Universidade de Aveiro Departamento de Química
2007

Ana Catarina de Carvalho Esteves

Síntese e caracterização de nanocompósitos funcionais de matriz polimérica

Universidade de Aveiro Departamento de Química
2007

Ana Catarina de Carvalho Esteves

Síntese e caracterização de nanocompósitos funcionais de matriz polimérica

tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros-Timmons, Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Doutor Tito da Silva Trindade, Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Ciência.Inovação 2010 Programa Operacional Ciência e Inovação 2010
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

o júri

presidente

Doutor José Manuel Lopes da Silva Moreira
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Hugh Douglas Burrows
professor catedrático da Universidade de Coimbra

Doutor José Joaquim Cruz Pinto
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Tito da Silva Trindade
professor associado da Universidade de Aveiro

Doutora Maria do Rosário Gomes Ribeiro
professora auxiliar da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros-Timmons
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À semelhança da multidisciplinaridade do tema desta tese, o trabalho aqui apresentado, resultou da colaboração de várias pessoas que deram generosamente o seu contributo para o avanço da ciência, bem como para a minha formação académica e pessoal, e às quais gostaria de deixar o meu sincero agradecimento:

Aos meus orientadores Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros-Timmons e Doutor Tito da Silva Trindade pela oportunidade de trabalhar nesta área fascinante e pela excelente orientação ao longo destes anos.
Pelas sugestões sempre oportunas, pelas discussões enriquecedoras, pela determinação e o rigor científico, e pela flexibilidade demonstrada em todas as alturas solicitadas.
Foram sem dúvida a melhor "bússola" para o meu trabalho, mantendo o rumo certo e o olhar no futuro, com um entusiasmo encorajador e bom ambiente constante, que em muito contribuíram para levar este "barco" a bom "porto";

Ao Professor Doutor José Manuel Lopes da Silva Moreira, ao Professor Doutor Hugh Douglas Burrows, ao Professor Doutor José Joaquim Cruz Pinto, e à Doutora Maria do Rosário Gomes Ribeiro, por se disponibilizarem para ler esta dissertação e constituírem um interessante painel de avaliação.

Ao Professor Doutor Krzisztof Matyjaszewski, pela oportunidade de realizar parte deste trabalho no Matyjaszewski Polymer Group na Carnegie Mellon University (Pittsburgh, USA), e pela orientação e sugestões valiosas nos assuntos relacionados com a polimerização ATRP;

Ao Professor Doutor Philip Hodge, pela oportunidade de realizar uma parte deste trabalho no Departamento de Química da Universidade de Manchester (Manchester, UK), pela orientação nos assuntos relacionados com a polimerização RAFT, e pela possibilidade única de participar na conferência anual do High Polymer Research Group (Pott Shrigley, UK);

À Doutora Teresa Monteiro pela colaboração nos estudos da fotoluminescência dos nanocompósitos com QDs e por me transmitir a sua determinação e entusiasmo para enfrentar a ciência, e a vida;

Ao Doutor Luís Liz-Marzán e à Doutora Elodie Bourgeat-Lami pelo apoio na caracterização dos nanocompósitos de Bi_2S_3, bem como pelos comentários oportunos durante a elaboração do manuscrito relacionado com estes materiais;

Ao Doutor Marián Lehocky, pela colaboração no trabalho laboratorial de síntese e caracterização dos nanocompósitos de SiO_2;

À Lindsay Bombalski por estabelecer a ponte de contacto com o Matyjaszewski Polymer Group, pelo apoio em vários assuntos relacionados com a estadia em Pittsburgh e a viajem a Washington DC, e pela colaboração entusiasta no laboratório durante a realização das polimerizações ATRP;

À Barbara Sasso, pela valiosa ajuda na síntese dos agentes de transferência de cadeia para a polimerização RAFT e pelo companheirismo nas "longas horas de espera" das colunas de purificação coloridas;

Ao Sr. António Morais, pela preciosa colaboração na idealização, construção e optimização dos reactores de vidro encamisados para as polimerizações em miniemulsão;

A todos os membros do Departamento de Química e do CICECO, que em algum momento ou circunstância deram o seu contributo na parte experimental ou durante a escrita desta tese, em particular: ao Doutor Dmitry Evtyugin pela realização dos GPC e ao Professor Doutor Carlos Pascoal Neto pelo apoio em várias ocasiões;

A todos os colegas dos laboratórios de Tecnologia/Agroflorestais ("COESLA") pelo bom ambiente constante, companheirismo e entreajuda em inúmeras situações, e em particular a: Paula Pinto, Ana Sofia Santiago, Sónia Sequeira, Sara Lisboa, José Gamelas, Fabiane Oliveira, Carla Vilela, Márcia Neves, Angela Pereira e Manuel Silva;

À Andreia que me foi acompanhando ao longo destes anos dos mais variados pontos do País, desde as remotas terras algarvias ao meio do "monte" no bonito parque da Peneda-Gerês;

E porque este trabalho apenas foi possível com o apoio financeiro e logístico de várias entidades:

À Universidade de Aveiro e ao CICECO (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos) por possibilitarem a realização experimental desta dissertação;

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/10887/2002) e as bolsas para participação em conferências internacionais;

Ao GRICES pela bolsa de participação no Macromolecules 2003 (NATO/ASI);

À Fundação LusoAmericana pela bolsa de estadia em Pittsburgh (USA);

À Fundação Calouste Gulbenkian pela bolsa de estadia em Manchester (UK);

Por último, mas em primeiro, hoje e sempre na minha vida:

Ao Pedro, por todo o incentivo e apoio que ajudaram a superar mais um grande desafio, pelo apoio técnico na impressão das várias versões deste documento, mas sobretudo pela partilha e harmonia do dia a dia;

Aos meus Pais Helena e Abel, e aos meus Tios Isabel e Alfredo, por estarem sempre presentes em todas as alturas e por me ensinarem a acreditar e a lutar.

palavras-chave

nanocompósitos, polímeros, nanopartículas, polimerização, miniemulsão, ATRP, RAFT, propriedades ópticas.

resumo

O principal objectivo desta tese foi investigar diversas estratégias de síntese de nanocompósitos de matriz polimérica. A funcionalidade destes nanomateriais consiste no enorme potencial que apresentam para aplicações tecnológicas, tais como em optolectrónica ou em biomedicina.

No primeiro capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica, onde são realçados os principais tópicos discutidos ao longo da tese. Apresentam-se inicialmente algumas considerações sobre a utilização de nanopartículas inorgânicas como cargas. Em seguida, descrevem-se aplicações possíveis dos nanocompósitos de matriz polimérica, que ilustram o enorme impacto tecnológico destes nanomateriais. São ainda abordadas metodologias de modificação da superfície dos componentes inorgânicos, e a revisão é concluída com uma breve descrição das estratégias de síntese de nanocompósitos. Neste tópico é dado especial destaque para os mecanismos de polimerização radicalar controlada/viva (CRP/LRP) em meio aquoso, e a partir de superfícies inorgânicas.

No segundo capítulo, apresentam-se os resultados obtidos com nanocompósitos do tipo Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno). As nanofibras de Bi_2S_3 previamente recobertas com SiO_2, foram modificadas com MPS. Na preparação destes nanocompósitos, utilizaram-se duas técnicas de polimerização *in situ* em meio aquoso: emulsão e suspensão. A escolha da técnica de polimerização foi efectuada, considerando o tipo e dimensão das cargas inorgânicas e a morfologia pretendida para as partículas do compósito, de forma a obter nanomateriais homogéneos. Os resultados obtidos mostraram que, o tipo de morfologia obtida no nanocompósito, é influenciada por vários factores envolvidos na sua síntese nomeadamente, pela técnica de polimerização e pela modificação da superfície das nanopartículas inorgânicas.

No terceiro capítulo, é apresentado um estudo sobre as características das superfícies presentes em nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno), ao longo do processo de síntese. Os resultados permitiram evidenciar a importância das interacções entre o polímero e as nanopartículas, na morfologia e características destes nanocompósitos poliméricos, preparados por polimerização *in situ* em emulsão. Investigou-se ainda a influência da utilização do MPS em polimerização radicalar em meio aquoso.

Este estudo foi efectuado através da medição de ângulos de contacto, áreas de superfície e porosidade dos materiais, nas várias fases do processo de síntese dos nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno).

No quarto capítulo apresentam-se resultados obtidos com nanocompósitos de QDs/ polímero, preparados por polimerização radicalar *in situ* em miniemulsão. Descreve-se em primeiro, a utilização do mecanismo de polimerização radicalar convencional, para preparar nanocompósitos de poli(estireno) e poli(acrilato de butilo), na presença de QDs de CdS e CdSe. As propriedades ópticas destes nanocompósitos foram investigadas através de absorção no visível e PL. Os nanocompósitos preparados apresentam efeitos de confinamento quântico, conferidos pela presença dos QDs.

No quinto capítulo, foram utilizados dois mecanismos de polimerização radical controlada (CRP/LRP) para preparar o mesmo tipo de nanocompósitos: ATRP e RAFT. Nestes casos, a polimerização foi efectuada a partir da superfície dos QDs, e obteve-se maior controlo sobre as características das matrizes poliméricas ($\overline{M}_n$ e PDI).

Nesta dissertação estabeleceram-se novos caminhos para a compreensão e optimização dos mecanismos de formação de materiais híbridos, bem como das interacções que ocorrem ao nível das interfaces de natureza inorgânica/orgânica. As propriedades destes nanomateriais permitem antecipar futuras aplicações em diversas áreas tecnológicas.

keywords

nanocomposites, polymers, nanoparticles, polymerization, miniemulsion, ATRP, RAFT, optical properties.

abstract

The aim of this thesis was to investigate different synthetic strategies for the preparation of polymer based nanocomposites. The functionality of these nanomaterials relies on their enormous potential for technological applications, such as in optoelectronics or biomedicine.

The first chapter consists in a literature review focused on the aim topics discussed in the thesis. The first considerations regard the use of inorganic nanoparticles as fillers. Next, some of the possible applications for nanocomposites are described, evidencing the large impact of these nanomaterials in different technological fields.
A brief review of the methods currently used to modify the inorganic materials surface is also presented. The review is concluded with a description of the methods most commonly used to prepare nanocomposites, with special attention to controlled/living radical polymerization (CRP/LRP) mechanisms on aqueous media, and from inorganic surfaces.

In the second chapter the preparation and characterization of Bi_2S_3/SiO_2/poly(styrene) nanocomposites is presented. The Bi_2S_3 nanofibers were previously covered with SiO_2, and modified with a silane coupling agent, (MPS). Two different *in situ* polymerization techniques were used in the preparation of these nanocomposites: emulsion and suspension. The polymerization technique was tuned in order to obtain homogeneous nanocomposites, based on the type and dimensions of the fillers and on the target morphology for the final particles. The results have shown that the morphology observed for the final nanocomposites is strongly influenced by several parameters concerning the synthetic procedure, namely the polymerization technique used and the modification carried out on the inorganic fillers surface.

The third chapter, is devoted to study of the characteristics of the different surfaces present in SiO_2/poly(styrene) nanocomposites, along the synthesis process. The results substantiate the importance of the interactions between polymers and fillers, in the morphology and characteristics of these nanocomposites, when prepared by *in situ* emulsion polymerization.
The influence of the use of the silane coupling agent MPS in aqueous media on the final properties of the nanocomposites was also investigated.

These studies were carried out by measuring contact angles, specific surface areas, and the porosity of the materials, throughout the synthesis of the SiO_2/poly(styrene) nanocomposites.

The fourth chapter is concerned with the synthesis and characterization of QDs/Polymer nanocomposites prepared via *in situ* miniemulsion polymerization. In the first part, conventional radical polymerization was used to prepare poly(styrene) and poly(butyl acrylate) nanocomposites in the presence of CdS and CdSe QDs. The optical properties of the nanocomposites were evaluated by Visible absorption and PL. Quantum confinement effects were assigned to the nanocomposites due to the presence of the QDs.

In the fifth chapter, two controlled/living radical polymerization (CRP/LRP) mechanisms: ATRP and RAFT, were investigated to prepare QDs/Polymer nanocomposites. In this case, the polymerization was carried out directly from the surface of the QDs, and a higher control over the polymer characteristics ($\overline{M}_n$ and PDI) was obtained.

In this thesis, new routes have been opened to the understanding and optimization of the mechanisms of nanocomposites formation, as well as the nature of the interactions between inorganic/organic interfaces. These nanomaterials evidence exhibit unique properties that allow anticipating potential technologic applications.

***Theoria, Poiesis, Praxis* – Aristóteles**

" Teoria, Acção, Prática"

Motto da Universidade de Aveiro

Publicações resultantes desta Tese:

1- Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.M.V.; Monteiro, T.; Trindade, T.; "Polymer encapsulation of CdE (E= S, Se) quantum dots ensembles via *in situ* radical polymerization in miniemulsion" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 766.

2- Peres, M.; Costa, L.C.; Neves, A.; Soares, M-J.; Monteiro, T.; Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; Kholkin, A.; Alves, E.; "A green-emitting CdSe/Poly(butyl acrylate) nanocomposite", *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1969.

3- Lehocký. M.; Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.M.V.; Coutinho, J.A.P.; "Preparation and characterization of hybrid organic/inorganic nanocomposites by *in situ* miniemulsion polymerization", *Materials* Science Forum **2005**, Vol. 514-516, 1201.

4- Esteves, A.C.C.; Bombalski, L.; Cusick B.; Trindade, T.; Matyjaszweski, K.; Barros-Timmons, A.; "AGET ATRP in miniemulsion from functionalized CdS QD´s surface", *Polym. Preprint (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **2005**, *46*, 2, 134.

5- Lehocký. M.; Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.M.V.; Guimarães, V.L.A.; Lapčík L.; Trindade, T.; Coutinho, J.A.P.; "Silica encapsulation via *in situ* emulsion polymerization: Studies on surface's characteristics", aceite para publicação em *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**.

6- Esteves, A.C.C.; Neves, M.C.; Barros-Timmons, A.; Bourgeat-Lami, E.; Liz-Marzán L.; Trindade, T.; "Synthesis of SiO_2-coated Bi_2S_3/poly(styrene) nanocomposites by *in situ* polymerization", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6*, 1.

7- Esteves, A.C.C.; Bombalski, L.; Trindade, T.; Matyjaszweski, K.; Barros-Timmons, A.; "Polymer grafting from CdS Quantum Dots via AGET ATRP in miniemulsion", *Small* **2007**, em impressão.

Proceedings

1- Barros-Timmons, A.M.V.; Esteves, A.C.C.; Trindade, T.; "*In situ preparation of polymer based nanocomposites by emulsion and miniemulsion polymerization"*. EUROGREENPOL: Summer School on green Chemistry of polymers". Iasi (Roménia) Agosto **2005**.

2- Esteves, A.C.C.; Neves, M.C.; Barros-Timmons, A.M.V..; Trindade,T.; Bourgeat-Lami, E.; Liz-Marzán, L.; "*Synthesis and properties of SiO_2-coated Bi_2S_3/polymer nanocomposites"* XI Congreso Nationale de Materiales. Vigo (Espanha) Julho **2006**. (ISBN: 84-8158-323-5 vol II, p.1179)

3- Esteves, A.C.C.; Bombalski, L.; Sasso, B.; Matyjaszewski, K.; Hodge, P.; Trindade, T.; Barros-Timmons, A.M.V. "*Living/controlled polymerization mechanism towards tailor-made QDs/polymer nanocomposites"*. "MACRO 2006-World Polymer Congress" Rio de Janeiro (Brasil) Julho **2006**.

Síntese e caracterização de nanocompósitos funcionais de matriz polimérica

Agradecimentos……...i)
Resumo…….……...……..iii)
Abstract…….……...……...……v)
Publicações ……...……...……...……vii)

Índice……...……..……...1
Lista de Abreviaturas ……...……...5

I. Introdução geral 9

I.1 Nanocompósitos de matriz polimérica: híbridos inorgânico-orgânico 10

I.1.1 Nanopartículas como cargas em materiais compósitos 10

I.1.1.a) Nanopartículas de sílica 12

I.1.1.b) Quantum dots: CdS e CdSe 13

I.1.2 Superfícies e interfaces: modificação de nanopartículas 16

I.2 Aplicações de nanocompósitos de matriz polimérica 19

I.3 Síntese de nanocompósitos de matriz polimérica 27

I.3.1 Estratégias de síntese de nanocompósitos 28

I.3.1.a) Polimerização in situ em meio aquoso 30

I.3.2 Polimerização radicalar *versus* polimerização radicalar controlada/viva (CRP/ LRP)…… 37

I.3.2.a) Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) 40

I.3.2.b) Polimerização controlada por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia (RAFT) 47

I.3.3 Polimerização iniciada a partir de mediadores de polimerização ancorados em superfícies inorgânicas (SIP). 52

I.4 Objectivos do trabalho de investigação 59

II. Nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/polímero 61

II.1 Introdução ***61***

II.2 Preparação e modificação de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 com MPS ***62***

II.3 Preparação e caracterização de nanocompósitos do tipo Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) ***66***

II.3.1 Polimerização radicalar *in situ* em emulsão 67

II.3.2 Polimerização radicalar *in situ* em suspensão 75

II.4 Conclusões e trabalho futuro ***78***

III. Nanocompósitos de SiO_2/polímero 81

III.1 Introdução ***81***

III.2 Influência das características superficiais das partículas na preparação de nanocompósitos de SiO_2/polímero. ***85***

III.2.1 Nanopartículas de SiO_2: preparação e caracterização 85

III.2.2 Modificação superficial e caracterização da superfície das nanopartículas de SiO_2 com MPS 87

III.2.3 Preparação e caracterização de nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) 90

III.3 Utilização do comonómero funcional 3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano (MPS) na polimerização radicalar em emulsão. ***97***

III.4 Conclusões e trabalho futuro ***106***

IV. Nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização radicalar 109

IV.1 Introdução ***109***

IV.2 Preparação e caracterização de QDs de CdS e CdSe. ***110***

IV.3 Polimerização radicalar convencional in situ em miniemulsão. ***112***

IV.3.1 Caracterização óptica dos nanocompósitos do tipo QDs/polímero 119

IV.4 Conclusões e trabalho futuro ***124***

V. Nanocompósitos de QDs/polímero por CRP/LRP 127

V.1 Polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP) ***130***

V.1.1 Síntese do ligando contendo o iniciador de ATRP (THPO-Cl) 130

V.1.2 Modificação de QDs de CdS com o iniciador de ATRP. 135

V.1.3 AGET ATRP em miniemulsão a partir da superfície de QDs de CdS. 140

V.2 Polimerização radicalar controlada por reacções reversíveis adição- fragmentação de agentes de transferência de cadeia (RAFT)..... 149

V.2.1 Preparação do ligando contendo o agente de transferência de cadeia para polimerização RAFT (THPO-CPDB) 150

V.2.2 Modificação de QDs com o ligando contendo o agente de transferência de cadeia (CPDB). 154

V.2.3 Polimerização RAFT em miniemulsão 157

V.3 Conclusões e trabalho futuro..... 167

VI. Conclusões gerais e perspectivas de trabalho futuro 171

VII. Experimental..... 179

VII.1 Geral..... 179

VII.1.1 Reagentes e procedimentos gerais..... 179

VII.1.2 Instrumentação..... 180

VII.2 Nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/polímero..... 183

VII.2.1 Síntese, modificação e caracterização de nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2 183

VII.2.2 Síntese de matrizes poliméricas e de nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) 184

VII.2.2.a) Polimerização in situ em emulsão. 184

VII.2.2.b) Polimerização in situ em suspensão..... 185

VII.2.3 Caracterização dos nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) 185

VII.3 Nanocompósitos de SiO_2/polímero..... 186

VII.3.1 Síntese, modificação e caracterização de nanopartículas de SiO_2 186

VII.3.2 Síntese de matrizes poliméricas e dos nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) 187

VII.3.3 Caracterização de nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno)..... 188

VII.3.4 Síntese de poli(estireno) com diferentes quantidades de MPS..... 189

VII.4 Nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização radicalar 189

VII.4.1 Síntese e caracterização de QDs de CdS e CdSe..... 189

VII.4.2 Síntese de matrizes poliméricas e de nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização radicalar *in situ*.....190

VII.5 Síntese de nanocompósitos de QDs/polímero por CRP/LRP*.....*191

VII.5.1 Polimerização CRP/LRP por transferência de átomo (AGET ATRP).....191

VII.5.1.a) Síntese do ligando THPO-CL.....*191*

VII.5.1.b) Modificação de QDs de CdS com o ligando THPO-Cl.....*192*

VII.5.1.c) Síntese de nanocompósitos QDs/polímero por polimerização por AGET ATRP.....*193*

VII.5.1.d) Caracterização dos nanocompósitos QDs/polímero obtidos por AGET ATRP.....*194*

VII.5.2 Polimerização controlada/viva por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia (RAFT).....195

VII.5.2.a) Síntese do percursor bis(tiobenzoil)disulfito (DTB).....*195*

VII.5.2.b) Síntese do agente de transferência CPDB (ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil) sulfanilpentanoíco).....*197*

VII.5.2.c) Síntese do ligando THPO-CPDB.....*198*

VII.5.2.d) Modificação dos QDs-TOPO com o ligando THPO-CPDB.....*198*

VII.5.2.e) Polimerização in situ em miniemulsão.....*199*

Referências……...…203

Lista de Tabelas……...……..……....221

Lista de Figuras…….....222

Anexos

Lista de Abreviaturas

AGET Activadores gerados por transferência de electrões *(activators generated by electron transfer)*

AIBN 2-2'-Azobis(isobutironitrilo)

AFM Microscopia de força atómica

Acid. Asc. Ácido ascórbico

ATRA Polimerização radicalar por adição (*atom transfer radical addition*)

ATRP Polimerização radicalar por transferência de átomo *(Atom transfer radical polymerization)*

BPMODA N,N-bis(2-piridilmetil)octadecilamina

BPO Peróxido de benzoílo

bPy Bi-piridina

CMC Concentração micelar crítica

CPDB 4-ciano-4-(tiobenzoil)-sulfanil-pentanoíco.

CRP Polimerização radicalar controlada *(Controlled radical polymerization)*

CTA Agentes de transferência de cadeia

CTMA-Cl Cloreto de cetiltrimetilamónio

$\overline{D}$ Diâmetro médio

DCC N,N-Diciclo(hexil)carbodiímida

DLS Dispersor de luz dinâmico

DMAp 4-Dimetilaminopiridina

DMF Dimetilformamida

DP_n Grau de polimerização

DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourrier
HPMA	Metacrilato de 2-hidroxipropilo
LEDs	Díodos emissores de luz.
LRP	Polimerização radicalar viva *(Living radical polymerization)*
$\overline{M}_w$	Peso molecular médio
$\overline{M}_n$	Peso molecular médio ponderado
MPS	3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano
NMP	Polimerização mediada por nitróxidos *(Nitroxide mediated polymerization)*
KPS	Perssulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)
QDs	Pontos quânticos (*Quantum dots*)
RAFT	Polimerização controlada por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia (*Reversible addition-fragmentation chain transfer*)
R_h	Raio hidrodinâmico
RMN ^{1}H	Ressonância magnética nuclear de Protão 1.
RMN ^{35}P	Ressonância magnética nuclear de Fósforo 35.
PDI	Polidispersividade
PE	Poli(etileno)
PIB	Poli(isobutileno)
P*n*-BA	Poli(*n*-acrilato de butilo)
P*t*-BA	Poli(*t*-acrilato de butilo)
PL	Fotoluminescência
PMEMA	Poli(acrilato de 2-metoxietilo)

PSt	Poli(estireno)
Py	Piridina
RT PL	Fotoluminescência à temperatura ambiente
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SIP	Polimerização iniciada a partir da superfície (*Surface Initiated Polymerization*)
SPM	3-sulfopropil-metacrilato de potássio
St	Estireno
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
TEOS	Tetra(etoxi)ssiloxano
TGA	Análise termogravimétrica
TMOS	Tetra(metoxi)ssiloxano
THP	Tris(hidroxipropil)fosfina
THPO	Óxido de tris(hidroxipropil)fosfina
TOP	Trioctilfosfina
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
UV/ Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta/ visível
VA	Acetato de vinilo

I. Introdução geral

O desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados tem sido nas últimas décadas, um tópico muito activo e estimulante no domínio da Ciência e Engenharia de Materiais. Os conhecimentos fundamentais adquiridos sobre os nanomateriais *per si*, o desenvolvimento e optimização de novos métodos de síntese, e a disponibilidade de técnicas de caracterização e processamento avançadas, colocaram à disposição dos investigadores novas ferramentas, que permitem o controlo estrutural dos materiais à escala nanométrica.

Dentro da área dos nanomateriais, os nanocompósitos híbridos destacam-se entre os mais promissores desta "nanoEra" emergente. Os nanocompósitos vão muito além do desempenho dos compósitos convencionais, abrindo caminhos para novas propriedades e aplicações. Estas propriedades resultam das contribuições individuais de cada componente, e também das interacções sinergéticas entre os componentes que interagem quase ao nível molecular.

De entre os vários tipos de nanocompósitos existentes (orgânico-orgânico, inorgânico-orgânico e inorgânico-inorgânico), destacam-se nesta tese os que são constituídos por nanopartículas inorgânicas e polímeros orgânicos, e serão aqui referidos como *nanocompósitos de matriz polimérica*, ou *nanocompósitos híbridos*.

Apresenta-se em seguida uma revisão dos desenvolvimentos recentes nesta área. Serão aqui abordados assuntos de carácter geral, fundamentais para a discussão ao longo desta dissertação, bem como uma descrição do "estado da arte", no que diz respeito a materiais nanocompósitos de matriz polimérica, processos de síntese e aplicações.

Devido ao carácter multidisciplinar deste tópico, e ao crescente número de publicações nos últimos anos, esta introdução tentará ser objectiva e focada no tipo de materiais nanocompósitos investigados. Apresenta-se na introdução de cada capítulo uma revisão mais detalhada dos trabalhos anteriormente efectuados por outros investigadores, sobre cada tipo de nanocompósitos preparado.

I.1 Nanocompósitos de matriz polimérica: híbridos inorgânico-orgânico

I.1.1 Nanopartículas como cargas em materiais compósitos

A utilização de nanopartículas como cargas em nanocompósitos poliméricos tem sido bastante explorada, devido maioritariamente à elevada área superficial das nanopartículas que promove as interacções físicas/químicas com a matriz polimérica. Estas interacções podem ter um papel importante na dinâmica molecular do polímero, e têm sido descritas alterações significativas nas propriedades do material final relacionadas com a inserção das nanopartículas, nomeadamente ao nível do comportamento mecânico e/ou térmico da matriz polimérica. Para além disso, quanto menor for a dimensão das partículas, mais fácil será a sua estabilização e dispersão em solventes, monómeros ou matrizes poliméricas. Um último aspecto extremamente interessante reside no facto de se registarem, para alguns materiais, propriedades únicas resultantes de efeitos de confinamento espacial à medida que nos aproximamos do regime nanométrico. Estas propriedades não se observam nos materiais macrocristalinos quimicamente análogos, e permitem utilizar menores quantidades de cargas para obter resultados superiores, comparativamente aos compósitos tradicionais.

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos novos métodos de síntese de nanopartículas com elevada qualidade e distribuição de tamanhos estreita. No entanto, algumas das limitações actuais da utilização das nanopartículas em larga escala, estão relacionadas com o conhecimento profundo dos mecanismos e *scale up* destes processos de síntese.

Nesta tese foram utilizadas três tipos de nanopartículas: nanoesferas de dióxido de silício (sílica amorfa, SiO_2), nanofibras de Bi_2S_3 recobertas com uma camada de SiO_2 e *quantum dots* (QDs) de CdS e CdSe. A escolha destes materiais teve em conta as suas propriedades químicas/físicas e também a aplicação de nanocompósitos contendo este tipo de cargas, em diversas áreas tecnológicas.

As nanopartículas de SiO_2 são um dos tipos de cargas que tem sido mais utilizada na preparação de materiais híbridos, e foram também utilizadas em trabalhos anteriores com

nanocompósitos de matriz polimérica.[1] Existe actualmente na literatura um conhecimento sólido sobre os materiais siliciosos e a sua química de superfície, o que é extremamente importante para preparação e estudo de nanocompósitos, onde as interfaces adquirem um papel fundamental. Este tipo de materiais apresenta frequentemente propriedades térmicas e mecânicas melhoradas, e os métodos de síntese e caracterização aplicados a nanocompósitos com nanopartículas de SiO_2, podem ser facilmente adaptados para materiais com outras cargas inorgânicas semelhantes, ou que se apresentem recobertas por uma camada de SiO_2, como o presente caso das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2.

Os compostos de bismuto têm atraído a atenção de vários investigadores devido ao vasto leque de possíveis aplicações para estes materiais tais como pigmentos para a indústria de tintas[2] ou em aplicações biológicas e farmacêuticas[3]. Dentro dos compostos de bismuto, o Bi_2S_3 é particularmente interessante, pois sendo um semicondutor que apresenta um hiato óptico de 1.3 eV, absorve na região do visível e pode ser usado como um material não tóxico, por exemplo em dispositivos de conversão de energia solar.[4] Por outro lado, podem ser preparadas nanopartículas de Bi_2S_3 com diferentes morfologias, que constituem interfaces propícias à modificação da superfície e à preparação de materiais compósitos com propriedades térmicas e mecânicas superiores.[5]

No caso dos QDs de CdS e CdSe utilizados neste trabalho, pretendia-se tirar partido das suas propriedades ópticas, e dos efeitos de confinamento quântico. A sua incorporação em matrizes poliméricas origina nanomateriais com propriedades ópticas avançadas, e com aplicação em áreas como a optoelectrónica ou em biomedicina.

Por se tratarem de nanopartículas "modelo", no que diz respeito às características acima referidas, descrevem-se em seguida a título de exemplo, aspectos fundamentais relacionados com a síntese, morfologia e caracterização de nanopartículas de SiO_2 e de QDs de semicondutor (CdS e CdSe). A revisão aqui efectuada servirá também de suporte à discussão dos resultados obtidos nesta tese.

I.1.1.a) Nanopartículas de sílica

A utilização da sílica como carga em materiais compósitos terá surgido há algumas décadas atrás, motivada pela abundante disponibilidade deste material, onde encontramos sílica com morfologias distintas conforme a sua natureza: cristalina (ex. quartzo) ou amorfa (ex. sílica gel). O desenvolvimento de métodos de preparação de partículas de sílica coloidais ou com dimensões nanométricas, fomentou um novo impulso na investigação destes materiais, quer ao nível fundamental quer com vista a potenciais aplicações práticas.

Um dos principais motivos do grande interesse na sílica prende-se com as suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas, que impulsionaram a sua utilização num vasto leque de áreas, tais como em tintas e revestimentos, isolamento eléctrico e térmico, sensores de humidade e retardadores de chama, em catálise, cromatografia, cosmética, na indústria farmacêutica ou ainda na indústria de alimentos. Por outro lado, existe actualmente um conhecimento sólido na literatura sobre a sílica e os seus derivados, nomeadamente no que diz respeito à preparação de coloides e nanopartículas de sílica com diferentes tamanhos na gama nanométrica.[6] Estes métodos de síntese são relativamente simples e permitem preparar amostras de elevada pureza, com distribuições de tamanhos muito estreitas. Para além destas vantagens, um baixo custo quer das matérias-primas quer do processo de síntese, tornou a sílica num candidato preferencial para diversas aplicações industriais.
Em 1968 Stöber *et al*[7] descreveram um método para preparar nanopartículas esféricas de sílica, com distribuição de tamanhos estreita e que permite controlar as dimensões das esferas, variando os parâmetros da reacção. Este método baseia-se em reacções de hidrólise e condensação a partir de precursores inorgânicos na presença de um catalisador, e é tipicamente um processo sol-gel[8]

Após este trabalho, inúmeros autores publicaram estudos relacionados com partículas de SiO_2 e outros óxidos, nomeadamente sobre a cinética e o mecanismo da sua formação, o estudo das suas propriedades[9], modificações ao método[10], modificações da superfície de forma a obter um revestimento orgânico[11] e ainda preparação de novas nanoestruturas, tais como filmes finos e homogéneos que podem ser depositados em substratos diversos.[12]

I.1.1.b) *Quantum dots*: CdS e CdSe

Os materiais semicondutores II/VI são particularmente interessantes devido às suas propriedades ópticas, sobretudo na região espectral do visível entre 400-700nm. Os *Quantum dots* (QDs) são nanocristais de semicondutor, que apresentam diâmetros que estão tipicamente entre 2-10 nm (na ordem dos 200-10000 átomos por QD)[13] e que devido às suas dimensões, exibem confinamento tridimensional dos portadores de carga. Este confinamento quântico dos pares electrão-lacuna confere ao nanocristal comportamentos ópticos diferentes dos macrocristais semicondutores análogos, o que tem motivado inúmeros estudos sobre destes nanomateriais.[14] [15] [16]

O macrocristal de um semicondutor possui electrões na banda de valência que podem ser excitados à banda de condução (de maior energia), por exemplo por absorção de fotões. Num nanocristal esta diferença de energia denominada por hiato óptico (E_g) do semicondutor é inversamente proporcional ao tamanho do nanocristal. (Figura 1)

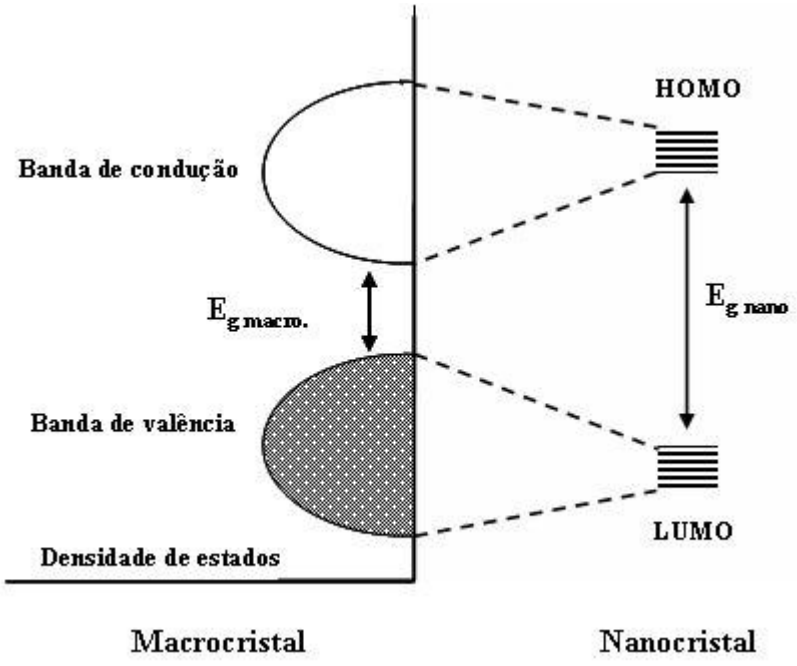


Figura 1: Esquema das orbitais moleculares e estrutura de bandas para macro e nanocristais de um semicondutor que exibe efeitos de confinamento quântico. Adaptado[14]

À medida que o diâmetro da partícula diminui, passam a existir níveis discretos de energia, o hiato óptico do semicondutor aumenta, e como tal a energia absorvida para excitar o electrão até ao nível de maior energia é superior. (Figura 1) Portanto, um desvio da banda de absorção no espectro óptico para maior energia (menor comprimento de onda), que é frequentemente referido como um desvio para o azul (*blue shift*), significa neste contexto uma redução do tamanho médio dos nanocristais.

Este efeito de confinamento quântico permite estimar o diâmetro dos QDs a partir do seu espectro de absorção no visível. Em 1984 L. Brus[17], deduziu uma equação com base no modelo da massa efectiva, que relaciona o hiato óptico do semicondutor nanocristalino ($E_g\,nano$) com o raio da partícula (r_0). (Equação 1)

Equação 1 $$\Delta E = E_g macro - E_g nano = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 r_o^{\,2}} \bullet \left[\frac{1}{m_e^{\,*}} + \frac{1}{m_h^{\,*}} \right] - \frac{1.78 e^2}{\varepsilon r_0} - 0.248 E^*_{ryd}$$ [17]

Na Equação 1, $m_e^{\,*}$ e $m_h^{\,*}$ são as massas relativas do electrão e da lacuna respectivamente, para um determinado semicondutor, em relação à massa do electrão livre (m_0). O primeiro termo corresponde à energia cinética e varia inversamente com o quadrado do raio do electrão livre (r_0); o segundo termo corresponde à atracção de Coulomb entre os portadores de carga e varia inversamente com o raio do electrão livre (r_0) e finalmente o terceiro termo corresponde à contribuição da energia efectiva de Rydberg E_{Ryd}.[17]

Desde a primeira dedução da equação de Brus, surgiram inúmeros trabalhos que mostraram a aplicação deste modelo a vários tipos de nanocristais de semicondutores (CdS, ZnS[18], CdSe[19], PbS[20]) e os fenómenos físicos que ocorrem nos QDs têm sido intensivamente investigados. Por outro lado, surgiram também outros modelos mais complexos que permitem ultrapassar algumas das limitações encontradas na equação de Brus.

O comportamento óptico deste tipo de QDs (semicondutores II/VI), no que diz respeito à absorção de radiação electromagnética é relativamente simples de entender. No entanto,

neste caso o estudo da emissão de radiação é bastante complexo e requer conhecimentos sólidos acerca dos mecanismos que a originam.[21] [22] Os mecanismos de recombinação (electrão-lacuna) radiativa estão estreitamente relacionados com a superfície dos materiais e os defeitos existentes. Vários autores mostraram que as propriedades de fotoluminescência (PL) de QDs de CdS[23] e CdSe[24] variam com as características da sua superfície. Henglein *et al*[24] por exemplo, estudaram a PL de QDs de CdSe com diferentes ligandos coordenados na superfície. Os autores referem que um melhor revestimento da superfície com ligandos orgânicos ou uma ligação mais forte dos ligandos, originam uma maior quantidade relativa de recombinações radiativas maior, o que resulta numa intensidade de luminescência superior.[24] Por outro lado, os defeitos em nanocristais estão frequentemente localizados na superfície, e a sua existência promove mecanismos de recombinação não radiativa, que diminuem o rendimento quântico da PL.

A manipulação química dos ligandos que coordenam à superfície, surgiu assim como uma forma diligente de controlar as características dos QDs, e melhorar as suas propriedades ópticas. Um procedimento alternativo é o revestimento dos nanocristais com uma camada de ZnS, em estruturas do tipo núcleo-coroa, (CdSe)ZnS[25] e (CdS)ZnS[26]. Este tipo de nanoestruturas apresenta geralmente elevados rendimentos quânticos.

Outros factores que podem alterar as propriedades ópticas dos nanocristais estão relacionados com a degradação e perda de estabilidade dos QDs. Várias estratégias têm sido desenvolvidas para proteger e/ou estabilizar estes nanomateriais, sem alterar significativamente as suas propriedades. Alguns exemplos são, o revestimento com uma camada de SiO_2[27] [28], a inserção em matrizes poliméricas[29, 30] [31] e ainda a coordenação de polímeros com grupos funcionais específicos na superfície dos QDs[32] [33].

Após uma primeira fase de exploração das propriedades ópticas dos QDs, surgiu a necessidade de estabelecer novos métodos de síntese, para preparar eficientemente amostras de elevada qualidade óptica e com distribuições de tamanhos monodispersas. Num artigo de revisão Esteves e Trindade[34] descrevem alguns dos métodos mais comuns na síntese de QDs de semicondutores II/VI.

Entre os vários métodos que têm sido referidos para a síntese de QDs de CdS e CdSe, os mais promissores foram sem dúvida os que envolvem o óxido de trioctilfosfina (TOPO), como solvente e simultaneamente como ligando.[35] O TOPO actua como agente estabilizador evitando a agregação dos QDs, mas também como agente protector reduzindo o risco de degradação. Sabe-se que o TOPO coordena à superfície de QDs de CdS e CdSe posicionando-se com as longas cadeias alifáticas direccionadas para o exterior da nanopartícula.[36] [37] Este facto confere um carácter hidrofóbico aos QDs tornando-os compatíveis com solventes orgânicos, monómeros e matrizes poliméricas orgânicas.

A utilização de precursores unimoleculares[38] [39] na preparação de QDs protegidos com TOPO foi um avanço significativo, e surgiu como uma alternativa à utilização de alguns compostos tóxicos e pirofóricos a elevada temperatura, como por exemplo o $Cd(CH_3)_3$. O princípio deste método consiste na nucleação e crescimento dos QDs em TOPO, a partir de um precursor onde os elementos do semicondutor já se encontram ligados. De uma forma geral, os precursores permitem obter nanocristais com tamanhos bem definidos e elevada cristalinidade, através de um controlo rigoroso da temperatura e do tempo de reacção.[38] Este foi também o método utilizado nesta dissertação, para preparar nanocristais de CdS e CdSe, tal como será referido adiante.

Existem actualmente vários métodos de síntese de QDs disponíveis, e os investigadores procuram agora possíveis aplicações para estes nanomateriais, tais como em células solares[40], na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica[41], ou em aplicações biomédicas[42] [43].

I.1.2 Superfícies e interfaces: modificação de nanopartículas

Os materiais compósitos são frequentemente escolhidos para dispositivos de alta tecnologia, uma vez que conseguem responder aos requisitos de elevado desempenho deste tipo de aplicações. Contudo, sabe-se que as propriedades destes compósitos estão estreitamente relacionadas com uma boa adesão entre a matriz polimérica e as cargas inorgânicas (partículas esféricas, estruturas lamelares ou fibras). A preparação da interface

carga inorgânica-polímero é um dos passos críticos na preparação de qualquer compósito e, em particular na síntese de nanocompósitos, onde as dimensões das nanopartículas originam uma elevada área interfacial.

No sentido de obter materiais mais homogéneos é necessário compatibilizar os componentes do compósito, uma vez que as cargas inorgânicas são predominantemente hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos. Uma das formas encontradas para reduzir este problema consiste na funcionalização da matriz polimérica. Grubbs[44] por exemplo, descreve num artigo de revisão vários casos de utilização de copolímeros de bloco funcionais para preparar híbridos do tipo nanopartículas-metálicas/polímero. Os copolímeros preparados possuem funcionalidades específicas, com maior afinidade de um dos blocos para as partículas inorgânicas. A manipulação dos blocos do copolímero, através da alteração das condições do meio (tais como solvente, temperatura ou a própria composição), permite alterar a sua microestrutura e obter materiais nanoestruturados com morfologias distintas (exemplo na Figura 2).

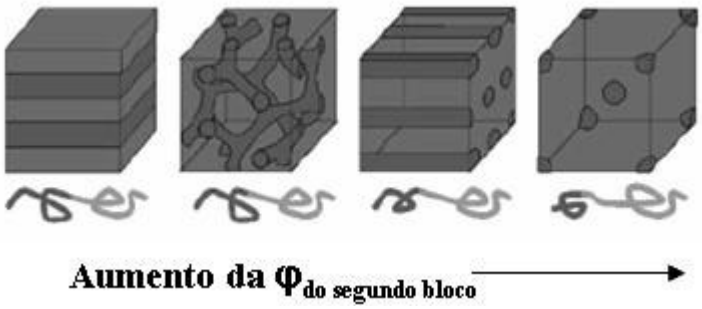


Figura 2: Ilustração da influência da variação da composição do copolímero na fracção volúmica relativa (φ) de um dos blocos, na morfologia de um volume constante de polímero. Adaptado[44]

O desenvolvimento deste tipo de materiais permite a incorporação de nanopartículas (esferas, cilindros ou tubos) com determinada distribuição na matriz polimérica, tendo em vista potenciais aplicações como materiais estruturados para localização de espécies metálicas, e em dispositivos tecnológicos para litografia ou "nanodetecção" de metais.[44] Um outro exemplo de compatibilização dos componentes, é a incorporação de grupos

inorgânicos na matriz polimérica, através da co-polimerização com monómeros contendo grupos funcionais, tais como trialkoxissilanos[45] ou grupos capazes de coordenar a centros metálicos[46].

Uma estratégia distinta e que tem sido largamente aplicada neste contexto, consiste na modificação da superfície das partículas inorgânicas pré-formadas, de forma a estabelecer interacções físicas ou químicas, entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Nesta estratégia existem essencialmente três vias possíveis para modificar a superfície das nanopartículas, ilustradas na Figura 3.

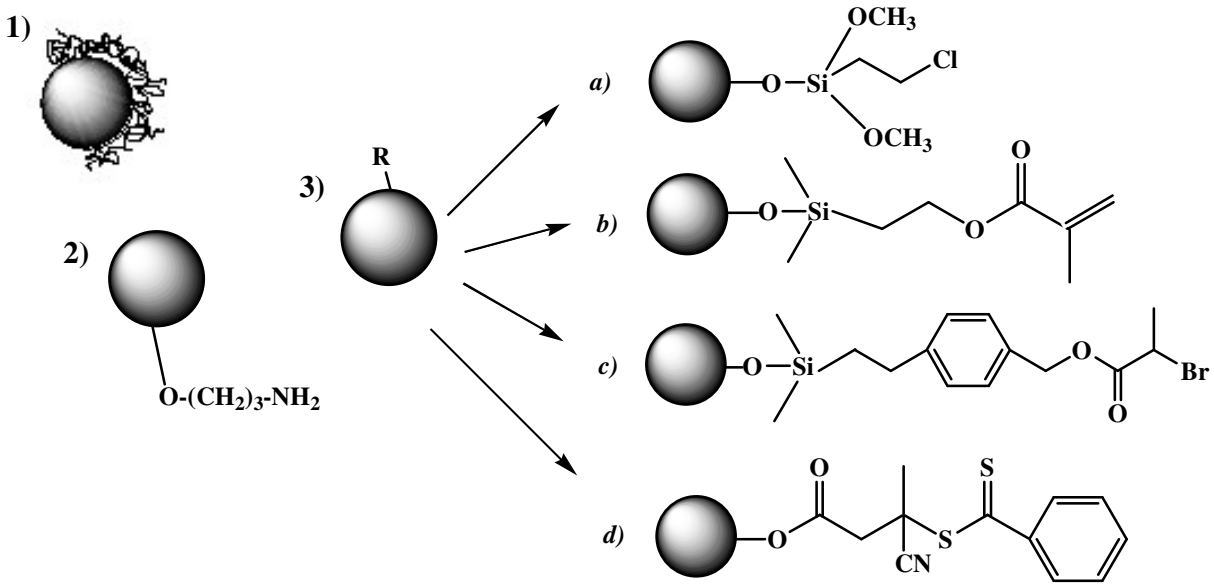


Figura 3: Exemplos de estratégias de modificação da superfície de nanopartículas inorgânicas pré-formadas, para promover a compatibilização com a matriz polimérica.

A primeira opção **1)** consiste na adsorção de polímeros ou surfactantes orgânicos que estabilizam as nanopartículas e promovem a sua dispersão no meio orgânico (solvente, monómero ou polímero)[47]. Contudo, esta estratégia tem vindo a ser menos utilizada, uma vez que a adição de estabilizadores pode ter consequências indesejáveis na reologia e estabilidade da dispersão final. Por outro lado, não existe uma ligação (covalente) entre as duas fases e se o sistema não for optimizado, pode ocorrer segregação de fases.

Em alternativa, as outras duas vias de modificação **2)** e **3)** consistem no ancoramento de moléculas na superfície das nanopartículas. Seguindo a opção **2)** podem ancorar-se na superfície moléculas orgânicas contendo grupos terminais que conferem alguma hidrofobicidade às nanopartículas, como por ex. aminas[28, 48, 49]. Dentro da opção **3)** existem várias possibilidades de ancoramento de moléculas com grupos terminais distintos, tais como: ***a)*** grupos funcionais reactivos (por ex. COOH ou Cl); ***b)*** grupos polimerizáveis[50] [51], ***c)*** iniciadores de polimerização[52] [53] ou ainda ***d)*** agentes de transferência de cadeia[54] [55].

As estratégias de ancoramento de grupos funcionais activos têm vindo a ser cada vez mais utilizadas e desenvolvidas. Dentro desta categoria, Esteves *et al*[56] descreveram num artigo de revisão, alguns dos procedimentos mais utilizados na modificação de nanopartículas de SiO_2, que se podem igualmente aplicar a outros tipos de cargas. Kickelbick G.[8] apresentou também alguns exemplos destes procedimentos, abordando com maior destaque o ancoramento de grupos funcionais activos (opção **3)**), em diferentes tipos de nanopartículas inorgânicas. Actualmente, as estratégias de modificação das cargas inorgânicas, que permitem o controlo das características da matriz polimérica *in situ* durante o seu processo de síntese (opção **3)**: ***b)***, ***c)*** e ***d)***), são cada vez mais utilizadas. Algumas destas estratégias serão referidas adiante, durante a descrição dos novos métodos de polimerização iniciada a partir de mediadores de polimerização ancorados em superfícies inorgânicas (SIP) (do inglês *Surface Initiated Polymerization*). (secção I.3.3) Esta foi aliás, a estratégia seleccionada para a preparação de alguns dos nanocompósitos de matriz polimérica preparados nesta dissertação, tal como será descrito nos capítulos de II a V.

I.2 Aplicações de nanocompósitos de matriz polimérica

A utilização de nanomateriais compósitos poliméricos tem vindo a aumentar rapidamente nos últimos anos, e em muitas aplicações estes vieram substituir a utilização de outros materiais convencionais tais como metais, madeira ou fibras naturais (algodão, lã, etc.)

Uma matriz polimérica confere aos compósitos características únicas inerentes aos

polímeros, consoante a sua composição, estrutura e propriedades. Para além disso, os polímeros são normalmente de fácil processamento o que permite o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos. A escolha da matriz polimérica é normalmente governada pelas suas propriedades térmicas e mecânicas, mas outras propriedades como: estabilidade química, biocompatibilidade, comportamento óptico/electrónico ou natureza hidrofóbica/hidrofílica da matriz, podem ser também obtidos através da escolha do polímero mais adequado.

Os nanocompósitos híbridos de matriz polimérica encontram aplicação nos mais diferentes campos, devido às inúmeras possibilidades de combinações de cargas inorgânicas e matrizes poliméricas, que abrem constantemente perspectivas para novos materiais avançados. Num artigo de revisão por Sanchez *et al*[57] são apresentadas várias das aplicações e dispositivos actualmente comercializados, que utilizam nanocompósitos híbridos. Nesta introdução serão apenas referidas algumas das possíveis aplicações, a título de exemplo da enorme potencialidade destes materiais nanocompósitos. A abordagem será feita tendo em conta a relação entre as propriedades exibidas pelos nanocompósitos, e as aplicações possíveis para os respectivos nanomateriais híbridos.

Propriedades ópticas

No âmbito das propriedades ópticas uma das áreas de aplicação para os nanocompósitos reside nos dispositivos optoelectrónicos e fotónicos, de entre os quais se destacam os díodos emissores de luz (*LEDs*), os fotodíodos, e as células solares.[58] (Figura 4) Apesar destes dispositivos poderem ser preparados a partir de materiais poliméricos orgânicos, a utilização de sistemas nanocompósitos híbridos oferece grandes vantagens. Os nanocompósitos podem apresentar maior estabilidade ao longo do tempo, maior resistência mecânica e térmica, e ainda propriedades introduzidas pelas cargas inorgânicas, como por exemplo, efeitos de confinamento quântico em que existe a possibilidade de controlar o comprimento de onda de absorção/emissão, através do tamanho das nanopartículas, para o mesmo tipo de semicondutor.[59]

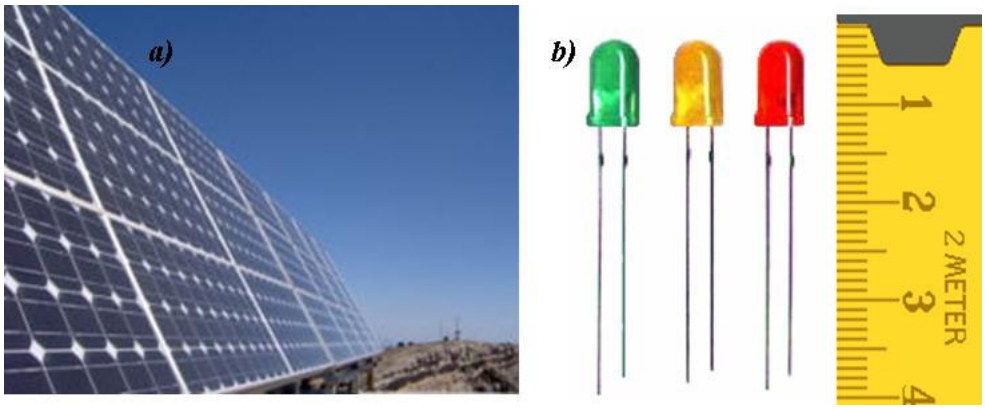


Figura 4: Exemplos de nanocompósitos híbridos em aplicações optoelectrónicas: a) painéis solares, b) LEDs.[60]

Bawendi *et al*[61] por exemplo, prepararam um LED misto, colocando um nanocompósito polimérico, contendo QDs do tipo (CdS)ZnS e (CdSe)ZnS numa matriz de poli(metacrilato de laurilo) (PLMA), num LED comercial azul de GaN. O LED misto emite cores diferentes dependendo do tipo e do tamanho dos QDs na matriz polimérica.

O controlo de características como: índice de refracção, espessura de filmes e camadas, e o processamento do material, são também factores importantes na preparação destes dispositivos optoelectrónicos. Por exemplo, devido ao seu elevado índice de refracção e estabilidade mecânica e térmica, os nanocompósitos contendo sílica, podem ser aplicados na preparação de materiais para as interfaces de fibras ópticas.[62]

Propriedades magnéticas

No que diz respeito a materiais com propriedades magnéticas, as principais aplicações encontram-se em dispositivos electro-magnéticos, na preparação de ferrofluidos e sensores, e em inúmeras aplicações biológicas tais como: identificação e imagiologia por ressonância magnética nuclear, tratamentos de tumores por hipertermia, e engenharia de tecidos biológicos. Para este tipo de aplicações, os nanocompósitos poliméricos devem apresentar determinadas características. Deverão consistir em nanopartículas com tamanhos e distribuição de tamanhos uniforme, com um conteúdo magnético elevado e homogeneamente distribuído. Em particular para aplicações biomédicas, os

nanocompósitos devem ainda apresentar baixa toxicidade, exibir alguma protecção em relação à libertação dos compostos contendo ferro para o meio, e apresentar selectividade em relação à sua actividade magnética, que permita optimizar o seu raio de acção.

Stöver *et al*[63] prepararam nanocompósitos poliméricos com propriedades magnéticas, em que as nanopartículas de ferro metálico foram preparadas *in situ* na presença de vários dispersantes poliméricos funcionalizados com penta-etileno-imina: poli(isobutileno) (PIB), poli(etileno) (PE) e poli(estireno) (PSt). As partículas de compósito são constituídas por um núcleo de ferro e uma coroa polimérica, ligada ao núcleo através dos grupos imina copolimerizados (polímeros de bloco) ou ancorados (*graft*) nos dispersantes. Os autores verificaram que a magnetização do material estava relacionada com a composição final do nanocompósito. As amostras para as quais registaram maior magnetização apresentavam conteúdo em Fe mais elevado, ou tamanhos superiores para os núcleos de Fe metálico.

Os investigadores Landfester e Ramirez[64] desenvolveram uma nova estratégia baseada num processo de miniemulsão para preparar ferrofluidos. Estes nanocompósitos consistem em partículas de poli(estireno) uniformes e estáveis ($\overline{D}$ variável entre 40-200 nm), que contêm várias nanopartículas de magnetite (Fe_2O_3, $\overline{D} \approx 10$ nm) encapsuladas no seu interior. Estes nanocompósitos apresentam um conteúdo em magnetite elevado (em alguns casos até 40 %), e a magnetização do nanocompósito indica que a magnetite se encontra encapsulada como nanopartículas individuais que apresentam um comportamento superparamagnético.[64] O encapsulamento com poli(estireno) protege as nanopartículas de magnetite da ocorrência de degradação, e providencia um suporte eficaz e pouco dispendioso, que pode ser posteriormente funcionalizado para possíveis aplicações biológicas.

Propriedades térmicas e de condutividade

A escolha da matriz polimérica para um nanocompósito baseia-se normalmente nas propriedades térmicas e mecânicas do polímero, mas estas podem também constituir uma desvantagem no caso de alguns materiais poliméricos, impedindo a sua utilização em determinadas aplicações. A inserção de cargas inorgânicas nos polímeros permite melhorar

estas propriedades, e produzir novos materiais poliméricos que vieram substituir alguns materiais clássicos à base de metais. Este facto foi especialmente relevante, por exemplo na indústria automóvel e aeronáutica que exigem constantemente materiais mais leves com elevado desempenho. A utilização de nanocompósitos poliméricos contendo argilas (silicatos) em componentes para automóveis é um exemplo das primeiras utilizações de nanocompósitos em aplicações práticas.[65]

Outros autores descreveram também alterações das propriedades térmicas, mecânicas e condutoras da matriz polimérica, através da inserção de nanopartículas.[66] [67] [68] Wilkie *et at*[69] por exemplo, prepararam nanocompósitos de poli(estireno)-argilas e poli(estireno)-grafite para estudar de que forma a inserção destas cargas altera a estabilidade térmica do polímero. Os autores verificaram que, nos nanocompósitos contendo argilas, a temperatura à qual se inicia a degradação térmica da matriz polimérica é superior, comparativamente ao polímero simples. No caso do nanocompósito contendo grafite este efeito não se verificou. Os investigadores estudaram ambos os nanocompósitos por difracção de raios-X, TEM, TGA e DSC, e concluíram que este efeito se deve à presença de ferro estrutural no nanocompósito contendo as argilas lamelares, o que não se verifica no outro caso em que o ferro não está nanodisperso na estrutura da grafite.

Kim *et al*[66] investigaram os efeitos da inserção de nanopartículas de SiO_2 simples e modificadas com grupos funcionais diferentes, na interface de um nanocompósito de resinas epóxi. Os grupos silanol da sílica foram substituídos por anéis epóxi (Si-epóxi), aminas (Si-NH_2) ou grupos isocianato (Si-NCO) que podem reagir com a matriz polimérica. As nanopartículas foram dispersas numa mistura da resina epóxi que foi posteriormente submetida a um processo de cura. Através de análises de SEM a uma zona de fractura do nanocompósito, os autores observaram que as características da interface e a dispersão das nanopartículas, são significativamente afectadas pelo tipo de modificação efectuada na superfície da SiO_2. (Figura 5)

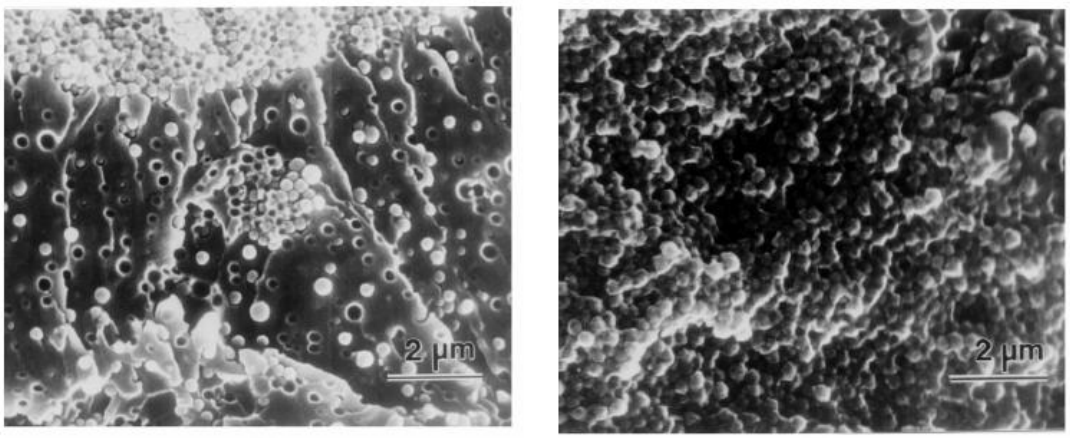


Figura 5: Imagens de SEM de zonas de fractura de nanocompósitos de SiO_2/resina epóxi com diferentes modificações da superfície da SiO_2: *esquerda)* apena*s* calcinação; *direita)* ancoramento de grupos epóxi (Si-epóxi).[70]

Nos nanocompósitos contendo os grupos epóxi (Si-epóxi) e amina (Si-NH_2), grupos funcionais mais pequenos e mais reactivos, a agregação das nanopartículas de SiO_2 é muito reduzida; a interface é mais uniforme e os nanocompósitos apresentam aumento da T_g do polímero e redução do coeficiente de expansão térmica.[70] Para todas as amostras restantes, os autores observaram aglomeração das nanopartículas de sílica na interface, e efeitos menos significativos nas suas propriedades térmicas. Estes resultados mostram claramente que inserção de cargas em matrizes poliméricas, acompanhadas de um processo de compatibilização entre os componentes, pode produzir materiais mais homogéneos e com propriedades melhoradas. Hsiue *et al*[71] prepararam também nanocompósitos de SiO_2-resina epóxi, mas efectuando a síntese das nanopartículas *in situ* a partir de um precursor alcoxissilano (TEOS). Neste caso os investigadores verificaram igualmente que a T_g do nanocompósito aumentou com o conteúdo em sílica. Para além disso, a inserção das cargas nanométricas provocou uma melhoria nas propriedades de flamabilidade da resina epóxi, que é uma característica desejável para várias aplicações que requerem materiais retardadores de chama.[71]

Propriedades de barreira e sensores químicos

Em alguns compósitos poliméricos, a incorporação de cargas inorgânicas pode promover significativamente as propriedades de barreira do material. Neste caso, a quantidade de cargas incorporadas e sua razão área/volume é determinante. Os nanocompósitos que apresentam este tipo de propriedades têm especial aplicação em embalagem de alimentos ou armazenamento de material médico, onde se pretende por exemplo reduzir ao máximo a permeabilidade ao oxigénio e à água.[72] (Figura 6)

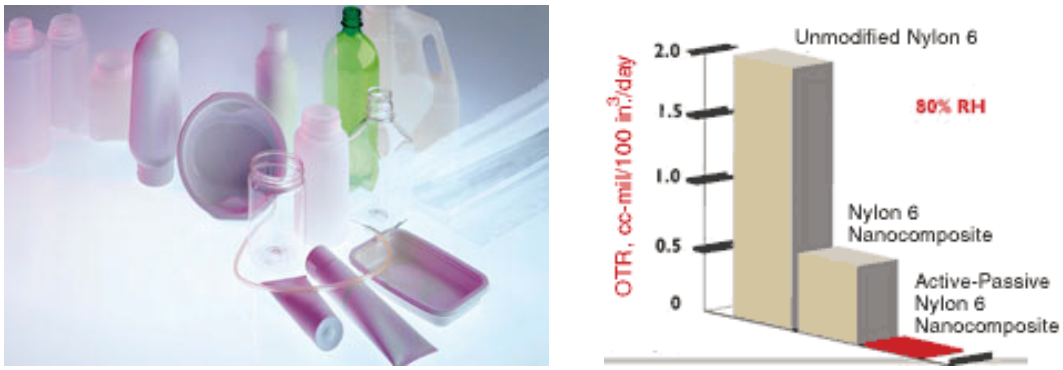


Figura 6: *a)* Exemplos de embalagens feitas com nanocompósitos apresentando propriedades de barreira[72]; *b)* Ilustração da permeação de O_2 em nanocompósitos de Nylon.[72]

Outros exemplos são bolas de ténis, bolas de futebol, ou pneus de carros, motas e bicicletas com maior duração e melhor desempenho.[73] O núcleo destes materiais é revestido com um nanocompósito de polímero-argila (*vermiculite*) que apresenta propriedades de barreira, e ao evitar a permeação de gases permite manter a pressão interna constante durante mais tempo. A incorporação de partículas com dimensões nanométricas origina a formação de "labirintos" na estrutura do polímero, que retardam fisicamente a passagem das moléculas dos gases. Em alguns casos as nanopartículas alteram mesmo a microestrutura da matriz polimérica. Smaihi *et al*[74] prepararam nanocompósitos de poli(imída)-SiO_2 pelo método sol-gel, a partir do precursor TMOS, e estudaram as suas propriedades de transporte de gases (CO_2, O_2, CH_4, N_2). Usando a técnica de difracção de raios-X, os autores verificaram que a presença de nanopartículas de sílica, induziu modificações na microestrutura da

matriz polimérica. Estas modificações foram confirmadas por desvios da T_g e variações da densidade do material.[74]

Biocompatibilidade e aplicações biológicas

A utilização de nanocompósitos em aplicações biomédicas terá sido um dos motores de arranque do grande desenvolvimento que se têm observado ao nível da nanotecnologia. Contudo, estas aplicações possuem requisitos extremamente rigorosos de biocompatibilidade e ausência de toxicidade, o que terá protelado os grandes avanços nesta área, que começa agora a surgir com grande projecção na área biomédica. Devido a características como dureza, elasticidade, expansão térmica, biocompatibilidade e inércia química, vários tipos de nanocompósitos têm sido utilizados no fabrico de próteses ósseas e implantes dentários. Alguns exemplos são nanocompósitos de hidroxiapatite e colagéneo para próteses ósseas[75] e nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas de sílica ou estruturas siliciosas para enchimento em tratamentos dentários[76].

Um outro tipo de aplicação biomédica onde se têm verificado grandes desenvolvimentos é ao nível da investigação de nanomateriais para a preparação de marcadores de células, e na imagiologia de tumores.[77] [78] De entre os materiais apontados para esta área, os nanocompósitos poliméricos contendo QDs de semicondutores II/VI, surgem como candidatos promissores. Comparativamente aos pigmentos orgânicos e proteínas fluorescentes normalmente usados para este efeito, os QDs oferecem vantagens únicas tais como, comprimento de onda de emissão ajustável através de variações no tamanho e/ou composição dos QDs; coeficientes de absorção elevados numa vasta gama da região espectral do visível, elevada luminosidade e foto-estabilidade excelente ao longo do tempo. (Figura 7) Gao *et al*[78] [79] por exemplo, publicaram vários trabalhos descrevendo a utilização de QDs cuja superfície foi modificada com polímeros, como sondas fluorescentes para aplicações biomédicas.

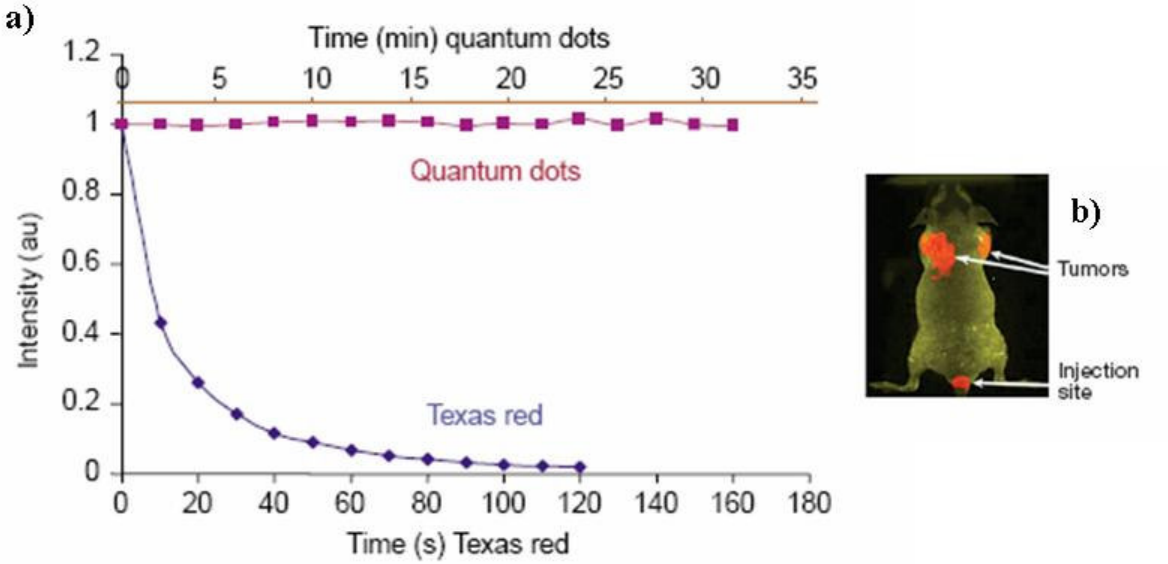


Figura 7: a) Curvas de intensidade de fotoluminescência mostrando a estabilidade dos QDs relativamente a pigmentos orgânicos utilizados para o mesmo efeito, quando submetidos às mesmas condições de irradiação. b) Exemplo da detecção de tumores com QDs.[78, 79]

A componente chave destas aplicações será em última análise a biocompatibilidade e toxicidade em organismos vivos e existe alguma controvérsia no que diz respeito a futuras aplicações *in-vivo*. Neste sentido, vários autores têm investigado o encapsulamento de nanocristais com polímeros, que protegem os QDs de degradação e conferem características compatíveis com sistemas biológicos, como por exemplo polímeros de base aquosa[80] [81] ou dendrímeros[82]. Neste tipo de nanocompósitos, em que os QDs estão encapsulados no núcleo das partículas poliméricas, será mais difícil ocorrer degradação química. Existe no entanto uma necessidade urgente e incontornável de estudar os mecanismos de degradação e a toxicidade destes materiais antes de se avançar para aplicações em seres humanos.

I.3 Síntese de nanocompósitos de matriz polimérica

Tal como referido anteriormente existem actualmente inúmeros nanomateriais híbridos que entraram já no mercado, como resultado da utilização de estratégias de síntese baseadas em métodos químicos de fácil implementação, desenvolvidas na década de 80. Estas estratégias

baseiam-se em processos simples ou mais complexos como a "automontagem", construção a partir de "nanoblocos", formação de redes e estruturas híbridas entre metais/espécies orgânicas, sistemas integrados e métodos de acoplamento. A disponibilidade destas estratégias de síntese desencadeadas pela investigação ao nível académico, permitiram preparar uma grande variedade de nanomateriais com estruturas híbridas complexas e hierarquicamente organizadas em termos de estrutura e funcionalidade.

Na secção seguinte serão revistas algumas das estratégias de síntese utilizadas na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica.

I.3.1 Estratégias de síntese de nanocompósitos

Têm sido descritas várias classificações para as estratégias de síntese de nanocompósitos, híbridos, seguindo diferentes critérios. Se considerarmos o tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica, distinguimos: a *Classe I* para os híbridos que possuem ligações relativamente fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogénio ou interacções electrostáticas); e a *Classe II* para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes ou iónicas).

Uma outra classificação possível baseia-se no tipo de carga inorgânica usada: materiais tri-dimensionais (por ex. contendo zeólitos), bidimensionais (com argilas, silicatos e alguns óxidos metálicos) e unidimensionais tais como polímeros contendo cadeias de $(Mo_3Se_3)_n$.

Em trabalhos anteriores[1] [56] foram consideradas as estratégias de síntese, para a seguinte classificação: *I)* mistura simples dos componentes; *II)* síntese das nanopartículas *in situ*; *III)* polimerização da matriz polimérica *in situ.* (Figura 8)

Tal como já foi aqui referido, na síntese de nanocompósitos procura-se obter uma distribuição das cargas na matriz polimérica tão uniforme quanto possível, e uma boa adesão na interface dos dois componentes. O método de mistura simples (I, Figura 8) tem sido amplamente utilizado na indústria, pois fornece bons resultados de uma forma expedita e económica, no entanto apresenta algumas desvantagens. Para além de requerer a síntese prévia dos componentes em separado, observa-se por vezes uma certa heterogeneidade após

a mistura dos componentes, ou separação de fases ao longo do processamento, pois não existe uma ligação química entre os componentes. Por último, este método é limitado em relação ao controlo da composição e microestrutura do nanocompósito.

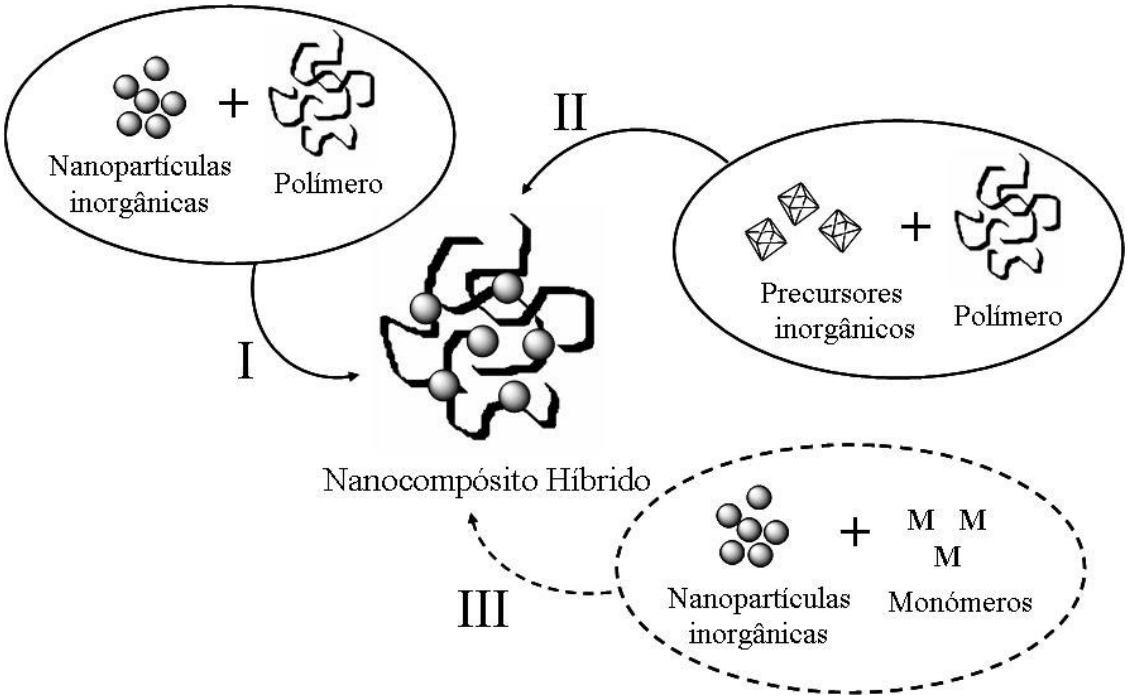


Figura 8: Estratégias de síntese de nanocompósitos de matriz polimérica.

Os processos que envolvem a síntese de um dos componentes *in situ* (*II* e *III*, Figura 8), permitem um controlo à escala molecular sobre estes aspectos, tendo por isso surgido grande interesse nestas estratégias de síntese. No artigo de revisão de Kickelbick G.[8] são descritas algumas das principais estratégias utilizadas para incorporar sistemas inorgânicos em matrizes poliméricas seguindo a estratégia II. Um outro artigo de revisão por Esteves *et al*[56] aborda as três estratégias em pormenor, através de vários exemplos da literatura para cada um dos casos.

Para todos os nanocompósitos preparados durante o trabalho aqui apresentado, foi utilizada a estratégia de polimerização *in situ* (*III*). O principal motivo desta escolha prende-se com a possibilidade de controlar as propriedades da matriz polimérica ($\overline{M}_w$, PDI, composição, e funcionalidade), durante a preparação do nanocompósito. Para além disso, esta estratégia

permite preparar nanocompósitos bastante homogéneos uma vez que as cargas são previamente dispersas nos monómeros antes da polimerização. Existe ainda a possibilidade de estabelecer ligações covalentes entre os componentes através da polimerização a partir de superfícies das nanopartículas inorgânicas, quimicamente modificadas.

Dentro da estratégia de polimerização *in situ* foram utilizados em particular, métodos de polimerização radicalar em meio aquoso, e apresenta-se em seguida uma breve revisão destes métodos e mecanismos de polimerização envolvidos, bem como dos desenvolvimentos mais recentes nesta área.

I.3.1.a) Polimerização *in situ* em meio aquoso

As dispersões poliméricas apresentam propriedades únicas que preenchem as necessidades de uma grande variedade de aplicações, podendo ser usadas em tintas, revestimentos e adesivos; em borrachas sintéticas; na indústria do papel, têxteis e couros; como agentes ligantes ou modificadores de impacto em matrizes poliméricas; como aditivos em materiais de construção ou ainda como floculantes.[83] São também largamente utilizadas em aplicações farmacêuticas e biomédicas, como por exemplo testes de diagnóstico e sistemas de libertação de fármacos.[84]

O rápido crescimento destas indústrias impulsionou um grande desenvolvimento ao nível da síntese e caracterização das dispersões poliméricas, nomeadamente as de base aquosa. Por outro lado, a sensibilização da opinião pública para as preocupações ambientais, a competitividade industrial, e a regulamentação governamental que obrigaram a substituir os solventes orgânicos por produtos de menos agressivos para o ambiente, estimularam o grande desenvolvimento das técnicas de polimerização em meio aquoso.

De entre as várias técnicas existentes, a polimerização em emulsão tem sido das mais usadas ao nível da indústria para preparar dispersões poliméricas de base aquosa (cerca de 20×10^6 ton/ano).[85] De um ponto de vista mecanístico, a compartimentação dos radicais é uma das características mais vantajosas da polimerização em emulsão. O facto dos radicais se encontrarem distribuídos pelas várias partículas, reduz a ocorrência de reacções de

terminação radical-radical, e permite que se atinja simultaneamente uma elevada velocidade de polimerização e pesos moleculares elevados, dependendo ambos do número de partículas nucleadas.

Num sistema clássico de emulsão, acima da concentração micelar crítica (CMC) do surfactante, existem os seguintes componentes: água, monómero, surfactante e iniciador (solúvel em água). (Figura 9) A evolução de uma polimerização em emulsão, para um monómero com baixa solubilidade em água, baseia-se essencialmente em três fases[83]: numa primeira fase (I) e após um período de agitação vigorosa, o sistema consiste em reservatórios de monómero (gotas), micelas e o iniciador. Os radicais formados no meio aquoso por decomposição do iniciador, iniciam a polimerização. À medida que os oligómeros vão crescendo entram para o interior das micelas onde continuam a polimerização, criando um gradiente de difusão de monómero e diminuindo gradualmente o tamanho dos reservatórios de monómero. (Figura 9)

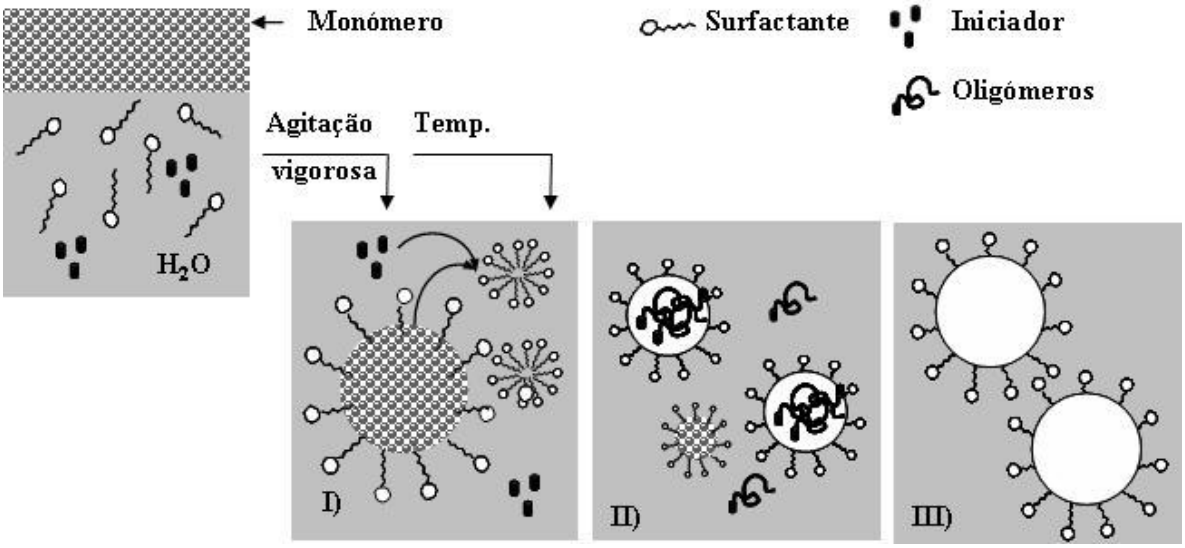


Figura 9: Esquema da polimerização em emulsão

Na segunda fase a formação de partículas cessou, e as micelas são agora partículas de polímero em crescimento. Nesta fase existem ainda pequenas gotas de monómero que vão reduzindo o seu tamanho, mas o número de partículas é constante.

Na fase (III) já não existem gotas de monómero nem micelas, mas apenas partículas de polímero em crescimento. O monómero restante encontra-se no interior das partículas, em crescimento e é consumido sem depender do seu transporte para o interior destas. O tamanho e o número das partículas mantém-se constante, enquanto que a concentração do monómero no interior das partículas vai reduzindo, e consequentemente a velocidade de polimerização também.

Neste sistema de emulsão as gotas de monómero são relativamente grandes (D~1-10μm) comparadas com o tamanho das micelas (D~10-20nm), e como tal a área de superfície das micelas é bastante superior à das gotas de monómero[85] Consequentemente, a probabilidade de um radical entrar para a gota de monómero é muito baixa, e a maior parte das partículas formam-se por nucleação homogénea (no interior da micela) ou heterogénea (na meio aquoso). [85] Uma vez nucleadas, as partículas crescem através da polimerização, e o monómero tem de ser transportado dos reservatórios de monómero, por difusão através da fase aquosa, para o interior das micelas, o que representa em alguns casos uma das maiores desvantagens da polimerização em emulsão. Esta limitação pode ser ultrapassada, se todas as gotas de monómero forem nucleadas individualmente, o que só ocorrerá se a área de superfície destas for suficientemente grande, comparativamente à das micelas, ou seja se existirem gotas de monómero estáveis com dimensões sub-micrométricas. Deste conceito surgiu a miniemulsão, que se descreverá em seguida, e que foi assim denominada por se tratar de dispersões do tipo óleo-em-água estáveis por um longo período de tempo, e com dimensões sub-micrométricas.[86]

A polimerização em miniemulsão teve um desenvolvimento muito significativo nas duas últimas décadas, tal como se pode constatar na Figura 10. Este desenvolvimento deve-se em grande medida à aquisição de importantes conhecimentos relativos à cinética e termodinâmica que governam o processo. Para além disso o conceito da existência de um "nanoreactor" (as gotas de monómero) dentro do qual ocorrem todas a reacções, minimizando as reacções secundárias, suscitou um entusiasmo crescente ao nível da polimerização radicalar em meio aquoso. Um outro factor relacionado com este crescimento é o facto de se tratar de um método relativamente simples e favorável em termos económicos e ambientais, dois requisitos importantes para aplicações futuras à

escala industrial. Assim, a miniemulsão tem vindo a afirmar-se cada vez mais como um método extremamente versátil e eficaz de preparar novas dispersões poliméricas com características controladas e nanocompósitos híbridos de matriz polimérica.

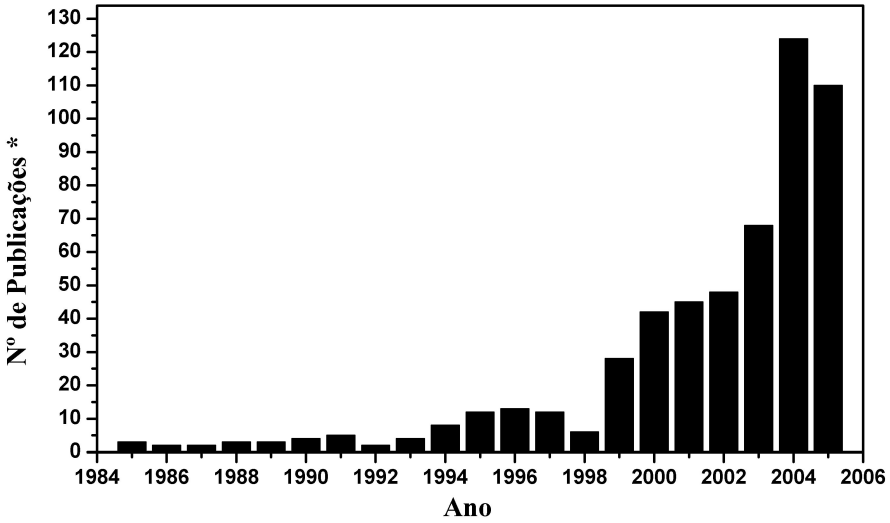


Figura 10: Ilustração do crescimento do número de publicações sobre miniemulsão.[87]

Existem actualmente na literatura vários artigos de revisão que cobrem diferentes aspectos da polimerização em miniemulsão. Landfester *et al*[88] descreveu os princípios de funcionamento, a cinética e a preparação de diferentes tipos de partículas através de sistemas em miniemulsão. Nesta publicação são ainda evidenciadas as principais vantagens da miniemulsão tais como o encapsulamento de resinas, nanopartículas inorgânicos ou compostos líquidos.[88] Asua *et al*[86] publicou também um artigo extenso de revisão onde são abordados com detalhe aspectos fundamentais da polimerização de vários monómeros em miniemulsão. Descreve ainda assuntos relacionados com a preparação de látex com elevado teor de sólidos, baixa viscosidade, dispersões de polímeros com microestrutura bem definida através de novos métodos de polimerização controlada/viva, encapsulamento de sólidos inorgânicos e processos envolvendo a utilização de reactores contínuos.[86]

Estando este assunto bem documentado na bibliografia, serão apenas referidos nesta introdução alguns aspectos gerais sobre polimerização em miniemulsão, e desenvolvimentos recentes na área, que se consideram necessários à compreensão do

trabalho desenvolvido nesta dissertação. Para preparar uma miniemulsão precisamos de todos os componentes presentes num processo convencional de suspensão ou emulsão, e ainda um agente hidrófobo. (Figura 11)

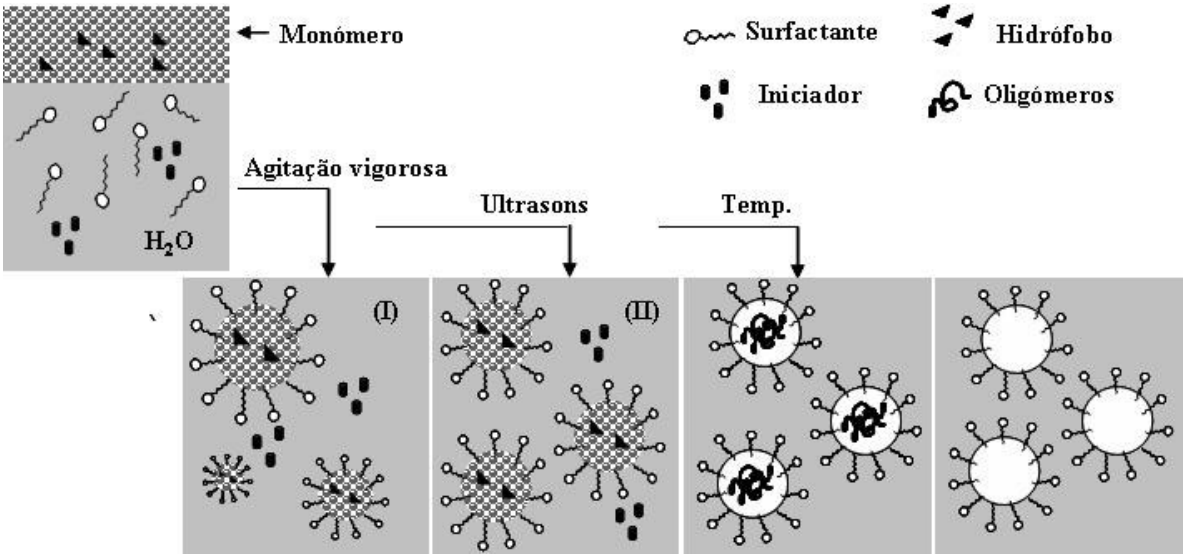


Figura 11: Esquema da polimerização em miniemulsão.

Tal como no caso da emulsão, a concentração do surfactante no sistema determina o tamanho das partículas poliméricas[89], mas neste caso a estabilização das gotas de monómero na miniemulsão deve-se maioritariamente ao agente hidrófobo.[90] Para se preparar uma miniemulsão estável, é então necessária uma mistura eficiente dos vários componentes do sistema, que deve ser efectuada com agitação vigorosa para que se formem gotas de monómero na fase aquosa, que apresentam nesta primeira fase uma distribuição de tamanhos larga (Fase I). (Figura 11)

A esta mistura é aplicada uma fonte de elevada energia (ultra sons) que origina ocorrência de fenómenos de cisão entre as gotas de monómero. Algum tempo após submeter o sistema a ultra-sons (esta acção será aqui designada por sonicação), o sistema atinge um estado de equilíbrio em que a distribuição de tamanhos das gotas de monómero é homogénea e estreita (Fase II). Nesta fase as gotas de monómero encontram-se estabilizadas pelo surfactante, que previne o crescimento das partículas por coalescência, e também pelo

hidrófobo, que evita o crescimento das gotas por ocorrência de engrossamento de Ostwald (do inglês Ostwald *ripening*). Após a fase (II) inicia-se a polimerização através dos iniciadores de radicais livres adicionados e aumento da temperatura. (Figura 11)

O tempo e a quantidade de energia necessária para estabilizar cada sistema de miniemulsão, variam com a natureza e concentração do surfactante, e podem ser determinados para cada sistema, de modo a obter-se um tamanho mínimo estável das gotas de monómero. Tal como acima referido, a grande vantagem da miniemulsão, reside no facto de não existirem micelas no meio aquoso, e portanto todas as gotas de monómero são nucleadas. A maior parte das formulações de miniemulsão utilizam concentrações do surfactante inferiores à CMC do respectivo surfactante. No entanto, segundo Asua *et al*[86] o mais importante é que a quantidade de surfactante presente não exceda o necessário para cobrir a superfície das gotas de monómero resultantes do processo de homogeneização. Entende-se assim, que toda uma série de parâmetros deve ser controlada para se obter um miniemulsão com determinado tamanho de partículas estável: concentração do surfactante, concentração do monómero, tempo e potência aplicada no passo de homogeneização.[86] Esta determinação dos parâmetros mais adequados pode ser estudada através de medidas de tensão superficial ou de turbidimetria em função do tempo.[91]

A obtenção de uma miniemulsão estável e a variação do $\overline{D}$ das gotas de monómero depende essencialmente de dois processos: o engrossamento de Ostwald (*Ostwald ripening*) e a coalescência.[86] [88] [92] O engrossamento de Ostwald consiste no crescimento das partículas maiores a partir das mais pequenas, e pode ser reduzido pela adição do agente hidrófobo. A área de superfície das gotas de monómero maiores é menor, e como tal o monómero tende a difundir para as gotas maiores. Tendo o agente hidrófobo uma solubilidade reduzida em água, a sua difusão é lenta e este actua como "co-estabilizador" das gotas de monómero mais pequenas, retardando a difusão de monómero destas para as gotas maiores. Landfester *et al* [93] utilizaram diferentes hidrófobos (por ex. ésteres oligoméricos) e verificaram que a eficiência do agente hidrófobo na estabilização das gotas de monómero depende principalmente da sua baixa solubilidade em água ($<10^{-7}$ LL^{-1}) e não da sua natureza ou concentração. Chern *et al*[94] prepararam miniemulsões com quatro hidrófobos distintos: hexadecano (HD), Metacrilato de estearilo (SM), Metacrilato de

dodecilo (DM) e Álcool cetílico (CA) (ordenados por solubilidade crescente em água) e estudaram a variação do tamanho das gotas de monómero e a ocorrência de separação de fases ao longo do tempo. De acordo com o que foi acima referido verificaram que o $\overline{D}$ das gotas de monómero variava na seguinte razão: HD<SM<DM<CA[94].

O outro processo que pode destabilizar a miniemulsão é a coalescência, causada pelos choques entre as gotas de monómero devido a movimentos Brownianos e a forças de Van der Waals. Este processo pode ser reduzido, promovendo uma boa estabilização das gotas de monómero através da escolha de um surfactante apropriado.[55]

Este avanço considerável do conhecimento do processo da miniemulsão desencadeou também novas vertentes de utilização tais como, a preparação de nanocompósitos híbridos por encapsulamento de sólidos inorgânicos. Entre os primeiros trabalhos destaca-se o grupo de El-Aasser *et al*[95-97], que descreveram o encapsulamento de nanopartículas de TiO_2 ($\overline{D}$~30nm) com poli(estireno) por polimerização em miniemulsão, utilizando um estabilizador polimérico com grupos amina, para dispersar eficientemente as nanopartículas no interior das gotas de monómero. Landfester *et al*[98] encapsularam nanopartículas de negro de fumo (do inglês *carbon black*) com tamanhos finais que variam entre os 50-170 nm, e diferentes quantidades de polímero relativamente às nanopartículas (variando entre 20:80 e 90:10, respectivamente). Outros tipos de materiais foram ainda encapsulados e/ou revestidos com coroas poliméricas através de polimerização em miniemulsão: SiO_2[99], Fe_2O_3[64], QDs de CdS e CdSe[80],[81] e componentes mais hidrofóbicos tais como a parafina[100].

Polimerização *in situ* em suspensão

A polimerização em suspensão é em muitos aspectos semelhante à miniemulsão partindo de um sistema inicial onde existem gotas de monómero de grandes dimensões dispersas na fase aquosa. (Figura 12) Tal como no caso anterior, cada gota de monómero constitui um "reactor" individual, onde se encontra o iniciador e a nucleação ocorre predominantemente nestes reservatórios de monómero.

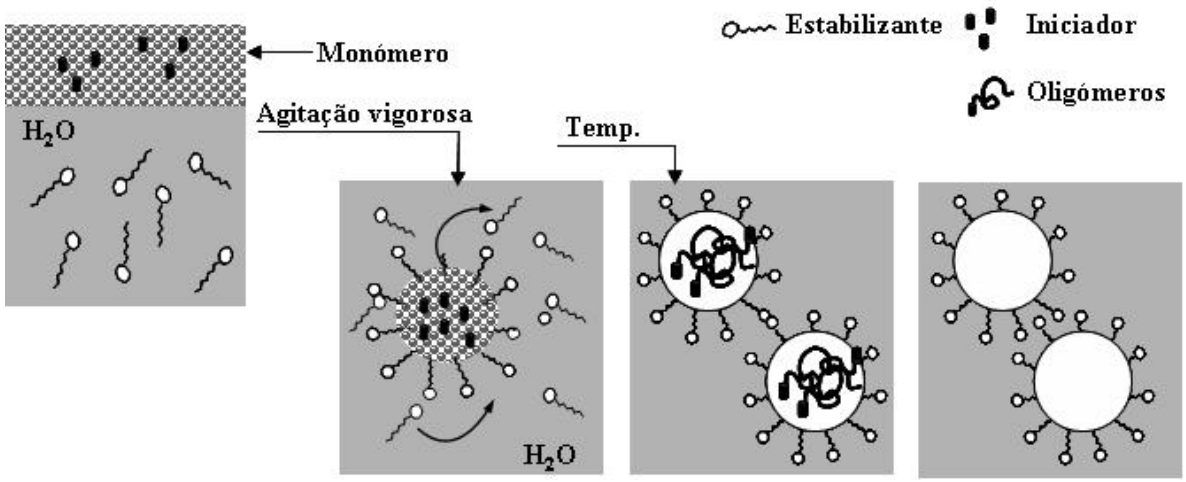


Figura 12: Esquema da polimerização em suspensão

As principais diferenças em relação à miniemulsão, consistem no tamanho e na estabilidade das gotas de monómero. A notação de suspensão atribui-se normalmente a gotas de monómero com dimensões superiores a 1 μm, que possuem no seu interior um elevado número de radicais (de 10^2 a 10^6).

No caso da suspensão, não é adicionado o agente hidrófobo nem se submete o sistema a sonicação. A estabilidade das gotas de monómero é assegurada pela presença de um estabilizador e submetendo o sistema a uma agitação contínua e vigorosa.

I.3.2 Polimerização radicalar *versus* polimerização radicalar controlada/viva (CRP/ LRP).

A polimerização radicalar tem sido um dos métodos mais utilizados na síntese de materiais poliméricos, inclusive ao nível industrial. Sendo um método extremamente versátil pode ser aplicado a um largo espectro de monómeros vinílicos, com estrutura do tipo $CH_2=CR_1R_2$ (R_1, R_2 vários grupos funcionais).[101] Para além disso, requer condições experimentais simples e pode ser usado numa vasta gama de temperaturas, não exigindo pressões elevadas ou outras condições de maior cuidado, a não ser a remoção de oxigénio e impurezas do

sistema, que captam os radicais livres e inibem a polimerização. A polimerização radicalar oferece assim a possibilidade de preparar polímeros em grande escala com uma enorme variedade de propriedades.

Apesar destas vantagens, a polimerização convencional por radicais livres apresenta uma limitação no que diz respeito ao controlo das características do polímero, tais como o peso molecular médio ($\overline{M}_w$) ou a polidispersividade de pesos moleculares (PDI). Em polimerização radicalar convencional as reacções de propagação e de terminação ocorrem rapidamente em comparação com as reacções de iniciação. Para além disso, as próprias reacções de terminação tanto podem ocorrer por combinação, disproporcionação, bem como por uma série de reacções de transferência de cadeia. Estes factores contribuem para o baixo controlo das características finais do polímero.[101]

Dada a relevância deste mecanismo de polimerização na indústria de polímeros, assistiu-se na última década a um avanço considerável na investigação e desenvolvimento de mecanismos de polimerização radicalar controlada e/ou "viva", que permitem definir à partida, as características do polímero e proceder à sua síntese de uma forma controlada.

Uma polimerização "viva" é por definição aquela em que o crescimento da cadeia polimérica ocorre continuamente na ausência de reacções de transferência de cadeia irreversíveis ou de terminação.[102] Na realidade, tal situação não existe em polimerização radicalar, e decorre uma controvérsia na literatura, no que diz respeito à utilização da denominação de polimerização "viva" para estes novos mecanismos de polimerização. Os grupos mais activos nesta área discutem possíveis terminologias[103] [104] e a IUPAC (Divisão Macromolecular) possui um projecto em desenvolvimento, no sentido de estabelecer uma nomenclatura universal que permita a uniformidade e coordenação de terminologias[105]. Não estando aprovada uma nomenclatura fixa no momento de elaboração desta dissertação, será aqui utilizada a abreviatura CRP/LRP (do inglês *"Controlled/Living Radical Polymerization"*) uma vez que tem sido a mais frequentemente associada aos trabalhos publicados nesta área.

Os mecanismos de CRP/LRP suscitaram nas últimas décadas, um interesse renovado na

polimerização radicalar e têm sido preparados materiais poliméricos com novas arquitecturas moleculares, composição bem definida, pesos moleculares médios e distribuição de pesos moleculares bem controlados e definidos *à priori,* no processo de síntese. Este controlo é baseado na existência de espécies radicalares que podem oscilar entre o estado activo/dormente e permitem manter a concentração de espécies activas baixa.

Se a iniciação for completa e a troca de radicais entre as várias espécies presentes suficientemente rápida, é possível ajustar o peso molecular médio final do polímero estabelecendo inicialmente um grau de polimerização médio DP_n, que é dado pela Equação 2, em que a variação da concentração do monómero $\Delta[M]$ é dada pela Equação 3, e $[I]_0$ é a concentração inicial do iniciador.

Equação 2 $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$

Equação 3 $\Delta[M] = [M]_0 - [M] = [M]_0 \times \alpha$

$[M]_0$ = Concentração inicial do monómero *M*; $[M]$ =Concentração do monómero *M* num dado instante e α = conversão do monómero *M*.

De uma forma geral são referidos os seguintes critérios para que uma polimerização seja considerada controlada/viva: *1)* apresentar cinética de primeira ordem; *2)* um bom ajuste ao grau de polimerização predefinido DP_n (Equação **2**); *3)* distribuição de pesos moleculares estreita ($1.0 < \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.5$) e *4)* cadeias poliméricas activas a partir das quais se pode continuar a polimerização, com o mesmo ou outro monómero.

Pelo facto de envolver mecanismos de radicais livres, a polimerização CRP/LRP pode ser conduzida em condições suaves e é razoavelmente tolerante à presença de pequenas impurezas e contaminantes. Actualmente, existem essencialmente duas categorias de polimerização CRP/LRP consoante os mecanismos que possibilitam o controlo da polimerização: terminação reversível e por transferência reversível. No primeiro caso

incluem-se os mecanismos de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) e a polimerização mediada por nitróxidos (NMP); no segundo a polimerização controlada por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência (RAFT). Descrevem-se em seguida os mecanismos ATRP e RAFT, utilizados nesta tese para preparar nanocompósitos de forma controlada, a partir da superfície de nanopartículas.

I.3.2.a) Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

Um dos mecanismos que tem sido mais estudado em CRP/LRP, e que de certa forma estimulou um avanço científico em outras áreas relacionadas, é a polimerização radicalar por transferência de átomo, que será abreviada nesta tese como ATRP (*Atom transfer radical polymerization*). O mecanismo de polimerização ATRP permite preparar uma vasta gama de polímeros com composição, topologia e funcionalidade controladas. Na maior parte dos casos, requer montagens experimentais simples, utiliza catalisadores que são complexos de metais de transição bem conhecidos e de custo acessível (normalmente complexos de $Cu^{(I)}$ e $Cu^{(II)}$ com aminas ou iminas alifáticas), e iniciadores simples (frequentemente haletos de alquilo). Muitos dos iniciadores utilizados em ATRP estão já disponíveis para venda no mercado, facilitando a preparação de novos polímeros com características controladas ao nível industrial.

Os trabalhos pioneiros de Matyjaszewski *et al*[106] [107] e Sawamoto *et al*[108] em 1995, deram a conhecer as vantagens e enormes potencialidades deste novo mecanismo, e desde então inúmeros trabalhos têm sido publicados. Têm também sido preparados novos ligandos, complexos metálicos e iniciadores, sempre no sentido de obter materiais poliméricos avançados com controlo rigoroso das suas características, tais como $\overline{M}_w$, PDI, composição, microestrutura e/ou da natureza dos grupos terminais.

A denominação de ATRP prende-se com o facto do mecanismo se basear em reacções sequenciais de adição radicalar por transferência de átomo ATRA (*Atom transfer radical addition*). Tipicamente, em ATRA um átomo halogéneo de um haleto de alquilo ($R-X$) é

transferido para um catalisador metálico (M_t^n), dando origem a uma espécie radicalar ($R^\bullet$). Esta espécie radicalar reage com alcenos e leva à formação de ligações C-C (adição de Kharasch)[109] (Figura 13). Alternativamente, o radical poderá reagir com o átomo de halogéneo do complexo metálico oxidado (M_t^{n+1}) regressando ao seu estado dormente, enquanto que o metal do complexo sofre uma redução.

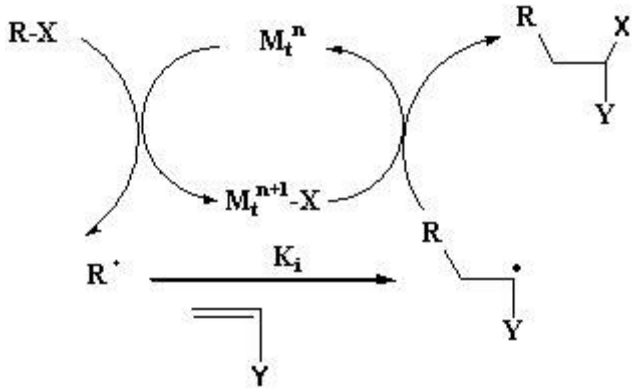
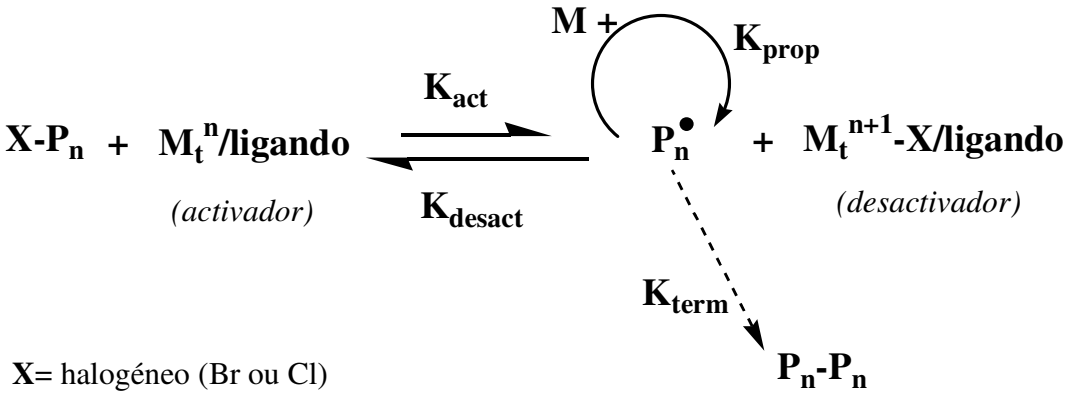


Figura 13: Esquema do mecanismo de adição radicalar por transferência de átomo (ATRA)[106]

Ajustando as condições de reacção de modo a que este ciclo se repita sucessivamente, está-se perante o mecanismo de polimerização em cadeia, designado por ATRP[109] (Figura 14).



X= halogéneo (Br ou Cl)
M= monómero
$\mathbf{M_{t=}}$ metal de transição (Cu, Rh..)
$\mathbf{P_n}$= cadeia polimérica em crescimento

Figura 14: Mecanismo de polimerização por transferência de átomo (ATRP)

Para que o ciclo de activação–adição-desactivação se repita, é necessário no entanto que as espécies radicalares formadas, antes e após a adição do alceno possuam estabilidades comparáveis.

O controlo do mecanismo ATRP é assim conseguido através do equilíbrio entre a concentração das espécies dormentes ($X\text{-}P_n$) e das cadeias poliméricas activas em crescimento ($P_n^{\bullet}$), mantendo sempre estas últimas numa concentração baixa, o que minimiza a ocorrência de reacções de terminação. Este é equilíbrio é garantido: *a)* aumentando o tempo de vida das cadeias poliméricas activas em crescimento e *b)* possibilitando uma iniciação quantitativa (isto é, $R_i \leq R_p$), o que permite controlar as características do polímero (peso molecular médio, PDI, ou funcionalidade).

Definindo *à priori* o grau médio de polimerização DP_n (Equação 2) pretendido, o equilíbrio que envolve os complexos catalíticos do metal de transição evolui com consumo do monómero até que se atinja o valor previamente estabelecido para o DP_n, resultando na síntese de polímeros com peso molecular médio predeterminado e baixo índice de polidispersividade ($PDI = (\overline{M}_w / \overline{M}_n) < 1.5$).

Vários metais de transição têm sido investigados como possíveis catalisadores para reacções de ATRP, tais como o Fe, o Cu, o Mo, o Ru, ou o Rh. [110] Por razões ambientais o Fe tem sido bastante estudado, mas o Cu mostrou ser o metal de transição de eleição como catalisador em reacções de ATRP, uma vez que um largo espectro de complexos de Cu têm sido utilizados com sucesso.[110] Este é contudo, um dos principais obstáculos à comercialização da ATRP, devido à presença de uma quantidade significativa do complexo metálico no produto final. Sendo este um factor limitante para a utilização de polímeros preparados por ATRP, têm sido desenvolvidos esforços significativos no sentido de remover o catalisador metálico dos sistemas polimerizados por ATRP. Shen *et al*[111] por exemplo, descreveram extensivamente vários processos de remoção do catalisador, tais como: precipitação selectiva, lavagens sucessivas com solventes apropriados, troca iónica

por adsorção em resinas e passagem por colunas de alumina ou sílica gel. Os autores referem ainda outras alternativas tais como a utilização de catalisadores bifásicos líquido-líquido e catalisadores sólidos, simples ou suportados.[111]

À medida que surgiram novos conhecimentos sobre o mecanismo e as interacções que ocorrem na ATRP em meio homogéneo, foram sendo *co*-polimerizados monómeros com carácter mais hidrofílico, por exemplo contendo grupos hidroxilo[112] [113] e rapidamente surgiram os primeiros estudos em meio aquoso (dispersão).[114] A água é um solvente barato, amigo do ambiente e com elevada capacidade térmica, o que a torna num meio extremamente atractivo para as reacções exotérmicas de polimerização radicalar. As primeiras tentativas de ATRP em meio heterogéneo (emulsão) não foram bem sucedidas, em parte devido aos complicados processos de transporte de monómero das gotas de monómero para o interior das micelas.[115] [116] Para além disso, os complexos metálicos usados como catalisadores, são parcialmente solúveis em água podendo ocorrer várias reacções secundárias, entre os diferentes componentes do sistema em meio aquoso tais como: ***i)*** hidrólise do iniciador e/ou das cadeias poliméricas dormentes, ***ii)*** disproporcionação do complexo catalítico no estado de oxidação reduzido; ***iii)*** desactivação do complexo catalítico no estado mais oxidado via dissociação do halogéneo e ***iv)*** complexação do metal ou do ligando, com o solvente e/ou os monómeros polares.[117]

À medida que a investigação sobre o mecanismo ATRP foi progredindo, surgiram novos desafios no sentido de controlar aspectos diferentes da polimerização, nomeadamente: a preparação de copolímeros de bloco com composição controlada ou arquitecturas mais complexas, a obtenção de funcionalidades específicas na cadeia polimérica e o crescimento de polímeros a partir de superfícies inorgânicas. A escolha das condições correctas de iniciação é um dos passos determinantes para um processo ATRP controlado, e como tal vários procedimentos de iniciação de ATRP foram desenvolvidos, para fazer face aos novos desafios.

O mecanismo de iniciação apresentado na **Figura 14** é geralmente denominado de ATRP Normal. Neste caso, o mecanismo é iniciado por um processo oxidação-redução entre um

iniciador que contêm um átomo que pode ser transferido via radicalar, e o complexo activador do metal de transição ($M^t{}_n$/ligando). Este complexo, é adicionado no início da reacção podendo ser rapidamente oxidado por reacção com o oxigénio, ou outros agentes oxidantes presentes no meio. Assim, a adição do complexo activador ao meio reaccional tem de ser efectuada cuidadosamente, sob atmosfera inerte. Facilmente se compreende que esta foi até então, uma limitação à utilização de ATRP Normal em meio aquoso.

No sentido de ultrapassar este entrave Matyjaszewski *et al*[118] desenvolveram o mecanismo de iniciação denominado ATRP Inversa, em que se adiciona o complexo catalítico na sua forma oxidada (M_t^{n+1}/ligando) no início da reacção, estando o meio previamente desgaseificado. Neste caso, é também adicionado um iniciador convencional de radicais livres (por ex.: AIBN). A decomposição térmica deste iniciador origina radicais que vão gerar o complexo metálico na sua forma reduzida e a espécie dormente ($X-P_n$) *in situ*, iniciando o equilíbrio de ATRP (Figura 14). [118] [119]

À medida que foram investigados novos ligandos, e se desenvolveram complexos catalíticos mais activos[120] o mecanismo de ATRP Inversa mostrou claramente uma desvantagem: não era possível reduzir a concentração do complexo catalítico no meio reaccional. Em ARTP Inversa, o átomo que é transferido (X) e inicia o equilíbrio ATRP, é adicionado à reacção através do complexo do metal de transição na forma oxidada. Assim, a concentração deste complexo não pode ser reduzida uma vez que, tem que compensar a existência dos radicais livres provenientes do iniciador convencional adicionado.
Em resposta a esta limitação, surgiu o mecanismo de Iniciação Inversa & Normal Simultânea (SR&NI) *(simultaneous reverse & normal initiation)*.[121] Em SR&NI uma pequena quantidade do catalisador no estado reduzido (M_t^n/ligando) é gerada pela decomposição de um iniciador convencional de radicais livres (por ex. AIBN), que reage com a forma oxidada do complexo. A maioria das cadeias poliméricas são simultaneamente iniciadas por um outro iniciador adicionado ao sistema, contendo o átomo halogéneo (X) que pode ser transferido. Em SR&NI ambos os processos de iniciação contribuem para o equilíbrio ATRP e como tal, a quantidade de catalisador metálico necessária é muito

menor, comparativamente à ATRP Inversa.

Este mecanismo misto mostrou ser particularmente eficiente na preparação de copolímeros com composições e estruturas distintas: lineares[122], de gradiente[123] e em estrela[124]. Apresenta ainda a vantagem de se adicionar o catalisador metálico ao meio reaccional na sua forma mais estável (oxidada), garantindo a presença deste ao longo de todo o processo de polimerização, e evitando reacções secundárias da espécie reduzida. Este mecanismo foi facilmente adaptado para polimerização em massa, solução, emulsão e miniemulsão, uma vez que o procedimento experimental é simplificado, pois todos os reagentes adicionados são estáveis na presença de oxigénio. Deve no entanto salientar-se que no mecanismo de ATRP Inversa e SR&NI, a adição de um iniciador convencional, pode originar a formação de cadeias poliméricas a partir de radicais livres deste iniciador, o que implica perda parcial do controlo da funcionalidade e topologia dos polímeros.

Recentemente, foi descrito um mecanismo de iniciação de ATRP, em que a espécie activadora é gerada por transferência de electrões (AGET) (*Activators Generated by Electron Transfer)*[125] Este sistema utiliza apenas como iniciador a espécie que contém o átomo que pode ser transferido (X), e o complexo catalítico é igualmente adicionado ao meio reaccional no seu estado oxidado (M_t^{n+1}/ligando). Neste caso, não são adicionados iniciadores radicalares, mas sim um agente redutor que gera a espécie reduzida do catalisador *in situ* por redução da espécie oxidada. Os agentes redutores mais utilizados até ao momento têm sido o 2-etil-hexanoato de estanho[125] e o ácido ascórbico[126].

O mecanismo de iniciação AGET ATRP apresenta grandes vantagens comparativamente aos outros mecanismos, principalmente no que diz respeito à formação de copolímeros com arquitecturas variadas com elevado grau de controlo.[126] Para além disso, no mecanismo AGET o procedimento experimental é bastante simplificado, a concentração de catalisador no estado mais oxidado é consideravelmente reduzida, e todos os reagentes adicionados são estáveis na presença de oxigénio ou outros agentes oxidantes. A sua utilização tem sido até ao momento bem sucedida na polimerização em massa, em solução, em microemulsão[127] e em miniemulsão[126].

Mais recentemente, Jakubowski *et al*[128] descreveram um novo mecanismo baseado no mecanismo AGET que utiliza quantidades extremamente reduzidas do complexo catalítico (<10 ppm), e foi denominado de mecanismo ARGET (*Activators regenerated by electron transfer*). Os autores verificaram que era possível utilizar os agentes redutores para regenerar constantemente a espécie catalítica na forma reduzida, adicionando um excesso do agente redutor, que contempla o excesso de espécies na forma oxidada formadas pelas reacções de terminação. Neste caso o equilíbrio ATRP é igualmente iniciado pelos agentes redutores, a partir do estado oxidado do catalisador e o sistema é extremamente tolerante à presença de oxigénio ou agentes oxidantes. O ciclo de redução/oxidação do agente redutor pode inclusive eliminar oxigénio ou outros captadores de radicais do sistema. Um exemplo da eficiência deste sistema, foi a polimerização de estireno com adição de apenas 5 ppm do complexo catalítico $CuCl_2$/Me_6TREN e 500 ppm de $Sn(EH)_2$, em que se obteve poli(estireno) com um M_n =12 500 g/mol ($M_{n\ \text{teórico}}$=12 600 g/mol) e PDI =1.28.[128]

Estes mecanismos de polimerização ATRP mais recentes e em particular o ARGET, representam um enorme passo no desenvolvimento de processos viáveis para a produção de materiais poliméricos controlados, à escala industrial. Utilizam uma quantidade muito reduzida de catalisadores metálicos, espécies redutoras amigas do ambiente (por ex.: ácido ascórbico ou glucose) e podem ser realizados na presença de quantidades limitadas de ar. Estas características fazem destes mecanismos excelentes candidatos à aplicação do mecanismo ATRP em meio aquoso.

Um outro assunto crítico quando se pretende efectuar polimerização ATRP em meio aquoso é a escolha do ligando do complexo catalítico, uma vez que este determina a solubilidade do complexo metálico no monómero, e a partição das espécies catalíticas durante as diferentes fases do processo. Na polimerização em miniemulsão por exemplo, os ligandos usados têm de ser suficientemente hidrofóbicos para que haja uma quantidade suficiente de complexo com o metal na forma oxidada no interior das gotas de monómero, o que possibilita ter um bom controlo da polimerização. Na Figura 15 são apresentados alguns dos ligandos mais comuns para polimerização ATRP em miniemulsão.

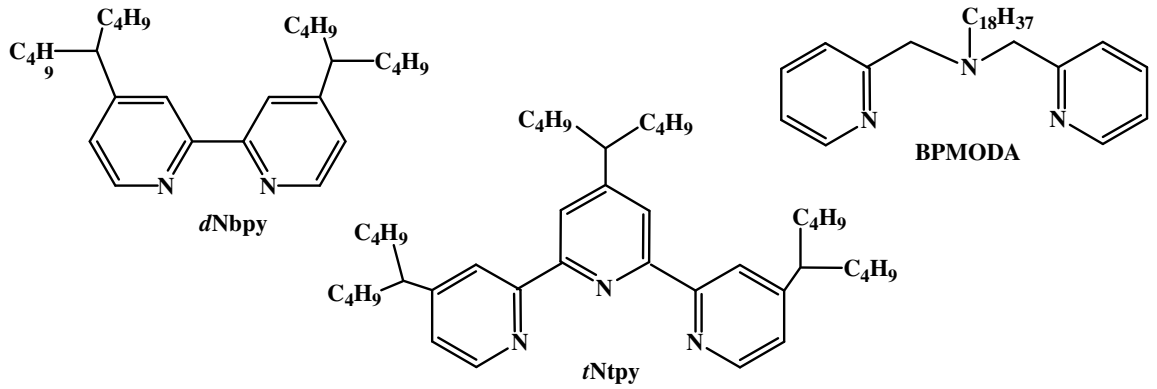


Figura 15: Exemplos de ligandos utilizados em polimerização ATRP em miniemulsão

A utilização da técnica de miniemulsão, onde tudo ocorre como se tivéssemos "nano-reactores" (semelhante ao processo em massa), a escolha de ligandos que tornam os complexos metálicos mais hidrofóbicos e a utilização dos mecanismos de iniciação recentemente descritos (AGET, ARGET), são algumas das estratégias seguidas para que a polimerização ATRP seja bem sucedida em sistemas de base aquosa. Estes foram também os critérios levados em conta neste trabalho, para efectuar a síntese de materiais nanocompósitos de forma controlada, utilizando polimerização ATRP em meio aquoso, tal como se descreve adiante.

I.3.2.b) Polimerização controlada por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia (RAFT)

O outro mecanismo que é utilizado nesta tese baseia-se em reacções reversíveis de adição-fragmentação envolvendo agentes de transferência de cadeia. Este mecanismo será aqui abreviado por mecanismo RAFT (do inglês *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*), e os agentes de transferência de cadeia por CTA (do inglês *Chain Transfer Agents*). Rizzardo *et al*[129] [130] foram os primeiros investigadores a divulgar trabalhos com polimerização RAFT e a propor o mecanismo apresentado na Figura 16.[129] [130]

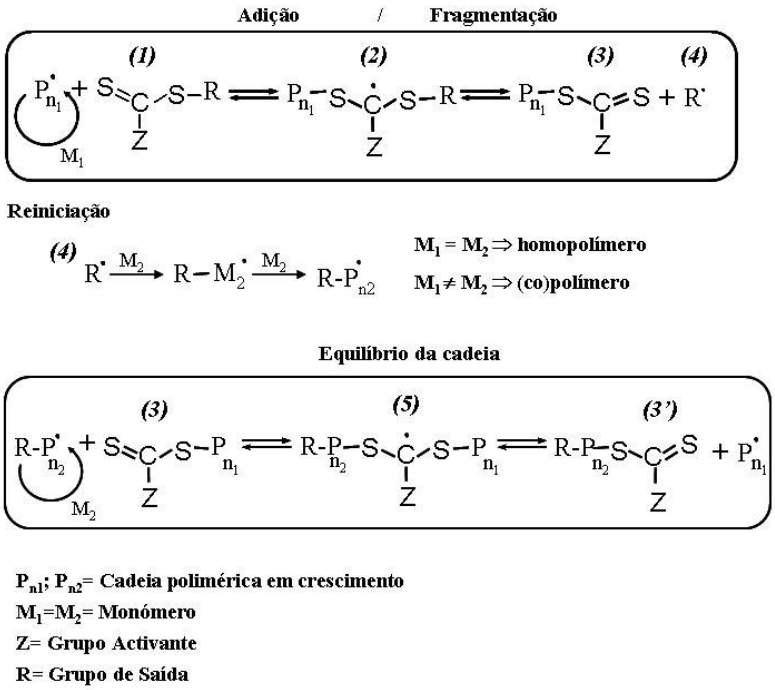


Figura 16: Esquema do mecanismo proposto na literatura para o processo RAFT. [129] [130]

Os mediadores de polimerização do mecanismo RAFT são na maior parte dos casos ditioésteres do tipo (***Z***-(C=S)-S-***R***) (Figura 16), que actuam como agentes de transferência de cadeia (CTA) e em que **Z** e **R** são grupos substituintes que têm um papel crucial na eficiência das reacções de adição-fragmentação envolvidas

Os CTA reagem de forma reversível com os radicais das cadeias poliméricas em crescimento, reduzindo a ocorrência de reacções de terminação, comparativamente à polimerização radicalar convencional. As reacções reversíveis de adição e transferência das espécies radicalares através dos CTA, originam um ciclo em que as cadeias poliméricas ora estão activas ora estão dormentes, possibilitando um crescimento controlado das cadeias poliméricas.[130] (Figura 16)

No mecanismo de polimerização RAFT é inicialmente formada uma cadeia polimérica em crescimento $P_{n1}^{\bullet}$, através de um iniciador convencional de radicais livres (como por ex. AIBN ou BPO). Seguidamente, esta reage com o CTA *(1)* formando um composto intermediário *(2)* que por sua vez sofre fragmentação, e dá origem a uma espécie polimérica (espécie dormente) *(3)* que possui parte do CTA (-S-C(=S)-***Z***) como grupo

terminal, e a uma espécie radicalar $R^{\bullet}$. Esta última reage rapidamente com monómero, para formar uma nova espécie polimérica em crescimento activa $R-P_{n2}^{\bullet}$. A extensão da espécie radicalar polimérica *(3)* ocorre pelo mesmo processo, através de reacções sucessivas de adição-fragmentação reversível (equilíbrio da cadeia), envolvendo a formação de novas espécies radicalares intermédias *(5)*. (Figura 16)

As reacções reversíveis de adição-fragmentação dos CTA apresentam normalmente, elevada velocidade de reacção, o que permite o controlo do processo de polimerização. Por outro lado, o grupo -S-C(=S)-***Z*** é retido na cadeia polimérica em crescimento, assegurando uma rápida transferência do radical entre as espécies dormentes/activas. Para além disso, salienta-se o facto de que a maioria das cadeias poliméricas possui este grupo do CTA como grupo terminal, o que permite que a polimerização possa ser continuada *à posteriori*, com monómeros diferentes, para preparar copolímeros com composições distintas e as mais variadas estruturas.

A escolha dos grupos R e Z é determinante para o sucesso da polimerização RAFT, e deve ser efectuada considerando a técnica e o meio de polimerização usada. Os requisitos para se que o CTA seja eficiente são: *i)* rápidas velocidades das reacções de adição/fragmentação (relativamente à velocidade de propagação e terminação) e *ii)* a espécie radicalar $R^{\bullet}$ que se liberta, tem de ser capaz efectuar a reiniciação. O primeiro requisito garante o rápido consumo do CTA inicial e o estabelecimento do equilíbrio entre as espécies dormentes e as espécies activas. Para este efeito o grupo **Z** deve activar a ligação C=S para a adição radicalar. O segundo requisito, assegura a continuidade do crescimento da cadeia polimérica, e para este efeito o grupo ***R*** deverá ser um bom grupo de saída e efectivo na reiniciação da polimerização radicalar.

Os ditioésteres são os CTA mais utilizados no processo RAFT, e nesta categoria vários tipos têm sido utilizados, sendo os mais comuns apresentados na Figura 17. Entre os mais estudados estão também os ditiobenzoatos[129, 130], os ditiocarbamatos[131], os ditiocarbonatos (ou xantatos) e os tritiocarbonatos[132].

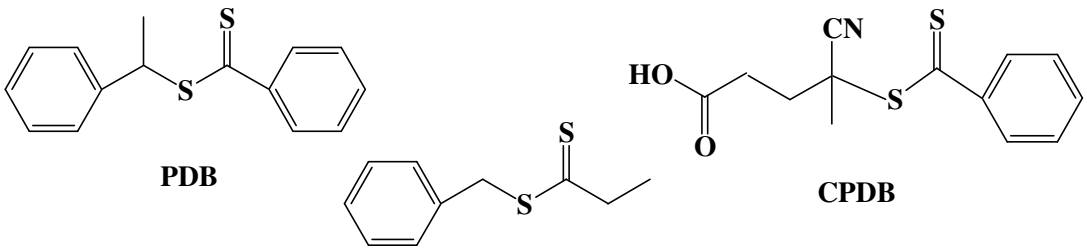


Figura 17: Exemplos de alguns dos ditioésteres frequentemente utilizados como CTA.

A preparação destes ditioésteres (CTA) requer normalmente métodos tradicionais de síntese orgânica, e processos de purificação geralmente demorados e rigorosos, de forma a obter compostos puros. Por outro lado, a estabilidade das ligações tioéster limita por vezes a sua utilização em determinadas condições, como por exemplo na presença de ácidos ou bases fortes.

No sentido de ultrapassar algumas das limitações associadas aos CTA mais comuns, a síntese de novos CTA têm vindo a ser alvo de intensa investigação. Estes estudos foram motivados pela possibilidade de polimerizar monómeros menos frequentes em polimerização radicalar, pela utilização do mecanismo RAFT recorrendo a diferentes técnicas de polimerização e a meios heterogéneos (nomeadamente em água), e ainda pela procura de um processo eficiente de preparar polímeros com arquitecturas mais complexas. Rizzardo *et al*[133] por exemplo, sintetizaram novos CTA contendo vários grupos ditióester num só composto, para a preparação de polímeros com uma estrutura de estrela, de uma forma controlada. McCormick *et al*[134] prepararam também novos CTA contendo grupos com ligações amida, com elevada eficiência de reiniciação, que permitiram a polimerização RAFT de N,N-dimetil-acrilamida, e Laschewsky *et al*[135] desenvolveram alguns CTA contendo grupos iónicos, para polimerização RAFT em solução aquosa.

O desenvolvimento de um novo método ou técnica de polimerização implica sempre o conhecimento mais profundo do seu mecanismo e cinética. Nos últimos anos assistiram-se a avanços consideráveis no conhecimento do mecanismo RAFT, mas existem ainda alguns aspectos que suscitam controvérsia. Tal como acima referido, as reacções de transferência de radicais entre as espécies activas ($P_{n1}^{\bullet}$ e $R^{\bullet}$) e as dormentes (*(1)* e *(3)* na Figura 16)

deverão ser rápidas, minimizando as reacções de terminação radical-radical, sem reduzir significativamente a velocidade de propagação, e como tal não afectando a velocidade de polimerização. Esta condição implica também que o "tempo de vida" do composto intermediário radicalar *(2)* seja curto. Foi no entanto verificado que na polimerização RAFT de alguns monómeros (St, BA, MMA e MA) ocorria uma redução significativa da velocidade de polimerização, quando efectuada na presença de alguns CTA, tais como o CPDB ou PDB (Figura 17). A estabilidade e a natureza do radical intermediário (espécie *(2)* na Figura 16) e dos átomos de enxofre que formam a sua estrutura, é o principal motivo de controvérsia e têm suscitado discussões entre os vários grupos activos na área, não havendo ainda consenso no que respeita a verdadeira razão do redução da velocidade de polimerização.[136] [137] [138]

Os primeiros trabalhos de polimerização RAFT em meio aquoso (emulsão), não foram bem sucedidas devido à fraca estabilidade da emulsão e ao controlo reduzido do peso molecular médio e da polidispersividade.[139] Estas limitações deviam-se na maior parte ao facto dos CTA então disponíveis, serem insolúveis em água e como tal o seu transporte para o local da polimerização (o interior das micelas) era demasiado lento. Para reduzir estes problemas os CTA eram normalmente dissolvidos no monómero e só depois adicionados à fase aquosa. No entanto, nesta situação o CTA localiza-se preferencialmente nos reservatórios de monómero no início da polimerização, o que permitia que ocorresse polimerização RAFT nos próprios reservatórios de monómero, originando oligómeros (espécies dormentes), que tendo fraca mobilidade na fase aquosa originavam uma camada oleosa e colorida nas emulsões.

As limitações encontradas na aplicação do processo RAFT em emulsão foram em grande parte ultrapassadas utilizando a técnica da miniemulsão. Tal como anteriormente referido, em miniemulsão o crescimento da cadeia polimérica não está dependente dos processos de transporte de monómeros.[140] Apesar da utilização de polimerização RAFT em miniemulsão estar já bastante difundida[141] [142], a sua utilização na síntese de nanocompósitos híbridos tem sido ainda pouco abordada na literatura, e o trabalho que será apresentado adiante constitui mais uma contribuição nesta área.

I.3.3 Polimerização iniciada a partir de mediadores de polimerização ancorados em superfícies inorgânicas (SIP)

A funcionalização de superfícies inorgânicas com polímeros tem atraído muito interesse, uma vez que altera as características interfaciais das partículas ou dos substratos modificados. O revestimento com polímeros pode contribuir com alterações significativas ao nível da superfície, tornando os materiais mais compatíveis com outros ambientes e possibilitando aplicações em dispositivos tecnológicos.

De forma geral existem duas estratégias possíveis para a funcionalização e/ou revestimento de superfícies inorgânicas com cadeias poliméricas: *1)* através de interacções físicas (adsorção física) ou *2)* através de ligações químicas entre o sólido inorgânico e as cadeias poliméricas (por ex.: ligações covalentes ou outras). A adsorção física envolve frequentemente copolímeros de bloco, em que os blocos têm natureza distinta (hidrofóbica/hidrofílica), e é um tipo de interacção que pode ser reversível durante a síntese, ou mesmo ao longo do processamento do material. As técnicas que envolvem uma ligação química produzem geralmente materiais estáveis e bastante homogéneos. Por sua vez, esta estratégia pode ser efectuada de duas formas distintas: o "ancorar a" e o "ancorar a partir de" correspondentes aos termos *grafting to* e *grafting from* do inglês, respectivamente. (Figura 18)

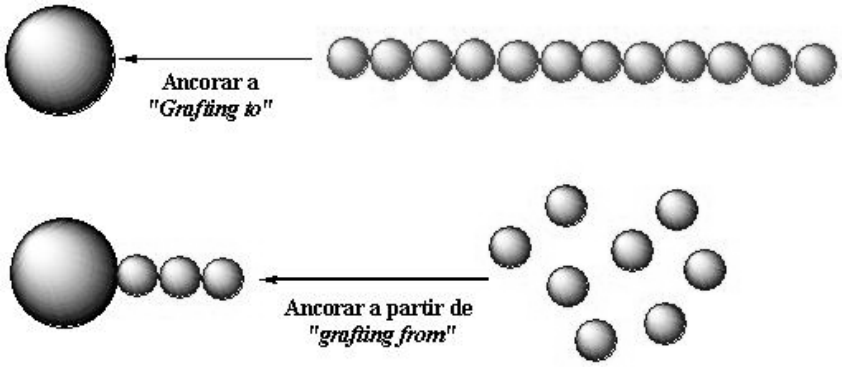


Figura 18: Esquema das duas aproximações de ancoramento de macromoléculas na superfície de sólidos inorgânicos.

A primeira estratégia *grafting to*, envolve reacções entre macromoléculas previamente preparadas, contendo grupos funcionais específicos que reagem com grupos reactivos compatíveis, na superfície do material inorgânico. Esta estratégia é experimentalmente simples mas pode apresentar algumas limitações, tais como o impedimento estéreo dos grupos reactivos na superfície, ou das macromoléculas que vão sendo sequencialmente ancoradas na primeira camada da superfície. Estes factores resultam normalmente uma baixa taxa de ocupação da superfície.

Na estratégia *grafting from*, a superfície do material inorgânico é previamente modificada com uma monocamada do agente mediador de polimerização (iniciador, comonómero ou agente de transferência de cadeia) e posteriormente, procede-se à polimerização a partir da superfície do material inorgânico. Utilizando o sistema mais adequado e escolhendo cuidadosamente as técnicas de polimerização, pode controlar-se a funcionalidade e a densidade de cadeias poliméricas que crescem a partir da superfície. Esta estratégia resulta frequentemente em taxas de ocupação da superfície elevadas, pois a barreira estérea imposta ao ancoramento progressivo (quer pelos agentes mediadores de polimerização, quer pelas cadeias poliméricas já ancoradas), não limita o acesso dos monómeros aos centros activos de crescimento das cadeias poliméricas.

Alguns autores referem-se a esta técnica de polimerização como SIP (do inglês *Surface Initiated Polymerization*). A mesma abreviatura será utilizada nesta dissertação para referir polimerizações iniciadas a partir de superfícies inorgânicas, que foi também uma das estratégias escolhidas para preparar nanocompósitos funcionais de matriz polimérica.

A escolha dos materiais inorgânicos está directamente relacionada com o tipo de aplicação que se pretende para o material híbrido. Vários tipos de sólidos inorgânicos têm sido utilizados como ponto de partida para a SIP, e mais uma vez destacam-se as nanopartículas de SiO_2, que serão um exemplo recorrente nesta secção. Brittain *et al*[143] publicaram recentemente um artigo de revisão onde descrevem diferentes estratégias de síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero preparados por SIP, e utilizando diferentes mecanismos de polimerização tais como ATRP e RAFT. Apresenta-se em seguida uma breve revisão sobre o estado da arte nesta área, com especial destaque para os mecanismos de CRP/ LRP abordados nas secções anteriores.

SIP utilizando o mecanismo de polimerização ATRP

O procedimento mais comum de funcionalização da superfície de nanopartículas de SiO_2 através de SIP ATRP, baseia-se no ancoramento prévio de um iniciador de ATRP à superfície das nanopartículas. Alguns exemplos são apresentados na Figura 19.

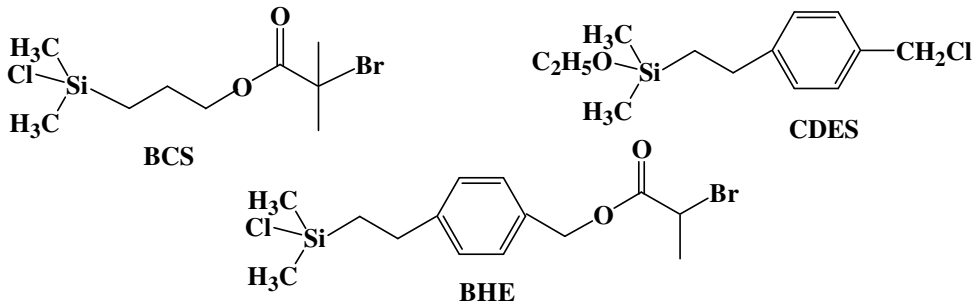


Figura 19: Exemplo de alguns dos iniciadores de ATRP utilizados em SIP a partir de superfícies de sílica.

Vairon *et al*[144] efectuaram o ancoramento de poli(*n*-acrilato de butilo) a partir de nanopartículas de SiO_2 com $\overline{D}$=12 nm, modificadas com um iniciador de ATRP (BHE, Figura 19). As partículas compósitas apresentavam um núcleo de SiO_2 revestido por uma camada exterior de P*n*-BA ($\overline{M}_n \approx 3x10^3$ g/mol). Os primeiros ensaios sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes preparados com estes materiais, indicaram alterações provocadas pela redução da mobilidade das cadeias poliméricas ancoradas na superfície das nanopartículas. Matyjaszewski *et al*[145] prepararam nanopartículas coloidais de SiO_2/poli(estireno) (PSt), em que o PSt ancorado apresentava um $\overline{M}_n$ que variava entre $5x10^3$ e $33x10^3$ g/mol. As imagens de TEM destes coloides mostraram que, a distância entre as partículas compósitas aumenta directamente com o $\overline{M}_n$ das cadeias de PSt ancoradas na superfície. Os autores verificaram também uma relação linear entre o raio hidrodinâmico (R_h, medido por DLS) das partículas compósitas em tolueno (um bom solvente para PSt), e o $\overline{M}_n$ das cadeias de PSt (após serem removidas da superfície das nanopartículas de SiO_2).[145] Esta dependência linear indica que uma vez dispersas em tolueno, as cadeias de PSt ancoradas se encontram distendidas, provavelmente devido a impedimentos estéreos causados pela elevada densidade de ancoramento (Figura 20 a),

sendo este comportamento típico das "escovas moleculares", do inglês *molecular brushes*.

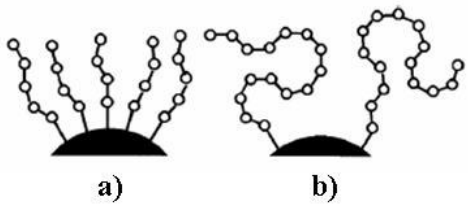


Figura 20: Ilustração da configuração das nanopartículas de SiO_2/PSt num bom solvente com: *a)* elevada e *b)* baixa densidade de cadeias poliméricas ancoradas. Adaptado[145]

Os autores verificaram ainda que a T_g do PSt ancorado na superfície da SiO_2, era sempre superior à do PSt desancorado, que por sua vez se aproxima do valor tabelado para o PSt.[145] Estes resultados devem-se provavelmente a uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas covalentemente ancoradas à superfície da SiO_2, e também ao confinamento resultante da elevada densidade de ancoramento das mesmas cadeias poliméricas. [145]

Recentemente, a combinação de vários mecanismos de polimerização permitiram preparar nanocompósitos contendo revestimentos de copolímeros com arquitecturas complexas. Zhao *et al*[146] ancoraram cadeias de poli(metacrilato de hidroxi-etilo) (PHEMA) a partir da superfície de nanopartículas de SiO_2, utilizando um iniciador bromado de ATRP. Num segundo passo os investigadores ancoraram a partir do terminal de bromo no bloco de PHEMA, cadeias de ácido poli(láctico) (PLA) por polimerização de abertura do anel (do inglês *ring opening polymerization)*, e cadeias de P*n*-BA por AGET ATRP. Para a polimerização AGET foi usado o catalisador de $Cu^{(II)}$/bPy e o agente redutor hexanoato de estanho$^{(II)}$, que actua simultaneamente como catalisador da polimerização de abertura do anel. Este tipo de partículas pode ter aplicações interessantes, nomeadamente na área dos biomateriais.[146]

Li *et al*[147] utilizaram um iniciador assimétrico difuncional e uma combinação de ATRP e polimerização mediada por nitróxidos (NMP), para sintetizar copolímeros de P*t*-BA-*co*-PSt a partir da superfície de nanopartículas de SiO_2. O P*t*-BA foi posteriormente convertido em

PAA para se obterem materiais amfifílicos. Os autores prepararam suspensões estáveis destas partículas compósitas em $CHCl_3$ (bom solvente para PSt) e também em Metanol (bom solvente para o PAA). As cadeias poliméricas ancoradas nas nanopartículas de SiO_2, adoptam conformações diferentes consoante as características do meio. [147]

SIP utilizando o mecanismo de polimerização RAFT

Os investigadores Fukuda *et al*[148], foram dos primeiros a descrever a utilização do mecanismo RAFT a partir de superfícies de nanopartículas de SiO_2. O primeiro passo consistiu no ancoramento de um iniciador de ATRP bromado (BCS, Figura 19) na superfície de nanopartículas de SiO_2 com $\overline{D}$ = 200 nm. Um bloco de PSt foi polimerizado a partir deste iniciador e o halogéneo terminal foi posteriormente convertido num grupo ditiobenzil por reacção como o CTA, 1-fenil-etilditiobenzoato (PDB).[148] As partículas de SiO_2 contendo o PSt-PDB ancorado, foram finalmente utilizadas para ancorar novas cadeias poliméricas de PSt, por polimerização em massa e na presença de uma quantidade adicional do agente de transferência de cadeia PDB. Este trabalho, apesar de apresentar uma estratégia de síntese aparentemente complexa, foi uma contribuição fundamental para compreender o efeito da migração de radicais em polimerizações a partir de superfície inorgânicas (SIP).[148] Os autores mostraram que ocorre uma migração eficiente dos radicais na superfície, via reacções sucessivas de transferência de cadeia. Concluíram ainda que, esta migração é altamente dependente da densidade de cadeias poliméricas dormentes ancoradas na superfície, e que existe um valor crítico acima do qual esta migração de radicais é praticamente inexistente. [148]

Mais tarde, Benicewicz *et al*[149] descreveram pela primeira vez a síntese de um agente de transferência de cadeia contendo grupos silano, o que permitiu ancorar o CTA através de ligações covalentes à superfície das nanopartículas de SiO_2 ($\overline{D}$=20 nm). Este procedimento permitiu utilizar o mecanismo RAFT para polimerizar homopolímeros de PSt e P*n*-BA, foram polimerizados partir da superfície da SiO_2, bem como copolímeros de PSt-*co*-P*n*-BA. Estes polímeros foram polimerizados com elevado controlo sobre as suas características e sem ter de recorrer a uma quantidade adicional de CTA. No entanto, neste caso foi

observado um efeito de retardamento da polimerização, atribuído pelos autores à elevada concentração do CTA na região próxima da superfície das nanopartículas.[149]

Ohno *et al*[150] prepararam materiais híbridos que consistem num núcleo de Au com $\overline{D}$ = 2.7 nm e uma coroa polimérica constituída por uma camada densa de PMMA com dimensões variáveis. A superfície das nanopartículas de Au foi previamente modificada com um iniciador de Bromo contendo átomos de enxofre $(S(CH_2)_{10}COO(CH_3)_2Br)_2$. Este iniciador foi ancorado à superfície durante a síntese das nanopartículas, que consistiu na redução do tetraclorolaureato ($HAuCl_4$) com borohidreto de sódio ($NaBH_4$), na presença do iniciador referido.[151] Seguidamente, foram polimerizadas cadeias de PMMA a partir do terminal bromo deste iniciador ancorado na superfície das nanopartículas. A análise de TEM deste material compósito (Au-PMMA), mostrou que as nanopartículas de Au se encontravam bem dispersas na matriz polimérica, mas a sua distribuição era pouco ordenada. Apesar disso, os investigadores verificaram que em média, a distância entre partículas aumentava com a densidade de cadeias de PMMA ancoradas.[151]

Investigadores do mesmo grupo[150] sintetizaram uma série de compósitos de Au-PMMA, com cadeias poliméricas ancoradas apresentando $\overline{M}_n$ distintos (1 2000, 28 000 e 62 000 g/mol). Foram preparados filmes homogéneos destes compósitos em grelhas de cobre e num substrato de mica, depositando uma monocamada através da técnica de Langmuir-Blodget. A morfologia das nanopartículas e dos filmes foi avaliada por TEM e AFM. Esta caracterização mostrou que nos filmes preparados as nanopartículas de Au formam uma rede bidimensional com elevado grau de ordem estrutural e que a distância entre partículas aumenta com o aumento do $\overline{M}_n$ das cadeias de PMMA ancoradas.[150] No seguimento destes trabalhos os mesmos autores[152, 153] mostraram que, as partículas com elevada densidade de cadeias poliméricas ancoradas, adoptam uma conformação intermédia entre o modelo distendido (um núcleo de ouro, e a uma coroa polimérica cujo tamanho corresponde às cadeias distendidas radialmente estando todas em configuração *trans),* e o compacto (núcleo de ouro e uma coroa polimérica em que as cadeias poliméricas estão completamente enroladas) (Figura 21).

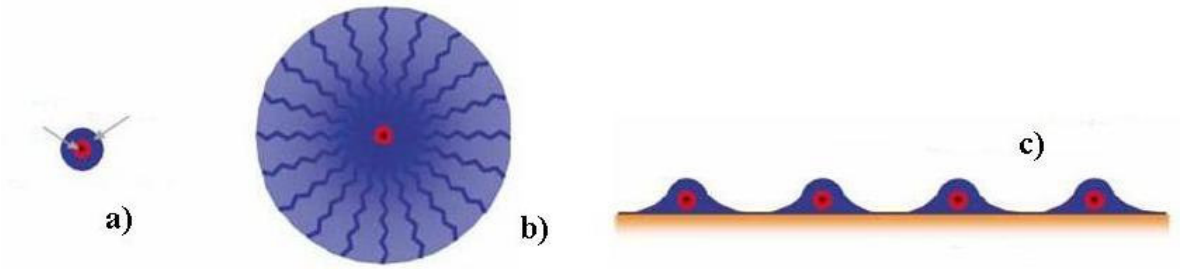


Figura 21: Modelos para as partículas compósitas do tipo núcleo-coroa com elevada densidade de cadeias poliméricas ancoradas: *a)* compacto, *b)* distendido e *c)* monocamada num substrato.[150]

Quando as partículas esféricas compósitas (Au-PMMA) são depositadas em substratos, as cadeias de PMMA ancoradas na superfície adoptam uma conformação próxima do modelo compacto. No entanto a coroa de PMMA apresenta algumas cadeias poliméricas distendidas no sentido da superfície do substrato, identificadas nas imagens de AFM por uma camada polimérica que recobre a superfície do substrato. (Figura 21) Os autores verificaram ainda que, o aumento do tamanho das cadeias poliméricas ancoradas faz com que estas tendam a organizar-se segundo o modelo distendido.[152, 153]

I.4 Objectivos do trabalho de investigação

Apesar de se registar um interesse crescente na área dos nanocompósitos de matriz polimérica, os estudos sistemáticos sobre estratégias de síntese destes nanomateriais têm sido escassos. O trabalho aqui apresentado pretende dar uma contribuição para o desenvolvimento de materiais nanocompósitos de matriz polimérica, recorrendo a diferentes estratégias de síntese por polimerização *in situ* em meio aquoso. A caracterização destes materiais contribuirá para evidenciar a funcionalidade e potencial destes nanocompósitos híbridos para a sua aplicação em diversas áreas tecnológicas.

A natureza química e morfológica das cargas tem sido raramente considerada numa perspectiva englobante. Nesta dissertação procurar-se-á investigar em particular a influência da modificação química das superfícies inorgânicas no processo preparativo. Para o efeito, serão preparados vários tipos de cargas nanométricas com diferentes dimensões e morfologias, seguindo métodos previamente descritos na literatura: nanofibras de Bi_2S_3 revestidas com uma camada de SiO_2[154], nanopartículas esféricas de SiO_2[7] e QDs de semicondutor II/VI (CdS e CdSe)[38]. A superfície destas nanopartículas será modificada com grupos funcionais polimerizáveis ou agentes mediadores de polimerização (iniciadores ou agentes de transferência de cadeia), no sentido de promover a compatibilização com a matriz polimérica ou efectuar o crescimento de cadeias poliméricas a partir da superfície.

O estudo das estratégias de síntese por polimerização *in situ* em meio aquoso, será aqui abordado utilizando diferentes técnicas de polimerização tais como emulsão, suspensão e miniemulsão. No que diz respeito aos mecanismos de polimerização, será utilizado o mecanismo de polimerização radicalar convencional, e também novos mecanismos de polimerização controlada/viva (CRP/LRP), o ATRP e o RAFT. A escolha do mecanismo e da técnica de polimerização mais adequada para cada sistema, será efectuada de forma a obter nanomateriais homogéneos e com características específicas. Esta selecção terá em conta factores como: a natureza e dimensão das nanopartículas inorgânicas, a natureza do polímero, as características pretendidas para a matriz polimérica e morfologia desejada para as partículas do nanocompósito. Dois tipos de matrizes poliméricas serão essencialmente

utilizadas, o poli(estireno) (PSt) e o poli(*n*-acrilato de butilo).

Os resultados aqui apresentados possibilitarão estudar de uma forma sistemática a aplicação de várias metodologias de síntese de nanocompósitos de matriz polimérica, por polimerização radicalar *in situ* em meio aquoso. Permitirão ainda evidenciar a importância das interacções interfaciais entre a matriz polimérica e as nanopartículas inorgânicas, na morfologia e características dos nanocompósitos poliméricos preparados.

Serão assim estabelecidos novos caminhos para a compreensão e optimização dos mecanismos de formação de materiais híbridos, bem como das interacções que ocorrem ao nível das interfaces de natureza inorgânica/orgânica.

II. Nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/polímero

II.1 Introdução

Em trabalhos anteriores, Trindade *et al*[154] descreveram a síntese de nanofibras de Bi_2S_3 e o seu revestimento com sílica (Bi_2S_3/SiO_2), no sentido de diminuir a ocorrência de oxidação do Bi_2S_3 e promover a sua estabilidade em meio aquoso. Para além disso, a existência de uma camada superficial de sílica permite funcionalizar *à posteriori* as nanofibras, e ancorar moléculas orgânicas à sua superfície que promovem a compatibilidade com solventes orgânicos e matrizes poliméricas. Tirando partido do revestimento superficial de sílica nestas nanofibras, e do conhecimento adquirido com os nanocompósitos de SiO_2/polímero preparados em trabalhos anteriores[1], foram sintetizados nanocompósitos do tipo Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno), usando estratégias de polimerização *in situ* em meio aquoso.

Testaram-se duas técnicas de polimerização (emulsão e suspensão), e a morfologia obtida para os nanocompósitos foi investigada, tendo em conta a modificação da superfície das cargas e a técnica de polimerização usada (Figura 22).

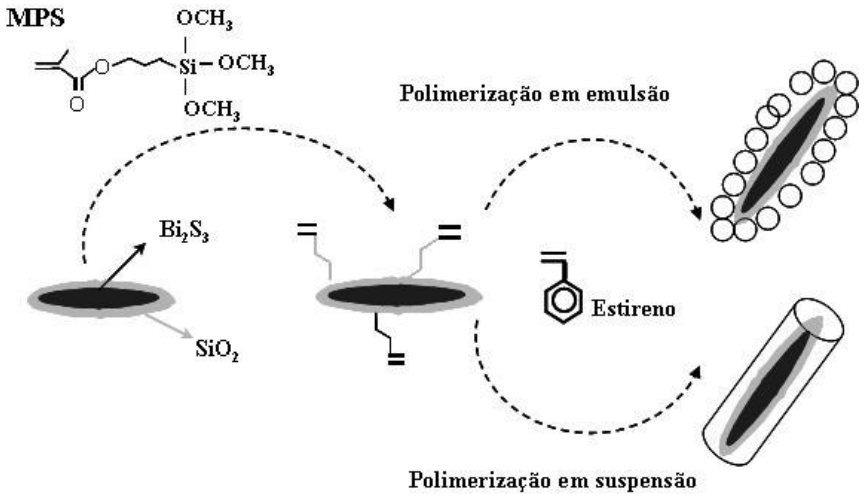


Figura 22: Esquema geral de preparação de nanocompósitos do tipo Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno).

Na polimerização em emulsão foi ainda estudada a utilização de um surfactante reactivo (do inglês *surfmer*). Tal como referido na introdução geral (secção *I.3.1.a)*, na polimerização em emulsão o surfactante tem um papel crucial, pois actua como local de nucleação e determina o tamanho e morfologia das partículas de polímero.[83] Para além disso promove a estabilização das partículas poliméricas ao longo do processo, e após a polimerização. No entanto, existem algumas limitações associadas à utilização de surfactantes uma vez que este pode desadsorver da superfície das partículas originado coagulação do látex, o que impede a formação de filmes homogéneos. Por outro lado, o surfactante pode ainda migrar causando problemas associados à perda de brilho e plasticização.[47] O surfactante reactivo aqui utilizado, 3-sulfopropil metacrilato de potássio (SPM) apresenta grupos funcionais (ligações duplas) que permitem estabelecer ligações covalentes com o polímero, reduzindo assim a possibilidade de ocorrência de desorção ou migração do surfactante, durante a síntese ou posteriormente no processamento dos nanocompósitos. A utilização de surfactantes polimerizáveis representa assim uma via possível para ultrapassar os problemas associados à utilização dos surfactantes, promovendo ligações covalentes entre o agente estabilizador e a cadeia polimérica em crescimento, sem afectar significativamente o peso molecular e a velocidade de polimerização.[47]

Será ainda apresentada neste capítulo a caracterização óptica dos nanocompósitos, e referidos alguns estudos térmicos efectuados, embora no último caso os resultados não tenham sido conclusivos devido à heterogeneidade das amostras.

II.2 Preparação e modificação de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 com MPS

A síntese e revestimento das nanofibras de Bi_2S_3 com sílica, foi realizada por outros investigadores do grupo, a partir de precursores unimoleculares, de acordo com métodos descritos na literatura.[155] [154] O revestimento com SiO_2 foi efectuado por hidrólise alcalina e condensação do precursor $Si(OEt)_4$ (TEOS) sob ultra-sons, o que resultou num revestimento individual e homogéneo das nanofibras, com uma camada de SiO_2 de cerca de

20 nm[154]. Este revestimento foi confirmado através de análises de microscopia electrónica (SEM e TEM) e EDS (Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X) de várias amostras representativas dos materiais preparados por este método. Na Figura 23 apresenta-se um exemplo típico de uma imagem de TEM de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2, evidenciando o revestimento de SiO_2 (camada superficial mais clara) nas fibras de Bi_2S_3 (partes interiores mais escuras). De acordo com o esperado a análise de EDS acoplada a TEM identificou a presença dos elementos Bi e Si.

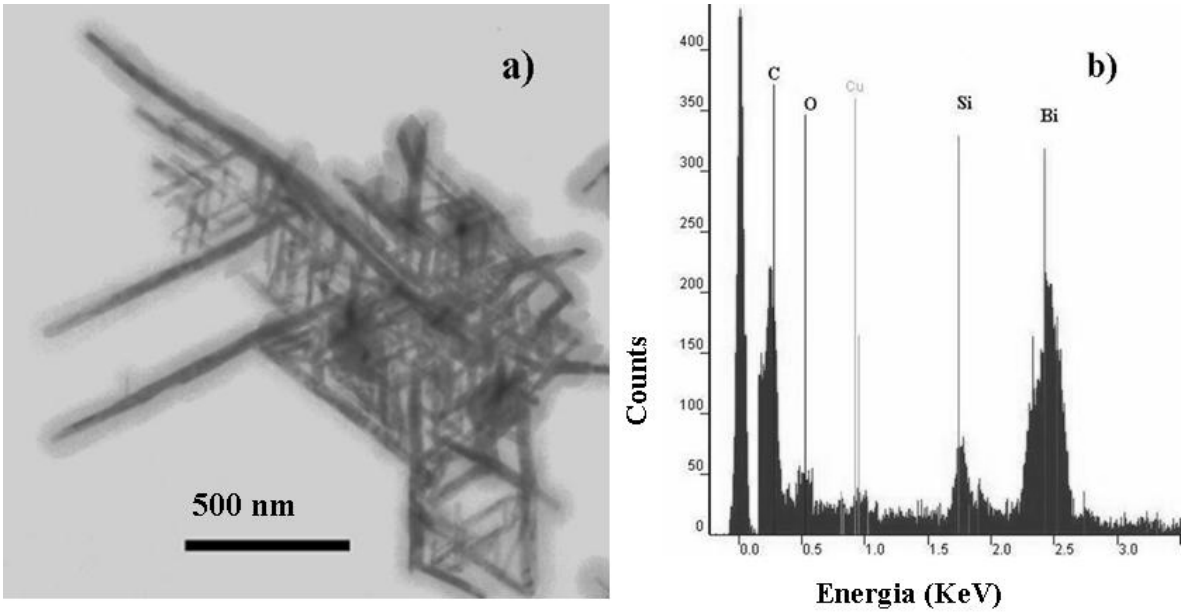


Figura 23: a) Imagem de TEM das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 e b) espectro de EDS confirmando o revestimento com SiO_2.

As nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 foram previamente modificadas com o comonómero funcional 3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano (MPS), no sentido de promover uma ligação covalente entre o polímero e as cargas inorgânicas e evitar a segregação de fases. (Figura 22) Este tipo de modificação foi anteriormente descrita por outros autores para a preparação de nanocompósitos do tipo SiO_2/poli(estireno) preparados por polimerização *in situ* em dispersão.[156] [157] O MPS tem sido um dos compostos mais utilizados para preparar este tipo de nanocompósitos por polimerização radicalar *in situ*. A principal razão deve-se ao

facto do MPS apresentar por um lado, grupos alcoxissilano que reagem por condensação com os grupos silanol da sílica estabelecendo ligações siloxano (Si-O-Si) e por outro, uma ligação dupla terminal que permite que ocorra co-polimerização com outros monómeros. Estabelece-se assim uma ligação covalente entre as nanopartículas e a matriz polimérica do nanocompósito. O revestimento polimérico das nanopartículas inorgânicas pode apresentar diferentes morfologias dependendo de vários factores, de entre os quais a modificação da superfície pode ter um papel crucial[158]. As características do MPS e as suas reacções em meio aquoso serão descritas com maior detalhe no capítulo seguinte (III.3), onde se investigou a influência da utilização deste comonómero em polimerização radicalar em emulsão.

As nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 foram inicialmente dispersas em água ultra-pura (~5% w/w). Deve salientar-se que as dispersões obtidas apresentavam cor cinzenta-escura e não se obteve uma solução coloidal inicial completamente límpida, mesmo após a utilização de ultra-sons para tentar melhorar a dispersão das fibras. Note-se que, apesar da espessura das fibras apresentar dimensões nanométricas (~20 nm), o seu comprimento é bastante variável apresentando valores que podem ser superiores a 1μm. (Figura 23) A área de superfície específica (BET) destas nanofibras foi previamente determinada por adsorção isotérmica de N_2 e estimada em $\sim$17 m^2/g. De acordo com este valor, calculou-se a quantidade de MPS a adicionar à dispersão aquosa, que ficou em agitação durante aproximadamente 4 dias à temperatura ambiente (detalhes experimentais no capítulo VII.2.1)

O MPS livre, não ancorado às nanofibras foi removido das suspensões por diálise, de acordo com métodos anteriormente descritos na literatura[156]. Esta purificação foi monitorizada por absorção no visível até não se observar a banda de absorção do MPS no sobrenadante aquoso. Uma pequena amostra foi recolhida da suspensão de Bi_2S_3/SiO_2/MPS para efectuar a caracterização, e a restante dispersão foi directamente utilizada para proceder à polimerização *in situ*. O ancoramento do MPS às nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 foi investigado por FTIR. Para efeitos de comparação registou-se também o espectro das partículas iniciais de Bi_2S_3/SiO_2. (Figura 24)

Ambos os espectros são dominados pelas bandas de absorção largas e intensas da sílica: ν_{O-H}~3450 cm^{-1}; ν_{Si-O}=1636 cm^{-1} e 1103 cm^{-1} e $\delta_{Si-O-Si}$=472 cm^{-1}. No entanto para a amostra modificada Bi_2S_3/SiO_2/MPS, foi possível identificar uma pequena banda a 1714 cm^{-1} correspondente à vibração $\nu_{C=O}$ do MPS, o que indica a sua presença após diálise extensiva para remover todo o MPS livre, isto é não ligado quimicamente à superfície.[159]

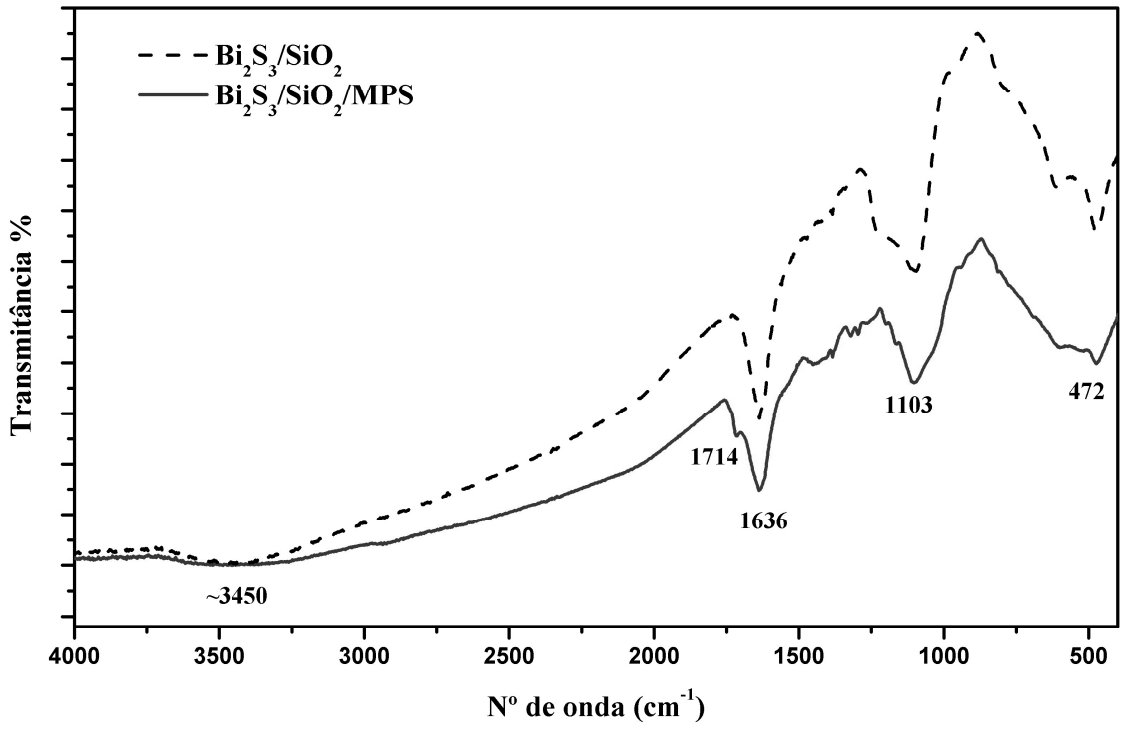


Figura 24: Espectros de FTIR das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 iniciais e após o ancoramento do MPS (Bi_2S_3/SiO_2/MPS).

Note-se que em ambos os espectros não se encontram bandas de absorção na zona de 800-950 cm^{-1} que corresponderiam a vibrações de elongação Si-O-H, Deve salientar-se ainda que a banda correspondente às vibrações de elongação do grupo Si-O (1103 cm^{-1}) aparece para valores ligeiramente superiores aos encontrados para a SiO_2 simples (1099 cm^{-1}) o que de acordo com a literatura indica a presença de ligações do tipo Si-O-R em que R será um grupo alquílico.[160] Este resultado consiste numa primeira indicação da existência de

poucos grupos Si-OH à superfície das nanofibras, o que poderá influenciar a extensão de ancoramento do MPS à superfície e consequentemente o revestimento polimérico obtido, tal como será discutido adiante.

II.3 Preparação e caracterização de nanocompósitos do tipo Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno)

Após a modificação da superfície, a suspensão de Bi_2S_3/SiO_2/MPS (~5% w/w) foi usada directamente para proceder à polimerização radicalar convencional *in situ*. Tal como acima referido, neste trabalho foram testadas duas técnicas de polimerização emulsão e suspensão. (Figura 22) Na polimerização em emulsão foram testados dois surfactantes distintos: o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o surfactante reactivo 3-sulfopropil-metacrilato de potássio (SPM), e na polimerização em suspensão utilizou-se álcool polivinílico (PVA) como estabilizador. Apresentam-se na Tabela 1 todas as amostras preparadas e as abreviaturas adoptadas.

Tabela 1: Nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) e amostras de poli(estireno).

Amostras	*E0SDS	E1SDS	E0SPM	E1SPM	*S0PVA	S1PVA
Surfactante/ estabilizador	SDS	SDS	SPM	SPM	PVA	PVA
Bi_2S_3/SiO_2 /MPS (%w/w)$^+$	0	5	0	5	0	5

**E= polimerização em emulsão, S= polimerização em suspensão; $^+$ Concentração inicial relativamente ao monómero, na suspensão aquosa.*

Os procedimentos utilizados basearam-se em trabalhos anteriores, com nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero.[1] Para cada caso, os surfactantes/estabilizadores respectivos foram dissolvidos na suspensão aquosa da nanofibras modificadas com MPS, que ficou sob agitação mecânica vigorosa durante alguns minutos, e sob fluxo de N_2 para remover o oxigénio presente no sistema. Adicionaram-se em seguida o monómero (estireno) e uma

solução do iniciador (KPS no caso da emulsão e AIBN no caso da suspensão) previamente purgados com N_2. As reacções de polimerização iniciaram-se através da decomposição térmica dos iniciadores e decorreram ao longo de 24 horas. (secção VII.2.2) De uma forma geral, no final das polimerizações os látex apresentavam cor cinzenta escura, evidenciando a presença das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2. Para efeitos de comparação foram também preparadas amostras de poli(estireno) simples seguindo o mesmo procedimento usado para os nanocompósitos, mas na ausência das nanofibras. (Tabela 1)

II.3.1 Polimerização radicalar *in situ* em emulsão

No sentido de isolar uma fracção sólida, rica em nanocompósito para efectuar a respectiva caracterização dos látex obtidos por polimerização *in situ* em emulsão, efectuaram-se vários ciclos de centrifugação/dispersão dos látex. Após os ciclos de centrifugação foram obtidas duas fracções: um sólido cinzento-escuro depositado (Figura 25 b) e uma suspensão aquosa branca (sobrenadante) (Figura 25 c).

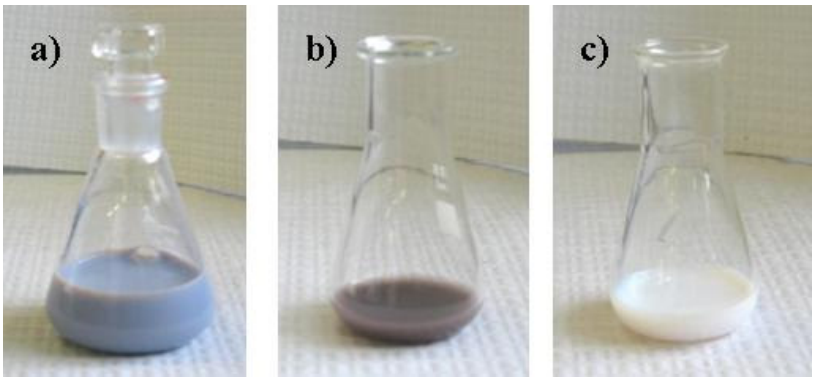


Figura 25: Imagens típicas das fracções obtidas a partir do látex de Bi_2S_3/SiO_2/PSt preparado por polimerização em emulsão: a) tal como preparado; b) fracção cinzenta depositada após centrifugação (dispersa em água); c) fracção branca do sobrenadante após centrifugação.

As duas fracções recolhidas foram analisadas por absorção no visível, SEM, TEM e EDS.

A presença das nanofibras nos nanocompósitos foi inicialmente investigada por absorção no visível. Tal como se pode observar a partir da Figura 26, o espectro obtido para o nanocompósito E1SDS tal como preparado c), é semelhante ao espectro do PSt simples (E0SDS) b) e não foi possível identificar neste caso a banda correspondente ao Bi_2S_3. Estes resultados sugeriram a presença de uma quantidade de PSt livre considerável no nanocompósito E1SDS.

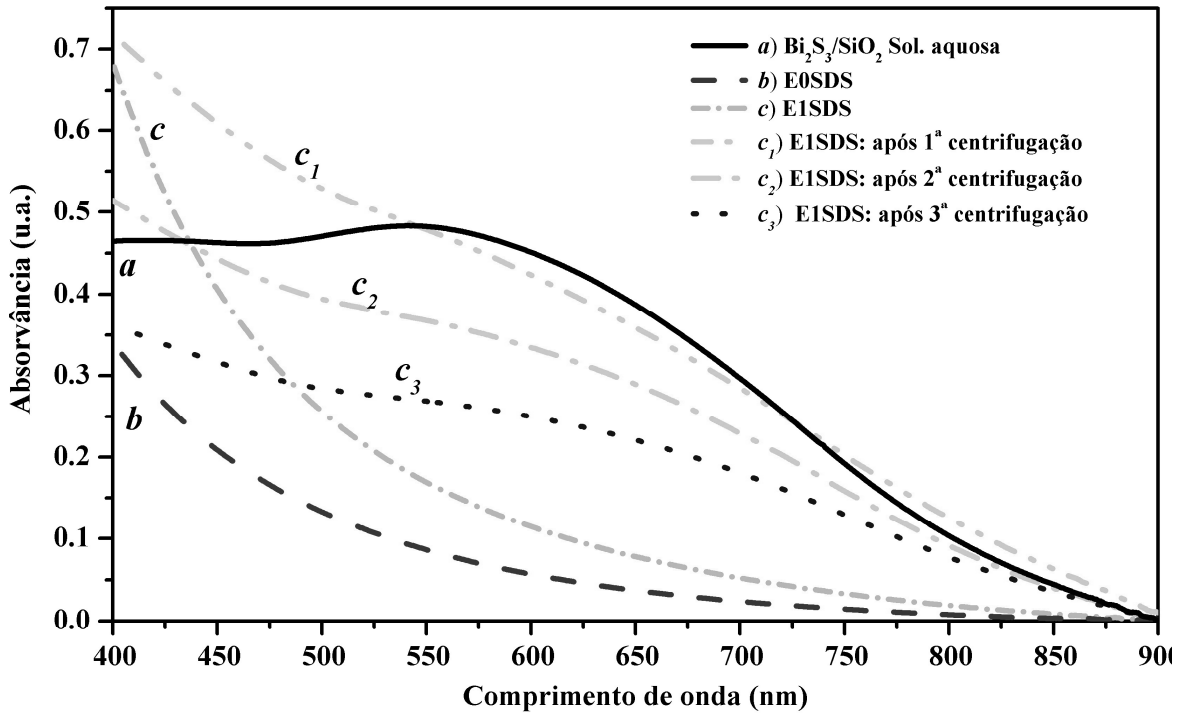


Figura 26: Espectros de absorção no visível de dispersões aquosas de: a) solução aquosa de Bi_2S_3/SiO_2; b) PSt simples (E0SDS); c) nanocompósito Bi_2S_3/SiO_2/PSt (E1SDS) tal como preparado; c_1, c_2 e c_3 fracções cinzentas (sólido) recolhidas após um, dois e três ciclos de centrifugação, respectivamente.

De facto, após um ciclo de centrifugação/dispersão no sentido de isolar uma fase rica em nanofibras revestidas a partir do látex (fracção cinzenta), o perfil do espectro de absorção da fracção cinzenta c_1, aproxima-se do espectro registado para as fibras iniciais de Bi_2S_3/SiO_2 a) em solução aquosa. Foram ainda efectuados mais dois ciclos de centrifugação/dispersão c_2 e c_3, mas o espectro de absorção da fracção cinzenta não se

alterou significativamente. A banda larga de absorção atribuída ao Bi_2S_3 aparece no entanto mais evidenciada e a intensidade de absorção diminuiu gradualmente, provavelmente devido a perdas de material durante o processo de centrifugação/dispersão.

Os mesmos resultados em termos de propriedades ópticas foram observados para o nanocompósito preparado com o surfactante SPM (E1SPM). Este tipo de caracterização comprova a existência das nanofibras inorgânicas no nanocompósito e ainda que, o processo de centrifugação/dispersão efectuado (secção experimental VII.2.1), foi eficiente na remoção da maior parte das partículas de PSt livre, permitindo assim isolar um fracção rica no nanocompósito.

As duas fracções obtidas após os vários ciclos de centrifugação foram seguidamente analisadas por SEM e TEM. A partir das imagens de microscopia electrónica observou-se que na fracção branca resultante da centrifugação do látex final existiam apenas partículas esféricas de PSt (exemplo na Figura 27 a), e não foram observadas a partículas com forma de fibras nesta fracção. Esta observação confirmou a hipótese levantada pela absorção no visível, da existência de PSt livre no nanocompósito.

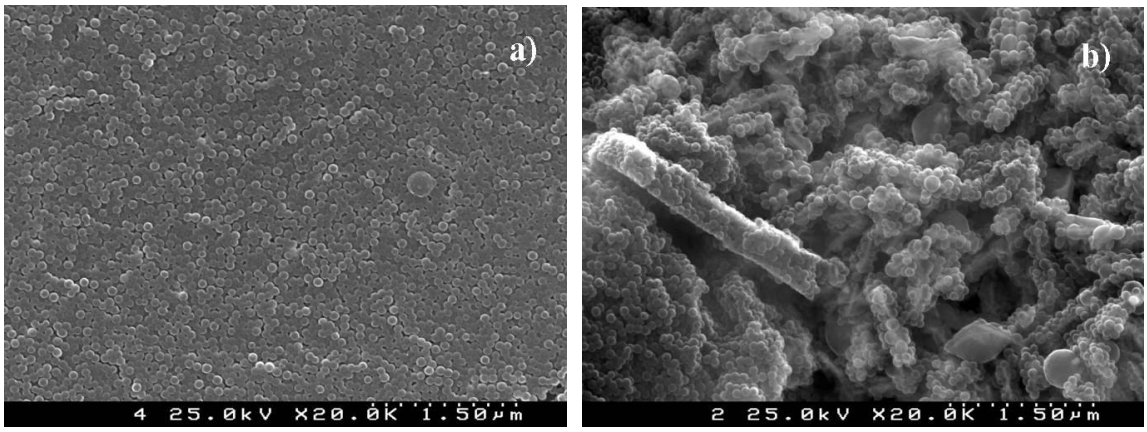


Figura 27: Imagens de SEM das fracções recolhidas após a centrifugação/dispersão do látex E1SDS: a) fracção sobrenadante branca; b) fracção sólida cinza.

Estas partículas de polímero livre resultam do crescimento de cadeias de poli(estireno) livre no interior das micelas, independentemente da presença das nanofibras inorgânicas. Este

resultado foi também observado por outros autores para sistemas nanocompósitos semelhantes preparados por estratégias de polimerização *in situ* idênticas.[161] A análise de SEM da fracção cinzenta, mostrou no entanto a presença de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 com esferas de polímero a revestir individualmente a sua superfície (Figura 27, b), num tipo de morfologia frequentemente designado na literatura por framboesa, do inglês *raspberry*.[162] Em trabalhos anteriores, Reculusa *et al*[163] prepararam nanocompósitos com nanopartículas esféricas de sílica e descreveram que este tipo de morfologia está relacionada com a densidade de MPS ancorada na superfície da camada de sílica. Os autores mostraram que, usando condições de reacção idênticas às aqui utilizadas na polimerização *in situ* em emulsão, se podem preparar nanocompósitos com morfologias distintas (*daisy-shaped* e *multi-pod)*[163], caracterizadas por várias esferas de polímero revestindo um núcleo de sílica. Estas morfologias podem ser ajustadas pela densidade de ancoramento do MPS na superfície da sílica. Enquanto que as nanopartículas contendo uma baixa densidade de grupos metacrilato se encontravam revestidas com esferas de polímero, as que apresentavam elevada quantidade de MPS ancorado, foram homogeneamente revestidas por uma capa de poli(estireno).[163]

Assim, estes dados indicam que nas condições aqui utilizadas, a densidade de ancoramento do MPS foi baixa. Este facto pode dever-se a: *1)* aglomeração das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 que não permitiu um ancoramento eficiente do MPS na superfície de sílica, resultando na fraca captura do monómero e/ou oligómeros de St; *2)* existência de um reduzido número de grupos Si-OH na camada exterior se SiO_2, tal como indicado pela análise de FTIR (Figura 24) e *3)* o pH da suspensão aquosa, que foi ajustado para 7 no sentido de evitar uma condensação excessiva do MPS no meio circundante e a formação de oligómeros.

De acordo com a literatura o ancoramento de moléculas de alcoxissilanos é promovido a pH elevado, no entanto em polimerização aquosa o MPS pode encetar várias reacções paralelas, que serão discutidas em detalhe adiante (capítulo III), e como tal houve necessidade de manter o pH a 7. Considerando que as nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 foram previamente modificadas com MPS e consequentemente possuíam ligações duplas na superfície, que poderiam polimerizar com o monómero e/ou com macro-radicais, era esperado que as partículas poliméricas crescessem a partir da superfície das nanofibras co-

polimerizando com o MPS.

Com base nos resultados obtidos, podemos propor o seguinte mecanismo para o crescimento das partículas poliméricas na superfície das nanofibras[159]: a polimerização terá tido início provavelmente na fase aquosa produzindo oligoradicais, tal como na polimerização convencional em emulsão. Estes oligoradicais em crescimento co-polimerizam com as ligações duplas do MPS presente na superfície das nanofibras formando domínios poliméricos covalentemente ligados. Estes núcleos primários instáveis, continuam a crescer com a contribuição de radicais e/ou partículas primárias formadas na fase contínua, até que se vão formando partículas estáveis de polímero. O número total destas partículas na superfície das nanopartículas inorgânicas ou na fase contínua será sempre determinado pelo teor em MPS e pela concentração do surfactante.

A análise de várias imagens de TEM das duas fracções obtidas a partir do látex E1SDS (Figura 28) consolida estes resultados mostrando que na fracção de cor cinzenta todas as fibras de Bi_2S_3/SiO_2 se encontram revestidas com esferas de polímero, o que indica uma boa dispersão inicial das nanofibras (Figura 28, b). Tal como esperado, por análise de EDS foram identificados os picos de Si e Bi na fracção cinzenta, comprovando a presença de nanofibras de Bi_2S_3 revestidas com SiO_2.

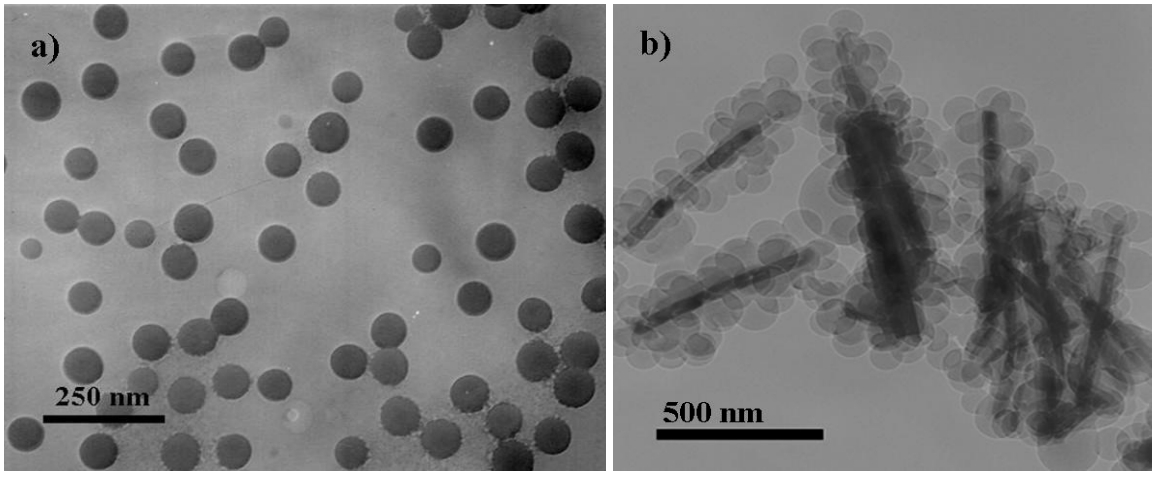


Figura 28: Imagens de TEM das fracções recolhidas após a centrifugação/dispersão do látex E1SDS: a) fracção sobrenadante (cor branca); b) fracção sólida (cor cinzenta).

A Figura 28 b sugere no entanto, que as partículas possam estar apenas fisicamente adsorvidas na superfície das nanofibras. Para excluir esta hipótese, uma suspensão aquosa da fracção cinzenta do nanocompósito foi colocada num banho de ultra-sons (de baixa intensidade) durante alguns minutos (~15min). As imagens de SEM e TEM do sólido recolhido após a sonicação, mostraram que não ocorreu separação das esferas de poli(estireno) das nanofibras inorgânicas.

Para confirmar o ancoramento das esferas de polímero à superfície das nanofibras, uma amostra da fracção sólida cinzenta do nanocompósito (E1SDS) foi seca e dispersa em tolueno. Nesta suspensão era possível identificar visualmente a presença de um sólido cinzento correspondente às nanofibras, mesmo após ter sido colocada durante alguns minutos (~2 min) num banho de ultra-sons. Esta suspensão foi submetida a um refluxo a 110 ºC durante 6 horas com agitação magnética. O objectivo foi dissolver todo o poli(estireno) livre, não ligado covalentemente à superfície. Após este tempo em refluxo obteve-se uma solução viscosa de tolueno de cor cinzenta, e não se visualizava qualquer sólido na solução, o que indicou de imediato uma alteração na natureza da superfície das fibras de Bi_2S_3/SiO_2 que não dispersavam inicialmente em tolueno.

A solução foi centrifugada a baixa rotação e recolheu-se um sólido cinzento. O processo de separação não permitiu no entanto isolar completamente todas as nanofibras, uma vez que o sobrenadante ainda apresentava uma cor cinzenta. Como tal, não foi possível quantificar a quantidade de polímero não ancorado à superfície. O facto de não se conseguir recuperar todo o sólido disperso, poderá estar relacionado por um lado com a elevada viscosidade da solução, mas também com uma melhor dispersão das nanofibras na solução de tolueno. O processo de refluxo/extracção poderá ter facilitado a dispersão das nanofibras, uma vez que as cadeias poliméricas adquiriram maior mobilidade ao serem submetidas a uma temperatura acima da T_g do poli(estireno) (100ºC)[164] num bom solvente para o poli(estireno), e durante um longo período de tempo.

Para confirmar a morfologia do nanocompósito após a extracção, o sólido cinzento recolhido após a centrifugação da solução de tolueno, foi submetido a análise por SEM (Figura 29).

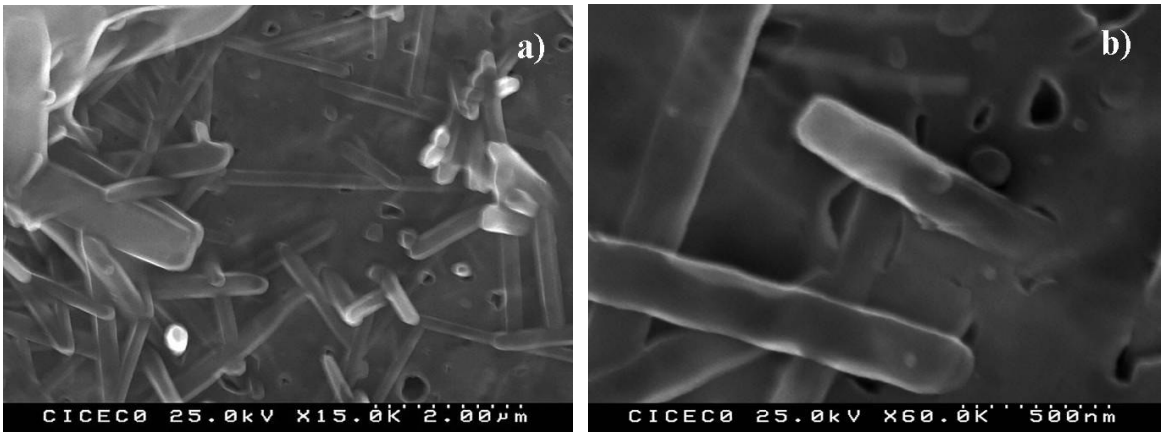


Figura 29: a) Imagem de SEM da fracção cizenta recolhida (E1SDS) após a extracção com tolueno e centrifugação; b) imagem de E1SDS com maior ampliação.

Tal como se pode observar na Figura 29, após o processo de extracção as nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 encontram-se revestidas com uma capa homogénea de polímero (Figura 27 b), e já não se observam esferas de polímero a revestir as nanofibras. Estes resultados confirmam a hipótese de que, o facto do nanocompósito ter sido submetido a um tratamento térmico acima da T_g do polímero na presença de um bom solvente, promove alterações ao nível da camada de poli(estireno) que reveste as fibras. As cadeias poliméricas ancoradas à superfície das nanofibras inorgânicas sofrem um rearranjo, originando um revestimento homogéneo.

Uma outra tentativa de melhorar o revestimento com polímero destas nanofibras através do processo de síntese, bem como as propriedades finais do látex, foi testada através da utilização do surfactante reactivo SPM (amostra E1SPM), tal como acima descrito. Para as experiências efectuadas com SPM foi utilizada a mesma suspensão de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 e seguiu-se a mesma estratégia de polimerização *in situ* em emulsão. Neste caso o látex final (E1SPM) apresentava-se de cor cinzenta, e igualmente estável e homogéneo.

A análise de várias imagens de SEM e TEM da fracção cinzenta obtida a partir do látex, seguindo o mesmo processo de centrifugação/dispersão usado para a amostra E1SDS, não revelaram diferenças significativas, no que diz respeito à morfologia do revestimento das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2. Na fracção cinzenta, foram igualmente identificadas esferas de

polímero a revestir a superfície das nanofibras inorgânicas. Assim, pode concluir-se que a utilização do SPM foi neste caso, igualmente eficiente na estabilização das partículas de polímero e no revestimento das nanofibras. Uma vez que os comonómeros reactivos podem ser inseridos na cadeia polimérica através das suas ligações duplas, a utilização do SPM neste tipo de materiais permite estabilizar eficientemente as partículas, com a vantagem de se poder reduzir a ocorrência de problemas associados à utilização de surfactantes acima referidos, durante o processamento do material.

As propriedades térmicas dos vários nanocompósitos preparados por polimerização em emulsão foram também investigadas por TGA e DSC. De uma forma geral, observaram-se pequenas variações na T_g dos nanocompósitos quando comparados com amostras de polímero simples, preparadas nas mesmas condições. Foram inclusivamente preparadas várias amostras de nanocompósitos com diferentes percentagens de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2, no sentido de estudar a influência da presença das nanofibras nas propriedades térmicas do polímero. Os resultados obtidos foram no entanto inconclusivos. As variações observadas eram aleatórias, e não foi possível estabelecer uma relação directa com a percentagem de fibras presente nos nanocompósitos. As várias amostras de nanocompósito de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) foram também analisadas por absorção atómica (ICP) para a determinação do conteúdo real em Bi e Si, mas novamente os resultados obtidos não foram coerentes.

Estes factos demonstram claramente a heterogeneidade dos nanocompósitos no concerne o conteúdo de Bi_2S_3/SiO_2. Tal como ilustrado pela imagem de SEM anteriormente apresentada (Figura 23 a), o tamanho destas nanofibras varia consideravelmente (principalmente no que diz respeito ao comprimento), e o seu estado inicial demonstra alguma aglomeração. Estes factos realçam a importância de uma boa dispersão inicial das nanopartículas em sistemas nanocompósitos, que é determinante na eficiência da modificação da superfície, na morfologia do material nanocompósito, e nas suas propriedades finais.

Apesar da caracterização térmica dos nanocompósitos preparados não apresentar nesta fase do trabalho resultados conclusivos devido à heterogeneidade das amostras, obtiveram-se nanomateriais poliméricos de base aquosa que apresentam as propriedades ópticas da fase inorgânica, que se encontra protegida por uma camada polimérica. A optimização destes sistemas deverá considerar uma melhor dispersão inicial da nanofibras. O estudo das características das superfícies envolvidas e da utilização do MPS em polimerização em meio aquoso, poderá fornecer também dados importantes para obter materiais mais homogéneos e com propriedades melhoradas, com possível aplicação em diferentes áreas como por exemplo em materiais com propriedades de barreira. Este assunto foi abordado será abordado com maior detalhe no capítulo seguinte (III.2 e III.3)

II.3.2 Polimerização radicalar *in situ* em suspensão

Tendo em conta que a dimensão das fibras de Bi_2S_3/SiO_2 varia significativamente, e em certos casos estas têm mais do que 1μm de comprimento, a polimerização em emulsão poderá não ter sido a técnica mais adequada para efectuar o seu revestimento, uma vez que os polímeros obtidos por polimerização em emulsão se apresentam normalmente na forma de partículas esféricas com dimensões entre (100-500 nm).

Assim, com vista à obtenção de capas de polímero mais homogéneas, foi utilizada uma outra técnica de polimerização *in situ*, a suspensão. Tal como descrito na introdução geral (secção I.3.1.a), neste caso as gotas de monómero estão suspensas no meio aquoso e o iniciador é solubilizado nas gotas de monómero.[83] Cada gota de monómero é considerada como um reactor de dimensões micrométricas no qual a polimerização tem lugar (as dimensões das partículas de polímero obtidas em suspensão estão tipicamente entre (~0.1-2 μm de diâmetro).[83] Assim em polimerização em suspensão, o crescimento das cadeias poliméricas ocorre de um modo diferente daquele que foi descrito para a emulsão (ver introdução geral I.3.1.a), e como tal esperava-se obter um revestimento distinto na superfície das nanofibras.

O mesmo tipo de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 modificadas com MPS (secção II.2), foram utilizadas na polimerização *in situ* em suspensão. O estabilizador utilizado foi o álcool polivinílico (PVA) e a suspensão obtida (S1PVA) apresentava-se tal, como nos casos anteriores, bastante homogénea e com cor cinzenta. Após vários ciclos de centrifugação/dispersão, foi recolhida uma fracção sólida cinzenta que foi analisada por microscopia electrónica (SEM e TEM). De acordo com o esperado observou-se para esta amostra um revestimento polimérico das nanofibras inorgânicas distinto do que foi registado para as amostras preparadas em emulsão (E1SDS e E1SPM). Tal como se pode observar nas imagem de SEM e TEM da Figura 30, as nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 apresentam uma camada uniforme de polímero a revestir a sua superfície. Este revestimento polimérico poderá ser neste caso o resultado de um mecanismo de nucleação distinto da emulsão, mas poderá também dever-se à presença do estabilizador PVA, que adsorve na superfície da sílica e recobre as fibras de Bi_2S_3, estabilizando-as e promovendo as interacções com as cadeias poliméricas em crescimento.

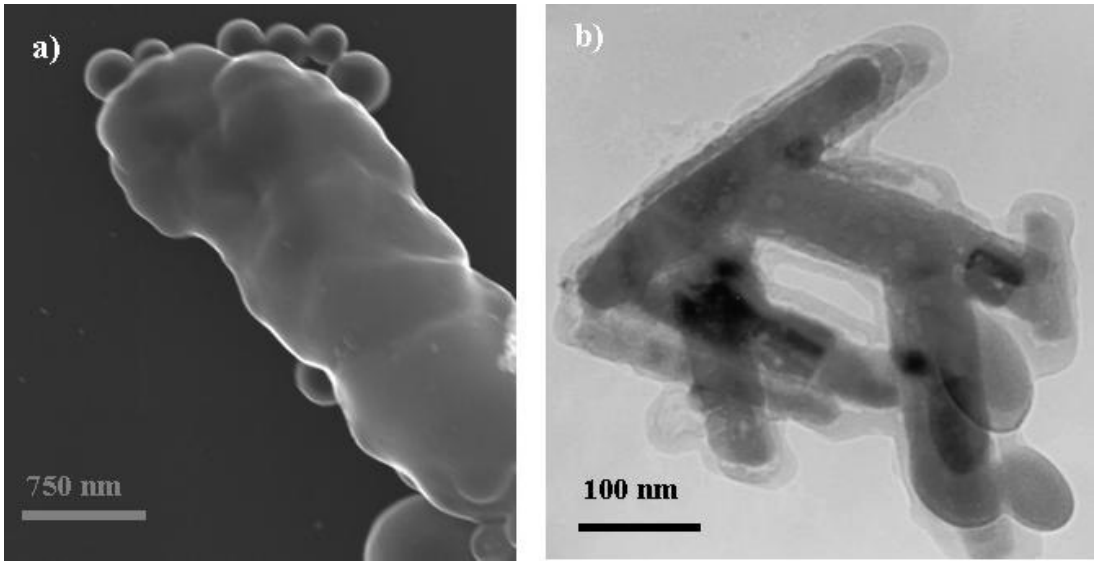


Figura 30: Imagens de microscopia do nanocompósito Bi_2S_3/SiO_2/PSt preparado por suspensão in situ: a) SEM e b) TEM.

As análises de EDS mostraram a existência de Si, Bi e S no interior destas nanofibras revestidas com polímero e um aumento da intensidade do pico de carbono na camada

exterior de poli(estireno). A análise de várias imagens de TEM mostrou não existirem esferas de polímero ancoradas na superfície das nanofibras, no entanto o contraste obtido nas imagens não era suficiente para distinguir claramente entre o revestimento de polímero e a camada de sílica. Para comprovar a existência do polímero foram efectuadas análises de FTIR do nanocompósito, onde as bandas atribuídas aos principais modos vibracionais do poli(estireno) foram identificadas (ν_{C-H}=3025 cm^{-1}; $\nu_{C-H}(sp_2)$=2923 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ =1637, 1492 e 1452 cm^{-1}; γ_{C-H}= 689 e 756 cm^{-1}).

O sólido cinzento obtido após a centrifugação do nanocompósito preparado em suspensão (S1PVA), foi também submetido a uma extracção com tolueno, tal como referido na secção anterior e posteriormente analisado por SEM. As imagens obtidas foram semelhantes às observadas para as amostras preparadas em emulsão (Figura 29 b).

Um resultado interessante, foi a morfologia observada nas partículas de poli(estireno) livres no sobrenadante de cor branca, recolhido após o processo de centrifugação/dissolução do nanocompósito preparado por suspensão (S1PVA) (Figura 31).

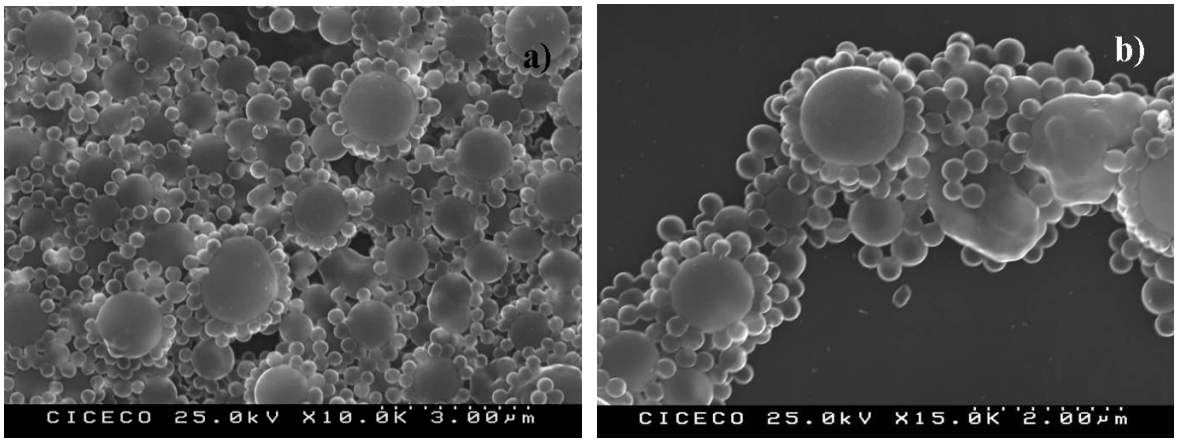


Figura 31: Imagens de SEM da fracção branca recolhida (sobrenadante) após a centrifugação do nanocompósito de Bi_2S_3/SiO_2/PSt preparado por polimerização em suspensão (S1PVA).

Tal como se pode observar a partir da Figura 31 as partículas de poli(estireno) livres apresentam duas distribuições de tamanhos distintos: umas maiores com $\overline{D}$> 1.5 μm e outras muito menores com $\overline{D}$<300 nm (valores estimados a partir das imagens de SEM).

Este resultado é de facto invulgar e poderá estar relacionado com um arranjo morfológico resultante de um cisalhamento causado pelas nanofibras nas gotas de monómero durante a polimerização, mas carece de confirmação através da realização de novas experiências, que se distanciam no entanto do objectivo principal do trabalho aqui apresentando

II.4 Conclusões e trabalho futuro

Apesar de existirem na literatura várias referências à síntese e caracterização de nanocompósitos contendo nanopartículas de SiO_2 revestidas com polímeros[156] [165] [166], poucos têm sido os estudos efectuados com nanopartículas inorgânicas com morfologias e natureza distinta. Neste capítulo foram preparados novos nanocompósitos de poli(estireno) que contêm nanofibras de Bi_2S_3 protegidas por uma camada de SiO_2. Estas nanofibras foram revestidas com camadas de polímero com diferentes morfologias, recorrendo à utilização de duas técnicas distintas de polimerização *in situ* em meio aquoso. A escolha da técnica de polimerização foi efectuada tendo em conta o tipo e dimensão das cargas utilizadas, e a morfologia pretendida para as partículas do compósito, de forma a obter nanomateriais com um revestimento polimérico homogéneo.

A presença das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 nos materiais compósitos foi identificada por absorção no visível, cujos espectros evidenciaram a banda típica de absorção do Bi_2S_3. A caracterização morfológica destes nanocompósitos foi efectuada por SEM e TEM. Nos nanocompósitos preparados por polimerização *in situ* em emulsão observou-se a existência de esferas de poli(estireno) a revestir a superfície das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2. No caso da utilização de polimerização *in situ* em suspensão, observou-se que o revestimento consistia numa camada polimérica uniforme envolvendo as nanofibras. Os resultados obtidos mostraram que o tipo de morfologia observada para os nanocompósitos é influenciada pela técnica de polimerização utilizada e em alguns casos pelo surfactante/estabilizador escolhido para o sistema. No caso da utilização de um surfactante polimerizável na polimerização em emulsão (SPM), não se verificaram diferenças significativas. No entanto, a utilização do estabilizador PVA na polimerização em suspensão poderá ter um papel

importante na estabilização das nanofibras no meio aquoso, evitando a sua aglomeração e promovendo a compatibilidade com a matriz polimérica.

Um outro factor que se revelou extremamente importante para o tipo de revestimento polimérico obtido, foi a modificação efectuada na superfície das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 com MPS. A eficiência desta modificação está associada a vários factores relacionados por um lado com as nanofibras, tais como o grau de agregação na dispersão inicial e a quantidade de grupos hidroxilo na superfície e por outro, com a utilização do MPS em meio aquoso, e das várias reacções possíveis que lhe estão associadas. Neste sentido, o capítulo seguinte abordará o estudo das características das superfícies envolvidas na síntese de nanocompósitos por polimerização *in situ* partir de superfícies de SiO_2, e da utilização do MPS na polimerização em meio aquoso (III.2 e III.3).

No que concerne as propriedades térmicas e mecânicas destes nanocompósitos (estudadas por DSC e DMA respectivamente), não se obtiveram nesta fase do trabalho resultados particularmente relevantes, comparativamente a amostras simples de poli(estireno). Este facto parece estar associado à heterogeneidade das amostras no que diz respeito à quantidade de fibras (Bi_2S_3/SiO_2) incorporadas no nanocompósito, bem como ao estado de aglomeração destas na fase inicial (tal como pode ser observado na imagem de TEM, Figura 23). Estas limitações não permitiram estabelecer uma relação directa entre as quantidades de nanofibras no nanocompósito e o comportamento térmico e mecânico observado. Ainda na perspectiva das propriedades e possíveis aplicações para estes materiais iniciaram-se estudos das propriedades de barreira na permeação de gases, em colaboração com outros investigadores da Universidade de Aveiro experientes nesta área.

Como possibilidades de trabalho futuro poderá ser considerada a hipótese de utilizar métodos de polimerização controlada/viva (CRP/LRP) para revestir a superfície destas cargas, ou outras semelhantes com um polímero com características bem definidas (tais como $\overline{M}_n$, PDI e composição). Estes ou outros métodos de síntese que possam ser aplicados no futuro às nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 ou sistemas semelhantes, deverão no entanto considerar estratégias para melhorar a dispersão inicial das nanofibras. Algumas

das possibilidades podem passar pela optimização da sua síntese ou por exemplo pela utilização de surfactantes que promovam a sua estabilidade no meio reaccional e reduzam a probabilidade de ocorrência de aglomeração.

III. Nanocompósitos de SiO_2/polímero

III.1 Introdução

Entre os inúmeros nanomateriais híbridos do tipo inorgânico-orgânico que têm vindo a ser preparados, os nanocompósitos envolvendo nanopartículas de SiO_2 como cargas em matrizes poliméricas têm sido dos mais investigados. Paralelamente ao desenvolvimento da síntese e caracterização de partículas de sílica com dimensões nanométricas (secção I.1.1.a), surgiram também os primeiros nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero, que têm vindo a ser investigados nas mais variadas vertentes. Numa primeira fase, os investigadores desenvolveram e optimizaram novos métodos de síntese com vista à obtenção de materiais nanoestruturados em que as nanopartículas de sílica se encontram homogeneamente dispersas na matriz ou encapsuladas pelo material polimérico.[8] [167]

No seguimento de trabalhos anteriores com nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero[1], e com nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/polímero (capítulo II), o trabalho apresentado neste capítulo envolve um estudo mais detalhado, sobre alguns aspectos relacionados com a influência das características das superfícies envolvidas nestes sistemas (tais como a área de superfície e potencial zeta). Com este estudo pretende-se ilustrar a importância das interacções interfaciais na morfologia e características deste tipo de nanocompósitos, bem como aprofundar conhecimentos sobre o papel das características das interfaces partícula inorgânica/polímero durante o processo de síntese, por polimerização *in situ* em emulsão. Algumas das questões levantadas no capítulo anterior (II) onde foram preparados nanocompósitos de poli(estireno) na presença de nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2 serão aqui abordadas, tais como a eficiência da modificação das nanopartículas com MPS, e as reacções possíveis do MPS em meio aquoso.

Por se tratar de um sistema mais simples e para o qual existe actualmente bastante informação na literatura, optou-se por efectuar este estudo com nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero, que poderá ser aplicado *à posteriori* a nanocompósitos com outras matrizes poliméricas, ou em que as cargas inorgânicas se encontram revestidas com uma camada de sílica, como é o caso das fibras de Bi_2S_3/SiO_2 estudadas no capítulo anterior.

Vários autores prepararam nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero efectuando a síntese de nanopartículas de sílica a partir de precursores alcoxissilano na presença de matrizes poliméricas[168] [169], seguindo a estratégia de síntese dos componentes inorgânicos *in situ* (Estratégia II, Figura 8). A estratégia de polimerização *in situ* de monómeros na presença das cargas inorgânicas (Estratégia III, Figura 8) tem vindo no entanto a ser a mais explorada. Descrevem-se em seguida algumas das contribuições existentes na literatura, que envolvem conhecimentos relevantes para a síntese e caracterização dos nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero seguindo a estratégia de polimerização *in situ*, que foi também seguida no trabalho aqui apresentado.

O grupo de Armes *et al*[165] [170], descreveu a síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero por polimerização *in situ* em meio aquoso. Alguns dos monómeros usados foram: a 4-vinil piridina (4-VP), o estireno (St) e o metacrilato de metilo (MMA). Esta escolha teve em conta o facto destes monómeros apresentarem solubilidade reduzida em meio aquoso (em condições de pH e temperatura específicas). Para a preparação dos nanocompósitos os autores utilizaram uma suspensão aquosa de sílica ($\overline{D}$ = 20 nm) e não foi adicionado qualquer surfactante ao meio reaccional. Os autores propuseram que, sendo a superfície da SiO_2 ligeiramente acídica, esta estabelece interacções fortes ácido-base com os polímeros que têm um carácter ligeiramente básico, actuando como estabilizador. Devido a estas interacções, as nanopartículas de sílica ficam retidas nas partículas poliméricas à medida que o polímero se vai formando. A análise microscópica destes nanocompósitos mostrou partículas de polímero com $\overline{D} \approx$ 150-170 nm com várias nanopartículas de SiO_2 incorporadas no seu interior, com percentagens variando entre 8 e 54 % (determinado por TGA).[165] [170] No entanto, foi também observada a existência de uma fracção considerável de nanopartículas de SiO_2 não encapsuladas na maioria dos nanocompósitos. Neste caso, os monómeros utilizados são pouco solúveis em água e o sistema aproxima-se a um sistema de polimerização em emulsão (Figura 9). Tal como anteriormente referido (secção I.3.1.a), os processos de difusão e transferência de massa inerentes à polimerização em emulsão são complexos, e terão resultado na perda de controlo da formação da estrutura do nanocompósito, originando a segregação de algumas das nanopartículas de SiO_2.[165] [170]

Posteriormente, investigadores do mesmo grupo[171] prepararam nanocompósitos de copolímeros de metacrilato de 2-hidroxi-propilo (HPMA) e 4-VP. Neste caso, o monómero HPMA é bastante solúvel em água (13% a 25ºC)[171] e as condições de reacção aproximam-se de uma polimerização em dispersão.[171] O trabalho destes investigadores, permitiu aplicar o processo de síntese a monómeros mais hidrofílicos, e contribuiu com novos conhecimentos sobre o mecanismo de polimerização envolvido na formação destes nanocompósitos. [171]

Seguindo estes trabalhos, Tiarks *et al*[172] utilizaram a suspensão de sílica com dupla função, como carga e como estabilizador, para preparar nanocompósitos de SiO_2/polímero por polimerização em miniemulsão. Neste caso as nanopartículas de SiO_2 funcionaram também como estabilizadores, e o controlo do pH do meio é extremamente importante podendo ser obtidas várias morfologias através do ajuste das condições do meio reaccional.[172]

Um outro grupo bastante activo nesta área é o de E. Bourgeat-Lami, que publicou um artigo de revisão[167] onde descreve as principais estratégias de síntese de nanocompósitos inorgânicos-orgânicos coloidais, e onde se encontram referenciados, grande parte dos trabalhos efectuados nesta área. Dentro deste grupo, Corcos *et al*[161] prepararam nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) utilizando copolímeros de poli(estireno-*b*-óxido de etileno) como estabilizadores, por polimerização *in situ* em dispersão. Os autores obtiveram nanocompósitos com uma morfologia do tipo núcleo-coroa, em que nanopartículas de SiO_2 com diferentes tamanhos (de 29 a 300 nm) foram encapsuladas em partículas de poli(estireno). Bourgeat-Lami *et al*[156] utilizaram também nanopartículas de SiO_2 previamente modificadas com o alcoxissilano funcional MPS. Os autores verificaram que usando estas partículas modificadas e o estabilizador poli(vinil pirrolidona) (PVP), as nanopartículas de SiO_2 eram eficientemente encapsuladas, através das ligações químicas estabelecidas pelas moléculas de MPS ancoradas na superfície e as cadeias de poli(estireno). Em contrapartida, quando usaram nanopartículas não modificadas estas colocavam-se preferencialmente na superfície das esferas do poli(estireno) impedindo assim o seu encapsulamento. Nestes trabalhos foi também investigada a influência da concentração e do tamanho das nanopartículas de SiO_2 na morfologia do nanocompósito

final.[157] Os autores observaram que utilizando nanopartículas com diâmetros pequenos (de 60 a 120 nm) modificadas com MPS, cada partícula polimérica apresentava várias nanopartículas de SiO_2 no seu interior. A utilização de nanopartículas de sílica com tamanhos superiores (até 450 nm), originou partículas de polímero com apenas uma partícula de sílica no seu interior. Utilizando estratégias de polimerização *in situ* semelhantes outros investigadores deste grupo descreveram ainda a síntese de nanocompósitos de SiO_2/poli(metacrilato de metilo) em emulsão, nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) com morfologias distintas[163] [162], e ainda nanocompósitos com estruturas inversas, em que as partícula de polímero se encontram revestidas com uma capa de sílica e funcionalizadas com grupos Si-OH[173], com vista à preparação de nanopartículas de sílica oca[51].

Neste capítulo são abordados dois assuntos importantes na preparação de nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero, que poderão ser extremamente úteis na preparação destes e outros nanocompósitos semelhantes. Em primeiro, investigaram-se as características superficiais das partículas envolvidas no sistema, ao longo do processo de síntese por polimerização radicalar *in situ* em emulsão. Este objectivo foi cumprido analisando as variações da área superficial, porosidade, ângulo de contacto e potencial zeta das partículas, durante os vários passos da síntese de nanocompósitos. Este estudo permitiu avaliar a importância da modificação das nanopartículas inorgânicas na síntese deste tipo de nanocompósitos, e ainda adquirir conhecimentos que permitirão preparar no futuro nanocompósitos mais homogéneos.

Tendo-se verificado que a modificação da superfície das nanopartículas inorgânicas é de facto determinante nesta estratégia de síntese, investigou-se também a influência da utilização do comonómero MPS em polimerização radicalar em meio aquoso, e a sua influência nas propriedades finais do nanocompósito. Este estudo foi efectuado através de análises de DSC, e RMN de ^{29}Si de várias amostras de poli(estireno) preparado por polimerização *in situ* em emulsão, na presença de diferentes quantidades do comonómero MPS. Através do estudo do comportamento térmico destas amostras, adquiriram-se conhecimentos sobre a utilização do MPS em polimerização *in situ* em meio aquoso, que

serão também úteis para optimizar novos procedimentos de síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero, ou com outras cargas inorgânicas revestidas com sílica.

III.2 Influência das características superficiais das partículas na preparação de nanocompósitos de SiO_2/polímero.

Neste capítulo não serão abordados com grande detalhe os procedimentos de síntese e a caracterização morfológica dos nanocompósitos preparados, sendo estes dados reportados para trabalhos anteriores[1] [174] e para a literatura apresentada anteriormente na introdução. Tal como acima referido o principal objectivo desta secção, foi o estudo das características superficiais das partículas ao longo da preparação de nanocompósitos do tipo SiO_2/poli(estireno) por polimerização *in situ* em emulsão.

III.2.1 Nanopartículas de SiO_2: preparação e caracterização

Neste trabalho foram usadas nanopartículas de SiO_2 esféricas preparadas pelo método de Stöber[7] com algumas modificações (experimental, secção VII.3.1) e com $\overline{D}$=500 nm. Uma vez que se pretendia modificar a superfície das nanopartículas de sílica de forma a torná-la mais compatível com a matriz polimérica, procedeu-se previamente a um tratamento térmico de activação a 700ºC durante 4 horas, em atmosfera normal.[48] Sabe-se da literatura que a activação térmica das nanopartículas de SiO_2 resulta num número maior de grupos OH na sua superfície, o que poderá promover o estabelecimento de ligações do tipo Si-O-R (R= grupo funcional).[6] Deve salientar-se que as condições (temperatura, tempo e atmosfera química) deste tratamento térmico são determinantes na composição final da superfície das nanopartículas. Kang *et al*[70] por exemplo, verificaram a ausência de grupos hidroxilo na superfície das nanopartículas, após efectuarem uma calcinação durante 3 horas a 600 ºC, seguida de 2 horas a 1000 ºC. Os autores confirmaram a ausência dos grupos hidroxilo por FTIR e titulação de neutralização com uma solução aquosa de HCl.[70]

No trabalho aqui apresentado, a superfície das nanopartículas de SiO_2 foi caracterizada

antes e depois do tratamento térmico. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos para os valores de área de superfície e de porosidade das amostras de sílica com $\overline{D}$=500nm (S500).

Tabela 2: Medidas de área de superfície e porosidade das nanopartículas de SiO_2 antes (S500) e após a activação térmica (S500A).

	S500	S500A
Área de superfície externa específica (m^2/g)	7.2	52.6
Área de superfície específica (m^2/g)	7.6	105.1
Volume específico de microporos (cm^3/g)	0.00019	0.028

Tal como se pode observar a partir da Tabela 2, ocorreram modificações significativas ao nível da superfície das nanopartículas após a calcinação (S500A). A área de superfície externa específica das nanopartículas de SiO_2 subiu de 7.2 m^2 para 52.6 m^2, a área de superfície específica amentou cerca de 14 vezes e o volume de específico de microporos aumentou cerca de 147 vezes.

As diferenças registadas podem dever-se à remoção de moléculas de água e possivelmente a resíduos de DMSO, NH_3 e/ou TEOS não reagido, adsorvidos na superfície das nanopartículas durante a sua síntese. Note-se que nesta fase a SiO_2 foi apenas seca num exsicador sob vácuo, sem qualquer tratamento térmico. Estes resultados foram confirmados posteriormente por análise termogravimétrica (TGA) e medidas de ângulo de contacto, que serão discutidas mais adiante.

A variação do volume específico do microporos, não deverá afectar significativamente a reactividade das nanopartículas, no que respeita o encapsulamento com polímero. No entanto, o aumento da área de superfície externa específica pode ser muito relevante na eficiência do ancoramento de moléculas orgânicas à superfície das nanopartículas de SiO_2, uma vez que estas irão estabelecer ligações covalentes entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Sendo a área de superfície externa bastante superior após a activação, a

superfície das nanopartículas torna-se assim mais reactiva, nomeadamente no que concerne as reacções de condensação com os grupos siloxano dos agentes acoplantes.

As alterações observadas após a activação da superfície reflectem-se também na morfologia das nanopartículas, tal como pode ser confirmado nas imagens de SEM da Figura 32.

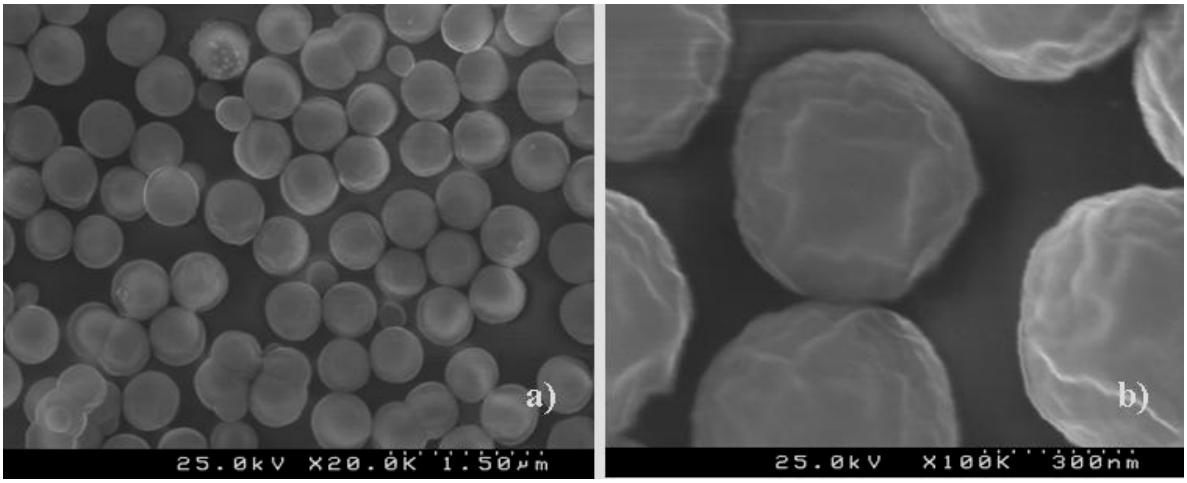


Figura 32: Imagens de SEM das nanopartículas de SiO_2 com $\overline{D}$=500nm: a) antes (S500) e b) após activação (S500A).

De facto após activação (amostra S500A), verifica-se um aumento da rugosidade da superfície das nanopartículas quando comparada com a amostra antes de activação S500, o que poderá ser também uma indicação da ocorrência de alterações estruturais à superfície das nanopartículas. Os resultados obtidos sugerem assim que o processo de activação irá promover o ancoramento do agente acoplante na superfície da SiO_2. Nestas condições espera-se que o revestimento polimérico das nanopartículas, com base no estabelecimento de ligações químicas entre as cadeias poliméricas em crescimento e agente acoplante ancorado na superfície, seja mais eficiente tal como será discutido adiante.

III.2.2 Modificação superficial e caracterização da superfície das nanopartículas de SiO_2 com MPS

Tal como referido na introdução desta dissertação, a modificação de nanopartículas de sílica tem sido descrita extensivamente na literatura com objectivos diversos (secção I.1.2). Com base em trabalhos anteriores[1], as nanopartículas de SiO_2 foram neste trabalho modificadas com o alcoxissilano funcional 3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano (MPS) (Figura 33). Tal como no caso do capítulo anterior (secção II.2) o MPS foi utilizado no sentido de compatibilizar a superfície da SiO_2 com a matriz polimérica.

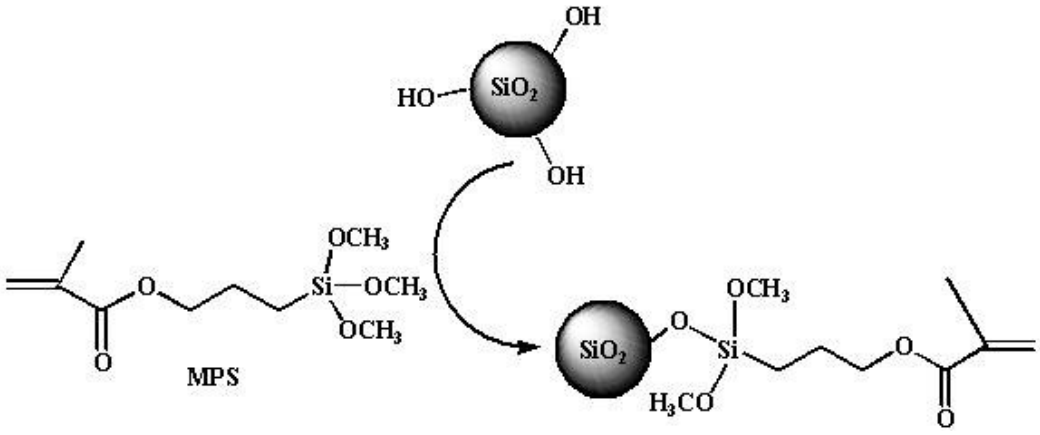


Figura 33: Esquema da modificação superficial das nanopartículas de SiO_2 com MPS.

O ancoramento do MPS à superfície das nanopartículas de SiO_2 foi efectuado seguindo procedimentos anteriormente descritos na literatura[1, 156] e usando suspensões aquosas da amostra S500A. O pH das suspensões foi inicialmente ajustado a 7, para evitar reacções paralelas de hidrólise/condensação. As suspensões aquosas foram também sujeitas a um processo de diálise, para as purificar e remover o excesso de MPS, evitando a ocorrência de outras reacções não desejadas. Estas reacções secundárias, resultantes da utilização do MPS na polimerização radicalar em meio aquoso serão discutidas com maior detalhe na secção seguinte deste capítulo (III.3).

O ancoramento do MPS à superfície das nanopartículas de SiO_2 foi confirmado por espectroscopia de FTIR, e medições do ângulo de contacto. Apesar do espectro da amostra modificada (S500MPS) ser dominado pelas bandas fortes de absorção da sílica (ν_{O-H}=3348 cm^{-1}; ν_{Si-O}=1103 cm^{-1} e $\delta_{Si-O-Si}$=472 cm^{-1}), foi possível identificar uma pequena banda a 1714 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional do grupo carbonilo ($\nu_{C=O}$) do MPS, confirmando a

sua presença na amostra de sílica após o processo de ancoramento e respectiva purificação (diálise). Para efectuar a quantificação do MPS ancorado, foi efectuada a análise termogravimétrica (TGA) da amostra S500MPS. No entanto, devido à quantidade extremamente pequena de MPS usada comparativamente à quantidade de sílica presente, o erro associado é muito elevado e não foi possível obter um valor coerente. Estas nanopartículas de SiO_2 modificadas com MPS (S500MPS), foram posteriormente utilizadas como ponto de partida para a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica por polimerização *in situ* de poli(estireno), como se descreve mais adiante.

O efeito da activação térmica e posterior modificação com MPS sobre a molhabilidade da superfície das nanopartículas de SiO_2 foi estudado através da medição dos respectivos ângulos de contacto, utilizando o método de Washburn.[175] As nanopartículas SiO_2 após activação (S500A) apresentavam um ângulo de contacto de 52º traduzindo a natureza hidrofílica da superfície, e uma boa indicação da presença de grupos hidroxilo. Após modificação com MPS (S500MPS) o valor aumentou para 73º indicando uma superfície mais hidrofóbica, o que confirma a existência de moléculas de MPS à superfície das nanopartículas de sílica.

Demonstra-se assim que a superfície das nanopartículas de sílica sofre alterações significativas através da modificação com o MPS. Estas variações da natureza da superfície da sílica influenciarão a dispersão das nanopartículas e o seu comportamento durante a polimerização *in situ* da matriz polimérica. Tal como acima descrito, o MPS providencia as ligações duplas na superfície das nanopartículas que estabelecerão a ligação com as cadeias poliméricas em crescimento. Estão assim reunidas as condições necessárias para ocorrência de reacções de co-polimerização do MPS ancorado nas nanopartículas de SiO_2 com o estireno, e a preparação de materiais nanocompósitos do tipo SiO_2/poli(estireno) homogéneos.

III.2.3 Preparação e caracterização de nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno)

Tal como referido na introdução deste capítulo (secção III.1), a dimensão das nanopartículas é determinante para o tipo de encapsulamento obtido. Assim, considerando as dimensões das nanopartículas de SiO_2 utilizadas neste trabalho, e com base em conhecimentos em trabalhos anteriores[1] [167, 176], foi utilizada a polimerização *in situ* em emulsão para a obtenção de nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno).

Por uma questão de clareza e fluidez da discussão, apresenta-se em seguida uma tabela onde se compilam as amostras estudadas ao longo do processo de preparação do nanocompósito com nanopartículas de SiO_2 com $\overline{D}$ = 500 nm e as respectivas abreviaturas utilizadas. (Tabela 3)

Tabela 3: Amostras preparadas para o estudo das características superficiais das partículas na preparação de nanocompósitos de SiO_2/polímero por polimerização *in situ* em emulsão.

Abreviatura	Descrição da amostra
S500	SiO_2 com $\overline{D}$ = 500 nm (método de Stöber)
S500A	SiO_2, ($\overline{D}$ = 500 nm) após activação térmica (700ºC, 4h).
S500MPS	SiO_2, ($\overline{D}$ = 500 nm) após modificação com MPS
N500SPM	nanocompósito de SiO_2/poli(estireno) (SPM como estabilizador)
PSSPM	poli(estireno) simples (SPM como estabilizador)

A preparação dos nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) foi efectuada de acordo com procedimentos anteriormente descritos na literatura[1] [174] (secção VII.3.2). A uma suspensão das nanopartículas modificadas com MPS (S500MPS), foram adicionados o estabilizador e o monómero. Para a polimerização em emulsão o estabilizador utilizado foi

o 3-sulfopropil-metacrilato de potássio (SPM), que é simultaneamente um estabilizador e um comonómero. Tal como referido no capítulo anterior (secção II.3), a utilização deste tipo de estabilizadores permite preparar materiais em que estes estão covalentemente ligados às cadeias poliméricas em crescimento, evitando problemas posteriores de segregação de fases (resultantes da desorção do surfactante) e originando materiais mais homogéneos.[47]

O nanocompósito de SiO_2/poli(estireno) obtido (N500SPM) apresentava-se como um látex homogéneo sem a presença de agregados de partículas. As partículas de nanocompósito foram separadas das partículas de polímero livre através de ciclos sucessivos de centrifugação/dispersão (experimental VII.3.3). Depois de seco, o nanocompósito foi caracterizado por FTIR e SEM. A análise de FTIR permitiu identificar a presença do poli(estireno) através das principais bandas de absorção do estireno a 3100-3000 cm^{-1} (ν_{C-H} aromático), 3000-2800 cm^{-1} (ν_{C-H} alifático).

A análise de várias imagens de SEM do nanocompósito isolado, mostraram que cada nanopartícula de SiO_2 se encontrava individualmente revestida com polímero e não foram encontradas partículas de sílica não revestidas. (exemplo na Figura 34).

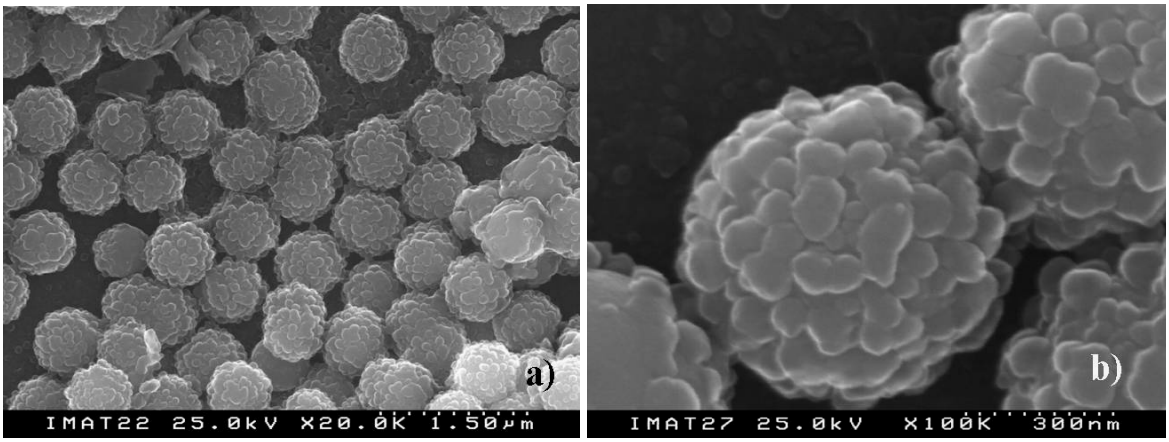


Figura 34: Imagens de SEM do nanocompósito de SiO_2/poli(estireno) (N500SPM).

O tipo de morfologia observada para o revestimento polimérico foi no entanto surpreendente, uma vez que as nanopartículas de sílica se encontram revestidas por pequenas "ilhas" de polímero. Este tipo de revestimento em ilha foi confirmado por TEM

(Figura 35). A análise de EDS acoplada a TEM confirmou a existência de sílica no interior das nanopartículas através da presença de um pico intenso correspondente ao Si.

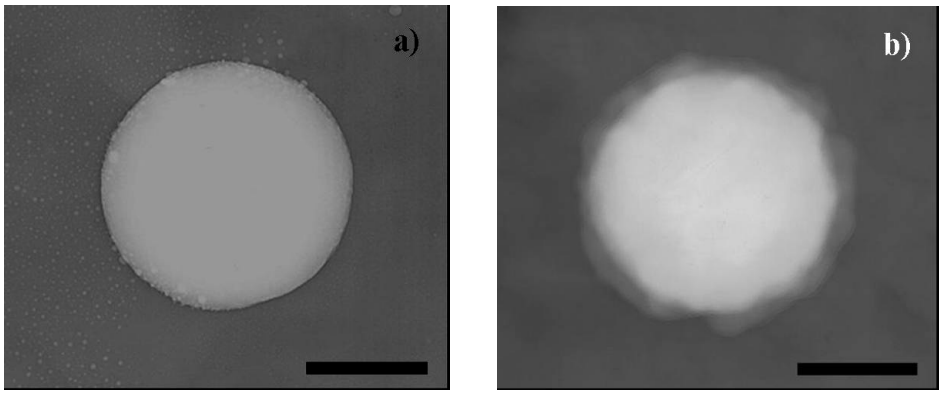


Figura 35: Imagens de TEM das amostras: *a)* nanopartícula de SiO_2 (S500); *b)* nanocompósito de SiO_2/poli(estireno) (N500SPM). (barra=250nm)

Tal como descrito na introdução deste capítulo (secção III.1), e discutido no capítulo anterior a morfologia do revestimento polimérico deste tipo de nanocompósitos depende de vários factores tais como, o tamanho das nanopartículas, a modificação superficial das nanopartículas, o estabilizador e a técnica de polimerização utilizada. Em trabalhos anteriores onde se utilizou o surfactante SDS (dodecil sulfato de sódio) em solução[1], obteve-se uma morfologia do tipo núcleo-coroa para nanocompósitos de SiO_2/polímero com nanopartículas com $\overline{D} \approx 300$ nm.

No presente trabalho, a modificação da superfície com MPS seguiu o mesmo procedimento utilizado para os trabalhos anteriores (com SDS) mas o tipo de morfologia observada aproxima-se mais do modelo "framboesa" descrito por Reculusa *et al*[162] e parece estar de facto mais relacionada com a técnica de polimerização seguida. De facto uma morfologia semelhante, em que esferas de polímero revestiam a superfície das nanopartículas, foi observada no capítulo anterior para os nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno), preparados por polimerização *in situ* (emulsão) (secção II.3.1). No presente caso dos nanocompósitos de SiO_2/PSt a superfície das nanopartículas parece no entanto estar mais homogeneamente revestida, o que poderá dever-se a uma eficiente modificação da

superfície da SiO_2 com MPS, tal como foi confirmado pela caracterização apresentada na secção anterior (III.2.2).

O presente capítulo centrou-se de facto na caracterização das superfícies ao longo do processo de preparação de nanocompósitos de SiO_2/PSt. De forma a estudar as alterações na composição das partículas ao longo das várias fases da síntese do nanocompósito, foram efectuadas análises termogravimétricas (TGA) dos sólidos obtidos nas diferentes fases do processo. (Figura 36)

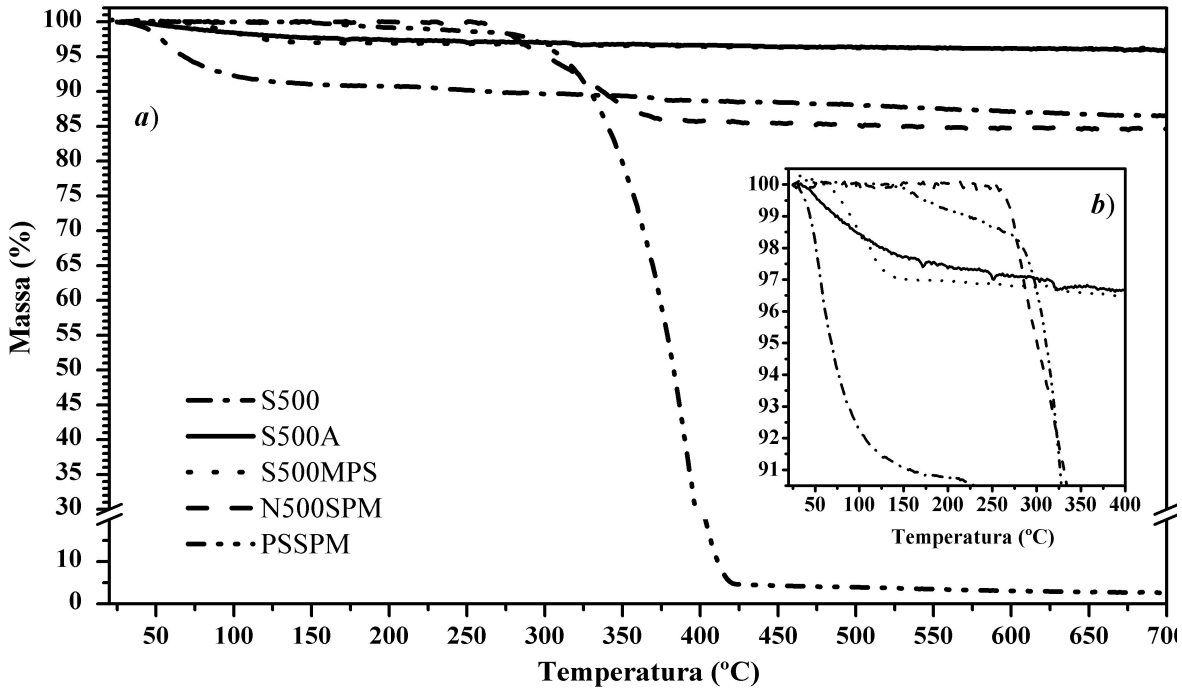


Figura 36: *a)* Análise termogravimétrica (TGA) das várias fases do processo de síntese do nanocompósito de SiO_2/poli(estireno); *b)* ampliação evidenciando as perdas de massa nas amostras S500, S500A e S500MPS.

Pela análise da Figura 36 pode ver-se que para a amostra inicial de sílica (S500) ocorreu uma perda de massa ≈ 13-14%, enquanto que para a amostra activada S500A, a perda foi apenas ∼4%. No caso da amostra S500, a perda inicial de massa foi atribuída maioritariamente à perda de moléculas de água, e resíduos adsorvidos após a síntese das nanopartículas. De acordo com o esperado, após a activação a perda de massa registada

para a amostra S500A é muito inferior uma vez que as moléculas de água terão sido removidas durante o tratamento térmico. Estes dados confirmam as hipóteses anteriormente formuladas na interpretação das alterações da porosidade, área de superfície e ângulo de contacto das nanopartículas, antes e depois do tratamento térmico.

Para a amostra S500MPS, identifica-se uma perda de massa de ~3% com *onset* ≈ 60 ºC e inflexão a ~110 ºC, que corresponderá à degradação do MPS. Este resultado veio reforçar os dados anteriormente apresentados no sentido de provar o ancoramento do MPS à superfície das nanopartículas de sílica. Note-se que, estas amostras sólidas foram purificadas por diálise, e como tal a probabilidade desta perda corresponder a unidades de MPS não ancoradas à superfície é muito reduzida.

Para a amostra N500SPM, registou-se uma perda de massa de ~16%. Para efeitos de comparação, registou-se também o termograma de uma amostra de poli(estireno) simples (PSSPM, Tabela 3), preparado nas mesmas condições do nanocompósito, mas na ausência de sílica. Neste caso, a perda total de massa foi de aproximadamente 99%. Uma vez que para o nanocompósito, o resíduo final após o varrimento térmico até 700ºC, continha ainda uma massa de aproximadamente 84%, pode concluir-se que a perda de massa de 16% registada para o nanocompósito N500SPM, corresponde ao poli(estireno) que reveste as nanopartículas de sílica, sendo os restantes 84% devidos às nanopartículas de sílica, e eventualmente uma percentagem mínima de carbono residual. Estes resultados comprovam assim as explicações anteriormente formuladas para as alterações observadas nas características da sílica ao longo do processo de modificação, e fornecem dados importantes para estudar a composição das partículas nos vários passos da preparação do nanocompósito.

Prosseguindo com o principal objectivo desta parte do trabalho: estudar a relevância da modificação da superfície e das reacções que ocorrem ao nível das interfaces, durante a síntese deste tipo de materiais, efectuaram-se ainda medições do tamanho das partículas (através de DLS) e do potencial Zeta nas várias fases do processo de síntese (Tabela 4)

Tabela 4: Variação do diâmetro médio ($\overline{D}$) de partícula em função da força iónica do meio em termos de molaridade de uma solução aquosa de KCl.

	S500	S500A	S500MPS	N500SPM
Força Iónica M (sol. aq. KCl)*	Diâmetro médio ($\overline{D}$, nm)			
1×10^{-6}	653 ± 1	620 ± 15	575 ± 2	693 ± 1
1×10^{-4}	468 ± 1	630 ± 11	566 ±0	645 ± 0
1×10^{-3}	528 ± 1	527 ± 4	544 ± 2	641 ± 1
1×10^{-1}	549 ± 2	672 ± 50	872 ± 4	792 ± 3

*Molaridade da solução aquosa de KCl

Para a amostra inicial S500, o $\overline{D}$ das partículas oscila à volta dos 550 nm para os diferentes valores de força iónica. Estes valores estão de acordo com o diâmetro estimado a partir das imagens de SEM (Figura 32). Após a activação térmica (S500A) e a modificação com MPS (S500MPS) as partículas evidenciam pequenas variações do $\overline{D}$. De acordo com o que foi anteriormente discutido a partir das medições de porosidade, da área de superfície e das imagens de SEM, estas variações são atribuídas a alterações estruturais na superfície das nanopartículas e como tal não alteram significativamente o $\overline{D}$ das partículas. Já no caso do nanocompósito (N500SPM) verifica-se um aumento significativo do $\overline{D}$ com a força iónica, em relação as nanopartículas simples (S500).

O aumento verificado para $\overline{D}$ está de acordo com a presença de um revestimento individual das nanopartículas de SiO_2 com camadas de poli(estireno). Deve salientar-se que as variações mais significativas foram registadas para o maior valor de força iónica (1×10^{-1}M), nomeadamente nas amostras S500MPS e N500SPM. Estes factos indicam claramente que presença do MPS e do surfactante aniónico (SPM) na superfície das partículas as torna mais sensíveis às variações de carga do meio.

Na Tabela 5 apresentam-se os valores obtidos para o potencial zeta das partículas nas várias fases da síntese do nanocompósito.

Tabela 5: Variação do potencial zeta em função da força iónica do meio em termos de molaridade de uma solução aquosa de KCl.

	S500	S500A	S500MPS	N500SPM
Força Iónica M (sol. aq. KCl)*	Potencial Zeta médio [mV]			
1×10^{-6}	-42,3 ± 0,7	-44,2 ± 3,1	-26,9 ± 1,4	-34,4 ± 1,6
1×10^{-4}	-49,5 ± 0,8	-24,6 ± 0,5	-37,5 ± 0,8	-25,6 ± 0,9
1×10^{-3}	-65,9 ± 1,5	-30,1 ± 0,5	-44,8 ± 1,8	-39,9 ± 1,3
1×10^{-1}	-5,17 ± 0,1	-8,9 ± 2,2	-6,4 ± 2,2	-2,6 ± 1,1

*Molaridade da solução aquosa de KCl

Da análise dos valores obtidos pode verificar-se que existe uma redução significativa da densidade de carga ao longo do processo de síntese, sendo esta variação particularmente relevante se se comparar os valores de potencial zeta das nanopartículas iniciais de SiO_2 (S500) com os do nanocompósito final (N500SPM). A amostra inicial S500 apresenta um potencial zeta bastante negativo, evidenciando a existência de cargas negativas na superfície da sílica, atribuídas à presença de grupos OH^-. A modificação das nanopartículas de SiO_2 com MPS, tenderá a reduzir o número de cargas negativas na superfície, e como tal observa-se um aumento do potencial zeta após esta fase.

Finalmente, seria de esperar que para o nanocompósito N500SPM, ocorresse também um aumento substancial do potencial zeta, uma vez que as nanopartículas de sílica se encontram revestidas com poli(estireno). De facto, verifica-se para este caso um aumento significativo do potencial zeta. No entanto, o efeito poderá ser atenuado pelo facto de se ter utilizado um estabilizador carregado negativamente o SPM que, posicionando-se na superfície para estabilizar as partículas do nanocompósito, terá a sua contribuição no valor final do potencial zeta.

Os valores obtidos para o diâmetro médio e potencial zeta das partículas nos vários passos da síntese do nanocompósito, vieram assim reforçar os resultados acima descritos. O trabalho aqui apresentado mostra claramente que a activação da superfície das nanopartículas e a modificação com MPS, dão origem a alterações significativas ao nível da distribuição de cargas na superfície das partículas ao longo do processo de síntese, que poderão ser determinantes no tipo de revestimento polimérico obtido para os nanocompósitos de SiO_2/polímero, preparados por polimerização *in situ* em emulsão.

III.3 Utilização do comonómero funcional 3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano (MPS) na polimerização radicalar em emulsão.

Após se terem estudado as características superficiais das partículas nas várias fases da preparação de nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno), apresenta-se nesta secção o estudo de outra característica importante do sistema, que é a utilização do comonómero funcional 3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano (MPS) na polimerização radicalar em meio aquoso. Tal como na secção anterior, o principal objectivo foi de aprofundar o conhecimento do papel das diferentes espécies presentes no sistema, neste caso o MPS, durante a preparação do nanocompósito através de polimerização *in situ* em emulsão, para futura optimização desta estratégia de síntese, tendo em vista a preparação de nanocompósitos com potenciais aplicações em tintas, revestimentos, materiais para embalagem ou com propriedades de barreira.

Em trabalhos anteriores com nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) preparados por polimerização *in situ* em emulsão, em que as nanopartículas de sílica foram previamente modificadas com MPS[1], verificou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos apresentava geralmente um valor inferior ao da T_g do polímero simples, preparado nas mesmas condições. Esta diferença nos valores da T_g, foi mais acentuada no caso de amostras de nanocompósitos em que existia evidência de que o processo de modificação com MPS não foi bem sucedido, o que implica uma maior quantidade de MPS livre no meio aquoso durante a polimerização. Estes resultados levaram a considerar a hipótese do MPS livre ser incorporado no polímero, e portanto o valor da T_g observada

corresponder a um copolímero de St e MPS.[1]

De acordo com a literatura, em polimerizações em meio aquoso a utilização de MPS como agente acoplante, implica a ocorrência de três reacções possíveis, ilustradas na Figura 37 para o caso de co-polimerização com estireno (St), o monómero usado neste trabalho.

Uma primeira possibilidade (I), diz respeito à hidrólise e auto-condensação dos grupos alcoxissilano do MPS livre que resulta na formação de uma rede de poli(silsesquioxano) (SSO)[45]. Uma outra reacção possível (II), é a co-polimerização das unidades monoméricas de MPS livres, ou ligadas à superfície das nanopartículas no caso dos nanocompósitos SiO_2/poli(estireno), com o outro monómero (St)[157]. Finalmente pode ainda ocorrer (III) a inserção de unidades de SSO na cadeia polimérica, através de co-polimerização com as cadeias de poli(estireno) em crescimento[83].

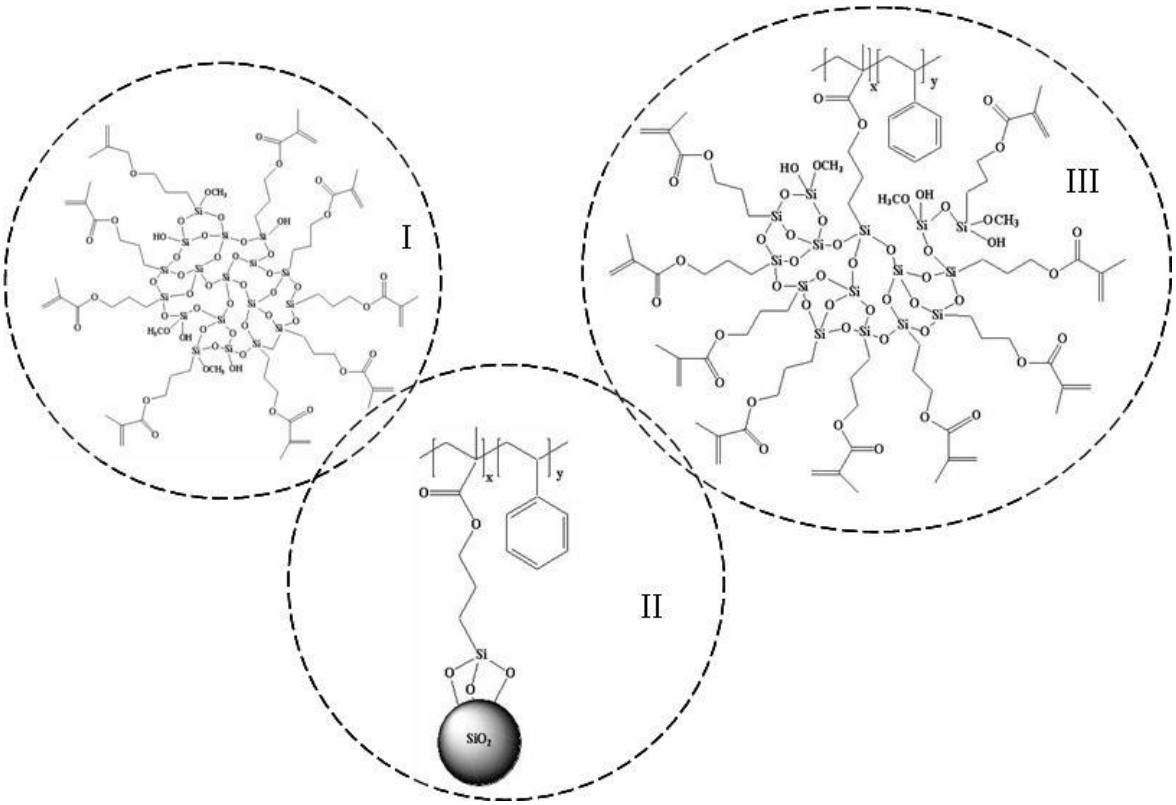


Figura 37: Produtos das reacções possíveis do MPS (3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano) e estireno (St) em meio aquoso.

De acordo com estudos anteriores de Bourgeat-Lami *et* al[50], a microestrutura dos materiais resultantes destes sistemas, depende da velocidade de cada uma das três reacções possíveis. As reacções de hidrólise/condensação (reacção I), que originam as redes de SSO, dependem maioritariamente dos parâmetros do meio reaccional tais como pH, concentração do MPS e quantidade de H_2O. Por outro lado, a inserção das unidades de MPS livres e/ou ancoradas na superfície do sólido inorgânico na cadeia polimérica em crescimento (reacção II), e a co-polimerização de unidades SSO contendo grupos vinílicos disponíveis (reacção III), são governadas pelas reactividades relativas dos comonómeros envolvidos (neste caso o MPS e o estireno).

Na síntese de nanocompósitos de SiO_2/polímero segundo a estratégia apresentada na secção anterior (Figura 33), pretendia-se que ocorresse apenas a reacção (II), de forma a obter um revestimento polimérico uniforme das nanopartículas de SiO_2 com poli(estireno). Neste sentido, de forma a evitar a ocorrência da reacção (I), o pH foi mantido a 7 durante a modificação com o MPS em meio aquoso. Para minimizar a reacção (III) o excesso de MPS adicionado, foi removido através de diálise contra água destilada.

Não obstante os cuidados tidos para evitar a ocorrência das reacções (I) e (III), o conhecimento do efeito da presença de MPS livre ou poli(condensado) SSO no meio reaccional, e a possível formação de copolímeros é importante para a interpretação dos resultados obtidos. A preparação de materiais híbridos de MPS-St, que consistem em copolímeros de St e unidades de MPS poli(condensadas) (SSO), foi anteriormente descrita por Eisenberg *et al*[45], que prepararam híbridos com 10-40 % de MPS em relação ao estireno, através de polimerização em massa. Bourgeat-Lami *et al*[50] descreveram também a utilização do MPS na mesma gama de concentrações (10-40 % em relação ao outro comonómero) para preparar látex funcionais, com grupos Si-OH na superfície, usando a polimerização em emulsão.

No trabalho aqui apresentado, as concentrações de MPS usadas são bastante reduzidas comparativamente aos casos anteriores (≈ 1 % em relação ao comonómero St), uma vez que o seu papel principal é apenas modificar a superfície da SiO_2, e torná-la mais compatível com a matriz polimérica de poli(estireno). Todavia, apesar de neste trabalho se

utilizarem pequenas quantidades de MPS, a possibilidade de ocorrerem reacções paralelas indesejadas (reacções I e III da Figura 37) é pertinente, tal como evidenciado em trabalhos anteriores pelas diferenças da T_g do material final.[1]

No sentido de investigar o efeito do MPS livre, foram preparadas uma série de amostras de poli(estireno) por polimerização em emulsão, contendo pequenas percentagens de MPS (desde 0.5-5%) no meio reaccional, numa tentativa de reproduzir as condições de reacção semelhantes à preparação dos nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero. (Tabela 6)

Tabela 6: Amostras de poli(estireno) preparadas na presença de diferentes quantidades de MPS por polimerização em emulsão, e respectivas T_g determinadas por DSC.

Amostras		% MPS adicionado relativamente ao St	T_g (ºC) determinada por DSC
MPS0.0		0.0	98.6
Grupo 1	MPS1.0	1.0	95.3
	MPS2.0	2.0	99.9
	MPS3.0	3.0	102.2
	MPS4.0	4.0	105.6
	MPS5.0*	5.0	---
Grupo 2	MPS0.5	0.5	96.3
	MPS1.5	1.5	96.3
	MPS2.5	2.5	96.1
	MPS3.5	3.5	96.7

*Emulsão final viscosa e com agregados, i.e. ocorreu formação de um gel.

Na Tabela 6 são apresentadas as amostras preparadas e as respectivas abreviaturas

adoptadas. Para efeitos de comparação apresentam-se também uma amostra de poli(estireno) simples (MPS0.0) e uma de nanocompósito de SiO_2 (modificada com MPS)/ poli(estireno) (SS1.0), preparadas com o mesmo surfactante, e por polimerização *in situ* em emulsão.

Todas as amostras foram preparadas nas mesmas condições experimentais com uma quantidade fixa do estabilizador Triton X-405 (solução aquosa a 70% à base de poli(oxietileno)) e de iniciador perssulfato de potássio (KPS). As diferentes quantidades de MPS foram adicionadas juntamente com o estireno (St), de acordo com os valores da Tabela 6. As reacções decorreram ao longo de 24 horas e os látex finais foram liofilizados. Os sólidos resultantes foram caracterizados por FTIR, TGA, DSC e RMN de ^{29}Si.

Nos espectros de FTIR destas amostras foram identificadas as principais bandas de absorção do estireno, mas não foi possível identificar a presença do MPS. Sendo as quantidades deste comonómero muito pequenas, e as bandas de absorção do poli(estireno) muito intensas, a resolução do equipamento não permitiu detectar a presença do segundo monómero. As análises termogravimétricas (TGA) das várias amostras da Tabela 6, foram inconclusivas pelo mesmo motivo.

Da análise dos varrimentos efectuados por DSC, elaborou-se um gráfico onde se representam os valores determinados para a T_g das várias amostras, em função da concentração do MPS no meio reaccional (Figura 38). Da observação da Figura 38 pode verificar-se que existem essencialmente duas tendências, e as amostras foram divididas em dois grupos consoante a percentagem de MPS no meio reaccional relativamente ao St: Grupo 1 com percentagens de valores inteiros e Grupo 2 com percentagens de valores intermédios. Para as amostras do Grupo 1 (MPS1.0, MPS2.0, MPS3.0 e MPS4.0) a T_g aumenta linearmente com a percentagem de MPS adicionada ao meio reaccional (de 95 até 105 ± 1ºC). Para o Grupo 2 (MPS0.5, MPS1.5, MPS2.5 e MPS3.5) verificou-se inesperadamente que a T_g não varia significativamente com o aumento da percentagem de MPS adicionada, e mantêm-se constante a 96 ± 1ºC, que é um valor ligeiramente inferior ao determinado para uma amostra de poli(estireno) (98 ± 1ºC) preparado nas mesmas condições, na ausência de MPS (MPS0.0).

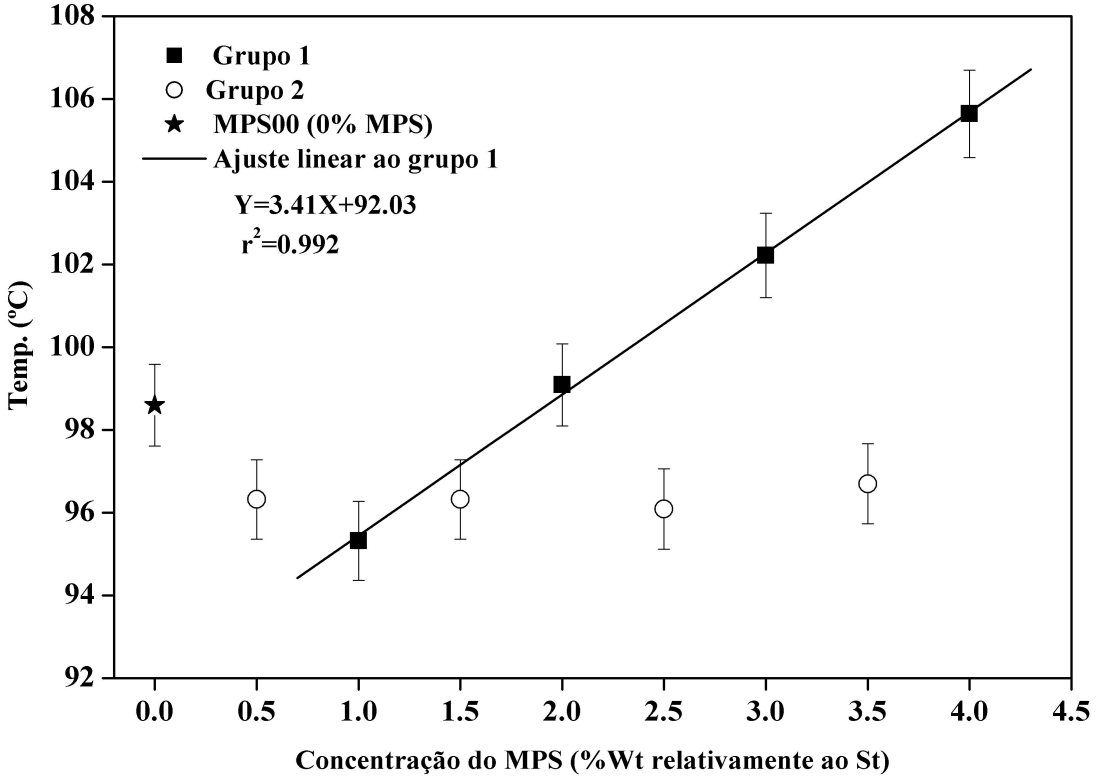


Figura 38: Temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras de poli(estireno) contendo diferentes percentagens de MPS (MPS0.0 a MPS4.0)

À medida que se varia a percentagem de MPS no meio reaccional, a contribuição das reacções possíveis para o MPS em meio aquoso, apresentadas na Figura 37, devem ser tomadas em conta, bem como as considerações acerca da velocidade relativa das três reacções. O resultado observado para o Grupo 1, aumento linear do valor da T_g, sugere uma diminuição gradual da mobilidade das cadeias poliméricas à medida que aumentamos a percentagem de MPS no meio reaccional. As reacções de condensação dos alcoxissilanos são reacções de segunda ordem em relação à concentração do silano.[177] Ou seja, o aumento da percentagem de MPS no meio reaccional, tem um efeito significativo na velocidade de formação de produtos condensados do tipo SSO, redes de poli(silsesquioxanos) (reacção I)[45]. Assim, à medida que se aumenta a percentagem de MPS no meio reaccional no Grupo 1, promovem-se as reacções de hidrólise/condensação, e

consequente a formação de redes poli(condensadas) (SSO) antes e durante a (co-polimerização (reacção I). Com o aumento da percentagem de MPS promove-se também a incorporação destas unidades policondensadas (SSO) na cadeia polimérica (reacção III). A combinação destes factores será responsável pela diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e consequente aumento gradual da T_g com a percentagem de MPS no meio reaccional.

No caso das amostras preparadas com percentagens de MPS intermédias (Grupo 2) os valores de T_g não seguem no entanto esta tendência. Todas as percentagens intermédias apresentam um valor comum (96º ± 1ºC), o que sugere limitações estequiométricas na inserção das unidades de MPS livres ou condensadas (SSO) no copolímero, que serão fundamentadas em seguida.

No sentido de interpretar estes resultados, foram efectuadas análises de RMN de ^{29}Si de algumas das amostras da Tabela 6 cujos espectros são apresentados na Figura 39 a. Note-se que, devido à baixa concentração de silício nas amostras com percentagem de MPS inferior a 1.5%, não foi possível obter para tais amostras espectros com uma resolução que fornecessem uma atribuição inequívoca.

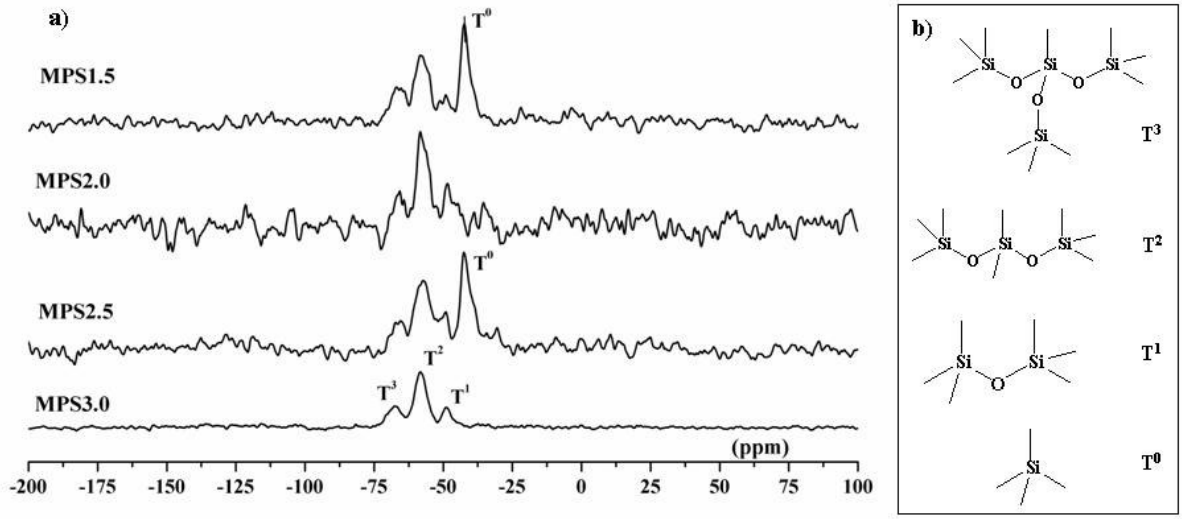


Figura 39: a) RMN de ^{29}Si das amostras de poli(estireno) contendo diferentes percentagens de MPS; b) esquema das ligações siloxano possíveis em unidades de poli(condensadas).

Os espectros apresentados na Figura 39 foram registados com um longo tempo de aquisição (durante uma noite), para melhorar a resolução. Apesar de ainda se observar bastante ruído para alguns dos espectros, foi possível efectuar uma analisa qualitativa das amostras. No caso das amostras do Grupo 1 (MPS2.0 e MPS3.0) identificam-se os desvios químicos correspondentes aos átomos de Si em unidades condensadas: T^1, T^2, T^3 (uma, duas e três ligações siloxano respectivamente, tal como esquematizado na Figura 39 b) a desvios químicos 49.3, 57.1 e 67.5 ppm, respectivamente. Note-se que, para estas amostras não foi identificado o pico correspondente a unidades monoméricas T^0 (não condensadas) (δ~30.6 ppm), o que sugere reacções de hidrólise/condensação completas, para as unidades de MPS presentes.

Durante a preparação destas amostras com diferentes percentagens de MPS, este alcoxissilano encontra-se em meio aquoso desde o início da polimerização, no sentido de reproduzir as condições de preparação dos nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno). Assim, é muito provável que ocorram reacções de hidrólise/condensação antes, durante e após a polimerização do estireno. Quanto maior for a percentagem do MPS, maior é a probabilidade de estas reacções serem completas e termos uma maior quantidade de redes SSO, inseridas na cadeia polimérica através dos grupos vinílicos das unidades de MPS (reacções I e III). Estes dados são assim concordantes com o que foi acima proposto a partir dos resultados de DSC para as amostras do Grupo 1. Eisenberg *et al*[45] registaram também um aumento da T_g dos copolímeros de MPS-St preparados em massa, com o aumento das redes de SSO no material híbrido, apesar de no trabalho destes autores a percentagem de MPS usada ser bastante superior comparativamente à que foi aqui utilizada.

Curiosamente, para as amostras do Grupo 2, o pico T^0 correspondente a átomos de Si em unidades monoméricas é claramente identificado a ~30.6 ppm, e apresenta-se mais intenso do que os restantes picos em unidades condensadas (T^1, T^2, T^3). No trabalho de Eisenberg *et al*[45] é salientado que a formação de híbridos SSO-St requer condições estequiométricas para se conseguir uma conversão completa do estireno e dos grupos vinílicos das redes SSO. Estes autores efectuaram uma pré-hidrólise das unidades de MPS antes de adicionar o

St, e verificaram que nestas condições as unidades de MPS ficam inibidas de continuar a reagir por hidrólise/condensação, após a inserção na cadeia polimérica. Ou seja, ocorre uma auto-organização de domínios inorgânicos antes da polimerização. Esta estrutura mantém-se inalterada no copolímero constituindo um impedimento estéreo, que afecta a estequiometria da reacção de polimerização. Das *et al*[178] descreveram também a formação de estruturas por auto-montagem, do inglês *self-assembly*, em materiais híbridos semelhantes, contendo redes de poli(silsesquioxanos) SSO, que consistem em domínios inorgânicos-orgânicos organizados numa estrutura do tipo "micelar".

Tal como anteriormente referido, no trabalho aqui apresentado as unidades de MPS estão em meio aquoso e os grupos silano sofrem igualmente reacções de hidrólise/condensação antes e durante a polimerização. Considerando que não foram identificadas unidades monoméricas nas amostras do Grupo 1, e por outro lado estas são as predominantes nas amostras do Grupo 2, os resultados sugerem que, para as amostras do grupo 2 (percentagem de MPS intermédias) ocorre de facto uma organização de domínios inorgânicos. A formação destes domínios impede as restantes unidades de MPS de prosseguirem com as reacções de hidrólise/condensação até ao final e limitam a estequiometria da reacção. Esta hipótese vem também de encontro aos resultados obtidos a partir dos resultados de DSC das amostras do Grupo 2, em que os valores de T_g não aumentam com o aumento da percentagem de MPS no meio reaccional.

Considerando os resultados obtidos, verificam-se dois efeitos distintos à medida que se aumenta a percentagem de MPS no meio reaccional. Para quantidades estequiométricas de MPS-St (amostras do Grupo 1), as unidades de MPS são completamente hidrolisadas/condensadas. Estas unidades deverão ser simultaneamente inseridas na cadeia polimérica. A percentagem das redes SSO inseridas aumenta linearmente com a percentagem de MPS no meio reaccional, a mobilidade das cadeias poliméricas diminui, e as T_g dos copolímeros aumenta. No segundo caso, para quantidades não estequiométricas de MPS-St (amostras do Grupo 2) uma possível explicação para os resultados observados é a formação de domínios inorgânicos que impedem as reacções de hidrólise/condensação de prosseguir. As unidades monoméricas de MPS podem ser assim inseridas na cadeia

polimérica, o que justifica o valor constante registado para a T_g das amostras do Grupo 2.

Em resumo, para as amostras com percentagem de MPS não estequiométrica (Grupo 2) a inserção de unidades de MPS monoméricas na cadeia polimérica parece ser favorecida (reacção II), enquanto que para quantidades estequiométricas de MPS, se formam híbridos de redes (SSO) MPS-St cuja percentagem de SSO é directamente proporcional à percentagem inicial de MPS no meio reaccional (reacções I e III)

Salienta-se ainda, que o valor da T_g para as amostras do Grupo 2 (96º ± 1ºC), é inferior ao valor registado para a amostra de poli(estireno) (MPS0.0) preparada nas mesmas condições, na ausência de MPS (Figura 38). Este facto indica uma maior flexibilidade da cadeia polimérica no copolímero, provavelmente devida à inserção das unidades de MPS monoméricas através das ligações duplas do MPS. As reactividades relativas para a co-polimerização do St e MPS são r_{St}= 0.45 e r_{MPS}= 0.9[50] o que significa que no caso de existirem unidades de MPS livres, estas serão preferencialmente inseridas na cadeia polimérica.

III.4 Conclusões e trabalho futuro

Apesar de existirem na literatura progressos consideráveis nas estratégias de preparação de nanocompósitos por polimerização *in situ*, têm sido feitos poucos estudos fundamentais, que suportem as estratégias de síntese escolhidas para a sua preparação. O conhecimento das características da interface partícula inorgânica/polímero é extremamente importante na preparação de materiais híbridos, e torna-se ainda mais relevante quando envolve componentes com dimensões nanométricas, em que a razão área/volume é bastante elevada.

Um dos assuntos abordados neste capítulo consistiu no estudo das características superficiais das partículas envolvidas, ao longo do processo de síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero por polimerização radicalar *in situ* em emulsão. Este objectivo foi cumprido analisando as variações da área superficial, porosidade, ângulo de contacto e potencial zeta das partículas, durante os vários passos da síntese do nanocompósito.

Os resultados obtidos, mostram que ocorrem alterações significativas no que respeita a densidade de carga e a natureza da superfície das partículas ao longo do processo de síntese. A activação térmica das nanopartículas origina alterações estruturais na superfície que promovem o ancoramento do MPS. Por sua vez a quantidade de MPS ancorado é crucial para a obtenção de nanocompósitos com revestimentos uniformes.

Este estudo evidenciou a importância da modificação das nanopartículas inorgânicas na síntese deste tipo de nanocompósitos, e permitiu adquirir conhecimentos que poderão ser utilizados com vista à obtenção de nanocompósitos mais homogéneos. Algumas das vertentes interessantes relacionadas com este trabalho que poderão ser consideradas no futuro, são a aplicação do mesmo estudo sequencial da variação das características das superfícies ao longo do processo de síntese, a nanocompósitos com nanopartículas de SiO_2 não modificadas, ou outras cargas inorgânicas com morfologias distintas e revestidas com SiO_2, tal como é o caso das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 estudadas no capítulo anterior.

Tendo-se verificado que a modificação da superfície das nanopartículas inorgânicas é de facto determinante nesta estratégia de síntese, investigou-se também a influência da utilização do comonómero MPS em polimerização radicalar em meio aquoso, e a sua influência nas propriedades finais do nanocompósito. Através do estudo do comportamento térmico destas amostras por DSC e de análises complementares de RMN de ^{29}Si, adquiriram-se conhecimentos sobre a utilização do MPS em polimerização *in situ* em meio aquoso, que serão também úteis para optimizar novos procedimentos de síntese de nanocompósitos do tipo SiO_2/polímero, ou com outras cargas inorgânicas revestidas com sílica.

Os resultados aqui apresentados constituem uma contribuição para o conhecimento das interacções ao nível das interfaces inorgânica/orgânica em nanocompósitos de SiO_2/polímero preparados por polimerização *in situ* em meio aquoso. Poderão contribuir em trabalhos futuros para optimizar, e eventualmente modelar outros processos de síntese a estabelecer para este, ou outro tipo de nanocompósitos funcionais, com potenciais aplicações em variadas áreas tais como na indústria de tintas, revestimentos ou de embalagem.

IV. Nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização radicalar

IV.1 Introdução

Um dos factores chave na preparação de nanocompósitos do tipo QDs/polímero é a selecção criteriosa dos ligandos na superfície dos QDs, e a capacidade de funcionalizar a superfície sem comprometer a sua estabilidade coloidal e química. A modificação do ligando na superfície dos QDs promove a compatibilidade com diferentes ambientes químicos e permite proceder à sua incorporação em matrizes inorgânicas[39], polímeros[30] ou biomoléculas[179].

Tal como anteriormente referido (secção I.1.1.b), a utilização do óxido de trioctilfosfina (TOPO) durante a síntese de QDs de CdS e CdSe, tem sido um procedimento seguido por vários investigadores uma vez que, o TOPO intervém no crescimento dos nanocristais e possibilita a preparação de amostras com distribuições de tamanhos estreitas. Para além disso, o TOPO coordena à superfície dos QDs evitando que estes se aglomerem ou degradem por exemplo, por oxidação.[180] A possibilidade de alterar quimicamente os ligandos coordenados à superfície, impulsionou novas estratégias de preparação de materiais híbridos que retêm as propriedades individuais dos QDs.[33],[181],[182],[183]

Nesta perspectiva, os métodos de polimerização radicalar convencional têm sido adaptados com sucesso para estabelecer novas metodologias de síntese e preparar nanocompósitos contendo QDs. Bawendi *et al*[61] por exemplo, utilizaram a polimerização radicalar *in situ* em massa para sintetizar um nanocompósito de poli(metacrilato de laurilo) (PLMA) contendo nanocristais de CdSe com excelentes propriedades de fotoluminescência. Skaff *et al*[184] prepararam compósitos do tipo CdSe-poli(olefinas) usando óxidos de fosfina funcionalizados e polimerização por metátese com Ruténio. O´Brien *et al*[185] utilizaram a técnica de polimerização em suspensão para encapsular QDs em microesferas de polímero, em que os QDs foram modificados com ligandos contendo uma fosfina com grupos polimerizáveis. Para obter o mesmo tipo de nanocompósitos, Bawendi *et al*[186] utilizaram ainda a polimerização em solução e QDs modificados com ligandos que consistem numa fosfina com grupos oligoméricos.

Neste capítulo são apresentados os resultados da utilização de polimerização radicalar convencional *in situ* em miniemulsão, para preparar nanocompósitos poliméricos do tipo QDs/polímero em meio aquoso. A superfície dos QDs usados apresenta-se protegida unicamente com TOPO, coordenado à superfície durante a síntese dos QDs. As vantagens da utilização da miniemulsão foram apresentadas na introdução geral (secção I.3.1.a), onde se efectuou uma descrição detalhada desta técnica de polimerização.

Neste trabalho foi estudada a utilização da polimerização radicalar *in situ* em miniemulsão, para preparar nanocompósitos do tipo QDs/polímero com duas matrizes poliméricas distintas: poli(estireno) (PSt) e poli(*n*-acrilato de butilo) (PBA); bem como com dois tipos de material semicondutor: QDs de CdS e CdSe. As propriedades ópticas dos nanocompósitos obtidos foram investigadas e serão discutidas adiante. O estudo aqui apresentado consistiu num dos primeiros trabalhos onde se descreveu o encapsulamento polimérico de QDs de semicondutor por polimerização *in situ* em miniemulsão.[80]

IV.2 Preparação e caracterização de QDs de CdS e CdSe.

Os nanocristais de CdS utilizados neste trabalho foram preparados pelo método dos precursores unimoleculares, a partir de dietil(ditiocarbamato de cádmio) $Cd[S_2CN(CH_2CH_3)_2]_2$ tal como descrito na literatura[187] [38]. O controlo rigoroso da temperatura de decomposição do precursor permitiu obter nanocristais com tamanhos bem definidos. Após a degradação térmica do precursor obteve-se um precipitado amarelo-laranja disperso em TOPO. Os nanocristais foram isolados por ciclos de centrifugação/dispersão sucessivos com metanol, até se obter uma solução límpida de tonalidade amarela clara. O sólido recolhido após as centrifugações, correspondente aos QDs de CdS-TOPO, foi finalmente disperso em tolueno ou nos monómeros.

No caso particular dos nanocristais de CdSe-TOPO o procedimento seguido foi o mesmo acima descrito mas usando o precursor $Cd[(SeP(i\text{-}C_3H_7)_2)_2N]_2$.[38] A síntese deste precursor envolve condições laboratoriais apropriadas, pelo que o precursor foi fornecido pelo grupo

de P. O´Brien. Em alguns casos especificados no capítulo seguinte (V), utilizou-se uma modificação do método desenvolvido por Peng *et al*[188] para preparar os QDs de CdSe-TOPO.

Os QDs de CdS-TOPO e CdSe-TOPO preparados foram caracterizados por espectrofotometria de absorção no visível. Todas as amostras obtidas evidenciavam efeitos de confinamento quântico, traduzidos por um desvio do comprimento de onda (λ) ao qual ocorre a absorção correspondente ao hiato óptico para valores mais baixos (maiores energias), quando comparados com o valor encontrado na literatura para o material macrocristalino correspondente (CdS_{macro}= 517 nm e $CdSe_{macro}$= 708 nm)[58] (Figura 40)

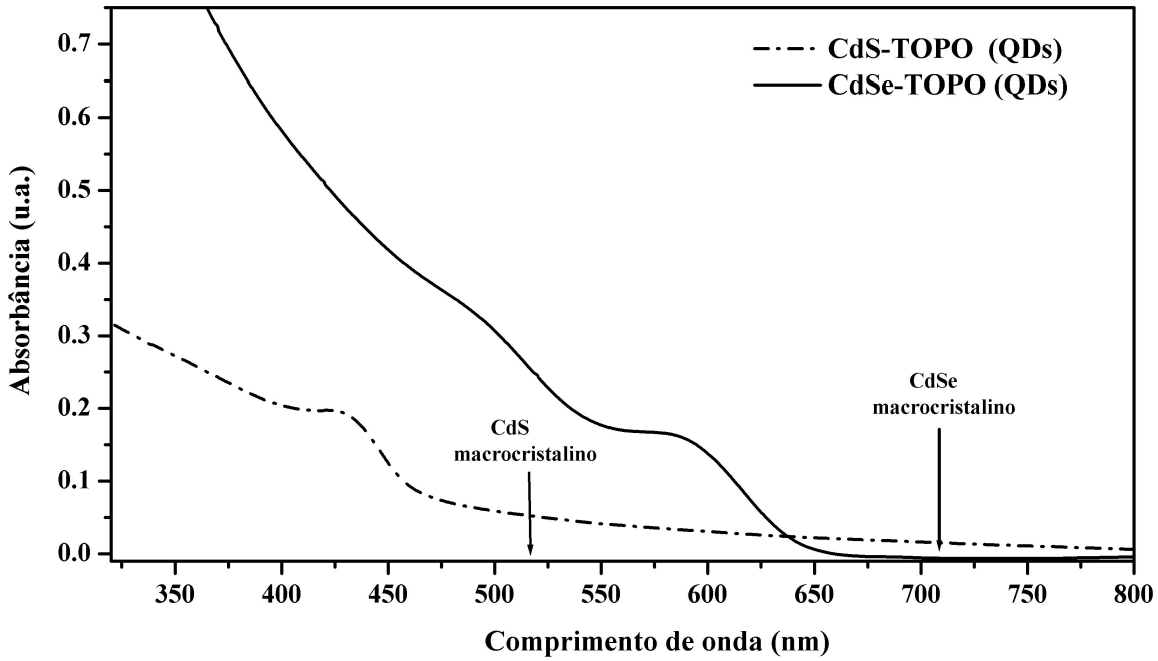


Figura 40: Espectro de absorção no visível dos QDs de CdS-TOPO e de CdSe-TOPO dispersos em tolueno (tolueno usado como referência).

A partir dos espectros de absorção no visível, foi possível estimar o diâmetro médio dos QDs, com base no modelo da massa efectiva[58], descrita em pormenor na introdução geral (secção I.1.1.b). Sabendo a energia correspondente ao hiato óptico (a partir do *onset* da banda de absorção) dos QDs e utilizando a equação de Brus[17] efectuou-se uma estimativa

para os diâmetros médios dos QDs preparados. Os valores obtidos foram de 5.6 nm para os QDs de CdSe e 5.3 nm para os de CdS.

IV.3 Polimerização radicalar convencional *in situ* em miniemulsão.

Tal como referido na introdução geral (secção I.1.1.b), os QDs passivados com TOPO são facilmente dispersáveis em solventes apolares (como por exemplo tolueno ou xileno), ou mesmo em monómeros orgânicos, tais como o estireno e o acrilato de butilo. Numa primeira abordagem, os QDs de CdS-TOPO e CdSe-TOPO foram usados tal como preparados, i.e. não foi feita qualquer modificação/funcionalização específica na sua superfície. Estes QDs-TOPO foram directamente dispersos nos monómeros e procedeu-se à polimerização *in situ* em miniemulsão. Ao utilizar esta técnica de polimerização (secção I.3.1.a), pretendia-se encapsular os QDs no interior das partículas de polímero durante o processo de síntese da matriz polimérica.

As dispersões preparadas apresentavam-se transparentes e com a cor característica dos QDs (amarelo para CdS e laranja-vermelho para o CdSe) (Figura 41 a). Não foi observado qualquer tipo de sólido ou agregado em suspensão e as dispersões apresentavam-se estáveis por um período de tempo relativamente longo (alguns dias) (Figura 41 b).

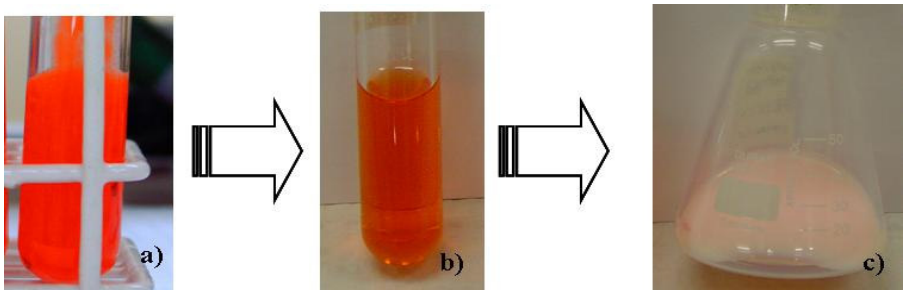


Figura 41: Imagens típicas dos QDs de CdSe nas várias fases do processo de síntese: a) CdSe-TOPO em TOPO; b) CdSe-TOPO em estireno; c) miniemulsão de CdSe-TOPO/PSt.

A estas dispersões de monómero contendo os QDs-TOPO, foi adicionado um agente hidrófobo (hexadecano), e a mistura foi adicionada a uma solução aquosa contendo o surfactante SDS (dodecil sulfato de sódio). Seguidamente, esta mistura foi submetida a

ultra-sons durante alguns minutos (~7 min), e obteve-se uma miniemulsão estável e ligeiramente colorida. As gotas de monómero estabilizadas pelo surfactante contêm o hidrófobo e os QDs, e constituem os "nanoreactores" onde decorre a polimerização. (ver esquema da polimerização em miniemulsão, Figura 11) Após estabilizar o sistema à temperatura de reacção desejada (70 ± 1ºC), a reacção de polimerização foi iniciada pela adição de uma solução aquosa do iniciador KPS (perssulfato de potássio). A reacção decorreu ao longo de aproximadamente 4 horas, e a conversão do monómero foi seguida por análise gravimétrica. O procedimento e as quantidades de reagentes utilizadas foram estabelecidos com base em trabalhos anteriores da literatura[142] e a razão de reagentes (em mole) usada em relação ao iniciador foi tipicamente: $[Monómero]_0$: $[KPS]_0$: $[HD]_0$: $[SDS]_0$ = 475: 1: 5: 3. Os látex finais apresentavam-se homogéneos e ligeiramente coloridos, indicando a presença dos QDs. Não foi identificada a presença de agregados com dimensões significativas (Figura 41 c). A conversão final do monómero foi de forma geral superior a 70% para todas as amostras simples e de nanocompósitos.

Na Tabela 7 apresentam-se os vários tipos de nanocompósitos preparados. Para testar a versatilidade do método, foram testadas duas matrizes poliméricas distintas, poli(estireno) (PSt) e poli(*n*-acrilato de butilo) (P*n*-BA), e nanocristais de CdS-TOPO e CdSe-TOPO em ambas as matrizes.

Tabela 7: Polímeros e nanocompósitos preparados com QDs: CdS-TOPO e CdSe-TOPO.

Amostras		Diâmetro médio ($\overline{D}$, nm)	PDI ($\overline{D}$, nm)
Polímero simples	PSt	147	0.02
	P*n*-BA	136	0.05
Nanocompósitos	CdS-TOPO/PSt	114; 282	0.22
	CdSe-TOPO/PSt	126; 299	0.23
	CdS-TOPO/P*n*-BA	83; 244	0.17
	CdSe-TOPO/ P*n*-BA	102; 300	0.13

Para efeitos de comparação foram também preparadas as matrizes poliméricas simples, na ausência de QDs e em condições idênticas às usadas na preparação dos nanocompósitos. O diâmetro médio das partículas dos nanocompósitos preparados foi investigado por DLS (Tabela 7). Para as amostras de nanocompósito verificou-se a existência de uma distribuição de tamanhos bimodal, enquanto que para as de polímero livre apenas uma distribuição de tamanhos foi identificada. Estes resultados sugeriram a existência de uma população de partículas de polímero simples ($\overline{D}$ mais pequeno entre 83-126 nm) e outra de partículas híbridas QDs/polímero ($\overline{D}$ entre 244-300 nm) nos nanocompósitos preparados.

Para confirmar esta hipótese as amostras de nanocompósito foram submetidas a ciclos sucessivos de centrifugação/dispersão no sentido de isolar as partículas de compósito contendo os QDs. Após este tratamento foram recolhidas duas fracções: o sobrenadante que consistia num látex branco, e um precipitado evidenciando a cor dos QDs depositado no fundo dos tubos. As duas fracções foram analisadas por TEM e EDS para os nanocompósitos de poli(estireno) e poli(*n*-acrilato de butilo), e também por AFM para este último. Na Figura 42 são apresentados exemplos típicos das imagens típicas de TEM obtidas para as duas fracções.

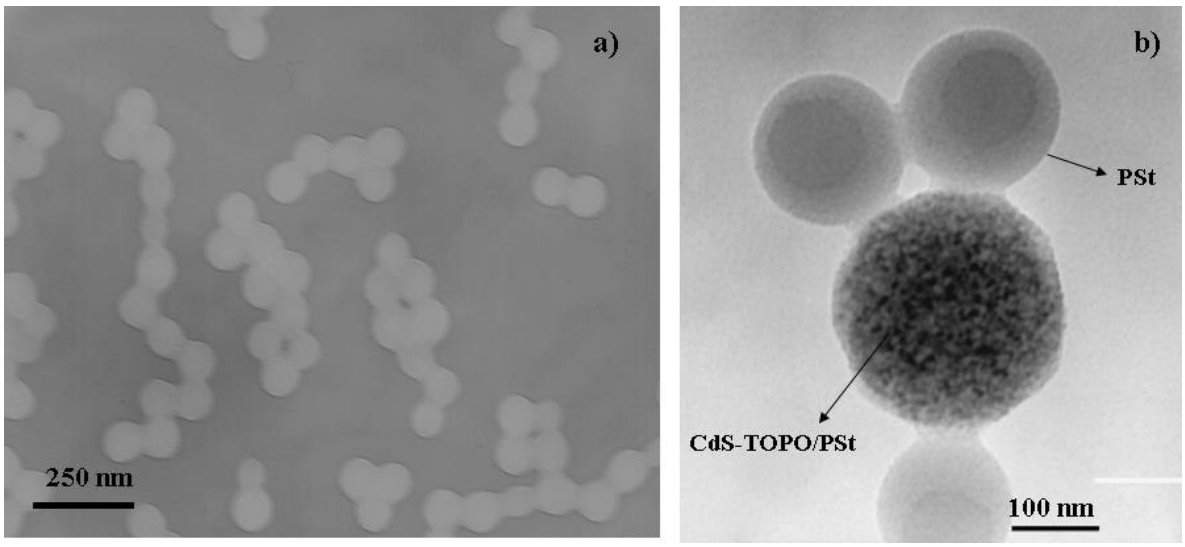


Figura 42: Exemplos típicos de imagens de TEM das fracções recolhidas após centrifugação do látex de CdS-TOPO/PSt: a) sobrenadante branco e b) sólido colorido.

No sobrenadante (Figura 42 a) observou-se a existência de partículas de polímero simples, e através de EDS foi identificado unicamente carbono. Após a observação de várias imagens da fracção sólida colorida, constatou-se a existência de partículas esféricas de polímero com pequenas manchas mais escuras no seu interior, que se atribuíram ao material semicondutor. (Figura 42, b). Tal como esperado a presença de Cd, S (ou Se conforme o caso) e P foi identificada nestas manchas interiores por EDS, confirmando a presença dos QDs-TOPO nas partículas de polímero.[80]

Após a observação de várias amostras, não foram identificados QDs isolados no exterior das partículas poliméricas, no entanto em alguns casos foram observadas partículas de polímero simples na fracção sólida colorida, que não foram totalmente removidas através do processo de centrifugação/dispersão (Figura 42, b). A formação de partículas de polímero simples era esperada e foi também registada por outros autores para sistemas semelhantes em meio aquoso.[97] [189] Apesar de se ter obtido uma boa dispersão inicial dos QDs-TOPO nos monómeros, as imagens de TEM indicam que após a formação da miniemulsão, os QDs-TOPO se organizaram em conjuntos de partículas dentro de algumas gotas de monómero e não se distribuíram de uma forma homogénea em todas as gotas, o que resultou num encapsulamento em *clusters* de nanopartículas. Este facto poderá dever-se à presença de várias moléculas de TOPO na superfície dos QDs. Tal como já foi aqui referido (secção IV.2), as cadeias alifáticas do TOPO conferem um carácter altamente hidrofóbico às nanopartículas, e considerando as dimensões reduzidas dos QDs estes tendem a organizar-se em *clusters* quando colocados em contacto com a água. Este facto explica também a existência de partículas de polímero simples, sem QDs-TOPO no seu interior.

Apesar do material semicondutor ter sido encapsulado como *clusters*, as imagens de TEM sugerem que os QDs não sofreram degradação completa pela presença dos radicais livres. Isto é, dentro de cada partícula de nanocompósito os QDs existem como unidades individuais. De facto, o estudo das propriedades ópticas destes materiais, que se apresenta adiante, veio confirmar a integridade e individualidade dos QDs-TOPO nos nanocompósitos, através da existência de efeitos de confinamento quântico.

No caso das amostras preparadas com a matriz de poli(*n*-acrilato de butilo) (P*n*-BA), a

morfologia dos nanocompósitos foi também investigada por TEM, mas não foi possível identificar a presença do polímero devido à sua T_g ser relativamente baixa (≈ 45ºC)[164]. A observação de várias imagens de TEM do nanocompósito, bem como a análise de EDS permitiram no entanto identificar a fase semicondutora (exemplo na Figura 43, para o nanocompósito de CdSe/P*n*-BA). Tal como no caso anterior, também estas imagens indicam que os QDs foram encapsulados em *clusters*, uma vez que não foram observados QDs individuais (Figura 43).

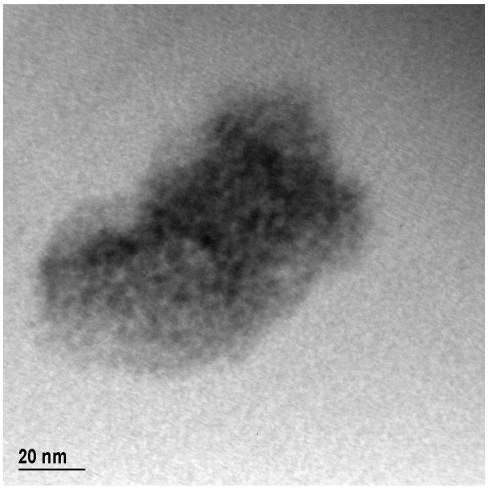


Figura 43: Exemplo típico das imagens de TEM obtidas para o nanocompósito de CdSe-TOPO/P*n*-BA.

No sentido de identificar a presença da matriz polimérica, a amostra de CdSe-TOPO/P*n*-BA foi também submetida a análise por AFM. (Figura 44) Uma amostra do látex foi depositada numa lamela de vidro e seca a 40ºC durante algumas horas. Obteve-se um filme espesso cor de laranja, devido à presença dos QDs, sobre o qual se efectuou a análise de AFM. Tal como se pode constatar pela Figura 44, foi possível identificar através das imagens obtidas a existência de duas fases com densidades distintas. Uma fase plana que corresponde ao polímero (P*n*-BA) e a outra, constituída por partículas aproximadamente esféricas (pontos mais escuros na Figura 44, a) atribuída aos *clusters* de QDs (pontos brancos na Figura 44, b). É ainda de salientar que estes últimos se encontram homogeneamente dispersos em toda a matriz polimérica P*n*-BA.

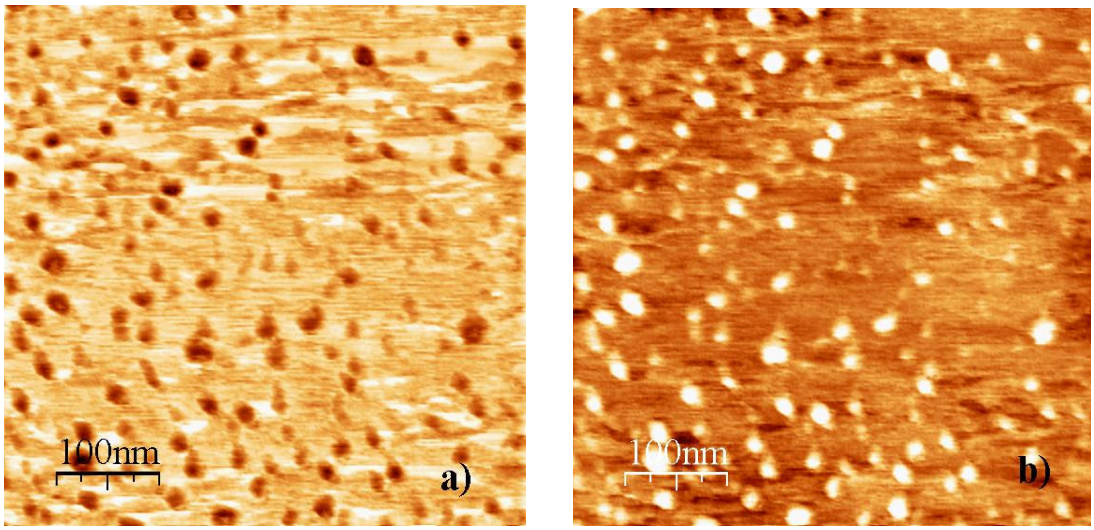


Figura 44: Imagem de AFM do látex de CdSe-TOPO/P*n*-BA: a) fase e b) topografia.

Tal como anteriormente referido (secção IV.1), alguns autores verificaram que a presença de radicais livres promove a degradação dos QDs através de processos de oxidação por via radicalar, eliminando as suas propriedades ópticas.[54] [82] [190] Nos materiais aqui apresentados a presença dos radicais parece no entanto não degradar significativamente os nanocristais ao longo do processo de polimerização. Pensou-se inicialmente que este facto poderia estar relacionado com a utilização de um iniciador solúvel na fase aquosa (KPS), o que diminuiria o contacto dos radicais livres com os QDs. No sentido de verificar o efeito do iniciador, foram preparadas novas amostras de CdSe-TOPO/P*n*-BA e CdSe-TOPO/PSt nas mesmas condições, mas usando um iniciador solúvel no monómero (AIBN). Após a caracterização destas amostras por TEM e absorção no visível, verificou-se que a morfologia se apresentava idêntica à observada para as amostras anteriores (Figura 42) e as propriedades ópticas dos QDs não sofreram alteração significativa.

Estes resultados indicam que a miniemulsão é de facto um método versátil e eficaz para o encapsulamento de QDs, independentemente do tipo de iniciador usado. A principal razão para a ausência de degradação dos QDs-TOPO parece no entanto estar mais relacionada com uma eficiente passivação/protecção da sua superfície, e da interacção das moléculas de TOPO com os vários componentes no interior das gotas de monómero/partículas de

polímero. Posteriormente ao trabalho aqui apresentado, Fleischhaker *et al*[191] usaram uma estratégia muito próxima ao trabalho aqui apresentado e incorporaram QDs de CdSe com diferentes revestimentos de superfície, numa matriz de poli(estireno) através de polimerização *in situ* em miniemulsão. Os autores verificaram que os QDs recobertos com camadas de CdS/ZnS pelo método de Peng *et al*[192] foram encapsulados individualmente, e evidenciavam uma forte luminescência após a incorporação nas partículas poliméricas. No entanto, os QDs de CdSe recobertos apenas com ZnS pelo método de Bawendi *et al*[25], perderam a sua luminescência após serem incorporados no polímero. A principal explicação avançada pelos autores, diz respeito ao tipo de revestimento dos QDs. Enquanto que no primeiro caso, este se apresentava uniforme e completo, uma vez que as camadas de CdS/ZnS foram depositadas camada a camada; no segundo, apenas existe uma única camada de ZnS e o revestimento é menos estável, e em forma de ilhas. Apesar de os QDs de CdSe/CdS/ZnS terem sido encapsulados individualmente, os autores referem que ocorreu uma segregação para a superfície das partículas poliméricas, que é atribuída à maior afinidade das cadeias longas da hexadecilamina, o ligando na superfície dos QDs, com o surfactante utilizado na miniemulsão (SDS).[191]

Recentemente, Lansalot *et al*[81] descreveram a síntese de nanocompósitos de poli(estireno) e nanocristais de CdSe/ZnS-TOPO, em que um número reduzido de QDs individuais foi igualmente encapsulado na maioria das partículas de polímero. No entanto verificaram também ocorrência de alguma aglomeração dos QDs e uma segregação destes para a superfície das partículas poliméricas.[81] No sentido de tornar os QDs mais compatíveis com a matriz polimérica, estes autores efectuaram ainda a funcionalização da superfície dos QDs com o 4-mercaptovinilbenzeno, mas esta modificação não alterou o resultado obtido e originou uma perda considerável da fluorescência dos QDs.

No trabalho de Lansalot *et al*[81] foi também investigada a utilização de diferentes concentrações de QDs de CdSe/ZnS-TOPO. Os autores concluíram que, apesar de o número de QDs por partícula aumentar com a concentração inicial de QDs no monómero, a variação da concentração dos QDs, não influenciou o tamanho final das partículas híbridas, ou a cinética da reacção de polimerização. Verificaram ainda, que o aumento da concentração do surfactante (SDS), origina um maior número de partículas de polímero, e

consequentemente obtém-se um menor número de QDs por partícula de polímero.

Com o trabalho apresentado neste capítulo pretendeu-se sobretudo, estudar uma metodologia alternativa de preparação de nanocompósitos do tipo QDs/polímero, e avaliar a viabilidade da miniemulsão como técnica de preparação de nanocompósitos apresentando as propriedades ópticas dos QDs. Assim, procedeu-se em seguida à caracterização óptica dos nanocompósitos preparados, que será discutida na secção seguinte.

Deve salientar-se no entanto que uma optimização das quantidades de QDs-TOPO utilizadas nas miniemulsões aqui preparadas, da razão monómero/SDS/hexadecano, ou mesmo da natureza do surfactante e hidrófobo, poderia melhorar a dispersão inicial dos QDs-TOPO, e resultar em látex em que os QDs estivessem mais homogeneamente dispersos em todas as partículas do nanocompósito. Esta investigação envolveria no entanto um número considerável de experiências e o estudo de diversas variáveis, que ultrapassava o âmbito deste trabalho.

IV.3.1 Caracterização óptica dos nanocompósitos do tipo QDs/polímero

As propriedades ópticas dos nanocompósitos do tipo QDs/polímero preparados matrizes poliméricas diferentes (Tabela 7), foram investigadas por absorção no visível e fotoluminescência à temperatura ambiente (PL). A Figura 45 mostra os espectros de absorção dos nanocompósitos preparados utilizando como matriz o poli(acrilato de butilo) (P*n*-BA) (Figura 45 a) e o poli(estireno) (PSt) (Figura 45 b)

Para efeitos de comparação foram também registados os espectros de absorção dos nanocristais de CdS-TOPO e CdSe-TOPO em tolueno, e das duas matrizes poliméricas simples PSt e P*n*-BA. Os espectros de absorção dos nanocompósitos e das matrizes poliméricas simples foram obtidos a partir dos espectros de reflectância difusa (em amostras obtidas a partir do látex seco), convertidos para unidades de Kubelka-Munk.

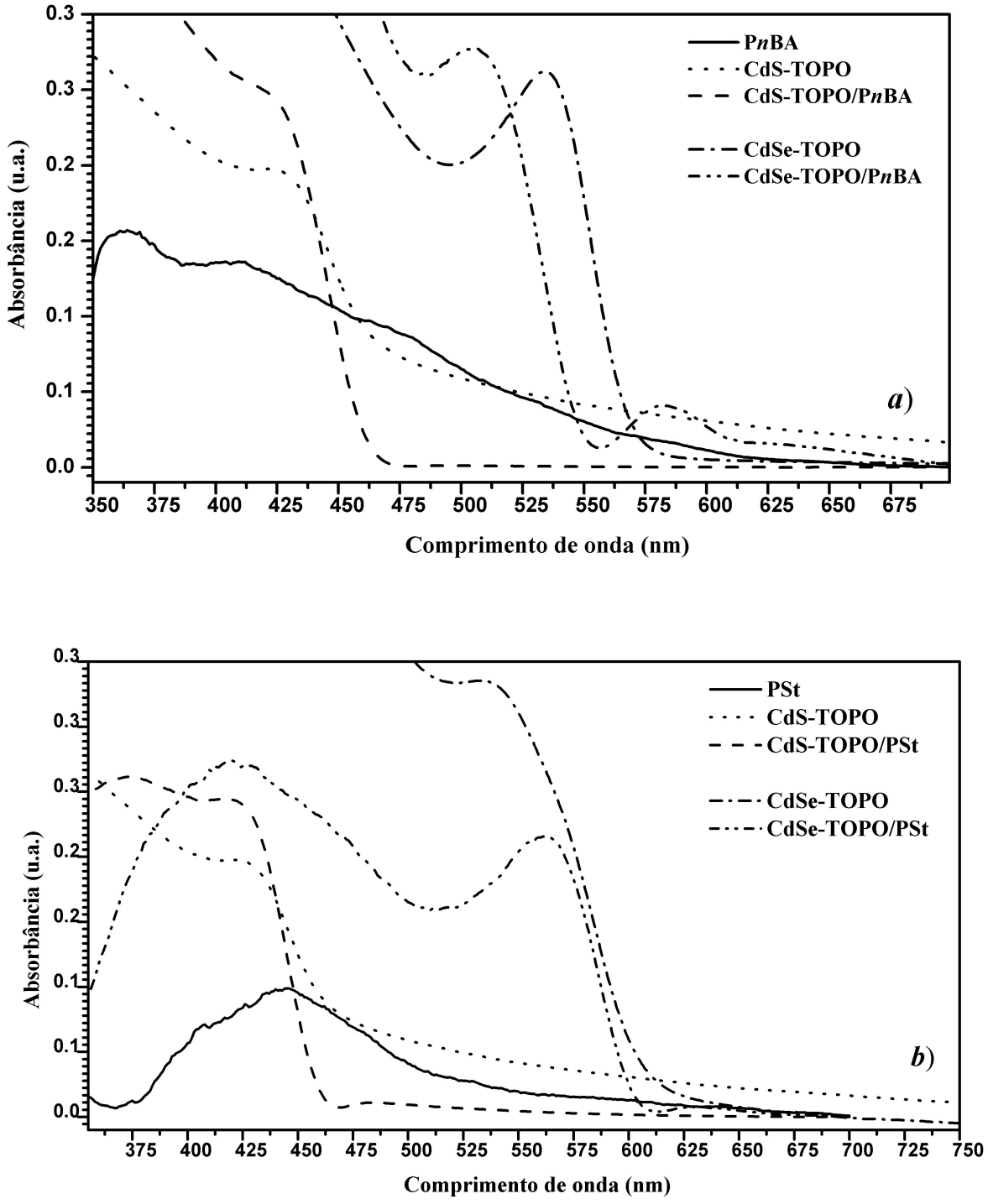


Figura 45: Espectros de absorção no visível dos nanocompósitos preparados, dos QDs-TOPO e das matrizes poliméricas simples: *a)* poli(acrilato de butilo) (P*n*-BA); *b)* poli(estireno) (PSt).

Comparando o comprimento de onda de absorção correspondente ao hiato óptico dos semicondutores nos nanocompósitos, com o valor típico dos macrocristais dos respectivos materiais semicondutores (517 nm para CdS e 708 nm para CdSe, à temperatura ambiente)[58], foram identificados desvios para valores menores do comprimento de onda (maiores energias), para todos os nanocompósitos preparados. Tal como descrito em pormenor na introdução geral (secção I.1.1.b), estes desvios são atribuídos a efeitos de confinamento quântico e confirmam a presença de QDs individuais e intactos, o que está de acordo com o que foi descrito na secção anterior, a partir da observação das imagens de TEM.

Deve salientar-se que, para a amostra de CdSe-TOPO/P*n*-BA (Figura 45 a) observou-se uma segunda banda, pequena e de baixa intensidade, para um comprimento de onda ligeiramente mais alto (~ 599 nm). Esta banda sugere que para esta amostra ocorreu a formação de alguns agregados de pequena dimensão, provavelmente durante o processo de síntese.

Da observação da Figura 45, pode ainda efectuar-se uma comparação do comprimento de onda de absorção correspondente ao hiato óptico dos semicondutores no nanocompósito, e nos QDs iniciais. Verificou-se que de forma geral nos nanocompósitos ocorre um pequeno desvio da respectiva banda de absorção para o azul (menores comprimentos de onda, maior energia) que poderá ter resultado de uma ligeira redução das dimensões dos QDs durante a polimerização. Esta redução de tamanho dos QDs no nanocompósito, foi atribuída a uma redistribuição da densidade electrónica nos QDs sob a influência de um novo meio passivante, ou ainda à perda de algumas moléculas de TOPO ligadas à superfície dos QDs, que arrastam alguns átomos da superfície[180, 181, 193]. Salienta-se no entanto, que através de análise dos nanocompósitos por EDS foi identificado um pico correspondente a átomos de P no nanocompósito, o que sugere que após a polimerização o TOPO ainda se encontra presente. Estes resultados são concordantes com o que foi acima referido em relação à incorporação dos nanocristais de CdS-TOPO e CdSe-TOPO nas partículas poliméricas. Apesar dos QDs-TOPO terem sido encapsulados como *clusters*, mantêm-se como entidades discretas com as propriedades e efeitos ópticos característicos dos QDs de semicondutor, isto é não ocorreu coalescência dos QDs.

Tal como no caso dos QDs-TOPO iniciais, as dimensões dos QDs nos nanocompósitos foram estimadas a partir dos espectros de absorção no visível e com base no modelo da massa efectiva[58] (secção I.1.1.b). Os valores obtidos para os nanocompósitos são bastante aproximados aos valores iniciais estimados para os QDs-TOPO (5.1 nm para os CdSe-TOPO na matriz de P*n*-BA e 4.9 nm para CdS-TOPO na matriz de PSt). Este facto indica que apesar dos espectros de absorção indicarem a ocorrência de uma ligeira redução do tamanho dos QDs, esta não foi é demasiado relevante. (na ordem de 0.4-0.5 nm)

A fotoluminescência (PL) destes nanocompósitos foi também investigada, em colaboração com investigadores do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Os espectros de PL dos nanocompósitos com poli(estireno) apresentavam muito ruído e as bandas eram muito largas, devido à intensa refracção provocada pela matriz polimérica. Para além deste facto, o poli(estireno) apresenta uma banda de absorção na zona do visível (~ 450 nm, Figura 45 b) interferindo com a emissão dos nanocristais, pelo que os espectros de PL obtidos não se revelaram particularmente promissores.

No entanto, o mesmo não aconteceu em relação aos nanocompósitos com a matriz de poli(acrilato de butilo) (P*n*-BA), que absorve na zona do ultravioleta (Figura 45 a), não interferindo com a emissão dos QDs na zona do visível. Os espectros de emissão à temperatura ambiente apresentaram-se bastante promissores, e foram efectuados estudos detalhados de PL destes nanocompósitos, inclusive a baixa temperatura e ao longo do tempo.[31] Na Figura 46 apresenta-se o espectro de PL à temperatura ambiente da amostra CdSe-TOPO/P*n*-BA. Para efeitos de comparação apresentam-se também os espectros de emissão dos QDs iniciais de CdSe-TOPO e da matriz polimérica simples. Quando excitados com um laser de He-Cd (325 nm) os QDs de CdSe-TOPO apresentam uma banda de emissão de grande intensidade centrada em 2.28 eV (544 nm) na zona espectral do verde (Figura 46 a e b).

Esta banda de emissão está claramente desviada para maiores energias comparativamente à energia do hiato óptico do CdSe macrocristalino, 1.75 eV (708 nm) à temperatura ambiente. Uma vez que a matriz polimérica não apresenta qualquer emissão nesta gama de energias, a banda de emissão observada para os nanocompósitos, igualmente centrada a 2.28eV (544

nm), corresponde à emissão dos QDs-TOPO no nanocompósito, evidenciando efeitos de confinamento quântico. Estes resultados estão de acordo com os espectros de absorção registados para estes materiais, e confirmam uma vez mais, a individualidade dos QDS incorporados na matriz polimérica.

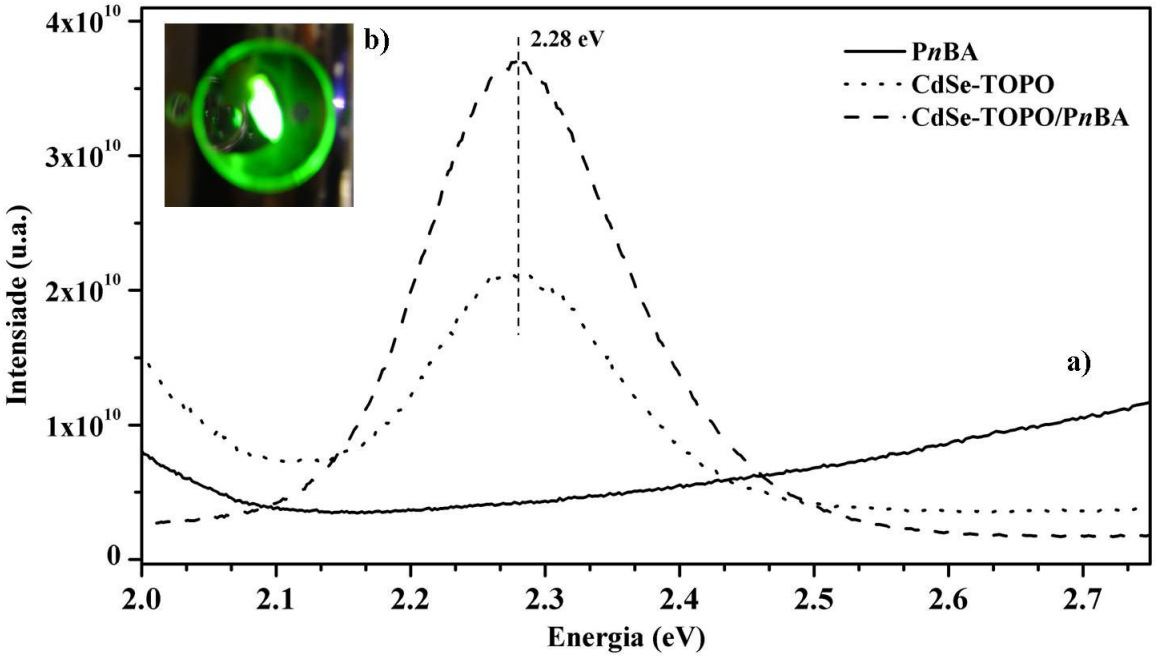


Figura 46: *a)* Espectros de PL do nanocompósito de CdSe-TOPO/P*n*-BA, dos QDs de CdSe-TOPO e da matriz polimérica P*n*-BA; *b)* fotografia da emissão no verde do nanocompósito de CdSe-TOPO/P*n*-BA, quando irradiado com um lazer de He-Cd.

Deve salientar-se que, para a amostra de CdSe-TOPO/P*n*-BA foi também observada uma pequena banda de emissão com baixa intensidade a 2.07 eV (599 nm) (não mostrada na Figura 46), que de acordo com o que foi referido em relação ao espectro de absorção deste nanocompósito, poderá dever-se à existência de alguns agregados de pequena dimensão.

Posteriormente, Peres *et al*[31] efectuaram estudos da PL e do comportamento eléctrico deste material, quando submetido a um gradiente de temperaturas e a diferentes comprimentos de onda de irradiação, ao longo de aproximadamente 7 horas. Os resultados indicaram uma boa fotoestabilidade deste material nanocompósito, e a existência de uma

possível interacção entre a matriz polimérica P*n*-BA e os QDs encapsulados, que resulta no aumento da eficiência da PL dos QDs na zona espectral do verde. (Figura 46 b)

IV.4 Conclusões e trabalho futuro

Existem actualmente na literatura alguns trabalhos que descrevem o encapsulamento de nanopartículas de QDs recorrendo à polimerização in situ em miniemulsão.[81, 191] O trabalho apresentado neste capítulo, foi no entanto pioneiro na incorporação de nanopartículas de semicondutor CdE (E=S, Se), sem um revestimento ou modificação específica na superfície, em matrizes poliméricas através de polimerização *in situ* em miniemulsão. Os nanocompósitos preparados apresentam as propriedades ópticas dos nanocristais indicando a integridade dos QDs de semicondutor incorporados. Estes resultados comprovam assim a viabilidade desta estratégia sintética, e abrem caminho para a sua implementação a outros nanomateriais inorgânicos com propriedades distintas, como por exemplo propriedades magnéticas.

Tal como referido na introdução geral (secção I.2) existe actualmente um grande interesse nesta área no sentido de obter materiais com potencial aplicação como biomarcadores e imagiologia de tumores.[77, 78] Tendo este tipo de aplicações em mente, esta estratégia sintética apresenta-se bastante promissora uma vez que permite preparar materiais poliméricos de base aquosa (látex) com propriedades fotoluminescentes, e que podem ser posteriormente funcionalizados para efectuar ligações com biomoléculas como por exemplo proteínas ou anticorpos, em técnicas *in vitro*. De facto, esta linha de investigação começou já a ser abordada em colaboração com outros investigadores.

Uma outra vertente relacionada com este trabalho que poderá ser explorada, é o estudo da influência da presença dos QDs nas características relacionadas com a matriz polimérica (tais como velocidade de polimerização, $\overline{M}_n$ e PDI do polímero final). Para este efeito, seria necessário remover os QDs do nanocompósito final e analisar separadamente a matriz polimérica, procedimento este que não foi possível realizar em tempo útil durante o trabalho desta dissertação. Finalmente, seria ainda interessante investigar a incorporação de

QDs de semicondutor de natureza e tamanhos distintos em diferentes matrizes poliméricas, o que permitiria preparar uma série de nanocompósitos com propriedades específicas directamente relacionadas com as características dos QDs, e feitas à medida dos requisitos de cada aplicação.

Estes estudos constituem possibilidades de trabalho futuro que poderão providenciar um conhecimento mais profundo do sistema, permitindo obter nanocompósitos mais homogéneos e com propriedades melhoradas, para futuras aplicações em áreas como a optolectrónica ou a nanobiotecnologia.

V. **Nanocompósitos de QDs/polímero por CRP/LRP**

No capítulo anterior foi descrita a síntese e caracterização de nanocompósitos de matriz polimérica contendo nanocristais de semicondutor (QDs). O principal objectivo foi o de obter materiais híbridos homogéneos através de processos de polimerização *in situ*. Os QDs utilizados foram incorporados tal como preparados (com TOPO coordenado na superfície) sem qualquer funcionalização específica, e as matrizes poliméricas foram sintetizadas por polimerização radicalar convencional *in situ*, em miniemulsão.

Com o trabalho anterior, comprovou-se a viabilidade da estratégia de síntese para a preparação de vários látex que contêm os QDs e retêm as suas propriedades ópticas.[31, 80] Os materiais preparados apresentavam partículas poliméricas contendo um grande número de QDs organizados em *clusters*. Contudo, verificou-se simultaneamente a formação de partículas poliméricas simples (sem QDs). Para além disso, a preparação de copolímeros com composição controlada através de polimerização radicalar convencional em miniemulsão, é um processo complexo, devido à influência de vários factores relacionados com a estabilidade da miniemulsão, a reactividade relativa e a solubilidade dos monómeros no meio, que resultariam num fraco controlo da distribuição das unidades de repetição na cadeia polimérica. (ver secção I.3.1.a)

As estratégias de polimerização radicalar convencional *in situ* não oferecem portanto, um controlo rigoroso sobre as características da matriz polimérica (tais como $\overline{M}_n$, PDI, composição e estrutura). No sentido de tentar ultrapassar estas limitações, novas estratégias de preparação de nanocompósitos do tipo QDs/polímero começaram a ser desenvolvidas. Tal como referido na introdução geral (secção I.3.2), a utilização dos mecanismos de polimerização controlada/viva (CRP/LRP), surgiu como a evolução natural para as estratégias de polimerização *in situ*. No trabalho aqui apresentado, estas estratégias permitiram funcionalizar os QDs de semicondutor, e controlar as propriedades da matriz polimérica. Neste caso, a polimerização dos monómeros pode ser efectuada a partir de mediadores de polimerização ancorados directamente na superfície das nanopartículas inorgânicas, o que reduz a possibilidade de ocorrer agregação das nanopartículas e/ou formação de polímero livre simples (sem nanopartículas inorgânicas). Para além disso

permite ainda a preparação de copolímeros de bloco e/ou a funcionalização dos extremos das cadeias de acordo com a aplicação alvo para estes nanomateriais.

Vários autores têm utilizado esta estratégia de polimerização iniciada a partir de superfícies SIP (*surface initiated polymerization*) utilizando mecanismos de CRP/LRP (secção I.3.3), para obter nanocompósitos híbridos com características controladas. Apesar das estratégias SIP terem sido aplicadas a vários tipos de nanopartículas inorgânicas (SiO_2, Au, ou Fe_2O_3), poucos investigadores se debruçaram sobre nanocompósitos contendo QDs. Tal como referido no capítulo anterior, alguns investigadores descreveram que a presença de radicais livres pode acelerar a degradação de QDs de CdS e CdSe através de processos de oxidação por via radicalar.[54] [82] [190] Esta terá sido uma das principais razões pelas quais a síntese destes nanocompósitos por polimerização radicalar tem sido menos abordada. Emrick *et al*, prepararam nanocompósitos poliméricos contendo QDs de CdSe através de polimerização controlada/viva *in situ*, utilizando nitróxidos[194] (NMP do inglês *Nitroxide Mediated Polymerization*), e também agentes de transferência de cadeia[54] (polimerização RAFT) ancorados na superfície dos QDs. Neste último caso, foi observada uma degradação parcial dos QDs e alterações nas suas propriedades de fotoluminescência, em alguns dos nanocompósitos preparados.

Para preparar os nanocompósitos de QDs/polímero de forma controlada, foram utilizados neste trabalho dois mecanismos de CRP/LRP, descritos em detalhe na introdução geral desta dissertação: ATRP (polimerização radicalar por transferência de átomo) (secção I.3.2.a) e RAFT (polimerização controlada por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia) (secção I.3.2.b). Estes trabalhos foram efectuados em colaboração com outros investigadores, nomeadamente nos grupos de K. Matyjaszewski no trabalho envolvendo ATRP, e no grupo de P. Hodge nas polimerizações RAFT.

O motivo de se utilizarem duas técnicas distintas de CRP/LRP, prende-se principalmente com o objectivo de obter matrizes poliméricas com composições distintas (homo e copolímeros) de forma controlada, a partir da superfície dos QDs. Recentemente, têm sido feitos avanços consideráveis na utilização destas técnicas em meio aquoso. Os novos mecanismos de ATRP (nomeadamente AGET e ARGET) permitem polimerizar diferentes tipos de monómeros em meio aquoso (miniemulsão) com controlo rigoroso sobre o seu

$\overline{M}_n$ e PDI, utilizando quantidades de catalisador bastante reduzidas. Por outro lado, a polimerização RAFT apresenta grandes vantagens na preparação de copolímeros com composição controlada, e é um mecanismo mais versátil uma vez que pode ser utilizado para uma maior variedade de monómeros. Para além disso, as condições do mecanismo RAFT representam um meio menos susceptível de promover a degradação dos QDs, tal como anteriormente verificado por Skaff *et al*[54].

Tirando partido das vantagens de cada um dos mecanismos, prepararam-se nanocompósitos do tipo QDs/polímero em que as matrizes poliméricas (homo ou copolímeros) foram polimerizadas de forma controlada, a partir da superfície de QDs de CdS e CdSe. A estratégia de crescer cadeias poliméricas a partir de agentes mediadores de polimerização ancorados em superfícies (*grafting from,* Figura 18), limita a concentração de espécies activas (radicais), e minimiza as reacções de terminação bimolecular. (ver secção I.3.3) Este facto permite obter um maior controlo do crescimento das cadeias poliméricas, e preparar copolímeros de bloco, ou outras arquitecturas complexas de forma controlada, bem como efectuar a posterior funcionalização dos extremos das cadeias poliméricas.

A utilização destes mecanismos CRP/LRP implicou no entanto o desenvolvimento de estratégias para reduzir a degradação dos QDs, o que se revelou um dos passos mais delicados de todo o processo, como se irá descrever adiante.

O primeiro passo consistiu na modificação prévia da superfície dos QDs com mediadores de polimerização, seguindo estratégias apresentadas na introdução geral (Figura 47).

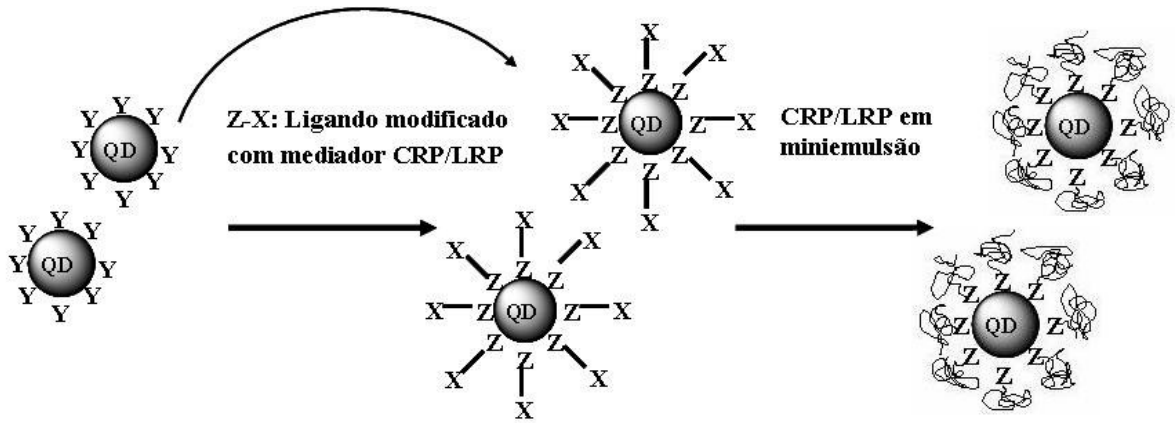


Figura 47: Esquema da estratégia de síntese de nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização controlada/viva (CRP/LRP).

O ancoramento destas espécies (iniciadores ou agentes de transferência de cadeia) na superfície dos QDs, permitiu polimerizar diferentes monómeros de forma controlada a partir da superfície dos nanocristais (Figura 47), tal como se descreve nas secções seguintes.

V.1 Polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP)

V.1.1 Síntese do ligando contendo o iniciador de ATRP (THPO-Cl)

O primeiro passo para a preparação de nanocompósitos do tipo QDs/polímero por ATRP consistiu em ancorar um iniciador de ATRP à superfície das nanopartículas. Com base em trabalhos anteriores de Bawendi *et al*[182] [183] foi escolhido o ligando tris(hidroxipropil)fosfina (THP) ($P(CH_2CH_2CH_2OH)_3$), como intermediário para ancorar o iniciador de ATRP na superfície dos QDs. Este ligando, possui grupos hidroxilo terminais que permitem estabelecer a ligação com o iniciador através de reacções de esterificação. Por outro lado, assegura a coordenação do ligando à superfície dos QDs uma vez que é fácil a coordenação de compostos terciários de fósforo do tipo PR_3 e $O=PR_3$ (R= grupos alquílicos de cadeia longa) à superfície de nanopartículas de semicondutores (CdS e CdSe).[13]

Segundo a informação dos fornecedores deste ligando (THP), o composto inicial possui cerca de 20% de isómeros. No sentido de se obter um ligando mais puro e com uma maior percentagem da forma oxidada THPO ($O=P(CH_2CH_2CH_2OH)_3$), de forma a promover a coordenação deste ligando aos QDs através do átomo de oxigénio, foram efectuadas várias tentativas para oxidar e purificar a THP. Apesar de ser descrito pelos fornecedores que esta fosfina oxida rapidamente ao ar, este passo revelou-se bastante difícil, e os rendimentos obtidos para a forma oxidada THPO foram baixos.

Na Figura 48 são apresentados os espectros de RMN de ^{31}P da fosfina THP tal como é comercializada, e após ter sido submetida a um fluxo de ar durante três dias, que tal como

se pode constatar são praticamente idênticos. Para o composto THP foi identificado um pico intenso com δ=-30.9 ppm que com base na literatura[195] correspondente a um fósforo do tipo **P**$(C_3H_6OH)_3$. Identificou-se ainda, outro pico de ressonância de menor intensidade com δ= 49.6 ppm, que foi atribuído a um fósforo do tipo O=**P**$(C_3H_6OH)_3$[195], e indica a existência da forma oxidada do ligando (THPO) mas em menor quantidade. Foram ainda identificados outros picos de baixa intensidade com δ= -37 ppm, δ= -22 ppm, δ=35 ppm, e δ=53 ppm que poderão corresponder a compostos do tipo O=P$(CH_3)_3$ e O=P$(OCH_3)_3$ ou outros semelhantes, e às respectivas formas não oxidadas destes compostos.[195] Tal como pode ser observado a partir da Figura 48, após submeter a fosfina (THP) a um fluxo contínuo de ar durante três dias, não se observaram alterações ao nível do ambiente químico do fósforo.

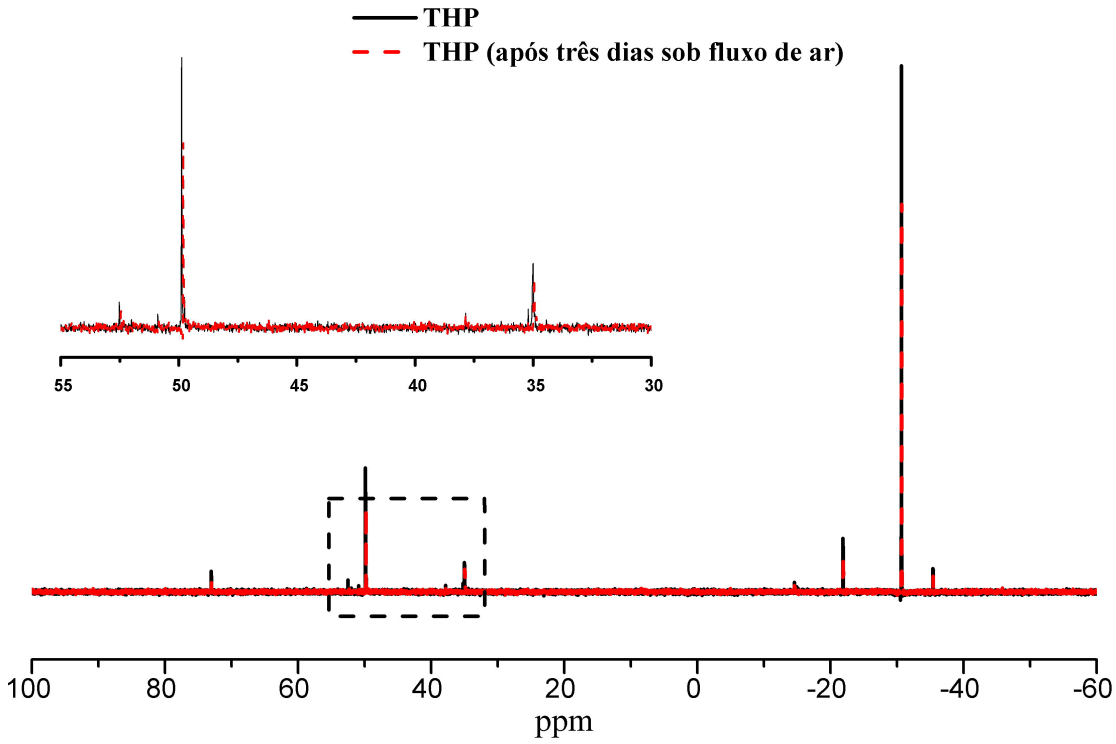


Figura 48: Espectros de RMN de ^{31}P da fosfina THP tal como comercializada e após submetida a um fluxo de ar durante 3 dias (Referência:H_3PO4; Solvente: DMSO deuterado)

Uma vez que existia na literatura referência à coordenação deste ligando (THP) a QDs de

CdSe na forma em que é comercializado através do átomo de Fósforo[183], optou-se por proceder ao passo seguinte usando a THP tal como fornecida. A presença de 20% de impurezas foi no entanto levada em consideração nos cálculos e na estequiometria das reacções (detalhes na secção experimental VII.5.1.a).

Considerando que a utilização de iniciadores de ATRP contendo Bromo está bem documentada na literatura (ver secção I.3.2.a), testou-se numa primeira abordagem o ancoramento de um ligando com um iniciador de bromo (2-bromo-2-isopropionato de bromo) à superfície dos QDs. No entanto, observou-se que no passo seguinte em que se pretendia trocar este ligando com o TOPO coordenado à superfície dos QDs, estes sofriam degradação completa. Esta degradação foi comprovada pela perda total da cor da solução característica dos QDs, bem como pela ausência da banda absorção correspondente ao hiato óptico dos QDs no espectro de absorção no visível.

Efectuaram-se vários testes, e verificou-se que este efeito era retardado pela redução da concentração do ligando contendo o iniciador de bromo no meio reaccional, bem como pela diminuição da temperatura à qual se efectuou a troca dos ligandos (ver experimental VII.5.1.b). Tal como anteriormente referido, o mesmo efeito foi observado por outros investigadores em sistemas semelhantes.[54] [82] A principal explicação para esta degradação dos QDs poderá estar relacionada com reacções de oxidação por via radicalar que ocorrem na superfície do material semicondutor, tal como será discutido adiante.

No sentido de reduzir/retardar a degradação dos QDs, foram efectuados testes preliminares com o iniciador, 2-cloro-2-metil-propionato de cloro, efectuando a reacção de esterificação à temperatura ambiente. Verificou-se que as propriedades ópticas características dos QDs se mantinham intactas por um período de tempo superior a 12 horas. Esta observação poderá estar relacionada com a menor reactividade dos radicais de cloro comparativamente ao bromo, o que retarda o efeito degradação dos QDs pelos radicais. Procedeu-se assim à esterificação do ligando THP, na presença de um excesso do iniciador de cloro referido e de uma base (trietilamina), em THF e à temperatura ambiente (Equação 4).

Equação 4:

$$P(CH_2CH_2CH_2OH)_3 + 3\ ClC(O)C(CH_3)Cl \xrightarrow[N(CH_2CH_3)_3,\ THF]{} P[CH_2CH_2CH_2(O)COC(CH_3)Cl]_3 + 3HCl$$

Equação 5:

$$HCl + N(CH_2CH_3)_3 \longrightarrow [N(CH_2CH_3)_3]^+ Cl^-$$

O reagente clorado foi adicionado lentamente e arrefecendo a solução num banho de gelo, uma vez que a reacção é extremamente exotérmica. Durante a reacção observou-se o aparecimento de um sólido branco, correspondente à formação do cloreto de trietilamónio (

Equação **5**). Após algumas horas em agitação para garantir que a reacção fosse completa, filtrou-se a mistura recolhendo o sólido, e evaporou-se o sobrenadante sob vácuo. Obteve-se um óleo amarelo e viscoso (designado de THPO-Cl) Procedeu-se em seguida à purificação deste óleo (THPO-Cl), através de cromatografia de coluna usando alumina neutra como fase estacionária e uma mistura de acetato de etilo/éter etílico (2:3) como eluente. Após a evaporação do solvente das várias fracções recolhidas, obteve-se um óleo incolor e muito viscoso. O óleo purificado foi colocado sob vácuo durante alguns dias, para evaporar totalmente o solvente, e posteriormente caracterizado por espectroscopia de FTIR, A.E. e espectroscopia de RMN de ^{1}H e ^{31}P.

Na Figura 49 apresenta-se o espectro de FTIR do óleo THPO-Cl purificado e da fosfina inicial THP, para efeitos de comparação. Através da análise dos espectros verificou-se que a banda larga de absorção a ~ 3400 cm^{-1} atribuída à vibração ν_{O-H} dos grupos hidroxilo do composto inicial THP[196], é praticamente inexistente no espectro do ligando THPO-Cl purificado. Por outro lado, observou-se o aparecimento de uma nova banda estreita e bastante intensa a 1744 cm^{-1}, na zona característica dos ésteres (1750-1735 cm^{-1}), atribuída à vibração $\nu_{C=O}$ do grupo carbonilo[196] do iniciador de ATRP. Este facto é uma primeira indicação de que a reacção de esterificação da THP foi bem sucedida.

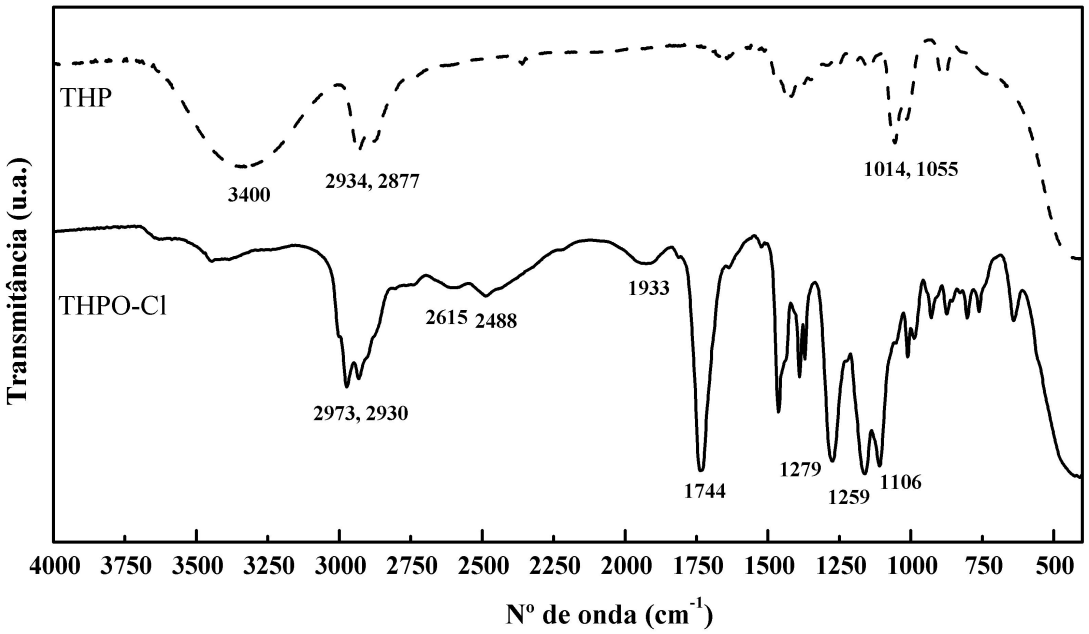


Figura 49: Espectros de FTIR da fosfina inicial THP e do óleo obtido após a reacção de esterificação THPO-Cl, purificado.

Na Figura 50 apresentam-se os espectros de RMN de ^{31}P do produto obtido após a esterificação e purificação (THPO-Cl), e da fosfina inicial THP. Para o ligando THPO-Cl não foi identificado nenhum pico com desvio químico negativo, típico das fosfinas não oxidadas **P**R_3 (R= grupos alquílicos).[195] Este facto, sugere que a THP sofreu oxidação durante o processo de esterificação, e que o ligando final recolhido após a purificação está na forma oxidada (THPO-Cl).

De acordo com Bloom *et al*[197], em meio fortemente alcalino as fosfinas terciárias do tipo PR_3 sofrem reacção de oxidação, que é termodinamicamente favorecida pela estabilidade da ligação P=O.Deve ainda salientar-se que, o pico principal identificado no espectro do ligando THPO-Cl (Figura 50), encontra-se a um desvio químico distinto do identificado para a fosfina na forma oxidada (THPO) (δ= 47.5 ppm e 49.6 ppm, respectivamente), indicando um ambiente químico diferente para o fósforo no ligando modificado.

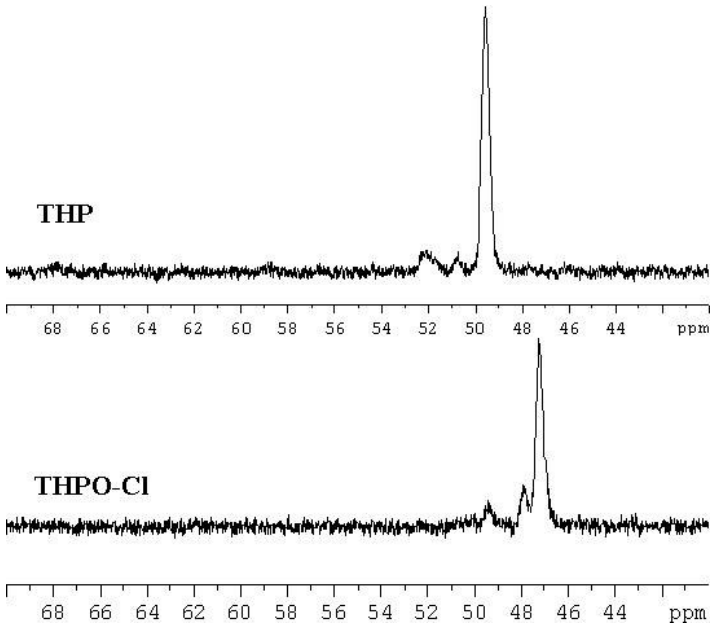


Figura 50: Espectros de RMN de ^{31}P da fosfina THP e do ligando THPO-Cl purificado. (referência H_3PO_4; solvente: DMSO deuterado)

Estes ligandos (THP e THPO-Cl) são extremamente viscosos, e apesar de terem sido purificados e secos sob vácuo durante alguns dias, os espectros de RMN de ^{1}H apresentam-se bastante complexos, indicando a presença de picos adicionais atribuídos a impurezas e resíduos de solventes (espectros em anexo). Uma vez que, na fase seguinte o ligando THPO-Cl foi novamente disperso em solventes e submetido a outros processos de purificação (nomeadamente centrifugação/precipitação selectiva), a presença destas impurezas foi eliminada ao longo do processo.

V.1.2 Modificação de QDs de CdS com o iniciador de ATRP.

Nesta parte do trabalho foram utilizados QDs de CdS-TOPO sintetizados tal como apresentado na secção IV.2, e de acordo com métodos descritos na literatura.[38] Após a preparação e purificação do ligando THPO-Cl, procedeu-se ao seu ancoramento na superfície dos QDs através de uma troca de ligandos. (Figura 51)

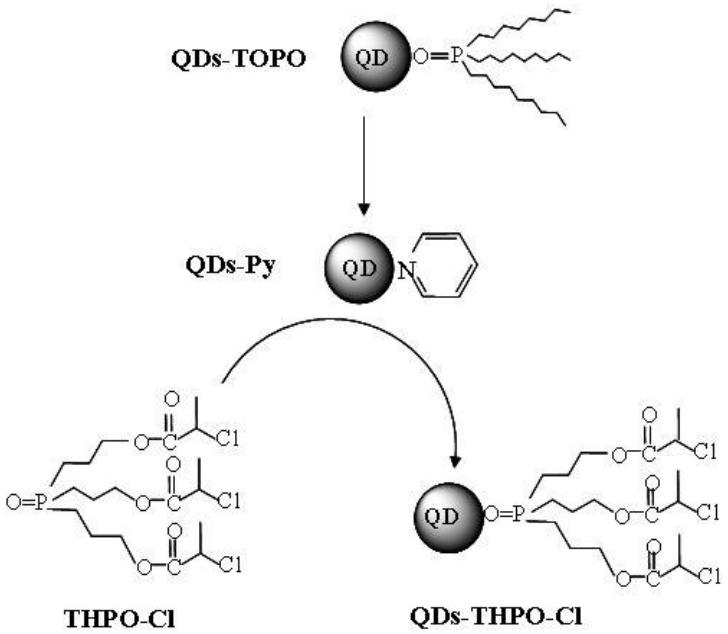


Figura 51: Esquema ilustrativo da troca de ligandos efectuada na superfície dos QDs, para ancorar o iniciador de ATRP, THPO-Cl.

Seguindo métodos de troca de ligandos anteriormente descritos por Peng *et al*[188], o primeiro passo consistiu na substituição do TOPO na superfície dos QDs por piridina (Py). Sendo a Py um ligando mais lábil, pretendia-se uma troca mais eficiente desta com o ligando THPO-Cl, comparativamente ao TOPO, cuja coordenação aos QDs é muito estável.[188] Estas trocas de ligando foram monitorizadas por espectroscopia de absorção no visível. A partir da Figura 52, pode verificar-se que a troca com Py não alterou significativamente o *onset* de absorção dos QDs de CdS. Após a troca com o ligando THPO-Cl, observou-se no entanto um desvio para o azul do *onset* de absorção (de 462 nm para 394 nm, respectivamente). Os diâmetros dos QDs foram calculados utilizando o modelo da massa efectiva descrita na introdução geral (Equação de Brus[17], secção I.1.1.b). Os valores obtidos para o diâmetro médio foram de 4.9 nm e 3.5 nm para os QDs de CdS-TOPO e CdS-THPO-Cl, respectivamente.

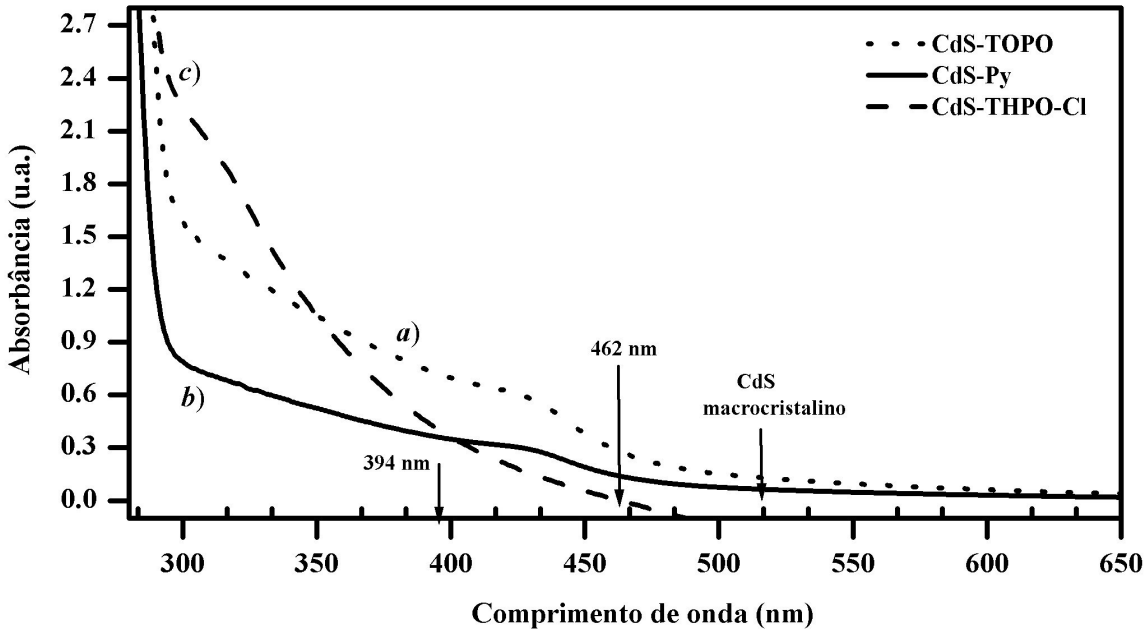


Figura 52: Espectros de absorção no visível de soluções de QDs de CdS ao longo da troca de ligandos: *a)* CdS-TOPO; *b)* CdS-Py; *c)* CdS-THPO-Cl. (Solvente: amostras a) e b) tolueno; c) THF. Os respectivos solventes foram usados como referência).

Este facto mostrou claramente que apesar da troca com o ligando de cloro (THPO-Cl) ter sido efectuada durante tempos mais curtos e à temperatura ambiente, ocorreu uma redução de tamanho dos QDs durante este processo. Tal como referido no início deste capítulo (secção IV.1), os ligandos na superfície dos QDs promovem a sua estabilidade e protegem-na contra processos de degradação química.[180] Ao forçar o equilíbrio no sentido da troca do TOPO com outros ligandos mais lábeis, como por exemplo a Py e posteriormente THPO-Cl, estamos a expor a superfície dos nanocristais ficando estes mais susceptíveis ao ataque de outras espécies químicas. Emrick *et al*[54] observaram efeitos semelhantes quando utilizaram o mecanismo de polimerização RAFT a partir da superfície de QDs de CdSe. Talapin *et al*[193] registaram também um desvio para o azul nos espectros de absorção e emissão de QDs de CdSe, em que o TOPO à superfície foi trocado por aminas alifáticas (por ex. hexadecilamina). Estes autores atribuíram o desvio observado à remoção de átomos da superfície dos QDs durante a troca de ligandos.[193] Este facto poderá também contribuir

para a redução de tamanho observada para os QDs de CdS usados no trabalho aqui apresentado, em que se registou igualmente um desvio para o azul (menor comprimento de onda) no espectro de absorção no visível.

Neste trabalho foram também efectuadas várias tentativas para utilizar QDs de CdSe-TOPO, preparados em TOPO a partir de precursores unimoleculares, tal como descrito no capítulo anterior (secção IV.2). Verificou-se no entanto, que estes sofriam degradação completa durante a segunda parte da troca de ligandos, ou posteriormente durante a polimerização. Esta degradação foi evidenciada pela mudança progressiva da cor da solução durante a troca de ligandos (de laranja a castanho escuro), e pela ausência da banda de absorção correspondente ao CdSe nanocristalino, no espectro de absorção no visível do nanocompósito obtido após a polimerização.

Em trabalhos anteriores com QDs de CdSe, van Patten *et al*[198] referem que o TOPO coordena a lacunas de selénio de elevada energia na superfície dos QDs, que estariam de outra forma particularmente vulneráveis ao ataque de espécies oxidantes. Os mesmos autores referem ainda que, estas lacunas são menos comuns no caso de nanocristais de outros semicondutores (tais como o CdS ou o CdTe) o que os torna mais resistentes a processos de oxidação.[198] No caso dos QDs de CdSe a substituição do TOPO por outro tipo de ligandos nos métodos de síntese, resulta frequentemente na perda do controlo da distribuição de tamanho das nanopartículas ou num sacrifício das suas propriedades ópticas.[198] Este facto vem reforçar a explicação acima apresentada, no que concerne a fragilidade da superfície dos QDs de CdSe, e vai de encontro aos resultados aqui observados durante o processo de troca de ligandos. De facto, todas as amostras de CdSe usadas foram totalmente degradadas num curto período de tempo. Só no caso dos QDs de CdS é que se conseguiu efectuar a troca dos ligandos com sucesso, ancorando o ligando modificado com o iniciador de ATRP (THPO-Cl) na superfície, sem que tenha ocorrido a degradação completa dos nanocristais. Perante estes resultados, optou-se por se investigar apenas este último sistema com maior detalhe.

As amostras de QDs de CdS às quais se ancorou o ligando de cloro (designadas por CdS-

THPO-Cl) foram caracterizadas por FTIR, RMN de ^{31}P e A.E.. O espectro de FTIR desta amostra mostrou-se semelhante ao registado para o ligando THPO-Cl, e não se observam bandas de absorção na região típica de absorção do TOPO. Da mesma forma, não foi identificado no espectro de RMN de ^{31}P da amostra CdS-THPO-Cl, o pico de ressonância típico do átomo de fósforo no TOPO com δ=49.4 ppm. Estes dados indicam claramente que o TOPO foi removido na sua totalidade da superfície dos QDs. (espectro de RMN de ^{31}P do TOPO em anexo) Salienta-se no entanto que, no espectro de RMN de ^{31}P da amostra CdS-THPO-Cl (Figura 53) se identifica um pico principal de ressonância com δ=50.5 ppm, significativamente superior ao valor registado para o ligando não coordenado (δ=47.5 ppm). (THPO-Cl na Figura 50), o que representa um ambiente químico diferente para o átomo do fósforo do ligando THPO-Cl, e constitui uma indicação da coordenação deste à superfície dos QDs.

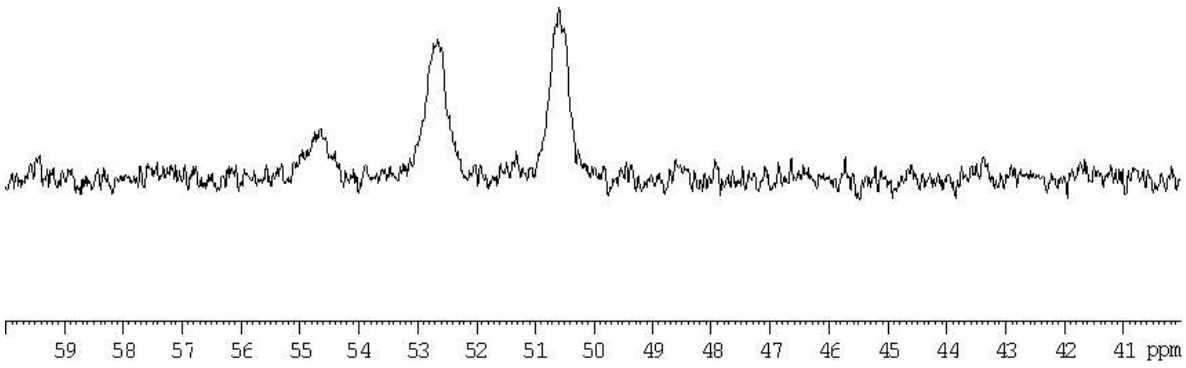


Figura 53: Espectro de RMN de ^{31}P dos QDs de CdS-THPO-Cl. (Referência H_3PO_4; Solvente: DMSO deuterado).

A quantidade de Cloro na superfície dos QDs é determinante para estabelecer a quantidade de reagentes a utilizar (nomeadamente de catalisador de $Cu^{(II)}$), de modo a obter controlo sobre a polimerização, através do DP_n previamente estabelecido. O teor em Cloro no produto final CdS-THPO-Cl, foi estimado a partir da razão entre o Cloro e o Carbono no ligando THPO-Cl, usando os valores obtidos para o teor em carbono por A.E. (cálculos na parte experimental, secção VII.5.1.b), e considerando a substituição completa dos grupos hidroxilo do ligando inicial, THP. Em média, o valor encontrado para os nanocristais modificados com o iniciador de cloro corresponde a aproximadamente 16-17% de Cl.

V.1.3 AGET ATRP em miniemulsão a partir da superfície de QDs de CdS.

Após a modificação dos QDs de CdS com o ligando contendo o iniciador de ATRP (THPO-Cl), procedeu-se à polimerização controlada de um bloco polimérico de poli(acrilato de butilo) (P*n*-BA ou P*t*-BA), a partir da superfície dos nanocristais (Figura 54). Esta estratégia permitiu-nos preparar nanocompósitos contendo QDs de CdS, em que o polímero possui características controladas ($\overline{M}_n$ e PDI), e cuja funcionalidade pode ser pré-determinada pela natureza e características dos blocos poliméricos, polimerizados directamente a partir da superfície dos QDs. (Figura 54)

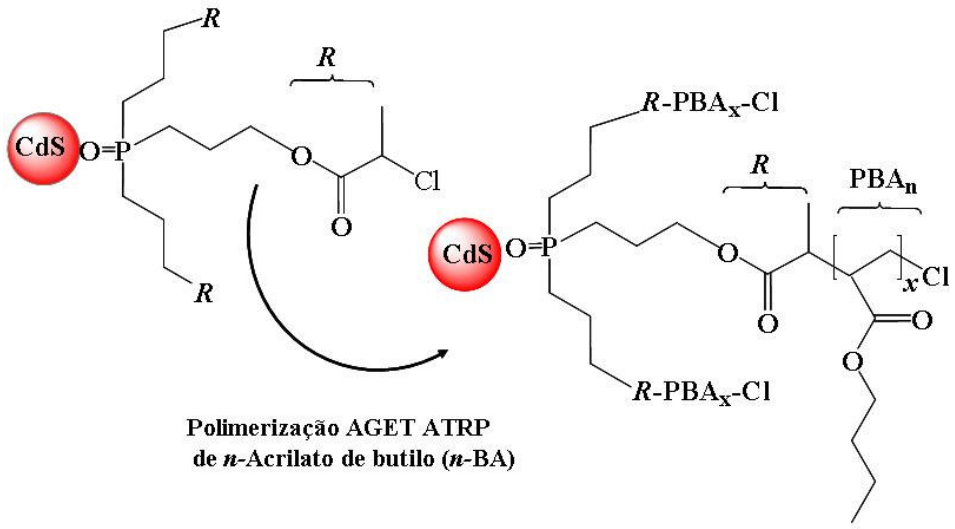


Figura 54: Ilustração da estratégia de síntese de nanocompósitos CdS/PBA por ATRP em miniemulsão.

Em resultados anteriores com polimerização radicalar convencional (capítulo IV), a polimerização *in situ* em miniemulsão mostrou ser um método extremamente versátil e eficaz na síntese de nanocompósitos do tipo QDs de CdE (E=S, Se)/polímero. Os principais motivos deste sucesso são o confinamento das nanopartículas nas gotas de monómero e as vantagens associadas à técnica da miniemulsão, descritas na introdução geral desta dissertação (secção I.3.1.a). Assim, esta foi também a técnica utilizada neste tópico, para preparar nanocompósitos do tipo QDs/polímero através dos mecanismos CRP/LRP.

A escolha do *n*-acrilato de butilo (*n*-BA) como monómero, deve-se principalmente aos

resultados promissores obtidos anteriormente na polimerização radicalar convencional, ao nível das propriedades ópticas dos nanocompósitos. Tal como descrito na secção IV.3, o P*n*-BA não interfere com as propriedades ópticas dos QDs uma vez que não absorve radiação na gama de comprimentos de onda em que os QDs emitem. Para além disso, tem sido usado eficientemente na polimerização ATRP em meio aquoso[117] [123], e permite preparar filmes transparentes e flexíveis, o que representa uma grande vantagem no processamento destes materiais. Por outro lado, a utilização de *tert*-acrilato de butilo (*t*-BA), abre também a possibilidade de efectuar posteriormente a funcionalização das cadeias poliméricas, e esta matriz polimérica foi também testada.

A discussão aqui apresentada sobre a síntese e a caracterização destes nanocompósitos, incidirá principalmente, sobre o nanocompósito com QDs de CdS e P*n*-BA como matriz polimérica (CdS-THPO-Cl/P*n*-BA), uma vez que os resultados obtidos para os nanocompósitos com P*t*-BA (CdS-THPO-Cl/P*t*-BA) foram idênticos, salvo especificação em contrário.

No que diz respeito ao mecanismo de polimerização por ATRP, foi necessário investigar numa primeira fase, qual o sistema mais adequado para preparar estes nanocompósitos de uma forma controlada. Com base em trabalhos anteriores de polimerização ATRP em meio aquoso por Matyjaszewski *et al*[121] [199], foram efectuadas inicialmente várias polimerizações na ausência de QDs, utilizando o iniciador de cloro 2-cloropropionato de metilo ($CH_3(O)COCH(CH_3)Cl$), utilizado frequentemente em reacções de polimerização ATRP. Este iniciador aproxima-se em termos estruturais, do iniciador utilizado para modificar o ligando que foi posteriormente ancorado à superfície dos QDs de CdS (THPO-Cl). Note-se que a maior parte dos trabalhos publicados em ATRP em meio aquoso, utiliza iniciadores de bromo. Como tal, houve necessidade de estudar previamente o comportamento deste sistema, no sentido de optimizar a quantidade de iniciador a utilizar, e escolher o ligando mais apropriado para o complexo catalítico de $Cu^{(I)}/Cu^{(II)}$.

O primeiro mecanismo testado foi o SR&NI (*simultaneous reverse and normal initiation*) em miniemulsão, descrito na introdução geral desta dissertação (secção I.3.2.a). Nesta fase,

foram efectuadas uma série de polimerizações onde se estudaram diferentes condições experimentais, tais como: a quantidade de reagente de $Cu^{(II)}$, a natureza do ligando do complexo catalítico, diferentes graus médios de polimerização, a temperatura de polimerização e a concentração inicial do iniciador de cloro. Na maior parte dos casos, foram obtidas conversões de monómero elevadas mas PDI também elevados (>3), o que indicou um baixo controlo da polimerização. Para as condições cujos resultados foram mais promissores, efectuaram-se algumas polimerizações na presença de QDs de CdS modificados. Para além de se verificar um baixo controlo da polimerização, os QDs sofreram degradação extensiva nas primeiras horas de polimerização, o que foi confirmado pela ausência da banda de absorção correspondente ao hiato óptico dos QDs de CdS nanocristalino, no espectro de absorção no visível do nanocompósito. O mecanismo SR&NI utiliza um iniciador de radicais livres convencional (neste caso o AIBN) como fonte de radicais livres, e quantidades de catalisador de $Cu^{(II)}$ consideráveis, o que envolve uma elevada concentração de radicais no sistema. Estes terão sido os principais factores que contribuíram para os fracos resultados obtidos com este mecanismo de polimerização (SR&NI), tal como será discutido adiante.

Testou-se em seguida o mecanismo AGET (*Activators generated by electron transfer*) de polimerização ATRP. As vantagens do mecanismo AGET foram descritas na introdução geral (secção II.3.2.a). Neste sistema é utilizado um agente redutor que reduz a o catalisador no seu estado oxidado (Cl-$Cu^{(II)}$/Ligando), através da transferência de um electrão, gerando a espécie no estado reduzido ($Cu^{(I)}$/Ligando) *in situ*, e iniciando o equilíbrio da ATRP. Tal como referido na introdução, a utilização deste agente redutor dispensa a utilização de um iniciador de polimerização radicalar convencional como fonte de radicais livres. O facto de não existirem radicais livres orgânicos no meio, resultantes da decomposição de um iniciador adicional, reduz a probabilidade de ocorrerem reacções de polimerização secundárias, bem como de ocorrer uma rápida degradação dos QDs presentes neste sistema.

O mecanismo AGET, apresenta ainda uma outra grande vantagem, que é o facto de se iniciar a reacção a partir da forma oxidada do complexo catalítico, que é tolerante à

presença de oxigénio, facilitando toda a parte experimental e tornando este mecanismo apropriado para sistemas aquosos. Aliás, foi recentemente descrito que este mecanismo é particularmente eficiente em miniemulsão, mesmo com quantidades muito reduzidas de catalisador (dezenas de ppm de $Cu^{(II)}$).[125] [126]

Para preparar a miniemulsão, os QDs modificados com o iniciador ATRP, (CdS-THPO-Cl) foram dispersos directamente nos monómeros. Note-se que este passo deve ser sempre feito rapidamente e sem que os nanocristais sequem por completo, correndo o risco destes agregarem irreversivelmente, e a sua dispersão nos monómeros ou solventes se tornar impraticável. Assim, após a troca com o ligando THPO-Cl e respectiva purificação por centrifugação/dispersão, uma pequena amostra de CdS-THPO-Cl foi recolhida para a caracterização, e o restante material foi imediatamente disperso numa pequena fracção do volume total de monómero a utilizar (*n*-BA ou *t*-BA, previamente purificados através de uma coluna de alumina). Esta solução de monómero apresentava cor amarela, sugerindo a presença dos QDs de CdS, que conferem esta cor à solução. (Figura 55 a)

No restante volume de monómero, foram dissolvidos o reagente $CuCl_2$ e o ligando N,N-bis(2-piridilmetil)octadecilamina (BPMODA), para formar o complexo catalítico (Cl-$Cu^{(II)}$BPMODA). A presença do complexo foi visualmente confirmada pela cor azul turquesa da solução de monómero (Figura 55 b) (detalhes experimentais na secção VII.5.1.c). Após a dissolução completa destes reagentes, foi adicionada a esta solução de monómero o hidrófobo hexadecano, e a pequena fracção de monómero contendo os QDs de CdS-THPO-Cl. A cor da solução passou a evidenciar uma cor verde, provavelmente resultante da mistura das cores amarela dos QDs e azul turquesa do complexo catalítico de $Cu^{(II)}$ (Figura 55 c).

Separadamente, preparou-se uma solução aquosa do surfactante Brij 98 que foi adicionada à solução anterior de monómero. A mistura foi colocada numa sonda de ultra-sons para preparar a miniemulsão (≈ 20% de sólidos, considerando 100% de conversão). Após submeter a mistura a ultra-sons, a miniemulsão apresentava-se estável sem separação de fases ou agregados visíveis, e de cor azul-esverdeada (Figura 55 d).

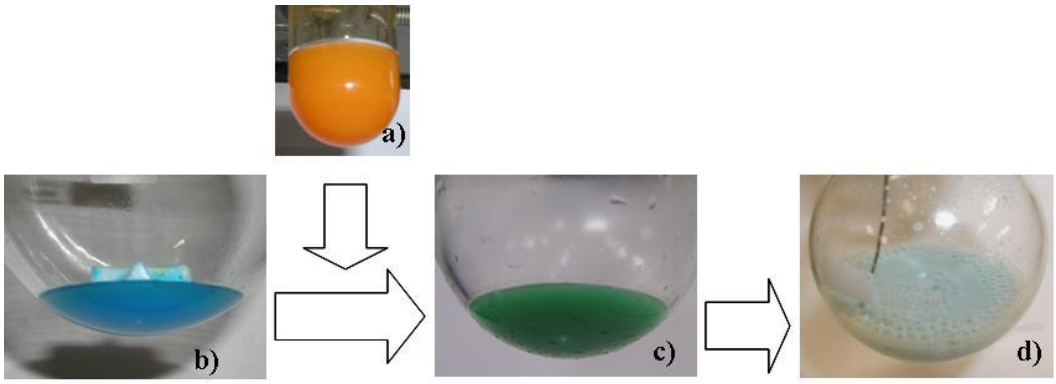


Figura 55: Imagens típicas do processo de síntese do nanocompósito de CdS-THPO-Cl/P*n*-BA: a) CdS-THPO-Cl em *n*-BA; b) Complexo catalítico $Cu^{(II)}$/BPMODA em *n*-BA; c) mistura de a) e b); d) miniemulsão de CdS-THPO-Cl/*n*-BA após o período de sonicação.

A miniemulsão foi desarejada extensivamente com um fluxo de N_2 e selada no balão de reacção. A reacção de polimerização foi finalmente iniciada, aumentado a temperatura para 80 ± 1ºC. Após o aumento da temperatura, injectou-se imediatamente no sistema o agente redutor usado para o mecanismo AGET, que consistiu neste caso numa solução aquosa de ácido ascórbico, previamente purgada sob um fluxo de N_2. A reacção decorreu ao longo de ~24 horas, ao final das quais se parou a polimerização, arrefecendo exteriormente com gelo e expondo a miniemulsão ao ar. Ao longo da polimerização a miniemulsão manteve-se estável, e com uma cor esverdeada. Periodicamente retiraram-se amostras para seguir a conversão por gravimetria. A razão de reagentes usada para polimerizar os monómeros com um grau de polimerização médio (DP_n) de 200 foi tipicamente: $[M]_0$:[QDs-THPO-Cl]$_0$:$[Cu^{(II)}]_0$:[Acid. Asc.]$_0$: $[HD]_0$= 200:1:0.7:0.25:3.

O nanocompósito final foi obtido dissolvendo pequenas amostras da miniemulsão em THF e precipitando com metanol. O sólido obtido apresentava um aspecto viscoso e cor amarela escura. Para efectuar a caracterização do nanocompósito por absorção no visível, AFM, GPC e espectroscopia de RMN de ^1H, este material foi dissolvido em THF e purificado, através de uma pequena coluna de alumina. Após a purificação, a solução apresentava uma cor amarela clara, indicando a presença dos QDs de CdS. Na Figura 56 é apresentado o espectro de absorção no visível do nanocompósito CdS-THPO-Cl/P(*n*-BA). O espectro

óptico do nanocompósito final é muito semelhante ao que foi registado para os QDs de CdS modificados com ligando contendo o iniciador ATRP (CdS-THPO-Cl). (Figura 52).

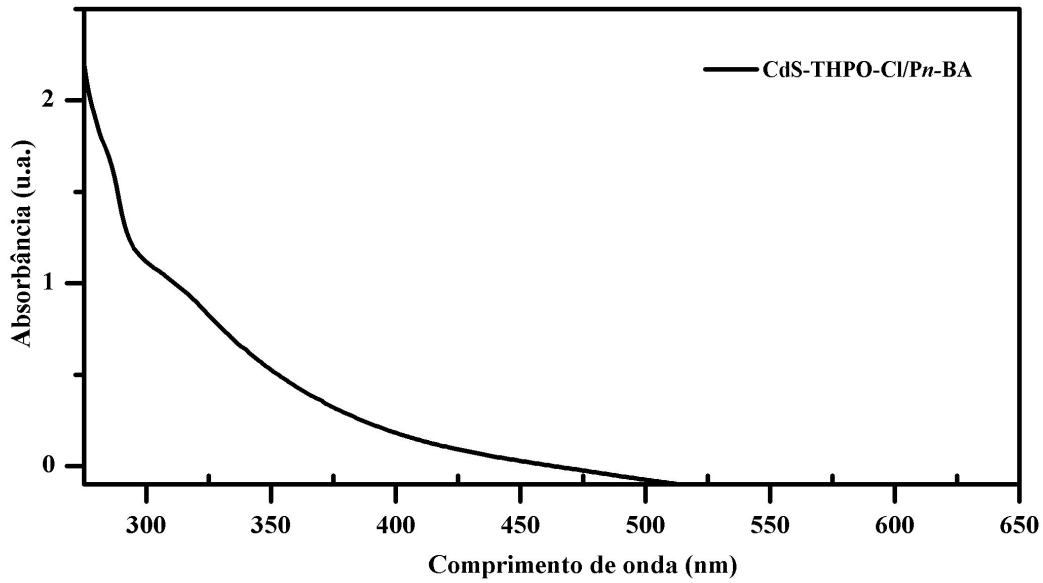


Figura 56: Espectro de absorção no visível do nanocompósito CdS-THPO-Cl/P*n*-BA em THF. (referência: THF).

Estes resultados indicam que os QDs de CdS se mantiveram praticamente intactos durante a polimerização AGET ATRP, e confirmam que o passo determinante no que diz respeito à degradação dos QDs, é de facto a troca de ligandos. As quantidades reduzidas de amostra de nanocompósitos obtidas, não permitiram registar o espectro de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente destes nanocompósitos. De facto, foram repetidas várias experiências, aumentando a escala duas vezes, e tentativamente medida a PL de uma solução pouco concentrada dos nanocompósitos em THF. No entanto, os espectros registados não foram conclusivos.

Tal como referido anteriormente, o mecanismo AGET, não utiliza iniciadores de radicais livres adicionais, o que neste caso se apresenta como uma vantagem para a preparação de nanocompósitos do tipo QDs/polímero. Esta hipótese é reforçada pelos fracos resultados acima descritos, com o mecanismo SR&NI, onde se utiliza o AIBN como fonte de radicais livres para a iniciação da polimerização ATRP.

Para além do mecanismo de polimerização, a utilização desta técnica de polimerização e a existência de "nanoreactores" típicos numa miniemulsão (secção I.3.1.a), onde as nanopartículas inorgânicas estão confinadas, poderá também reduzir o contacto dos QDs com os radicais livres. Zentel *et al*[191] prepararam nanocompósitos contendo QDs, usando a polimerização radicalar convencional em miniemulsão. Os autores referiram que à medida que a polimerização decorre as cadeias poliméricas que vão envolvendo os QDs, constituem uma camada protectora, evitando a sua degradação.[191] Este facto poderá ter contribuído no caso aqui apresentado para que não ocorresse degradação dos QDs durante a polimerização. Aliás, este efeito poderá ser ainda mais significativo no caso aqui apresentado, uma vez que através da utilização de um mecanismo de polimerização controlada (AGET ATRP), as cadeias crescem directamente a partir da superfície dos QDs, protegendo-os do ataque de várias espécies químicas.

Para investigar a morfologia dos nanocompósitos sintetizados, foram efectuadas análises de microscopia de força atómica (AFM). (Figura 57)

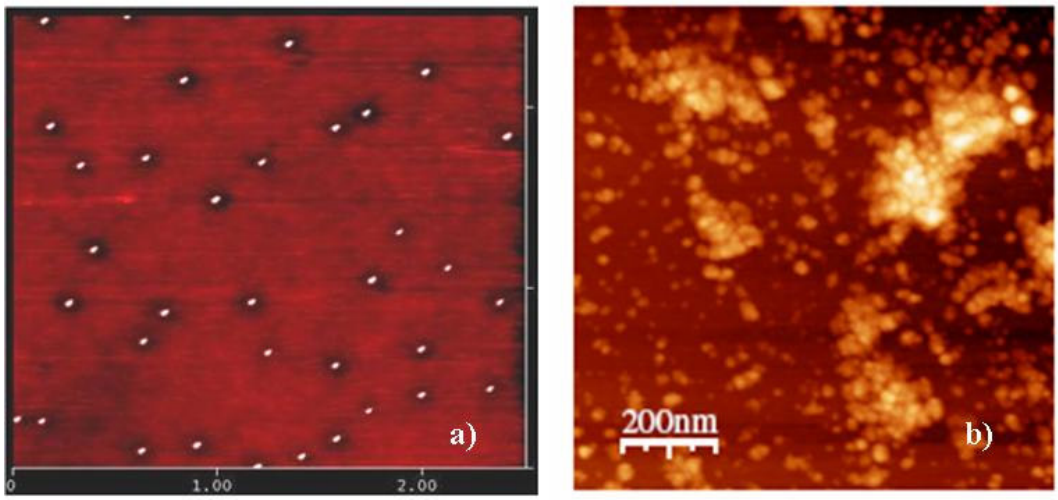


Figura 57: Imagens de AFM (modo de contacto): a) do nanocompósito de CdS-THPO-Cl/P*n*-BA preparado por AGET ATRP (escala: 2.5x2.5µm); b) QDs de CdS-TOPO.

Devido à natureza das matrizes poliméricas (baixa T_g) não foi possível utilizar a microscopia de transmissão (TEM), com o equipamento disponível. A imagem de AFM na Figura 57 a, corresponde a um exemplo típico das imagens obtidas sobre os filmes

preparados com os nanocompósitos de CdS-THPO-Cl/P*n*-BA, a partir de uma solução em THF. Uma imagem dos QDs iniciais de CdS-TOPO é também mostrada para efeitos de comparação (Figura 57 b). A partir das imagens de AFM do nanocompósito, pode identificar-se a fase semicondutora (pontos brancos) homogeneamente dispersa numa camada uniforme de polímero. Esta fase semicondutora apresenta-se envolta de uma mancha mais escura, que identifica a presença de polímero envolvendo os QDs.

Estas imagens de AFM, permitem apenas fazer uma análise qualitativa, uma vez que a sonda usada para efectuar o varrimento ($\overline{D}$=15-20 nm), não permitiu efectuar uma estimativa apurada do tamanho das duas fases, semicondutor e polímero. No entanto, fazendo a devida ressalva para o erro associado, pode efectuar-se uma estimativa de 100 nm para o diâmetro das nanopartículas de compósito, o que se aproxima do valor esperado, se considerarmos o modelo das cadeias poliméricas distendidas numa superfície plana, de acordo com os modelos discutidos na introdução geral (Figura 21).[145] [200] [53] [150]

A presença do polímero P*n*-BA nas amostras de nanocompósito preparadas foi também confirmada por RMN de ^{1}H onde foram identificados os picos de ressonância característicos do P*n*-BA de acordo com a literatura[196]: (solvente $CDCl_3$) (δ em ppm): P*n*-BA: 4.035 (2H, O=C-C**H**$_2$-CH_2), 2.272 (1H, O=C-C**H**-CH_2), 1.657-1.570 (2H, C**H**$_2$-CH-C=O) (2H, CH_2-C**H**$_2$-CH_2), 1.369 (2H, CH_2-C**H**$_2$-CH_3), 0.937 (3H, C**H**$_3$).

A determinação do $\overline{M}_n$ e do PDI das cadeias poliméricas de P*n*-BA polimerizadas a partir da superfície dos QDs de CdS-THPO-Cl, foi por efectuada cromatografia de permeação de gel (GPC). A amostra foi previamente submetida a um tratamento com ácido hexilfosfónico, para remover as cadeias poliméricas da superfície dos QDs (detalhes experimentais na secção VII.5.1.d). A Figura 58 apresenta o cromatograma da matriz polimérica P*n*-BA após o referido tratamento.

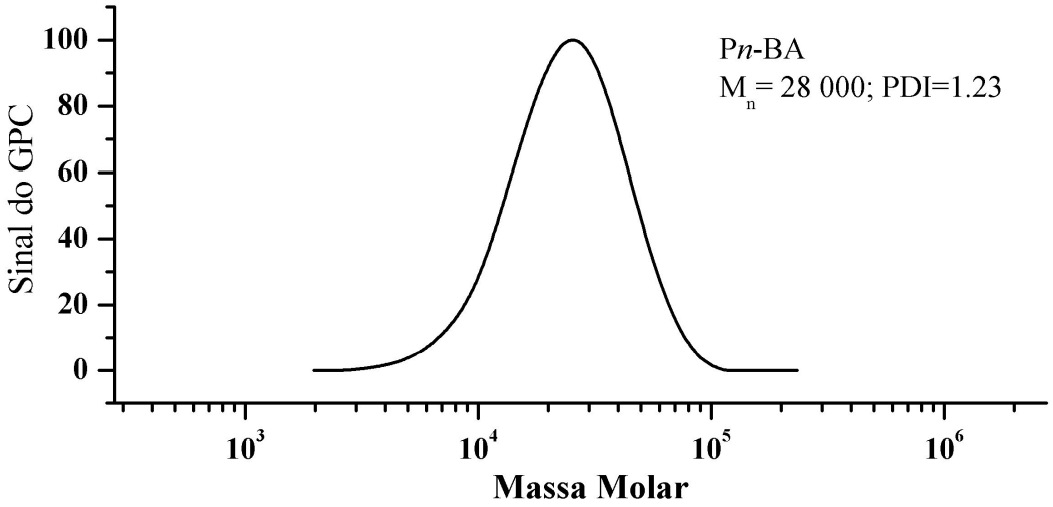


Figura 58: GPC do polímero P*n*-BA, após a sua remoção da superfície dos QDs de CdS, a partir do nanocompósito CdS/P*n*-BA e CdS.

Os valores de $\overline{M}_n$ e PDI obtidos para P*n*-BA, 28 000 g/mol e PDI=1.23, respectivamente mostram que a polimerização foi de facto controlada. Estes resultados estão de acordo com o $\overline{M}_n$ esperado (~26 000 g/mol), e previamente determinado ao definir o grau de polimerização médio DP_n= 200, através da razão de reagentes usada.

Tal como referido na introdução, foi também testada a utilização de poli(*t*-acrilato de butilo) (P*t*-BA) na preparação de um nanocompósito com QDs de CdS, através de polimerização AGET ATRP em miniemulsão. O objectivo da utilização desta segunda matriz foi de testar a estratégia de síntese para outro monómero, que poderá apresentar algumas vantagens em termos de pós-funcionalização das cadeias poliméricas ancoradas na superfície dos QDs. O procedimento utilizado para este caso, foi idêntico ao descrito para o poli(*n*-acrilato de butilo) e toda a caracterização do nanocompósito CdS-THPO-Cl/P*t*-BA se apresentou muito semelhante ao nanocompósito com P*n*-BA. Salienta-se porém que, para o caso do GPC o valor obtido para o $\overline{M}_n$ do P*t*-BA removido da superfície dos QDs de CdS foi significativamente diferente 17 000 g/mol. A distribuição de pesos moleculares apresentou-se no entanto igualmente estreita com PDI=1.24, indicando um bom controlo da reacção de polimerização a partir da superfície. Note-se que o valor obtido para o $\overline{M}_n$ do

P*t*-BA se aproxima mais do valor esperado para cadeias de poli(ácido acrílico) (PAA) com DP_n=200 (~15 000 g/mol) do que do P*t*-BA (~26 000 g/mol), o que poderá ser o resultado da hidrólise do P*t*-BA durante o tratamento ácido, efectuado para o remover as cadeias poliméricas da superfície dos QDs de CdS.

A caracterização efectuada permite concluir que a polimerização AGET ATRP a partir da superfície de QDs de CdS, modificados com o ligando contendo o iniciador de ATRP foi bem sucedida e controlada. Verificou-se ainda que os QDs sofrem degradação parcial durante o processo de troca de ligandos, mas parecem não ser afectados durante a polimerização *in situ*. Este facto mostra que, a estratégia de utilizar o mecanismo de polimerização AGET ATRP a partir da superfície dos QDs, pode ser um método eficaz para ancorar cadeias poliméricas em nanocristais de semicondutor, com características controladas. No entanto, deve garantir-se que a funcionalização prévia da superfície (neste caso com o iniciador de ATRP) é optimizada, e se utilizam modificações tão inócuas quanto possível, de forma que os QDs não sejam degradados, e as suas propriedades ópticas não sejam alteradas.

Após se ter polimerizado o primeiro bloco de P*n*-BA e P*t*-BA a partir da superfície dos QDs, pretendia-se testar o carácter "vivo" do mecanismo, polimerizando um segundo bloco polimérico com um monómero diferente, de forma a obter um copolímero com diferentes funcionalidades. Este procedimento não foi no entanto possível em tempo útil, devido às quantidades reduzidas dos nanocompósitos obtidos.

V.2 Polimerização radicalar controlada por reacções reversíveis adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia (RAFT)

Tal como foi referido na introdução geral (secção I.3.2.b), a utilização da polimerização radicalar controlada por reacções reversíveis de transferência de cadeia (RAFT) em meio aquoso enfrentou inicialmente problemas relacionados com a ocorrência de separação de fases (tais como formação de duas fases coloridas ou coágulos) e com as baixas velocidades

de polimerização, resultantes das reacções de transferência de cadeia.

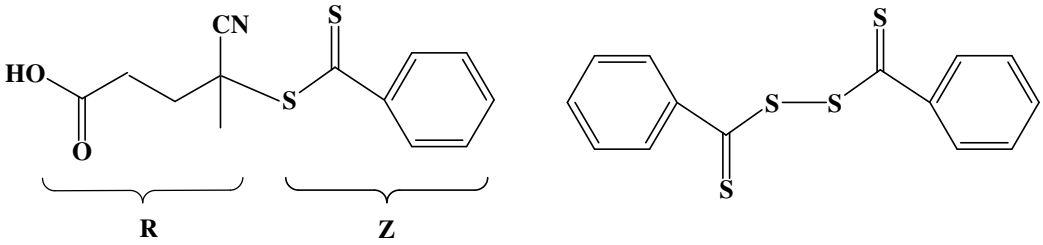
A aplicação da polimerização RAFT em miniemulsão veio em grande parte solucionar estas limitações. Utilizando esta técnica os CTA não necessitam de ser transportados através da fase aquosa, uma vez que estão desde o início no local da polimerização (os reservatórios de monómero). Este facto faz com que todas as cadeias tenham o mesmo tempo de vida, e permite obter maior controlo sobre as características do polímero tais como $\overline{M}_n$, PDI e composição. A miniemulsão possibilita assim que se utilizem os CTA comuns (insolúveis em água) para se obter polímeros controlados, sem que ocorra separação de fases

Tendo em consideração estes factores, a miniemulsão foi também a técnica escolhida nesta fase do trabalho para preparar nanocompósitos de QDs/poli(estireno)-*co*-poli(*n*-acrilato de butilo) a partir da superfície dos nanocristais através de polimerização RAFT *in situ*. Por outro lado, a existência dos "nanoreactores" que contêm os próprios QDs modificados apresenta-se como um sistema bastante promissor, tal como foi demonstrado na secção anterior deste capítulo e no capítulo IV. O agente de transferência de cadeia escolhido foi o ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)-sulfanil-pentanóico (CPDB) uma vez que, existem várias referências à sua utilização em meio aquoso.[140] [142] Um outro aspecto levado em conta na escolha deste CTA foi o facto deste possuir um terminal com um grupo carboxilico que facilita o seu ancoramento à superfície dos QDs, através de reacções de químicas com os ligandos que são posteriormente coordenados aos nanocristais.

V.2.1 Preparação do ligando contendo o agente de transferência de cadeia para polimerização RAFT (THPO-CPDB)

Numa estratégia muito idêntica à que foi seguida para a polimerização por ATRP (Figura 47), o primeiro passo para preparar nanocompósitos do tipo QDs/polímero por polimerização RAFT, consistiu na modificação do ligando Tris(hidroxipropil)fosfina (THP) com um agente de transferência de cadeia (CTA). Com base nos trabalhos de Monteiro *et al*[140] e Lansalot *et al*[142] foi escolhido o CTA: ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)-sulfanil-pentanóico (que será aqui abreviado como CPDB) (Figura 59), tendo em conta as

considerações acima efectuadas, e também o que foi descrito na introdução geral desta dissertação, sobre a utilização do mecanismo RAFT em meio aquoso (secção I.3.2.b).

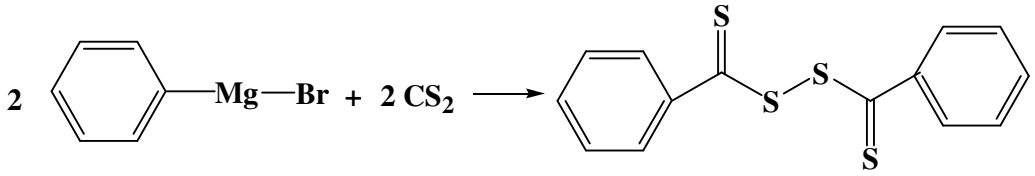


CPDB **DTB**

Figura 59: Estrutura do agente de transferência de cadeia ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)-sulfanil-pentanóico (CPDB) e do precursor bis(ditiobenzoílo) (DTB).

Para preparar o CPDB foi necessário sintetizar primeiro o precursor Bis(ditiobenzoílo) (DTB) (Figura 59). A síntese do CPDB e do respectivo precursor DTB foram efectuadas segundo procedimentos descritos na literatura[201, 202], que envolvem reacções típicas de síntese orgânica com reagentes de Grignard. Seguindo o procedimento descrito por Hadletton *et al*[202], o DTB foi sintetizado através da reacção do reagente de Grignard PhMgBr (Ph=fenil) com o dissulfureto de carbono (CS_2), segundo a Equação 6.

Equação 6:



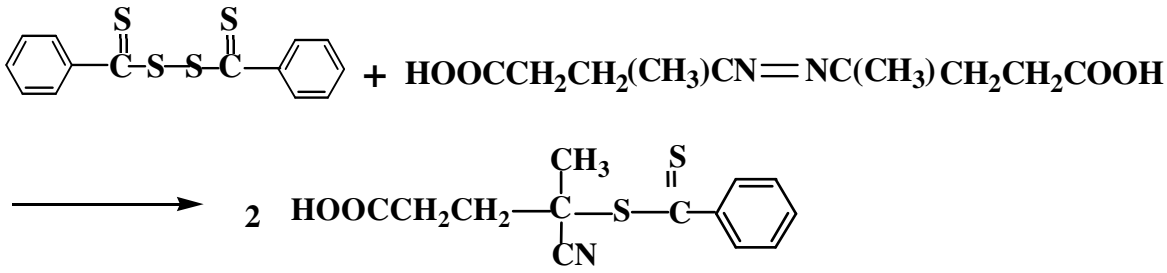
DTDB

Esta reacção é extremamente exotérmica e foi efectuada com controlo rigoroso da temperatura, mantendo-a sempre a um valor inferior a 20 ºC. No final da síntese obteve-se um sólido roxo-violeta, que foi recristalizado em metanol (duas vezes). A análise elementar (A.E.) do DTB indicou uma pureza de cerca de 97 %, com base no teor em carbono (valores obtidos: 52.9 % C, 3.3 % H e 44.2% S; esperados: 54.9 % C, 3.3 % H e 41.9 % S).

O precursor DTB foi ainda caracterizado por espectrometria de massa e espectroscopia de RMN de ^{1}H e ^{13}C (ver secção VII.5.2.a).

O passo seguinte consistiu na preparação do CPDB a partir da reacção do percursor DTB, com o ácido 4,4´-azo-bis-(4-cianovalérico), seguindo o procedimento descrito por Rizzardo *et al*[201] e segundo a Equação 7:

Equação 7:



CPDB

O composto final CPDB apresentava-se na forma de cristais vermelhos escuros, e foi purificado através de uma coluna de alumina, usando acetato de etilo como eluente. Os resultados da A.E. do CPDB indicaram uma pureza de cerca de 97 %, com base no teor em carbono (valores obtidos: 53.9 % C, 4.9 % N, 4.9 % H e 23.3 % S; esperados: 55.9 % C, 5.0 % N, 4.7 % H e 22.9 % S). O CPDB foi ainda caracterizado por espectrometria de massa e RMN de ^{1}H e ^{13}C, (ver secção VII.5.2.b).

Seguidamente, efectuou-se a esterificação dos grupos hidroxilo do ligando THP com o agente de transferência CPDB purificado. O procedimento foi estabelecido com base nos trabalhos de Wiener *et al* [203] e Advincula *et al*[204]. O CPDB e o ligando THP foram inicialmente dissolvidos em THF na presença de 4-(dimetil)aminopiridina (DMAp) (Equação 8).

Equação 8:

$$P(CH_2CH_2CH_2OH)_3 + 3\ HOOCCH_2CH_2C(CH_3)(CN)SC(S)(C_6H_5) \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{DCC,\ DMAP} P[CH_2CH_2CH_2OOCCH_2CH_2C(CH_3)(CN)SC(S)(C_6H_5)]_3 + 3H_2O$$

Em seguida adicionou-se a di(ciclohexil)carbodiimida (DCC), mantendo a solução a baixa temperatura com um banho de gelo, uma vez que a reacção é bastante exotérmica. A reacção decorreu durante aproximadamente 16 horas, ao fim das quais se evaporou o solvente sob pressão reduzida e obteve-se um óleo vermelho escuro (THPO-CPDB).

O composto THPO-CPDB foi dissolvido em acetato de etilo e purificado através de extracção com uma solução aquosa saturada de Na_2HCO_3, para remover o CPDB que não reagiu, sob a forma de sais. (ver secção VII.5.2.c) O óleo purificado foi seco sob pressão reduzida durante dois dias para efectuar a sua caracterização. A reacção de esterificação foi seguida por espectroscopia de infravermelho (FTIR). (Figura 60)

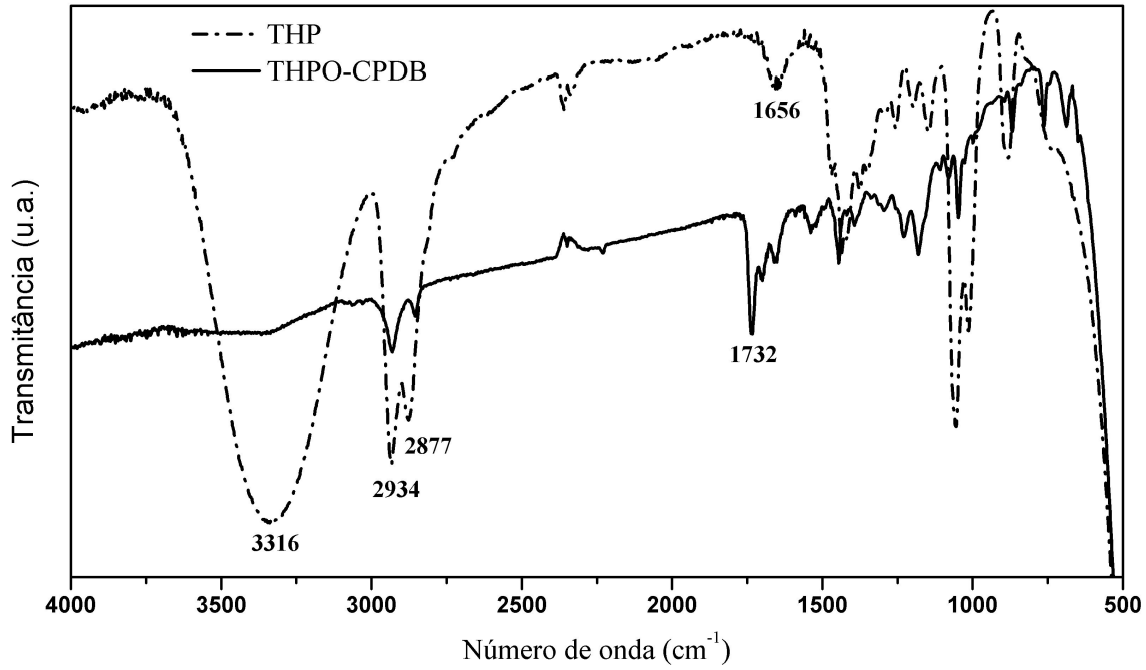


Figura 60: Espectros de FTIR da fosfina inicial THP e do ligando modificado com o agente de transferência de cadeia CPDB (THPO-CPDB).

Na Figura 60 apresenta-se o espectro de FTIR registado para o ligando THPO-CPDB e também da fosfina inicial THP, para efeitos de comparação. Da análise da Figura 60 verifica-se que a banda de absorção intensa correspondente à vibração de elongação dos grupos hidroxilo da fosfina inicial a ~3400 cm^{-1} (ν_{O-H}) não se encontra presente no espectro do ligando THPO-CPDB. Por outro lado, observa-se o aparecimento de uma banda de absorção estreita e forte a ~1732 cm^{-1}, na zona característica dos ésteres (1750-1735 cm^{-1})[196], atribuída à vibração de elongação dos grupos carbonilo $\nu_{C=O}$ do agente de transferência de cadeia CPDB. Estas duas observações constituem fortes indicações de que a reacção de esterificação foi bem sucedida.

O THPO-CPDB purificado e seco foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^{31}P, onde se identificou um pico principal com δ= 47.9 ppm, indicando a presença de átomos de fósforo num ambiente químico distinto do ligando inicial THP (δ= 49.6 ppm) (ver secção VII.5.1.a). Não foi identificado qualquer pico para valores negativos de desvio quimico, o que indica a ausência de espécies de fósforo não oxidado na amostra. Detecta-se no entanto, a presença de vestígios do ligando inicial THP, através de um pico com δ= 49.6 ppm. O composto THPO-CPDB, foi também analisado por A.E. que indicou uma pureza de cerca de 97%, com base no teor em carbono e assumindo a esterificação completa dos grupos hidroxilo do ligando THP (valores obtidos: 56.9 % C, 4.7 % N, 6.8 % H e 15.7 % S; esperados: 57.6 % C; 4.2 % N, 5.4 % H e 19.0 % S).

V.2.2 Modificação de QDs com o ligando contendo o agente de transferência de cadeia (CPDB).

Nesta fase do trabalho foram usados QDs de CdS-TOPO preparados pelo método dos precursores unimoleculares[38] e de CdSe-TOPO sintetizados pelo método de Peng *et al*[188] com algumas modificações (secção VII.4.1). Tal como no caso anterior da polimerização ATRP, após a preparação e purificação do ligando THPO-CPDB, procedeu-se ao seu ancoramento na superfície dos QDs através de uma troca de ligandos, tal como esquematizado na Figura 61.

No caso dos QDs de CdS a troca de ligandos foi efectuada seguindo um procedimento

semelhante ao que foi utilizado para a modificação com o ligando contendo o iniciador de ATRP, envolvendo um passo intermédio de troca com piridina. (ver secção VII.5.1.b)

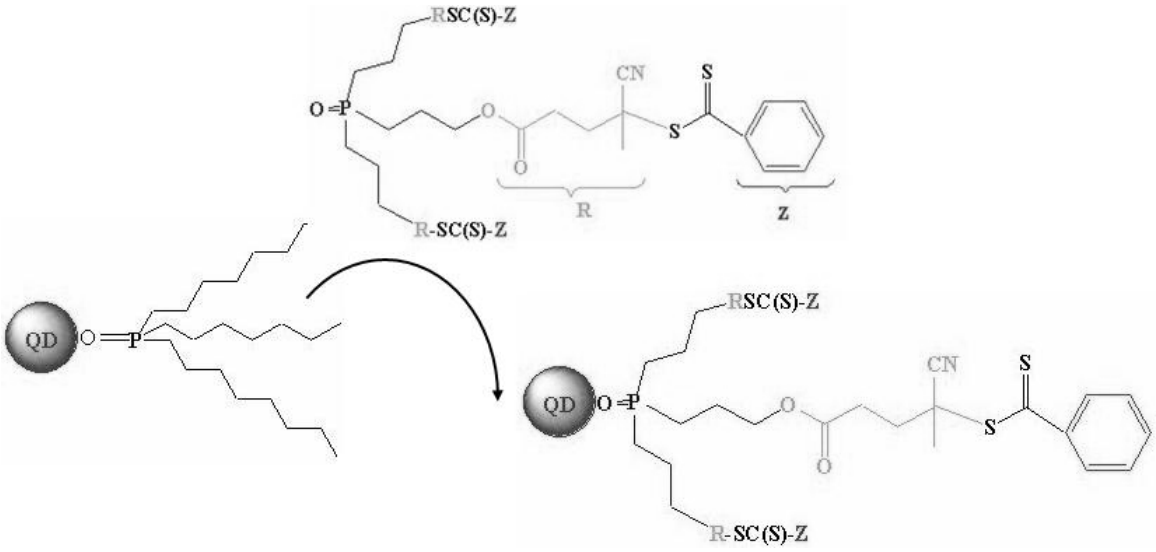


Figura 61: Esquema da troca de ligandos efectuada na superfície dos QDs para ancorar o agente de transferência CPDB.

No entanto, para os QDs de CdSe este passo intermédio não foi efectuado, uma vez que se verificou que ao efectuar este procedimento os QDs se degradavam rapidamente. Tal como discutido anteriormente, a superfície dos QDs de CdSe é mais susceptível à degradação por ataque de espécies radicalares.[198] A utilização de metanol no procedimento de lavagem (centrifugação/dissolução) foi inclusive substituída por etanol, uma vez que após a primeira lavagem com metanol, não foi possível dispersar os QDs de CdSe. Estes factos poderão estar relacionados com uma passivação da superfície distinta dos nanocristais preparados em TOPO, pelo método dos precursores unimoleculares[38]. As suas propriedades ópticas não foram no entanto alteradas, e estes apresentavam igualmente efeitos de confinamento quântico.

Tal como no caso da polimerização ATRP, os nanocompósitos preparados a partir de QDs de CdS foram estudados em pormenor e serão aqui apresentados, fazendo apenas algumas referências aos nanocompósitos com o CdSe, quando a diferença de comportamentos as justifica. As propriedades ópticas dos QDs antes e depois do troca de ligandos foram avaliadas por espectroscopia de absorção no visível. Na Figura 62 é apresentado o espectro

de absorção dos QDs de CdS-TOPO tal como preparados, e após a troca com o ligando contendo o agente de transferência de cadeia CPDB.

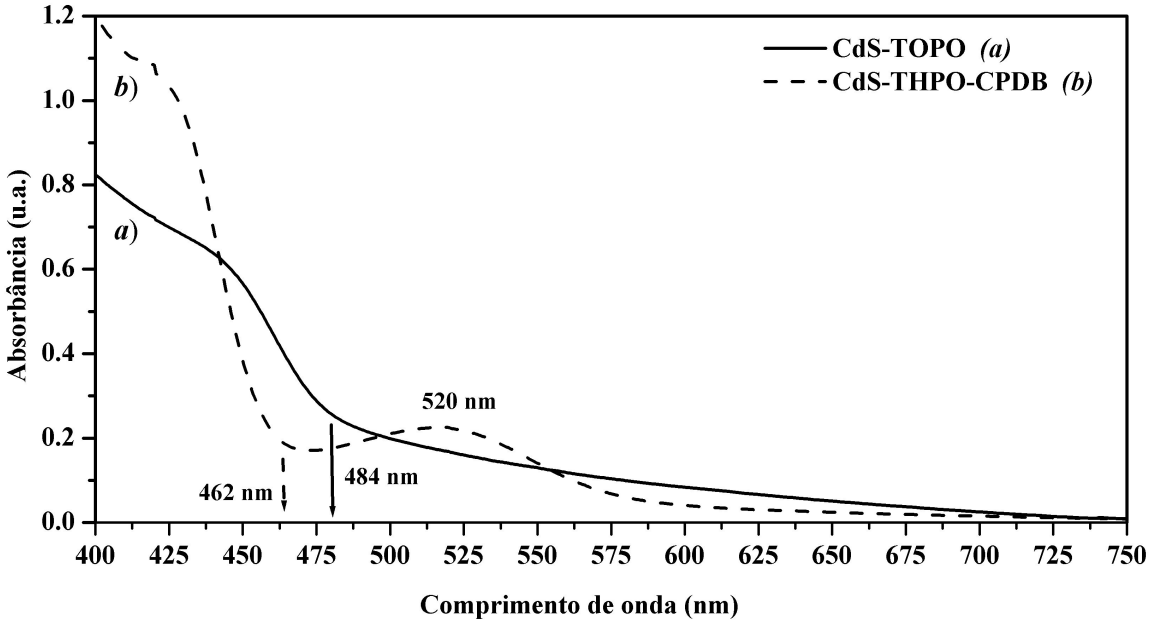


Figura 62: Espectros de absorção no visível de soluções de QDs de CdS antes e depois da troca de ligandos: a) CdS-TOPO em tolueno; b) CdS-THPO-CPDB em THF.

No caso dos QDs de CdS-TOPO estes apresentam um *onset* de absorção a 484 nm, correspondente ao hiato óptico desviado para menor comprimento de onda comparativamente ao CdS macrocristalino (517 nm), indicando a existência de efeitos de confinamento quântico. Utilizando o modelo da massa efectiva e a equação de Brus[17] o tamanho médio destes nanocristais foi estimado em aproximadamente 6.1 nm. Após a troca com o ligando modificado com o agente de transferência (THPO-CPDB), verificou-se um desvio do *onset* de absorção para 462 nm, que corresponde a QDs de diâmetro médio de aproximadamente 4.9 nm.[17] Esta redução de tamanho (~ 1.2 nm) é muito próxima da que foi observada na secção anterior durante a troca de ligandos na polimerização AGET ATRP (~1.4 nm) (secção V.1.2), e pode dever-se à remoção de átomos da superfície dos QDs durante a troca de ligandos.[193] No espectro desta solução, identifica-se ainda a presença de uma banda larga de absorção a ~520 nm que corresponde ao agente de transferência CPDB. Para os QDs de CdSe, foram observados resultados semelhantes embora a identificação da

banda dos QDs de CdSe no espectro de absorção seja menos evidente uma vez que coincide com a região de absorção do CPDB.

Os sólidos recolhidos após a troca dos ligandos foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ^{31}P onde de forma geral, se identificou a presença de um pico com δ= 50.7 ppm, valor este que é significativamente superior ao valor registado para o ligando não coordenado THPO-CPDB (δ= 47.9 ppm), indicando um ambiente quimico diferente para o átomo de fósforo. (espectro em anexo) Os QDs modificados foram também analisados por A.E. para estimar a quantidade de ligando THPO-CPDB ancorada na superficie. Com base no teor em carbono e assumindo que a substituição do TOPO por THPO-CPDB foi completa, estimou-se cerca de 85 % de CPDB no material CdS-THPO-CPDB obtido. (A.E: 49.2 % C, 3.9 % N, 5.7 % H e 17.1 % S). (secção experimental VII.5.2.d)

V.2.3 Polimerização RAFT em miniemulsão

Após a modificação dos QDs com o ligando contendo o agente de transferência de cadeia (THPO-CPDB) procedeu-se à polimerização controlada de um bloco de poli(estireno) (PSt) a partir da superfície dos QDs, seguindo a estratégia de síntese ilustrada na Figura 63.

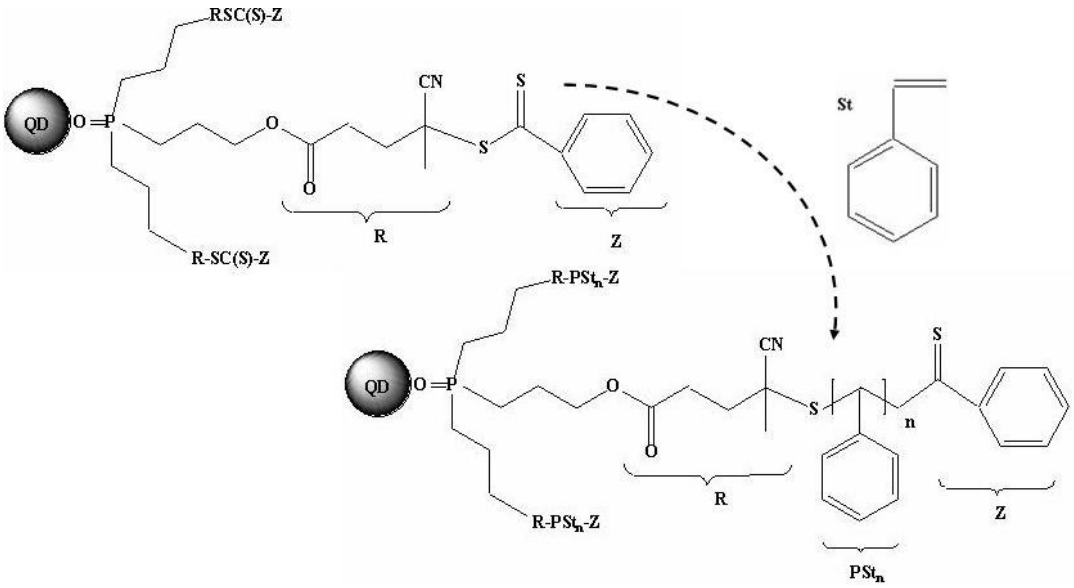


Figura 63: Estratégia de síntese dos nanocompósitos QDs/PSt por polimerização RAFT em miniemulsão.

No sentido de optimizar as condições de polimerização RAFT na presença dos QDs, foram inicialmente preparadas várias miniemulsões de poli(estireno) simples, onde se variou a razão: agente de transferência (CPDB)/ iniciador (AIBN). (Tabela 8)

Tabela 8: Razões de [CPDB]/[AIBN] testadas por polimerização em miniemulsão.

X= [CPDB]/[AIBN]	Conversão (%) ao fim de 5 horas
0	60
0.7	11
0.8	26
1	15
2	5

O procedimento seguido nas reacções de polimerização foi estabelecido com base no trabalho de Lansalot *et al*[142]. Utilizou-se como surfactante o SDS, como hidrófobo o hexadecano e as polimerizações foram efectuadas a 80 ± 1ºC durante aproximadamente 24 horas. A razão de reagentes (em mole) usada em relação ao iniciador foi a seguinte: $[Monómero]_0$: $[CPDB]_0$: $[AIBN]_0$: :$[HD]_0$ $[SDS]_0$= 195: X: 1: 3: 2 (valores de X na Tabela 8). Ao final de algumas horas de reacção (~ 5 h) os látex obtidos apresentavam-se homogéneos e estáveis, sem agregados ou separação de fases, e com uma cor rosada indicativa da presença do agente de transferência (CPDB). As reacções prosseguiram durante 24 horas, e verificou-se que para a maior parte das amostras (em particular para [CPDB]/[AIBN]=1, 2) ocorreu gradualmente (após ~5 h de reacção) uma ligeira alteração da cor e uma redução da estabilidade de miniemulsão, evidenciada pela alteração da sua opacidade. Retiraram-se periodicamente pequenas amostras para seguir a conversão do St ao longo do tempo por gravimetria. Para efeitos de comparação foi também preparada uma miniemulsão nas mesmas condições, mas na ausência do CPDB. (Tabela 8)

Com a preparação destas amostras pretendeu-se estimar a quantidade de agente de

transferência CPDB mais adequada para se obter uma miniemulsão estável, com um grau de conversão de monómero razoável. Deve no entanto salientar-se que, este estudo não se aplica directamente aos materiais nanocompósitos que se pretendia estudar. A preparação dos nanocompósitos do tipo QDs/polímero por polimerização RAFT implica neste caso, o crescimento das cadeias poliméricas a partir da superfície dos QDs, pelo que devem ser tidos em conta diferentes factores e condições na polimerização *in situ* (tal como descrito na introdução geral, (secção I.3.1.a). Por outro lado, o próprio agente de transferência CPDB possuí características distintas no caso dos nanocompósitos, nomeadamente no que respeita à sua solubilidade em água, uma vez que os ácidos carboxilicos não estão presentes pois foram esterificados com o ligando ancorado na superfície dos QDs.

Fazendo a devida ressalva para estas limitações, apresenta-se na Figura 64 o estudo da conversão do estireno para as várias amostras, durante as primeiras 5 horas de reacção, uma vez que após este período se verificou indícios de degradação nas miniemulsões, tal como acima referido.

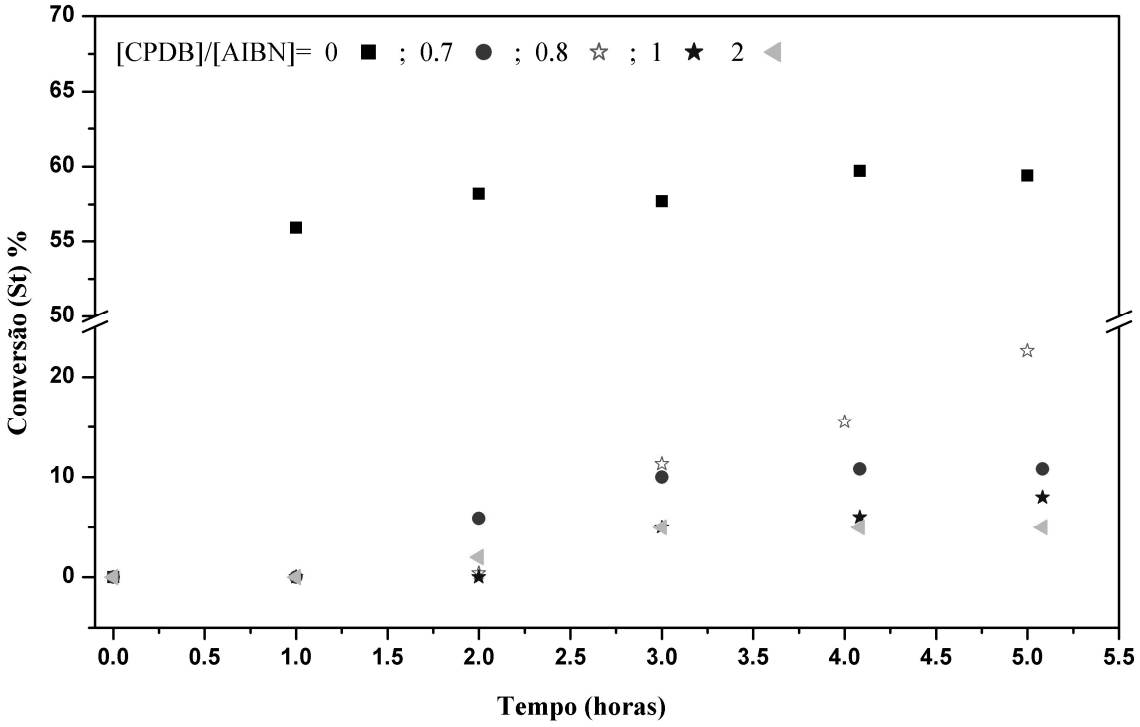


Figura 64: Variação da conversão do estireno (St) em função do tempo, para várias amostras com diferentes concentrações de agente de transferência de cadeia CPDB.

Para a amostra polimerizada na ausência do CPDB, obteve-se uma conversão de aproximadamente 55 % ao final de uma hora de reacção. Após 4 horas atingiu-se os 60 % de conversão do St e este valor não variou significativamente durante o restante tempo de reacção. No capítulo anterior, obteve-se para a polimerização de PSt em miniemulsão por polimerização radicalar um valor de conversão do estireno superior a 70 %. Note-se porém que naquele caso, foi utilizado um iniciador solúvel em água (KPS) e diferentes razões dos para os vários componentes do sistema, nomeadamente para a razão monómero/iniciador.

Para as amostras de poli(estireno) polimerizadas na presença do CPDB, verificou-se em geral um retardamento significativo da velocidade de polimerização. Tal como referido na introdução, este efeito foi anteriormente observado por vários autores na polimerização RAFT de poli(estireno), nomeadamente em miniemulsão.[142] [141] [205]

Considerando que os melhores resultados obtidos (compromisso entre tempo de reacção e conversão do monómero) correspondem a uma razão [CPDB]/[AIBN] de 0.8, optou-se por utilizar este valor para a polimerização RAFT a partir da superfície dos QDs modificados. Assim, para a preparação dos nanocompósitos QDs-THPO-CPDB/PSt adicionaram-se ao monómero (St) uma determinada quantidade de QDs modificados com o ligando THPO-CPDB e a respectiva quantidade de iniciador (AIBN) para se obter a razão 0.8, tendo em conta os resultados acima apresentados para a A.E. dos QDs modificados. (secção VII.5.2.e) Finalmente, adicionou-se o hidrófobo (hexadecano) e colocou-se a solução de monómero num banho de ultra-sons durante alguns minutos, até se obter uma solução límpida cor de laranja, característica da mistura dos QDs (amarelo) e do THPO-CPDB (vermelho).

Separadamente, preparou-se uma solução aquosa do surfactante SDS que foi adicionada à solução de monómero. A mistura foi colocada numa sonda de ultra-sons para preparar a miniemulsão (aproximadamente 10% sólidos, considerando 100% de conversão), obtendo-se uma miniemulsão estável, sem separação de fases ou agregados visíveis e uma cor laranja-rosada. A miniemulsão foi purgada extensivamente sob um fluxo de N_2 e iniciou-se a polimerização aumentando a temperatura para o valor previamente estabelecido. No

sentido de evitar o risco de degradação do agente de transferência e dos QDs, a temperatura da reacção foi estabelecida em 70 ± 1°C e decorreu ao longo de 6 horas. No final do tempo estabelecido terminou-se a reacção arrefecendo exteriormente com gelo e expondo a miniemulsão ao ar. Periodicamente, foram retiradas amostras para seguir a conversão por gravimetria. A razão de reagentes usada em relação ao iniciador, no sentido de obter cadeias poliméricas com grau médio de polimerização médio (DP_n) de 195 foi: $[Monómero]_0$: $[QDs\text{-}THPO\text{-}CPDB]_0$: $[AIBN]_0$: $[HD]_0$ $[SDS]_0$= 195:0.8:1:3:2.

O látex obtido apresentava-se homogéneo e com uma cor rosada, e o valor calculados por gravimetria para a conversão do St ao final das 6 horas de reacção, foi de ~60 %. Uma parte do látex preparado foi submetida a ciclos de centrifugação/dispersão e obteve-se no final um precipitado de cor alaranjada correspondente ao nanocompósito de QDs-THPO-CPDB/PSt. Este precipitado foi seco num exsicador sob pressão reduzida para se efectuar a caracterização por FTIR, TEM absorção no visível, RMN de ^1H e GPC.

Na Figura 65 apresenta-se o espectro de absorção no visível de uma solução do nanocompósito de CdS-THPO-CPDB/PSt, obtido tal como acima descrito em THF.

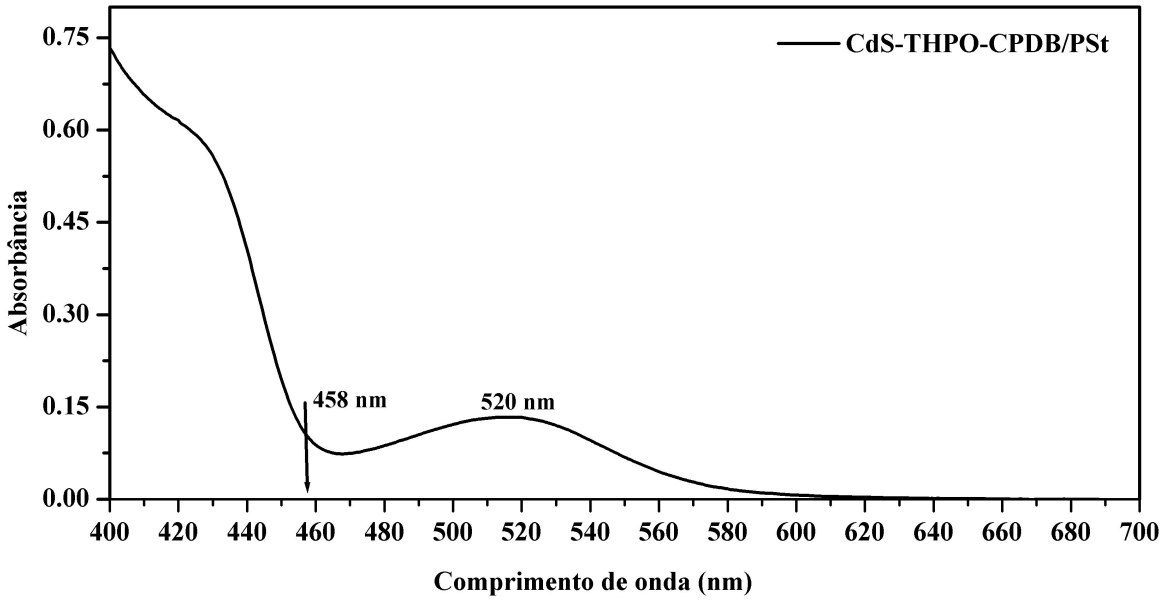


Figura 65: Espectros absorção no visível do nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt em THF. (Referência: THF)

Tal como se pode constatar pela análise da Figura 65, o espectro do nanocompósito é muito semelhante ao que foi registado para os QDs de CdS modificados com o ligando contendo o agente de transferência de cadeia CPDB (Figura 62). Este resultado mostra que os QDs não foram significativamente degradados durante a polimerização, e apresentam igualmente efeitos de confinamento quântico, o que indica a integridade dos QDs no nanocompósito.

Deve no entanto salientar-se um pequeno desvio no *onset* de absorção do nanocompósito para 458 nm, o que corresponderá a QDs com tamanho médio de 4.7 nm (usando o modelo da massa efectiva e aplicando a equação de Brus[17]). Conclui-se assim que, tal como no caso da ATRP em miniemulsão a partir da superfície de QDs de CdS, o passo determinante que resulta numa redução do tamanho dos nanocristais, é a troca de ligandos na superfície dos QDs. A pequena redução do diâmetro dos QDs observada após a polimerização (~0.2 nm), pode estar neste caso relacionada com uma maior fragilidade da superfície dos QDs, que se encontram mais desprotegidos após a troca de ligandos, e portanto mais susceptíveis à presença dos radicais livres provenientes do iniciador (AIBN) aqui utilizado. Note-se que, no caso da polimerização radicalar convencional onde se utilizaram iniciadores de radicais livres como o AIBN e o KPS, foram também observados pequenos desvios nos valores do *onset* de absorção deste tipo de nanocompósitos (na ordem dos 0.4-0.5 nm). (secção IV.3) Este efeito foi também o verificado por outros autores com QDs semelhantes incorporados em matrizes poliméricas preparadas por polimerização *in situ* utilizando iniciadores de radicais livres.[54] [82]

A presença do poli(estireno) no nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt foi confirmada por RMN de ^{1}H, onde se identificaram os principais picos correspondentes ao poli(estireno) de acordo com a literatura. O sólido obtido foi caracterizado por RMN de ^{1}H onde se identificaram os principais picos atribuídos ao PSt, de acordo com a literatura[196]: (solvente $CDCl_3$) (δ em ppm): PSt: 7.076, 6.523 (5H, **Ar**); 1.842 (1H, CH_2-C**H**-Ar); 1.384 (2H, C**H**$_2$-CH-Ar).

Para investigar a morfologia dos materiais obtidos por esta estratégia de síntese foram efectuadas análises de TEM. Na Figura 66 apresenta-se uma imagem obtida para o nanocompósito de CdS-THPO-CPDB/PSt como exemplo típico da morfologia observada,

onde se pode confirmar a presença dos QDs (manchas mais escuras) nas esferas de poli(estireno).

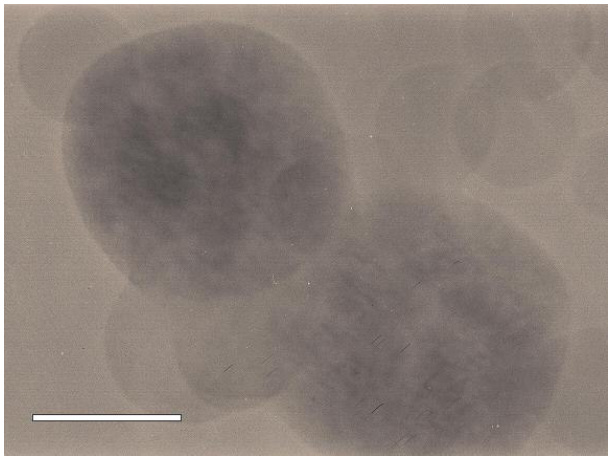


Figura 66: Imagem de TEM do nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt preparado por polimerização RAFT em miniemulsão. (barra=250 nm)

As amostras foram também analisadas por EDS que confirmou a presença de Cd e S no interior nas partículas esféricas de nanocompósito. Note-se que, apesar de na Figura 66 haver indicação de que os QDs se organizam em *clusters*, a sua individualidade é confirmada pelo espectro de absorção do nanocompósito (Figura 62), que não apresenta qualquer indicação de aglomeração dos nanocristais. Deve referir-se ainda, que a partir das imagens de TEM (Figura 66) foi possível identificar a presença de uma pequena quantidade de esferas de poli(estireno) de menores dimensões (~200 nm) sem QDs no seu interior.

No que diz respeito às partículas do nanocompósito, os resultados indicam que também neste caso, os QDs modificados com o ligando contendo o agente de transferência de cadeia (THPO-CPDB) tendem a organizar-se em *clusters* em algumas gotas de monómero, durante a dispersão no monómero e/ou a formação da miniemulsão, em vez de se distribuem de forma homogénea em todas as gotas. Assim, a polimerização RAFT controlada pelo agente de transferência de cadeia, ocorrerá apenas no interior das partículas (gotas de monómero) contendo os QDs modificados. Esta hipótese justifica a existência de partículas de polímero livre sem QDs no seu interior, que polimerizaram através dos

radicais livres provenientes do iniciador AIBN, por um mecanismo de polimerização radicalar clássica. Note-se que foram obtidos resultados semelhantes para os sistemas de polimerização radicalar convencional em miniemulsão na presença de QDs-TOPO, onde se utilizaram iniciadores de radicais livres (AIBN e KPS), tal como discutido na secção IV.3.

A existência das partículas de polímero livre nestas amostras terão também contribuído para se obter um valor de conversão mais elevado (~ 60%) para os nanocompósitos do que no caso das amostras de poli(estireno) polimerizado apenas na presença do agente de transferência de cadeia (Tabela 8). No caso das polimerizações em miniemulsão de PSt com CPDB, o CTA ter-se-á distribuído uniformemente pelas gotas de monómero e a polimerização ocorreu maioritariamente através do mecanismo RAFT. No caso dos nanocompósitos, o CPDB presente encontra-se ancorado na superfície dos QDs, e ficou confinado apenas a algumas das gotas de monómero, uma vez que os QDs se organizam em conjuntos e não se distribuíram uniformemente, ocorrendo portanto polimerização pelo mecanismo RAFT, mas também pelo método convencional de radicais livres em algumas das gotas de monómero.

Para determinar o $\overline{M}_n$ e o PDI das cadeias poliméricas de PSt polimerizadas a partir da superfície dos QDs de CdS, as amostras de nanocompósito obtido a partir da centrifugação dos látex de CdS-THPO-CPDB, foram previamente submetidas a um tratamento com uma solução ácida pouco concentrada para remover as cadeias poliméricas da superfície dos QDs. (Figura 67)

Note-se que este procedimento poderá também promover a hidrólise do agente de transferência de cadeia (CPDB) removendo-o das cadeias de PSt, mas foi necessário no sentido de evitar contaminações das colunas do cromatógrafo de permeação de gel (GPC). O valor obtido para o PDI das cadeias de poli(estireno) desancoradas da superfície dos QDs foi de 1.2, o que indica um elevado grau de controlo na polimerização deste bloco polimérico. Porém, o $\overline{M}_n$ determinado foi de 8 450 mol/g, afastando-se do valor esperado para um grau de polimerização médio de DP_n= 195 que corresponde a um $\overline{M}_n$ de ~20 000 g/mol. Esta diferença era no entanto esperada, uma vez que pelos resultados acima apresentados se verificou que durante a polimerização dos nanocompósitos terão ocorrido

simultaneamente dois mecanismos de polimerização radicalar (clássica e RAFT) e houve por isso competição pelo monómero presente no sistema.

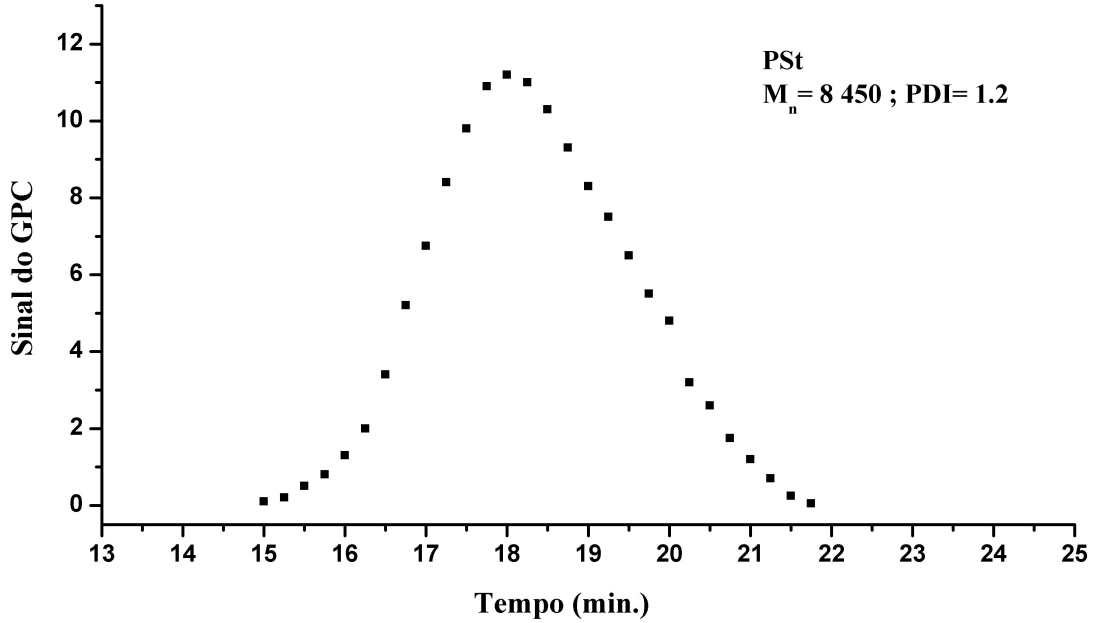


Figura 67: GPC do polímero preparado a partir da superfície dos QDs de CdS no nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt.

Após se ter polimerizado o primeiro bloco de PSt a partir da superfície dos QDs, pretendia-se testar o carácter "vivo" do mecanismo RAFT, polimerizando um segundo bloco polimérico com outro monómero, de forma a obter um copolímero com diferentes funcionalidades. A quantidade reduzida de CdS-THPO-CPDB/PSt que se possuía após a caracterização, não permitiu efectuar a co-polimerização a partir deste nanocompósito. No entanto, foi possível efectuar a experiência a partir de um nanocompósito semelhante com CdSe, a partir do qual se polimerizou um segundo bloco de poli(*n*-acrilato de butilo) (P*n*-BA) utilizando o nanocompósito CdSe-THPO-CPDB/PSt.

O sólido obtido após a centrifugação/dispersão do látex CdSe-THPO-CPDB/PSt, apresentava uma cor alaranjada e foi previamente seco numa estufa a 40ºC durante uma noite. Enquanto que uma parte do sólido foi guardada para a caracterização, a outra parte foi facilmente dispersa numa pequena quantidade de tolueno, ao qual se adicionou também

o segundo monómero *n*-BA. A solução apresentava-se límpida de cor alaranjada e foi extensivamente desgaseificada sob um fluxo de N_2 durante cerca de 3 horas. Ao final deste período aumentou-se a temperatura da solução para 70ºC, e a reacção de co-polimerização prosseguiu ao longo de aproximadamente 24 horas.

A solução final apresentava-se bastante viscosa e o nanocompósito foi recolhido após evaporação do solvente. O material recolhido foi seco num exsicador sob vácuo durante vários dias para remover os resíduos de monómero. A conversão do *n*-BA foi estimada por gravimetria em aproximadamente 26%. O sólido obtido foi caracterizado por RMN de ^{1}H onde se identificaram os principais picos atribuídos ao PSt e ao P*n*-BA, de acordo com a literatura[196]: (solvente $CDCl_3$) (δ em ppm): PSt: 7.061, 6.513 (5H, **Ar**); 1.833 (1H, CH_2-C**H**-Ar); 1.568 (2H, C**H$_2$**-CH-Ar); P*n*-BA: 4.023 (2H, O=C-C**H$_2$**-CH_2), 2.270 (1H, O=C-C**H**-CH_2), 1.616-1.545 (2H, C**H$_2$**-CH-C=O) (2H, CH_2-C**H$_2$**-CH_2), 1.379 (2H, CH_2-C**H$_2$**-CH_3), 0.935 (3H, C**H$_3$**).

Como experiência de controlo e no sentido de confirmar a natureza viva do mecanismo RAFT, efectuou-se um reacção de co-polimerização em condições idênticas à anterior, utilizando uma miniemulsão de poli(estireno) polimerizado por polimerização radicalar convencional, na presença de QDs de CdSe-TOPO (CdSe-TOPO/PSt) sem o agente de transferência de cadeia, tal como se descreveu no capítulo anterior (secção IV.3). Para esta amostra a conversão final estimada por gravimetria foi <1%, e não se identificaram quaisquer picos correspondentes ao P*n*-BA no espectro de RMN de ^{1}H do nanocompósito após a experiência de co-polimerização.

A quantidade reduzida de nanocompósito CdSe-THPO-CPDB/PSt-*co*-P*n*-BA obtido não permitiu utilizar outras técnicas de caracterização que teriam sido de maior importância tais como o GPC, para determinar a $\overline{M}_n$ e PDI do segundo bloco polimerizado. Estes resultados atestam no entanto o carácter vivo do nanocompósito preparado por polimerização RAFT, e ilustram a potencialidade desta técnica para preparar nanocompósitos com funcionalidades distintas, que podem ser adaptadas para funções específicas através do crescimento de blocos poliméricos distintos com características

controladas, a partir da superfície dos QDs.

V.3 Conclusões e trabalho futuro

Neste capítulo foram preparados vários nanocompósitos do tipo QDs/polímero através de polimerização radicalar controlada/viva, *in situ* em miniemulsão. Os blocos poliméricos foram polimerizados a partir da superfície dos QDs previamente modificados com agentes mediadores da polimerização. Os nanocompósitos preparados apresentavam características controladas da matriz polimérica ($\overline{M}_n$ e PDI) e efeitos de confinanento quântico, relativos à presença dos QDs.

No primeiro caso, recorreu-se ao mecanismo AGET ATRP para polimerizar blocos de P*n*-BA ou P*t*-BA de forma controlada, a partir de um iniciador de Cloro (THPO-Cl) ancorado à superfície de nanopartículas de CdS, com $\overline{D}$ = 4.9 nm. O processo troca dos ligandos coordenados à superfície dos QDs resultou numa redução do tamanho dos QDs na ordem dos 1.4 nm. Este resultado foi igualmente observado por outros autores em sistemas semelhantes, onde foram utilizados iniciadores de radicais livres.[54] [184] A polimerização *in situ* pelo mecanismo AGET ATRP não originou no entanto redução significativa do tamanho dos QDs, e a partir da caracterização por AFM foi possível identificar a presença das nanopartículas homogeneamente dispersas na matriz polimérica. A caracterização por absorção no visível mostrou também a presença dos nanocristais no nanocompósito final, e a existência de efeitos de confinamento quântico. A combinação do mecanismo AGET ATRP com a técnica de polimerização *in situ* em miniemulsão, permitiu assim preparar nanocompósitos do tipo QDs/polímero com elevado controlo sob as características da matriz polimérica (P*n*-BA e P*t*-BA) em meio aquoso. Este facto torna-se extremamente relevante por exemplo para a utilização destes nanocompósito em potenciais aplicações biológicas.[179]

Um outro objectivo da utilização desta estratégia de síntese consistia na co-polimerização de um segundo bloco polimérico, a partir do primeiro bloco ancorado na superfície dos QDs por ATRP. Contudo, as quantidades reduzidas obtidas para o nanocompósito de CdS-

THPO-Cl/P*n*-BA não permitiram realizar estes ensaios. Tal como anteriormente referido, esta é uma das limitações destes sistemas, a pequena quantidade de amostra obtida. O *scale-up* destes mecanismos e estratégias de síntese aplicadas aos nanocompósitos do tipo QDs/polímero pode ser um problema complexo, uma vez que envolve alterações ao nível da estabilidade dos vários componentes na miniemulsão, e o aumento de espécies radicalares presentes no sistema, que poderão acelerar o processo de degradação dos QDs.

Neste capítulo investigou-se também o mecanismo de polimerização RAFT para efectuar a polimerização de blocos poliméricos a partir de nanopartículas de CdS e CdSe, através do agente de transferência de cadeia CPDB, ancorado na superfície dos QDs. Neste caso a técnica de polimerização utilizada foi também a miniemulsão e efectuou-se inicialmente a polimerização de um bloco de PSt a partir de QDs de CdS, com $\overline{D}$ = 6.1 nm. Tal como no caso da ATRP, verificou-se uma redução do tamanho dos QDs durante o processo da troca dos ligandos coordenados à superfície, na ordem dos 1.2 nm.

Após a polimerização *in situ* de um primeiro bloco de PSt, verificou-se novamente uma pequena redução do tamanho dos QDs (na ordem de 0.2 nm). A análise de TEM de amostras de nanocompósito mostraram ainda a existência de partículas de polímero livre. Estes factos foram atribuídos à presença do iniciador de radicais livres AIBN. A análise de GPC do nanocompósito preparado CdS-THPO-CPDB/PSt, indicou que o valor obtido para o $\overline{M}_n$ da matriz polimérica se afastava do valor teórico, o que era de esperado considerando a existência de uma quantidade considerável de poli(estireno) livre no látex final.

A presença do iniciador de radicais livres (AIBN) na polimerização RAFT mostrou ser claramente uma desvantagem, relativamente ao mecanismo AGET ATRP, onde se conseguiu um controlo mais rigoroso das características da matriz polimérica. No entanto, no caso do nanocompósito obtido por polimerização RAFT foi possível obter uma quantidade de nanocompósito suficiente para se efectuar uma experiência de co-polimerização, e atestar o carácter vivo do mecanismo. Um segundo bloco de P*t*-BA foi polimerizado a partir do primeiro bloco de PSt polimerizado. Este resultado mostra a

potencialidade deste mecanismo de polimerização para a preparação de nanocompósitos com diferentes funcionalidades, resultantes da co-polimerização de monómeros com grupos funcionais distintos.

A optimização dos sistemas aqui descritos e a preparação de maiores quantidades de amostra, como trabalho futuro permitirá obter homo e copolímeros funcionais a partir destes QDs, que encontrarão certamente aplicações interessantes no domínio da optolectrónica, ou mesmo nas ciências biomédicas.

VI. Conclusões gerais e perspectivas de trabalho futuro

Ao longo deste trabalho foram sintetizados e caracterizados vários tipos de nanocompósitos de matriz polimérica, cuja funcionalidade está directamente relacionada com o tipo de nanopartículas inorgânicas incorporadas e a matriz polimérica do sistema.

Tal como referido na introdução desta dissertação, poucos têm sido os estudos sistemáticos sobre as estratégias de síntese de nanocompósitos de matriz polimérica. No trabalho aqui apresentado estudaram-se várias estratégias de síntese destes nanomateriais por polimerização *in situ* em meio aquoso, envolvendo diferentes modificações da superfície das nanopartículas, várias técnicas de polimerização (emulsão, suspensão e miniemulsão) e três mecanismos de polimerização radicalar (convencional, ATRP e RAFT).

Nesta tese foram utilizadas nanopartículas inorgânicas preparadas de acordo com métodos previamente descritos na literatura, que apresentavam diferentes morfologias (esferas de SiO_2[7] e nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2[154]) e também propriedades distintas que permitiram obter materiais com várias funcionalidades, tais como por exemplo os QDs de CdS e CdSe[38] que conferem propriedades ópticas únicas aos nanocompósitos.

No que concerne as modificações efectuadas na superfície das nanopartículas inorgânicas, abordaram-se três das estratégias apresentadas na introdução geral (secçãoI.1.2, Figura 3). No capítulo II e III, utilizou-se um comonómero funcional (MPS) que estabelece ligações covalentes com as superfícies de SiO_2 através de grupos silanol. Por outro lado o MPS possui ligações duplas que reagem durante a polimerização radicalar *in situ*, o que permitiu estabelecer uma ligação química com a matriz polimérica. Este tipo de modificação permitiu obter nanocompósitos contendo nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2 e SiO_2, individualmente revestidas com um poli(estireno) de uma forma bastante homogénea.

No capítulo V utilizaram-se mediadores de polimerização radicalar (um iniciador e um agente de transferência de cadeia) que foram ancorados à superfície de QDs de CdS e CdSe, através de ligandos modificados que coordenam à superfície dos nanocristais. Esta estratégia permitiu polimerizar blocos poliméricos a partir da superfície dos QDs de uma forma controlada.

Um dos principais requisitos para a preparação de nanocompósitos homogéneos, consiste na boa compatibilidade entre as cargas inorgânicas e a matriz polimérica, e as estratégias de modificação das nanopartículas acima referidas, tiveram este facto em consideração. Estas modificações resultam na maior parte em revestimento poliméricos homogéneos, e matrizes poliméricas com as características desejadas.

A boa dispersão e a estabilidade das cargas inorgânicas no meio reaccional (solventes ou monómero) no início, e ao longo do processo de síntese são também factores cruciais na preparação de nanocompósitos. Estes factores foram igualmente determinantes no trabalho aqui apresentado, tal como se pôde observar por exemplo para o caso das nanofibras de Bi_2S_3 revestidas com uma camada de SiO_2. Para estas nanopartículas não foi possível obter uma dispersão inicial homogénea, devido ao seu estado de aglomeração e à diversidade de tamanhos das nanofibras presentes na amostra inicial. Este facto reflectiu-se na eficiência da modificação da superfície que resultou em revestimentos poliméricos com morfologias distintas. Para além disso a heterogeneidade das amostras de nanocompósito contendo nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2, deu origem a resultados incoerentes nas análises térmicas e mecânicas efectuadas sobres estes nanocompósitos (secção II.3).

O estudo efectuado no capítulo III com nanocompósitos do tipo SiO_2/poli(estireno) mostrou claramente que, numa estratégia de polimerização *in situ* em meio aquoso, ocorrem alterações ao nível das superfícies envolvidas no processo de síntese, que são determinantes para a obtenção de um revestimento polimérico uniforme. Como tal, o estado de aglomeração inicial das amostras torna-se limitante, uma vez que determina a disponibilidade das superfícies para encetar reacções químicas e estabelecer ligações covalentes com a matriz polimérica.

Um outro exemplo foi ainda observado no capítulo IV com os QDs de CdS e CdSe. Para estas nanopartículas obtiveram-se dispersões iniciais nos monómeros bastante estáveis. No entanto ao longo de síntese dos nanocompósitos, os QDs organizaram-se em *clusters* originando nanomateriais em que apenas algumas das partículas poliméricas possuem QDs incorporados, enquanto que se formam simultaneamente partículas de polímero livre.

(secção IV.3). Contudo, neste caso as propriedades ópticas dos nanocompósitos não foram comprometidas uma vez que os QDs mantiveram o seu carácter individual.
Assim, a estabilidade e boa dispersão das cargas inorgânicas no meio reaccional, e ao longo do processo de síntese, deverá ser considerada como um assunto crucial em estratégias de síntese futuras. O processamento das cargas ou a utilização de soluções alternativas, tais como adição de surfactantes ou modificação com moléculas orgânicas à superfície das cargas, que promovam a estabilidade e boa dispersão das nanopartículas, resultará num ganho final no que diz respeito à homogeneidade do nanocompósito.

Uma outra vertente explorada nesta tese para a obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica, foi a utilização de várias técnicas de polimerização *in situ* em meio aquoso, descritas em pormenor na introdução geral desta dissertação (secção I.3.1.a).
No capítulo II, a utilização de duas técnicas de polimerização distintas, emulsão e suspensão, originaram revestimentos poliméricos diferentes da nanofibras de Bi_2S_3 recobertas com SiO_2. No primeiro caso observou-se um revestimento do tipo "framboesa", que poderá estar associado à modificação efectuada na superfície das nanofibras (baixa quantidade de MPS ancorado na superfície), mas também ao próprio mecanismo envolvido na polimerização em emulsão. A difusão das várias espécies radicalares no meio e as dimensões dos locais de polimerização na emulsão (micelas e partículas poliméricas), terão tido a sua contribuição para a obtenção desta morfologia em particular (secção II.3.1). Tendo em conta a dimensão e o estado de aglomeração inicial das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2, utilizou-se alternativamente a polimerização em suspensão que envolve um mecanismo diferente, e cujas dimensões dos locais de polimerização são significativamente superiores aos da emulsão. Neste caso foram obtidos nanocompósitos em que as nanofibras se encontravam homogeneamente revestidas com uma camada de poli(estireno), quimicamente ligado à superfície das nanopartículas inorgânicas, tal como discutido na secção II.3.2.

Para a preparação de nanocompósitos do tipo QDs/polímero investigou-se a utilização da polimerização *in situ* em miniemulsão. Esta técnica de polimerização apresenta uma

singularidade excepcional para a preparação de materiais nanocompósitos, que consiste na existência de gotas de monómeros de dimensões nanométricas que funcionam como "nanoreactores" que contêm as nanopartículas no seu interior, assim como todos as outras espécies activas do sistema. Utilizando esta técnica de polimerização obtiveram-se nanocompósitos de poli(estireno) e poli(*n*-acrilato de butilo) contendo QDs de CdS e CdSe incorporados no interior das partículas poliméricas.[80] Estudos anteriormente descritos na literatura referiram que a existência de radicais livres promove a degradação dos QDs presentes no sistema[54] [194] [82]. Neste caso, verificou-se a ocorrência de uma ligeira redução do diâmetro médio dos QDs (na ordem dos 0.4-0.5 nm). No entanto, apesar desta pequena redução de tamanho e dos QDs serem incorporados como *clusters*, as suas propriedades ópticas apresentaram-se bastante promissoras. Para o nanocompósito de CdSe/P*n*-BA em particular, observou-se uma emissão intensa na zona espectral do verde, e uma boa fotoestabilidade ao longo do tempo e quando submetido a temperaturas diferentes.[31] Mostrou-se assim que a polimerização em miniemulsão constitui uma estratégia de síntese eficiente para preparação de nanocompósitos contendo QDs. Neste caso, a presença de radicais livres provenientes dos iniciadores comuns em polimerização radicalar clássica (KPS e AIBN) não degradaram extensivamente os QDs, o que parece estar relacionado com uma passivação eficiente da sua superfície com o TOPO.[80]

A polimerização em miniemulsão foi também utilizada no capítulo V em combinação com mecanismos de polimerização radicalar controlada/viva (CRP/LRP). Esta foi de facto outra das vias exploradas nesta tese para a síntese de nanocompósitos de matriz polimérica, que consistiu na utilização de diferentes mecanismos de polimerização radicalar controlada/ viva: ATRP e RAFT.

O principal objectivo desta via foi a preparação de matrizes poliméricas com características controladas (tais como $\overline{M}_n$, PDI e composição) a partir da superfície de QDs de CdS e CdSe, modificados com mediadores de polimerização. Em ambos os casos de utilização dos mecanismos CRP/LRP verificou-se uma redução do diâmetro médio dos QDs acentuada (na ordem dos 1.2-1.4 nm), comparativamente ao caso da polimerização radicalar convencional em miniemulsão acima descrita. Esta redução foi observada durante a troca

de ligandos coordenados à superfície dos QDs. Alguns autores referem que durante este processo ocorre a remoção de alguns átomos da superfície. Por outro lado o procedimento de troca de ligandos torna a superfície dos QDs mais susceptível ao ataque de espécies radicalares.[193] Esta observação indica claramente a necessidade de optimizar as estratégias de modificação das nanopartículas em trabalhos futuros com nanocompósitos do tipo QDs/polímero.

No caso da polimerização ATRP, foram investigados dois mecanismos (SR&NI e AGET) mas apenas se obtiveram resultados promissores com o mecanismo AGET ATRP. Foram polimerizados blocos poliméricos de P*n*-BA e P*t*-BA de forma controlada a partir de nanopartículas de CdS, modificadas com um ligando contendo um iniciador clorado de ATRP. A caracterização efectuada nos nanocompósitos preparados (AFM, GPC e absorção no visível) indicou um bom controlo sobre o $\overline{M}_n$ e PDI dos blocos poliméricos, e a presença de efeitos de confinamento quântico no nanocompósito final. O mecanismo AGET ATRP não utiliza iniciadores de radicais livres adicionais, o que reduz a probabilidade de ocorrer formação de polímero livre, bem como de haver degradação dos QDs durante a polimerização. De facto, não se verificou neste caso redução do diâmetro médio dos QDs após a polimerização *in situ*. Em trabalhos posteriores com polimerização radicalar convencional Fleischhaker *et al*[191] referiram que, à medida que a polimerização evolui as cadeias poliméricas vão envolvendo os QDs, e constituem uma camada protectora que evita a sua degradação, o que poderá ser o caso dos nanocompósitos aqui preparados por AGET ATRP em miniemulsão.

No que concerne a polimerização RAFT, este mecanismo foi utilizado para efectuar a polimerização de um primeiro bloco de PSt a partir de QDs de CdS e CdSe modificados com ligando contendo um ditioéster (CPDB), que actua como agente de transferência de cadeia. Pela análise de TEM dos nanocompósitos verificou-se neste caso a formação simultânea de partículas de polímero livre, que foi atribuída à presença do iniciador de radicais livres AIBN, e como tal os valores calculados para o $\overline{M}_n$ e PDI afastam-se do esperado. No entanto, o carácter vivo desta polimerização foi confirmado pela co-

polimerização de um segundo bloco de P*n*-BA, a partir do nanocompósito de CdSe/PSt.

Os estudos futuros nesta área deverão prosseguir no sentido compreender os mecanismos envolvidos na preparação dos nanocompósitos de matriz polimérica, de forma a optimizar cada passo da sua síntese e obter nanomateriais com características bem definidas e propriedades melhoradas. As estratégias de síntese aqui apresentadas poderão ser adaptadas para outro tipo de nanopartículas inorgânicas bem como outras matrizes poliméricas, nomeadamente copolímeros com grupos funcionais na cadeia principal, com vista a aplicações em diversas áreas tecnológicas, como por exemplo a biomedicina.

Em particular, a polimerização CRP/LRP a partir de superfícies inorgânicas é uma área em grande desenvolvimento e para a qual se esperam grandes progressos num curto espaço de tempo. A aplicação dos mecanismos aqui apresentados em substratos inorgânicos e nanopartículas com morfologias distintas (como por exemplo fibras) será uma possibilidade bastante promissora de trabalhos futuros.

Um último aspecto que deve ser salientado é o facto de que todas as estratégias de síntese aqui estudadas foram efectuadas em meio aquoso, o que se torna extremamente relevante numa altura em que a preocupação com as questões ambientais cresce cada vez mais. Existe actualmente uma necessidade urgente de obter processos mais ecológicos de preparação de materiais poliméricos, e que possam por outro lado constituir alternativas de produção com custos associados mais baixos. Estes factores têm promovido o desenvolvimento de estratégias de síntese de polímeros em meio aquoso, nomeadamente com vista a aplicações nas indústrias de tintas e revestimentos.

Os exemplos de nanocompósitos de matriz polimérica aqui estudados são elucidativos da importância dos nanomateriais híbridos, e ilustram o grande potencial desta auspiciosa classe de materiais. Os avanços recentes constituem apenas a ponta do *iceberg* e olhando para o futuro, parece não existir dúvida que esta geração de nanomateriais híbridos, que terá surgido de uma inspiração em materiais compósitos existentes na natureza, irá beneficiar da

actividade produtiva da investigação que tem vindo a ser desenvolvida nas últimas décadas, e rasgar novas avenidas nas mais variadas áreas, em prol de um desenvolvimento frutuoso e sustentável.

***Mens agitat molem* – Virgílio**

" A mente move a matéria"

Motto da Universidade Técnica de Eindhoven

VII. **Experimental**

VII.1 Geral

VII.1.1 Reagentes e procedimentos gerais

Salvo especificação em contrário, os solventes utilizados foram os seguintes: água (destilada); água pura (desionizada numa unidade de purificação Sation 8000 e Sation 9000); clorofórmio (Lab Scan 99.5 %); diclorometano (Carlo Erba, 99.5 %); tolueno (Aldrich, 99.5 %); etanol absoluto (Panreac, 99.5 %); metanol (Fluka, >99.8 %); acetona (Panreac, 99.5 %); tetrahidrofurano (THF) (Panreac, 99.5 %); dimetilformamida (DMF) (Lab Scan, 99.8 %); acetato de etilo (Lab Scan, 99.8 %); *n*-hexano (Lab Scan, 99 %); éter etílico (Riedel de Häen, 99.5 %) e dimetilsulfóxido (DMSO) (Merck, >99 %).

Os monómeros utilizados: estireno (Aldrich, 99 %), n-acrilato de butilo (Aldrich, 99 %) e t-acrilato de butilo (Aldrich, 98 %), foram purificados através de uma coluna de alumina (Al_2O_3, Merck- Aktiv Neutral, 70-30 mesh ASTM).

Os seguintes reagentes foram utilizados tal como recebidos pelo fornecedor: dodecilsulfato de sódio (SDS, Aldrich ≥96 %), 3-sulfopropil-metacrilato de potássio (SPM, Aldrich 98 %), álcool polivinílico (PVA, Sigma $\overline{M}_w$ = 3000 Da) (PVA), Triton X-405 (70 % wt sol. aquosa, Aldrich), Brij 98 (Aldrich, $\overline{M}_n$ = 1150 g/mol), perssulfato de potássio (KPS, Panreac 98 %), 2-2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, Fluka 98 %), ácido ascórbico *L(+)* (Riedel de Häen 99.7 %), tetra(etoxi)ssiloxano (TEOS, Aldrich 98 %), solução de amónia (Aldrich, 25 % NH_3), tris(hidroxipropil)fosfina (THP, Strem Chem 80 %), óxido de trioctilfosfina (TOPO, Fluka >97 %), trioctilfosfina (TOP, Aldrich >90%) selénio (Aldrich 100 mesh, 99.5 %), cloreto de cádmio monohidratado (Merck >97 %), ácido esteárico (Aldrich 99 %), hexadecano (HD, Aldrich 99 %), hidrogenocarbonato de sódio (Pronalab 99.5 %), cloreto de 2-cloropropionilo (Aldrich 97 %), trietilamina (Merck 99 %), cloreto de cobre (II) (Aldrich 97 %), ácido 4,4´-azobis-(4-cianovalérico) (Aldrich 75 %), bromobenzeno (Aldrich 99 %), Mg (Aldrich 99.9 %), I_2 (Fisher Scientific analytical

grade), dissulfureto de carbono (Riedel de Häen 99.8 %), N,N-diciclo(hexil)carbodiímida (DCC Fluka purum) e 4-dimetilaminopiridína (DMAp, Aldrich 99 %).

Antes do início das principais reacções descritas em cada capítulo, foram consultadas as folhas de segurança (MSDS do inglês *Material Safety Data Sheets*) dos reagentes químicos envolvidos. Os monómeros usados e alguns solventes em particular, tais como: tolueno, THF, clorofórmio, diclorometano, metanol, DMF, e DMSO foram manuseados no interior de uma hote bem ventilada, com luvas e óculos de protecção.

Os materiais sólidos e as soluções contendo CdS e CdSe foram manipulados com especial cuidado, uma vez que os compostos de Cádmio são tóxicos. Os restos contendo Cádmio foram colocados em recipientes adequados para posterior eliminação segundo os procedimentos procedimentos em vigor no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Todas as polimerizações tiveram lugar em hotes com boa ventilação, seguindo as normas de segurança estabelecidas pelos respectivos laboratórios onde foram realizadas.

VII.1.2 Instrumentação

Para a preparação das miniemulsões utilizou-se uma sonda da marca Sonics Vibracell VC130 a uma amplitude de 80 % e potência máxima de 20 W. Para preparar várias das dispersões utilizadas neste trabalho utilizou-se um banho de ultra-sons do modelo e Transonic 460/H, à temperatura ambiente. Para controlar a temperatura nas polimerizações efectuadas em reactores de vidro encamisados, utilizou-se um banho termostatizado da marca Themottaake K10 (± 0.1 ºC).

Métodos Espectroscópicos

Os espectros de absorção no infravermelho foram registados num espectrómetro Mattson 7000 com transformadas de Fourrier (FTIR). Salvo especificação em contrário, os espectros foram registados em unidades de número de onda (cm^{-1}), com uma velocidade de aquisição de 64 scans/min e com uma resolução de 2 cm^{-1}. As amostras sólidas foram misturadas com KBr (Riedel de Häen, 99.5 %) (~1 % amostra relativamente ao KBr), moídas e prensadas,

para se obterem pastilhas com transparência óptica. No caso dos óleos, estes foram dissolvidos em solventes apropriados, e foi colocada uma gota da solução numa janela de NaCl, deixando evaporar o solvente.

Os espectros de RMN de ^{1}H, ^{35}P foram registados num espectrómetro Bruker Advance 300 NMR. Os padrões utilizados foram tetrametilssilano para os espectros de RMN de ^{1}H e ácido fosfórico para os espectros de P^{35}. As amostras foram dissolvidas em solventes deuterados (razão: ~10 mg de amostra/ ~5 mL solvente), e os espectros foram registados em ppm. Para a preparação das amostras de RMN foram usados os seguintes solventes: acetona-D6, com 0.03 % v/v TMS (Aldrich, pureza: 99.96 %); clorofórmio-D, com 0.03 % v/v TMS, (Euriso-Top, H_2O < 0.01 %). As soluções de polímeros foram preparadas com um dia de antecedência para promover uma melhor dissolução das amostras.

Os espectros de absorvância e reflectância no visível foram registados num espectrofotómetro de feixe duplo Jasco V-560 UV/VIS, em unidades de absorvância e KM (Kubelka-Munk) respectivamente, em função do comprimento de onda. No caso de amostras líquidas foram utilizadas células de quartzo, e no caso dos sólidos utilizou-se Ba_2SO_4 como referência.

Os espectros de fotoluminescência foram realizados em colaboração com o Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente, com irradiação efectuada por um laser de He-Cd de 325 nm CW. A luminescência foi dispersa por um monocromador Spex 1704 (1m,1200 /mm) e detectada por um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Foram preparadas pastilhas a partir de pequenas quantidades de amostra numa prensa hidráulica, sobre as quais se realizaram directamente as análises.

Métodos Microscópicos

As experiências de microscopia electrónica de varrimento (SEM) foram realizadas num equipamento FEG-SEM Hitachi S4100 operando a 25 kV, no Departamento de Engenharia

Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. No que diz respeito à preparação das amostras seguiu-se de forma geral o seguinte procedimento: uma pequena quantidade de sólido foi dispersa num solvente (água ou etanol). Uma gota da dispersão foi depositada sobre um suporte metálico deixando evaporar o solvente, e deixando uma noite num exsicador sob vácuo. Todas as amostras foram cobertas com um filme de carbono, antes de serem submetidas a análise.

No caso dos nanocompósitos, as amostras foram centrifugadas (P-Selecta Mixtasel) durante 10 minutos a 3500 rpm. Separou-se o sólido depositado do sobrenadante e foram preparadas suspensões aquosas das duas fracções. Procedeu-se à deposição da amostra no suporte metálico tal como acima descrito.

As análises de microscopia electrónica de transmissão (TEM) e de EDS (Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X) foram efectuadas com um equipamento Hitachi H-9000, operando a300kV. Para a preparação das amostras seguiu-se de forma geral o seguinte procedimento: preparou-se uma dispersão bastante diluída, dispersando uma pequena quantidade de sólido num solvente (água ou etanol). Uma gota desta dispersão foi colocada numa grelha de cobre recoberta com um filme de carbono e deixou-se evaporar o solvente.

Medições de tamanhos de partículas, potencial zeta, ângulos de contacto e porosidade

As medidas de tamanhos de partículas, distribuição de tamanhos e o potencial zeta foram efectuadas com um equipamento Brookvaven Zeta PALS (DLS- *dynamic light scattering and zeta-potential analyzer*), em colaboração com a Universidade Tomas Bata em Zlin. Os valores da força iónica foram mantidos constantes utilizando diferentes concentrações de soluções aquosas de KCl (Aldrich, 99 %). As medições de ângulo de contacto dinâmicas foram realizadas com um equipamento NIMA 9000, equipado com um *Washburn cup*, de acordo com o método descrito na literatura.[175] Foram efectuados três ensaios para cada amostra para calcular o valor médio do ângulo de contacto em água. Os valores de porosidade foram obtidos com um equipamento Gemini 2370 V 5.00, do Departamento de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Análises térmicas

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento Shimadzu TGA-50, na gama de temperaturas de 25 a 700 ºC, sob fluxo de N_2. Foram colocadas aproximadamente 10 mg de amostra em cápsulas de alumínio, e as análises foram efectuadas a uma velocidade de aquecimento de 10 ºC/ minuto.

As transições de fase nos polímeros foram investigadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), num equipamento Perkin-Elmer DSC-7 (Norwalk, CT) funcionando em modo *Normal*, no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. A temperatura do bloco de arrefecimento manteve-se a 5 ºC e o fluxo de N_2 a 20 cm^3/min.

Antes de iniciar as análises efectuou-se a calibração da temperatura e da entalpia através do registo da fusão de padrões de Índio e Chumbo, e registaram-se as linhas de base com cápsulas vazias, à velocidade de varrimento correspondente a cada ensaio, em aquecimento. Foram colocadas entre 9-10 mg de cada amostra em cápsulas de alumínio perfuradas, com capacidade de 50 μL. As linhas de base para cada ensaio foram obtidas na mesma gama de temperatura e velocidade de varrimento do ensaio, e utilizando duas cápsulas vazias.

As transições de fase foram registadas efectuando o seguinte procedimento: A amostra foi rapidamente aquecida até 140 ºC, e após a estabilização do sinal foi mantida durante um minuto à temperatura de início do ensaio. Seguidamente, a amostra foi arrefecida controladamente até 30ºC a uma velocidade de arrefecimento de 10 ºC/min. Finalmente, a amostra foi aquecida de forma controlada até 140 ºC, com uma velocidade de aquecimento de +10 ºC/min. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada usando o software DSC7 Perkin Elmer, e considerando o valor médio da variação da capacidade calorífica.

VII.2 Nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/polímero

VII.2.1 Síntese, modificação e caracterização de nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2

As nanopartículas inorgânicas de Bi_2S_3/SiO_2 foram preparadas de acordo com métodos previamente descritos na literatura.[154] As amostras sólidas de Bi_2S_3/SiO_2 foram dispersas em água pura (~ 5 % w/w) e colocadas num banho de ultra-sons (~5 minutos) até se obter uma boa dispersão das nanopartículas. Note-se que após este período de sonicação, observou-se a existência de um sólido cinzento em suspensão. A modificação das nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2 com o comonómero funcional MPS foi efectuada de acordo com procedimentos descritos por Bourgeat-Lami *et al*[156]. A área de superfície das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 determinada pelas isotérmicas BET de adsorção de N_2 a 77 K, foi estimada em 17 m^2/g. Com base na literatura, assumiu-se uma densidade dos grupos silanol na superfície da SiO_2 de 8 μmol OH/m^2[158] Considerando estes dados, adicionou-se um excesso de MPS à suspensão aquosa de Bi_2S_3/SiO_2 anteriormente preparada, correspondendo a uma quantidade de MPS 2.5 vezes superior à concentração de grupos silanol na superfície da SiO_2 que recobre as nanopartículas de Bi_2S_3.

As dispersões ficaram sob agitação magnética durante quatro dias à temperatura ambiente. O MPS adicionado em excesso e que não reagiu, foi removido por diálise. Tipicamente, foram inseridos 50 mL da suspensão aquosa de nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2 modificadas com MPS em membranas de diálise (Polylabo), previamente fervidas em água destilada (3x em 100 mL). A diálise foi efectuada contra água destilada (3000 mL) e a extracção do MPS que não reagiu foi seguida por absorção no UV/Vis. O MPS apresenta um λ_{max} de absorção a ~206 nm, e a diálise foi efectuada até o valor de absorção a este comprimento de onda ser inferior a 0.06.

VII.2.2 Síntese de matrizes poliméricas e de nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno)

VII.2.2.a) Polimerização *in situ* em emulsão.

Para a preparação dos nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) por polimerização *in situ* em emulsão utilizou-se tipicamente o seguinte procedimento: foram adicionadas ~0.15 g de surfactante (SDS ou SPM conforme o caso) a uma dispersão aquosa (48 g H_2O)

contendo 5 % (w/w) de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2/ previamente modificadas com MPS, tal como descrito na secção anterior. A mistura foi introduzida num reactor de vidro de 250 mL equipado com um condensador e um termómetro de contacto. Fez-se passar uma corrente de N_2 durante 30 minutos, para remover todo o oxigénio presente no sistema, à temperatura ambiente e com agitação mecânica de 300 rpm. O monómero (estireno) e uma solução do iniciador KPS (0.025 g/ 2.5 g H_2O) foram previamente submetidos a um fluxo de N_2 durante 15 min. Após este período, o reactor foi estabilizado a 60 ± 1ºC e adicionou-se o monómero (5 g). Finalmente, efectuou-se a adição da solução de iniciador e foi considerado neste momento o início da polimerização. A reacção prosseguiu durante 24 horas com agitação mecânica de 300 rpm. A mistura reaccional foi adquirindo progressivamente um aspecto mais opaco e uma tonalidade cinzenta.

VII.2.2.b) Polimerização *in situ* em suspensão

Para a preparação dos nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) por polimerização *in situ* em suspensão utilizou-se tipicamente o seguinte procedimento: a uma dispersão aquosa (50 g de H_2O) contendo 5 % (w/w) de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2/ previamente modificadas com MPS, tal como acima descrito, foram adicionadas 0.5 g de surfactante (PVA). A mistura foi introduzida num reactor de vidro de 250 mL equipado com um condensador e um termómetro de contacto. Fez-se passar uma corrente de N_2 durante 30 min, para remover todo o oxigénio presente no sistema, à temperatura ambiente e com agitação mecânica de 300 rpm. O iniciador AIBN (0.025 g) foi dissolvido no monómero (5 g) e submetido a um fluxo de N_2 durante 15 min. Após este período o monómero contendo o iniciador foi adicionado ao reactor. Após a temperatura estabilizar a 60 ± 1ºC, considerou-se o início da polimerização. A reacção prosseguiu durante 24 horas sob agitação mecânica de 300 rpm. A mistura reaccional foi adquirindo progressivamente um aspecto mais opaco e uma tonalidade cinzenta.

VII.2.3 **Caracterização dos nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno)**

Extracção do polímero livre nos nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno)

Os nanocompósitos tal como preparados foram centrifugados durante 10 min a 3500 rpm. Após a centrifugação recolheram-se duas fracções. Uma fracção consistia num sólido cinzento depositado no fundo do tubo e a outra numa suspensão aquosa branca e opaca (Figura 29). O sólido cinzento foi redisperso em água destilada e efectuaram-se dois ciclos de centrifugação/dispersão (10 min; 3500 rpm) até se obter um sobrenadante límpido.

O sólido cinzento obtido, foi seco dentro de um exsicador e sob vácuo. Em 10 mL de tolueno foram dispersas aproximadamente 195 mg do sólido cinzento seco. Nesta dispersão inicial identificou-se visivelmente a presença do sólido cinzento, mesmo após colocar a dispersão durante alguns minutos (~2 min) num banho de ultra-sons. A dispersão foi colocada num balão de fundo redondo (20 mL), equipado com um condensador e submetida a um refluxo a 115 ± 1 ºC com agitação magnética suave e fluxo de N_2, durante 6 horas. Após este tempo de refluxo, não se identificou qualquer sólido em suspensão, e o solvente apresentava-se extremamente viscoso e com uma cor cinzenta. A solução foi novamente centrifugada (10 min; 3500 rpm), e recolheu-se um sólido cinzento depositado no fundo do tubo. Este sólido foi seco durante uma noite num exsicador sob vácuo, para efectuar a sua caracterização por FTIR, SEM, e TEM.

As amostras foram preparadas tal como acima descrito (secção VII.1.2) Para as análises de espectroscopia de absorção no visível, foram preparadas dispersões muito diluídas do sólido cinzento obtido em cada ciclo de centrifugação.

VII.3 Nanocompósitos de SiO_2/polímero

VII.3.1 Síntese, modificação e caracterização de nanopartículas de SiO_2

As nanopartículas de SiO_2 foram preparadas de acordo com o método de Stöber, descrito na literatura[7], com ligeiras modificações. A uma solução de etanol absoluto (5 mL) e água destilada (0.06 g) foram adicionados aproximadamente 0.73 g de TEOS. A mistura foi

deixada em repouso durante 30 minutos, após os quais se adicionou uma solução aquosa de NH_4OH (2 mL), gota a gota. Observou-se de imediato a formação de um precipitado branco. A mistura ficou em repouso durante 30 min. O sólido branco resultante foi filtrado sob vácuo (cadinho com placa de vidro sinterizado, G5) e lavado com uma quantidade abundante de água, até se obter um pH no filtrado inferior a 8. O sólido branco foi finalmente colocado num exsicador sob vácuo durante uma noite.

Modificação das nanopartículas de SiO_2 com MPS

A modificação das nanopartículas de SiO_2 com MPS foi efectuada de acordo com o procedimento descrito por Bourgeat-Lami et al[156], e tal como acima descrito para as nanopartículas de Bi_2S_3/SiO_2 (secção VII.2.1). As nanopartículas de SiO_2 foram previamente activadas num forno a 700ºC, durante 4 horas e sob atmosfera de ar. Após a activação, estas nanopartículas foram dispersas em água pura (~1 % w/w) e a mistura foi colocada num banho de ultra-sons (~5 minutos) até se obter uma boa dispersão das nanopartículas. Em seguida adicionou-se o MPS à dispersão, que ficou em agitação durante 4 dias à temperatura ambiente. A quantidade de MPS adicionada foi calculada tal como acima descrito (secção VII.2.1). A área de superfície das esferas de SiO_2 foi calculada tendo em conta o seu diâmetro médio ($\overline{D} = 500$ nm), estimado a partir das imagens de SEM (medição do diâmetro de 100 nanopartículas, e cálculo do tamanho médio). Para eliminar o MPS que não reagiu procedeu-se à diálise tal como anteriormente descrito, controlando a remoção do MPS não reagido, pela análise do sobrenadante através de espectroscopia de absorção no visível.[156]

VII.3.2 Síntese de matrizes poliméricas e dos nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno)

Para a preparação dos nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno) seguiu-se o procedimento que a seguir se descreve: o surfactante SPM (0.15 g) foi dissolvido em 48 g de água ultra pura, à qual se adicionou a SiO_2 modificada com MPS, tal como acima descrito ($\sim$ 2 % w/w). A

mistura foi introduzida num reactor de vidro encamisado (Figura 68) e ficou em agitação sob um fluxo de N_2 durante 20 min à temperatura ambiente. Seguidamente, adicionaram-se 4.95 g de estireno ao reactor e aumentou-se a temperatura até 60 ± 1 ºC. Finalmente, adicionou-se ao reactor uma solução aquosa do iniciador KPS, (0.026 g/ 1 g H_2O) previamente desarejada, e considerou-se neste momento o início da polimerização. A reacção decorreu ao longo de 24 horas sob fluxo de N_2 e com agitação mecânica de 300 rpm. Foram retiradas amostras periodicamente (de hora a hora) e adicionados alguns cristais de hidroquinona para terminar a polimerização. A conversão do estireno foi seguida por gravimetria a partir destas amostras. A conversão final foi em média superior a 75 %.

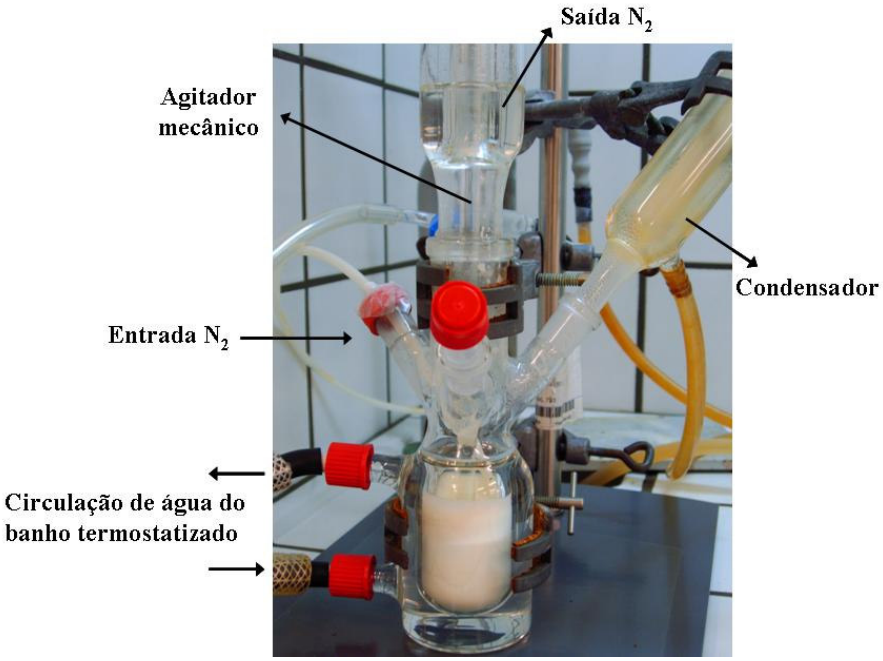


Figura 68: Reactor de vidro encamisado, construído no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, capacidade de 60 mL.

VII.3.3 Caracterização de nanocompósitos de SiO_2/poli(estireno)

Após a polimerização, parte do látex obtido foi submetido a ciclos sucessivos de centrifugação/redispersão (3000 rpm, ~15 min) usando água destilada nas lavagens. Este procedimento foi repetido até se obter um sobrenadante límpido, no sentido de remover a maior parte das partículas de poli(estireno) livre, e isolar uma fracção rica em

nanocompósito, para efectuar a sua caracterização.

VII.3.4 Síntese de poli(estireno) com diferentes quantidades de MPS.

Para preparar as amostras de poli(estireno) com quantidades diferentes de MPS foi usado o procedimento que a seguir se descreve: 0.15 g do surfactante Triton X-405 foram dissolvidas em água pura. A solução foi inserida num reactor de vidro equipado com condensador, e um termómetro de contacto. A solução ficou sob agitação mecânica (200 rpm) e um fluxo de N_2 durante 20 min, à temperatura ambiente. Seguidamente colocaram-se no reactor o estireno (5 g), o MPS (concentrações na Tabela 6), e estabilizou-se a temperatura. no reactor a 60 ± 1ºC. Finalmente, adicionou-se uma solução aquosa do iniciador KPS (0.025 g/ 1 g de H_2O) previamente desgaseificada com N_2, e considerou-se nesse momento o início da polimerização. As reacções decorreram ao longo de 24 horas, sob fluxo de N_2 e com agitação mecânica de 200 rpm. A conversão do estireno foi seguida por gravimetria. Para efectuar a caracterização dos vários látex obtidos, parte das amostras foram secas numa estufa a 40 ºC durante 24 horas.

VII.4 Nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização radicalar

VII.4.1 Síntese e caracterização de QDs de CdS e CdSe

Os QDs de CdS e CdSe foram preparados de acordo com métodos descritos na literatura, baseados na decomposição dos precursores unimoleculares $Cd[S_2CN(CH_2CH_3)_2]_2$ e $Cd[[SeP(i\text{-}C_3H_7)_2]_2N]_2$, respectivamente.[38] [39] Uma solução do precursor em TOP, previamente desarejada sob um fluxo de N_2 foi inserida em TOPO, previamente desarejado e colocado à temperatura desejada (por ex. 180 °C). A reacção decorreu à temperatura estabelecida e sob fluxo de N_2. Ao final de alguns minutos observou-se o aparecimento de cor na solução resultante da formação dos QDs passivados com TOPO.

Em alguns casos devidamente especificados ao longo do texto, os QDs de CdSe foram preparados pelo método de Peng *et al*[188] com ligeiras modificações. Tipicamente: (0.02 mmol de $Cd(st)_2$ (st= estearato) foram misturados com 8 g de TOPO, e deixados sob agitação magnética e sob fluxo de N_2, até se atingir a temperatura desejada de preparação dos QDs (por ex.: 150 ºC). Separadamente, preparou-se uma solução de Se (10 mmol) em TOP (10 mL) que foi desarejada durante cerca de 20 minutos sob fluxo de N_2. Finalmente injectaram-se rapidamente 2 mL desta solução na solução do TOPO, à temperatura de reacção. A mistura ficou imediatamente amarela, e progressivamente laranja. A reacção decorreu sob fluxo leve de N_2, à temperatura do ensaio e durante aproximadamente 30 minutos.

Apesar de Peng *et al*[188] terem utilizado ciclos de centrifugação/ dispersão com metanol para isolar os QDs e remover o excesso de TOPO, no caso dos QDs aqui preparados verificou-se que após este procedimento com metanol, os QDs agregavam e não dispersavam facilmente em solventes orgânicos, indicando uma remoção demasiada extensiva do TOPO da superfície dos QDs. Assim, neste caso optou-se por utilizar o etanol para efectuar os ciclos sucessivos de centrifugação/dispersão (~3000 rpm, 10 min) para isolar os QDs, após os quais se obteve um precipitado facilmente dispersável nos monómeros.

VII.4.2 Síntese de matrizes poliméricas e de nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização radicalar *in situ*.

A razão de reagentes utilizada para a polimerização *in situ* em miniemulsão foi sensivelmente $[Monómero]_0$: $[KPS]_0$: $[HD]_0$: $[SDS]_0$= 475: 1: 5: 3, e seguiu-se tipicamente o procedimento que a seguir se descreve: para um ensaio de 25 mL, o monómero (estireno ou *n*-acrilato de butilo) (0.032 mol) foi misturado com o hidrófobo hexadecano (3.31×10^{-4} mol). No caso da utilização de AIBN como iniciador este foi também adicionado ao monómero (6.78×10^{-5} mol). Separadamente, preparou-se uma solução aquosa do surfactante dissolvendo o SDS (2×10^{-4} mol) em água ultra-pura (17.69 g). O sal Na_2HCO_3 foi também adicionado a esta solução (9.81×10^{-4} mol) para manter constante a força iónica.

A fase orgânica foi adicionada à fase aquosa e deixada sob agitação magnética vigorosa cerca de 30 min. Após este período foi colocada uma sonda de ultra-sons na mistura durante 7 min.

De forma geral após a sonicação a miniemulsão apresentava-se estável e homogénea. Efectuou-se a sua transferência para um reactor de vidro encamisado, equipado com um banho termostático, um condensador e uma entrada de N_2. O conteúdo do reactor foi desarejado durante 20 min sob agitação mecânica de 400 rpm, após o qual se aumentou a temperatura do sistema até atingir os 70 ± 1ºC, e considerou-se neste momento o início da reacção.

No caso da utilização de KPS como iniciador, preparou-se uma solução aquosa ($6.78x10^{-5}$ mol de KPS em ~1 g de água) que foi desarejada sob um fluxo de N_2 durante 10 min, a qual foi colocada através de uma seringa no reactor estando este à temperatura previamente estabelecida (70 ± 1ºC), e determinando o início da polimerização. As polimerizações decorreram ao longo de 4 horas sob agitação mecânica a 400 rpm. Foram retiradas amostras periodicamente (de hora a hora) e adicionados alguns cristais de hidroquinona para terminar a polimerização. A conversão do monómero foi seguida por gravimetria a partir destas amostras. A conversão final foi em média superior a 70% para a maioria das amostras.

Para preparar os nanocompósitos do tipo CdE (E=CdSe, CdS) os nanocristais de CdE/ TOPO, após remoção do excesso de TOPO, tal como descrito na secção IV.1, foram previamente dispersos no monómero, e seguiu-se o procedimento acima descrito para as reacções de polimerização. Os nanocompósitos obtidos apresentavam-se homogéneos e ligeiramente coloridos (amarelo ou laranja conforme os QDs de CdS ou CdSe usados). Não se observou a presença de aglomerados por inspecção visual.

VII.5 Síntese de nanocompósitos de QDs/polímero por CRP/LRP

VII.5.1 Polimerização CRP/LRP por transferência de átomo (AGET ATRP)

VII.5.1.a) Síntese do ligando THPO-CL

Num balão de fundo redondo de 100 mL colocaram-se 50 mL de THF (seco com molecular Sieves) 0.0473 mol de trietilamina e 0.0144 mol de tris(hidroxipropil)fosfina (THP). Seguidamente, o reagente cloreto de 2-cloropropionilo (0.0473 mol) foi adicionado gota a gota, mantendo a agitação magnética e arrefecendo a solução com um banho de gelo. Observou-se a formação imediata de um precipitado branco e a solução ficou sob agitação com barra magnética durante cerca de 12 horas à temperatura ambiente. O precipitado branco foi filtrado e o sobrenadante evaporado sob vácuo à temperatura ambiente. Obteve-se um óleo transparente e viscoso, de cor amarela.

O óleo resultante foi purificado através de uma coluna de alumina, utilizando uma mistura de acetato de etilo/éter dietílico (2:3) como eluente. As várias fracções recolhidas foram evaporadas e obteve-se um óleo transparente e incolor, que foi seco exaustivamente numa bomba de alto vácuo até se obter um peso constante.

VII.5.1.b) Modificação de QDs de CdS com o ligando THPO-Cl

Os QDs-TOPO foram lavados com metanol para remover o excesso de TOPO e submetidos a centrifugação (3500 rpm; 10 min) até se obter um sobrenadante transparente e incolor. O sólido colorido foi recolhido e disperso em piridina (15 mL). A solução foi colocada num balão com um condensador e ficou sob agitação magnética, a 50 ºC sob um fluxo de N_2 durante cerca de 12 horas. Os QDs foram precipitados da piridina com *n*-hexano e centrifugados (3500 rpm; 10 min). Foram repetidos ciclos de centrifugação/dispersão até se obter um sobrenadante límpido e incolor. O sólido recolhido foi disperso em THF (30 mL) e adicionaram-se ~300 mg do ligando modificado THPO-Cl. A mistura ficou sob agitação magnética à temperatura ambiente, durante aproximadamente 12 horas. Após este período a solução ainda se encontrava colorida indicando a presença dos QDs. O sólido foi novamente precipitado com *n*-hexano e ciclos de centrifugação/dispersão tal como anteriormente descrito. Parte deste sólido foi recolhido e seco numa bomba de vácuo à temperatura ambiente; a outra parte foi imediatamente dispersa num pequeno volume de monómero. De forma geral, o sólido seco era extremamente difícil de redispersar nos

monómeros ou em outros solventes orgânicos, devido a ocorrência de agregação.

VII.5.1.c) Síntese de nanocompósitos QDs/polímero por polimerização por AGET ATRP

A razão de reagentes utilizada para polimerização AGET ATRP em miniemulsão, a partir da superfície dos QDs foi sensivelmente $[Monómero]_0$:$[QDs\text{-}THPO\text{-}Cl]_0$:$[Cu^{(II)}]_0$:$[Acid.\ Asc.]_0$:$[HD]_0$= 200:1:0.7:0.25:3, e seguiu-se tipicamente o procedimento que se descreve em seguida.

Num balão de fundo redondo de 100 mL colocaram-se $1.33x10^{-4}$ mol de $CuCl_2$, $1.33x10^{-4}$ mol de N,N-bis(2-piridilmetil)octadecilamina (BPMODA) e 0.0379 mol de monómero (*n*-BA ou *t*-BA). A mistura ficou sob agitação magnética vigorosa a 70 ± 1ºC até se observar a dissolução completa dos reagentes sólidos. A solução adquiriu uma cor azul-turquesa, indicativa de formação do complexo de $Cu^{(II)}$ com o ligando BPMODA. Uma pequena percentagem do monómero foi separada (~1 mL) para dissolver os QDs modificados com o iniciador de cloro QDs-THPO-Cl. Em alguns casos colocou-se esta solução num banho sob sonicação durante alguns minutos para dispersar melhor os QDs. Após a dissolução dos sólidos a mistura inicial do monómero contendo o complexo de $Cu^{(II)}$ foi arrefecida com um banho de gelo e adicionaram-se $7.14x10^{-4}$ mol de hexadecano. O restante monómero contendo os QDs foi adicionado e observou-se uma cor verde, resultante da combinação do azul-turquesa do complexo de $Cu^{(II)}$ com o amarelo dos QDs.

Seguidamente, adicionou-se uma solução aquosa do surfactante Brij 98 (2.3 % w/w relativamente ao monómero) (3 g de uma solução previamente preparada de 20 mM, diluída para 19 g com água destilada) e deixou-se sob agitação magnética durante 5 min. A solução resultante foi colocada sob acção da sonda de ultra-sons durante aproximadamente um minuto, após o qual se formou uma miniemulsão estável e de cor azul-esverdeado.

O balão foi selado e purgado com N_2 durante cerca de uma hora. Separadamente dissolveram-se $5.32x10^{-5}$ mol de ácido ascórbico em 1g de água, e deixou-se a solução sob

fluxo de azoto durante 20 minutos. Após a purga da miniemulsão com N_2, o balão foi mergulhado num banho de óleo a 80 ± 1ºC. Imediatamente a seguir, adicionaram-se 0.7 mL da solução aquosa do ácido ascórbico à miniemulsão através de uma seringa previamente purgada com N_2, e estabeleceu-se o tempo zero de reacção. Após 10 minutos adicionaram-se os restantes 0.3 mL. De forma geral as reacções de polimerização decorreram durante 24 horas e foram retiradas amostras periodicamente para seguir a conversão por gravimetria, utilizando seringas purgadas com N_2. As polimerizações foram terminadas por exposição ao ar e arrefecimento da miniemulsão colocando o balão num recipiente com gelo.

Para isolar o nanocompósito a miniemulsão foi em primeiro dissolvida em THF. Seguidamente, a solução em THF foi lentamente adicionada a metanol frio sob agitação com uma barra magnética. Verificou-se o aparecimento de um sólido viscoso amarelo escuro que foi recolhido após a remoção dos solventes por decantação. O sólido foi seco sob vácuo num exsicador, durante cerca de 12 horas.

VII.5.1.d) Caracterização dos nanocompósitos QDs/polímero obtidos por AGET ATRP

Para a análise por AFM as amostras precipitadas (CdS-THPO-Cl/P*n*-BA e CdS-THPO-Cl/P*t*-BA) foram dissolvidas em clorofórmio com uma concentração de 1 mg /mL e seguidamente depositadas numa superfície de mica. As imagens foram registadas com um equipamento Nanoscope-III Multimode System (Digital Instruments, Santa Barbara, CA), em modo de contacto e usando sondas (do inglês *tips*) com um raio de 15-20 nm.

Para efectuar a análise de GPC dos referidos nanocompósitos, foi necessário remover as cadeias poliméricas da superfície dos QDs, para evitar contaminações do equipamento e analisar os polímeros individualmente. Parte do sólido amarelo escuro e viscoso obtido da precipitação a partir dos látex, foi dissolvido numa solução de ácido hexilfosfónico em THF. A solução ficou sob agitação magnética a 55 ºC durante uma noite. Os polímeros foram finalmente recolhidos por precipitação selectiva. Este procedimento foi estabelecido com base no procedimento descrito por Emrick *et al*[54].

As análises por GPC foram efectuadas usando THF a 35 ºC como fase móvel, uma velocidade de eluição de 1 mL/ min (Waters 510), três colunas Styragel (Polymer Standard Service) com tamanhos de poro 10^5, 10^3 e 10^2 e um detector de índice de refracção (Waters 2410). Os pesos moleculares médios e o PDI foram determinados usando o software PSS e uma calibração com padrões de poli(estireno) na gama de 1k-2000k, com PDI < 1.07.

VII.5.2 Polimerização controlada/viva por reacções reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência de cadeia (RAFT)

VII.5.2.a) Síntese do percursor bis(tiobenzoil)disulfito (DTB)

O primeiro passo deste procedimento consistiu na preparação do reagente de Grignard PhMgBr. Para a preparação deste composto todo o material de vidro foi cuidadosamente lavado e seco numa estufa a 100 ºC. Preparou-se a montagem experimental com um balão de fundo redondo de 250 mL com três entradas, equipado com condensador, termómetro (escala até -5 ºC), funil de adição e barra magnética, e efectuou-se a purga deste sistema com N_2 durante ~20 minutos. Ao balão reaccional adicionaram-se 10 mL de THF (destilado e seco com molecular Sieves), 0.008 mol de bromobenzeno, 0.082 mol de Mg (altamente inflamável!!) e seguidamente ~1 g de I_2, o catalisador. A mistura reaccional apresentava cor amarela e foi mantida com agitação magnética vigorosa sob fluxo de N_2.

Após ~ 1-2 minutos da adição do I_2, a solução ficou incolor e transparente, indicando o início da reacção. Após cerca de 20 min adicionou-se lentamente (gota a gota ao longo de 30 minutos) uma solução de bromobenzeno, 0.072 mol em 10 mL de THF (destilado e seco com molecular Sieves), através do funil de adição. Durante todo este procedimento a temperatura foi cuidadosamente controlada, mantendo-a a um valor inferior a 5 ºC uma vez que a reacção é extremamente exotérmica, e existe perigo de explosão.

Após adição de toda a solução de bromobenzeno, deixou-se a mistura voltar suavemente à temperatura ambiente e a reacção decorreu ao longo de 2 horas e 30 minutos, sob agitação magnética. A temperatura foi sempre mantida a um valor inferior a 30ºC arrefecendo

exteriormente com água fria/gelo quando necessário. Quando se verificou que não existia sólido na solução e a temperatura se mantinha estável, iniciou-se a fase seguinte de preparação do bis(tiobenzoil)disulfito.

Adicionaram-se à mistura reaccional anterior, 0.080 mol de CS_2 gota à gota, através do funil de decantação e mantendo sempre a temperatura num valor inferior a 20 ºC, uma vez que esta reacção também é exotérmica. A mistura foi adquirindo uma cor vermelho escuro/castanho e ficou sob agitação magnética durante aproximadamente 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se lentamente ao balão reaccional 100 mL de água a 4 ºC, para destruir os restos de Mg existentes. Procedeu-se à filtração da mistura reaccional com papel de filtro através de um funil de Buchner para remover alguns sólidos presentes. O filtrado foi transferido para um balão de fundo redondo de 250 mL e procedeu-se à evaporação do THF sob pressão reduzida. Seguidamente, acidificou-se a solução aquosa restante adicionando gota a gota uma solução concentrada de HCl, até a cor da solução mudar para violeta. Procedeu-se à extracção deste composto com éter dietílico, adicionando pequenas porções (aproximadamente 40 mL) em cada extracção até se remover todo o composto violeta da fase aquosa. As várias fracções recolhidas foram misturadas e secas com $MgSO_4$ para remover quaisquer vestígios de água. O éter etílico foi removido sob pressão reduzida, e obteve-se um óleo roxo. (Figura 69)

Por fim adicionaram-se 100 mL de etanol, 0.160 mol de DMSO e o ~ 1 g de I_2. A mistura ficou sob agitação magnética durante aproximadamente 1 hora à temperatura ambiente, e observou-se o aparecimento de um sólido em suspensão de cor violeta. A suspensão foi guardada durante uma noite a 4 ºC. O sólido obtido foi recristalizado duas vezes com etanol, e obteve-se um rendimento de aproximadamente 75 %. A caracterização deste composto foi efectuada por espectrometria de massa: MS(CI) (m/z): 307 (M^+I) 275, 138, 121; e RMN de ^1H e ^{13}C (solvente $CDCl_3$) (δ em ppm): 7.49 (2x2H, *m*-**Ar**); 7.64 (2x1H, *p*-**Ar**) e 8.13 (2x2H, *o*-**Ar**); 127.9 (*o*-Ar), 129.0 (*m*-**Ar**), 133.5 (*p*-**Ar**), 144.0 (-**C**-Ar) e 219.9 (-**C**(=S)-S-).

VII.5.2.b) Síntese do agente de transferência CPDB (ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil) sulfanilpentanoíco)

A preparação do CPDB foi efectuada de acordo com o procedimento descrito por Rizzardo *et al*[132]. Num balão de fundo redondo de 100 mL, equipado com um condensador, adicionaram-se 40 mL de acetato de etilo, 0.0065 mol de DTBD (os cristais violetas obtidos tal como descrito na secção anterior), e 0.01 mol de ácido 4,4´-azo-bis-(4-cianovalérico). A reacção sob agitação magnética a 75 ºC durante cerca de 18 horas. O solvente foi evaporado sob vácuo, e obteve-se um óleo vermelho escuro que foi colocado numa coluna de alumina para purificação. (Figura 69 b e c) O eluente utilizado foi uma mistura de acetato de etilo/*n*-hexano= 2:3, e obteve-se um rendimento de aproximadamente 68 %. O óleo obtido foi finalmente colocado durante uma noite a -20 ºC, e obtiveram-se finalmente cristais vermelho escuro correspondentes ao agente de transferência CPDB. A caracterização dos cristais de CPDB foi efectuada por espectrometria de massa: MS(CI) (n/z): 280 (M+I) 263, 170, 155, 145, 121, 99; e RMN de ^{1}H (solvente $CDCl_3$) (δ em ppm): 7.91 (2H, *o*-**Ar**), 7.60 (1H, *p*-**Ar**), 7.42 (2H, *m*-**Ar**), 2.40-2.80 (4H, C**H**$_2$C**H**$_2$), 1.98 (3H, C**H**$_3$);.

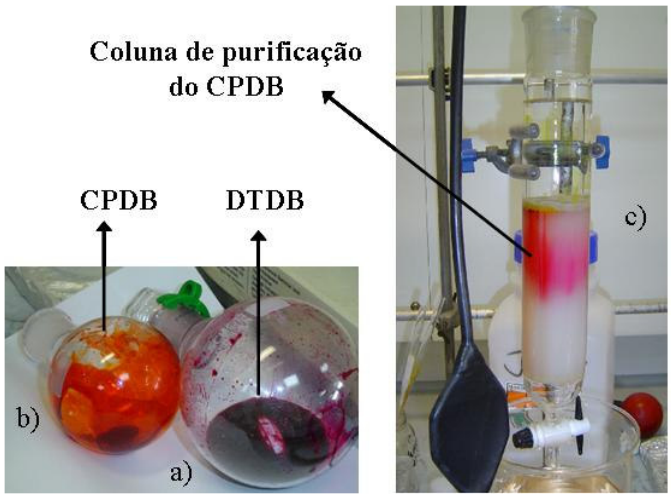


Figura 69: Fotografias ilustrando: as cores dos óleos a) DTB e b) CPDB obtidos e c) uma das colunas de cromatografia (alumina) preparadas para a purificação do CPDB.

VII.5.2.c) Síntese do ligando THPO-CPDB

Para a síntese do ligando THPO-CPDBD colocaram-se num balão de fundo redondo (capacidade 100 mL) 50 mL de THF, 0.5 g de THP, 2.1 g do agente de transferência CPDB sintetizado tal como descrito na secção anterior, e finalmente 9 mg de DMAp. A mistura ficou durante aproximadamente 20 min sob agitação magnética mergulhada num banho de gelo. Seguidamente, adicionou-se gota a gota 1.55 g de DCC e manteve-se a agitação ao longo de 16 horas à temperatura ambiente. O sólido formado foi filtrado sob vácuo (filtro com placa de vidro sinterizado, G5) e lavado com THF. O filtrado foi recolhido e o THF evaporado sob vácuo. Obteve-se um óleo vermelho escuro (THPO-CPDB) que foi seco sob vácuo durante dois dias.

No sentido de purificar o óleo vermelho obtido, este foi dissolvido em aproximadamente 10 mL de acetato de etilo e lavado com aproximadamente 100 mL de uma solução saturada de Na_2HCO_3 em água para remover os ácidos carboxilicos que não reagiram, sob a forma de carboxilatos (extracção líquido-líquido). Recolheu-se a fracção orgânica, e a solução foi filtrada sob vácuo (filtro com placa de vidro sinterizado G4) para recolher os cristais brancos formados. O filtrado foi passado através de um funil contendo $MgSO_4$ para remover os vestígios de água. Finalmente evaporou-se o solvente e obteve-se novamente um óleo vermelho escuro (THPO-CPDB) que foi seco sob vácuo durante dois dias.

VII.5.2.d) Modificação dos QDs-TOPO com o ligando THPO-CPDB

Para a modificação dos QDs com o ligando THPO-CPDB foram utilizados QDs de CdS-TOPO e CdSe-TOPO preparados pelo método dos precursores unimoleculares[38] e pelo método de Peng *et al*[188], respectivamente. No caso dos QDs de CdS, o excesso de TOPO foi removido e seguiu-se a troca com piridina, tal como anteriormente descrito (secção VII.4.1). Quanto aos QDs de CdSe, estes foram lavados com etanol e submetidos a centrifugação (3500 rpm; 10 min) até se obter um sobrenadante transparente e incolor. Neste caso, não foi efectuado o passo intermédio de troca com piridina, pois verificou-se

que os QDs sofriam aglomeração irreversível durante este processo.

Após estes procedimentos, os QDs recolhidos por precipitação selectiva (ciclos de centrifugação/dissolução) (~200 mg) foram dispersos em THF (30 mL). Seguidamente, adicionaram-se cerca de 300 mg do ligando modificado THPO-CPDB e a mistura ficou sob agitação magnética à temperatura ambiente durante aproximadamente 12 horas. Após este período a solução apresentava uma cor alaranjada-vermelha. O sólido foi novamente precipitado com *n*-hexano e submetido a vários ciclos de centrifugação/dispersão tal como anteriormente descrito (VII.5.1.b). Parte deste sólido foi recolhido e seco sob vácuo à temperatura ambiente; a outra parte foi imediatamente dispersa num pequeno volume de monómero (~2 mL). De forma geral, o sólido seco apresentava-se extremamente difícil de redispersar nos monómeros ou mesmo em outros solventes, devido à ocorrência de agregação.

VII.5.2.e) Polimerização *in situ* em miniemulsão

Síntese de poli(estireno) (PSt) com diferentes razões de [CPDB]/[AIBN]

Para a polimerização RAFT *in situ* em miniemulsão o procedimento seguido foi tipicamente como a seguir se descreve: para um ensaio de 25 mL, adicionaram-se ao 0.032 mol de estireno, 3.31×10^{-4} mol de hexadecano, 6.78×10^{-5} mol de AIBN e o agente de transferência CPDB (sintetizado tal como descrito na secção anterior) de acordo com as razões de [CPDB]/[AIBN] apresentadas na Tabela 8 (secção V.2.3).

Separadamente, preparou-se uma solução aquosa do surfactante dissolvendo 2×10^{-4} mol de SDS em 17.7 g de água pura. A esta solução adicionaram-se também 9.81×10^{-4} mol de Na_2HCO_3 para manter constante a força iónica. A fase orgânica foi adicionada à fase aquosa e deixada sob agitação magnética vigorosa durante aproximadamente 30 min. Após este período foi colocada uma sonda de ultra-sons na mistura (amplitude 80 %, 20 W potência, Sonics-Vibracel Sonifier) durante 7 min.

De forma geral após a sonicação a miniemulsão apresentava-se de aspecto homogéneo e estável. Efectuou-se a sua transferência para um reactor de vidro encamisado (capacidade

30 mL semelhante ao da Figura 68), equipado com um banho termostático, um condensador e uma entrada de N_2. O conteúdo do reactor foi desarejado durante aproximadamente 20 minutos sob agitação mecânica de 400 rpm. A temperatura foi aumentada até 80 ± 1ºC e considerou-se neste momento o início da reacção.

As polimerizações decorreram ao longo de 24 horas sob agitação mecânica a 400 rpm. Até às 5 horas de reacção, retiraram-se amostras periodicamente às quais foram adicionados alguns cristais de hidroquinona para terminar a polimerização. A conversão do monómero foi seguida por gravimetria a partir destas amostras. A partir das 5 horas de reacção verificou-se de uma forma geral que as miniemulsões evidenciavam alterações do aspecto visual nomeadamente mudança de cor, perda de opacidade e em alguns casos aparecimento de resíduos sólidos, que indicaram a possibilidade de ocorrência de degradação do agente de transferência CPDB. Por este motivo foram consideradas para a caracterização, as amostras

Síntese de nanocompósitos CdS-THPO-CPDB/PSt e CdSe-THPO-CPDB/PSt

A razão de reagentes utilizada para polimerização RAFT em miniemulsão, a partir da superfície dos QDs foi sensivelmente $[Monómero]_0$: $[QDs\text{-}THPO\text{-}CPDB]_0$: $[AIBN]_0$: $[HD]_0$ $[SDS]_0$= 195:0.8:1:3:2, e seguiu-se tipicamente o procedimento que se descreve em seguida.

Para a síntese dos nanocompósitos CdS-THPO-CPDB/PSt e CdSe-THPO-CPDB/PSt, seguiu-se o procedimento acima descrito, com algumas modificações. Após a modificação dos QDs com o ligando THPO-CPDB, tal como acima descrito (secção VII.5.2.d), parte destes foi imediatamente disperso numa pequena porção do monómero (~2 mL), e colocados num banho de ultra-sons até se obter uma solução de monómero límpida com cor laranja-avermelhada. De acordo com os resultados obtidos para as polimerizações RAFT na ausência de QDs descritos no texto (secção V.2.3) optou-se por utilizar uma razão de [CPDB]/[AIBN]= 0.8. A quantidade de CPDB na superfície dos QDs foi estimada por A.E. e adicionou-se a quantidade respectiva de AIBN para obter a razão referida. Seguiu-se o procedimento acima descrito para a polimerização, e a reacção decorreu a 70 ± 1ºC durante 6 horas. Os látex obtidos apresentavam-se estáveis e homogéneos, com uma cor

ligeiramente rosada e não se detectaram aglomerados por inspecção visual.

Síntese do nanocompósito de CdSe-THPO-CPDB/PSt-co-Pn-BA

Para recolher uma fracção rica em QDs a partir do nanocompósito de CdSe-THPO-CPDB/PSt Aproximadamente 3 ml de miniemulsão obtida para o nanocompósito CdSe-THPO-CPDB/poli(estireno) foram centrifugados (20 min, 3000 rpm). O sólido recolhido apresentava cor alaranjada e foi seco numa estufa a 40ºC durante uma noite. Num balão de fundo redondo de 20 mL colocaram-se aproximadamente 0.02 g do sólido CdSe-THPO-CPDB/PSt, 2 mL de tolueno e 1 mL de *n*-BA purificado. A solução foi colocada durante alguns segundos no banho de ultra-sons para ajudar a dissolução do sólido e até se obter uma solução límpida. A mistura foi extensivamente desarejada sob um fluxo de N_2 durante aproximadamente 3 horas, ao final das quais se mergulhou o balão num banho de óleo a 70 ±1 ºC. A reacção prosseguiu ao longo de 24 horas, sob fluxo de N_2. No final do tempo estabelecido a mistura reaccional foi exposta ao ar e arrefecida exteriormente com água fria. O solvente foi evaporado sob vácuo e o sólido foi colocado durante dois dias num exsicador sob vácuo, para eliminar vestígios do monómero não reagido. A conversão foi estimada gravimetricamente em aproximadamente 26 %.

REFERÊNCIAS

[1] Esteves, A. C. C.; *Tese de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais*; Nanocompósitos de matriz polimérica do tipo: SiO_2/ polímero e *Q*-CdS/ polímero; Universidade de Aveiro **2002**.

[2] Buxbaum, G.; in *Industrial inorganic pigments* edited by Wiley-VCH; **1998**.

[3] Norman, N. C.; in *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth* edited by B. A. Professional; **1998**.

[4] Suarez, R.; Nair, P.; Kamat, P.; " Photoelectrochemical behavior of Bi_2S_3 nanoclusters and nanostructured thin films" *Langmuir* **1998**, *14*, 3236.

[5] Jiang, J.; Yu, S.; Yao, W.; Ge, H.; Zhang, G.; "Morphogenesis and crystallization of Bi_2S_3 nanostructures by an ionic liquid-assisted templating route: synthesis, formation, mechanism, and properties" *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6094.

[6] Iler, R. K.; in *The chemistry of silica* edited by John Wiley & Sons, **1979**.

[7] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range" *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.

[8] Kickelbick, G.; "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale" *Progr. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83.

[9] Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Souza, E. F.; Galembeck, F.; "Size effects on the microchemistry and plasticity of Stober silica particles: a study using EFTEM, FESEM and AFM-SEPM microscopies" *Langmuir* **2001**, *17*, 189.

[10] Van Blaaderen, A.; Vrij, A.; "Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres" *J. Colloid Interface. Sci.* **1993**, *156*, 1.

[11] Philipse, A.; Vrij, A.; "Preparation and properties of nonaqueous model dispersion of chemically modified, charged silica spheres" *J. Colloid Interface. Sci.* **1989**, *28*, 121.

[12] Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W.; "Fabrication of two and three-dimensional silica nanocolloidal arrays" *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3400.

[13] Alivisatos, A. P.; "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals" *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.

[14] Steigerwald, M.; Brus, L.; "Semiconductor crystallites: a class of large molecules"

Acc. Chem. Res. **1990**, *23*, 183.

[15] Hagfeldt, A.; Gratzel, L. M.; "Ligth-induced redox reactions in nanocrystalline systems" *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.

[16] Farneth, W. E.; Herron, N. N.; Wang, Y.; "Bulk semiconductors from molecular solids: A mechanistic investigation" *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 916.

[17] Brus, L. E.; "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites" *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.

[18] Rossetti, R.; Ellison, J.; Gibson, J.; Brus, L.; "Size effects in the excited electronic states of small colloidal Cds crystallites" *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4464.

[19] Marín, J.; Riera, R.; Cruz, S.; "Confinement of excitons in spherical quantum dots" *J. Phys.: Condens. Matter.* **1998**, *10*, 1349.

[20] Wang, Y.; Suna, A.; Mahler, W.; Kasowski, R.; "PbS in polymers - from molecules to bulk solids" *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 7315.

[21] Chestnoy, N.; Harris, T. D.; Hull, R.; Brus, L. E.; "Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state" *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3393.

[22] Wang, L.; Zunger, A.; "High-energy excitonic transitions in CdSe quantum dots" *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6449.

[23] Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A.; "Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. surface modification and stability of strong luminescing CdS particles" *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5649.

[24] Majetich, S. A.; Carter, S. A.; "Surface effects on the optical properties of cadmium selenide quantum dots" *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8727.

[25] Dabbousi, B.; RodriguezViejo, J.; Mikulec, F.; Heine, J.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K.; Bawendi, M.; "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites" *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.

[26] Steckel, J.; Zimmer, J.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N.; Bulovic, V.; Bawendi, M.; "Blue luminescence from (CdS)ZnS core-shell nanocrystals" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2154.

[27] Correa-Duarte, M.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L.; "Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure" *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 497.

[28] Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L.; Giersig, M.; Ung, T.; "Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters" *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1259.

[29] Qi, L.; Colfen, H.; Antonietti, M.; "Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double-hydrophilic block copolymers" *Nano Lett.* **2001**, *1*, 61.

[30] Farmer, S. C.; Patten, E.; "Photoluminescent polymer/quantum dot composite nanoparticles" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3920.

[31] Peres, M.; Costa, L. C.; Neves, A.; Soares, M. J.; Monteiro, T.; Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A. M. V.; Trindade, T.; Kholkin, A.; Alves, E.; "A green-emitting CdSe/Poly(butyl acrylate) nanocomposite" *Nanotechnol.* **2005**, *16*, 1969.

[32] Ma, X.; Qian, X.; Yin, J.; Xi, H.; Zhu, Z.; "Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-capped CdSe nanoparticles at room temperature" *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252*, 77.

[33] Wang, M.; Oh, J.; Dykstra, T.; Lou, X.; Scholes, G.; Winnik, M.; "Surface modification of CdSe and CdSe/ZnS semiconductor nanocrystals with Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)" *Macromolecules* **2006**, *39*, 3664.

[34] Esteves, A. C. C.; Trindade, T.; "Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots" *Curr. Opinion Solid State & Mater. Sci.* **2002**, *6*, 347.

[35] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G.; "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites." *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.

[36] Becerra, L. R.; Murray, C. B.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G.; "Investigation of the surface-morphology of capped CdSe nanocrystallites by P^{31} nuclear magnetic resonance" *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3297.

[37] Katari, J.; Colvin, V.; Alivisatos, A.; "X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface." *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4109.

[38] Trindade, T.; O´Brien, P.; Zhang, X.; "Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites

using single-molecule precursors approach" *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 523.

[39] Crouch, D. J.; O'Brien, P.; Malik, M. A.; Skabara, P. J.; Wright, S. P.; "A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor" *Chem. Commun.* **2003**, 1454.

[40] Robel, I.; Subramanian, V.; Kuno, M.; Kamat, P.; "Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO_2 films" *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2385.

[41] Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan; "Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2765.

[42] Goldman, E.; Anderson, G.; Tran, P.; Mattoussi, H.; Charles, P.; Mauro, J.; "Conjugation of luminescent quantum dots with antibodies using an engineered adaptor protein to provide new reagents for fluoroimmunoassays" *Analyt. Chem.* **2002**, *74*, 841.

[43] Yang, X.; Zhang, Y.; "Encapsulation of quantum nanodots in polystyrene and silica micro/nanoparticles" *Langmuir* **2004**, *20*, 6071.

[44] Grubbs, R.; "Hybrid metal-polymer composites from functional block copolymers" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4323.

[45] Eisenberg, P.; Lucas, J. C.; Williams, R. J. J.; "Hybrid organic-inorganic polymer networks based on the copolymerization of methacryloxypropyl-silsesquioxanes and styrene" *Macromol. Symp.* **2002**, *189*, 1.

[46] Nguyen, P.; Gómez-Elipe, P.; Manners, I.; "Organometallic polymers with transition metals in the main chain" *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.

[47] Piirma, I.; in *Polymeric Surfactants* edited by Marcel Dekker Inc., New York, **1992**.

[48] Foshiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenutti, E. V.; "FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel" *Journ. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159.

[49] Kobayashi, Y.; Horie, M.; Konno, M.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Liz-Marzan, L.; "Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles" *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7420.

[50] Bourgeat-Lami, E.; Tissot, I.; Lefebvre, F.; "Synthesis and characterization of SiOH-functionalized polymer latexes using methacryloxy propyl trimethoxysilane in emulsion

polymerization" *Macromolecules* **2002**, *35*, 6185.

[51] Tissot, I.; Reymond, J. P.; Lefebvre, F.; Bourgeat-Lami, E.; "SiOH-functionalized polystyrene latexes. A step toward the synthesis of hollow silica nanoparticles" *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1325.

[52] Tsubokawa, N.; Ishida, H.; "Graft-polymerization of methyl-methacrylate from silica initiated by peroxide groups introduced onto the surface" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2241.

[53] Ohno, K.; Morinaga, T.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; "Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization" *Macromolecules* **2005**, *38*, 2137.

[54] Skaff, H.; Emrick, T.; "Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from unprotected cadmium selenide nanoparticles" *Angw. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5383.

[55] Li, C.; Han, J.; Ryu, C. Y.; Benicewicz, B. C.; "A versatile method to prepare RAFT agent anchored substrates and the preparation of PMMA grafted nanoparticles" *Macromolecules* **2006**, *39*, 3175.

[56] Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; "Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials" *Quimica Nova* **2004**, *27*, 798.

[57] Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M.; "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites" *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.

[58] Gaponenko, S. V.; in *Optical properties of semiconductor nanocrystals* edited by C. U. Press; Cambridge, **1998**.

[59] Godovsky, D.; "Device applications of polymer-nanocomposites" *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 163.

[60] a) http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_fotoel%C3%A9ctrica e b) http://pt.wikipedia.org/wiki/LED; acedidas em Março de 2007.

[61] Lee, J.; Sundar, V. C.; Heine, J. R.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F.; "Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites" *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1102.

[62] Xu, C.; Eldada, L.; Wu, C.; Norwood, R.; Shacklette, L.; Yardley, J.; Wei, Y.;

"Photoimageable, low shrinkage organic-inorganic hybrid materials for practical multimode channel waveguides" *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2701.

[63] Burke, N.; Stöver, H.; Dawson, F.; "Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of polymer-coated iron nanoparticles" *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4752.

[64] Ramirez, L.; Landfester, K.; "Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes" *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 22.

[65] Garces, J.; Moll, D.; Bicerano, J.; Fibiger, R.; McLeod, D.; "Polymeric nanocomposites for automotive applications" *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1835.

[66] Kim, G. M.; Lee, D. H.; Hoffmann, B.; Kressler, J.; Stöppelmann, G.; "Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/ polyamide-12 nanocomposites" *Polymer* **2001**, *42*, 1095.

[67] Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Z., Y.X.; Zeng, H. M.; Friedrich, K.; "Improvement of tensile properties of nano-SiO_2/PP composites in relation to percolation mechanism" *Polymer* **2001**, *42*, 3301.

[68] Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Mordenti, D.; Briand, M.; Delamar, M.; "The role of a silane coupling agent in the synthesis of hybrid polypyrrole silica gel conducting particles" *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2185.

[69] Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A.; "Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4649.

[70] Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J.; "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process" *Polymer* **2001**, *42*, 879.

[71] Hsiue, G. H.; Liu, Y. L.; Liao, H. H.; "Flame-retardant epoxy-resins: an approach from organic-inorganic nanocomposites" *J. Polym. Sci* **2001**, *39*, 986.

[72] http://metunanocomposite.tripod.com/applicat/; acedida em Março de 2007.

[73] http://www.inmat.com/markets.shtml; acedida em Março de 2007.

[74] Joly, C.; Smaihi, M.; Porcar, L.; Noble, R. D.; "Polyimide-silica composite materials: how does silica influence their microstructure and gas permeation properties?" *Chem.*

Mater. **1999**, *11*, 2331.

[75] Kikuchi, M.; Ikoma, T.; Itoh, S.; Matsumoto, H.; Koyama, Y.; Takakuda, K.; Shinomiya, K.; Tanaka, J.; "Biomimetic synthesis of bone-like nanocomposites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen" *Comp. Sci. Technol.* **2004**, *64*, 819.

[76] Luo, J.; Lannutti, J.; Seghi, R.; "Effect of filler porosity on the abrasion resistance of nanoporous silica gel polymer composites" *Dent. Mater.* **1998**, *14*, 29.

[77] Smith, A. M.; Nie, S.; "Chemical analysis and cellular imaging with quantum dots" *Analyst* **2004**, *129*, 672.

[78] Gao, X.; Yang, L.; Petros, J.; Marshal, F.; Simons, J.; Nie, S.; "In vivo molecular and cellular imaging with quantum dots" *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 63.

[79] Gao, X.; Cui, Y.; Levenson, R.; Chung, L.; Nie, S.; "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots" *Nature Biotechnol.* **2004**, *22*, 969.

[80] Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A. M. V.; Monteiro, T.; Trindade, T.; "Polymer encapsulation of CdE (E= S, Se) quantum dots ensembles *via in situ* radical polymerization in miniemulsion" *J. Nanosc. Nanotech.* **2005**, *5*, 766.

[81] Joumaa, N.; Lansalot, M.; Théretz, A.; Elaissari, A.; Sukhanova, A.; Artemyev, M.; Nabiev, I.; Cohen, J. H. M.; "Synthesis of quantum dot tagged submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization" *Langmuir* **2006**, *22*, 1810.

[82] Guo, W.; Li, J. J.; Wang, Y. A.; Peng, X.; "Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals in dendron boxes: Superior chemical, photochemical and thermal stability" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3901.

[83] Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S.; in *Emulsion polymerization and emulsion polymers* edited by John Wiley and Sons, UK, **1997**.

[84] Craig, D.; "The mechanisms of drug release from solid dispersions in water-soluble polymers" *Int. J. Pharma.* **2002**, *231*, 131.

[85] Asua, J.; "Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1025.

[86] Asua, J.; "Miniemulsion polymerization" *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283.

[87] "Pesquisa efectuada na Web of Science em Setembro de 2006 procurando as palavras

chave: polimerização e miniemulsão no titulo e *abstract*."

[88] Landfester, K.; "Polyreactions in miniemulsions" *Macromol. Rapid Communic.* **2001**, *22*, 896.

[89] Reimers, J.; Schork, F.; "Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization" *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 251.

[90] Reimers, J.; Schork, F.; "Robust nucleation in polymer-stabilized miniemulsion polymerization" *J. Appl. Polym. Sci* **1996**, *59*, 1833.

[91] Landfester, K.; "The generation of nanoparticles in miniemulsions" *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 765.

[92] Antonietti, M.; Landfester, K.; "Polyreactions in miniemulsions" *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.

[93] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M.; "Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions" *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.

[94] Chern, C.; Chen, T.; "Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant" *Coll. Polym. Sci.* **1997**, *275*, 546.

[95] Erdem, B.; Sudol, E.; Dimonie, V.; El-Aasser, M.; "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4419.

[96] Erdem, B.; Sudol, E.; Dimonie, V.; El-Aasser, M.; "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. II. Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO_2 particles" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4431.

[97] Erdem, B.; Sudol, E.; Dimonie, V.; El-Aasser, M.; "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4441.

[98] Tiarks, F.; Landfester, K.; Anonietti, M.; "Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization" *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 51.

[99] Lehocky, M.; Esteves, A. C.; Barros-Timmons, A. M.; Coutinho, J. A. P.; "Preparation and characterization of hybrid organic/inorganic nanocomposites by *in situ* miniemulsion

polymerization" *Advanced Materials Forum III* **2006**, *514-516*, 1201.

[100] Luo, Y.; Zhou, X.; "Nanoencapsulation of a hydrophobic compound by a miniemulsion polymerization process" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2145.

[101] Young, R. J.; Lovell, P. A.; in *Introduction to Polymers* edited by C. Press; Boca Raton, Florida, **1991**.

[102] Szwarc, M.; "Shelftime of living polymers. Some comments on living cationic polymerization of vinyl monomers" *Makomol. Chem.* **1992**, *13*, 141.

[103] Matyjaszewski, K.; Mueller, A. H. E.; "Macromolecular nomenclature note No. 12. Naming of controlled, living and "living" polymerizations"" *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 6.

[104] Darling, T. R.; Davis, T. P.; Fryd, M.; Gridnev, A. A.; Haddleton, D. M.; Ittel, S. D.; Matheson, R. R.; Moad, G.; Rizzardo, E.; "Living polymerization: rationale for uniform terminology" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1706.

[105] http://www.iupac.org/projects/2002/2002-006-2-400.html; acedida em Março de 2007.

[106] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K.; "Controlled living radical polymerization-halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process" *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.

[107] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K.; "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.

[108] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; "Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization " *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.

[109] Patten, T. E.; Matyjaszewski, K.; "Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials" *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.

[110] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M.; "Metal-catalyzed living radical polymerization" *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.

[111] Shen, Y.; Tang, H.; Ding, S.; "Catalyst separation in atom transfer radical polymerization" *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1053.

[112] Burguiere, C.; Pascual, S.; Bui, C.; Vairon, J.; Charleux, B.; Davis, K.; Matyjaszewski, K.; Betremieux, I.; "Block copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) of various molar masses, topologies, and compositions prepared via controlled/living radical polymerization. Application as stabilizers in emulsion polymerization" *Macromolecules* **2001**, *34*, 4439.

[113] Coessens, V.; Matyjaszewski, K.; "Synthesis of polymers with hydroxyl end groups by atom transfer radical polymerization" *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 127.

[114] Gaynor, S. G.; Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; "Controlled/"living" radical polymerization applied to water-borne systems" *Macromolecules* **1998**, *31*, 5951.

[115] Qiu, J.; Pintauer, T.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B.; Vairon, J.; "Mechanistic aspect of reverse atom transfer radical polymerization of n-butyl methacrylate in aqueous dispersed system" *Macromolecules* **2000**, *33*, 7310.

[116] Jousset, S.; Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; "Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in water-borne system" *Macromolecules* **2001**, *34*, 6641.

[117] Tsarevsky, N.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K.; "Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents" *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768.

[118] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K.; "Living controlled radical polymerization-transition-metal-cataltzed atom-transfer radical polymerization in the presence of a conventional radical initiator." *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572.

[119] Xia, J.; Matyjaszewski, K.; "Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization of styrene initiated by peroxides" *Macromolecules* **1999**, *32*, 5199.

[120] Xia, J.; Matyjaszewski, K.; "Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization using multidentate amine ligands" *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.

[121] Gromada, J.; Matyjaszewski, K.; "Simultaneous reverse and normal initiation in atom transfer radical polymerization" *Macromolecules* **2001**, *34*, 7664.

[122] Li, M.; Min, K.; Matyjaszewski, K.; "ATRP in waterborne miniemulsion via a

simultaneous reverse and normal initiation process" *Macromolecules* **2004**, *37*, 2106.

[123] Min, K.; Li, M.; Matyjaszewski, K.; "Preparation of gradient copolymers via ATRP using a simultaneous reverse and normal initiation process. I. Spontaneous gradient" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3616.

[124] Li, M.; Jahed, N.; Min, K.; Matyjaszewski, K.; "Preparation of linear and star-shaped block copolymers by ATRP using simultaneous reverse and normal initiation process in bulk and miniemulsion" *Macromolecules* **2004**, *37*, 2434.

[125] Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K.; "Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization" *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139.

[126] Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K.; "Preparation of homopolymers and block copolymers in miniemulsion by ATRP using activators generated by electron transfer (AGET)" *J Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825.

[127] Min, K.; Matyjaszewski, K.; "Atom transfer radical polymerization in microemulsion" *Macromolecules* **2005**, *38*, 8131.

[128] Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K.; "Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene" *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.

[129] Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.; Mayadunne, R.; Meijs, G.; Moad, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.; "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process" *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.

[130] Chong, Y.; Le, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.; "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: The RAFT process" *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.

[131] Mayadunne, R.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y.; Moad, G.; Thang, S.; "Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents" *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.

[132] Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E.; "A novel synthesis of functional dithiosters, dithiocarbamantes, xanthates and trithiocarbonates" *Thetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2435.

[133] Mayadunne, R.; Moad, G.; Rizzardo, E.; "Multiarm organic compounds for use as reversible chain-transfer agents in living radical polymerizations" *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6811.

[134] Donovan, M.; Lowe, A.; Sumerlin, B.; McCormick, C.; "Raft polymerization of N,N-dimethylacrylamide utilizing novel chain transfer agents tailored for high reinitiation efficiency and structural control" *Macromolecules* **2002**, *35*, 4123.

[135] Baussard, J.; Habib-Jiwan, J.; Laschewsky, A.; Mertoglu, M.; Storsberg, J.; "New chain transfer agents for reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerisation in aqueous solution" *Polymer* **2004**, *45*, 3615.

[136] Monteiro, M.; de Brouwer, H.; "Intermediate radical termination as the mechanism for retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization" *Macromolecules* **2001**, *34*, 349.

[137] Perrier, S.; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J.; Vana, P.; Davis, T.; "Origin of inhibition effects in the reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate" *Macromolecules* **2002**, *35*, 8300.

[138] Coote, M.; Radom, L.; "*Ab initio* evidence for slow fragmentation in RAFT polymerization" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1490.

[139] Prescott, S. W.; Ballard, M. J.; Rizzardo, E.; Gilbert, R. G.; "Successful use of RAFT techniques in seeded emulsion polymerization of styrene: living character, RAFT agent transport, and rate of polymerization" *Macromolecules* **2002**, *35*, 5417.

[140] de Brouwer, H.; Tsavalas, J.; Schork, F.; Monteiro, M.; "Living radical polymerization in miniemulsion using reversible addition-fragmentation chain transfer" *Macromolecules* **2000**, *33*, 9239.

[141] Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; "Miniemulsion living free radical polymerization by RAFT" *Macromolecules* **2001**, *34*, 5885.

[142] Lansalot, M.; Davis, T. P.; Heuts, J. P. A.; "RAFT miniemulsion polymerization: Influence of the structure of the RAFT agent" *Macromolecules* **2002**, *35*, 7582.

[143] Radhakrishnam, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J.; "Surface Initiated polymerizations from silica nanoparticles " *Soft. Mater.* **2006**, *2*, 386.

[144] Carrot, G.; Diamanti, S.; Charleux, B.; Vairon, J. P.; "Atom transfer radical

polymerization of n-butyl acrylate from silica nanoparticles" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 4294.

[145] Savin, D.; Pyun, J.; Patterson, G.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.; "Synthesis and characterization of silica-graft-polystyrene hybrid nanoparticles: Effect of constraint on the glass-transition temperature of spherical polymer brushes" *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Physic.* **2002**, *40*, 2667.

[146] Zhao, H.; Kang, X.; Liu, L.; "Comb-coil polymer brushes on the surface of silica nanoparticles" *Macromolecules* **2005**, *38*, 10619.

[147] Li, D.; Sheng, X.; Zhao, B.; "Environmentally responsive "hairy" nanoparticles: mixed homopolymer brushes on silica nanoparticles synthesized by living radical polymerization techniques" *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6248.

[148] Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T.; "Mechanism and kinetics of RAFT-mediated graft polymerization of styrene on a solid surface: experimental evidence of surface radical migration" *Macromolecules* **2001**, *34*, 8872.

[149] Li, C.; Benicewicz, B.; "Synthesis of well-defined polymer brushes grafted onto silica nanoparticles via surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization" *Macromolecules* **2005**, *38*, 5929.

[150] Ohno, K.; Koh, K.; Tsujii, T.; Fukuda, T.; "Fabrication of ordered arrays of gold nanoparticles coated with high-density polymer brushes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2751.

[151] Ohno, K.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; "Synthesis of gold nanoparticles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated living radical polymerization" *Macromolecules* **2002**, *35*, 8989.

[152] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; "Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 2. Effect of graft density" *Macromolecules* **2000**, *33*, 5608.

[153] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M.; Fukuda, T.; "Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 1. Effect of chain length" *Macromolecules* **2000**, *33*, 5602.

[154] Neves, M.; Liz-Marzan, L.; Trindade, T.; "Synthesis and assembly of SiO_2-coated

Bi_2S_3 nanofibers" *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *264*, 391.

[155] Monteiro, O.; Nogueira, H.; Trindade, T.; Motevalli, M.; "Use of dialkyldithiocarbamato complexes of bismuth(III) for the preparation of nano- and microsized Bi_2S_3 particles and the X-ray crystal structures of $[Bi\{S_2CN(CH_3)(C_6H_{13})\}_3]$ and $[Bi\{S_2CN(CH_3)(C_6H_{13})\}_3(C_{12}H_8N_2)]$" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2103.

[156] Bourgeat-Lami, E.; Lang, J.; "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media - 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene" *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *197*, 293.

[157] Bourgeat-Lami, E.; Lang, J.; "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media 2. Effect of silica size and concentration on the morphology of silica-polystyrene composite particles" *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 281.

[158] Bourgeat-Lami, E.; Luna-Xavier, A.; Guyot, A.; Organic/ inorganic hybrid materials. *Mater. Res. Symp. Proc.,* **2000,** 628, CC3.5.

[159] Esteves, A. C.; Neves, M. C.; Barros-Timmons, A.; Bourgeat-Lami, E.; Liz-Marzán, L.; Trindade, T.; "Synthesis of SiO_2-coated Bi_2S_3 /poly(styrene) nanocomposites by *in situ* polymerization" *J. Nanosc. Nanotech.* **2006**, *6*, 1.

[160] Bueno, W. A.; in *Manual de espectroscopia vibracional* edited by M. Hill; **1989**.

[161] Corcos, F.; Bourgeat-Lami, E.; Novat, C.; Lang, J.; "Poly(styrene-*b*-ethylene oxide) copolymers as stabilizers for the synthesis of silica-polystyrene core-shell particles" *Coll. Polym. Sci.* **1999**, *277*, 1142.

[162] Reculusa, S.; Poncet-Legrand, C.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Duguet, E.; Bourgeat-Lami, E.; "Synthesis of raspberrylike silica/polystyrene materials" *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2354.

[163] Reculusa, S.; Mingotaud, E.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E.; Ravaine, S.; "Synthesis of daisy-shaped and multipod-like silica/polystyrene nanocomposites" *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1677.

[164] Bandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; in *Polymer Handbook* edited by Wiley; New York, **1999**.

[165] Barthet, C.; Hickey, A. J.; Cairns, D. B.; Armes, S. P.; "Synthesis of novel polymer-silica colloidal nanocomposites via free radical polymerization of vinyl monomers" *Adv.*

Mater. **1999**, *11*, 408.

[166] Sondi, I.; T.H., F.; Sinta, R.; Matijevic; "Encapsulation of nanosized silica by *in situ* polymerization of *tert*-butyl acrylate monomer" *Langmuir* **2000**, *16*, 9031.

[167] Bourgeat-Lami, E.; "Organic-inorganic nanostructured colloids" *J. Nanosci.Nanotech.* **2002**, *2*, 1.

[168] Tong, X.; Tang, T.; Zhang, Q.; Feng, Z.; Huang, B.; "Polymer/silica nanoscale hybrids through sol-gel method involving emulsion polymers. I. morphology of poly(butyl methacrylate)/SiO_2" *J.Appl. Polym. Sci* **2002**, *83*, 446.

[169] Sertchook, H.; Avnir, D.; "Submicron silica/polystyrene composite particles prepared by a one step sol-gel process" *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1690.

[170] Percy, M. J.; Barthet, C.; Lobb, J. C.; Khan, M. A.; Lascelles, S. F.; Vamvakaki, M.; Armes, S. P.; "Synthesis and characterization of vinyl polymer-silcia colloidal nanocomposites" *Langmuir* **2000**, *16*, 6913.

[171] Percy, M. J.; Michailidou, V.; Armes, S. P.; Perruchot, C.; Watts, J. F.; Greaves, S. J.; "Synthesis of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites via aqueous dispersion polymerization" *Langmuir* **2003**, *19*, 2072.

[172] Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M.; "Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization" *Langmuir* **2001**, *17*, 5775.

[173] Tissot, I.; Novat, C.; Lefebvre, F.; Bourgeat-Lami, E.; "Hybrid latex particles coated with silica" *Macromolecules* **2001**, *34*, 5737.

[174] Lehocky, M.; Esteves, A. C.; Barros-Timmons, A. M. V.; Guimarães, A. V. L.; Trindade, T.; Lapcík, L.; Coutinho, J. A. P.; "Silica encapsulation via *in situ* emulsion polymerization: studies on surface´s characteristics" *Coll. Surf. A: Eng. and Phys. Aspects* **2006**, aceite para publicação.

[175] Washburn, E. W.; "The dynamics of capillary flow " *Phys. Rev. Ser.* **1921**, *17*, 273.

[176] Luna-Xavier, J. L.; Guyot, A.; Bourgeat-Lami, E.; "Preparation of nano-sized silica/poly(methyl methacrylate) composite latexes by heterocoagulation: comparison of three synthetic routes" *Polymer International* **2004**, *53*, 609.

[177] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; in *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* edited by C. J. Brinker, Scherer, G. W., Eds.; Academic Press; New York, **1990**.

[178] Das, S.; Jain, T. K.; Maitra, A.; "Inorganic-organic hybrids nanoparticles from n-octyl triethoxy silane" *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252*, 82.

[179] Larson, D. R.; Zipfel, W. R.; Williams, R. M.; Clark, S. W.; Bruchez, M. P.; Wise, F. W.; Webb, W. W.; "Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo" *Science* **2003**, *300*, 1434.

[180] Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G.; "The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: probing the luminescing state" *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9869.

[181] Comparelli, R.; Zezza, F.; Striccoli, M.; Curri, M. L.; Tommasi, R.; Agostiano, A.; "Improved optical properties of CdS quantum dots by ligand exchange" *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 1083.

[182] Kim, S.; Kim, S.; Tracy, J.; Jasanoff, A.; Bawendi, M.; "Phosphine oxide polymer for water-soluble nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4556.

[183] Kim, S.; Bawendi, M. G.; "Oligomeric ligands for luminescent and stable nanocrystal quantum dots" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14652.

[184] Skaff, H.; Ilker, M. F.; Coughlin, E. B.; Emrick, T.; "Preparation of cadmium selenide-polyolefin composites from functional phosphine oxides and ruthenium-based metathesis" *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5729.

[185] O´Brien, P.; Cummins, S. S.; Darcy, D.; Dearden, A.; Masala, O.; Pickett, N. L.; Ryleya, S.; Sutherland, A. J.; "Quantum dot-labelled polymer beads by suspension polymerisation" *Chem. Commun.* **2003**, *20*, 2532.

[186] Sheng, W.; Kim, S.; Lee, J.; Kim, S.; Jensen, K.; Bawendi, M.; "In-situ encapsulation of quantum dots into polymer microspheres" *Langmuir* **2006**, *22*, 3782.

[187] Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L.; "Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties and perspectives" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843.

[188] Peng, Z. A.; Peng, X.; "Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth " *J. Am.Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.

[189] Landfester, K.; Antonietti, M.; "Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization" *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 51.

[190] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G.; "Photochemical instability of CdSe

nanocrystals coated by hydrophilic thiols" *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8844.

[191] Fleischhaker, F.; Zentel, R.; "Photonic crystals from core-shell colloids with incorporated highly fluorescent quantum dots " *Chem. Mater.* **2005**, *2005*, 1346.

[192] Li, J.; Wang, Y.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X.; "Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction" *J Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567.

[193] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H.; "Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphospine mixture" *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207.

[194] Sill, K.; Emrick, T.; "Nitroxide-mediated radical polymerization from CdSe nanoparticles" *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1240.

[195] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; in *Spectroscopic methods in organic chemistry* edited by Georg Thieme Verlag, New York, **1997**.

[196] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morril, T. C.; in *Spectrometric identification of organic compounds* edited by I. John Wiley & Sons; **1981**.

[197] Bloom, S. M.; Bucker, S. A.; Lambert, R. F.; Merry, E. V.; "Oxidation of organo-phosphines by aqueous alkali " *J.Chem. Soc. D- Chem. Commun.* **1970**, *14*, 870.

[198] Wu, D.; Kordesch, M. E.; Patten, P. G. V.; "A new class of capping ligands for CdSe nanocrystal synthesis" *Chem. Mater.* **2006**, *17*, 6436.

[199] Li, M.; Matyjaszewski, K.; "Further progress in atom transfer radical polymerizations conducted in a waterborne system" *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3606.

[200] Pyun, J.; Matyjaszewski, K.; "Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/"living" radical polymerization" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3436.

[201] Thang, S.; Chong, Y.; Mayadunne, R.; Moad, G.; Rizzardo, E.; "A novel synthesis of functional dithioesters, dithiocarbamates, xanthates and trithiocarbonates" *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2435.

[202] Wager, C. M.; Haddleton, D. M.; Bon, S. A. F.; "A simple method to convert atom transfer radical polymerization (ATRP) initiators into reversible addition fragmentation

chain-transfer (RAFT) mediators." *Eur. Polymer J.* **2004**, *40*, 641.

[203] Wiener, H.; Gilom, C.; "An improved method for the catalytic preparation of t-butyl esters of carboxilic and fatty acids" *J. Molec. Catalys.* **1986**, *37*, 45.

[204] Fan, X.; Xia, C.; Fulghum, T.; Park, M.; Locklin, J.; Advincula, R.; "Polymer brushes grafted from clay nanoparticles adsorbed on a planar substrate by free radical surface-initiated polymerization" *Langmuir* **2003**, *19*, 916.

[205] Tsavalas, T.; Schork, F.; de Brouwer, H.; Monteiro, M.; "Living radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer in ionically stabilized miniemulsions" *Macromolecules* **2001**, *34*, 3938.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Nanocompósitos de Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno) e amostras de poli(estireno). 66

Tabela 2: Medidas de área de superfície e porosidade das nanopartículas de SiO_2 antes (S500) e após a activação térmica (S500A)..... 86

Tabela 3: Amostras preparadas para o estudo das características superficiais das partículas na preparação de nanocompósitos de SiO_2/polímero por polimerização *in situ* em emulsão. 90

Tabela 4: Variação do diâmetro médio ($\overline{D}$) de partícula em função da força iónica do meio em termos de molaridade de uma solução aquosa de KCl. 95

Tabela 5: Variação do potencial zeta em função da força iónica do meio em termos de molaridade de uma solução aquosa de KCl. 96

Tabela 6: Amostras de poli(estireno) preparadas na presença de diferentes quantidades de MPS por polimerização em emulsão, e respectivas T_g determinadas por DSC. 100

Tabela 7: Polímeros e nanocompósitos preparados com QDs: CdS-TOPO e CdSe-TOPO. 113

Tabela 8: Razões de [CPDB]/[AIBN] testadas por polimerização em miniemulsão. 158

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema das orbitais moleculares e estrutura de bandas para macro e nanocristais de um semicondutor que exibe efeitos de confinamento quântico. Adaptado[14] 13

Figura 2: Ilustração da influência da variação da composição do copolímero na fracção volúmica relativa (φ) de um dos blocos, na morfologia de um volume constante de polímero. Adaptado[44] 17

Figura 3: Exemplos de estratégias de modificação da superfície de nanopartículas inorgânicas pré-formadas, para promover a compatibilização com a matriz polimérica. 18

Figura 4: Exemplos de nanocompósitos híbridos em aplicações optoelectrónicas: a) painéis solares, b) LEDs.[60] 21

Figura 5: Imagens de SEM de zonas de fractura de nanocompósitos de SiO_2/resina epóxi com diferentes modificações da superfície da SiO_2: *esquerda)* apena*s* calcinação; *direita)* ancoramento de grupos epóxi (Si-epóxi).[70] 24

Figura 6: *a)* Exemplos de embalagens feitas com nanocompósitos apresentando propriedades de barreira[72]; *b)* Ilustração da permeação de O_2 em nanocompósitos de Nylon.[72] 25

Figura 7: a) Curvas de intensidade de fotoluminescência mostrando a estabilidade dos QDs relativamente a pigmentos orgânicos utilizados para o mesmo efeito, quando submetidos às mesmas condições de irradiação. b) Exemplo da detecção de tumores com QDs.[78, 79] 27

Figura 8: Estratégias de síntese de nanocompósitos de matriz polimérica..... 29

Figura 9: Esquema da polimerização em emulsão 31

Figura 10: Ilustração do crescimento do número de publicações sobre miniemulsão.[87] 33

Figura 11: Esquema da polimerização em miniemulsão. 34

Figura 12: Esquema da polimerização em suspensão 37

Figura 13: Esquema do mecanismo de adição radicalar por transferência de átomo (ATRA)[106] 41

Figura 14: Mecanismo de polimerização por transferência de átomo (ATRP)..... 41

Figura 15: Exemplos de ligandos utilizados em polimerização ATRP em miniemulsão 47
Figura 16: Esquema do mecanismo proposto na literatura para o processo RAFT. [129] [130] 48
Figura 17: Exemplos de alguns dos ditioésteres frequentemente utilizados como CTA. 50
Figura 18: Esquema das duas aproximações de ancoramento de macromoléculas na superfície de sólidos inorgânicos..... 52
Figura 19: Exemplo de alguns dos iniciadores de ATRP utilizados em SIP a partir de superfícies de sílica..... 54
Figura 20: Ilustração da configuração das nanopartículas de SiO_2/PSt num bom solvente com: *a)* elevada e *b)* baixa densidade de cadeias poliméricas ancoradas. Adaptado[145] 55
Figura 21: Modelos para as partículas compósitas do tipo núcleo-coroa com elevada densidade de cadeias poliméricas ancoradas: *a)* compacto, *b)* distendido e *c)* monocamada num substrato.[150] 58
Figura 22: Esquema geral de preparação de nanocompósitos do tipo Bi_2S_3/SiO_2/poli(estireno). 61
Figura 23: a) Imagem de TEM das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 e b) espectro de EDS confirmando o revestimento com SiO_2..... 63
Figura 24: Espectros de FTIR das nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 iniciais e após o ancoramento do MPS (Bi_2S_3/SiO_2/MPS). 65
Figura 25: Imagens típicas das fracções obtidas a partir do látex de Bi_2S_3/SiO_2/PSt preparado por polimerização em emulsão: a) tal como preparado; b) fracção cinzenta depositada após centrifugação (dispersa em água); c) fracção branca do sobrenadante após centrifugação. 67
Figura 26: Espectros de absorção no visível de dispersões aquosas de: a) solução aquosa de Bi_2S_3/SiO_2; b) PSt simples (E0SDS); c) nanocompósito Bi_2S_3/SiO_2/PSt (E1SDS) tal como preparado; c_1, c_2 e c_3 fracções cinzentas (sólido) recolhidas após um, dois e três ciclos de centrifugação, respectivamente. 68
Figura 27: Imagens de SEM das fracções recolhidas após a centrifugação/dispersão do látex E1SDS: a) fracção sobrenadante branca; b) fracção sólida cinza. 69

Figura 28: Imagens de TEM das fracções recolhidas após a centrifugação/dispersão do látex E1SDS: a) fracção sobrenadante (cor branca); b) fracção sólida (cor cinzenta). 71

Figura 29: a) Imagem de SEM da fracção cizenta recolhida (E1SDS) após a extracção com tolueno e centrifugação; b) imagem de E1SDS com maior ampliação. 73

Figura 30: Imagens de microscopia do nanocompósito Bi_2S_3/SiO_2/PSt preparado por suspensão in situ: a) SEM e b) TEM. 76

Figura 31: Imagens de SEM da fracção branca recolhida (sobrenadante) após a centrifugação do nanocompósito de Bi_2S_3/SiO_2/PSt preparado por polimerização em suspensão (S1PVA). 77

Figura 32: Imagens de SEM das nanopartículas de SiO_2 com $\overline{D}$=500nm: a) antes (S500) e b) após activação (S500A). 87

Figura 33: Esquema da modificação superficial das nanopartículas de SiO_2 com MPS..... 88

Figura 34: Imagens de SEM do nanocompósito de SiO_2/poli(estireno) (N500SPM). 91

Figura 35: Imagens de TEM das amostras: *a)* nanopartícula de SiO_2 (S500); *b)* nanocompósito de SiO_2/poli(estireno) (N500SPM). (barra=250nm) 92

Figura 36: *a)* Análise termogravimétrica (TGA) das várias fases do processo de síntese do nanocompósito de SiO_2/poli(estireno); *b)* ampliação evidenciando as perdas de massa nas amostras S500, S500A e S500MPS. 93

Figura 37: Produtos das reacções possíveis do MPS (3-metacril-oxipropil-trimetoxissilano) e estireno (St) em meio aquoso. 98

Figura 38: Temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras de poli(estireno) contendo diferentes percentagens de MPS (MPS0.0 a MPS4.0) 102

Figura 39: a) RMN de ^{29}Si das amostras de poli(estireno) contendo diferentes percentagens de MPS; b) esquema das ligações siloxano possíveis em unidades de poli(condensadas). 103

Figura 40: Espectro de absorção no visível dos QDs de CdS-TOPO e de CdSe-TOPO dispersos em tolueno (tolueno usado como referência)..... 111

Figura 41: Imagens típicas dos QDs de CdSe nas várias fases do processo de síntese: a) CdSe-TOPO em TOPO; b) CdSe-TOPO em estireno; c) miniemulsão de CdSe-TOPO/PSt. 112

Figura 42: Exemplos típicos de imagens de TEM das fracções recolhidas após centrifugação do látex de CdS-TOPO/PSt: a) sobrenadante branco e b) sólido colorido. 114

Figura 43: Exemplo típico das imagens de TEM obtidas para o nanocompósito de CdSe-TOPO/P*n*-BA. 116

Figura 44: Imagem de AFM do látex de CdSe-TOPO/P*n*-BA: a) fase e b) topografia..... 117

Figura 45: Espectros de absorção no visível dos nanocompósitos preparados, dos QDs-TOPO e das matrizes poliméricas simples: *a)* poli(acrilato de butilo) (P*n*-BA); *b)* poli(estireno) (PSt). 120

Figura 46: *a)* Espectros de PL do nanocompósito de CdSe-TOPO/P*n*-BA, dos QDs de CdSe-TOPO e da matriz polimérica P*n*-BA; *b)* fotografia da emissão no verde do nanocompósito de CdSe-TOPO/P*n*-BA, quando irradiado com um lazer de He-Cd. 123

Figura 47: Esquema da estratégia de síntese de nanocompósitos de QDs/polímero por polimerização controlada/viva (CRP/LRP). 129

Figura 48: Espectros de RMN de ^{31}P da fosfina THP tal como comercializada e após submetida a um fluxo de ar durante 3 dias (Referência:H_3PO4; Solvente: DMSO deuterado) 131

Figura 49: Espectros de FTIR da fosfina inicial THP e do óleo obtido após a reacção de esterificação THPO-Cl, purificado. 134

Figura 50: Espectros de RMN de ^{31}P da fosfina THP e do ligando THPO-Cl purificado. (referência H_3PO_4; solvente: DMSO deuterado) 135

Figura 51: Esquema ilustrativo da troca de ligandos efectuada na superfície dos QDs, para ancorar o iniciador de ATRP, THPO-Cl. 136

Figura 52: Espectros de absorção no visível de soluções de QDs de CdS ao longo da troca de ligandos: *a)* CdS-TOPO; *b)* CdS-Py; *c)* CdS-THPO-Cl. (Solvente: amostras a) e b) tolueno; c) THF. Os respectivos solventes foram usados como referência). 137

Figura 53: Espectro de RMN de ^{31}P dos QDs de CdS-THPO-Cl. (Referência H_3PO_4; Solvente: DMSO deuterado). 139

Figura 54: Ilustração da estratégia de síntese de nanocompósitos CdS/PBA por ATRP em miniemulsão. 140

Figura 55: Imagens típicas do processo de síntese do nanocompósito de CdS-THPO-Cl/P*n*-BA: a) CdS-THPO-Cl em *n*-BA; b) Complexo catalítico $Cu^{(II)}$/BPMODA em *n*-BA; c) mistura de a) e b); d) miniemulsão de CdS-THPO-Cl/*n*-BA após o período de sonicação. 144

Figura 56: Espectro de absorção no visível do nanocompósito CdS-THPO-Cl/P*n*-BA em THF. (referência: THF). 145

Figura 57: Imagens de AFM (modo de contacto): a) do nanocompósito de CdS-THPO-Cl/P*n*-BA preparado por AGET ATRP (escala: 2.5x2.5µm); b) QDs de CdS-TOPO. 146

Figura 58: GPC do polímero P*n*-BA, após a sua remoção da superfície dos QDs de CdS, a partir do nanocompósito CdS/P*n*-BA e CdS. 148

Figura 59: Estrutura do agente de transferência de cadeia ácido 4-ciano-4-(tiobenzoil)-sulfanil-pentanóico (CPDB) e do precursor bis(ditiobenzoílo) (DTB). 151

Figura 60: Espectros de FTIR da fosfina inicial THP e do ligando modificado com o agente de transferência de cadeia CPDB (THPO-CPDB). 153

Figura 61: Esquema da troca de ligandos efectuada na superfície dos QDs para ancorar o agente de transferência CPDB. 155

Figura 62: Espectros de absorção no visível de soluções de QDs de CdS antes e depois da troca de ligandos: a) CdS-TOPO em tolueno; b) CdS-THPO-CPDB em THF. 156

Figura 63: Estratégia de síntese dos nanocompósitos QDs/PSt por polimerização RAFT em miniemulsão. 157

Figura 64: Variação da conversão do estireno (St) em função do tempo, para várias amostras com diferentes concentrações de agente de transferência de cadeia CPDB. 159

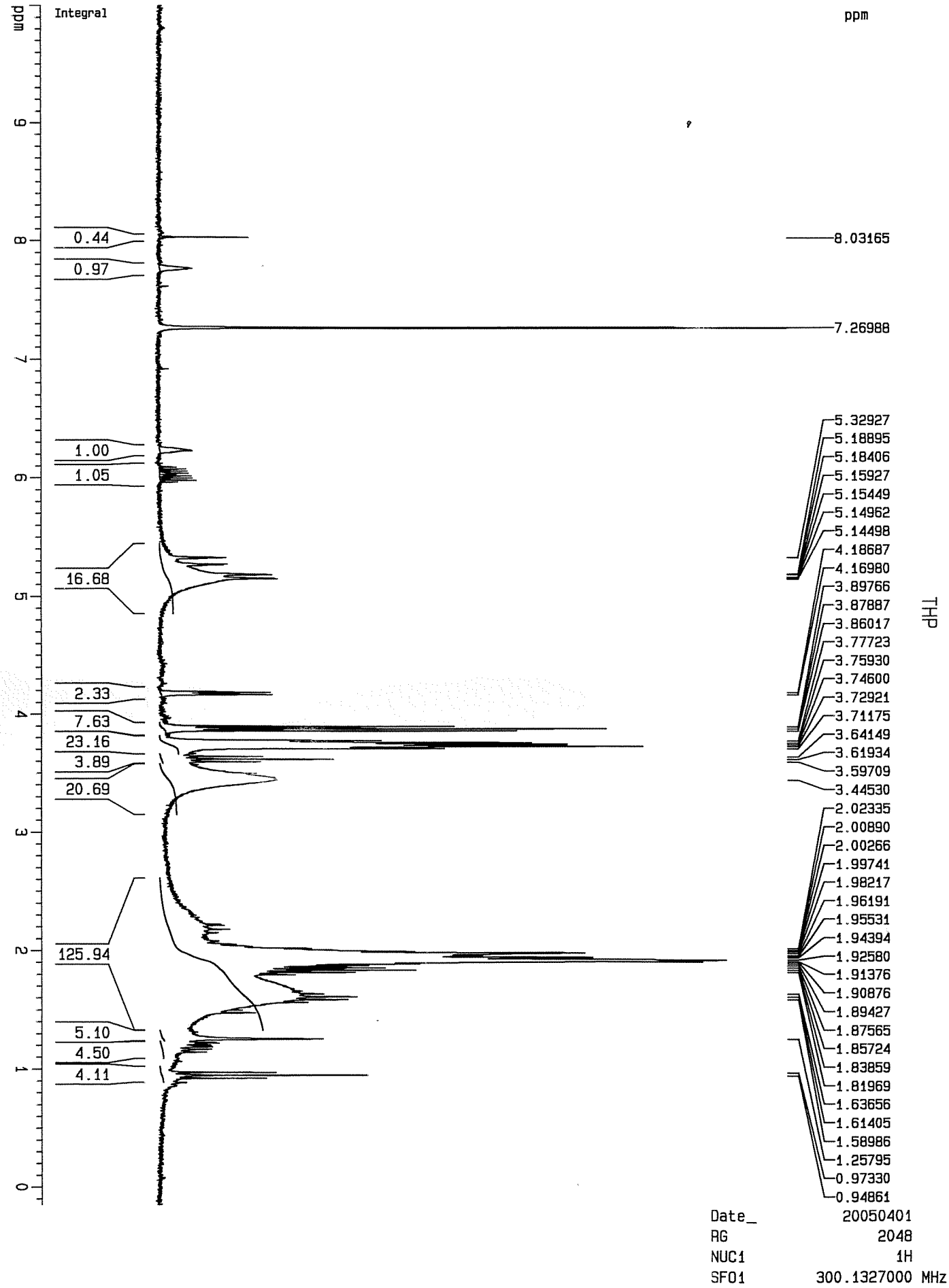
Figura 65: Espectros absorção no visível do nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt em THF. (Referência: THF) 161

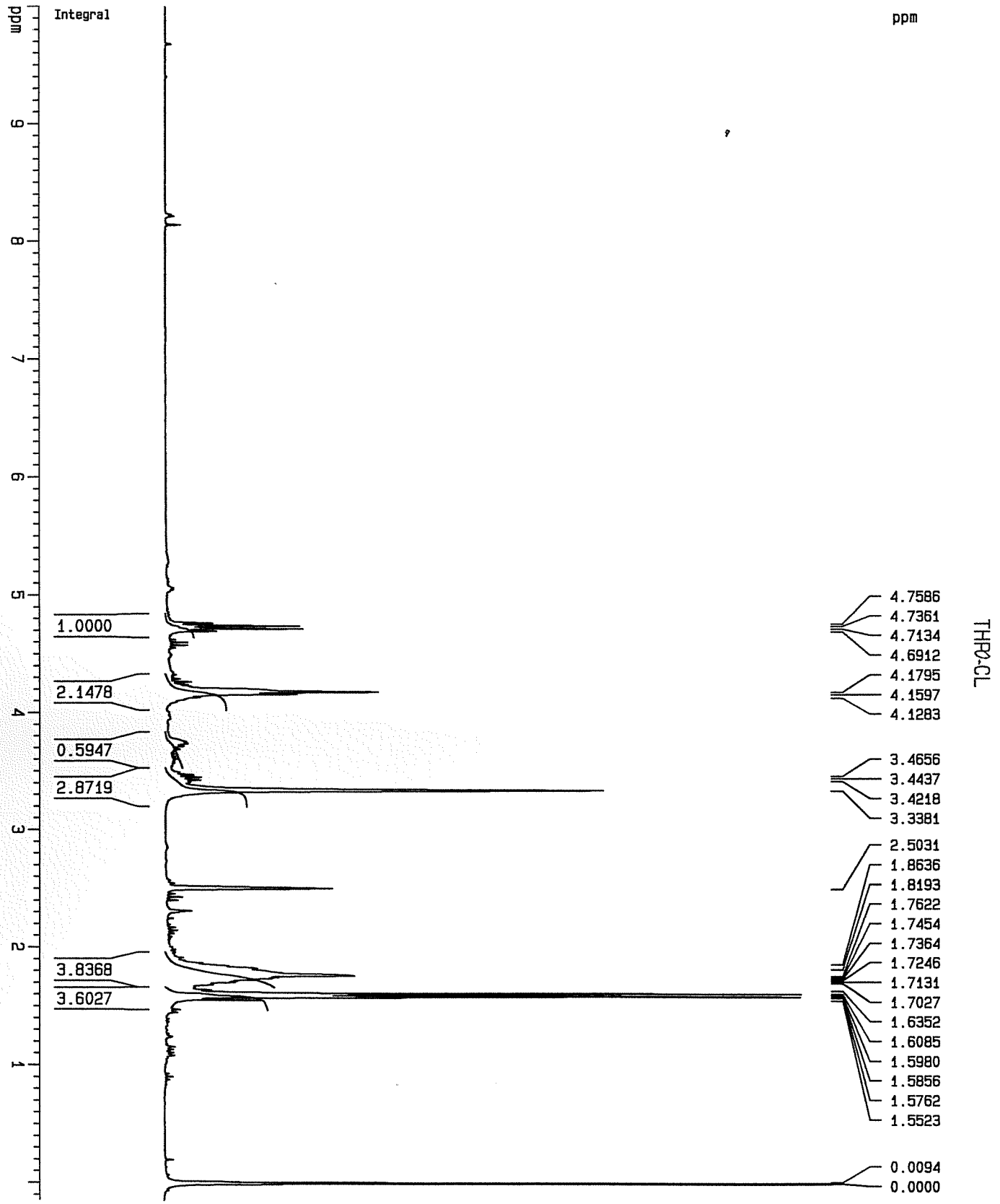
Figura 66: Imagem de TEM do nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt preparado por polimerização RAFT em miniemulsão. (barra=250 nm) 163

Figura 67: GPC do polímero preparado a partir da superfície dos QDs de CdS no nanocompósito CdS-THPO-CPDB/PSt. 165

Figura 68: Reactor de vidro encamisado, construído no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, capacidade de 60 mL. 188
Figura 69: Fotografias ilustrando: as cores dos óleos a) DTB e b) CPDB obtidos e c) uma das colunas de cromatografia (alumina) preparadas para a purificação do CPDB. ... 197

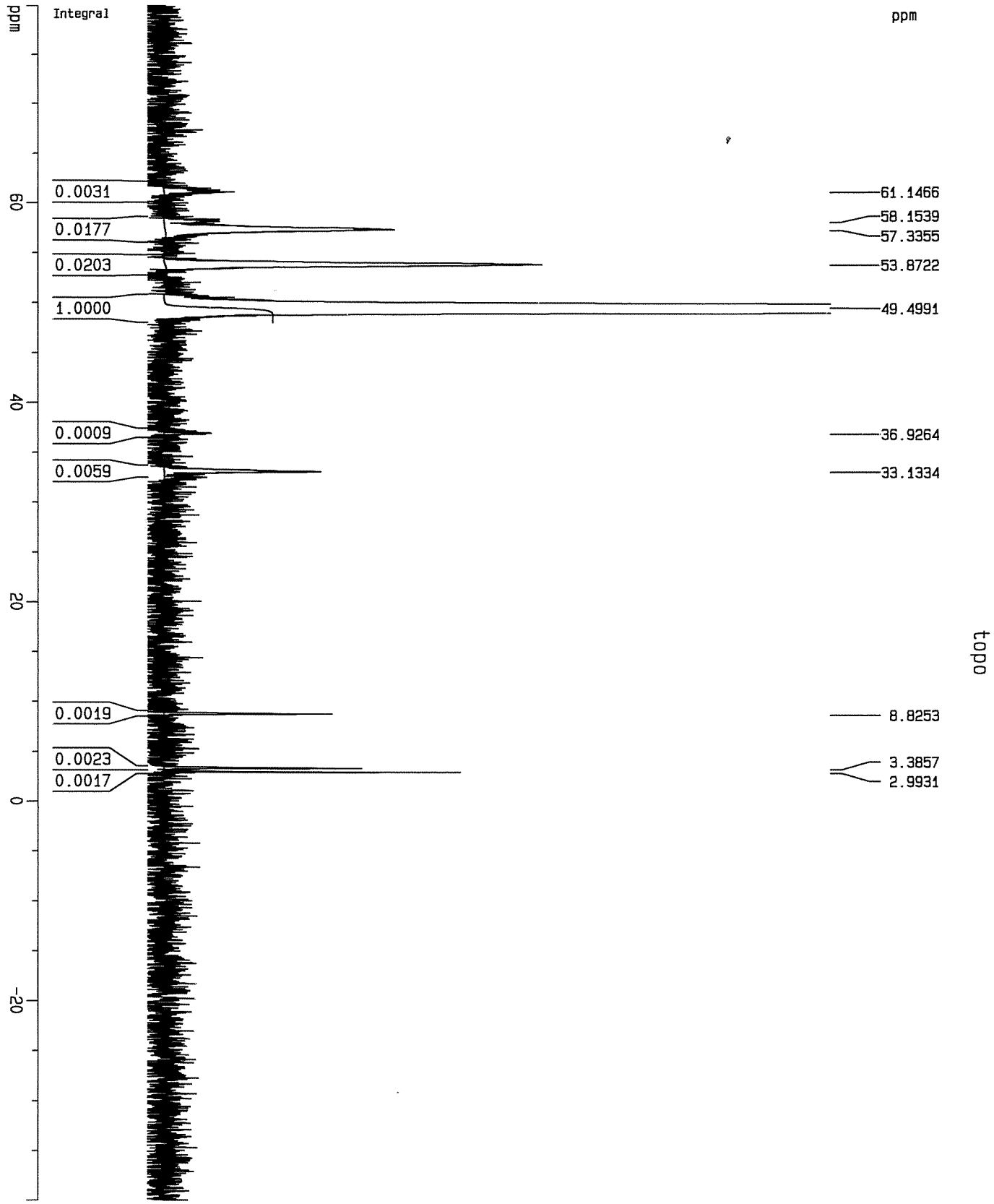
ANEXOS


Integral
ppm
0.44
0.97
1.00
1.05
16.68
2.33
7.63
23.16
3.89
20.69
125.94
5.10
4.50
4.11
8.03165
7.26988
5.32927
5.18895
5.18406
5.15927
5.15449
5.14962
5.14498
4.18687
4.16980
3.89766
3.87887
3.86017
3.77723
3.75930
3.74600
3.72921
3.71175
3.64149
3.61934
3.59709
3.44530
2.02335
2.00890
2.00266
1.99741
1.98217
1.96191
1.95531
1.94394
1.92580
1.91376
1.90876
1.89427
1.87565
1.85724
1.83859
1.81969
1.63656
1.61405
1.58986
1.25795
0.97330
0.94861
THP
Date_ 20050401
RG 2048
NUC1 1H
SFO1 300.1327000 MHz



Current Data Parameters

NAME	q2005-30
EXPNO	31
PROCNO	1
Date_	20050725
RG	645.1
NUC1	1H
SFO1	300.1327000 MHz

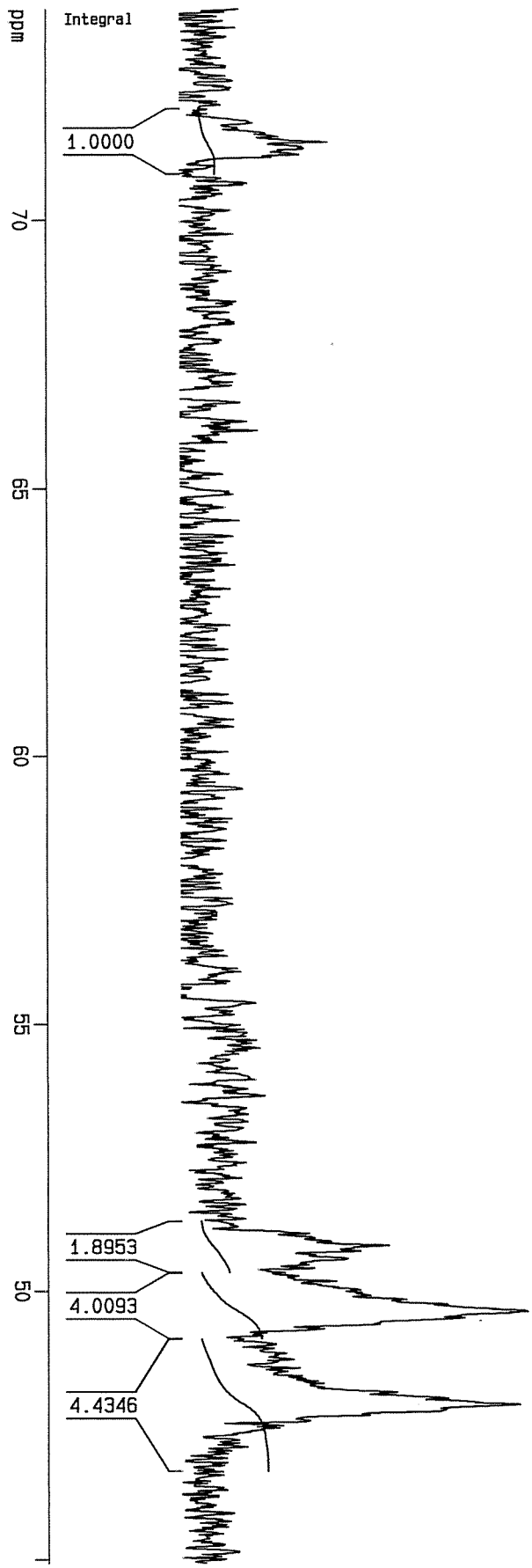


Current Data Parameters

NAME	q2005-33
EXPNO	57
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters

Date_	20050915
Time	15.08



ppm

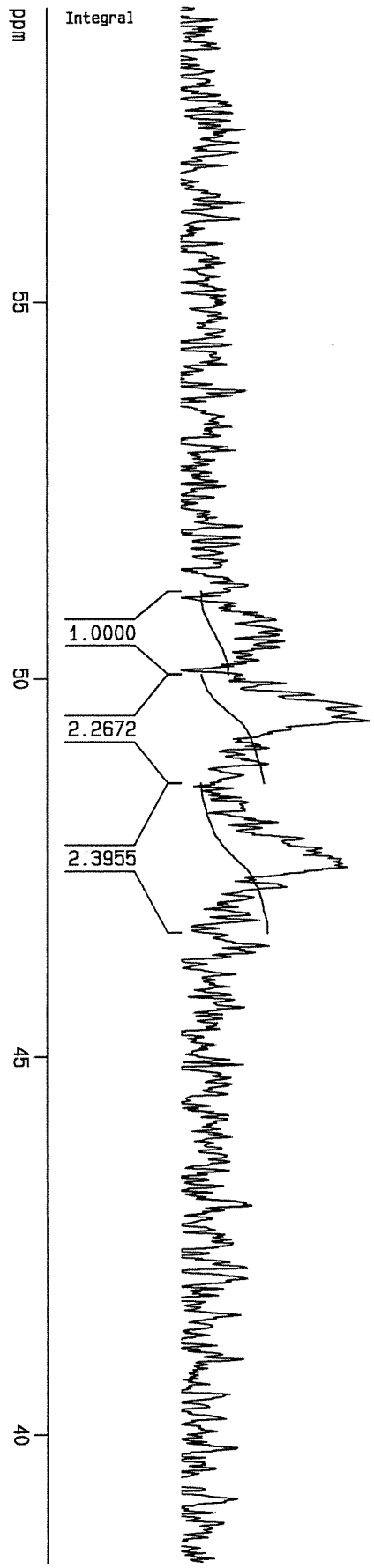
71.4771
71.3519

51.0866
50.8714
50.6155
50.4406
50.2003
49.6433
49.0301
48.7398
48.5759
47.9009
47.5042

THPO - CPD3

Current Data Parameters

NAME	q2005-29
EXPNO	73
PROCNO	1



ppm

50.7908
50.6537
50.5048
49.9450
49.8013
49.6537
49.4584
49.0907
48.8799
48.1086
47.5198
47.2541
46.4729

CDCl3_THPO_CPDB

Current Data Parameters

NAME	q2005-29
EXPNO	67
PROCNO	1