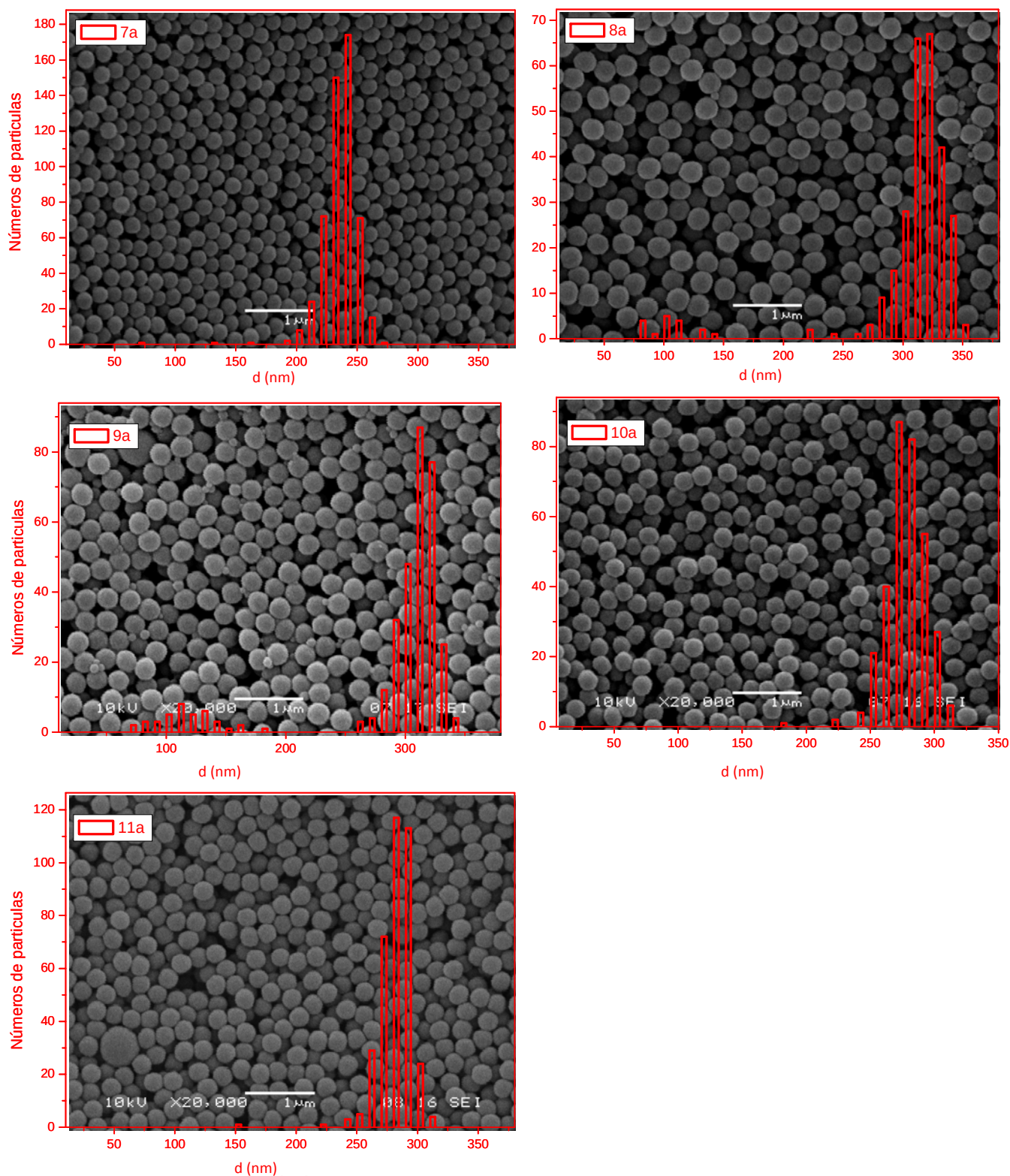


Figura 24: Imagens de MEV referentes aos ensaios 7-11 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1 h) com aumento de 20.000X.

As Figuras 25 e 26 mostram os gráficos de *Pareto* obtidos para os diâmetros médios e dispersões dos diâmetros (%) das partículas de PMMA (1 h). Observou-se que o fator temperatura (3) é o mais significativo, além das interações entre os fatores temperatura, fluxo (23), temperatura e velocidade (13). A velocidade (1) e fluxo (2) também são relevantes, visto que influenciam significativamente nos diâmetros das partículas. Os efeitos dos três fatores (1, 2 e 3) são negativos, ou seja, quando passamos do nível (-) para o nível (+) ocorre uma diminuição na resposta (diâmetro médio). Assim, as melhores condições de síntese, neste caso, foram as utilizadas para o ensaio 1a, ou seja, T (+), F(+), V(+), que apresentou diâmetro médio de $163,59 \pm 15,09\text{nm}$.

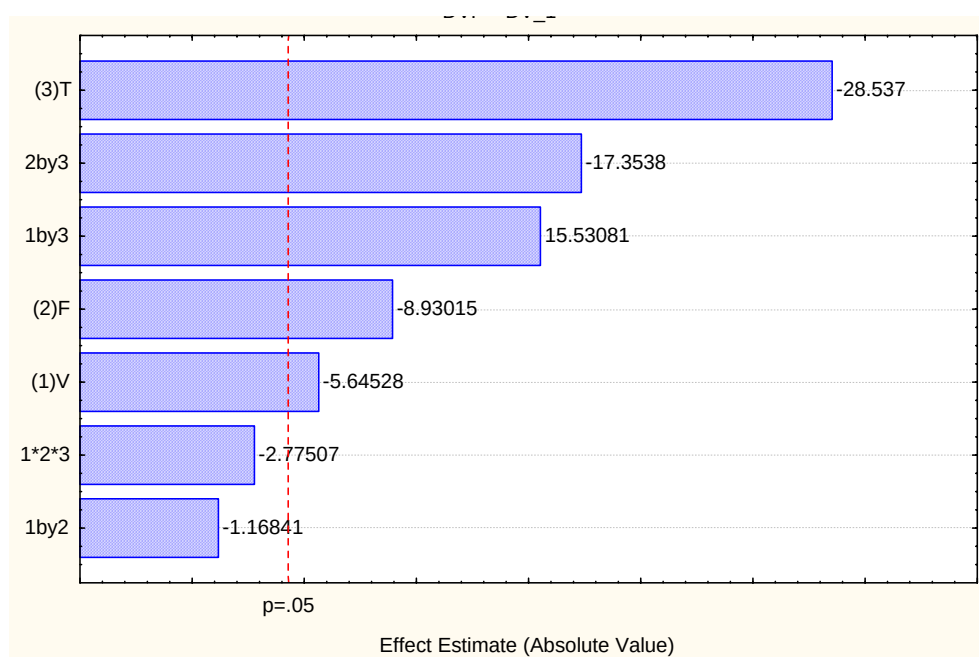


Figura 25. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nos diâmetros médios - síntese de PMMA em 1 h.

Na Figura 26 é apresentado o gráfico de *Pareto* dos efeitos obtidos para as dispersões dos diâmetros dos ensaios com PMMA (1 h). Todos os efeitos apresentaram-se significativos.

As condições que forneceram menor dispersão do diâmetro foram T(-), F(+) e V(+) referentes ao ensaio 5a. Porém, observou-se na Tabela 11 que a amostra 2a, cujo diâmetro médio foi menor ($145,32 \pm 11,63\text{ nm}$), apresentou dispersão do diâmetro de apenas 8 %. As condições de síntese foram T(+), F(+), V(-).

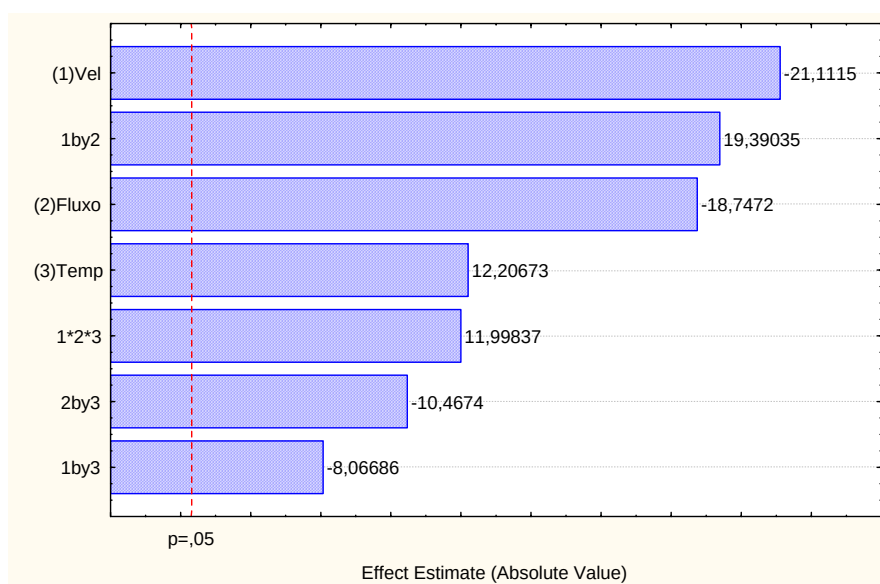


Figura 26. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PMMA em 1 h.

4.1.4. Síntese do látex de Poli(metilmetacrilato) – 1,5 hora

A Tabela 12 mostra os diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poli(metilmetacrilato) e tempo reacional de 1,5 h. Observou-se que o ensaio 2b apresentou menor diâmetro de partícula, onde foi utilizado o nível (+) para a temperatura (3) e para o fluxo (2). Comparando o ensaio 2a (1 h) com o ensaio 2b (1,5 h) houve um aumento de 12,2% no valor do desvio padrão, porém as dispersões dos diâmetros foram bastante próximas.

Tabela 12: Diâmetros médios, desvios padrões, rendimentos e dispersões dos diâmetros (%) dos ensaios com poli(metilmetacrilato) com tempo reacional de 1,5 hora.

Amostra	T/°C	N ₂ /L.min ⁻¹	v/rpm	DM/nm	DP/nm	DD%	R %
1b	+	+	+	152,94	15,07	9,85	9,86
2b	+	+	-	148,34	13,05	8,80	11,09
3b	+	-	+	242,50	22,67	9,35	66,73
4b	+	-	-	287,69	30,36	10,55	68,36
5b	-	+	+	265,43	24,71	9,31	57,11
6b	-	+	-	327,05	21,94	6,71	83,05
7b	-	-	+	242,25	16,12	6,65	34,60
8b	-	-	-	321,64	17,2	5,35	43,81
9b	0	0	0	287,12	20,12	7,00	55,84
10b	0	0	0	286,32	24,49	8,55	55,33
11b	0	0	0	279,39	15,34	5,49	53,32

T=temperatura (3); N₂=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 N₂ L.min⁻¹ e F(+) = 2.0 N₂ L.min⁻¹; V (-) = 285±15rpm e V(+) =405±15rpm.

As Figuras 27 e 28 mostram as imagens de MEV das partículas de látex de poli(metilmetacrilato) (1,5 h).

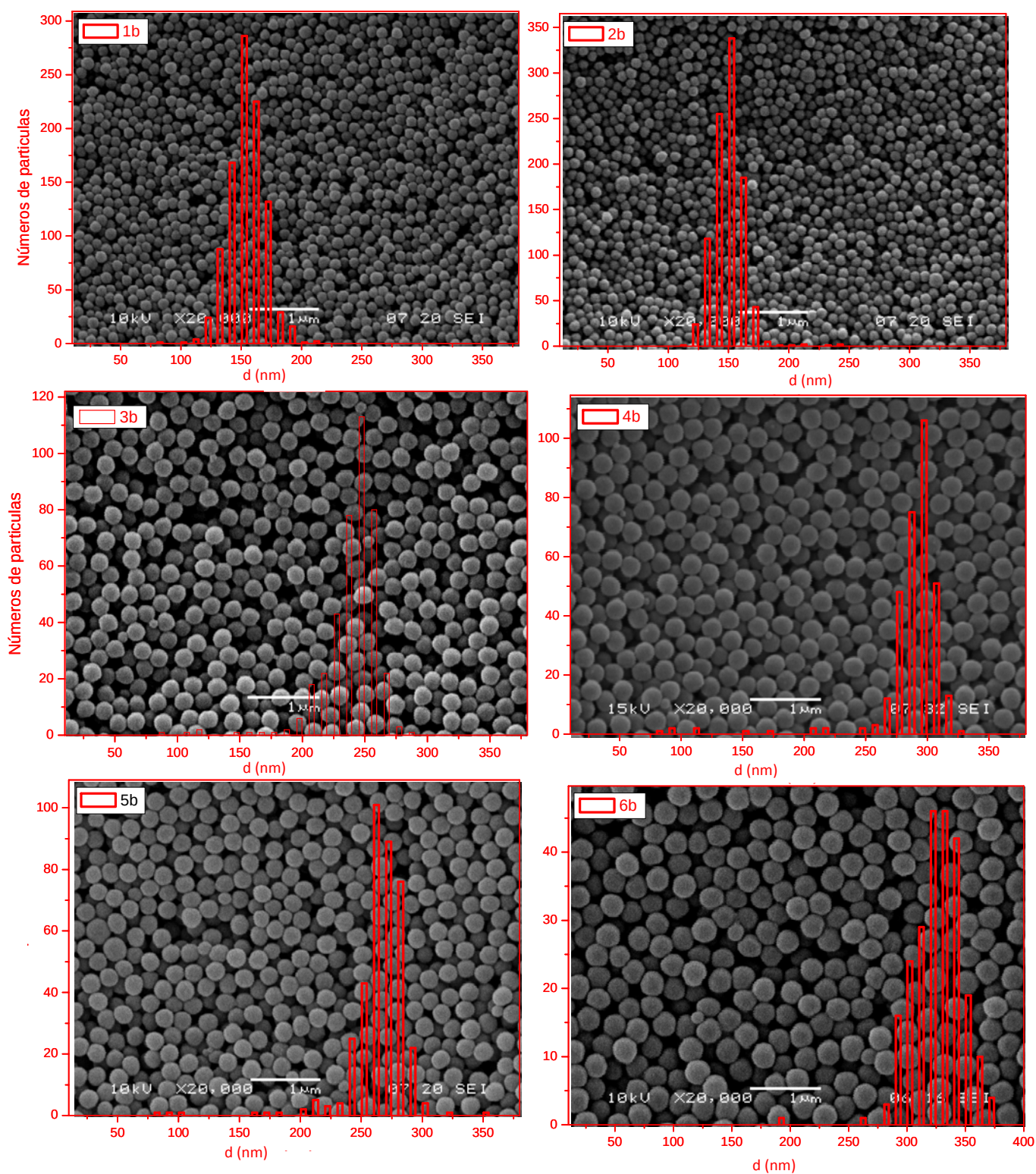


Figura 27. Imagens de MEV referentes aos ensaios 1-6 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmetacrilato) (1,5 hora) com aumento de 20.000X.

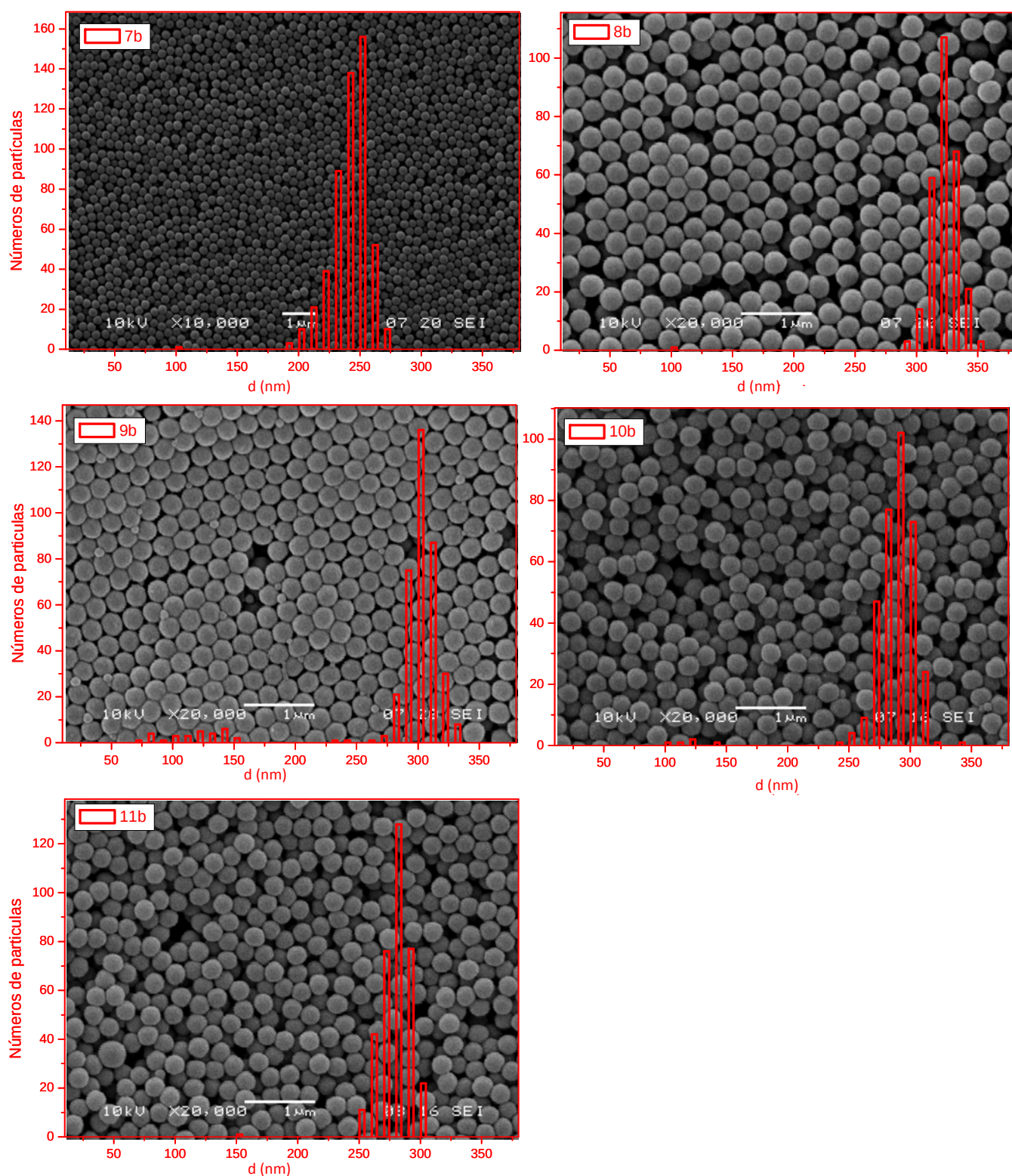


Figura 28. Imagens de MEV referentes aos ensaios 7-11 do planejamento fatorial da síntese de poli(metilmacrilato) (1,5 hora) com aumento de 20.000X.

As Figuras 29 e 30 mostram os gráficos de *Pareto* obtidos para os diâmetros médios e dispersões dos diâmetros dos ensaios das partículas de PMMA (1,5 h). Observou-se que os efeitos da temperatura (3), fluxo (2), velocidade (1), interações entre a temperatura e fluxo (23), temperatura e velocidade (13), têm efeitos significativos no diâmetro médio da partícula. Esses fatores foram os mesmos observados na síntese do PMMA em 1 hora. Neste caso, a interação fluxo e velocidade (12) também foi significativa.

Observou-se, também, efeitos negativos, ou seja, quando passamos do nível (-) para o nível (+) da temperatura, do fluxo e da velocidade, gera-se uma diminuição na resposta (diâmetro médio da partícula). Assim, as melhores condições de síntese, em relação ao diâmetro médio, foi o ensaio 1b ($152,94 \pm 15,07$ nm) nos seguintes níveis V(+), F(+) e T (+).

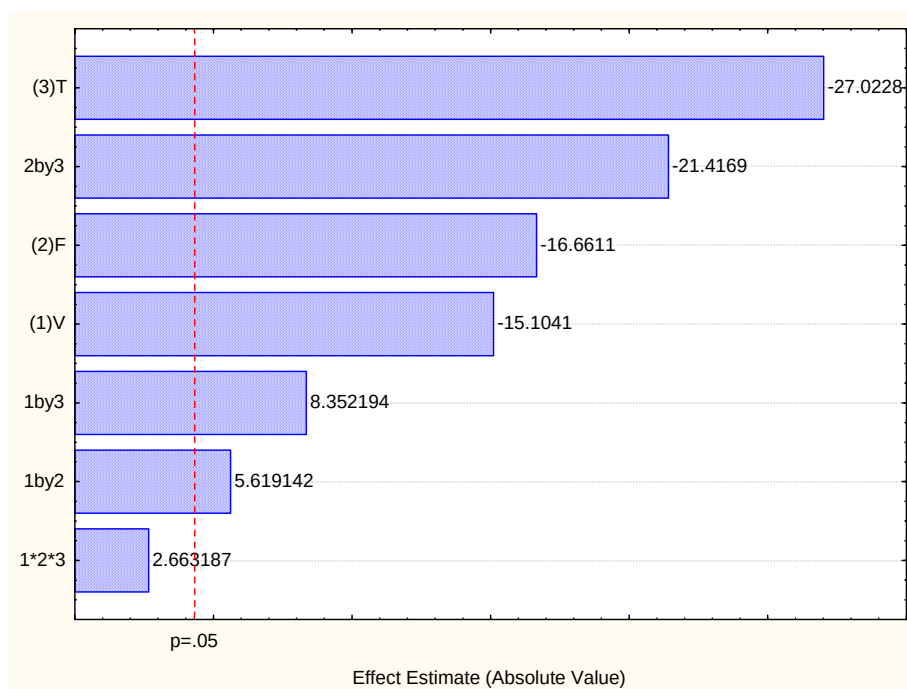


Figura 29. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nos diâmetros médios - síntese de PMMA em 1,5 h.

Para o gráfico de *Pareto* obtido para as dispersões dos diâmetros (Figura 30), observou-se que os efeitos não foram significativos. Porém, observamos na Tabela 12 que a amostra (2b) apresentou menor desvio padrão ($148,34 \pm 13,05$) nm. As condições

de síntese utilizadas foram V(-), F(+) e T(+). A imagem de MEV (x 20.000) das partículas obtidas pelo ensaio 2b pode ser observada na Figura 27.

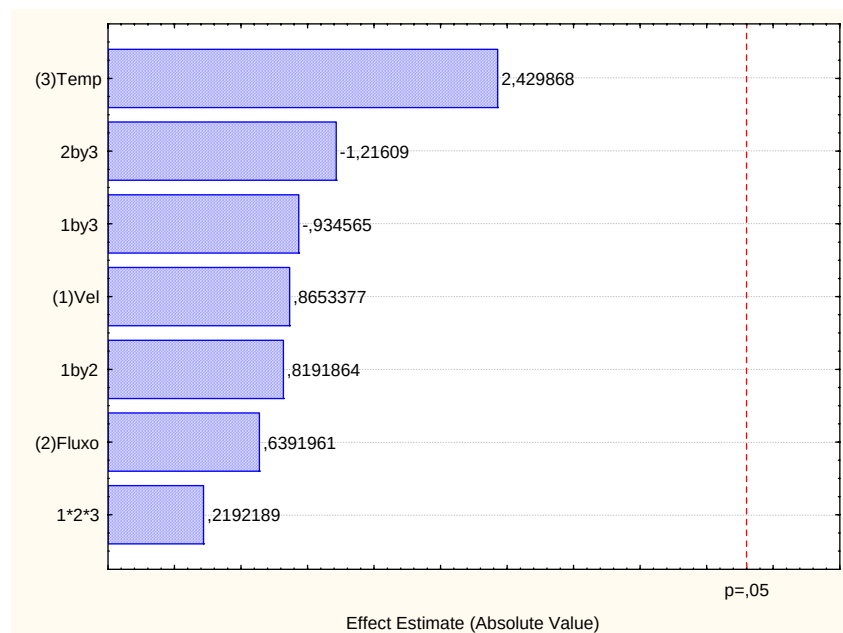


Figura 30. Gráfico de *Pareto* dos efeitos nas dispersões dos diâmetros (%) - síntese de PMMA em 1,5 h.

Foram observados nas respostas dos planejamentos fatoriais 2^3 , com os dois polímeros, que os fatores temperatura, fluxo de nitrogênio e velocidade de agitação das sínteses têm influência significativa no diâmetro das partículas e em sua distribuição. Por isso, deve-se evitar a variação de temperatura e a presença de oxigênio, utilizando um gás inerte para expulsá-lo do meio, além de um bom controle da velocidade de agitação para obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de diâmetro (partículas monodispersas).⁴⁰

A presença de oxigênio diminui o processo de propagação, como foi observado nas sínteses do poliestireno e poli(metilmetacrilato)⁴¹, pois o mesmo pode ser capturado pelos radicais livres durante as etapas da polimerização. Por isto, o oxigênio deve ser removido completamente do processo de síntese com a utilização de um gás inerte, como o nitrogênio. Pelos ensaios dos planejamentos fatoriais, se faz adequada a utilização do nível (+) do fluxo de nitrogênio (2 L.min^{-1}), além do aumento da temperatura, que diminui a solubilidade do oxigênio no sistema.⁴¹

A velocidade de agitação é importante para uma distribuição da temperatura homogênea e nucleação simultânea em todo sistema, durante o processo de cisão homolítica do iniciador. Por isso, quando a velocidade e a temperatura são menores, como nos ensaios 6a, 6b, 7a e 7b do poliestireno, ocorre a formação de novos núcleos durante o crescimento das partículas. Esse processo de cisão homolítica dos radicais livres depende da temperatura e do oxigênio presente (item 1.1). Quanto maior a temperatura, mais rápida será a cisão homolítica, como mostrada na Equação 6. Assim, mais rápidos serão os processos de nucleação das partículas e a mobilidade dos radicais oligoméricos formados.

4.2 SÍNTESE PELO MÉTODO DE DUPLO ESTÁGIO PMMA-PS E PS-PMMA:

A segunda etapa deste trabalho consistiu em sintetizar nanopartículas com morfologia caroço-casca. Por isso, foi necessário avaliar os efeitos dos fatores temperatura, fluxo de nitrogênio, velocidade de agitação e tempo, nos diâmetros médios e desvios padrões das nanopartículas.

Observou-se nos gráficos de *Pareto* que as melhores condições de síntese das nanopartículas para obtenção da morfologia caroço-casca, foram as de PMMA, para o caroço ou casca, com um tempo de síntese de 1,5 hora, na condição 2b, que apresentou diâmetro médio menor e desvio padrão pequeno.

Para recobrir o polímero(PMMA), ou seja, para a formação da casca PS, as melhores condições foram apresentadas pelo polímero PS, com um tempo de síntese de 6 horas e condições do ensaio 2b. Em suma, foram selecionados os ensaios 2b com 1,5 hora para síntese do PMMA (caroço) e 2b com 6 horas para a síntese do PS (casca), para a formação da estrutura caroço/casca (PMMA/PS); e as mesmas para sintetizar PS/PMMA.

A Figura 31 mostra as imagens de MEV das nanopartículas de PMMA, sintetizadas nas condições do ensaio 2b e quando recobertas com PS após 1, 2, 3 e 6 horas de síntese. A Tabela 13 mostra os diâmetros médios e seus respectivos desvios padrões.

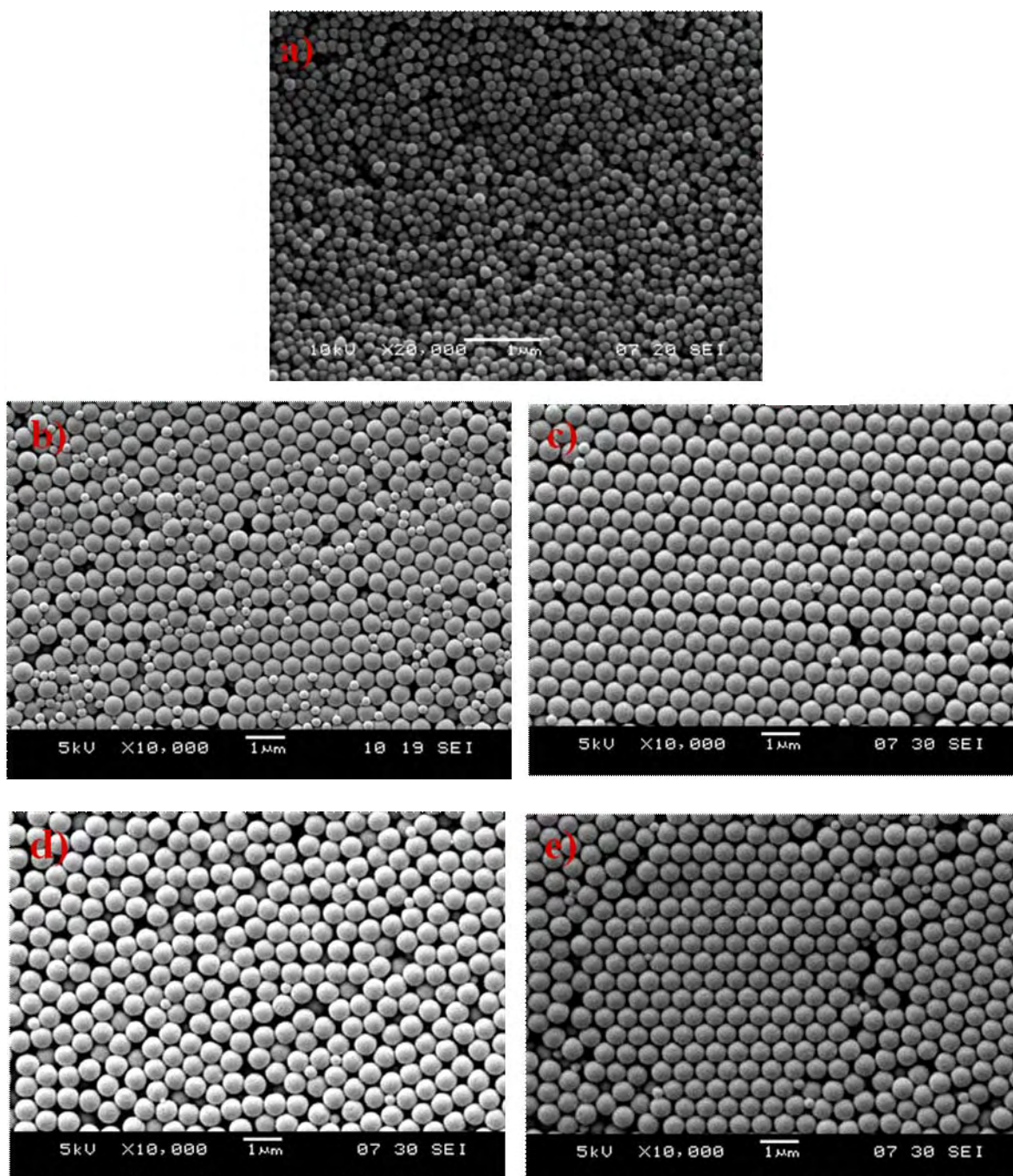


Figura 31. Imagens de MEV das nanopartículas PMMA/PS sintetizadas nas condições 2b, tanto para PMMA quanto para o PS: (a) nanopartículas de PMMA; (b) nanopartículas de PMMA recobertas com PS após 1h; (c) 2 h; (d) 3 h e (e) 6 h.

A tabela 13 mostra os diâmetros médios e seus respectivos desvios padrões.

Tabela 13: Diâmetro médio e seus respectivos desvios padrões das partículas casca-carço.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
PMMA	163±15
PMMA/PS 1 hora	133±13 e 470 ±20
PMMA/PS 2 horas	510± 29
PMMA/PS 3 horas	513±15
PMMA/PS 6 horas	539±13

Houve, nessa síntese, a adição de todo o monômero do estireno em uma única etapa. No período de 1 hora, observou-se aumentos nos diâmetros das nanopartículas, após o início da polimerização do segundo polímero (PS), na presença da semente de PMMA. As nanopartículas de PMMA apresentaram um diâmetro médio de 163±15 nm. Após 6 horas de síntese da casca de PS, este diâmetro aumentou para 539±13 nm, sugerindo que o crescimento de PS foi na superfície (casca) das nanopartículas de PMMA (carço).

As nanopartículas cresceram após 1h, observando-se o aparecimento de partículas menores. De acordo com Stubbs,⁴² Jonsson,⁴³ e Lee⁴⁴ a temperatura de síntese e o método de alimentação do segundo monômero são parâmetros potencialmente importantes para controlar a morfologia das partículas.

Desta forma, foram controladas a temperatura, o fluxo de nitrogênio e a velocidade de agitação para obtenção de nanopartículas monodispersas, como mostrada na Figura 31, em que os fatores utilizados foram V(-), F(+) e T(+).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA CASCA-CAROÇO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram utilizados para identificar os grupos funcionais presentes nos diferentes polímeros e na morfologia caroco-casca. Os espectros são mostrados na Figura 32.

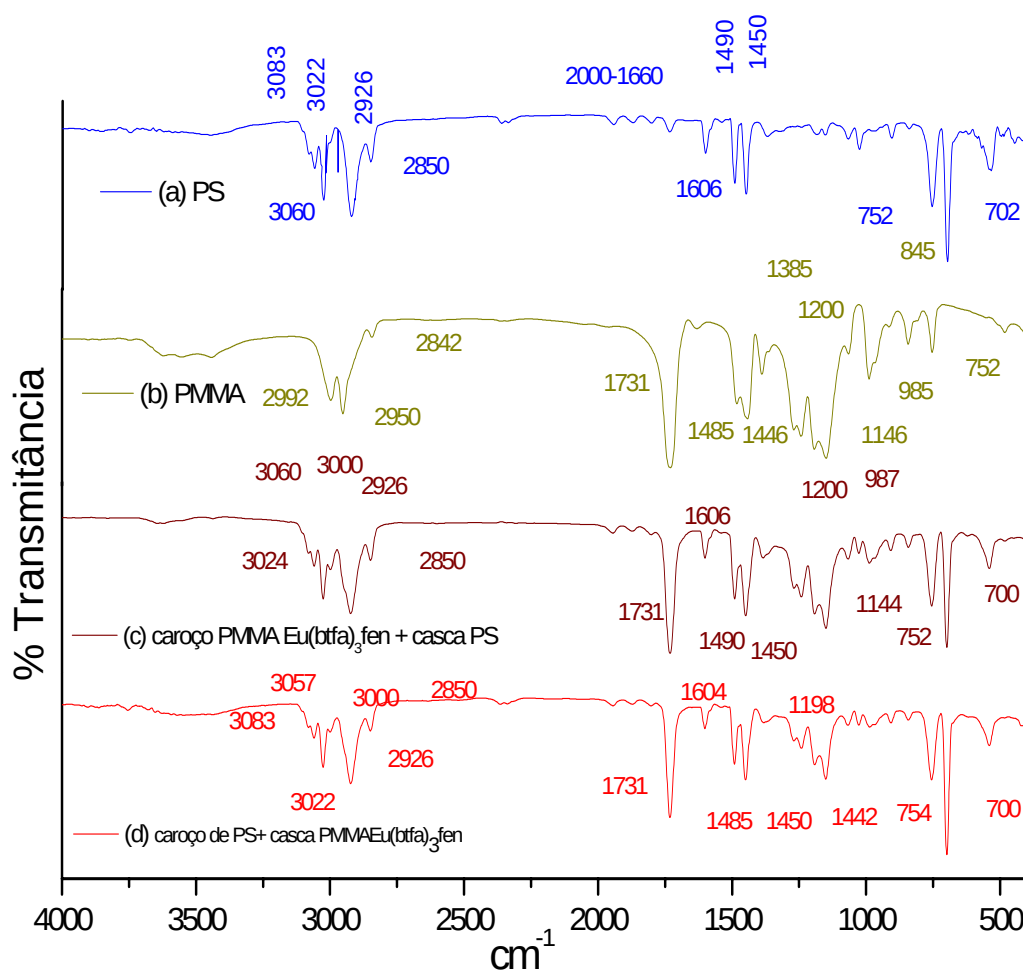


Figura 32. Espectros na região do infravermelho dos polímeros (pastilha de KBr): a) PS amostra 2b; b) PMMA amostra 2b; c) PMMA-EuF/PS e d) PS/PMMA-EuF.

A Tabela 14 apresenta os valores das bandas características de absorção na região do infravermelho dos polímeros sintetizados: PS, PMMA, PMMA-PS e PS-PMMA.

Tabela 14. Atribuições dos principais sinais de absorção no infravermelho para os polímeros PS, PMMA, PMMA-PS e PS-PMMA.

Frequência (cm ⁻¹)				Atribuição	Referências
PS	PMMA	PMMA-PS	PS-PMMA		
3022, 1606, 1490, 752 e 702		3024, 1606, 752, 700	3022, 1604, 754, 700	C-H aromático	51,52
3083		3060	3083	ν C-H (sp ²)	
2926 e 2850	2992, 2950, 2842	2926, 2850	2926 e 2850	ν C-H (sp ³)	45,47,48,49, 50,52,54
2000-1660		2000-2798	2000-2798	C=C aromático	52
	1731	1731	1731	νC=O	45,46
	2950-3000	3000	3000	νO-CH ₃	45
	2842	2850	2850	ν _{ass.} C-H (sp ³)	52
	1446	1450	1450	δC-H (sp ³)	47,53,54
	1200	1200	1198	νC-O	
	1146	1144	1142	νC-O	45

A Figura 32(a) mostra as bandas características do poliestireno em 3022, 1606, 1490, 1450, 752 e 702 cm⁻¹. De acordo com o espectro de absorção (Figura 32) e os dados fornecidos pela Tabela 13, foi possível perceber a presença dos estiramentos axiais C-H em 2926 e 2850 cm⁻¹, as deformações das ligações C-H aromático em 3022, 1606, 1490, 752 e 702 cm⁻¹. Nos espectros de infravermelho foi possível observar essas mesmas bandas para os sistemas PMMA/PS e PS/PMMA.

O Espectro da Figura 32(b) mostra os estiramentos característicos do poli(metilmetacrilato), onde a banda em 1731 cm⁻¹ corresponde aos estiramentos axiais típicos do grupamento carbonila de éster (COO⁻), a qual também foi observada nas partículas de PMMA/PS e PS/PMMA.

Outras vibrações que merecem destaque aparecem em 1200 cm⁻¹ para o PMMA, PMMA/PS e PS/PMMA, que foram associadas às vibrações das ligações C-O. Portanto, foi possível observar que os espectros na região do infravermelho do PMMA/PS e do

PS/PMMA apresentam as bandas características dos dois polímeros, o poli(metilmetacrilato) e o poliestireno.

O mecanismo de polimerização radicalar do poli(metilmetacrilato)^{4,5} utilizando o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) encontra-se descrito detalhadamente na introdução deste trabalho.

4.4 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Os complexos de íons lantanídeos foram obtidos na forma de pó. Os complexos com Eu^{3+} apresentaram coloração branca, enquanto que o de Tb^{3+} uma coloração amarela. As fórmulas mínimas propostas para os compostos foram sugeridas a partir dos resultados da análise elementar (Tabela 15). Os erros, com relação ao carbono, foram aproximadamente de 1%.

Tabela 15. Resultados analíticos das quantidades de C, H e N dos complexos de lantanídeos.

Complexos	Estrutura	N %		C %		H %	
		T	E	T	E	T	E
[Tb(btfa) ₃ (fen)].2(H ₂ O)		2,55	2,77	49,66	49,26	3,28	2,74
[Eu(btfa) ₃ (fen)].3(H ₂ O)		2,52	2,70	49,14	48,72	3,17	3,10
[Eu(btfa) ₃ . 2(H ₂ O)].		0	0	41,42	41,29	3,03	3,32
[Tb(12-coroa-4)(fen) ₂].Cl ₃		7,7	7,0	48,5	48,0	3,89	3,4

T=teórico; E=experimental.

4.5 INCORPORAÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS (Eu^{3+} e Tb^{3+}).

4.5.1. PMMA- EuF e coberta com PS

A Figura 33 mostra a imagem de MEV das nanopartículas de PMMA incorporadas com complexo (PMMA-EuF), antes e depois da diálise. As nanopartículas de PMMA-EuF, não dialisadas, foram recobertas com PS (PMMA-EuF/PS). Uma imagem de MEV destas nanopartículas também é apresentada na Figura 33. Observa-se, em todos os casos, uma morfologia esférica e uma distribuição de diâmetro monodispersa.

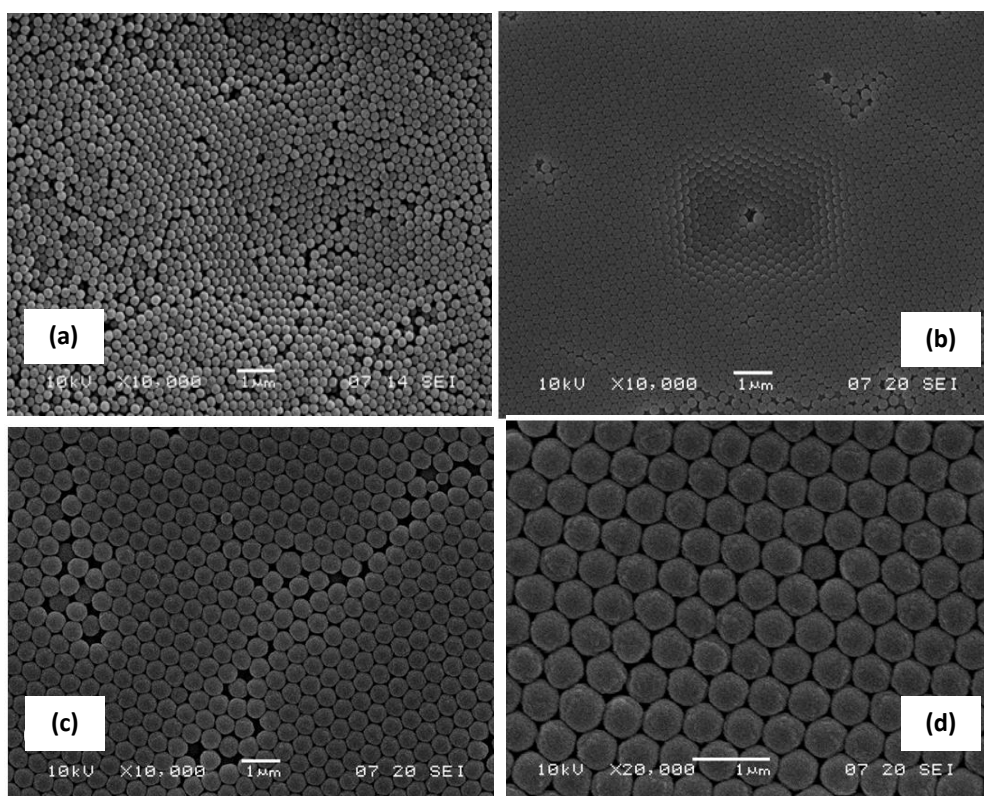


Figura 33. Imagens de MEV das nanopartículas de PMMA-EuF: a) sem diálise; b) dialisadas; c) PMMA-EuF/PS com aumento de 10000x; d) PMMA-EuF /PS dialisada com aumento de 20000x.

A Figura 34 mostra os histogramas de distribuição do diâmetro das partículas de PMMA (a) e das partículas de PMMA incorporadas com complexo (PMMA-EuF) (b). Observa-se que as partículas incorporadas com complexo apresentou um maior diâmetro em relação às partículas de PMMA, mostrando que o complexo interfere no diâmetro das partículas. Foi observado também na tese de Doutorado^{54a} que o

complexo interfere tanto no diâmetro quanto na morfologia das partículas. Quando as partícula (PMMA-EuF) são dialisadas ocorre uma diminuição no desvio padrão (c) do seu diâmetro. Após serem recobertas com o poliestireno, observou-se um aumento no diâmetro das partículas de $230,72 \pm 26,31$ nm para $507,63 \pm 21,05$ nm (d).

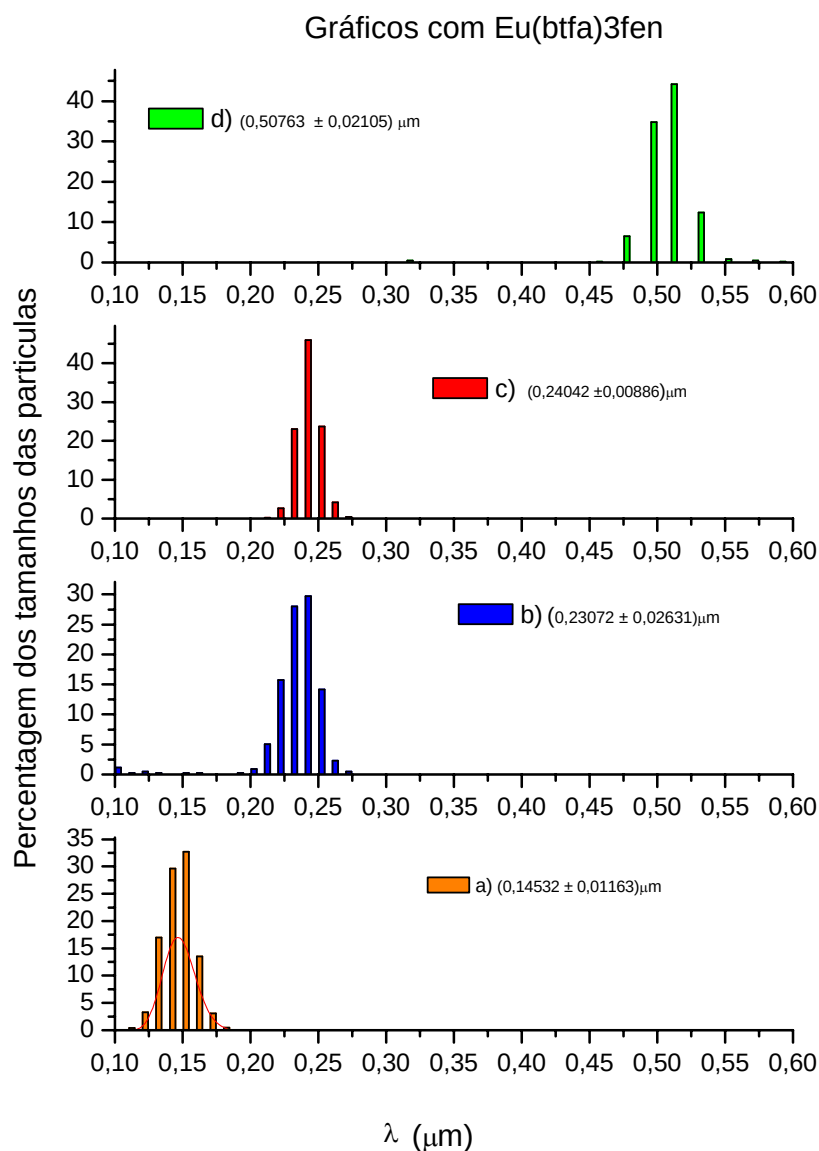


Figura 34. Histograma dos diâmetros das nanopartículas obtidas pelas imagens de MEV: a) PMMA; b) PMMA-EuF; c) PMMA-EuF dialisado; d) PMMA-EuF /PS.

A morfologia caroço-casca PMMA/PS pode ser controlada pelos fatores cinéticos e termodinâmicos de acordo com a literatura.^{55,44,56}

- **Fator Cinético:** o processo de agitação pode colaborar para que o monômero de poliestireno (St) difunda para dentro da partícula de PMMA, provocando um aumento no tamanho da partícula e, também, pode provocar a formação de gotas que ficam dispersas no meio aquoso, estas contribuem para o aumento do tamanho da partícula. O iniciador utilizado foi o $K_2S_2O_8$ que se decompõem em grupos hidrofílicos $\bullet SO_4^-$ e estes ficam presos à superfície da partícula. Então, esse monômero difunde para superfície da partícula junto com a gota e inicia a segunda etapa de polimerização na superfície da partícula, formando uma casca de PS.
- **Fator Termodinâmico:** durante a segunda etapa de reação o monômero St difunde para dentro do caroço de PMMA ou é polimerizado. Ambos PS e PMMA podem ser dissolvidos em estireno, assim, a partícula de látex inclui uma região de PMMA/St (caroço) e uma região PS/St (casca). Essas partículas ficam solvatadas por água de acordo com a Figura 35. A tensão interfacial entre PS, St e água é ligeiramente mais alta do que a tensão entre PMMA, St e água, então, teoricamente, a região de PMMA e St pode ser localizada na zona da casca sobre o efeito termodinâmico; entretanto, durante a segunda etapa de polimerização, os monômeros de St são rapidamente difundidos para o interior do caroço de PMMA e, na continuação da reação, são difundidos para a casca. Assim, o PS e a fase St não possuem bastante tempo para difundir para dentro da região do caroço. Igualmente, a diferença entre a tensão interfacial de PMMA, St e água e PS, St e água não é muito significativa^{41a}. Deixando claro que o fator cinético é mais importante para controle da morfologia desse polímero em estrutura caroço de PMMA e casca PS. Também a temperatura e o tempo de síntese influenciam na morfologia dessas partículas⁴³.

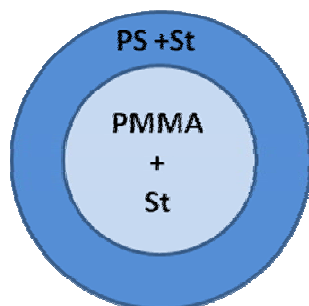


Figura 35. Esquema da partícula de látex rodeada por água.⁴⁴

Os resultados obtidos pela imagem de MEV indicam que a polimerização em emulsão do caroço (PMMA-EuF) com a casca de PS não gera a segunda nucleação, mas uma polimerização contínua, que provavelmente está sendo na superfície do caroço de PMMA, porque não há muito tempo para que o monômero difunda para dentro da partícula, devido ao curto intervalo de tempo de adição entre o monômero e o iniciador. Desta forma, polimeriza na superfície, onde existe maior concentração de grupos hidrofílicos SO_4^- . De acordo com Lee, utilizando-se a temperatura de 80°C, velocidade de agitação de 300rpm e as mesmas quantidades de reagente desse trabalho têm-se uma morfologia caroço-casca de PMMA/PS, como mostradas nas figuras 33 e 36.

4.5.2. PMMA/ Eu3 recoberta com PS

A Figura 36 mostra as imagens de MEV das nanopartículas de PMMA incorporadas com o complexo Eu3. Antes da diálise observou-se que as nanopartículas apresentam duas distribuições de diâmetros, mostrando que o complexo influenciou no processo de nucleação das nanopartículas. Já após a diálise, são observadas apenas as nanopartículas maiores, com morfologia esférica e uma diminuição no valor do desvio padrão de 45,30 para 12,19. Observa-se um aumento significativo no diâmetro quando estas partículas são recobertas com PS.

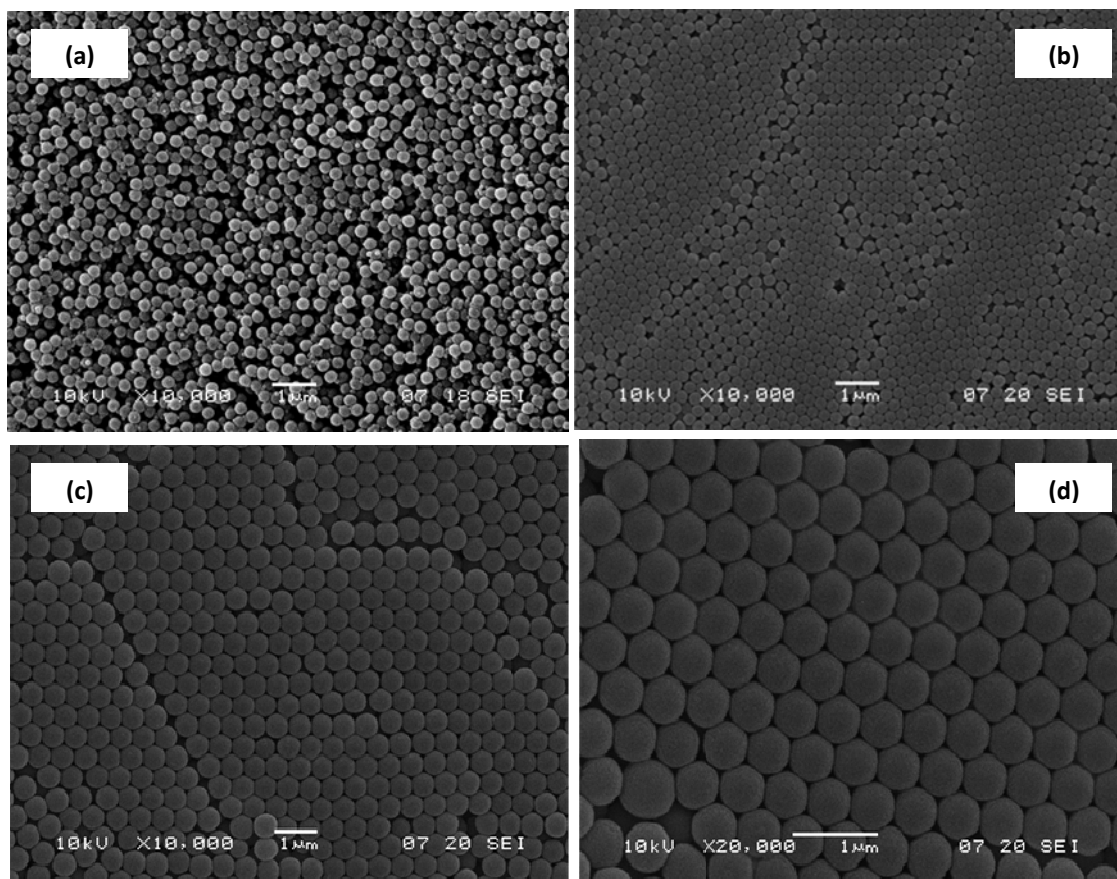


Figura 36. Imagens de MEV das nanopartículas: PMMA- Eu3: a) sem dialisar; b) nanopartículas dialisadas; c) PMMA-Eu3/PS com aumento de 10000x ; d) PMMA-Eu3 /PS com aumento de 20000x.

A Figura 37 mostra a distribuição dos diâmetros das partículas. Quando as partículas foram dialisadas observou-se uma diminuição no desvio padrão. Após o recobrimento com o poliestireno observou-se um aumento no diâmetro das partículas de $269,69 \pm 45,30$ nm para $532,13 \pm 15,90$ nm. Observou-se que as partículas cresceram e não houve formação de novas partículas.

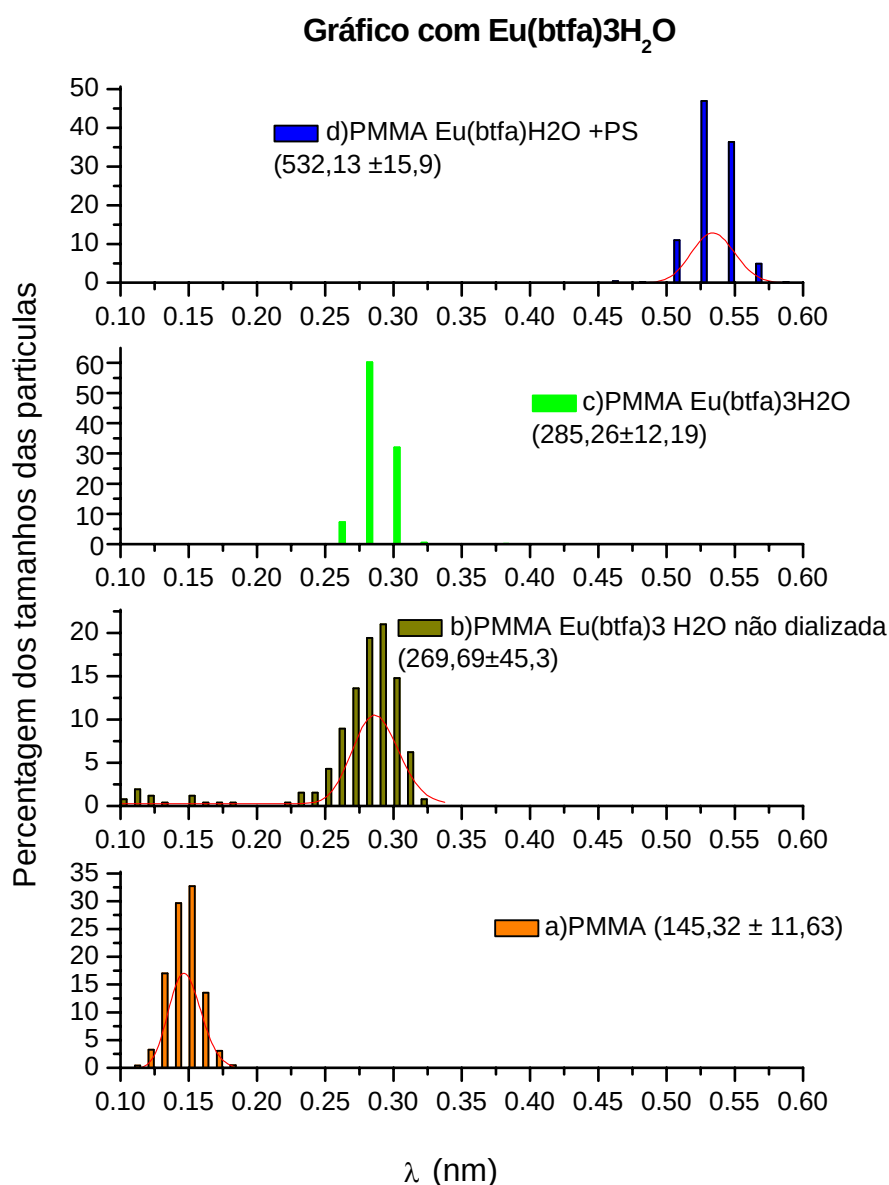


Figura 37. Histograma dos diâmetros das nanopartículas obtidas pelas imagens de MEV: a) PMMA; b) PMMA- Eu_3 ; c) PMMA- Eu_3 dialisado; d) PMMA- Eu_3/PS .

4.5.3. PS recoberta com PMMA- EuF , PMMA- TbF e PMMA- EuF/TbF

Na Figura 38 são apresentadas imagens de MEV de nanopartículas de PS(a), das nanopartículas de PS recobertas com PMMA e incorporadas com complexos de EuF (b), $\text{Tb}(\text{btfa})\text{F}$ (c) e uma mistura dos complexos $\text{Eu}(\text{III})$ e $\text{Tb}(\text{III})$ (d). Observa-se que, as partículas de PS têm uma morfologia esférica e uma distribuição de diâmetro monodispersa. Quando se inicia a polimerização do metil metacrilato com complexo incorporado a ele, sob as partículas de PS, observa-se o aparecimento de partículas

menores, isso pode ter sido devido a uma nucleação rápida ocasionada pela presença do complexo. Observa-se, também, um aumento no diâmetro médio das partículas de PS: passaram de 549nm para aproximadamente 700 nm nas amostras b, c e d.

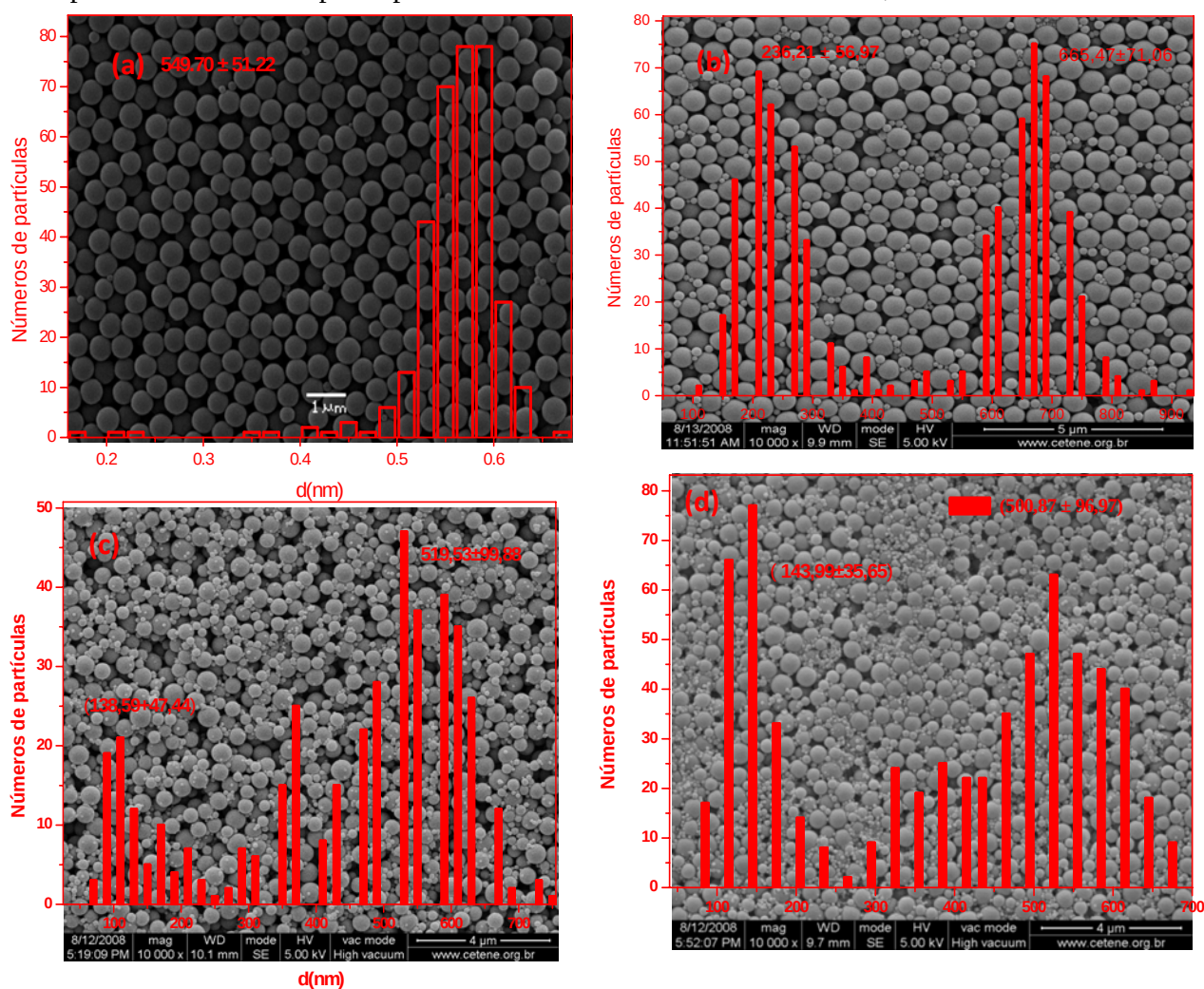


Figura 38. Imagens de MEV das nanopartículas: a) PS; b) PS/PMMA-EuF; c) PS/PMMA- Tb(btfa)F; d) PS/PMMA-EuTB

4.6 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO

4.6.1 Espectros de excitação

4.6.1.1. Complexo de Európio

As medidas de excitação foram realizadas a 298 K, na região de 200 a 400 nm com emissão monitorada em 612 nm. Os espectros foram obtidos com a finalidade de estabelecer em qual comprimento de onda o sistema terá maior população do estado emissor (5D_0 do íon Eu^{3+}).

A Figura 39 mostra os espectros de excitação dos sistemas EuBtfaF-S, EuBtfaF-SE e PMMA-EuF com látex seco. Conforme pode ser observado, os espectros possuem uma banda larga com máximo em 366 nm; pode-se afirmar que não ocorre nenhuma interação forte com a matriz polimérica, já que não foram observadas mudanças nos máximos de excitação, nem deslocamentos das bandas.

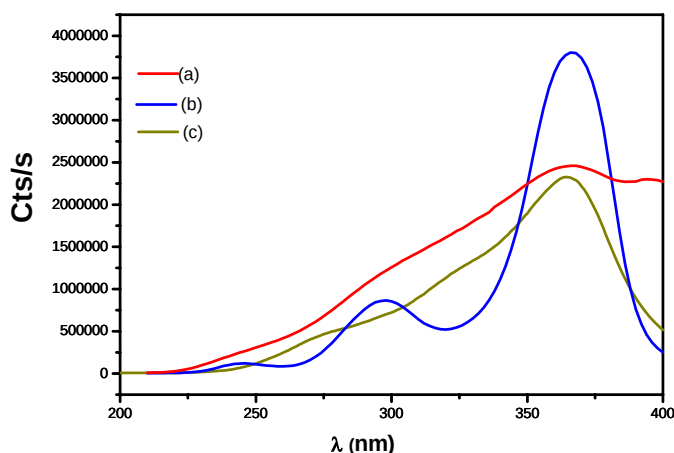


Figura 39. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 612$ nm): (a) EuF-S; (b) EuF-SE; (c) PMMA-EuF (na forma de pó).

Os espectros de excitação dos sistemas EuBtfa-S, EuBtfa-SE e PMMA-Eu³ na forma de pó estão mostrados na Figura 40. Os espectros possuem uma banda larga com máximos em 368 nm e 363 nm para o complexo no estado sólido e incorporado nas partículas de PMMA, respectivamente. Na solução etanólica observou-se duas bandas uma em 368 nm e outra em 284 nm.

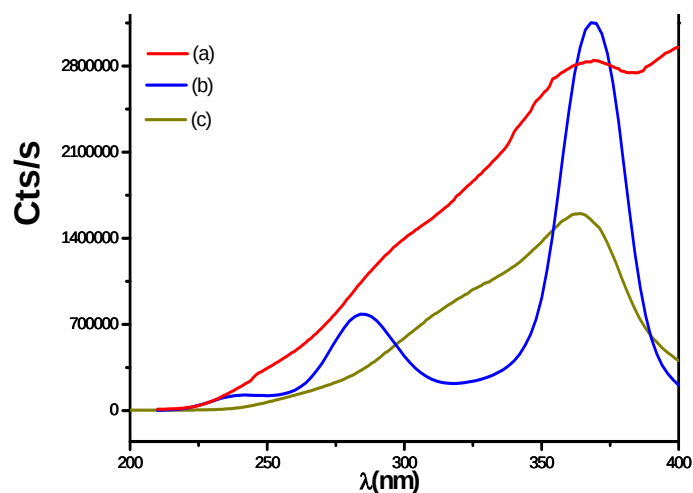


Figura 40. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 612$ nm): a) EuBtfa-S; b) EuBtfa-SE e c) PMMA- Eu3.

O espectro de excitação (Figura 41) do PMMA-EuF/PS na forma de pó apresenta uma banda larga com o máximo em 354 nm, deslocado em 5 nm em relação ao complexo incorporado nas partículas de PMMA, o que não é significativo.

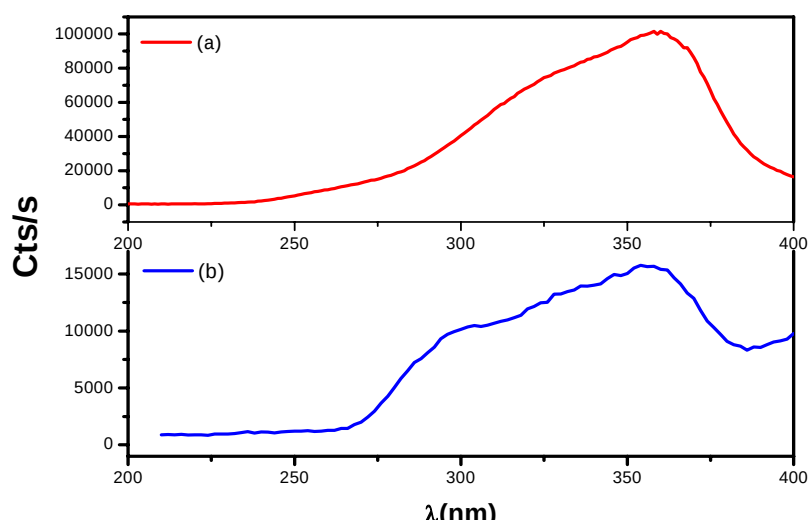


Figura 41. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 612$ nm) na forma de pó: (a) PMMA- EuF; (b) PMMA- EuF-/PS.

No espectro de excitação do PMMA-Eu3/PS na forma de pó (Figura 42), o máximo de excitação não é bem definido em relação ao espectro quando as partículas de PMMA- EuF não estão recobertas (Figura 42(a)).

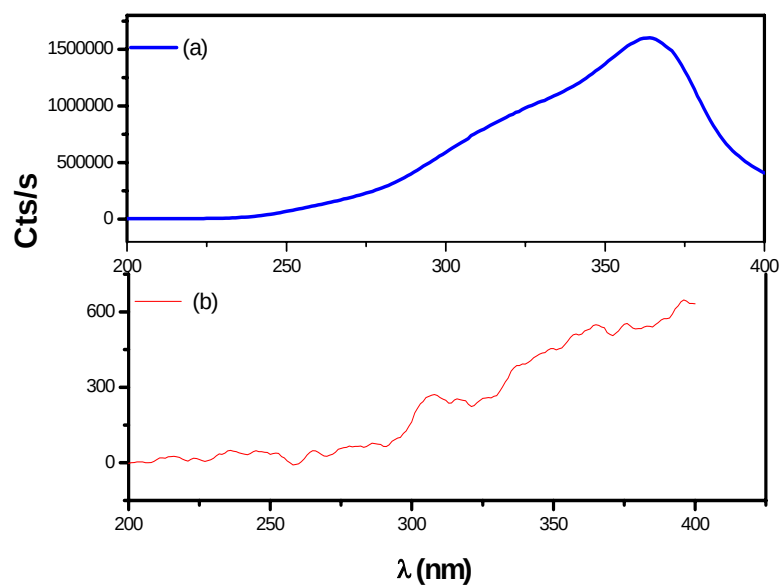


Figura 42. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 612 \text{ nm}$) na forma de pó: a) PMMA- Eu3; b) PMMA-Eu3/PS.

O espectro de excitação do PS/PMMA-EuF na forma de pó está mostrado na Figura 43, o máximo foi de 360 nm.

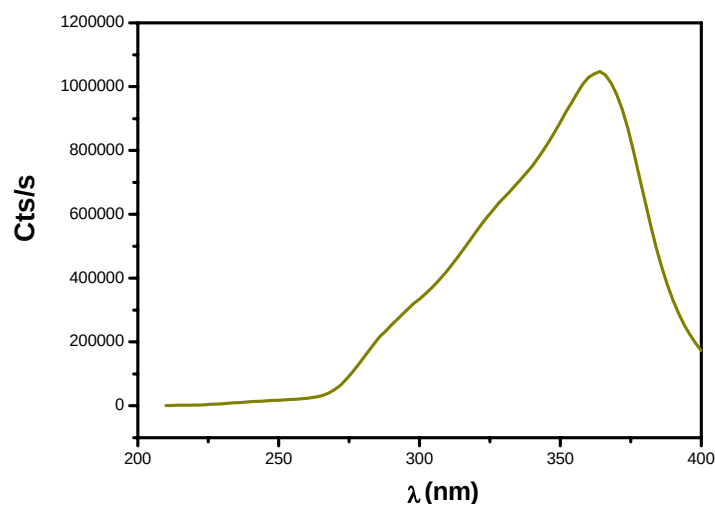


Figura 43. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 612 \text{ nm}$): PS/PMMA-EuF.

A Tabela 16 apresenta os máximos de excitação dos complexos no estado sólido, em solução etanólica, incorporado nas partículas de PMMA, quando este último forma caroço e casca.

Tabela 16. O máximo de excitação dos complexos de európio

Sistemas	Máximo de excitação (nm)		
	Sólido (S)	Solução etanólica (SE)	Partículas
EuF	366	364	363
Eu3	368	368 e 284	363
PMMA- EuF /PS	366	364	Caroço PMMA - 360 Quando recoberta - 354
PMMA-Eu3/PS	368	368 e 284	-
PS/PMMA-EuF	366	364	363

4.6.1.2 Complexo de térbio

Os espectros de excitação dos complexos de Tb³⁺ foram medidos à temperatura de 298 K, na forma sólida, em solução etanólica e incorporados nas partículas de PMMA ou de PS (sólida), varrendo-se a região de 200 a 400 nm, com emissão monitorada em 540 nm. Os espectros de excitação do complexo PMMA-Tb(btfa)F na forma de pó, Tb(btfa)F sólido e em solução etanólica, são mostrados na Figura 44. Os espectros possuem uma banda larga com o máximo em 376 nm no sólido e 358 nm em solução etanólica, entretanto no PMMA-Tb(btfa)F o máximo de excitação não está bem definido.

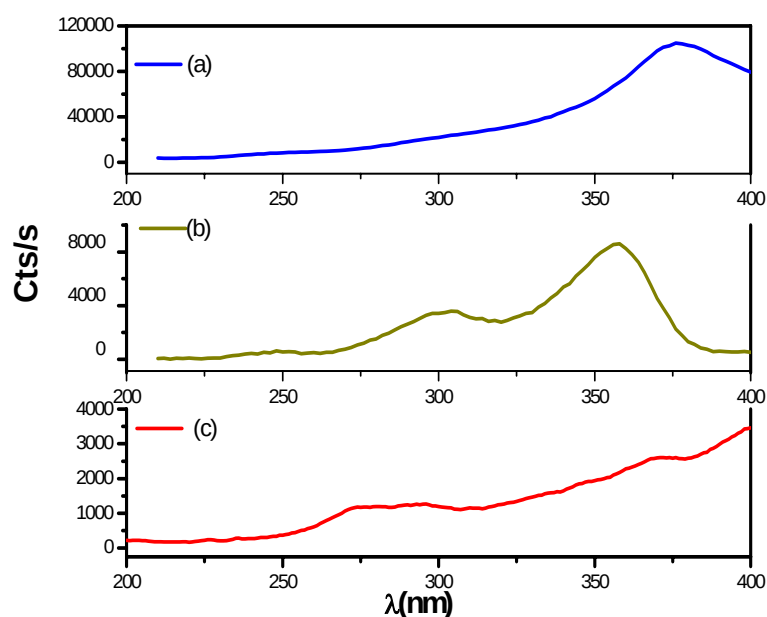


Figura 44. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 540$ nm): (a) Tb(btfa)F-S; (b) Tb(btfa)F-SE e (c) PMMA- Tb(btfa)F.

Os espectros de excitação do complexo TbCF- S incorporado em PS estão mostrados na Figura 45.

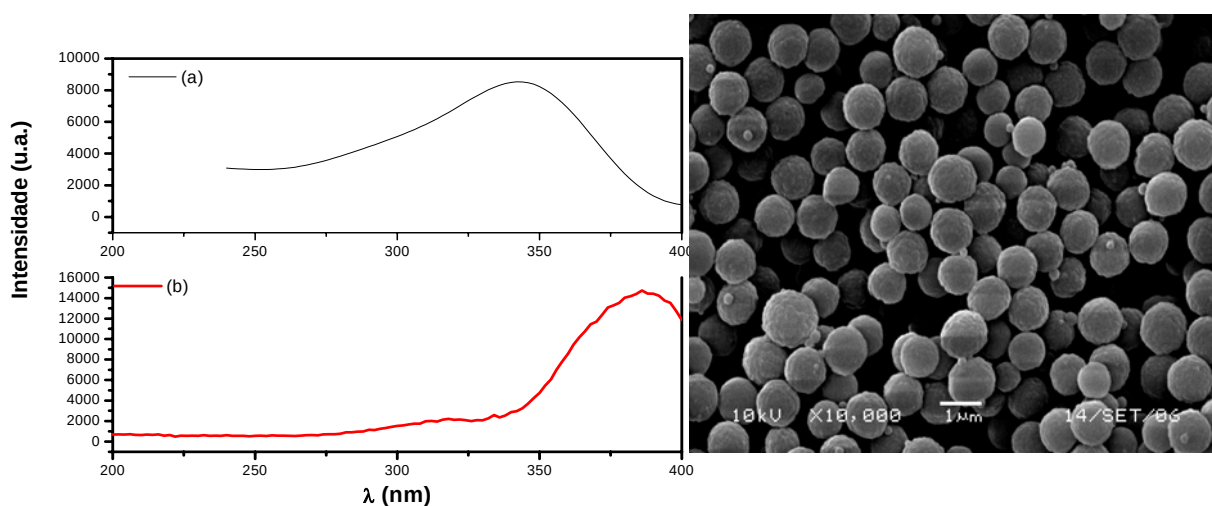


Figura 45. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 540$ nm): a) TbCF-S; b) PS-TbCF.

O espectro possui uma banda larga com o máximo em 344 nm no estado sólido, porém quando incorporado na partícula o TbCF apresenta uma mudança significativa no máximo de excitação para 384 nm, indicando uma forte interação da sonda com a matriz polimérica.

O espectro de excitação do PS/PMMA- Tb(btfa)F na forma de pó (Figura 46) apresenta um máximo de excitação 352 nm. Já no complexo no estado sólido e em solução etanólica apresentam máximos de excitação 376 nm e 358 nm, respectivamente.

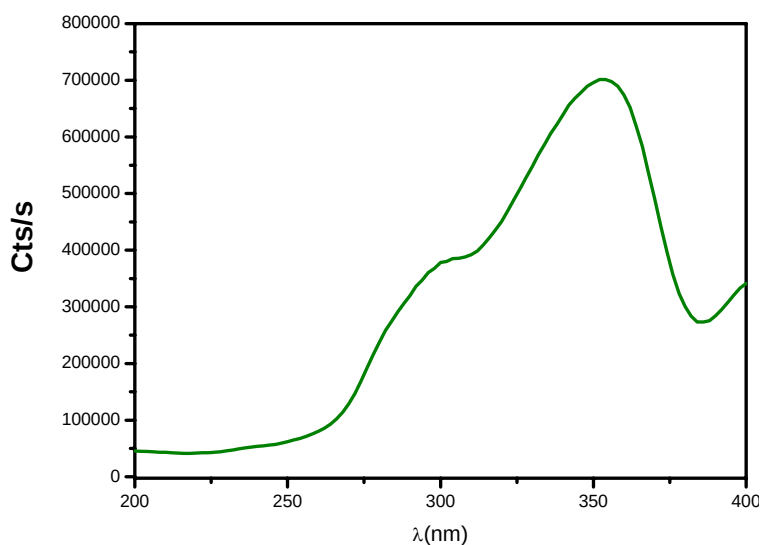


Figura 46. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 540 \text{ nm}$): PS/PMMA- Tb(btfa)F

Na Tabela 17 estão os sistemas sintetizados contendo o íon Tb(III) com seus respectivos máximos de excitação.

Tabela 17. Máximos de excitação dos complexos de térbio.

Sistemas	Máximo de excitação (nm)		
	Sólido (s)	Solução etanólico (SE)	Nas partículas
Tb(btfa)F -S	376	358	
TbCF-S	344		
TbCF-PS			384
PMMA- Tb(btfa)F	376	358	Não é bem definido
PS/PMMA- Tb(btfa)F	376	358	352

4.6.1.3 Espectros de excitação da mistura do complexo de Tb(btfa)F e EuF.

Os complexos de európio e térbio foram misturados na seguinte proporção 19 mg de Tb(btfa)F e 4 mg EuF. Após isso, as partículas de PS foram revestidas com uma casca de PMMA incorporada com mistura dos complexos.

As medidas de excitação (da mistura incorporada na casca de PMMA com caroço de PS) foram realizadas a 298 K, região de 200 a 600 nm, com emissão monitorada em 612

nm para Eu^{3+} ; e na região de 200 a 500 nm, com emissão monitorada em 540 nm para Tb^{3+} .

Observou-se que o máximo de excitação mudou quando a emissão foi monitorada em 612 nm e em 540 nm (Figura 47). Quando a emissão foi fixada em 612 nm, teve-se um máximo entre 364 a 333 nm; enquanto que, quando monitorada em 545 nm, o máximo de excitação foi de 295 nm.

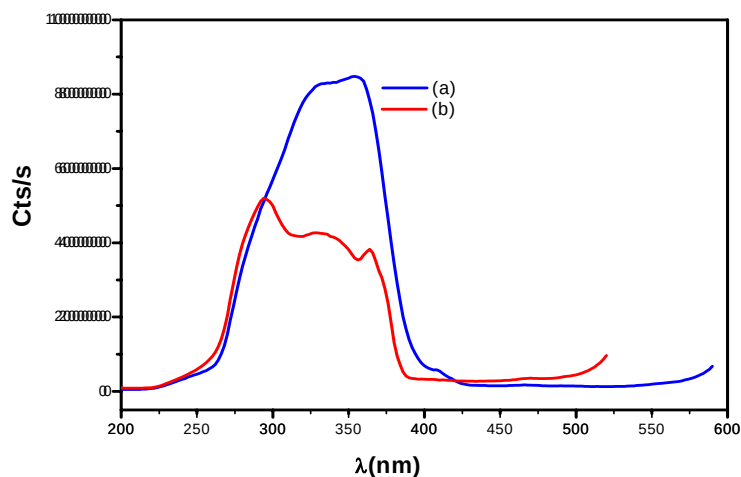


Figura 47. Espectros de excitação da mistura do complexo Eu/Tb incorporado na casca de PMMA com caroço de PS, emissão fixa em: (a) 612 nm; (b) 545 nm.

4.7. Espectros de emissão de Eu^{3+} e Tb^{3+}

A seguir, serão discutidos os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} quando incorporados nas partículas PMMA e na estrutura caroço-casca de PS e PS-PMMA. Os espectros de emissão dos complexos de európio, os quais emitem na região do vermelho, apresentam as transições mais comuns, partindo do nível $^5\text{D}_0$, que é um estado com $j=0$ e não degenerado, para o estado fundamental $^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é chamada de “hipersensível”, devido à sensibilidade ao ambiente químico. Assim, como o íon Eu^{3+} , o Tb^{3+} apresenta também bandas finas, porém sua emissão encontra-se na região do verde. As transições referentes ao íon Tb^{3+} são $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (onde $j = 6,5,4,3$) localizadas entre 470 e 680 nm, sendo a mais intensa a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

A Figura 48 mostra a emissão dos látices com Eu(III), Tb(III) e a mistura dos complexos.

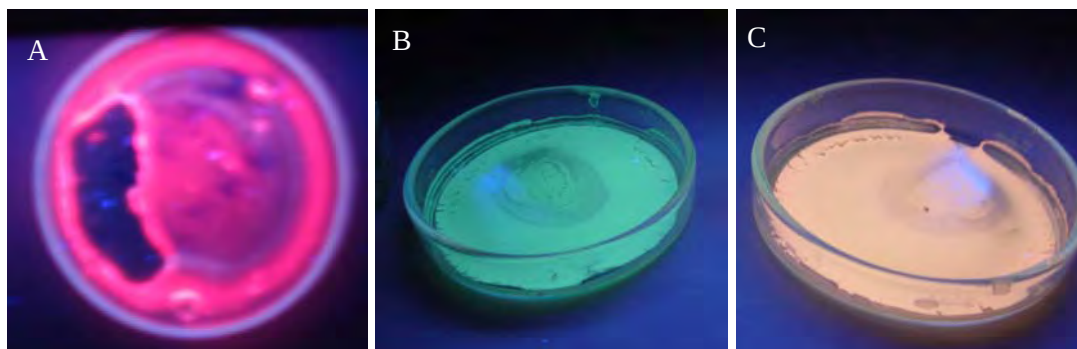


Figura 48. Fotografia da amostra irradiada com luz UV. a) PS/PMMA-EuBtfaF; b) PS/PMMA-TuBtfaF; c) PS/PMMA-EuTB.

4.7.1 Complexos de európio

Os espectros de emissão dos complexos de európio no estado sólido, em solução etanólica e incorporados nas partículas de PMMA ou no caroço de PS e na casca de PMMA, apresentaram as bandas características desse íon. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos espectros é consistente com um ambiente de baixa simetria ao redor do íon, o qual pode está ocupando um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s (1) mostrados nas Figuras 49, 50, 51, 52 e 53. Os espectros de emissão foram obtidos excitando as amostra em 364, 368 e 364 nm, respectivamente para os sistemas PMMA-EuF, PMMA- Eu3, PMMA- EuF/PS e PS/PMMA-EuF.

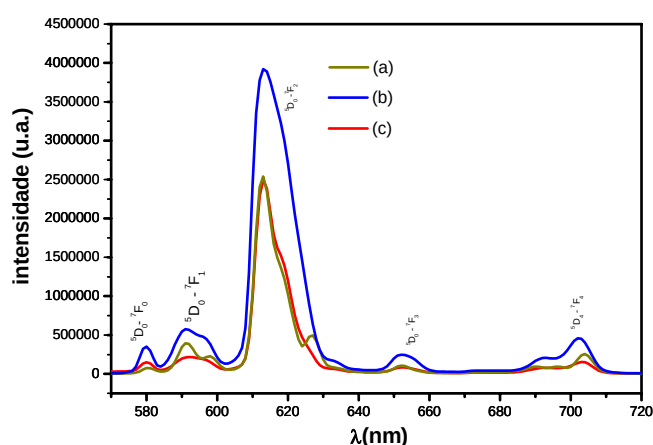


Figura 49. Espectros de emissão: a) EuF-S em (λ_{exc} = 364 nm); b) EuF-SE (λ_{exc} = 368 nm); c) PMMA-EuF (λ_{exc} = 364 nm).

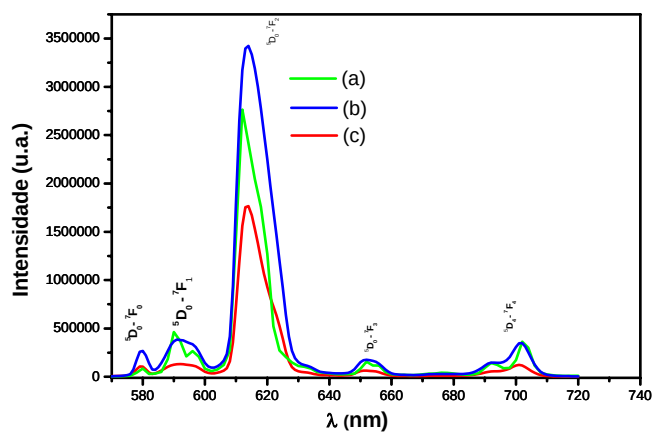


Figura 50. Espectros de emissão: a) Eu3-S ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm); b) Eu3-SE 1.8×10^{-3} mol/L ($\lambda_{\text{exc}} = 368$ nm); c) PMMA- Eu3 ($\lambda_{\text{exc}} = 363$ nm);.

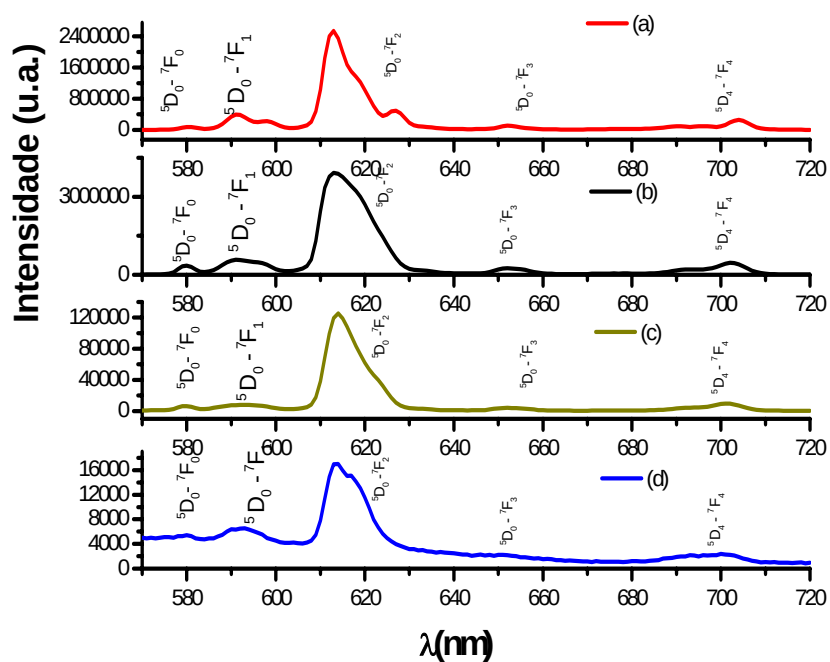


Figura 51. Espectros de emissão: a) EuF-S ($\lambda_{\text{exc}} = 364$ nm); b) EuF-SE 1.8×10^{-3} mol/L ($\lambda_{\text{exc}} = 368$ nm); c) PMMA-EuF ($\lambda_{\text{exc}} = 358$ nm); d) PMMA- EuF/PS ($\lambda_{\text{exc}} = 356$ nm).

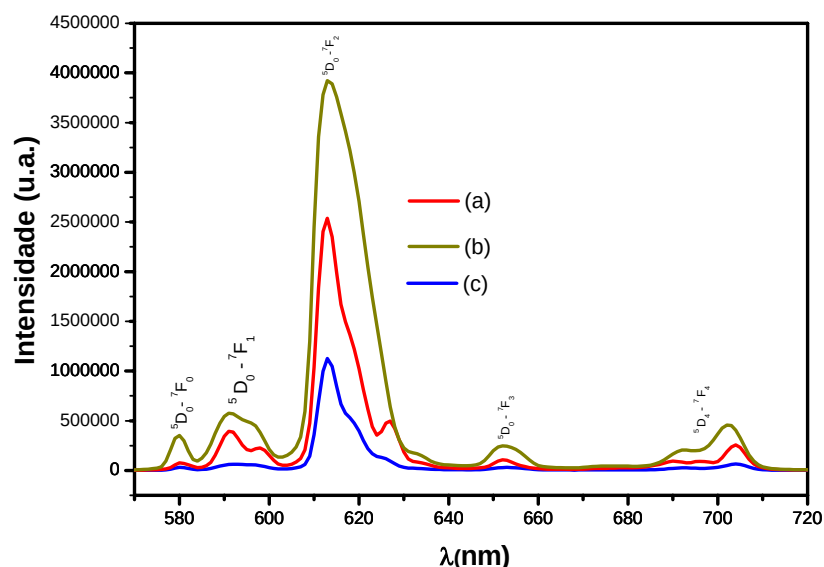


Figura 52. Espectros de emissão: a) EuF-S ($\lambda_{\text{exc}} = 364$ nm); b) EuF-SE 1.8×10^{-3} mol/L ($\lambda_{\text{exc}} = 368$ nm); c) PS/PMMA-EuF ($\lambda_{\text{exc}} = 363$ nm).

A Figura 53 apresenta o espectro de emissão do caroço de PMMA com Eu3 e a casca de PS. A presença da banda de emissão da matriz indica que o processo de transferência de energia não ocorre de forma eficiente.³⁴

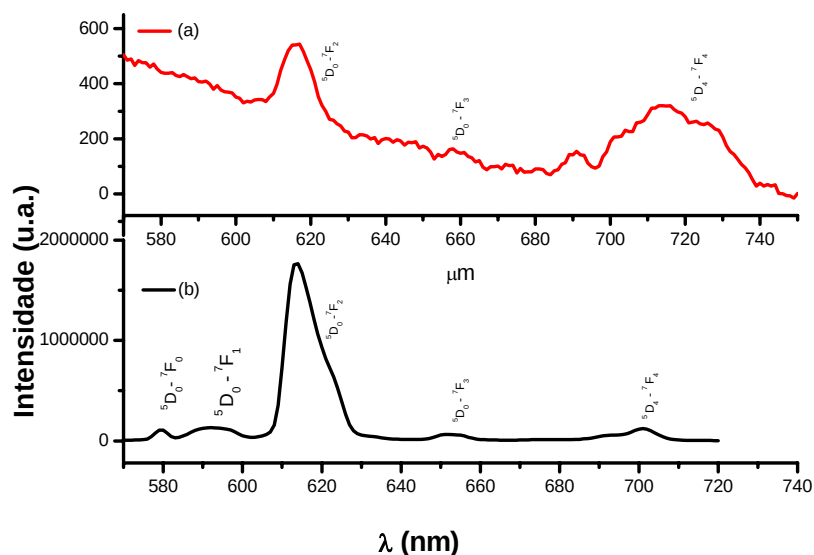


Figura 53. Espectros de emissão: a) PMMA- Eu3 ($\lambda_{\text{exc}} = 363$ nm); b) PMMA-Eu3/PS ($\lambda_{\text{exc}} = 358$ nm);

4.7.2 Complexo de Térbio

Os espectros de emissão dos complexos de térbio foram obtidos no estado sólido, em solução etanólica e incorporados nas nanopartículas, cuja temperatura foi de 300K. Para obtenção da medida foram utilizadas fendas de 2 mm e mesmo alinhamento para todas as amostras. Os espectros de emissão desses complexos são resultantes das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$, sendo a de maior intensidade a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, como apresentado na literatura. Os espectros foram obtidos na região de 450 a 700 nm e serão mostrados nas Figuras 54, 55 e 56.

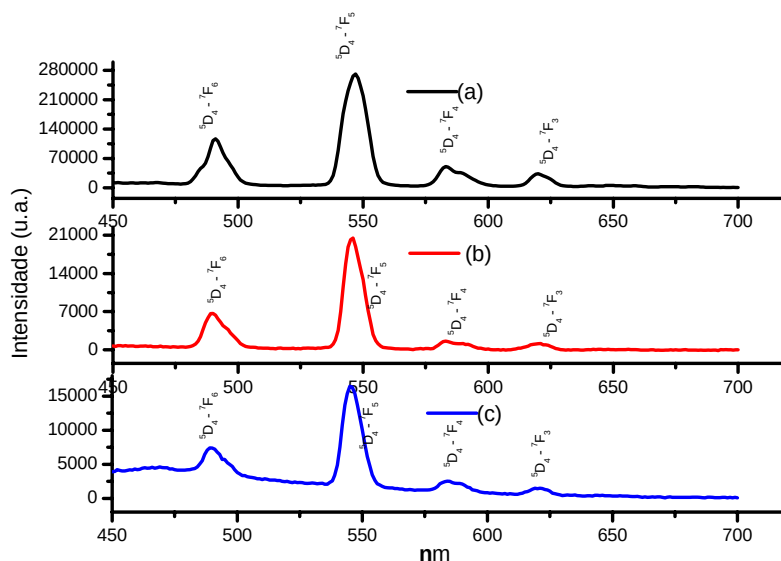


Figura 54. Espectros de emissão: a) Tb(btfa)F-S; b) Tb(btfa)F-SE; c) PMMA-Tb(btfa)F.

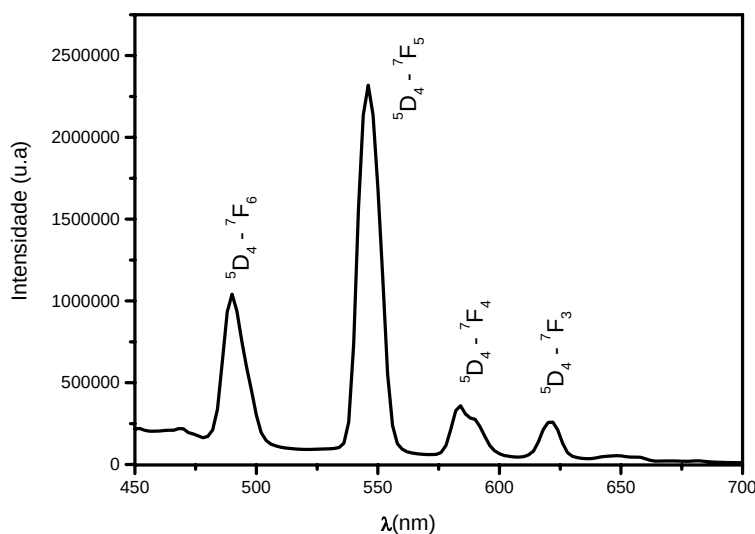


Figura 55. Espectro de emissão PS/PMMA- Tb(btfa)F ($\lambda_{exc} = 352$ nm).

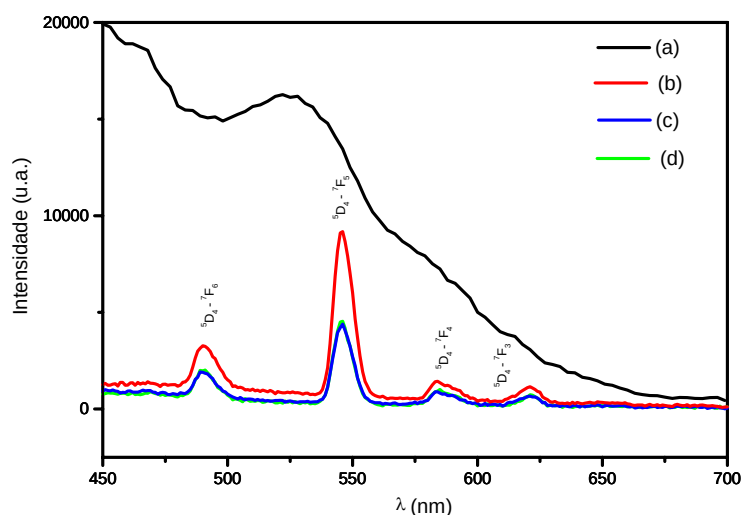


Figura 56. Espectros de emissão: a) PS; b) TbCF- PS ($\lambda_{exc}= 365$ nm); c) TbCF-PS ($\lambda_{exc}= 295$ nm); d) PS-TbCF ($\lambda_{exc}= 277$ nm).

Na Figura 56 encontra-se o espectro da matriz de PS, que apresenta uma banda larga na região de emissão do Tb^{3+} (450-650 nm). Neste caso, quando incorporado à matriz, o complexo apresentou menor intensidade de luminescência, isto devido à alta luminescência apresentada pelo polímero hospedeiro.

4.7.3. Espectros de emissão com a mistura do complexo Eu/Tb

Os espectros foram obtidos com partículas na forma de pó e com janela espectral de 450-720 nm, cujas emissões observadas são dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Na Figura 57 estão os espectros de emissão da mistura dos complexos EuF e Tb(btfa)F, incorporados na casca de PMMA com caroço de PS. Todos os espectros apresentaram bandas características do íon Eu^{3+} e Tb^{3+} , quando excitados em 295, 333 e 364 nm. O sistema apresentou emissão de cor amarela (cor luz secundária), isto devido a uma superposição nas emissões dos íons európio e térbio.

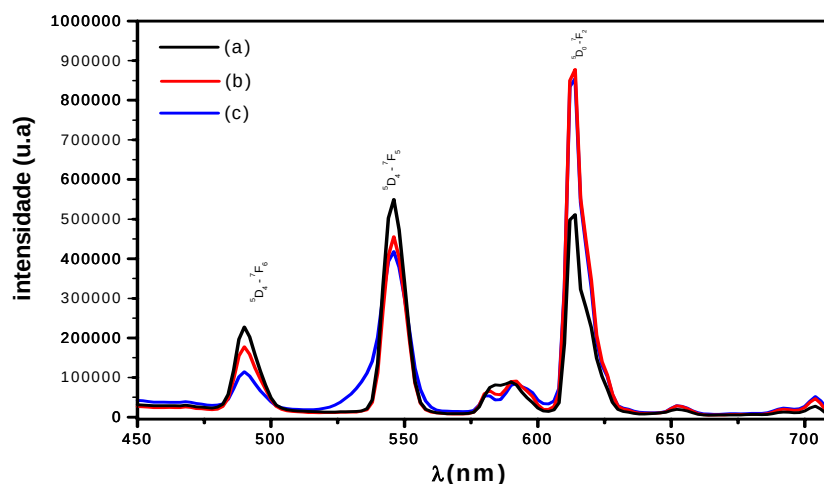


Figura 57. Espectros de emissão PS/PMMA- Tb(btfa)F +EuF excitado em: a) 295 nm; b) 333 nm; c) 364 nm.

4.8 Formações de filmes de látex

A Figura 58 mostra as imagens dos filmes de látices de PMMA incorporados com EuF e PMMA com Eu3 dialisados por três semanas, para retirada do excesso de monômeros, iniciador e complexos. Após o tempo de diálise, observou-se que não houve saída do complexo, ou seja, o mesmo incorporou efetivamente na matriz polimérica. Tal observação foi comprovada devido à solução resultante da diálise não apresentar luminescência. Os látices, após secos em placa de petri, apresentaram boa propriedade óptica, além de exibirem cores brilhantes (fenômeno de iridescência). A amostra PMMA- EuF mostrou coloração verde, já a amostra de PMMA-Eu3 exibiu coloração vermelha. Porém, quando as lâminas foram observadas por um ângulo de 180°, os látices apresentam suas cores complementares (Figura 58).

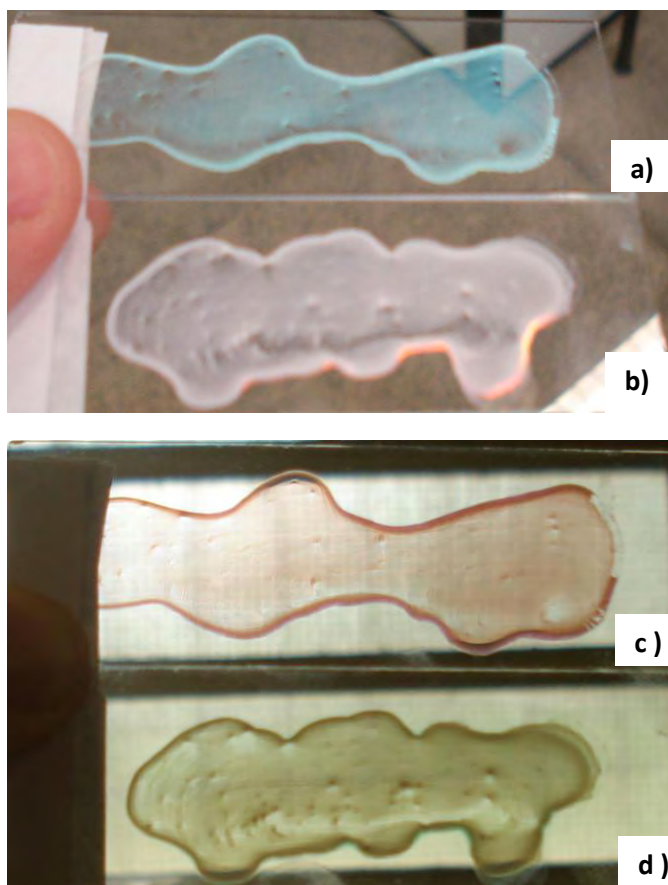


Figura 58. Filmes de látices de PMMA incorporados com complexos de Ln, seco a UR de 44%: a) EuF com luz refletida (90°); b) Eu3 com luz refletida (90°); c) EuF com luz transmitida; d) Eu3 com luz transmitida.

A Figura 59 mostra os espectros de transmitância na região do visível dos látices de PMMA com complexo incorporado, onde foi possível observar bandas na região do visível.

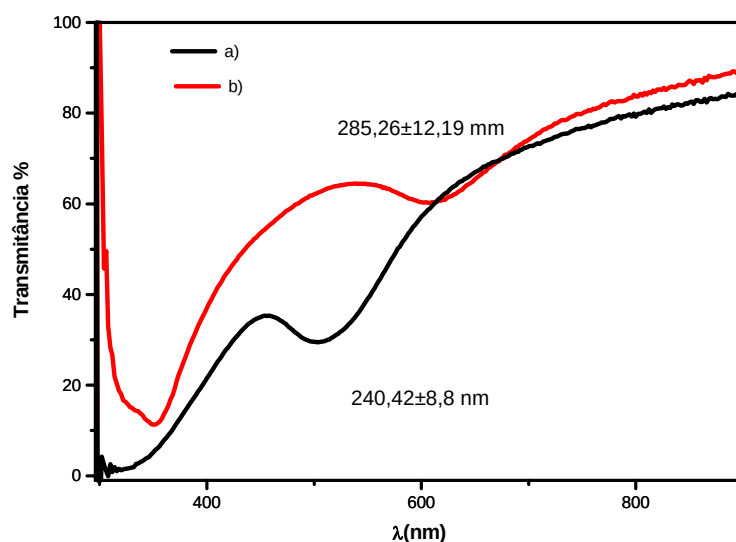


Figura 59. Espectros de transmitância na região do visível: a) PMMA- EuF e b) PMMA- Eu3.

Quando esses filmes foram irradiados com luz ultravioleta apresentaram excelentes propriedades luminescentes (Figura 60).

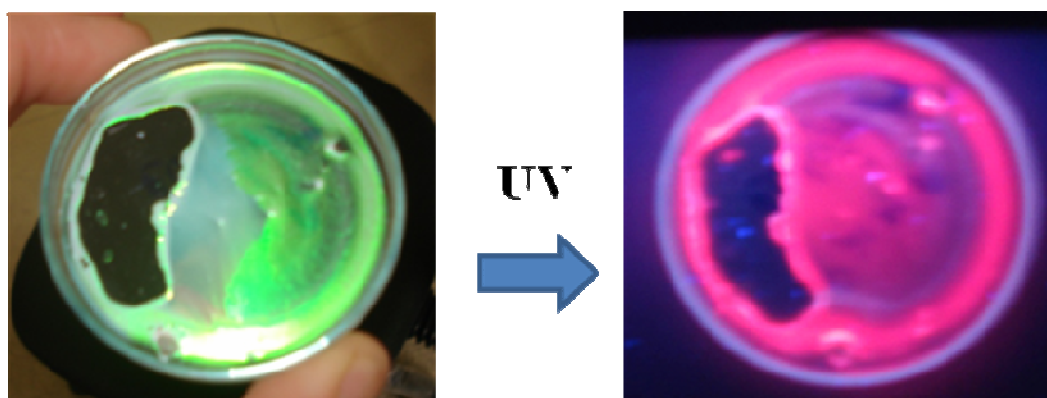


Figura 60. Emissão do látex PMMA incorporado EuF.

Na Figura 61 são apresentados os espectros de transmitância na região do visível após a exposição dos látices aos vapores de clorofórmio. As bandas observadas anteriormente desaparecem, devido à absorção da matriz.

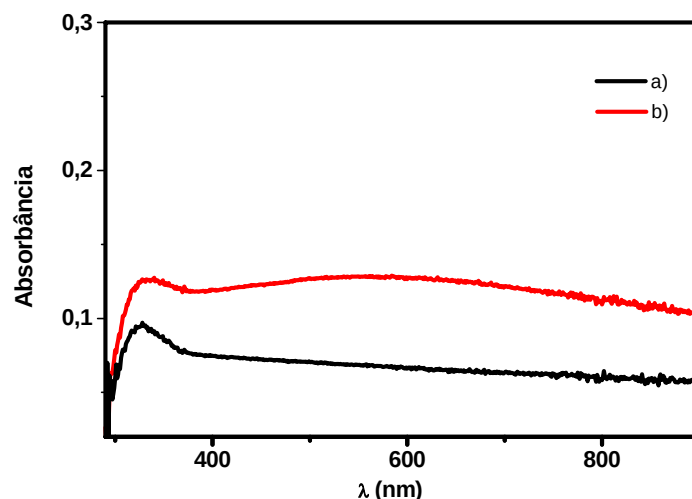


Figura 61. Espectros de absorção na região do visível após o filme ser exposto a uma atmosfera de clorofórmio: a) PMMA-EuF e b) PMMA- Eu3.

As bandas observadas na Figura 59 ocorrem devido ao auto-ordenamento e à formação de estruturas organizadas, através da associação espontânea das partículas, formando estruturas supramoleculares não-covalentes⁵⁷. Uma consequência desse elevado grau de ordenamento das partículas é o fenômeno conhecido como iridescência, observado apenas em materiais que possuem estruturas muito regulares²². Este fenômeno óptico é 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 (Figura 58).

A Figura 62 mostra as imagens de MEV e histogramas das nanopartículas monodispersas de PMMA-EuF e PMMA-Eu3. As esferas de polímeros monodispersos são importantes em várias aplicações na área biológica, ótica e outras. As esferas monodispersas podem servir para a construção de nanomateriais, tais como cristais fotônicos⁵⁸⁻⁶⁵, em que a estreita distribuição do diâmetro médio afeta de forma gigantesca a propriedade ótica. Geralmente a dispersão do diâmetro deve ser menor que 5%.⁴⁰ As nanopartículas de PMMA incorporadas com complexos de lantanídeos apresentaram dispersão de diâmetro de 3,3% para o sistema PMMA-EuF e as nanopartículas de PMMA- Eu3 apresentaram uma dispersão de diâmetro de 4,27%, conseqüentemente, podem ser aplicadas como cristais fotônicos.

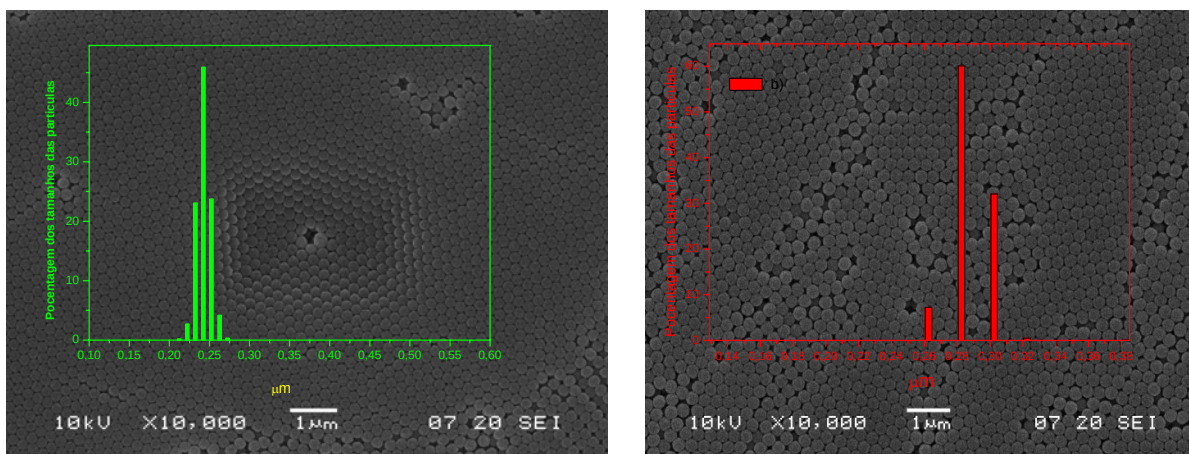


Figura 62. Imagens de MEV e histogramas dos diâmetros das nanopartículas: a) PMMA-EuF, com diâmetro médio $240,42 \pm 8,8$ nm e b) PMMA- Eu3, cujo diâmetro médio foi de $285,26 \pm 12,19$ nm.

A Figura 63 mostra os espectros de refletância para o sistema PMMA- EuF em diferentes ângulos. Foi observada uma banda de refletância em 518 nm para um ângulo de 20° . Esta banda vai diminuindo de intensidade de refletância quando o ângulo é aumentado. Além disso, observa-se um pequeno deslocamento da banda para menores comprimentos de onda.

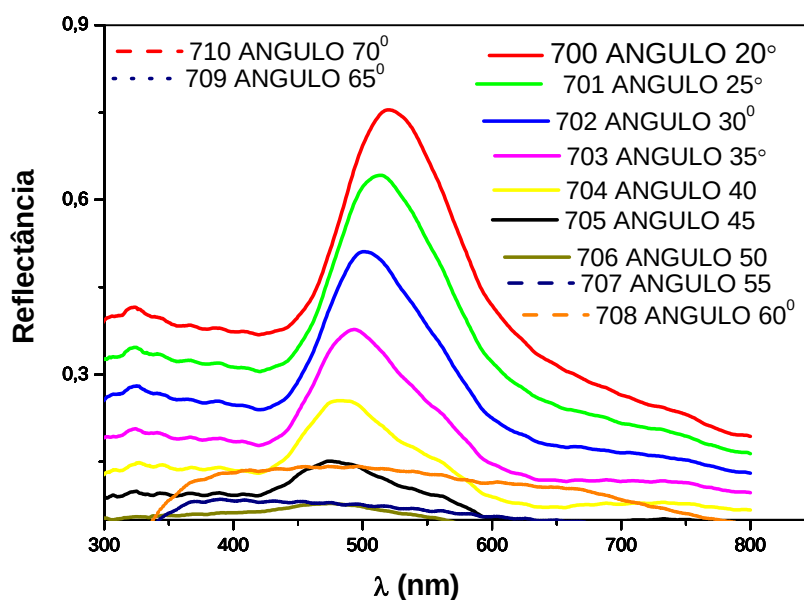


Figura 63. Espectro de refletância do sistema EuBtfaf-PMMA.

A Figura 64 mostra os espectros de refletância do sistema PMMA-Eu3 em diferentes ângulos. É possível observar duas bandas de refletâncias, em 356 e 599 nm, para um ângulo de 20°. Quando o ângulo aumenta, a intensidade da banda diminui até tornar-se uma única banda com baixa intensidade de refletância.

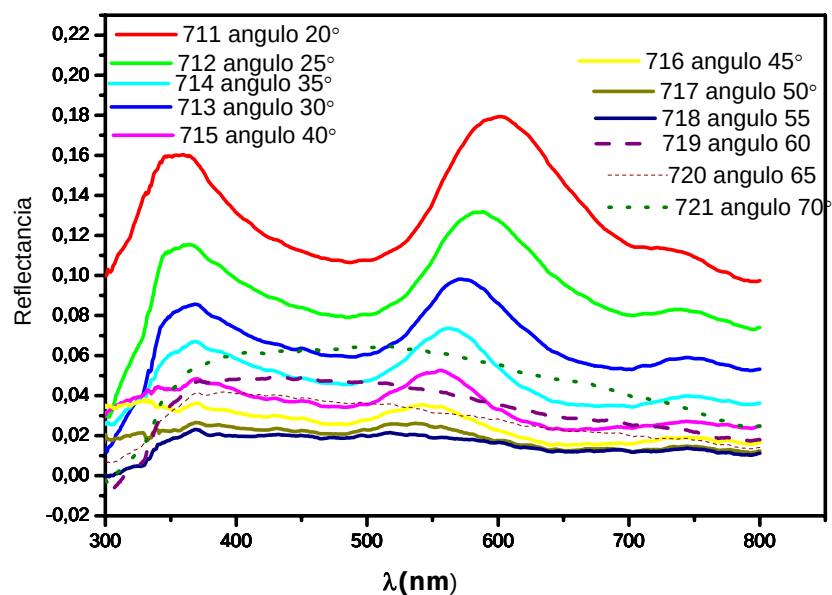


Figura 64. Espectro de refletância do sistema PMMA-Eu3.

- O planejamento fatorial consistiu em uma boa ferramenta para o estudo das condições sintéticas, no que tange ao diâmetro e distribuição das nanopartículas;
- Para os ensaios com **PS**, de 5 e 6 h, as melhores respostas obtidas foram as dos ensaios 2a e 2b, que tiveram condições T(+), F(+) e V(-) e apresentaram diâmetros das nanopartículas de $540,51 \pm 91,91$ nm e $549,70 \pm 51,22$ nm;
- Para os ensaios com **PMMA**, de 1h e 1,5h, as melhores respostas obtidas foram as dos ensaios 1a e 1b, que têm condições T (+), F(+) e V (+) e apresentaram diâmetros das nanopartículas de $152,94 \pm 15,07$ nm e $163,59 \pm 15,09$ nm.
- O polímero escolhido para formar o caroço das partículas *caroço-casca* foi o **PMMA**, isto devido ao menor diâmetro de partícula apresentado;
- As nanopartículas formadas a partir da polimerização de estireno na presença do caroço de PMMA foram monodispersas;
- As nanopartículas de PMMA com os complexos Eubtfa, EubtfaF e TbbtfaF incorporados apresentam boa luminescência; já quando essas nanopartículas são recobertas com PS, há uma diminuição na intensidade de luminescência, sugerindo que o recobrimento de PS está suprimindo a luminescência, evitando a excitação do complexo no interior da partícula;
- As partículas de PS incorporadas com Eubtfa e EubtfaF não apresentaram luminescência referente ao íon európio, por isso não foram colocadas neste trabalho. O poliestireno pode ter suprimido a luminescência, devido à banda larga apresentada em seu espectro de emissão ou degradado os complexos quando incorporados;
- As nanopartículas de PS incorporadas com TbCF apresentaram emissão característica do íon európio, sugerindo que o mesmo interage com a matriz otimizando o processo de luminescência, neste caso pode-se sugerir que o estado tripleto, referente a matriz de PS, deve apresentar maior ressonância entre os estados excitados do íon térbio (III), pois no complexo de európio foi observado o contrário;
- As nanopartículas formadas após a polimerização do metil metacrilato (casca) em caroço de PS, com os complexos incorporados ao PMMA, apresentam boa luminescência, porém ocorre o aparecimento de partículas menores;

- As nanopartículas de PMMA incorporadas com complexos de Eubtfa e EubtfaF apresentaram-se monodispersas e com auto-ordenamento, cujas dispersões de diâmetros foram de 3,3% e 4,27%, além de apresentar o fenômeno de iridescência.

- Incorporar outros complexos de lantanídeos no caroço e na casca;
- Realizar medidas de rendimento quântico, MEV e MET.
- Análises dos tamanhos de partículas por DLS.
- Realizar medidas de potencial Zeta.
- Estudar como o complexo interfere no processo de polimerização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Blackey, D.C.; "latices" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"(H.F. Mark, J.I. Kroschwitz; Eds.) V. 8, p. 647-677, John Wiley & Sons, New York, 1987.
02. Fitch, R. M., Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction, Academic Press, **1997**.
03. Chern, S.C. Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics, *Science Direct*, **2006**, *31*, 443-486.
04. Lovell, A.P.; El-Aasser, S. M. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Willey and Song, New york, **1997**.
05. G. Odian. Principles of polymerization. 3^a Ed., **1993**.
06. S. V. Canevarolo Jr. Ciência dos polímeros. São Carlos, SP, **2004**.
07. Tauer,K.; Deckwer, R.; Kuhn, I.; Schellenberg, C., A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene, *Colloid polym Sci*, **1999**, *277*, 607-626.
08. Matsumoto, T., Ochi, A., et al., Colloids and Colloid assemblies, Tokyo, **2004**.
- 09.Wang, YM.; Pan CY., Study of the mechanism of the emulsifier-free emulsion polymerization of the styrene/4-vnylpyridine system. *Colloid Polym Sci*, **1999**, *277*, 658- 665.
10. Yan, C.; Cheng, S.; Feng, L., Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion copolymerization: styrene-methyl methacrylate-acrylic acid system, *Polym Chem*, **1999**, *37*, 2649-2656.
11. J. W. Polym., J. Hearn, C. Ho, and R. H. *Polym. 5*, **1973**, 347.
12. Goodall, A. R.; Wilkinson, M. C.; an Hearn, J., Mechanism of emulsion polymerization of Styrene in Soap-Free Systems, *Journal of Polymer Science*, **1977**,*15*, 2193-2218.
13. Fitch,R. M., Prenosil, M. P., New ,K. J., Sprich, Concepts in Emulsion Polymerization, *Journal of Polymer Science*, **1969**, *27*.
14. Wang, Q.; Fu, S.; and Yu, T. Emulsion Polymerization, *Prog. Polymer Science*, **1994**, *19*, 703-753.
15. Cheng, Y. C., Dimonie, V., et al, Effect of interfacial phenomena on the development of particle morphology in polymer latex sytem, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 3779-1787.

16. Durant, Y., Sundberg, D. C., An advanced computer algorithm for determining morphology development in latex particles, *J. Appl. PolymSci*, **1995**, 58, 1607-1618.
17. Torza, S., Mason, S., *J Colloid Interface Sci.* **1970**, 33, 67.
18. Sundberg, A. P., casassa, A. P., *Appl. Polym.Sci.* **1990**, 41, 1425
19. Stubbes, J. M., Sundberg, D. C., The dynamics of morphology development in multiphase latex particles, *Progress in Organic Coatings*, **2008**,61, 156-165.
20. Gonzalez-Ortiz J.K.; Asua, J.M., Development of particle morphology in emulsion polymerization. 1. Cluster dynamics, *Macromolecules*, **1995**, 28, 135-145.
21. Gonzalez-Ortiz J.K.; Asua, J.M., Development of particle morphology in emulsion polymerization. 3. Cluster nucleation and dynamics in polymerizing systems, *Macromolecules*, **1996**, 29, 2520-2527.
22. Cardoso, A.H; Leite, C. A.P.; and Galembeck, F., Latex Particle Self-Assembly and Particle Microchemical Symmetry: PS/HEMA Latex Particles Are Intrinsic Dipoles, *Langmuir*, **1999**, 15, 4447-4453.
23. Matijevic, Royal inst. Prog.62, 1990, 161.
24. Cardoso, A. H.; Leite, C. A.P.; and Galembeck, F., Elemental Distribution within Single Latex Particles:Determination by Electron Spectroscopy Imaging, *Langmuir*, **1998**, 3187-3194.
25. A. S. Dimitrov, K. Nagayma, *Langmuir*, **1996**, 12, 1303.
26. Keddie.J. L., P. ;Meredith, R. A. L.; et al., Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Environmental SEM, *Macromolecules*, **1995**, 2673.
27. Toussaint, A.; Wilde, De. M., A Comprehensive Model of Sintering and Coalescence of Unpigmented Latex, *Progress in Organic Coatings*, **1997**, 30, 113-126.
28. Wang. Y.; Katz, A.D.; et al, Freeze-Fracture Studies of Latex Films Formed in the Absence and Presence of Surfactant, *Langmuir*, **1992**, 8, 1435.
29. Zhao,C.L.; Wang, Y.; Hruska, Z. and M. A., Molecular aspects of latex film formation: an energy-transfer study, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4082-87.
30. Goldenberg, L. M.; Wagner, J.; Stumpe, J.; Paulke, R. B.; Görnitz, E., Diffraction properties of ordered arrays of large latex particles, *Material Science and Engineering*, **2002**, 41,1153 – 1156.
31. Bunzli, J. -C. G., in: G. R. Choppin, J. -C. G. Bunzli, eds. in, "Lanthanides Probes in Life Chemical and Earth Sciences", Elsevier, Amsterdam, 219, 1989.

32. Weber, M. J. In: Gshneidner Jr, K. A; Eyring, L., Eds. Handbook on the Physic and Chemistry Of Rare Earths. North- Holland Puplishing Company: Amsterdam, 1979. Cap. 35, p 275;
33. Pyo, S. W.; Lee, S. P.; Lee, H. S.; Kwon, O. K.; Hoe, H. S.; Lee, S. H.; Ha, Y. -K.; Kim, Y. K.; Kim, J.S. Thin Solid Films, 363, 232, 2000.
35. B. R. Judd, Phys. Rev., 127(1962), 750-761.
36. Blasse, G. e Grabmaier, B. C.; “Luminescent Material”, Ed. Springer Verlag Berlim Heidelberg, Alemanha, 1994.
- 37 Samelson, H.; Brecher, C. e Lempicki, A.; *J. Chem. Phys.*, **1967**,64, 10.
38. Cao, K.; Yu, B.G.; Fang, B, L.; Ren, Z. Micron-size uniform poly(methyl methacrylate)particles by dispersion polymerization in polar media 1. Particle size and particle size distribution, *Chemical Engineering Journal*, **2000**, 78, 211-215.
39. Tauer, K.; Deckwer, R.; Kuhn, I.; Schellenberg, C., A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene, *Colloid polym Sci*, **1999**, 277, 607-626.
40. Gu, Z.; Chen, H.; et al. Rapid synthesis of monodisperse polymer spheres for self-assembled photonic crystals, *Science Direct*, **2007**, 302, 312-319.
41. S.Krishnan, A. Klein, M. S.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, **2004**, 6331.
42. Stubbs, J.; Karlsson, O.; Jonsson, J. et al, Non-equilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. 1: penetration of monomer and radical as a function of monomer feed rate during second stage polymerization, *Colloids and surface*, **1999**, 153, 255-270.
43. Jonsson, J.; Hassander, H.;Tornell,B. Polymerization Conditions and the Developmetn of a caroço-casca morphology in PMMA/PS latex particles. 1: Influence of initiator properties and mode of monomer addition, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1932-1937.
44. Lee, C, F., The morphology of composite polymer particles produced by multistage soapless seeded emulsion polymerization, *Colloid Polym Sci*, **2002**, 280, 116-123.
45. Manson, M.; Gago, R.; et al. Microanalysis of Ar and He bombarded biomedical polymer films, *Science Direct*, **2007**, 257, 496-500.
46. Singh, N.; Khanna, P,K.; In situ synthesis of silver nano-particles in polymethylmethacrylate, *Science Direct*, **2007**,104, 367-372.
47. R. M Silverstein, F.X. Webster. Indentificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, **2000**, 6^a Ed.

48. M. Oubaha, P Etienne, S. Calas, R. Sempere, J.M. Nedelec, Y. Moreau, *Journal of Non- Crystalline Solids*, **2005**, 351, 2122.
49. K Satoh, M. W. Urban. *Progress in Organic Coatings.*, 29, **1996**195.
50. J. Yang, S. Zhou, B. Upi, L. Wu. *High performance polymer*.**2005**, 17, 85.
51. Gao.B.; Liu, Q.; Jiang, L., Studies on performing chloromethylation reaction for polystyrene by micellar catalysis in aqueous surfactant solutions, *Science Direct* , **2008**, 52, 852-858.
52. Kaewtatip, K.; Tanrattanakul, V., Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization, *Science Direct*, **2008**, 73,647.
53. Ghorbal, A.; Arfi, R, b.; et al., Polystyrene Chains orientation: A rubbed and non-rubbed polymer comparative study, *Science Direct*, **2007**, 443, 352-355.
54. Zhao, J, P.; Li, Y.; et al., Preparation and characterization of three- dimensionally ordered macroporous yttria-stabilized zirconia by aqueous organic gel route, *Science Direct*, **2008**,181, 239-244.
55. Okubo, M.; Izumi, J., Synthesis of micron-sized monodispersed, core-shell composite polymer particles by seeded dispersion polymerization, *Colloids and surfaces*,**1999**,153, 297-304.
56. Stubbs, M,J.; Sundberg, D, C., The dynamics of morphology development in multiphase latex particles, *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 61, 156-165.
57. F. Galembeck, “Microscopia, Microquímica e Morfogênese”, texto preparado para o curso Tópicos especiais em Físico-Química, oferecido a pós-graduação do Instituto de Química da UNICAMP.
58. Meseguer, F., Colloidal Crystals as photonic crystals,*Colloids and Surfaces*,2005,270-271,1-7.
59. Meseguer, F.; Fenollosa, R., Non-close packed colloidal crystals, *Journal of Material Chemistry*, **2005**, 15, 4577-4580.
60. Gu, Z.Z.; Fujishima, A.; and Sato, O., Fabrication of High- Quality Opal Films with Controllable Thickness,*Chemistry Material*, **2002**,14, 760-765.
61. Goldenberg, M.L.; Wagner, J.; Stumpe, J.; et al., Ordered Arrays of Large Latex Organized by Vertical Deposition, *Langmuir*, **2002**, 18, 3319-3323.
62. Goldenberg, M.L.; Duk, B.; et al., Preparation of Ordered Arrays of Layer-by-Layer Modified Latex Particles, *Langmuir*, **2003**,19, 205-207.
63. Goldenberg, M.L.; Wagner, J.; et al., Simple Method for the Preparation of Colloidal Particle Monolayers at the Water/Alkane. *Langmuir*, **2002**,18, 5627-5629.

64. Liang- Hong, L.; Morlow, F., Solvent Effect in Colloid Crystal Deposition, *Chem. Mater*, **2006**, 18, 1803-1810.
65. Meseguer, F., Colloid Crystals as Photonic Crystals, *Colloid and Surface*, **2005**, 207-271, 1-7.
66. Ebewele, R.O., Polymer science and technology, CRC Press; New York, **1996**.
67. Y. Chung-Li, J. W. Goodwin, and R.H. Ottewill, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1976**, 60,163.
68. Neto, B. B; Scarminio, I.S; Bruns, R. E.; Como fazer experimentos, *Unicamp*, 2^a ed. Campina, SP., **2003**.
69. Goldenberg, L. M.; Wagner, J.; Stumpe, J.; Paulke, R. B.; Gönitz, E., Optical properties of ordered arrays of large latex particles, *Material Science and Engineering*, **2002**, 41, 1153-1156.