

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DAS CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

FERNANDO RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
POLIMÉRICAS FLUORESCENTES**

Dissertação de Mestrado – DM
apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito à obtenção do
título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre
Gonçalves Dal-Bó

**CRICIÚMA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

R696s Rodrigues, Fernando.

Síntese e caracterização de nanopartículas poliméricas fluorescentes / Fernando Rodrigues. - 2017.
105 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2017.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Polímero fluorescente. 2. Poliestireno. 3. Polimerização radicalar. 4. Nanopartículas poliméricas. I. Título.

CDD 23. ed. 620.192

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Fernando Rodrigues

Síntese e caracterização de nanopartículas poliméricas fluorescentes.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 17 de novembro de 2017.

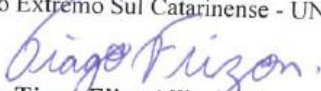
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Kétner Bendo Demétrio
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Dedico esta dissertação aos meus
amados pais que me apoiaram
durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, ao meu anjo da guarda e aos meus bons amigos da espiritualidade, pelo apoio, pela minha saúde, disposição e força de vontade para empreender este ambicioso projeto de pesquisa.

Aos meus pais e toda a minha família pelo apoio e carinho incondicional que me dedicam.

Ao meu orientador professor Alexandre pela oportunidade, confiança, transmissão de conhecimento e cooperação que culminaram na possibilidade de desenvolvimento deste trabalho.

Agradecer em especial a graduanda Priscila Sayoko Silva Wakabayashi, pela realização das sínteses dos monômeros e pela realização de alguns experimentos na qual essa dissertação teve início do seu TCC.

Agradecer ao professor Fabiano S. Rodembusch pelos corantes fluorescentes do tipo ESIPT e também pela ajuda na parte fotoquímica.

Ao meu amigo Rodrigo, e a minha amiga Janaina do laboratório sempre dispostos a ajudar e transmitir seus conhecimentos. Agradeço a Vivian pelo carinho, apoio e prontidão nas minhas necessidades frente ao PPGCEM.

Ao PPGCEM e a UNESCO pela infraestrutura. A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização do deste sonho.

“Deus é a vontade de estar feliz.”

Cidade Negra.

RESUMO

O trabalho demonstra o estudo de novos polímeros fluorescentes a base de poliestirenos, baseados em corantes monoméricos ESPIT de acrililamida que foram obtidos por reação de polimerização. A emissão de fluorescência por transferência de próton intramolecular de estado excitado (ESIPT) possui propriedades fotoquímicas e fotofísicas únicas que as tornam atrativas do ponto de vista sintético e tecnológico. A composição química dos compostos sintetizados foram devidamente caracterizadas por técnicas, ressonância magnética (RMN) de ^1H , espectroscopia de infravermelho (FTIR) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) de eletroquímica. Os monômeros foram avaliados quanto as suas propriedades de absorção e emissão, obtendo um grande deslocamento de Stokes (40 nm) ocorreu em aproximadamente 478 nm, localizada na região azul-verde, com absorvidade molar ($\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) referente a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e Os polímeros auto associaram em nanopartículas (NP) no tamanho 149, 111 e 170 nm, com morfologia vesicular, demonstrando que além de serem altamente fluorescentes no estado sólido, em filmes e em solução, podem atuar como nano sensores confirmando sua aplicação tecnológica.

Palavras-chave: Nanopartículas, Polímero Fluorescente; Polimerização Radicalar; Nano Sensores.

ABSTRACT

The work will lead to the study of new polystyrene based fluorescent polymers, based on acryloylamide ESPIT monomeric dyes which were obtained by polymerization reaction. The fluorescence emission by intramolecular excited state proton transfer (ESIPT) has unique photochemical and photophysical properties that make them attractive from a synthetic and technological point of view. The chemical composition of the synthesized compounds was suitably characterized by techniques, ¹H magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (FTIR) and size exclusion chromatography (SEC) of electrochemistry. The monomers were evaluated for their absorption and emission properties, obtaining a large Stokes displacement (40 nm) occurred at approximately 478 nm, located in the blue-green region, with molar absorptivity ($\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) related to transitions of type $\pi \rightarrow \pi^* e$. The polymers self-associated in nanoparticles (NP) in size 149, 111 and 170 nm, with vesicular morphology, demonstrating that in addition to being highly fluorescent in the solid state, films and in solution, can act as nano sensors confirming its technological application.

Keywords: Nanoparticles, Fluorescent Polymer; Radicalar Polymerization; Nano Sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Propriedades dos polímeros em função da sua massa molar.	34
Figura 2 - Representação esquemática do “cordão” de átomos de carbono que forma a espinha dorsal das moléculas de polímeros.	35
Figura 4 - Representação da cadeia polimérica linear, adaptação da referência AKCELRUD 2007.	36
Figura 5 - Cadeias poliméricas ramificadas com três exemplos de arquiteturas comuns (adaptação da referência AKCELRUD 2007).	37
Figura 6 - Cadeias poliméricas com ligações cruzadas. Os pontos de entrecruzamento, denotados pelos pontos pretos, são constituídos por ligações covalentes primárias, intramoleculares.	38
Figura 7 - Estrutura básica do polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD).	38
Figura 8 - Polimerização do poliestireno à partir do estireno.	39
Figura 9 - Polimerização por adição sem formação de moléculas de baixo peso molecular.	40
Figura 10 - Reação de polimerização por condensação do Náilon 66.	40
Figura 11 - Representação da polimerização a partir do mero.	41
Figura 12 - Representação simplificada da disposição de diferentes meros dos copolímeros. Legenda: (a) Aleatório (b) Alternado (c) Blocado (d) Grafítizado.	42
Figura 13 - Estruturas dos ligantes dos polímeros conjugados, adaptado da referência (Kan; Wen, 2017).	45
Figura 14 - Ilustração das diferentes técnicas de preparação para nano partículas poliméricas, adaptação da referência (RAO; GECKELER, 2011).	47
Figura 15 - Possíveis processos de desativação do estado excitado.	50
Figura 16 - Indicação das frequências e dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético.	52
Figura 17 - Diagrama de Jablonski, adaptado da referência Franckowiak, 1988.	53
Figura 18 - Diagrama geral de transições moleculares em compostos orgânicos e as principais transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\sigma-\pi^*$, $n-\sigma^*$	54
Figura 19 - Variação do espectro de fluorescência do pireno com a polaridade do solvente (A) e (B) diagrama mostrando os diferentes níveis de energia e as transições ocorridas na molécula de pireno após a excitação.	55
Figura 20 - Geometria de espalhamento em um experimento de espalhamento de luz. A subtração vetorial de k_e (feixe espalhado) e k_i	

(feixe transmitido) é igual ao vetor de espalhamento, (q). Na Figura, k_i representa o feixe incidente.....	57
Figura 21 - Diferença entre R_g (linha cheia) e R_H (linha pontilhada) para um novelo polimérico randômico em solução.....	60
Figura 22 - Estruturas do M1, M2 e M3.....	69
Figura 24 - Ilustração do esquema sintético.....	75
Figura 25 - Espectro de RMN 1H (CDCl ₃ , 300 MHz) do polímero PM2.	76
Figura 26 - Análise termogravimétrica (TGA) do PS, PM1, PM2 e PM3.	80
Figura 27 - Voltamograma cíclico do PM1-3 em eletrodo de carbono vítreo em 0,1 TBAPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ a 100 mV.s ⁻¹	82
Figura 28 - Espectros de absorção (linha contínua) e Emissão (normalizado, linha contínua com círculos abertos) para M2 (1.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ_{exc} = 338 nm), PM2 (1.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ_{exc} = 327 nm) em solução de clorofórmio. (a) e (c) estão relacionados aos monômeros, (b) e (d) aos polímeros.....	85
Figura 29 - Espectro de Absorção de estado sólido (linha contínua) e Emissão (normalizado, linha contínua com círculos abertos) para M2 (λ_{exc} = 338 nm), PM2 (λ_{exc} = 337 nm) e PM3 (λ_{exc} = 340 nm). (a) e (c) estão relacionados aos monómeros, (b) e (d) aos polímeros.	86
Figura 30 - Absorção UV-Vis de estado sólido.....	87
Figura 31 - Emissão de fluorescência em estado sólido.....	87
Figura 32 - Decadências de fluorescência e Funções de Resposta Instrumental (IRF) para M2 (1,10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ_{exc} = 335 nm) na solução de clorofórmio: λ_{em} (T *) = 472 nm.	90
Figura 33 - Decadências de fluorescência e Funções de Resposta Instrumental (IRF) para PM2 (1,10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ_{exc} = 335 nm) na solução de clorofórmio: (a) λ_{em} (N *) = 388 nm, (b) λ_{em} (T *) = 480 nm.....	91
Figura 34 - Decadências de fluorescência e Funções de Resposta Instrumental (IRF) para filme PM2 (λ_{exc} = 375 nm): λ_{em} (T *) = 472 nm.	92
Figura 35 - Ilustração dos novos polímeros fluorescentes PM2 e PM3 comparados ao PS, em solução e estado sólido.....	93
Figura 36 - Função de autocorrelação C(q,t), medida a 90° e a respectiva distribuição do tempo de relaxação A(t), como revelado pela análise do	

programa comercial CONTIN para uma solução de 0,05 mg/mL do polímero PM2 em água Milli-Q (B) perfil difusivo da partícula (C) Berry Plot para SLS das partículas (D) potencial zeta.	95
Figura 37 - Imagem obtidas por MET dos auto-conjuntos, visualizadas após coloração negativa para os polímeros PM2.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Valores de ρ para partículas com topologias típicas.	61
Tabela 2: Parâmetros físicos químicos e tipo de espalhamento de luz..	62
Tabela 3 - Dados da cromatografia de exclusão de tamanho.	78
Tabela 4 - Dados das análises térmicas	78
Tabela 5 - As propriedades ópticas e eletroquímicas	83
Tabela 6 - Parâmetros de decaimento de fluorescência: máxima de banda de emissão (λ_{em}), vida útil de emissão (τ) e fator pré-exponencial (B%). A concentração de monômeros foi de $1,10^{-5}\text{mol L}^{-1}$, a concentração de polímeros foi de $1,10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$	89
Tabela 7 - Dados dos resultados da caracterização das nano partículas de poliestireno PM1,PM2 e PM3.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATRP – Polimerização por Transferência de Átomo
DSC – Análise térmica diferencial
DLS – Espalhamento de luz dinâmico
DMA – Dimetilacetamida
DMF – Dimetilformamida
DMSO – Dimetilsulfóxido
DRX – Difração de raio – x
EEM – Emissão de excitação de fluorescência
ESIPT – Emissão de fluorescência por transferência de próton intramolecular de estado excitado
FCT – Função de correlação temporal
FTIR – Espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier
HA – Ácido húmico
HCL – Ácido clorídrico
HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia
ISO – Organização Internacional de Normalização
KBr – Brometo de potássio
KPS – Produto de solubilidade
LEDs – Diodo emissor de luz
LUMO – Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
Mn – Massas molares médias
Mw/Mn – Distribuição de massas molares
NB – Nitrobenzeno
NMP – Metilpirrolidona
NOM – Matéria orgânica natural
NP – Nanopartícula
OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de luz
PCS – Espectroscopia de correlação de fótons
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEO – Óxido de polietileno
PLEDs – Descargas periódicas lateralizadas
PH – Potencial Hidrogeniônico
PHEMA – Polihidroxietilmetacrilato
PSFTE – Tridecafluorooctanoato
QELs – Espalhamento de luz quase elástico
RAFT – Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação

R_c – Raio da secção transversal
 R_g – Raio de giro
 R_h – Raio hidrodinâmico
RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
RESS – Expansão rápida da solução supercrítica
RESOLV – Expansão rápida da solução supercrítica em solvente líquido
SAXs – Espalhamento de raios-X a baixos ângulos
SEC – cromatografia de exclusão de tamanho
SLS – Espalhamento de luz estático
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – análise termogravimétrica
THF - Tetrahidrofurano
THT – Tetrahidrotiofeno
UV-Vis – Ultra Violeta e no Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVOS	32
2.1 OBJETIVO GERAL	32
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	33
3.1 PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS.....	34
3.2 TIPOS DE CADEIAS POLIMÉRICAS.....	36
3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS	39
3.3.1 Estrutura química dos polímeros.....	39
3.3.2 Homo e Copolímeros	41
3.4 POLÍMEROS E COPOLÍMEROS FLUORESCENTES	42
3.5 NANO PARTÍCULAS POLIMÉRICAS	45
3.6 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE NANO PARTÍCULAS POLIMÉRICAS	47
3.6.1 Polimerização radicalar	47
3.7 FLUORESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA	49
3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANO PARTÍCULAS	63
3.8.1 Espectroscopia de infravermelho.....	63
3.8.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	64
3.8.3 Espectroscopia de absorção molecular na região UV-Vis e difração de raio – X (DRX).....	65
3.8.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	66
3.8.5 Eletroquímica	67
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1 MATERIAIS	69
4.2 MÉTODOS	69
4.2.1 Procedimento de Purificação do Estireno para Retirada do inibidor	69
4.2.2 Procedimento de Purgação dos Reagentes	69
4.2.3 Procedimento de Polimerização do Estireno	70
4.3 TÉCNICAS E CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS	70
4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	70
4.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel.....	71
4.3.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	71
4.3.4 Análise Termogravimétrica.....	71
4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial	71

4.3.6	Absorção UV-Vis e Fluorescência.....	72
4.3.7	Eletroquímica	72
4.3.8	Preparação das nanopartículas.....	72
4.3.9	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	73
4.3.10	Análise de dispersão	73
4.3.10.1	Dispersão de luz eletroforética	73
4.3.10.2	Distribuição dinâmica de luz (DLS).....	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PM1, PM2 E PM3	75
5.2	ANALISES TÉRMICAS	77
5.3	PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS	81
5.4	PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	83
5.4.1	Espectro eletrônico de absorção e emissão.....	84
5.4.2	Propriedades fotofísicas	86
5.4.3	Tempo de vida da fluorescência.....	88
5.6	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	93
5.6.1	Morfologia das nanopartículas acessadas por (DLS) e (MET)	93
6	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	97

1 INTRODUÇÃO

É difícil imaginar uma atividade humana que não envolva o uso de polímeros. Essa frase introdutória foi extraída do livro do autor (Paoli, 2008), ele justifica essa afirmação relacionando os plásticos e a borracha devido ao seu extensivo uso no cotidiano da sociedade moderna. Já que os plásticos e borrachas são materiais que têm como seu componente principal um tipo de macromolécula denominada polímero. Os polímeros são usados para confeccionar artefatos plásticos, elastoméricos ou compostos. Nós os vestimos, usamos para embalar nossos alimentos, usamos em nossos meios de transporte, de comunicações, etc. Hoje em dia, esses materiais poliméricos são essenciais para a manutenção da nossa qualidade de vida.

Segundo o autor (Canevarolo Júnior., 2006), a palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

Porém, segundo a autora (Hage Júnior., 1998), apesar dos materiais poliméricos terem revolucionado o desenvolvimento tecnológico deste século, seu surgimento, do ponto de vista científico, ocorreu na segunda metade do século passado. E hoje em dia de acordo com os autores (Fegley et al., 2012), os processos de polimerização estão sendo aperfeiçoados dia a dia, colaborando para o surgimento de novas tecnologias, tais como aplicações em sensores ópticos fluorescentes, ou não fluorescentes, imagens biológicas e quimiossensores.

Neste contexto, se destaca a emissão de fluorescência por transferência de próton intramolecular de estado excitado (ESIPT) que estão sendo estudadas extensivamente devido às suas propriedades foto físicas únicas, permitindo a obtenção de sondas fluorescentes e sensores ópticos na região visível.

DE acordo com os autores (Rocha; Ramalho, 2016), o uso da emissão de polímeros fluorescentes por ESIPT têm potenciais imensos em aplicações bioquímicas devido à elevada eficiência e seletividade da emissão de fluorescência. Paralelamente, têm recebido grande interesse

recente devido à sua capacidade de atuar como quimiossensores para detectar várias espécies químicas em sistemas ambientais e biológicos com boa sensibilidade e seletividade. Outra aplicação é o desenvolvimento de sensores que oferecem vantagens em relação a outros materiais convencionais, pois são materiais de custo relativamente baixo e facilmente processáveis.

Segundo a literatura científica os sensores que utilizam polímeros fluorescentes podem ser utilizados para a medição de grandezas tais como: temperatura, propriedades mecânicas, propriedades acústicas, radiação infravermelha, umidade relativa, concentração de gases e íons e também atuam como sensores biológicos de uso medicinal (ZHU et al., 2014).

Ademais, conforme revelam as pesquisas acadêmicas, a síntese de novos polímeros ou copolímeros em bloco fluorescentes por ESIPT, ou não fluorescentes, podem ser obtidos por diferentes metodologias, tais como Polimerização por Transferência de Átomo (ATRP), Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) e Radicalar Convencional (FEGLEY et al., 2012).

A iniciação de uma polimerização radicalar normalmente se dá através do uso de iniciadores termicamente estáveis, como, por exemplo, um peróxido. O mais comum é o peróxido de benzoíla, que sob aquecimento se dissocia formando dois radicais livres. Cada radical livre ataca a dupla ligação do monômero, rompendo a ligação e formando uma ligação simples entre a molécula do iniciador e o monômero iniciando a polimerização (BOSCHMANN et al., 2008).

Já os corantes orgânicos monoméricos que exibem ESIPT estão no foco de intensa pesquisa nas últimas décadas, devido aos seus mecanismos de fluorescência serem bem compreendidos. Apresentam uma melhor solubilidade e, por conseguinte, compatibilidade com os materiais poliméricos e, além disso, estes materiais são passíveis de técnicas de fabrico baratas que facilitarão a miniaturização e o desenho livre de sistemas ópticos integrados (SOUZA; SIGOLI, 2017).

Os corantes considerados a melhor alternativa para tais aplicações são da classe acrílicoil, pois exibem ESIPT, apresenta grande estabilidade foto física, fluorescência em solução e no estado sólido com um grande deslocamento de stokes (ENCHEV et al., 2013).

De modo a não influenciar demasiadamente as propriedades gerais de um polímero por incorporação de funcionalidades adicionais, em particular por corantes fluorescentes, o conteúdo de monômero corante deve necessariamente ser mantido o mais baixo possível (isto é, tipicamente abaixo de 1% molar). Em geral, as propriedades mecânicas

e térmicas dos polímeros determinam a sua aplicação (BARTENSTEIN et al., 2016).

Por conseguinte, esta pesquisa revelou a descoberta de nanopartículas (NP) a partir destes polímeros fluorescentes. Haja vista que os nano materiais fazem parte da vida diária do ser humano hoje, e os produtos fabricados em nano partículas estão sendo usados para múltiplas aplicações. Conforme afirma o autor (Hunt, 2004), nanopartículas, são derivadas do seu tamanho muito pequeno e área de superfície muito grande.

Atualmente, é grande a demanda por novos materiais que atendam o ciclo de consumo da sociedade moderna. Em virtude disso fazem faz-se necessário necessária a busca e o entendimento de melhorias e síntese de novos materiais a base de polímeros que agregam dimensões e características de nano partículas poliméricas fluorescentes.

Deste modo, esta dissertação de mestrado apresentará três novos polímeros fluorescentes à base de poliestirenos fotoativos de estado sólido baseados em corantes monoméricos (ESIPT - mecanismo de transferência de prótons intramolecular) de acrilolamida que serão obtidos por reação de polimerização via radicalar convencional utilizando estireno 95% e 5% em peso de corantes monoméricos fluorescentes M1 à M3 que se revelaram de tamanho e dimensões em nano escala (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar o comportamento em solução e estado sólido de polímeros fluorescentes à base de poliestirenos baseados em corantes monoméricos do tipo (ESIPT) para obtenção de nanopartículas poliméricas fluorescentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar os polímeros sintetizados quanto à estrutura química, pureza e composição pelas técnicas espectroscópicas de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio;
- ✓ Avaliar e estudar as fotoquímicas e propriedades eletrônicas dos polímeros por espectroscopia de absorção no UV-Vis, emissão de fluorescência e propriedades elétricas por voltametria cíclica (CV);
- ✓ Caracterizar as nanopartículas poliméricas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e distribuição dinâmica de luz (DLS).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Polímeros naturais são aqueles derivados de plantas e animais – têm sido usados durante muitos séculos; estes materiais incluem madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais tais como proteínas, enzimas, amidos e celulose são importantes em processos biológicos e fisiológicos em plantas e animais. Muitos dos nossos utensílios plásticos, borrachas e materiais de fibras são polímeros sintéticos. Os sintéticos podem ser produzidos economicamente e suas propriedades podem ser administradas a um grau tal que muitos são superiores às suas contrapartidas naturais. Em algumas aplicações partes de metal e de madeira foram substituídas por plásticos, que têm propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a um custo mais baixo (CALLISTER; RETHWISCH; WILEY, 2007).

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. Os mesmos são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos. A ligação química entre átomos da cadeia é covalente, enquanto a ligação intercadeias é fraca, secundária, geralmente dipolar. Os materiais poliméricos são geralmente leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor (PADILHA, 1997). A maioria dos polímeros foi descoberto no período entre 1930 e 1950, mas a indústria dos polímeros não chegou à sua maturidade antes dos anos 60.

Segundo o autor (Canevarolo Júnior, 2006), os polímeros podem ser classificados em três grupos principais:

Termoplásticos – podem ser repetidamente conformados mecanicamente desde que reaquecidos. Portanto, não só a conformação a quente de componentes é possível, mas também a reutilização de restos de produção, que podem ser reintroduzidos no processo de fabricação (reciclagem). Muitos termoplásticos são parcialmente cristalinos e alguns são totalmente amorfos. Exemplos típicos de termoplásticos são: polietileno, poli cloreto de vinila (PVC), polipropileno e poliestireno.

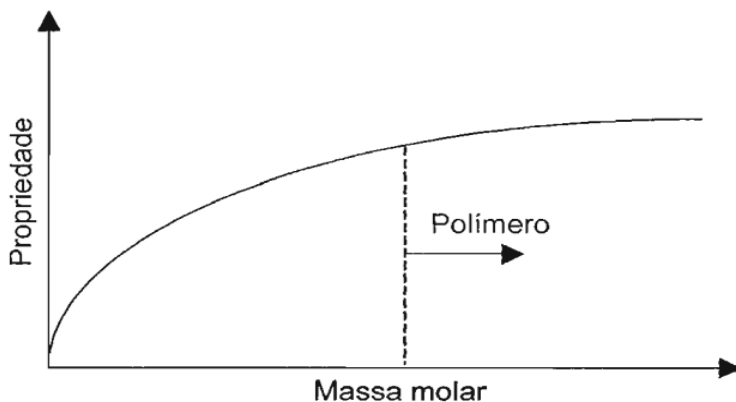
Termorrígidos – são conformáveis plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação. O produto final é duro e não amolece mais com o aumento da temperatura. Os termorrígidos são completamente amorfos, isto é, não apresentam estrutura cristalina. Exemplos típicos de termorrígidos são: baquelite, resinas epoxídicas, poliésteres e poliuretanos.

Elastômeros (borrachas) – são também materiais conformáveis plasticamente, que se alongam elasticamente de maneira acentuada até a temperatura de decomposição e mantém estas características em baixas temperaturas. Os elastômeros são estruturalmente similares aos termoplásticos, isto é, eles são parcialmente cristalinos. Exemplos típicos de elastômeros são: borracha natural, neopreno, borracha de estireno, borracha de butila e borracha de nitrila.

3.1 PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

Grande parte das propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, isto é, da sua massa molar conforme mostra a Figura 1. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar, é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Estas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento.

Figura 1 - Propriedades dos polímeros em função da sua massa molar.

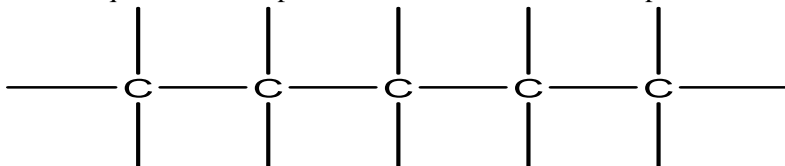


Fonte: (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Em relação às propriedades químicas, os polímeros são substâncias que apresentam ligações em cadeia entre átomos de carbono com outros elementos químicos. Estas ligações são predominantemente covalentes. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização.

As moléculas nos polímeros são gigantes; por causa dos seus tamanhos elas são às vezes referidas como macromoléculas. Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si por ligações interatômicas covalentes. Para a maioria dos polímeros, estas moléculas estão na forma de cadeias longas e flexíveis, cuja espinha dorsal é constituída por um cordão de átomos de carbono conforme Figura 2. Muitas vezes, cada átomo de carbono se liga por ligação simples a dois adjacentes átomos de carbono em cada lado.

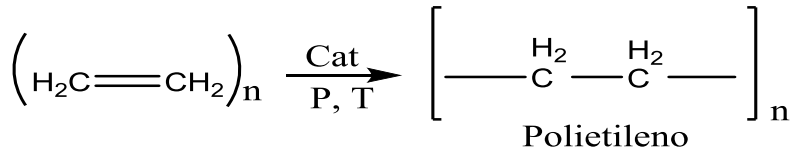
Figura 2 - Representação esquemática do “cordão” de átomos de carbono que forma a espinha dorsal das moléculas de polímeros.



Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH; WILEY, 2007).

Cada um dos dois remanescentes elétrons de valência para cada átomo de carbono pode ser envolvido em ligação lateral com átomos ou radicais que estão posicionados adjacentes à cadeia. Naturalmente, duplas ligações tanto na cadeia quanto lateralmente são possíveis. Estas moléculas longas são compostas de entidades estruturais denominadas unidades meras, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia conforme ilustra a Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática da polimerização do polietileno.



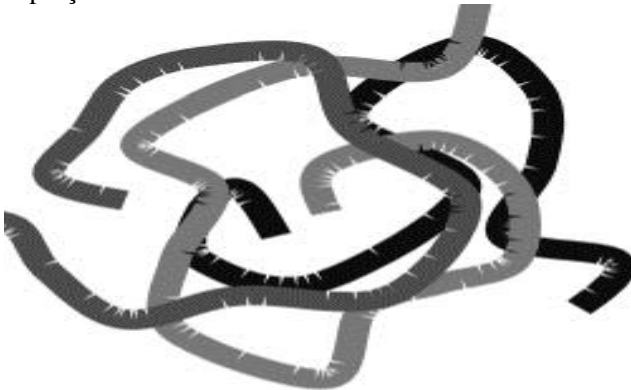
Fonte: (TORRES, 2007).

3.2 TIPOS DE CADEIAS POLIMÉRICAS

Os polímeros são materiais naturais ou sintéticos, geralmente de origem orgânica, compostos por cadeias com altos pesos moleculares. E segundo o autor (Canevarolo Júnior., 2006), uma cadeia polimérica pode se apresentar de várias formas ou arquiteturas: linear, ramificada e reticulada. Já quanto a sua flexibilidade ela pode ser: flexível, semi flexível, semirrígida e rígida. E de acordo com sua estereoregularidade: sindiotáticos, isotáticos e atáticos.

As cadeias lineares são aqueles nos quais as unidades de mero se encontram ligadas entre si, ou seja, terminal a terminal em cadeias únicas. Estas longas cadeias são flexíveis e podem ser pensadas como uma massa de espaguete conforme Figura 4.

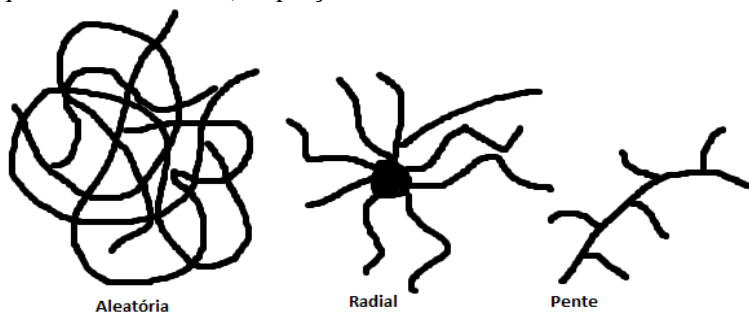
Figura 4 - Representação da cadeia polimérica linear, adaptação da referência AKCELRUD 2007.



Fonte: Adaptação da referência AKCELRUD 2007.

As cadeias ramificadas partem de prolongamentos da cadeia principal, que podem ser longos ou curtos, formados pelo mesmo mero que compõe a cadeia principal ou por um outro mero formando diferentes arquiteturas como mostra a Figura 5.

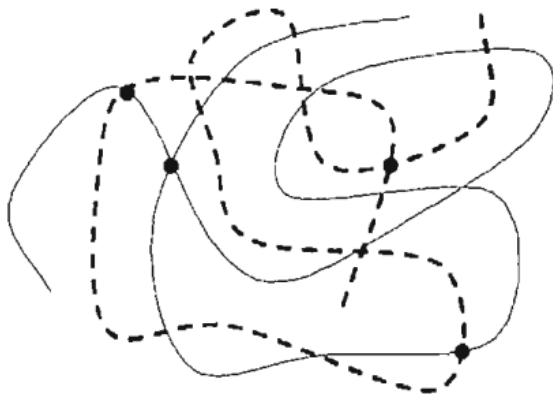
Figura 5 - Cadeias poliméricas ramificadas com três exemplos de arquiteturas comuns (adaptação da referência AKCELRUD 2007).



Fonte: Adaptação da referência AKCELRUD 2007.

As cadeias com ligações cruzadas são as cadeias poliméricas que estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia unidos por forças primárias covalentes fortes. Em função da quantidade de ligações cruzadas médias por volume unitário, pode-se subdividir esta classificação em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas (exemplo: borracha vulcanizada) ou polímeros com alta densidade de ligações cruzadas (exemplo: termorrígido). Estas ligações cruzadas amarram uma cadeia às outras impedindo seu livre deslizamento como mostra a Figura 6.

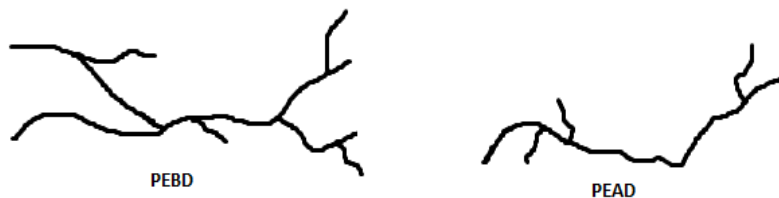
Figura 6 - Cadeias poliméricas com ligações cruzadas. Os pontos de entrecruzamento, denotados pelos pontos pretos, são constituídos por ligações covalentes primárias, intramoleculares.



Fonte: (AKCELRUD, 2007).

Pode-se exemplificar a importância dos tipos de cadeias para um polímero com a diferença estrutural básica entre o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD), o primeiro possui uma cadeia ramificada aleatória, enquanto o último tem uma cadeia linear (Figura 7). Isso acarreta uma grande variação nas características físico-químicas de cada um, levando a mudanças em suas propriedades. Portanto, para um melhor entendimento da proposta desta pesquisa precisamos levar em conta a estrutura do polímero.

Figura 7 - Estrutura básica do polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD).



Fonte: Do Autor.

3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

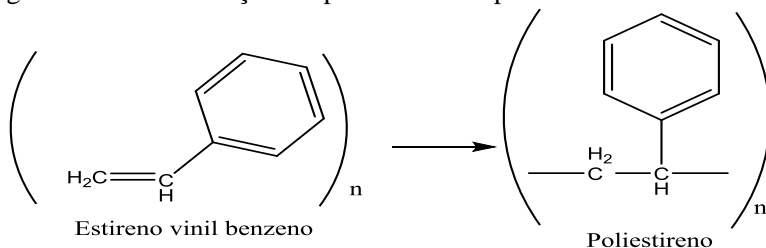
Com o avanço da tecnologia, o desenvolvimento científico se apressou a buscar novos polímeros para atender a demanda de consumo da sociedade. E com isso surgiram uma grande variedade de novos agregados poliméricos. Desta forma é de fundamental importância conhecer algumas de suas classificações. Segundo o autor (Canevarolo Júnior, 2006), os polímeros se classificam pela sua estrutura química, pelo método de preparação, pelas suas características tecnológicas, e quanto ao seu comportamento mecânico.

3.3.1 Estrutura química dos polímeros

Este presente trabalho de pesquisa se propõe em sua análise final apresentar a síntese de novos copolímeros e nano partículas poliméricas fluorescentes, por isso é muito importante falarmos da estrutura química dos polímeros. Pois, é dentro desta classificação que se analisa o polímero através da estrutura química do seu mero. E duas subdivisões são possíveis: polímeros de cadeia carbônica (cadeia homogênea) e polímeros de cadeia heterogênea.

Os polímeros de cadeia carbônica são aqueles que o esqueleto da cadeia é formado apenas por átomos de carbono (Figura 8). São eles: poliolefinas, polímeros de dienos, polímeros estirênicos, polímeros vinílicos, polímeros acrílicos, polímeros de ésteres, poli (fenol - formaldeído).

Figura 8 - Polimerização do poliestireno à partir do estireno.



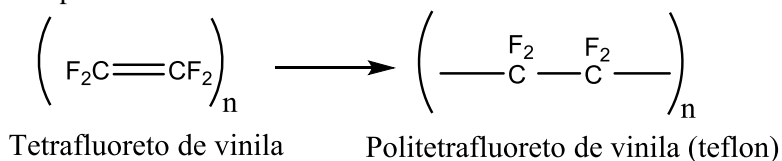
Fonte: (AKCELRUD, 2007).

Quanto ao método de preparação os polímeros se dividem em polímeros de adição e de condensação. O que cabe ressaltar que está divisão foi sugerida em 1929 pelo químico Wallace Hume Carothers,

que também é responsável pela descoberta do náilon um tipo de polímero sintético muito usado atualmente.

Polímeros de adição são aqueles em que, durante a sua formação não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Havendo conversão total, o peso de polímero (Figura 9) formado é igual ao peso de monômero adicionado.

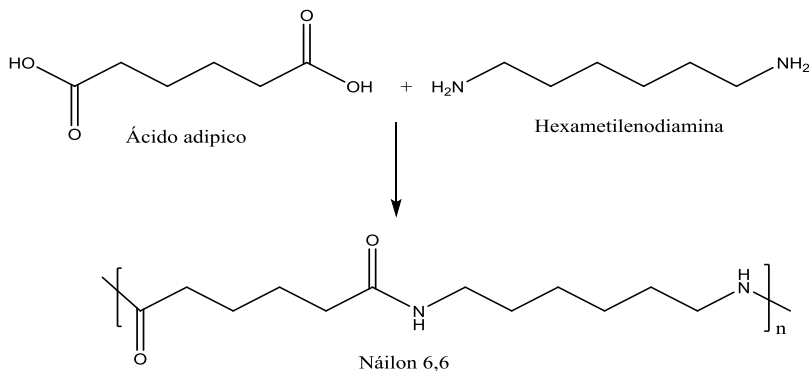
Figura 9 - Polimerização por adição sem formação de moléculas de baixo peso molecular.



Fonte: Do Autor.

Por outro lado, os polímeros de condensação são aqueles originários da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (água, amônio, HCl, etc.), por exemplo o náilon 66, mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Reação de polimerização por condensação do Náilon 66.

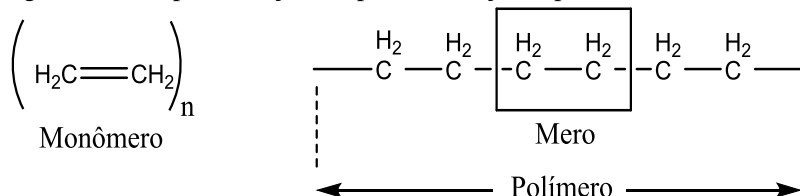


Fonte: Do Autor.

3.3.2 Homo e Copolímeros

Sabe-se que os polímeros são compostos por macromoléculas, obtidos através de reações de polimerização de compostos simples denominados monômeros conforme mostra a Figura 11. Sendo que a unidade repetidora, mais simples dos polímeros denomina-se mero.

Figura 11 - Representação da polimerização a partir do mero.



Fonte: (KANTOVISCKI, 2011).

Haja vista que a polimerização depende da unidade repetidora, então quando estas são provenientes de uma única unidade repetitiva monomérica chama-se de homopolímeros. E o polímero que apresenta mais de um mero diferente na cadeia polimérica é chamado de copolímero.

Já que o presente projeto de pesquisa se propõe a obtenção de novos copolímeros fluorescentes a partir de meros diferentes, então vou tratar com mais detalhe os copolímeros.

Em suma, copolímeros são compostos por blocos quimicamente diferentes e são materiais nano estruturados interessantes para diversas aplicações. A síntese destes compostos oferece um controle sobre a morfologia resultante, abrangendo escalas de comprimento de nanômetros a micrômetros, permitindo uma gama diversificada de aplicações práticas, como liberação controlada de fármacos, materiais microeletrônicos e plásticos avançados. E a polimerização de copolímeros se dá a partir de co-monômeros que são na verdade cada um dos monômeros utilizados na copolimerização.

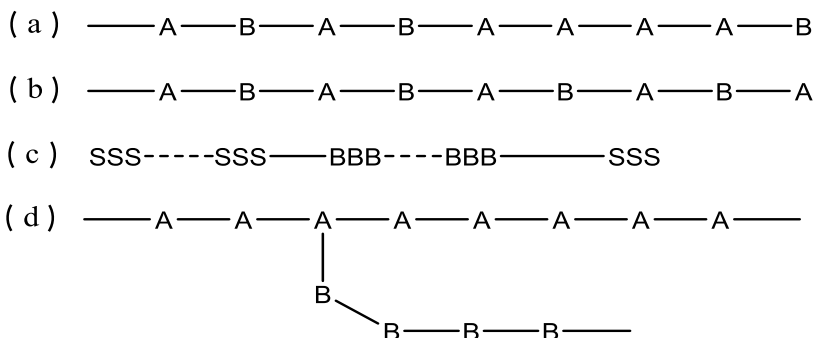
Segundo o autor (Canevarolo Júnior, 2006), em função do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica, pode-se dividir os copolímeros nos seguintes tipos:

- Ao acaso, aleatório ou estatístico: não há uma sequência definida de disposição dos diferentes meros. Assumindo-se A

e B como duas representações simplificadas de cada um dos dois diferentes meros.

- Alternado: os diferentes meros se dispõem de maneira alternada.
- Em bloco ou blocado: há a formação de grandes sequências (blocos) de um dado mero se alternando com outras grandes sequências do outro mero.
- Grafítizado ou enxertado: sobre a cadeia de um homopolímero (poliA) liga-se covalentemente outra cadeia polimérica (poliB), conforme Figura 12.

Figura 12 - Representação simplificada da disposição de diferentes meros dos copolímeros. Legenda: (a) Aleatório (b) Alternado (c) Blocado (d) Grafítizado



Fonte: Do Autor.

Além dos homopolímeros e dos copolímeros, devemos ressaltar que existem também as misturas poliméricas, que podem ser: blendas, compostos, redes-interpenetrantes, semi-redes-interpenetrantes, etc., mas que não são objetos de estudos desta pesquisa. O trabalho abrangerá polímeros e copolímeros luminescentes.

3.4 POLÍMEROS E COPOLÍMEROS FLUORESCENTES

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa a busca pela inovação é dada pelo experimento de copolimerização do polímero estireno em um monômero fluorescente.

Os polímeros fluorescentes são materiais dopados com algum tipo de corante, que pode ser tanto orgânico como inorgânico, e essa

dopagem pode ser separada em dois tipos, a dopagem por dispersão e a copolimerização (ALLEN et. al. 2001). Não está nas referências

O método de dopagem por dispersão consiste em realizar a síntese do polímero em presença do corante no meio reacional, para que dessa forma as moléculas de corante fiquem confinadas dentro da matriz polimérica. A metodologia de copolimerização, por sua vez, depende de outros fatores relacionados à molécula a ser inserida, tal como haver grupamentos polimerizáveis ou passíveis de acoplamento com moléculas polimerizáveis. O método é baseado na polimerização em conjunto entre o monômero base da matriz e o corante, formando de um modo geral uma estrutura do tipo poli[matriz-co-(corante)] (PELLACH, et al. 2012).

Embora as propriedades ópticas sejam semelhantes, a metodologia de copolimerização resulta em materiais de maior qualidade, pois a participação do corante de forma covalente na matriz polimérica proporciona uma maior homogeneidade do material e evita a difusão das moléculas de corante para fora da matriz polimérica por difusão em presença de solvente (BASABE-DESMONTS, REINHOUDT, L. D. CREGO-CALAMA, M. 2007).

Segundo Cheng-Gen Qian e colaboradores, os polímeros e os copolímeros fluorescentes têm absorção e emissão de luz eficientes. Como consequência, medições de fluorescência podem ser realizadas em escalas nano. Outras propriedades de interesse incluem altas taxas de emissão, pouco piscando, mínimo fração escura e excepcional resistência à fotodegradação e a degradação química, em comparação com pequenos corantes moleculares. A absorção celular eficiente e a boa biocompatibilidade fazem deles altamente vantajosos como rótulos para produtos biológicos ou médicos (QIAN et al., 2015).

A literatura científica da área aponta que vários estudos têm sido realizados para obter compostos π -conjugados como os copolímeros luminescentes. Esses copolímeros luminescentes atraem o interesse da comunidade científica, não só porque têm a capacidade de aceitar elétrons, mas também pelas reações de formação de complexos metálicos ou como sensores de pH, que pode modificar suas propriedades ópticas e elétricas. A cor da luz emitida a partir do complexo de copolímero pode ser ajustada de azul para vermelho, ocorrendo um deslocamento batocrômico pela espécie de íon metálico coordenado com o copolímero. Assim, são candidatos promissores para aplicações em diversos sensores químicos.

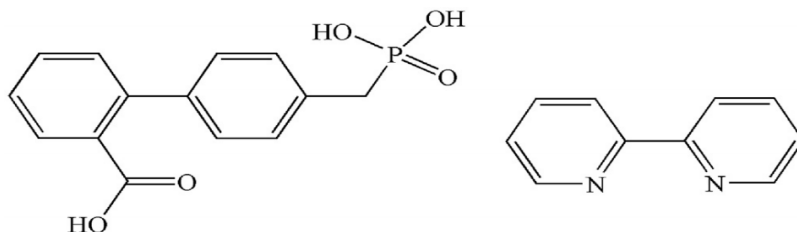
O grande interesse dos autores Qian e seus colaboradores é que a dopamina é um neurotransmissor dentro do cérebro que desempenha um

papel fundamental na motivação, recompensa, aprendizagem de hábitos e motor. O nível anormal de neurotransmissão de dopamina é correlacionado com condições médicas como a doença de Parkinson, depressão e tóxico dependência. O crescente interesse em dopamina requer técnicas de detecção fáceis e confiáveis, por exemplo, ensaios eletroquímicos e transistor de efeito de sensores campo. O uso de polímeros fluorescentes nesta pesquisa se deu porque a dopamina e o seu produto de oxidação (quinona) são doadores de elétrons e receptores, respectivamente. Enquanto que as nano partículas sob excitação óptica podem servir de transportadores de carga gratuitos e efetivamente transportadores de elétrons ao longo de cadeias de polímero totalmente conjugadas. E segundo os autores a alta sensibilidade e seletividade e boa biocompatibilidade, bem como alta foto estabilidade, das nano partículas de polímero conjugado tornam esta formulação como uma estratégia promissora para a detecção de neurotransmissores sob condições fisiológicas ou dentro de células/tecidos vivos.

Outra aplicação de polímeros e copolímeros fluorescentes que vem ganhando destaque é na aplicação da remediação ambiental. De acordo com Kan e colaborador, nos últimos anos, com o desenvolvimento da indústria, a poluição da água está se tornando mais séria. Algumas águas residuais industriais contêm materiais perigosos, como nitrobenzeno (NB) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). NB é um conhecido poluente explosivo e tóxico, que é amplamente utilizado na indústria. Este pode entrar no ambiente de muitas maneiras e pode irritar a pele, olhos, causar doenças cardiovasculares e atacar o sistema nervoso central. Como possível cancerígeno ou agente mutagênico, NB foi categorizado como um dos perigosos poluentes da Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças, serviço de saúde pública dos EUA. No entanto, devido à forte extração de elétrons da natureza do grupo nitro sobre o anel aromático, NB é geralmente estável na água. O dicromato é conhecido como o carcinogênico humano, que é amplamente utilizado nos campos de couro, fabricação de pigmentos, detergente e preservação da madeira. Uma pequena quantidade de dicromato pode levar a sérios problemas de saúde, incluindo o dano da mucosa, da pele e assim por diante. E até agora, muitas técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como a voltametria cíclica, espectroscopia Raman e cromatografia gasosa, foram utilizados para a detecção de produtos químicos perigosos, mas muitos deles são caros, demorados e inconvenientes.

Recentemente, um simples, conveniente, econômico e rápido método de detecção de nitrobenzeno e dicromato baseado em extinção de fluorescência usando polímeros luminescentes de coordenação está atraindo crescente interesse. Os polímeros luminescentes são sólidos cristalinos construídos por íons metálicos ou aglomerados de metal e ligantes orgânicos através de ligações de coordenação ou fracas interações. Eles têm redes de uma, duas ou três dimensões e exibem aplicações em vários campos, como catálise, adsorção, entrega de drogas, magnetismo e luminescência (KAN; WEN, 2017). Em suas pesquisas Kan e colaborador apresentaram resultados que revelam que os polímeros luminescentes possuem as combinações quase ilimitadas de íons metálicos e ligantes orgânicos, e possuem arquiteturas designáveis, propriedades físicas e químicas sintonizáveis o que os torna bons candidatos para detecção de fluorescência, conforme revela a figura 13.

Figura 13 - Estruturas dos ligantes dos polímeros conjugados, adaptado da referência (Kan; Wen, 2017).



Fonte: Adaptação Kan; Wen, 2017.

3.5 NANO PARTÍCULAS POLIMÉRICAS

A nanotecnologia desenvolveu-se sob a influência, do Nobel Richard Feynman descrito como "O homem que se atreveu a pensar pequeno." Uma nanopartícula é definida pela Organização Internacional de Normalização (ISO) como um nano objeto cujas três dimensões na escala nano métrica, ou seja, uma partícula cujo diâmetro nominal é inferior a 100 nm aproximadamente.

Mediante o que foi exposto, cabe ressaltar que a nanotecnologia envolve a fabricação de materiais em escala nanométrica. O seu desenvolvimento iniciou a partir de 1970 nos campos da física, química e biomateriais. As propriedades físicas (temperatura, ponto de fusão,

dureza, durabilidade etc.) do material quando o seu tamanho se aproxima do nanômetro por um efeito superfície é insignificante para um material macroscópico, mas é significativa para um objeto em nano escala em relação a fração dos átomos pertencentes à superfície. O tamanho de nanométrico das partículas fornece propriedades específicas de interesse para utilização em terapia (CALUGARU et al., 2015).

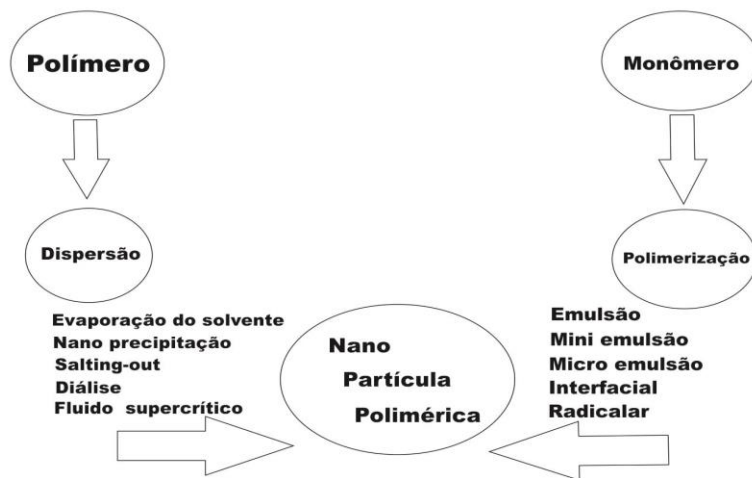
Segundo alguns autores, a nanotecnologia evolutiva toma vantagem das mudanças que podem ocorrer em materiais em nanoescala relacionando ambos ao aumento da reatividade química e crescente importância dos efeitos quantum. Exemplos incluem sensores em nanoescala que exploram a grande superfície de área de nanotubos e semicondutores nanoestruturados como pontos quânticos e poços quânticos. A nanotecnologia está emergindo como um campo em rápido crescimento com a sua aplicação em ciência e tecnologia para a fabricação de novos materiais a nível de nanoescala (RAI; YADAV; GADE, 2009).

Seu campo de desenvolvimento é extremamente amplo e inclui pesquisa médica. Pode-se distinguir dois grupos principais: orgânico nano polímeros (sistema de polímeros à base de nano partículas (NP) micelar, nanotubos de carbono, fulerenos) e nano partículas inorgânicas (quantum dots, óxido de ferro magnético, NP sondas Raman). A versatilidade destas NP é grande porque elas podem ser concebidas e moldadas para servir como transportadores de droga (terapêutico) de sondas de imagem (diagnóstico) ou ambos ao mesmo tempo (CHUTO, 2010).

De acordo com o autor (Chuto, 2010), a nanotecnologia é um campo de pesquisa multidisciplinar, que envolve o uso de novos dispositivos para estudar o material ao nível molecular ou supramolecular.

Já as nanopartículas poliméricas atraíram o interesse de muitos grupos de pesquisa e tem sido utilizadas em um número cada vez maior durante as últimas décadas. Geralmente, são utilizadas duas estratégias principais para a sua preparação: a dispersão de polímeros pré-formados e a polimerização de monômeros. Várias técnicas conforme mostra a Figura 14, podem ser usadas para produzir nano partículas de polímero, como evaporação do solvente, *salting-out*, diálise, fluido supercrítico, micro emulsão, mini emulsão, emulsão sem surfactante e polimerização interfacial. A escolha do método depende de uma série de fatores, como, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, área de aplicação etc. (RAO; GECKELER, 2011).

Figura 14 - Ilustração das diferentes técnicas de preparação para nano partículas poliméricas, adaptação da referência (RAO; GECKELER, 2011).



Fonte: Adaptação (RAO; GECKELER, 2011).

3.6 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE NANO PARTÍCULAS POLIMÉRICAS

Pelo fato de ser objeto de pesquisa desta dissertação, e de acordo com a pesquisa de Rao e colaboradores, apresenta-se a seguir os detalhes da técnica de preparação de nano partículas poliméricas por método da polimerização radicalar.

3.6.1 Polimerização radicalar

Segundo (Zetterlund; Kagawa; Okubo, 2008), as técnicas de polimerização radicalar controlada viva estão entre os mais importantes desenvolvimentos em síntese de polímeros dos últimos dez anos. O princípio comum dessa técnica é a baixa concentração da espécie ativa radicalar. Os radicais propagadores são convertidos em espécies dormentes cuja natureza depende da técnica que está sendo empregada, reduzindo a probabilidade de terminação, uma vez que a velocidade de terminação é altamente dependente da concentração dos radicais livres.

E o recente surgimento de muitos processos de polimerização radicalar controlados ou vivos abriu uma nova área usando uma técnica de polimerização antiga. Os fatores mais importantes que contribuem para esta tendência do processo radicalar controlado é uma preocupação ambiental crescente e um forte crescimento de aplicações farmacêuticas e médicas para polímeros hidrofílicos. Esses fatores deram origem a química verde e criou uma demanda de solventes ambientalmente e quimicamente benignos, como água e dióxido de carbono supercrítico. A polimerização radicalar industrial é amplamente realizada em sistemas dispersos aquosos e especificamente em polimerização em emulsão. O primeiro objetivo era controlar as características do polímero em termos de massa molar, distribuição de massa molar, arquitetura e função. É importante a implementação da polimerização radicalar industrialmente em sistemas aquosos dispersos devido a formação de nano partículas poliméricas com partículas precisas de tamanho e controle de distribuição, sendo crucial para o futuro sucesso comercial da polimerização radicalar.

Existem três métodos de polimerização radicalar controlada disponível. E são atualmente bem sucedidos e extensivamente estudados: polimerização mediada por nitróxido (NMP), polimerização por radiação de transferência de átomos (ATRP) e adição reversível e fragmentação da polimerização da cadeia de transferência (RAFT) (RIEGER et al., 2010). Os pesquisadores (Peng et al., 2003) relataram a preparação de nano partículas de poli (n-butilacrilato) aproximadamente de 300 nm de tamanho, que variou com as concentrações do iniciador, agente mediador (controle), surfactante e a temperatura. Segundos a literatura os problemas comuns a NMP, ATRP e RAFT incluem a presença de um agente de controle residual no produto, adiciona-se a complexidade, o custo do processo, em comparação com as polimerizações convencionais. A presença residual de agentes de controle suscitam preocupações sobre cor, odor, estabilidade e conformidade legislativa ambiental. Remoção dos agentes mediadores das dispersões aquosas são susceptíveis, ou seja, mais difícil do que de soluções homogêneas. Estas questões devem ser dirigidas para comercializar com sucesso um produto usando polimerização radicalar controlada.

3.7 FLUORESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA

Dentro das diversas áreas de pesquisas da nano tecnologia nós temos as nano partículas poliméricas fluorescentes. As nano partículas poliméricas fluorescentes são materiais funcionais com vastas aplicações. Estas se tornaram um dos mais extensivamente estudados das classes de materiais luminescentes para uso em dispositivos orgânicos opto eletrônicos, como diodos emissores de luz (LEDs), células solares, displays eletrocromicos e janelas inteligentes, e sensores químicos fluorescentes. As propriedades eletro-ópticas de nano partículas poliméricas são intrínsecas e muitas vezes diferem substancialmente dos que são mostrados por suas unidades de repetição independentes. Desta maneira, a capacidade das cadeias de polímeros para auto-amplificar sua resposta de extinção de fluorescência por migração de energia em comparação com a observada por unidades repetitivas isoladas levou a umas avaliações intensas de nano partículas poliméricas para aplicações de detecção (ROSSO et al., 2011).

Desta forma cabe a esta pesquisa evidenciar em sua essência o surgimento do fenômeno químico e físico chamando fluorescência. Este resgate se torna fundamental para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais.

Ao definir o conceito de átomo, os filósofos da antiga Grécia tentavam explicar a natureza do mundo em que viviam, criando uma base lógica para a existência das coisas. Por mais miraculoso que fosse, esse primeiro objetivo, acabou tornando-se acanhado frente às descobertas e invenções tecnológicas que esse conceito possibilitou nos últimos séculos.

O modelo atômico evoluiu, indo a um enorme salto de Rutherford para as ideias de Bohr, concepções complementadas mais tarde pelas de Sommerfeld. O elétron torna-se uma entidade que ora comporta-se como partícula ora como onda, e os trabalhos de Pauli, Heisenberg, Dirac, Schrödinger e muitos outros acabaram tornando quase indefinível a nuvem eletrônica dos átomos.

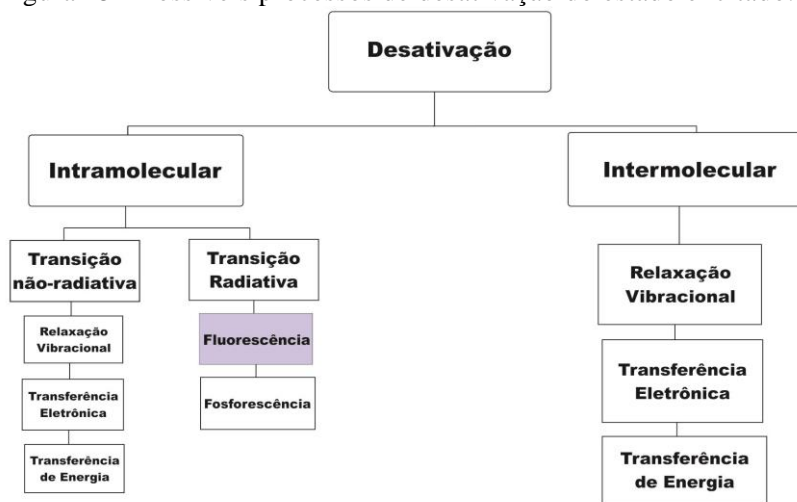
Mas não importa o que realmente sejam os elétrons e de que maneira eles se disponham no átomo. Em certo momento, os conhecimentos sobre o comportamento dos elétrons transferiram-se dos laboratórios para as fábricas, e o que era antes uma curiosidade de laboratório transformou-se em instrumento da tecnologia.

O fato fundamental do modelo de Bohr, a quantização, implica na absorção ou emissão de energia pelos elétrons, conforme eles saltem de uma órbita de energia mais baixa para outra mais elevada (absorção) ou

vice-versa, retornando a órbitas de menor energia e emitindo radiação eletromagnética — luz de determinada frequência, isto é, monocromática. A cor (frequência) da luz emitida depende dos átomos cujos elétrons são excitados. Essa é a essência do colorido dos fogos de artifício, já conhecidos pelos chineses há séculos. No século 19, a descoberta das descargas elétricas em gases rarefeitos levou à observação de que os gases se iluminavam com cores variadas. Imediatamente, a tecnologia desenvolveu as fontes de luz emitidas por lâmpadas contendo gases rarefeitos, excitados pela eletricidade. A excitação dos elétrons de certas substâncias produz emissão de luz por fluorescência ou por fosforescência.

A evolução da teoria atômica nos leva ao fenômeno da fluorescência que ocorre através da luminescência. E este trabalho de pesquisa apresenta o estudo térmico e foto físico de poliestirenos fluorescentes à base de monômeros de benzazolilvinileno que exibem um processo de transferência de próton intramolecular de estado excitado. Após a absorção de radiação, os compostos assumem um estado localmente excitado fazendo com que diferentes alternativas de desativação possam ocorrer, sendo estas intramoleculares ou intermoleculares (Figura 15).

Figura 15 - Possíveis processos de desativação do estado excitado.



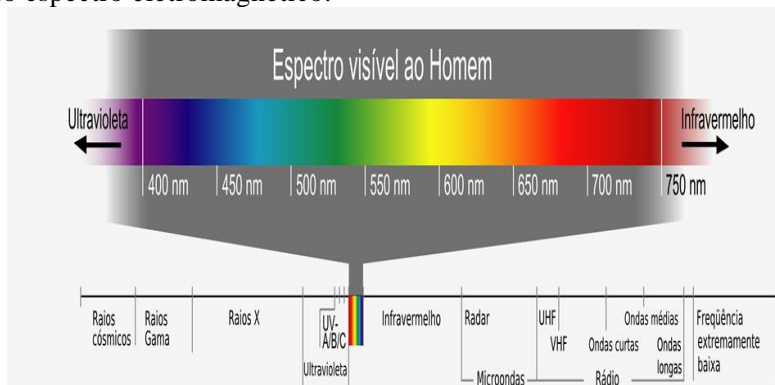
Fonte: Do Autor.

Luminescência é a emissão de luz por alguma substância, ocorrendo a partir de estados eletrônicos excitados. Segundo o autor Lakowicz, a luminescência é formalmente dividida em duas categorias, a fluorescência e a fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. Fluorescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado singlete, no qual o elétron excitado não muda a orientação de spin, continuando desemparelhado. Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de um fóton. A taxa de emissão de fluorescência é tipicamente da ordem de 10^8 s^{-1} , então o tempo de vida de fluorescência típico é da ordem de 10^{-9} s. Como iremos ver adiante, o tempo de vida (τ) de um fluoróforo é a média de tempo que ele passa no seu estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Para melhor visualizar a escala de tempo de vida de nanossegundos dos fluoróforos é importante contextualizarmos com respeito à magnitude da velocidade da luz. Neste sentido, temos que a luz trafega 30 cm em 1 ns.

Fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado tripleto, no qual o elétron excitado muda a orientação de spin ficando emparelhado com o elétron que permaneceu no orbital fundamental. Deste modo, temos que as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são mais lentas, estando compreendidas na faixa de $10^3 - 10^0 \text{ s}^{-1}$. Deste modo, o tempo de vida da fosforescência é da ordem de milissegundos – segundos. Contudo, grandes tempos de vida são possíveis. A emissão de fosforescência não é comumente observada em soluções fluidas à temperatura ambiente. Isto porque existem muitos processos de desativação os quais competem com a emissão, tais como decaimento não radioativo e processos de supressão.

De acordo com o autor, conforme citou-se acima, os fluoróforos são divididos em duas grandes classes – os intrínsecos e os extrínsecos. Fluoróforos intrínsecos são aqueles que emitem luz naturalmente. Já os extrínsecos são aqueles adicionados à amostra para desempenharem a função sonda. Os fluoróforos emitem luz geralmente na faixa de comprimentos de onda do espectro visível (Figura 23), ou seja, entre o infravermelho e o ultravioleta.

Figura 16 - Indicação das frequências e dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético.



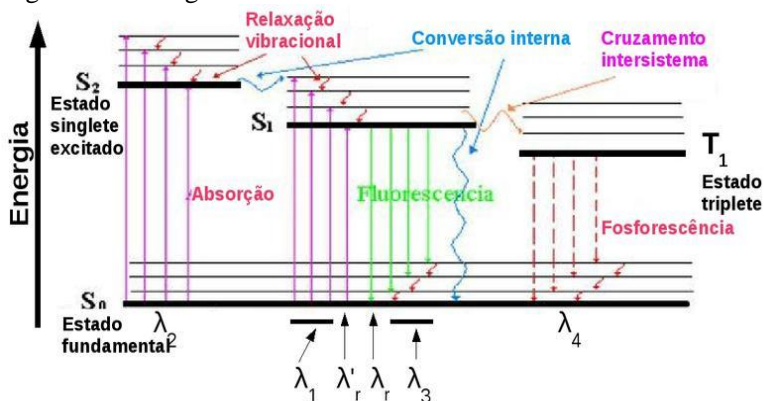
Fonte: Instituto de física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, acessado dia 26 de setembro de 2017 (www.if.ufrgs.br).

Uma característica importante da técnica de fluorescência é a alta sensibilidade de observação. Dada esta sensibilidade, segundo consta na história a fluorescência foi utilizada em 1877 para comprovar que os rios Danúbio e Reno eram conectados por correntezas subterrâneas. Esta conexão foi demonstrada adicionando-se fluoresceína no rio Danúbio. Após um período de sessenta horas, resíduos verdes fluorescentes apareceram em um pequeno rio que desaguava no rio Reno.

Espectros de fluorescência são geralmente apresentados como espectro de emissão. Um espectro de emissão é uma curva de intensidade de fluorescência (I) versus comprimento de onda (λ) em nanômetros ou número de onda (cm^{-1}). O comportamento do espectro de emissão é altamente sensível à estrutura química dos fluoróforos e à polaridade do solvente no qual estão dissolvidos. O espectro de emissão pode, por exemplo, ser deslocado para o azul se o grupo fluorescente for se aprofundando em uma proteína, bicamada lipídica ou membrana natural. Por outro lado, pode sofrer um deslocamento para o vermelho se um dado grupo fluorescente de uma proteína for desovelado.

Os processos onde ocorre a absorção e a emissão da luz são ilustrados pelo Diagrama de Jablonski, também conhecido como diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 17).

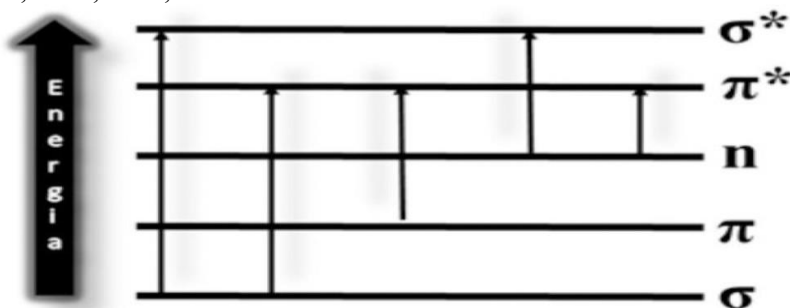
Figura 17 - Diagrama de Jablonski.



Fonte: Adaptado da referência Franckowiak, 1988.

Observando o diagrama de Jablonski podemos fazer algumas considerações: (i) o fóton absorvido sempre terá energia maior que o fóton emitido (Lei de Stokes) e essa diferença de energia é conhecida como Deslocamento de Stokes, onde (ii) os decaimentos radiativos sempre ocorreram no estado vibracional de menor energia do respectivo estado eletrônico excitado (Regra de Kasha) e (iii) todos os eventos de desativação competem entre si. Quando se trata de orbitais moleculares, existem seis transições eletrônicas genéricas possíveis como apresentado na Figura 18. Em compostos orgânicos as transições mais importantes são $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que ocorrem em ligações químicas envolvendo orbitais elétrons π ou elétrons não ligantes, fazendo com que a região de absorção se situe geralmente na região do visível, necessitando de uma pequena energia para a promoção eletrônica.

Figura 18 - Diagrama geral de transições moleculares em compostos orgânicos e as principais transições eletrônicas π - π^* , n - π^* , σ - σ^* , σ - π^* , n - σ^* .



Fonte: (Pavia, 2010).

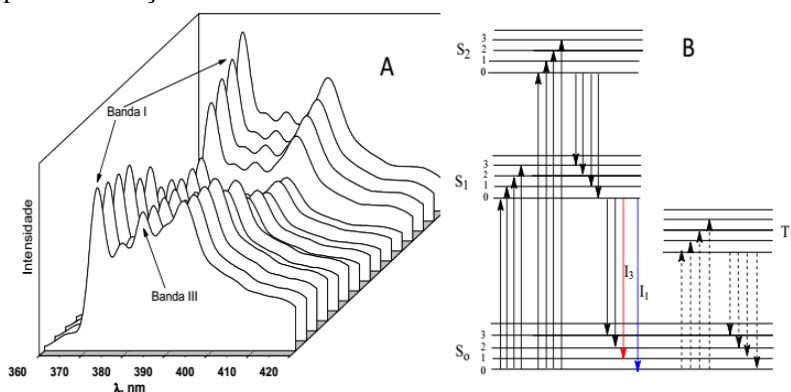
A partir do estado localmente excitado, tem-se a desativação por emissão de fóton (desativação radiativa) entre orbitais de mesma multiplicidade, denominada de fluorescência. A fluorescência molecular ocorre geralmente em moléculas rígidas, cíclicas, contendo elétrons π e é aumentado pela presença de grupos doadores e diminuído por grupos retiradores de densidade eletrônica. Sabe-se também que a localização d máximo de fluorescência é dependente do pH e polaridade do solvente. Moléculas não rígidas, por outro lado, perdem facilmente toda a sua energia absorvida através da degradação, da relaxação vibracional ou de ambas (ROUESSAC et al., 2007).

Diante do exposto sobre luminescência, estudos fotoquímicos de anfifílicos, copolímeros e interação entre polímeros e surfactantes revelaram requerem a presença de um grupo ou molécula luminescente, isto é, um grupo fluorescente ou fosforescente. E isto pode ser feito, em geral, de duas maneiras: (i) adição de um grupo fluorescente (sonda) à solução ou (ii) marcação dos anfifílicos pela adição de um grupo fluorescente covalentemente ligado a molécula a ser estudado (BENOIT; SAULNIER; ANTON, 2008). E bem como já foi relatado à fluorescência é um processo relaxativo emissivo muito rápido, a partir de moléculas no estado excitado. Seu tempo de vida é relativamente curto ($< 10^{-5}$ s) de uma molécula no estado excitado singlete decorre do pareamento de spins favorável à sua desativação para o estado singlete fundamental. Em virtude disso a técnica tem sido amplamente utilizada nas diversas áreas da química, bioquímica e medicina, trazendo numerosas contribuições em análise de proteínas, membranas, ácidos nucleicos e complexos macromoleculares. As sondas fluorescentes

podem ser usadas para determinar: (i) *cmc* de copolímeros, surfactantes, (ii) a concentração de agregação crítica (*cac*) de complexos polímero-surfactante; (iii) o número de agregação *n* de surfactantes, copolímeros e complexos polímero-surfactante e (iv) o microambiente (polaridade e microviscosidade) dentro dos complexos.

Segundo Benoit e colaboradores o pireno (Py) é a sonda fluorescente mais usada. A particularidade é que o espectro de emissão exibe bandas de vibração finas cujas intensidades relativas são sensíveis à polaridade do meio. Enumerando as bandas de vibração de 1 a 5, que são observadas na temperatura ambiente, a banda I_3 em 384,0 nm, que corresponde a transição $S_{1v=0} \rightarrow S_{0v=1}$, mostra pouca sensibilidade aos solventes, enquanto que a banda I_1 em 372,8 nm, $S_{1v=0} \rightarrow S_{0v=0}$, muda a intensidade em função do solvente, aumentando em solventes polares. A Figura 26 ilustra a variação do espectro de fluorescência do pireno e os diferentes níveis de energia e as transições ocorridas após a excitação da molécula de pireno.

Figura 19 - Variação do espectro de fluorescência do pireno com a polaridade do solvente (A) e (B) diagrama mostrando os diferentes níveis de energia e as transições ocorridas na molécula de pireno após a excitação.



Fonte: (DAL-BÓ, 2011).

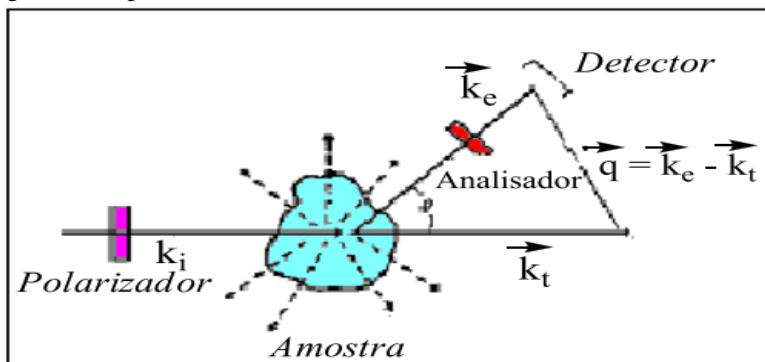
Através da técnica de espectroscopia de fluorescência é possível acompanhar a transferência de moléculas de pireno (e derivados) do solvente (polar) para o interior das micelas (apolar) durante o processo de micelização dos copolímeros anfifílicos em meio aquoso, através das mudanças do meio. A razão das intensidades entre o primeiro e o

terceiro pico (I_1/I_3), é sensível às mudanças de polaridade do meio. Deste modo, esta propriedade pode ser utilizada para avaliar a micropolaridade de microambientes de agregados micelares. Valores extremos desta escala de polaridade compreendem 1,84 para a água e de 0,6 para o hexano. Conforme o surfactante, a razão I_1/I_3 varia entre 0,8 e 1,4 (BENOIT; SAULNIER; ANTON, 2008).

Mesmo assim, a absorção não é a única maneira que as moléculas podem interagir com a radiação eletromagnética. Se o comprimento de onda da radiação for muito maior do que qualquer banda de absorção da molécula, o fenômeno do espalhamento de luz pode vir a ocorrer. As moléculas são polarizáveis, isto é, a distribuição de seus elétrons pode ser modificada frente a aproximação de um campo elétrico. A forma clássica da radiação é uma oscilação senoidal no campo eletromagnético. Isto pode produzir uma oscilação nos elétrons de uma molécula. Tais oscilações fariam a molécula atuar como uma pequena antena, dispersando parte da energia em direções não necessariamente iguais à radiação incidente. Esta é a base do fenômeno de espalhamento de luz (LS) (KALYANASUNDARAM, 1987). O espalhamento de luz é um fenômeno que relaciona várias técnicas experimentais e tem sido vastamente utilizado na análise de inúmeros sistemas nos últimos anos. Em razão do avanço do desenvolvimento, o espalhamento de luz estabeleceu-se como uma importante ferramenta no que se refere ao estudo da dinâmica e da estrutura de macromoléculas, sobretudo para sistemas poliméricos. No espalhamento de luz ocorre a incidência de um feixe de luz monocromático sobre uma amostra e a onda eletromagnética original é espalhada para todas as direções. Um meio perfeitamente homogêneo não é capaz de espalhar luz, isto seria uma situação ideal. No caso de um meio não homogêneo, a luz é espalhada em todas as direções. A intensidade do espalhamento depende, basicamente, do tamanho e morfologia da partícula (ZANA, 1987).

Nestes experimentos, a amostra a ser estudada está em uma pequena célula de vidro que está submersa em uma cuba, também de vidro, e preenchida com um solvente de índice de refração semelhante ao do vidro (decalina $n_0=1,469$ ou tolueno, $n_0=1,497$).¹⁵¹ Com isso minimiza, eventuais reflexões decorrentes da célula e do porta-amostra. Um feixe de luz, normalmente uma fonte de laser de He-Ne, com potência entre 15 e 100 mW incide sobre a amostra e a pequena intensidade de luz refletida é detectada por um detector tipo fotomultiplicadora, colocada horizontalmente a um ângulo de espalhamento q em relação ao feixe de radiação incidente esse detector. Conforme mostra a Figura 20 (KALYANASUNDARAM, 1987).

Figura 20 - Geometria de espalhamento em um experimento de espalhamento de luz. A subtração vetorial de k_e (feixe espalhado) e k_t (feixe transmitido) é igual ao vetor de espalhamento, (q). Na Figura, k_i representa o feixe incidente.



Fonte: (TURRO; BRUCE, 1984 e DAL-BÓ, 2011).

Obtém-se o vetor de espalhamento por intermédio dos vetores envolvidos no fenômeno de espalhamento e o ângulo de espalhamento θ . A radiação incidente apresenta um vetor de onda k_i paralelo à direção de disseminação, com amplitude de $2\pi/\lambda$. A frequência do vetor de onda da luz espalhada k_t é idêntico ou muito similar à da radiação incidente. Essa radiação espalhada equivale ao que se tem prudência por espalhamento Rayleigh, desde que a dimensão da partícula sob análise seja bem menor do que λ . Uma vez determinado os vetores k_e e k_t , pode-se determinar o parâmetro conhecido como vetor de espalhamento $|q|$ cujo módulo denominaremos simplesmente q .

Observa-se inserido na Figura 20 que o valor de q é derivado de uma dada geometria, o qual é simplesmente a diferença vetorial entre K_e e K_t , não esquecendo de considerar o valor de θ e o índice de refração do solvente onde a amostra esta submergida (n_0), uma vez que ocorre uma alteração do comprimento de onda da luz incidência confrontado com o valor no ar. Define-se o módulo do vetor de espalhamento pela equação 1:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1)$$

Onde:

q = vetor de espalhamento;
 θ = é o ângulo de espalhamento;
 n_0 = é o índice de refração do solvente;
 $2\pi/\lambda$ = é a amplitude.

Que lhe permite a observação dos objetos, que para nosso caso são anfífilicos ou nano partículas micelares. Quanto menor a amplitude do valor de q (menor ângulo de observação), maior é a magnitude da estrutura observada. A técnica de espalhamento pode-se manifestar que funciona como um microscópio ao contrário, pois q possui extensão inversamente proporcional a dimensão da partícula em observação. Através de medidas da intensidade e direção da luz espalhada, diferentes informações podem ser obtidas. Através da técnica de espalhamento de luz estático (SLS) é possível acompanhar processos que envolvam mudanças de massa molar, conformação e tamanho das partículas e as interações de diferentes partículas entre si e entre moléculas de solvente, além de processos químicos e físicos em função do tempo ou temperatura, tais como transições e separações de fase e cinética de reações de polimerização. A intensidade de luz espalhada é medida em diversos ângulos e para diversas concentrações (CHRISTOFF; DA SILVEIRA; SAMIOS, 2001).

Já o espalhamento de luz dinâmico (DLS) e também designado na literatura com o nome de espectroscopia de correlação de fótons (PCS) ou espalhamento de luz quase elástico (QELS) é capaz de mensurar as flutuações na intensidade de luz espalhada, as quais originam-se de modificações locais do índice de refração da solução, como um resultado da difusão rotacional, difusão translacional e/ou relaxações internas das cadeias poliméricas. Basicamente, a flutuação medida do sinal da luz espalhada é auto correlacionada no tempo através de uma função de correlação temporal (FCT). A técnica é eficaz para se detectar flutuações temporais na intensidade de luz espalhada devido a flutuações de concentração

e, densidade na amostra (causas do movimento Browniano). Desta função, é possível obter a taxa de relaxação (Γ), a qual pode ser relacionada ao coeficiente de difusão translacional (D) (MARTINS, 2006).

O valor de Γ pode ser obtido através da análise de uma função de correlação temporal. O coeficiente de difusão D é o coeficiente angular de um gráfico da frequência de relaxação Γ ($\Gamma = \tau^{-1}$) em função de q^2 , obtido pela equação 2:

$$\frac{\Gamma}{q^2} |_{q \rightarrow 0} = D_{\text{app}} \quad (2)$$

Onde:

q = é o vetor de espalhamento;

Γ = é a taxa de relaxação;

D_{app} = coeficiente de difusão.

A extrapolação dos valores de D obtidos para diferentes concentrações, quando a concentração tende a zero, fornece o coeficiente de difusão à diluição infinita, D_0 . Um importante parâmetro que pode ser acessado por intermédio de D_0 é o raio hidrodinâmico, R_h , da macromolécula em solução, aplicando-se a relação de Stokes-Einstein e desde que se conheça a viscosidade do solvente, η , e a temperatura T na qual é realizada a medida. Assim, D_0 pode ser obtido através da equação 3, (DAL-BÓ, 2011):

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta\Gamma} q^2 = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (3)$$

Onde:

R_h = raio hidrodinâmico;

k_B = é a constante de Boltzmann;

T = é a temperatura;

Γ = é a taxa de relaxação;

q = é o vetor de espalhamento;

η = viscosidade do solvente;

Na equação 3, k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). (PECORA, 1979).

Quanto ao raio de giro (R_g), foi calculada a partir dos valor de $I(q)$ da intensidade espalhada usando a aproximação da lei de Guinier como segue descrito pela equação 4 (TANFORD, C., 1961).

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (4)$$

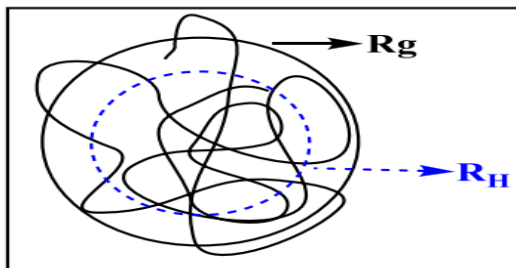
Onde I é a intensidade de espalhamento e I_0 é a intensidade de espalhamento em $q = 0$.

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{2}q^2 R_c^2 \quad (5)$$

Através das equações 5, obtêm-se o raio da secção transversal (R_c), respectivamente. Este parâmetro é obtido a partir da inclinação da reta no gráfico de Guinier. Seguindo este mesmo raciocínio, R_g e R_c serão um resultado de $(-R_g^2/3)$ e $(-R_c^2/2)$, respectivamente.

Em sistemas monodispersos e objetos esféricos, a medida de D somente no ângulo de observação de 90° fornece valores de R_H bastante confiáveis. Para amostras polidispersas, faz-se necessário o monitoramento das funções de correlação em diferentes ângulos, e o coeficiente de difusão é obtido através da inclinação de Γ vs q^2 . A ilustração da Figura 21 tenta elucidar as diferenças entre R_g e R_H para um novelo polimérico em solução. A linha pontilhada representa a dimensão R_H e a linha cheia a dimensão R_g .

Figura 21 - Diferença entre R_g (linha cheia) e R_H (linha pontilhada) para um novelo polimérico randômico em solução.



Fonte: (KALYANASUNDARAM, 1987).

Segundo o autor é importante salientar o real significado físico do valor de R_H . Este equivale a um valor imaginário do raio de uma esfera rígida que difunde com a mesma velocidade que a partícula em estudo. Entretanto, muitas nano partículas não são esféricas e estão solvatadas, portanto, o valor de R_H mensurado reflete um tamanho aproximado da nano partícula considerando em conta a sua solvatação ou hidratação. A amplitude do tamanho geométrico de uma mesma partícula, que pode ser acessado por outras técnicas tais como microscópicas é, devido a este fato, geralmente um pouco menor que o seu valor de R_H .

A morfologia da nano partícula espalhante pode ser prevista combinando-se os resultados de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), SLS e DLS por meio do cálculo do parâmetro sensitivo à forma (ρ), através da equação 6 (KALYANASUNDARAM, 1987).

$$\rho = \frac{R_g}{R_H} \quad (6)$$

Onde:

ρ = parâmetro sensitivo;

R_g = raio de giro;

R_h = raio hidrodinâmico.

O valor deste parâmetro adimensional leva a uma importante indicação da topologia da nano partícula espalhante, especialmente para partículas pequenas (com dimensão entre 10-100nm). A Tabela 1 ilustra os valores de ρ mensurados teoricamente para as topologias mais frequentemente encontradas.

Tabela 1 -Valores de ρ para partículas com topologias típicas.

Estrutura	ρ
Esfera rígida homogênea	0,77
Esfera oca	1,0
Novelo linear monodisperso	
Condição θ	1,5
Bom solvente	1,78
Novelo linear polidisperso	
Condição θ	1,73
Bom solvente	2,05
Micro gel	0,3 - 0,5
Bastão rígido	> 2,0

Fonte: (GIACOMELLI; SCHIMIDT; BORSALI, 2007).

Através de medidas de DLS, também chamado de QELS, com luz polarizada e despolarizada medem-se flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada, causadas pelos movimentos Brownianos das partículas em solução. Para micelas formadas, por exemplo, por copolímeros em bloco, anfífilicos a Tabela 2 correlaciona os parâmetros físico-químicos que podem ser determinados.

Tabela 2: Parâmetros físicos químicos e tipo de espalhamento de luz.

Parâmetros físico-químicos	Tipo de espalhamento de luz estático (SLS) ou dinâmico (DLS)
Massa molar micelar	SLS
Número de agregação	SLS
Raio de giração	SLS
Interações interpartículas	SLS
Raio hidrodinâmico	DLS
Comprimento de casca	SLS + DLS
Raio do núcleo	SLS + DLS
Compactação do núcleo	SLS + DLS

Fonte: (DAL-BÓ, 2011).

A função de correlação da intensidade dispersada foi analisada por meio do método cumulativo e da análise de CONTIN para fornecer o coeficiente de difusão efetivo e o tamanho de partícula correspondente. Normalmente a faixa granulométrica possível de ser analisada por esta técnica é de 5nm a 5 μ m (GUINIER, 1955).

Evidentemente, as medidas de SAXS podem fornecer valiosas informações sobre a estrutura de macromoléculas, tais como R_g , tamanho de persistência, forma e tamanho do objeto espalhador. A técnica de SAXS é utilizada para investigar detalhes estruturais de sistemas com comprimentos de correlação na região entre 0,5 e 50 nm.

Considerando-se SAXS e SLS, algumas diferenças fundamentais devem ser tornar explícito: a) a radiação eletromagnética difere na amplitude do comprimento de onda (a luz visível apresenta comprimento de onda entre 370-700 nm enquanto que feixes de raios-X têm comprimento de onda variando entre 0,01 e 0,2 nm); b) a geometria de espalhamento é diferente (enquanto que em SLS convencional acessa-se ângulos de espalhamento na região entre 20° e 150°, os ângulos acessados nos experimentos de SAXS estão geralmente na região entre 0,5° e 4°) e c) o espalhamento de luz propriamente dito está relacionado com diferenças no índice de refração de uma determinada matriz líquida e a amostra analisada, enquanto que a intensidade de espalhamento de raios-X está relacionada com a diferença na densidade eletrônica entre diferentes partes de um sistema em estudo (KALYANASUNDARAM, 1987).

3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANO PARTÍCULAS

Nas últimas duas décadas, a expansão total da nanociência e da nanotecnologia em qualquer área de pesquisa. Um dos papéis da química analítica neste contexto é a análise e a caracterização de nanopartículas (NP). Uma variedade de técnicas analíticas está disponível para caracterizar NPs e sua química superficial, incluindo microscópica, separação, e técnicas espectroscópicas.

3.8.1 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é comumente utilizada como técnica para a caracterização de nano partículas de natureza diversa, incluindo NPs metálicos e nano materiais de carbono, bem como núcleo-shell e nano partículas híbridas. Muitas publicações descrevem o uso de técnicas de IR – principalmente espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR) - para avaliar os grupos funcionais presentes dentro de uma suspensão coloidal de NPs (LÓPEZ-LORENTE; MIZAIKOFF, 2016). E segundo os autores a espectroscopia de infravermelho (IR) fornece informações altamente discriminatórias devido à excitação de transições vibratórias fundamentais inerentemente específicas, características de espécies moleculares. As nanopartículas de natureza diversa podem ser caracterizadas e determinadas usando diferentes técnicas espectroscópicas na faixa infravermelha. Nanopartículas com absorções de infravermelho inerentes ou grupos funcionais presentes na sua superfície podem, assim, ser caracterizados diretamente por

espectroscopia de infravermelho. Além disso, diferentes ligantes ligados (por exemplo, grupos carboxila e hidroxila presente na borda dos pontos quânticos, etc.), a nano partículas podem ser facilmente identificados de acordo com suas assinaturas vibratórias de forma rápida, precisa e não destrutiva.

Os autores (Chen; Xiao-Yang; Hang-Qing, 2014), atentos ao fato que os nano materiais fazem parte da vida diária do ser humano atualmente, e os produtos fabricados em NP estão sendo usados para múltiplas aplicações, entre elas, as NP de TiO_2 como aditivo e foto catalisador ecológico em muitas áreas, resolveram estudar sua relação como a matéria orgânica natural. Haja vista o fato de que às propriedades extraordinárias das nano partículas de TiO_2 , como a alta área de superfície e foto sensibilidade, forte catalítica, atividade antimicrobiana, desodorização e anti-incrustação, a tornaram materiais promissores para divisão de água e remediação ambiental.

A elucidação da interação entre nano partículas de TiO_2 e a matéria orgânica natural (NOM) apresentada por (Chen; Xiao-Yang; Hang-Qing, 2014) podem ajudar a entender melhor os destinos, características e impactos ambientais de NPs. Os autores utilizaram as técnicas de caracterização: a transformação de Fourier bidimensional (2D), espectroscopia de correlação infravermelha (FTIR), (CoS) assistida pelo método da matriz de emissão de excitação de fluorescência (EEM) usado para explorar o mecanismo de interação do ácido húmico (HA) com NP TiO_2 em nível molecular. Os resultados, segundo os autores revelaram que os laços C=O (carboxilato, amida, quinona ou cetona) e ligações C-O (fenol, C-OH alifático e polissacarídeo) de HA desempenham papéis importantes em sua interação com NP TiO_2 . O processo de adsorção de HA na superfície de nano partículas de TiO_2 é diferente do processo de ligação das duas espécies em solução. As formas dos grupos relevantes de HA e suas conseqüentes reações com as nano partículas de TiO_2 é afetada em grande medida pelo pH da solução e a carga superficial dos NPs. O método 2D-FTIR-CoS é capaz de construir uma imagem abrangente Sobre o processo de interação NOM-NPs TiO_2 . Esta abordagem 2D-FTIR-CoS também pode ser usada para investigar outros processos complicados de interação em ambientes naturais e artificiais.

3.8.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma ferramenta muito potente no estudo de caracterização de materiais,

principalmente no estado sólido. Desde a descoberta do estudo por RMN de materiais no estado sólido, houve um avanço das técnicas para obtenção de espectros no estado sólido com alta resolução em comparação aos obtidos em solução. Assim, o estudo de polímeros e materiais poliméricos pode-se desenvolver rapidamente, por consequência muitas informações acerca da relação estrutura-propriedade podem ser investigadas com maior precisão. Tendo em vista que a RMN no estado sólido é constituída de várias técnicas, que se diferenciam por diferentes sequências de pulsos e geram respostas distintas permitindo obter dados em diferentes escalas de tempo. Isso faz com que o desenvolvimento de novos métodos analíticos seja cada vez mais crescente e gere um grande impulso para a área da ciência dos materiais poliméricos (TAVARES, 2011).

3.8.3 Espectroscopia de absorção molecular na região UV-Vis e difração de raio – X (DRX)

Existe uma gama de técnicas para caracterizar materiais nano métricos. E para caracterizar nano partículas, entre essas estão os espectros no UV-Vis e o DRX. É importante que a nanopartícula se apresente cristalina, para que se possa tirar conclusões úteis de um difratograma. Ao avaliar um difratograma, podemos observar as fases presentes na nanopartícula, se houve formação de óxidos e também estimar o diâmetro médio das partículas. Mais precisamente a difração de raio-X ocorre quando um feixe monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorrendo o fenômeno da difração. Imagine inicialmente que a incidência ocorra em um único átomo isolado. Os elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (princípio de Huyghens). Desta forma, ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições poderão haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada.

Já a espectroscopia de absorção molecular na região UV-Vis é utilizada para a determinação quantitativa de compostos inorgânicos e

orgânicos. O princípio de medição é simples. Uma fonte de luz é filtrada por um seletor de comprimento de onda. Esse seletor pode ser um filtro ou um monocromador. Um feixe de luz de comprimento de onda selecionado é então obtido o qual atravessa a amostra. Uma parte da energia é absorvida pela amostra, outra parte é transmitida e a última parte é refletida. O fotodetector capta a energia que é transmitida. Conhecendo a energia incidente e a transmitida, obtém-se assim a quantidade de energia que foi absorvida pela amostra.

Os autores (TIAN et al., 2012) apresentaram um coloide de nano partículas de cobre (CuNPs) foi sintetizado por redução de sulfato cúprico com hidrazina hidratado na presença de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) e poli (N-vinilpirrolidona) (PVP). Um composto uniforme de nano partículas de cobre / poliestireno (CuNPs / PS) foi sintetizado através de polimerização em emulsão *in situ*. As morfologias, estruturas, bem como as estabilidades térmicas dos CuNPs e o composto CuNPs / PS foram caracterizados por TEM, UV-vis, DRX, FTIR, TG e cromatografia de permeação de gel (GPC). Os CuNPs são esféricos com um tamanho médio de partícula de 10-20 nm. As partículas compósitas de CuNPs / PS possuem uma distribuição de tamanho estreita e uma média tamanho de partícula de 10-40 nm. TG indica que o composto uniforme CuNPs / PS possui uma melhor estabilidade térmica do que o poliestireno virgem. O GPC mostra que o poliestireno do composto CuNPs / PS tem um maior peso molecular e um menor índice de polidispersão do que o poliestireno virgem.

3.8.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

Análise térmica diferencial ou DSC (*Differential scanning calorimetry*) é usada em conjunto com TGA e seu objetivo é obter informação através do monitoramento de fluxo de calor em função da temperatura, independentemente da ocorrência ou não de variação de massa (o termo diferencial vem do uso de dois sensores, sendo um de referência: o sinal obtido depende da diferença de resposta entre os dois). Dessa forma, um experimento DSC pode identificar mudanças de fase nas quais há variação muito pequena no valor de massa da amostra (que poderiam não ser detectadas pelo TGA), tais como mudanças estruturais, reações e transições sólido-sólido, cristalização, fusão, polimerização e reações catalíticas. Já a análise termogravimétrica, ou TGA (*thermogravimetric analysis*), é uma técnica na qual é feito o monitoramento da perda ou da agregação de massa de uma amostra em

função da temperatura (ou do tempo), em um ambiente de atmosfera controlada de nitrogênio ou ar sintético. Em geral, a análise TGA encontra aplicação tanto no controle de qualidade quanto na pesquisa de produtos como polímeros, argilas, fármacos e minerais. (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017)

Os autores (Kumar et al., 2017), aumentaram a condutividade iônica de eletrólitos de polímero obtidos por complexação de ácido trifluorometanossulfônico (HCF_3SO_3) (Ácido trifílico) com óxido de polietileno (PEO) aumentado com a adição de dimetilacetamida (DMA) como plastificante. O aumento da condutividade foi explicado devido à dissociação de agregados de íons com a adição de plastificante. Segundos os autores (Kumar et al., 2017), os eletrólitos de polímeros plastificados têm alta condutividade iônica, mas não apresentam melhores propriedades mecânicas. Então sílica fumada de tamanho nano métrico (SiO_2) foi adicionada para melhorar a sua força mecânica juntamente com o aumento da condutividade iônica do polímero eletrólito plastificado. Máxima condutividade iônica de eletrólitos de nano partículas de polímero plastificado foi observada $8,14 \times 10^{-3} \text{ scm}^{-1}$ à temperatura ambiente para a composição PEO + 8% em peso HCF_3SO_3 + 50% em peso de DMA + 3% em peso de SiO_2 . A pequena mudança na condutividade em uma faixa de temperatura de 30-130 ° C sugeriu que estes eletrólitos são adequados para uso em aplicações de dispositivos como células de combustível, super condensadores, sensores, separadores e outros dispositivos eletrocrômicos. Estudos DSC / TGA mostraram que esses eletrólitos de nano partículas de polímero plastificado possuem boas propriedades térmicas juntamente com alta condutividade.

3.8.5 Eletroquímica

Segundos os autores (Tian et al., 2012), vários estudos têm sido realizados para se selecionar condições apropriadas de síntese que otimizem a condutividade elétrica e demais propriedades dos polímeros. As medidas eletroquímicas são técnicas utilizada para caracterizar as propriedades redox do material, além de fornecer informações quanto a estabilidade, reversibilidade do sistema e indicar se o material está de fato condutor. A técnica consiste na varredura de potenciais de um eletrodo de trabalho; o potencial é variado continuamente com o tempo e registra a ocorrência de reações de oxidação e redução do material. O potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência pode ser considerado um sinal de excitação e a corrente resultante pode

ser identificada como um sinal de resposta, sendo assim possível a construção de um voltamograma.

O autor Caetano (2011), desenvolveu um estudo das propriedades eletroquímicas de nanopartículas de platina e sua aplicação no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de dapsona. O desenvolvimento de sensores eletroquímicos vem sendo fortemente impulsionado pela utilização de nanomateriais em sua constituição devido ao ganho em alguns processos quando em comparação com os materiais convencionais. A fim de obter a melhor condição para geração de óxidos de platina, após otimizados esses parâmetros, os sensores propostos tiveram a sua resposta voltamétrica testada frente ao analíto de interesse, onde através do monitoramento do pico de redução em aproximadamente 0,4 V. Neste trabalho do autor foram utilizadas nanopartículas de platina passivadas por dodecanotiol, geradas pela rota bifásica e foram geradas três diferentes nanopartículas, das quais apenas uma mostrou atividade eletroquímica para a geração de óxidos de platina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

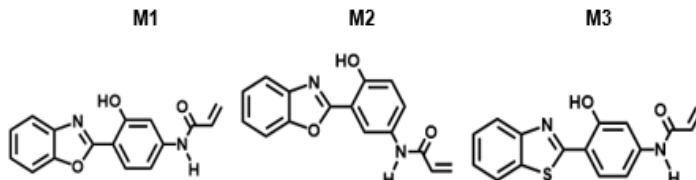
O monômero de Estireno (St) (Innova S.A.) foi previamente purificado em coluna de alumina para retirada do inibidor. Óxido de Alumínio Básico (Al_2O_3) (50-200 μm) (Sigma Aldrich) seguindo procedimento descrito pela autores Priscila et al (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

O iniciador Peróxido de Benzoíla (PB) (Vetec Química) e o Álcool Etílico P.A. (Etanol) (Vetec Química) foram usados sem purificação prévia.

O Estireno (St) (Innova S.A.) e o solvente Tetrahidrofurano P.A. (THF) (Vetec Química), foram previamente purgados em atmosfera inerte de argônio.

O gás inerte utilizado, argônio 99,9% de pureza, foi adquirido da empresa Linde. Os corantes fluorescentes M1, M2 e M3 (Figura 22) foram doados pela Universidade federal do Rio Grande do Sul.

Figura 22 - Estruturas do M1, M2 e M3



Fonte: P. S. S. WAKABAYASHI, 2017 e RODEMBUSCH et. al., 2005 .

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Procedimento de Purificação do Estireno para Retirada do inibidor P. S. S. WAKABAYASHI, 2017

Em uma coluna de vidro pequena contendo alumina básica, foram purificados através da ebulição 20 mL de monômero de estireno sob ação da gravidade.

4.2.2 Procedimento de Purgação dos Reagentes

Estireno e THF em balões separados e devidamente fechados foram purgados com gás argônio com auxílio de uma agulha durante 10 minutos P. S. S. WAKABAYASHI, 2017.

4.2.3 Procedimento de Polimerização do Estireno P. S. S. WAKABAYASHI, 2017

Nas três polimerizações radiculares convencionais, foram utilizadas as proporções 95:5 de monômero de estireno e corantes fluorescentes M1, M2 e M3, respectivamente, conforme descritos por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Em um balão de rosca de 10 mL com fundo redondo sob agitação magnética adicionou-se (0,02 g; 0,0432 mmol) de peróxido de benzoíla, (0,04 g; 0,143 mmol) de corantes fluorescentes M1 e M2, ou (0,04 g; 0,135 mmol) de corante fluorescente M3. Com o balão fechado, foi adicionado (0,95 mL; 8,29 mmol) de estireno e (1 mL) de THF, tratados anteriormente. A razão molar monômero/iniciador foi definida em função do grau de polimerização desejado. Após a adição, a mistura foi purgada em gás argônio por 10 min para remoção de O₂ e umidade. A reação foi mantida em atmosfera inerte de argônio e submetida à temperatura de 90°C em banho de óleo e agitação permanente até sua completa polimerização. Sua polimerização ocorreu após aproximadamente 12h de reação, quando a solução líquida se solidificou. O polímero em estado sólido e de cor amarelada dentro do balão foi solubilizado em pequena quantidade de THF para ser precipitado em etanol. A precipitação ocorreu em etanol na quantidade de aproximadamente 8 vezes o volume em massa do polímero. Logo em seguida, filtrou-se por gravidade processo repetido três vezes e deixou-se secar o produto sólido em temperatura ambiente por 24 horas.

4.3 TÉCNICAS E CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

As composições dos copolímeros foram calculadas por RMN ¹H. As análises de espectroscopia de RMN ¹H foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz. Para a análise dos compostos foram preparadas soluções em clorofórmio deuterado (CDCl₃) com padrão interno de tetrametilsilano (TMS) em tubos de 5 mm.

4.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel

As massas molares médias (M_n) e a distribuição de massas molares (M_w/M_n) dos polímeros sintetizados foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel Viscotek modelo VE 2001 com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 202, com colunas de PS/PDVB. Foi utilizada calibração com padrões de poliestireno. O solvente de ebulição foi tetrahidrofurano (THF) com um fluxo de 1 mL/min a 45 °C. As amostras foram solubilizadas em THF ou clorofórmio para a injeção no equipamento.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A pureza dos compostos sintetizados foi caracterizada por espectroscopia de absorção de Infravermelho. Para os compostos sólidos foram obtidos em pastilha de KBr em um espectrofotômetro Prestige 21, marca Shimadzu com sistema de registro computadorizado, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.4 Análise Termogravimétrica

Através de análise termogravimétrica foi realizada a determinação da temperatura de degradação mássica dos copolímeros sintetizados, conforme metodologia descrita (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017). As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico TGA Q50 (TA Instruments). A rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min com temperatura variando entre 10 °C e 800 °C. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min.).

4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises foram realizadas no equipamento de análise térmica DSC Q20 (TA Instruments). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 250 °C e as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (70 mL/min.). Os dados foram determinados a partir dos dados do segundo aquecimento conforme descrito por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

4.3.6 Absorção UV-Vis e Fluorescência

A caracterização fotofísicas dos corantes monoméricos e dos respectivos polímeros foram realizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis, emissão de fluorescência e emissão em tempo determinado (Time-Correlated Single Photon Counting-TCSPC) em soluções e no estado sólido. Os espectros de absorção de estado sólido foram medidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV2450PC usando um anexo ISR-2200 Integrating Sphere. A linha de base no estado sólido foi obtida usando sulfato de bário (BaSO_4) (Wako Pure Chemical Industries, Ltda.). Os espectros de fluorescência dos filmes foram obtidos com um suporte de amostra sólido com um ângulo projetado para limitar o feixe de excitação refletido do monocromador de emissão RODEMBUSCH et. al., 2005.

4.3.7 Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato biológico (Modelo SP-200). Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando como referência interna 0,1 mg/mL de PM1-3 em diclorometano (CH_2Cl_2) seco como eletrólito de suporte e o casal redox de ferroceno / ferricênio (Fc/Fc^+). Os experimentos foram realizados usando uma célula padrão de três eletrodos com um eletrodo circular de carbono vítreo, um eletrodo contador Pt e Ag/Ag^+ (AgNO_3 0,01 M em acetonitrila) como eletrodo de referência. As medições foram realizadas em uma solução de eletrólito previamente purgada com gás nitrogênio purificado. As medidas espectro eletroquímicas foram realizadas em um espectrofluoropótômetro Shimadzu UV-1800. A malha de ouro opticamente transparente foi utilizada como eletrodo de trabalho, um fio de platina foi usado como eletrodo auxiliar, e Ag/Ag^+ foi utilizado como eletrodo de referência. O PM1-3 em CH_2Cl_2 foram utilizados como eletrólito. Os espectros foram obtidos aplicando um potencial constante com a ajuda de um potenciostato acoplado (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

4.3.8 Preparação das nanopartículas

As suspensões das nanopartículas foram preparadas por dissolução indireta (método de diálise do solvente), dissolveu os 5 mg

dos polímeros em frascos separadamente em 1mL de tetraidrofurano (THF) sob agitação e após foi adicionado lentamente durante 4 horas 1 mL de água gota a gota com auxílio de uma bomba seringa, após o termino da adição da água as amostras foram centrifugadas a 14000 rpm por 7 minutos seguido por dialise em água Milli-Q em membranas de dialise de tamanho de corte 1.000 g/mol por 2 dias e diluídas 1:10 e analisadas por microscopia eletrônica de transmissão potencial zeta e espalhamento de luz.

4.3.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens MET foram feitas em colaboração com o CERMAV (Grenoble, França). O tamanho e a estrutura da morfologia dos anfifílicos foram gravados em filmes Kodak SO163 utilizando um microscópio eletrônico (Philips CM200, Eindhoven) operando em 80 kV. Os negativos foram digitalizados usando uma câmera CCD Kodak Mega plus. Para preparar as amostras MET, 4 μ L de uma solução aquosa de micelas formadas foi espalhado sobre uma grade de cobre revestido com fino filme de carbono que foram previamente tratadas com UV/ozônio para tornar a superfície hidrofílica. Excesso de solução micelar foi delicadamente removida com papel absorvente. As amostras foram então marcadas negativamente pela adição de uma gota aproximadamente 4 μ L de 2% acetato de uranila, e o excesso de solução foi novamente removido antes da secagem em condições ambiente.

4.3.10 Análise de dispersão

4.3.10.1 Dispersão de luz eletroforética

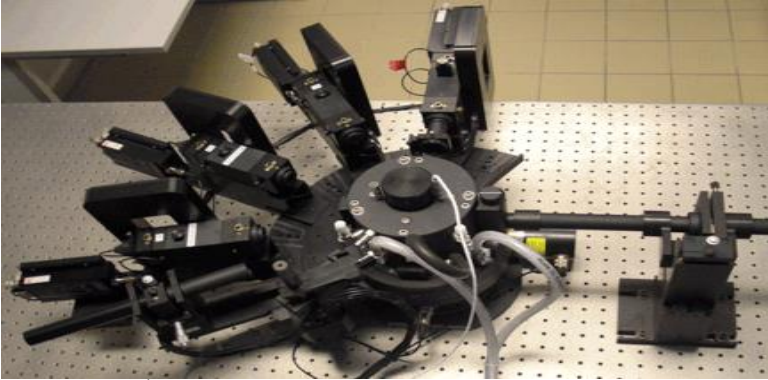
O potencial zeta das nanopartículas foram realizadas em um analisador de potencial ZetaPALS Zeta (Brookhaven Instruments) com um laser He-Ne 632,8 nm coerente. As suspensões das nanopartículas foram diluídas para 0.1 mg/mL a 20 ± 1 ° C para as medidas do potencial zeta. Foram realizadas dez medidas em triplicata para cada amostra.

4.3.10.2 Distribuição dinâmica de luz (DLS)

As medidas de DLS foram realizadas a temperatura ambiente ($25,0 \pm 0,1$ °C), para as soluções das nanopartículas em um fotogoniômetro ALV-5000/ALV equipado com um laser de He-Ne com

potência igual a 22 mW e ($\lambda = 632.8$ nm) como fonte de luz. O correlador utilizado foi um ALV e fotodiodos operando no modo de pseudo correlação cruzada. As amostras foram mantidas a 25 ° C. A medição foi realizada a 90 °. Uma fotografia do equipamento utilizado é mostrada na Figura 23.

Figura 23 - Fotografia digital do equipamento comercial ALV utilizado nas medidas de espalhamento em luz.



Fonte: (DAL-BÓ, 2011).

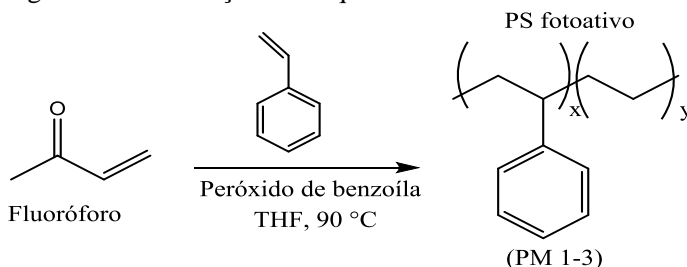
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PM1, PM2 E PM3

Os novos polímeros PM1, PM2 e PM3 foram sintetizados a partir dos monômeros fluorescentes de acrilóil M1, M2 e M3, conforme mostradas na Figura 34 descritos primeiramente por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017). Os nomes IUPAC dos polímeros M1 é N-(4-Benzooxazol-2-il-3-hidroxi-fenil)-acrilamida, M2 é N-(3-Benzooxazol-2-il-4-hidroxi-fenil)-acrilamida e M3 é N-(4-Benzotiazol-2-il-3-hidroxi-fenil)-acrilamida.

A Figura 24 ilustra o esquema sintético de obtenção dos copolímeros fluorescentes PM1-3 utilizados primeiramente por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017), através das reações de polimerização radicalar convencional, utilizados nas proporções 95:5 de monômero de estireno e corantes de acrilóil fluorescentes denominados M1, M2 e M3 (Figura 22), representados na (Figura 24) como fluoróforo (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Figura 24 - Ilustração do esquema sintético.



Fonte (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

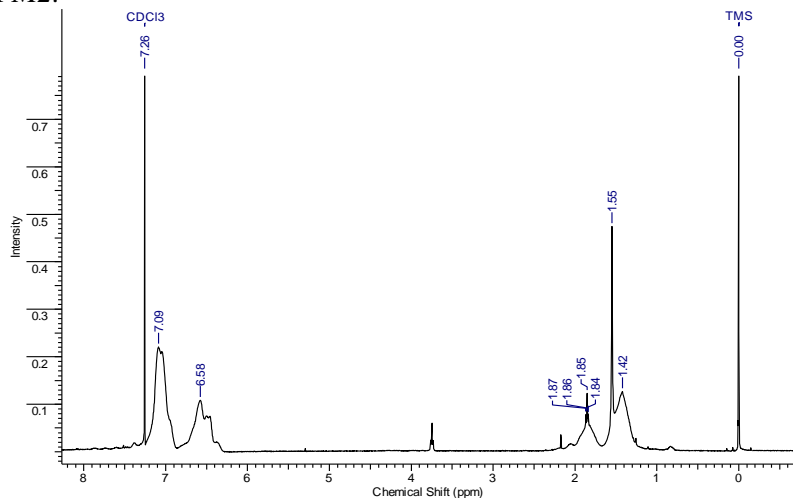
Os novos materiais PM1, PM2 e PM3 foram planejados teoricamente para terem massa molar média de 10.000 g/mol, seguindo metodologia já descrita por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017) porém, a cromatografia de permeação em gel revelou variação desse número, conforme observado na tabela 3 conforme autora já havia comentado em seu trabalho de conclusão de curso, onde mostra a massa molar média numérica (M_n) variando de 6.000 a 25.000 g/mol. Esta variação de massa molar está associado fortemente ao tipo de polimerização, na qual foi utilizado na qual não tem um controle efetivo na reação. As massas

aqui obtidas foram bastante semelhantes o que foi obtido pelos autores já citados. O que muitos autores relatam que podem interferir no controle da massa molar é não ter acompanhado devidamente agitação e também por um determinado tempo sem acompanhamento por sondas de IR ou cromatografia de camada delgada (CCD).

O êxito na preparação e obtenção dos materiais foram quanto a estruturas química, após as devidas purificações foram confirmadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H), espectroscopia de infravermelhos (FTIR) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

Através da RMN de ^1H foi possível acompanhar o ambiente químico, o surgimento de novos sinais e a diminuição dos de hidrogênios vinilênicos na região de 5.5 a 4.5 ppm, evidenciando o sucesso na reação de obtenção dos copolímeros, também na região de 7.7 a 6.6 ppm os H do anel aromático.

Figura 25 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do polímero PM2.



Fonte: DoAutor.

Nos espectros de infravermelho (FTIR) mostraram semelhantes obtidos (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017) não sendo viável acompanhar observar as bandas dos monômeros de partida, somente acompanhou-se mudanças nos hidrogênios das duplas ligações tanto do monômero de

partida como do estireno, evidenciando o sucesso na copolimerização através das duplas reações.

Igualmente foram realizadas cromatografia de exclusão para evidenciar se a reação foi efetiva ou se monômero fluorescente estava somente aderido fisicamente. Adotou o mesmo protocolo utilizada pela autora (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017) demonstrando que o monômero fluorescente grafítizado com o estireno absorvem, e o homopolímero de PS não absorve.

5.2 ANALISES TÉRMICAS

Após o término das reações via radicalar de obtenção dos polímeros, foram novamente realizadas as caracterizações da massa molar e a dispersidade dos polímeros PM1 a PM3 por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). A dispersidade dos polímeros foi calculada através da divisão entre as massas molares ponderais (M_w) pelas massas molares numéricas (M_n). Resultados semelhantes apresentados anteriormente : (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017) foram encontrados conforme são apresentados na tabela 3. Os resultados encontrados a principio não afetam as propriedades térmicas, fotoquímicas como outras aplicações, porém problemas na obtenção das nanopartículas ou estabilidades das mesmas poderá estar associado a essa diferença.

Tabela 3 - Dados da cromatografia de exclusão de tamanho.

Massa Molar (SEC)		
Copolímero	M_n (g/mol)	Dispersidade (M_w/M_n)
PS*	13,750	1,75
PM1	6,098	1,8
PM2	25,056	8,25
PM3	13,000	2,09

Fonte: Do Autor.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados da cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), do polímero de partida (PS) e dos polímeros fluorescentes sintetizados (PM1-3). As análises de TGA realizados anteriormente pelo grupo mostraram que os polímeros PM1-3 evidenciaram alta temperatura de degradação (TDi), semelhante ao poliestireno, confirmando serem materiais aplicáveis em processos que necessitam elevadas temperaturas, assim como o poliestireno, como os materiais sintetizados mostraram características tamanhos semelhantes obtidos por Priscila e Colaboradores 2017 através da técnica de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), optu-se explorar novos resultados fotoquímicos ainda não explorados por Priscila aprofundando assim o entendimento no comportamento desses materiais em solução e estado solido para somente após preparar nanoparticulas.

As propriedades térmicas dos polímeros, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram estudas anterioemnte por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

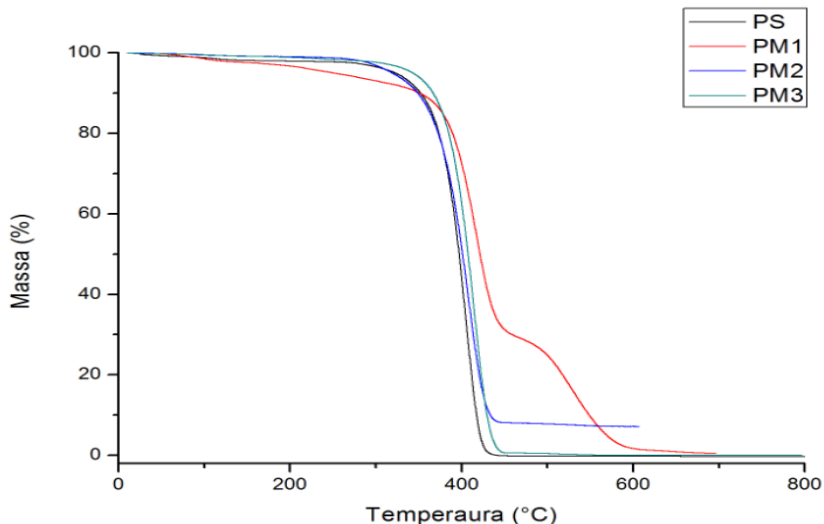
Tabela 4 - Dados das análises térmicas

Análises Térmicas		
Copolímero	Tg (°C) DSC	Tdi (°C) TGA
PS*	93,00	389
PM1	85,60	418
PM2	104,18	408
PM3	97,57	415

Fonte: (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Os polímeros fluorescentes apresentam excelente estabilidade térmica, semelhante ao polímero de poliestireno na faixa de 400°C, conforme já descrito por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017) a funcionalização não afetou as temperaturas de degradação. Logo por já ter sido descritos na literatura optamos em não refazer e utilizar os dados já apresentados por Priscila conforme Figura 27.

Figura 26 - Análise termogravimétrica (TGA) do PS, PM1, PM2 e PM3.



Fonte: (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

A análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC) conforme descrita por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017), dos copolímeros de acrilóil apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) parecida ao homopolímero PS, de aproximadamente 95°C , isto mostrou que a funcionalização dos monômeros não alterou ramificação e as ligações cruzadas, com isso manteve a conformação do polímero anteriormente a funcionalização e empacotamento cristalino mantendo todas as propriedades térmicas já descritas na literatura do homopolímero PS por diversos autores. Devido essa propriedades o trabalho foca na parte físico química de obtenção de nanopartículas que poderá atuar como sondas fluorescentes: (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

5.3 PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS

Os primeiros resultados de absorção e emissão foram estudados por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017), alguns resultados foram refeitos, nesse trabalho nos aprofundamos em estudos de meia vida de fluorescência, compreender os estados de transições eletrônicas para após escolher a melhor forma de obtenção de nanopartículas.

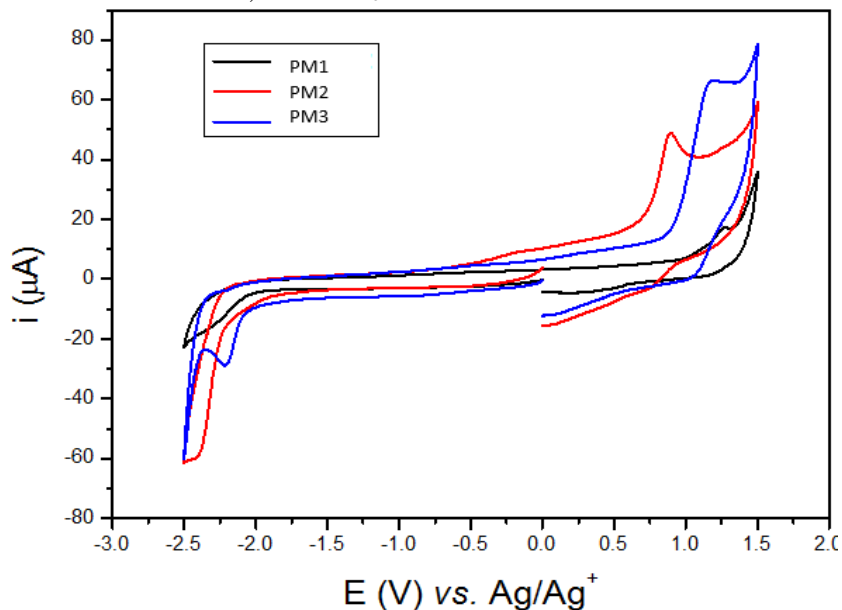
Os polímeros fluorescentes já descritos anteriormente por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017) a base de poliestireno foram estudados novamente quanto suas propriedades foto físicas no estado sólido, onde todos os espectros de absorção apresentam um deslocamento para comprimento de onda maiores (batocrômico). Além disso, o surgimento de uma banda de menor intensidade está a formação de agregados devido ao empilhamento das ligações do tipo π - π , conforme já descritos por (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017 e RONDEMBUSCH 2005)

A emissão de fluorescência localiza-se na região azul esverdeada, e pode ser observada para os monômeros e polímeros. No estado sólido, a emissão normal tende a aparecer na região azul (mais energética) e a emissão ES IPT na região vermelha (menos energética). Todos os polímeros têm seu espectro de emissão deslocado no estado sólido: (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Por conseguinte, a influência da porção de estireno não parece ser crucial. Devido à intensa emissão de fluorescência no estado sólido com grande deslocamento de Stokes. Desta forma, estes polímeros podem ser aplicados como marcadores biológicos ou sensores, pois demonstram mudança de coloração quando associados com outras substâncias, através de interações que poderão afetar o processo de transferência de próton intramolecular de estado excitado : (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

A Figura 28 ilustra os picos irreversíveis bem definidos para oxidação e redução da caracterização eletroquímica dos polímeros PM1-PM3 por voltametria cíclica, sendo estes picos utilizados para estimar a energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o menor orbital molecular desocupado (LUMO), respectivamente : (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Figura 27 - Voltamograma cíclico do PM1-3 em eletrodo de carbono vítreo em 0,1 TBAPF₆/CH₂Cl₂ a 100 mV.s⁻¹.



Fonte: (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

O intervalo de banda eletroquímica para cada composto foi medido a partir de CV e comparado com o intervalo de banda óptica, os valores obtidos foram: 3,02 eV (PM1), 2,66 eV (PM2) e 2,62 eV (PM3), estas características de band gap podem ser usadas futuramente para escolha ou não, desses materiais para desenvolvimento de sensores elétricos. As propriedades eletroquímicas dos monômeros de partida também foram caracterizados (tabela 5), demonstrando que quando associados ao polímero não sofrem alterações significativas nos potenciais de oxidação e redução como seus band gaps.

Tabela 5 - As propriedades ópticas e eletroquímicas

Parâmetros	Compostos					
	M1	M2	M3	PM1	PM2	PM3
E_{ox} (V) ^a	1,234	0,97	1,14	1,256	1,02	0,98
E_{red} (V) ^a	-1,789	-1,90	-1,82	-1,756	-1,64	-1,64
I_p (HOMO) (eV) ^b	-5,674	-5,41	-5,58	-5,696	-5,46	-5,42
E_a (LUMO) (eV) ^c	-2,651	-2,54	-2,62	-2,675	-2,78	-2,81
E_g (eV) ^d	3,023	2,87	2,96	3,021	2,66	2,62
λ_{onset} (nm)	370,12	375,68	385,19	370,41	377,14	378,60
E_g (eV) ^e	3,350	3,30	3,22	3,348	3,29	3,28

Fonte: Do Autor

Onde E_{ox} é o potencial de oxidação, E_{red} é o potencial de redução de início, I_p (HOMO) é o potencial de ionização, E_a (LUMO) é a afinidade eletrônica, E_g é o intervalo de banda e λ_{onset} é o comprimento de onda de absorção. ^a $E_{ox/red}$ (vs. NHE) = $E_{ox/red}$ (vs. Ag/Ag⁺) + 0.266; ^b I_p = $-(E_{ox} + 4,44)$ eV; ^c E_a = $-(E_{red} + 4,44)$ eV; ^d E_g = $1240/\lambda_{onset}$; ^e Escala de banda óptica calculada na borda energética baixa do espectro de absorção.

5.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

Para os compostos finais foram realizados estudos de espectroscopia de absorção de UV-vis e emissão de fluorescência em solução e no estado sólido a tabela 6 ilustra de banda de absorção (λ_{abs}), máxima de banda de emissão (λ_{em}) para amostra M2 e PM2.

5.4.1 Espectro eletrônico de absorção e emissão

Os espectros de absorção dos monômeros e polímeros na solução de clorofórmio são transições típicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon \approx 1.009 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A forma das bandas não muda muito e resulta dos anéis dos benzazoles. Os sistemas mais comparáveis são os pares M1 / M3 e PM1 / PM3, uma vez que apresentam estruturas com diferentes heterociclos - benzotiazol e benzoxazol, respectivamente.

O átomo de enxofre contribui para a estabilidade da molécula devido à maior polaridade e basicidade quando comparado ao oxigênio^{1,2}, então M1 e PM1 têm o seu espectro vermelho deslocado.

No estado sólido, todos os espectros também são deslocados de vermelho, e uma banda menor sobe como consequência da formação agregada devido ao empilhamento π - π .

Os polímeros exibem essas bandas azuis deslocadas por razões estéticas: o arranjo de corantes orgânicos não é periódico, portanto, vários domínios podem ser criados ao longo do sólido, desestabilizando esse estado particular.

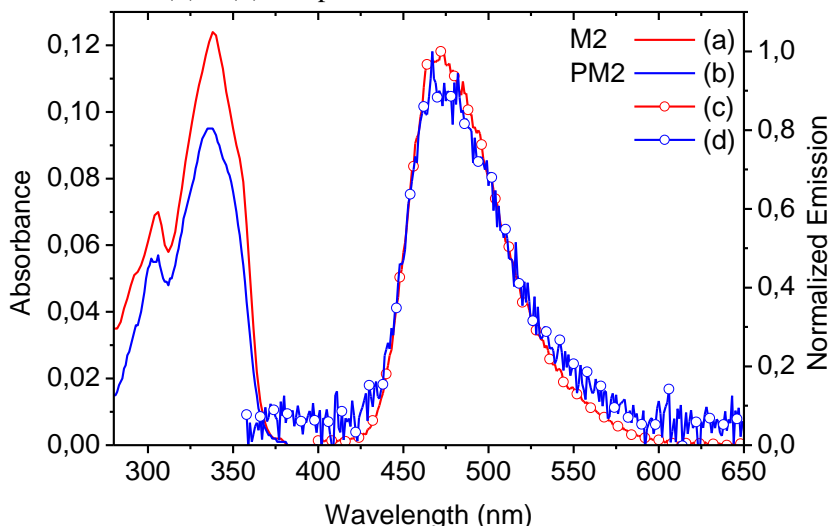
Em relação aos filmes poliméricos, os espectros de absorção são principalmente absorção de estireno e não apresentam agregados.

A banda máxima de absorção para (λ_{abs}) dos tautômeros M2 ficou na ordem de 336 nm em solvente e 382 nm em estado sólido enquanto para o polímero em solução de clorofórmio ficou 335 nm e as bandas de emissão 470nm, 496 e 386nm e Stokes Shift (SS) relacionados à forma N, 5959, 3902 e 6486 cm^{-1}

Os comprimentos de onda de excitação utilizados para registrar os espectros de emissão das amostras são os máximos da banda de absorção respectivos. O clorofórmio é um solvente não polar, portanto a forma T* deve ter maior intensidade para os monômeros e os polímeros. Isto é o que acontece com a maioria das amostras, com exceção de PM1 que tem predominância de N*. É um resultado interessante porque o PM1 é o polímero com o menor grau de incorporação de monômero fluorescente, daí a interação com o benzeno do estireno, particularmente com seu alto anel de densidade elétrons, aumenta a estabilidade N*.

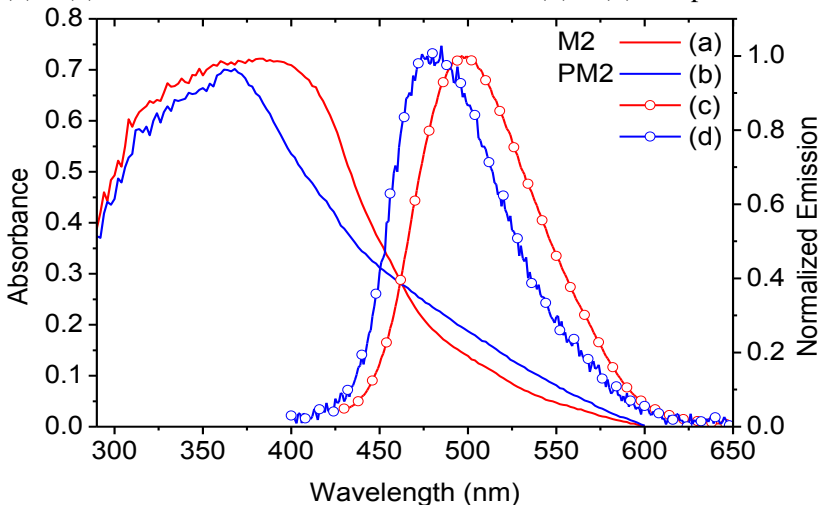
Em geral, no estado sólido, a forma N* tende a desenvolver mudança azul e a deslocação vermelha da forma T* para os monômeros. Todos os polímeros têm seus espectros (Figura 29 e 30) de emissão vermelhos deslocados no estado sólido. A emissão dos filmes poliméricos também apresenta características relacionadas ao grau de incorporação e à interação com estireno.

Figura 28 - Espectros de absorção (linha contínua) e Emissão (normalizado, linha contínua com círculos abertos) para M2 (1.10^{-5} mol L $^{-1}$, $\lambda_{exc} = 338$ nm), PM2 (1.10^{-5} mol L $^{-1}$, $\lambda_{exc} = 327$ nm) em solução de clorofórmio. (a) e (c) estão relacionados aos monômeros, (b) e (d) aos polímeros.



Fonte: Do Autor.

Figura 29 - Espectro de Absorção de estado sólido (linha contínua) e Emissão (normalizado, linha contínua com círculos abertos) para M2 ($\lambda_{exc} = 338$ nm), PM2 ($\lambda_{exc} = 337$ nm) e PM3 ($\lambda_{exc} = 340$ nm). (a) e (c) estão relacionados aos monômeros, (b) e (d) aos polímeros.



Fonte: Do Autor.

5.4.2 Propriedades fotofísicas

A caracterização fotofísicas dos corantes monoméricos e os respectivos polímeros foram realizadas por espectroscopia de absorção de UV-Vis (Figura 31), emissão de fluorescência e emissão de tempo resolvido (Time-Correlated Single Photon Counting-TCSPC) em soluções e no estado sólido (massa).

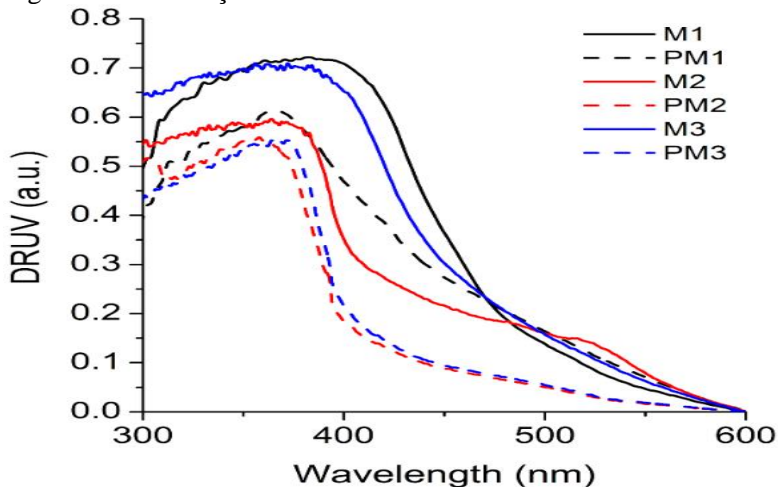
Os monômeros e polímeros presentes no máximo de absorção de clorofórmio é em torno de 350 nm devido a transições típicas de $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon \sim 1009 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A forma das bandas não muda muito e é resultado dos fluoróforos de benzazol. No estado sólido, todos os espectros também são deslocados em vermelho e uma faixa menor aumenta como consequência da formação de agregados devido ao empilhamento π - π .

Os polímeros exibem essas bandas de azul deslocadas por razões estéticas: o arranjo de corantes orgânicos não é periódico, portanto vários domínios podem ser criados ao longo do sólido, desestabilizando esse estado particular. A emissão de fluorescência como mostra a Figura

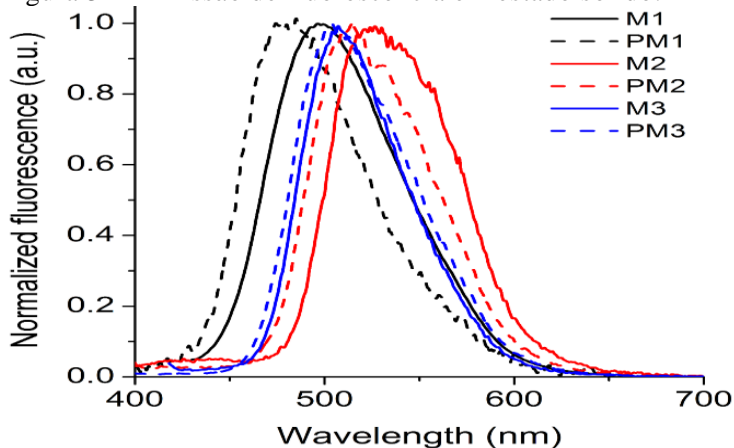
31, com grande mudança de *stokes* localizado na região azul-verde pode ser observada para os monômeros e polímeros.

Figura 30 - Absorção UV-Vis de estado sólido.



Fonte: Do Autor.

Figura 31 - Emissão de fluorescência em estado sólido.



Fonte: Do Autor.

A emissão com grande deslocamento de *stokes* (~ 200 nm) localizada na região azul-verde pode ser observada para M1-3 e PM1-3, atribuído ao processo ESIPT. Monômeros fluorescentes e polímeros

dopados, em solução de clorofórmio, apresentam máximos de absorção em aproximadamente 350nm devido a transições típicas de $\pi \rightarrow \pi$.

5.4.3 Tempo de vida da fluorescência

Os tempos de vida de fluorescência foram realizados para os monômeros e polímeros na solução de clorofórmio e para filmes poliméricos. Todos os parâmetros de decaimento estão relacionados na Tabela 6, eles foram adquiridos nos máximos da banda de emissão. Apenas M2 em clorofórmio apresentou uma decomposição monoexponencial. Os outros sistemas apresentam decadências biexponenciais. Provavelmente, como os segmentos vinílicos ligados a todos os monômeros são grupos de retirada de densidade eletrônica, a transferência de carga pode ocorrer, de modo que isso pode dar origem a diferentes caminhos de desativação.

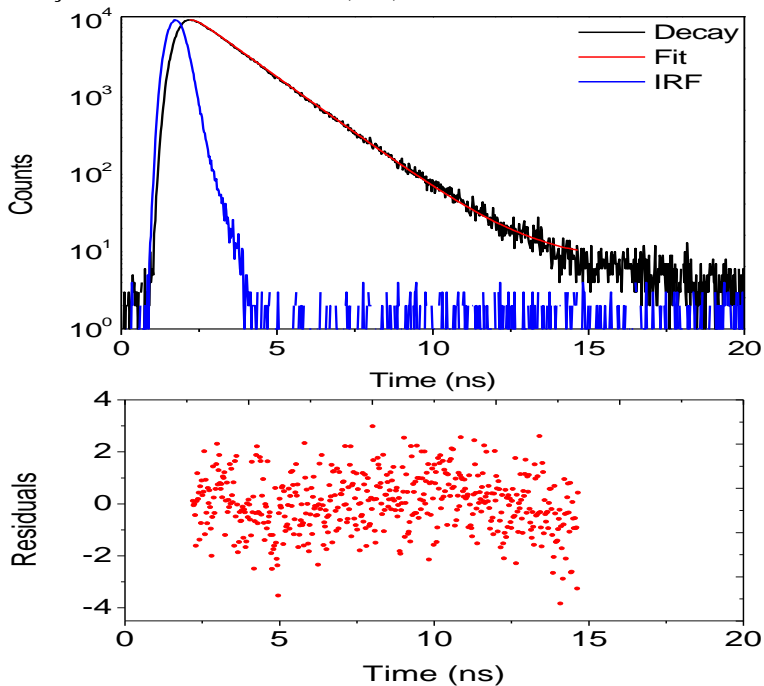
Não há diferenças importantes entre os monômeros e os tempos de vida dos polímeros em solução. Portanto, a influência da fração de estireno não parece ser crucial. A maior mudança ocorre nos filmes poliméricos: a vida das emissões aumenta significativamente devido à ampliação das interações intermoleculares/intramoleculares. Novamente, o estireno tem efeitos maiores na estabilidade da forma N* no polímero PM1.

Tabela 6 - Parâmetros de decaimento de fluorescência: máxima de banda de emissão (λ_{em}), vida útil de emissão (τ) e fator pré-exponencial (B%). A concentração de monômeros foi de $1,10^{-5}\text{mol L}^{-1}$, a concentração de polímeros foi de $1,10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$.

	λ_{em} (nm)	τ (ns (B%))	χ^2
M2 (clorofórmio)	472	$1,49 \pm 0,01$ (100)	1,119
		$0,73 \pm 0,05$ (73,7)	
PM2 (clorofórmio)	388	$2,39 \pm 0,02$ (26,3)	1,103
		$0,92 \pm 0,01$ (86,3)	
	480	$1,84 \pm 0,02$ (13,7)	1,141
PM2 (filme)	472	$1,75 \pm 0,01$ (41,9)	1,199
		$3,82 \pm 0,01$ (58,1)	

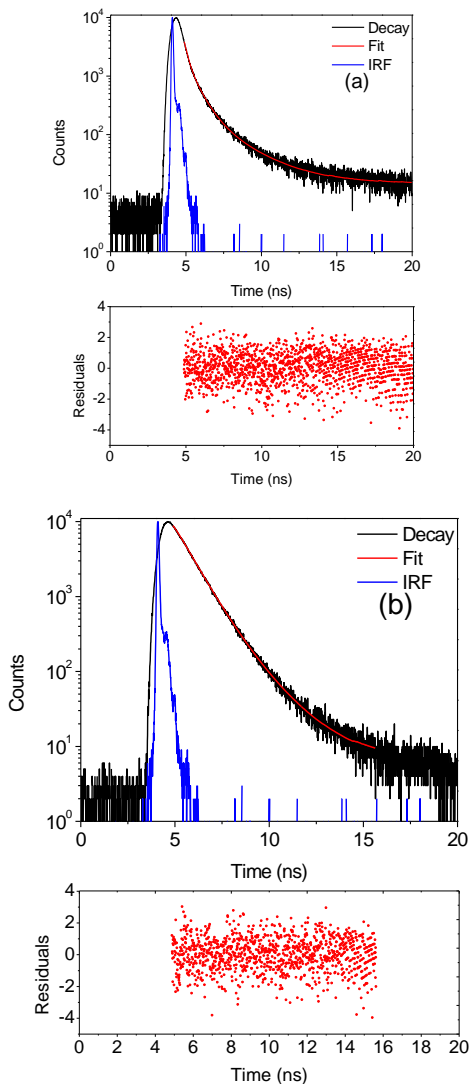
Fonte: Do Autor.

Figura 32 - Decadências de fluorescência e Funções de Resposta Instrumental (IRF) para M2 ($1,10^{-5}\text{mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$) na solução de clorofórmio: $\lambda_{\text{em}} (\text{T}^*) = 472 \text{ nm}$.



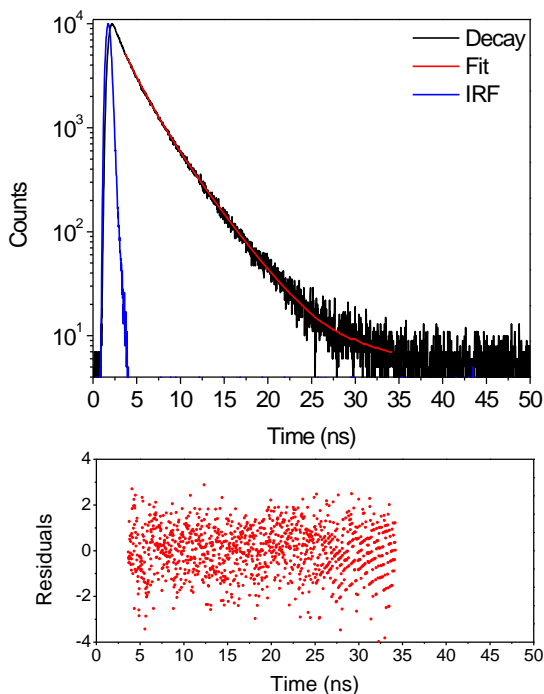
Fonte: Do Autor.

Figura 33 - Decadências de fluorescência e Funções de Resposta Instrumental (IRF) para PM2 ($1,10^{-5}$ mol L $^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm) na solução de clorofórmio: (a) $\lambda_{\text{em}} (\text{N}^*) = 388$ nm, (b) $\lambda_{\text{em}} (\text{T}^*) = 480$ nm.



Fonte: Do Autor.

Figura 34 - Decadências de fluorescência e Funções de Resposta Instrumental (IRF) para filme PM2 ($\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$): $\lambda_{em} (T^*) = 472 \text{ nm}$.



Fonte: Do Autor.

A Figura 35 ilustra a intensa emissão de fluorescência em solução e em estado sólido dos polímeros PM2 e PM3 após absorção UV-Vis em comparação ao homopolímero PS : (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017). A funcionalização do polímero PS com os monômeros de acrílico em pequenas quantidades abaixo de 5% m/m, não somente evidenciou alterações nas propriedades de absorção e emissão pelos equipamentos de UV-Vis e fluorímetro, mas também ficou bem pronunciado a *olho nu* (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Figura 35 - Ilustração dos novos polímeros fluorescentes PM2 e PM3 comparados ao PS, em solução e estado sólido.



Fonte: : (P. S. S. WAKABAYASHI, 2017).

Em geral, no estado sólido, a emissão normal tende a aparecer azul deslocada e a emissão de ESIPT (grande SS) T^* forma deslocamento em vermelho apesar dos monômeros. Todos os polímeros têm seus espectros de emissão vermelhos deslocados no estado sólido. Não há diferenças importantes entre os monômeros e os tempos de vida dos polímeros em solução, onde se observou uma decomposição mono exponencial.

Portanto, a influência da fração de estireno não parece ser crucial. Devido à intensa emissão de fluorescência no estado sólido com grande mudança de Stokes.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

5.6.1 Morfologia das nanopartículas acessadas por (DLS) e (MET)

Os polímeros PM1 ao PM3 sintetizados e caracterizados no item 5, foram preparados por dissolução indireta seguida por centrifugação e diálise em água Milli-Q em concentrações finais de $0,50 \text{ mg mL}^{-1}$, após as diluições foram investigados por espalhamento de luz microscopia eletrônica de transmissão e potencial zeta. Maiores detalhes sobre a preparação das soluções e dos equipamentos utilizados, estão descritos nos Capítulo 4 (Item 4.2 e 4.3).

Os polímeros se auto associaram-se em possíveis nanopartículas esféricas e vesiculares de tamanhos de 111 a 170 nm (Tabela 8) a diferença encontrada para as nanopartículas dependente de fatores importantes como massa molar, fração em volume hidrofóbico, bem como da sua incompatibilidade e também pelo método de preparação.

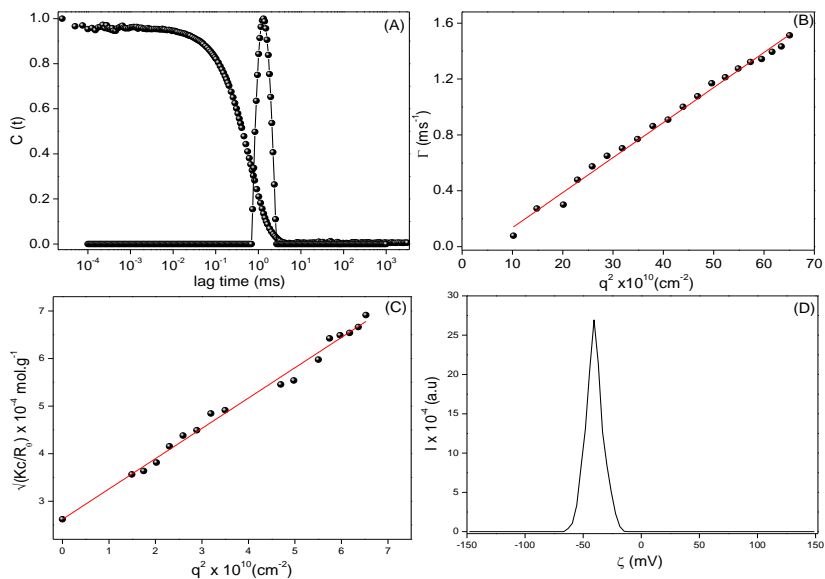
Tabela 7 - Dados dos resultados da caracterização das nano partículas de poliestireno PM1,PM2 e PM3.

Polímeros	$2R_H$ (nm)	μ_2/Γ^2	R_G (nm)	R_G / R_H	ζ (mV)
PM1	149	0,09	210	1,4	NC
PM2	111	0,05	120	1,08	-44
PM3	170	0,19	180*	1,04	NC

Fonte: Do Autor.

A Figura 36 mostra a função de autocorrelação $C(q,t)$, medida a 90° e a respectiva distribuição do tempo de relaxação $A(t)$, como revelado pela análise do programa comercial CONTIN para uma solução de 0,05 mg/mL do polímero PM2 em água Milli-Q. O polímero auto-associa, em solução aquosa em nanopartículas com baixa polidispersidade com diâmetro ($2R_H = 111$ nm) e um raio de giracão de 120 nm com uma razão de de 1,08, característica de nanopartículas esféricas ocas (vesículas). A Figura 36 B mostra ao monitoramento das funções de correlação em diferentes ângulos, e o coeficiente de difusão é obtido através da inclinação de μ vs T^2 . Através da Figura C, obtêm-se o raio da secção transversal (R_c), respectivamente. Este parâmetro é obtido a partir da inclinação da reta no gráfico de Guinier. Seguindo este mesmo raciocínio, R_g e R_c serão um resultado de $(-R_g / 2)$ e $(-R_c / 2)$, respectivamente, através da razão do R_g/R_H pode-se prever a morfologia da nanopartículas, para os polímeros PM1 e PM2 foram realizados os mesmos experimentos que são demonstrados na Tabela 8.

Figura 36 - Função de autocorrelação $C(q,t)$, medida a 90° e a respectiva distribuição do tempo de relaxação $A(t)$, como revelado pela análise do programa comercial CONTIN para uma solução de 0,05 mg/mL do polímero PM2 em água Milli-Q (B) perfil difusivo da partícula (C) Berry Plot para SLS das partículas (D) potencial zeta.



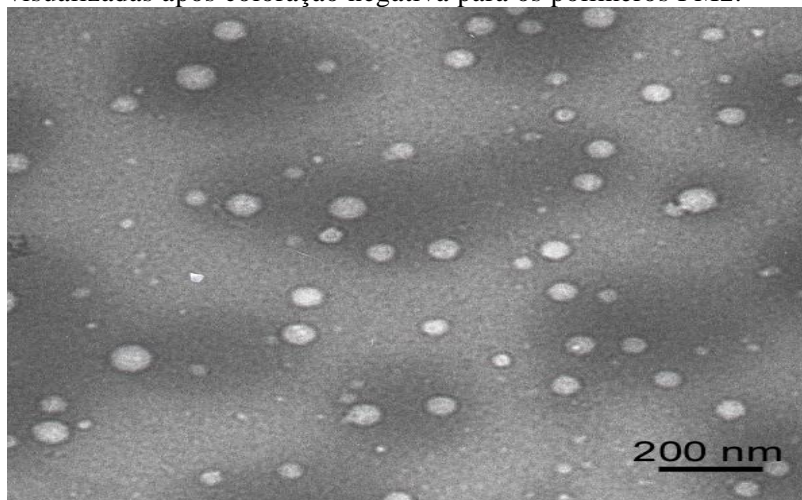
Fonte: Do Autor.

Os potenciais zeta das nanopartículas podem mostrar o quanto podem ser estáveis ou separarem de fase para os polímeros PM1 e PM3 não foi possível determinar com confiança o valor do potencial zeta, logo é forte evidência que são partículas que podem agregar e separar de fase. Já o polímero PM2 foi obtido um valor elevado de potencial zeta de -44 mV (ver Figura 37 D e tabela 7), os valores elevados de potencial zeta indicam nanopartículas estáveis em suspensão devido à repulsão entre partículas causadas pela carga superficial, o que evita processos de agregação. Optou-se somente em fazer a análise de MET das nanopartículas de PM2 para confirmarem com resultados de DLS.

As imagens de MET mostra que os polímeros PM1 e PM2 auto-associam em nanopartículas com tamanho aproximado de 120 e 150nm.

Os resultado de microscopia evidência a formação de nanopartículas e vai ao encontro com resultado apresentados por DLS, demonstrando com sucesso a formação de partículas a partir de polímeros fluorescentes.

Figura 37 - Imagem obtidas por MET dos auto-conjuntos, visualizadas após coloração negativa para os polímeros PM2.



Fonte: Do Autor.

6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizados estudos aprofundados nos polímeros fluorescentes a base de poliestirenos fotoativos de estado sólido, baseados em corantes monoméricos *espipt* de acrilolamida, que foram obtidos por reação de polimerização via radicalar convencional, já descritos anteriormente no grupo de pesquisa LAPPa por P. S. S. WAKABAYASHI, 2017 .

Os polímeros que foram refeitos conforme protocolo já descritos por P. S. S. WAKABAYASHI, 2017, foram novamente caracterizados para confirmar a estrutura química através das técnicas RMN de ^1H , espectroscopia de infravermelhos (FTIR) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Os resultados de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) apresentaram resultados semelhantes aos obtidos por P. S. S. WAKABAYASHI, 2017 logo não foram realizados novamente estudos em cima da parte térmica somente uma discussão acima dos resultados já apresentados no grupo de pesquisa LAPPa.

Os polímeros fluorescentes à base de poliestirenos fotoativos foram estudados quanto as suas propriedades fotofísicas no estado sólido. Estes materiais apresentam absorção na região UV e emissão intensa de fluorescência no estado sólido, com grande deslocamento de *stokes*. Os monômeros e polímeros absorveram em torno de 350 nm devido a transições típicas de $\pi \rightarrow \pi$. A emissão com grande deslocamento de *stokes* ocorreu em aproximadamente 200 nm, localizada na região azul-verde.

Os valores obtidos para o intervalo de banda eletroquímica foram: 3,02 eV (PM1), 2,66 eV (PM2) e 2,62 eV (PM3). Demonstram mudança de coloração quando associados com outras substâncias, através de interações que poderão afetar o processo de transferência de prótons intramolecular de estado excitado (*esipt*).

Enfim, os novos polímeros fluorescentes a base de poliestirenos fotoativos (*esipt*) se auto organizaram em nano partículas no tamanho 149, 111 e 170 nm, e os resultados apresentados na dissertação são promissores e investigações futuras estão previstas visando mudanças no controle da polimerização e metodologia diferentes de preparação das nanopartículas, com o intuito de obter diferentes morfologias para atuarem como nanossensores confirmando sua aplicação tecnológica por serem altamente fluorescentes no estado sólido, filmes e em solução, confirmando sua aplicação tecnológica.

REFERÊNCIAS

AGNELLI, J.A.M. Reciclagem de polímeros: situação brasileira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.4, n.4, p.9-18, 1996.

ASTM. International - Standards Worldwide. **Helping Our World Work Better**. 2017. Disponível em: <<https://www.astm.org>>. Acesso em: 4 out. 2016.

AUSTRALIAN ACADEMY OF SCIENCE. 2017. Disponível em: <www.nova.org.au>. Acesso em: 30 ago. 2016.

AKAGI, Takami et al. Preparation and characterization of biodegradable nanoparticles based on poly (γ -glutamic acid) with L-phenylalanine as a protein carrier. **Journal of Controlled Release**, Países Baixos, v. 108, n. 2, p. 226-236, 2005.

BARKER, H; HODGES D. T.; HARTWICK T. S. FAR Infrared aerospace corporation california 90245 are presented data are presented for infrared pictures pictures of of metallic metallic objects several media . far infrared are presented . practicality of of a far infrared imaging variety of of medica. In.: ANNUAL TECHNICAL SYMPOSIUM, 19, 1975, San Diego - USA. **Anais...** . San Diego - USA1975.

BARTENSTEIN, Julia E. et al. Stability of polymersomes prepared by size exclusion chromatography and extrusion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Países Baixos, v. 506, p. 739–746, 2016.

BASABE-DESMONTS, Lourdes; REINHOUD, David; CREGO-CALAMA, Mercedes. Design of fluorescent materials for chemical sensing. **Chemical Society Reviews**. Reino Unido, v. 36, p. 993–1017, 2007

BATRA, Dolly; SHEA, Kenneth J. Novel Trifunctional Building Blocks for Fluorescent Polymers. **Organic Letters**, Estados Unidos, v. 5, n. 21, p. 3895–3898, 2003.

BENOIT, J.; SAULNIER, P.; ANTON, N. Liquid crystals and emulsions in the formulation of drug carriers . **Comptes Rendus Chimie**, França, v. 11, n. 3, p. 221–228, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074807002676>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

BIANCHI, O. et al. Caracterização viscosimétrica de nanocompósitos híbridos PS/POSS. **Polímeros**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 125–133, 2012. Disponível em: < www.scielo.br/pdf/po/v22n2/aop_0870.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2017.

BOSCHMANN, D. et al. Z-RAFT star polymerization of styrene : Comprehensive characterization using size-exclusion chromatography. **Polymer**, Países Baixos, v. 49, n. 24, p. 5199–5208, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108008549>>. acesso em: 02 dez. 2017.

CAETANO, FABIO ROBERTO. **Estudo das propriedades eletroquímicas de nanopartículas de platina e sua aplicação no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de dapsona**. 2011. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/ COPPE/, 2011. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/26321/Dissertacao%20Fabio%20Roberto%20Caetano.PDF?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

CALLISTER, W. D. W. D. W. D.; RETHWISCH, D. G. D. G; WILEY, J. Materials science and engineering: an introduction. **Materials Science and Engineering**, Países Baixos, v. 7, n. 6058, p. 266–267, 2007.

CALUGARU, V. et al. **Nanoparticules et radiothérapie. Bulletin du Cancer**, Países Baixos v. 102, n. 1, p. 83–91, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007455114000125>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Artliber, p. 139–168, 2006.

CHEN, Wei; XIAO-YANG, Liu, HANG-QING, Yu. Two-Dimensional Correlation Spectroscopic Analysis on the Interaction between Humic Acids and TiO₂ Nanoparticles. **Environmental Science e Technology**, Estados Unidos, v. 48, p. 11119-11126, 2014.

CHRISTOFF, Marcelo; DA SILVEIRA, Nadya P.; SAMIOS, Dimitrios. Fluorescence and Light Scattering Studies on the Aggregation of Sodium Cholate in the Presence of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide). **Langmur**, Estados Unidos, n. 5, p. 2885–2888, 2001.

CHUTO, G. Les nanoparticules. **Médecine Nucléaire**, França, v. 34, n. 6, p. 370–376, jun 2010. Disponível em: <<http://www.em-consulte.com/en/article/253957>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

ENCHEV, Vanelin et al. Excited state proton transfer in 3,6-bis(4,5-dihydroxyoxazo-2-yl)benzene-1,2-diol. **Chemical Physics Letters**, Países Baixos, v. 563, p. 43-49, mar 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261413001620>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

FEGLEY, Megan E. A. et al. Inorganica Chimica Acta Metal-containing conjugated polymers as fluorescent chemosensors in the detection of toxicants. **Inorganica Chimica Acta**, Países Baixos, v. 381, p. 78–84, 2012. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3375853/>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

GIACOMELLI, C.; SCHMIDT, V.; BORSALI, R. Nanocontainers Formed by Self-Assembly of Poly (ethylene oxide) - b -poly (glycerol monomethacrylate) - Drug Conjugates. p. 2148–2157, 2007. . Nanocontainers Formed by Self-Assembly of Poly(ethylene oxide)-b-Poly(glycerol monomethacrylate)-Drug Conjugates. **Macromolecules** , Estados Unidos, v. 40, p. 2148-2157, 2007.

HEMAIS, Carlos. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.

HAGE JÚNIOR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e**

Tecnologia, São Paulo, v. 8, n. 2, abr/ jun 1998.

KAN, W.; WEN, S. Dyes and Pigments A fluorescent coordination polymer for selective sensing of hazardous nitrobenzene and dichromate anion. **Dyes and Pigments**, Países Baixos, v. 139, p. 372–380, 2017.

KANTOVISCKI, Adriano R.. **Materiais Poliméricos**: São Paulo: Renault do Brasil S.A, maio 2011. 89 slides, color. Disponível em: <<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/automotiva/downloadsAutomot/d5matPolimMod1.pdf>>. Acesso em: 2 dez. 2017.

KOSTAG, Marc et al.. **Pure Cellulose Nanoparticles from Trimethylsilyl Cellulose**. Macromolecular Symposia, Reino Unido, v. 294, n. 2, p. 96–106, 2010. Disponível em: < <http://www.agheinz.uni-jena.de/index.php/projects/finished/publication/show/1342>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

KUMAR, R. et al. Ionic conductivity, FTIR and thermal studies of nano-composite plasticized proton conducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, Países Baixos, v. 305, p. 57–62, abr 2017.

LANCHEROS, R. J. et al. Producción de nanopartículas de PLGA por el método de emulsión y evaporación para encapsular N-Acetilcisteína (NAC). **Universitas Scientiarum**, Colombia, v. 19, n. 2, p. 161–168, 2014.

LANDFESTER, Katharina; WILLERT, Mirjam; ANTONIETTI, Markus. Preparation of Polymer Particles in Nonaqueous Direct and Inverse Miniemulsions. **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 33, n. 7, p. 2370–2376, 2000.

LIM, Know Taek. et al. Novel Semiconducting Polymer Particles by Supercritical Fluid Process. **Macromolecular Rapid Communications**, Estados Unidos, v. 26, n. 2, p. 1779–1783, nov 2005.

LINCE, Federica; MARCHISIO, Daniele L.; BARRESI, Antonello A. Strategies to control the particle size distribution of poly- ϵ - caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. **Journal of colloid and interface science**, Estados Unidos, v. 322, n. 2, p. 505–515, 2008.

LIRAS, M.; GARCÍA, O. Thermoresponsive random and block copolymers based on diethylene glycol methacrylate and a novel thiolated methacrylic monomer for the coating of semiconductor nanoparticles. **European Polymer Journal**, Reino Unido, v. 84, p. 565–576, 2016.

LIU, Gangfeng; LIU, Peng. Synthesis of monodispersed crosslinked nanoparticles decorated with surface carboxyl groups via soapless emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Países Baixos, v. 354, n. 1-3, p. 377–381, 2010.

LÓPEZ-LORENTE, Á. I.; MIZAIKOFF, B. Recent advances on the characterization of nanoparticles using infrared spectroscopy. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 84, Part. A, p. 97-106, nov 2016.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997. 349 p

PAOLI, Marco Aurélio de. **Degradação E Estabilização de Polímeros**. 2. ed. ver. Editado por João carlos de Andrade: Chemkeys, 2008. 228p. Disponível em: < <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

PECORA, R. Doppler Shifts in Light Scattering from Pure Liquids and Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, Estados Unidos, v. 1604, n. 1964, 1979.

PENG, Hui et al. Atom Transfer Radical Polymerization of n -Butyl Methacrylate in an Aqueous Dispersed System. **Journal Of Applied Polymer Science**, Estados Unidos, p. 1–5, 2003.

P. S. S. WAKABAYASHI. Preparação e caracterização de novos polímeros a base de poliestirenos fotoativos de estado sólido baseados em corantes monoméricos acrililamida, trabalho de conclusão de curso defendido, curso Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 07/2017.

QIAN, C. et al. Conjugated Polymer Nanoparticles for Fluorescence Imaging and Sensing of Neurotransmitter Dopamine in Living Cells and the Brains of Zebra fish Larvae. **ACS Applied Mater Interfaces**,

Estados Unidos, v.7, n. 33, p. 18581-15589, ago. 2015.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, Países Baixos, v. 27, n. 1, p. 76–83, 2009.

RAO, J. P.; GECKELER, K. E. Progress in Polymer Science Polymer nanoparticles : Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science**, Países Baixos, v. 36, n. 7, p. 887–913, 2011.

RIEGER, Jutta et al. Surfactant-free RAFT emulsion polymerization using poly (N, N-dimethylacrylamide) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agents. **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 43, n. 15, p. 6302-6310, 2010

ROCHA, E. P.; RAMALHO, C. Processo De Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT): Aplicações em Sondas Fluorescentes Processo De Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT): Aplicações em Sondas Fluorescentes. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 466–482, mar/ abr 2016. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v8n2a13.pdf>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

ROSSO, P. G. DEL et al. Sensors and Actuators B : Chemical Nitroaromatic compounds sensing . Synthesis , photophysical characterization and fluorescence quenching of a new amorphous segmented conjugated polymer with diphenylfluorene chromophores. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, Países Baixos, v. 160, n. 1, p. 524–532, 2011.

SOUZA, Ernesto R.; SIGOLI, Fernando A. **Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular**. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n9/v35n9a24.pdf>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

TAVARES, Maria Inês Bruno. Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de na nocompósitos poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO De POLÍMEROS, 11, 2011, Campos do Jordão. **Anais...**

. São Paulo: Cbpol, 2011. p. 4726 - 4730. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/087/43087982.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2017.

TIAN, Konghu et al. In situ synthesis of copper nanoparticles / polystyrene composite. **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects**, Países Baixos, v. 397, p. 12–15, mar.2012.

TORRES, A. A. U. **Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações**. p. 25–41, 2007.

TURRO, Nicholas J.; BARETZ, Bruce H.; KUO, Ping Lin. Photoluminescence probes for the investigation of interactions between sodium dodecylsulfate and water-soluble polymers. **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 17, n. 7, p. 1321-1324, 1984.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SÃO PAULO. Instituto de Química. **Centro analítico de instrumentação da Universidade de São Paulo** – USP, 2017. Disponível em: < <http://ca.iq.usp.br/novo/>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

ZETTERLUND, P. B.; KAGAWA, Y.; OKUBO, M. Controlled / Living Radical Polymerization in Dispersed Systems. **Chemical Reviews**, Estados Unidos, v. 108, n.9, p. 3747–3794, 2008.

ZHU, B. et al. Biosensors and Bioelectronics A highly selective ratiometric visual and red-emitting fluorescent dual-channel probe for imaging fluoride anions in living cells. **Biosensors and Bioelectronics**, Reino Unido, v. 52, p. 298–303, 2014.

