

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**Encapsulação de Nanopartículas de Fosfato de Alumínio Pela
Técnica de Polimerização em Miniemulsão**

LETÍCIA ALVES DA COSTA

**Florianópolis
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Letícia Alves da Costa

**Encapsulação de Nanopartículas de Fosfato de Alumínio Pela
Técnica de Polimerização em Miniemulsão**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte integrante dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr^a. Claudia Sayer

Co-Orientadores: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Prof. Dr. Mohamed S. El-Aasser

**Florianópolis
2010**

Encapsulação de Nanopartículas de Fosfato de Alumínio Pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão

Por

Letícia Alves da Costa

Tese de Doutorado submetida como requisito exigido para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração Otimização e Controle de Processos Químicos, aprovado na sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer
Orientadora

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado
Co-Orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos
Escola de Engenharia de Lorena - USP

Prof. Dr. Márcio Nele
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina e no *Emulsion Polymer Institute – Lehigh University – E.U.A.*

Contou com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) no período realizado no Brasil e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) na etapa de estágio no exterior.



“Creio que a coisa mais importante neste mundo não é onde estamos, mas em que direção nos deslocamos. Devemos navegar às vezes com o vento e outras vezes contra ele, mas devemos navegar, e não ficar à deriva e nem baixar a âncora.”

Oliver Wendell Holmes

AGRADECIMENTOS

“Agora é tanto que tudo é pouco para dizer o quanto.”

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer em especial a meus pais pelo exemplo de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu lutar dia após dia; além de todo o apoio, carinho e compreensão despendidos nas horas mais difíceis ao longo dessa minha jornada. À minha avó Mary por seu amor incondicional em todos os momentos da minha vida. À minha avó Ema, de onde quer que ela esteja, tenho a certeza que vibra com mais essa minha conquista. Aos meus irmãos Lígia e Henrique simplesmente por fazerem parte da minha vida.

Aos meus orientadores, Claudia Sayer, Ricardo Antonio Francisco Machado, Mohamed El-Aasser e Edward David Sudol pela orientação prestada, valiosas observações, por todo apoio, “paciência” e idéias que fizeram deste trabalho realidade.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e a *Lehigh University* através do *Emulsion Polymer Institute*, por todos os recursos que permitiram a elaboração deste trabalho. Em especial ao Laboratório de Controle de Processos, pela disponibilidade dos recursos físicos e pela oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório que estiveram sempre presentes e me apoiaram nos momentos mais difíceis, tornando meus dias de trabalho produtivos e descontraídos e aos meus colegas de turma, professores e funcionários que me acolheram, conviveram e contribuíram a tornar meu trabalho realidade. A estudante de iniciação científica Nayane Lazzarin que me acompanhou dia a dia ao longo dessa jornada, me auxiliando e contribuindo com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, funcionários e estudantes do *Emulsion Polymer Institute* por todo o suporte, amizade e companheirismo ao longo do ano em que lá estive realizando parte do meu trabalho.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

À CAPES e ao CNPq pela ajuda financeira.

RESUMO

Este trabalho visa a utilização do processo de polimerização em miniemulsão para a obtenção de um látex do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) que já contenha partículas de fosfato de alumínio (AIPO₄) na sua constituição. O principal objetivo da encapsulação do AIPO₄ é de promover uma maior interação entre o material inorgânico e a matriz polimérica, melhorando desta forma as propriedades do sistema composto, com ênfase nas propriedades óticas. A técnica de polimerização em miniemulsão apresenta a vantagem das partículas inorgânicas poderem ser dispersas diretamente nas gotas de monômero, se tornando encapsuladas quando as gotas da miniemulsão são polimerizadas. A análise da composição química e da natureza de superfície das nanopartículas de AIPO₄, medidas por XPS, EDX e FTIR, constatou a presença de hidroxilas na superfície. Na análise microestrutural, realizadas por meio de MEV e MET, observou-se a formação de aglomerados, explicado posteriormente pela grande área superficial das nanopartículas de fosfato de alumínio, de 48,5 m²/g, medida por BET. Foi também verificado que as nanopartículas de AIPO₄ não apresentam estrutura mesoporosa e microporos. O tamanho médio das partículas/agregados foi determinado em torno de 210 nm por DLS e a massa específica real foi de 2,17 g/cm³. A estabilidade das miniemulsões de estireno/acrilato de *n*-butila foi avaliada por meio de centrifugação e foi observado que o aumento do tempo de sonificação implicou no menor diâmetro das gotas e os tempos de sonificação de 1 e 2 minutos, resultaram em gotas mais estáveis. A encapsulação do AIPO₄ estabilizado com o Solsperse 36.000 mostrou ser efetiva com base nos resultados de gradiente de densidade, EDX e medida da razão de contraste do filme formado, que resultou em 39% para o látex contendo 5% p/p de AIPO₄, estabilizado com 1% p/p de Solsperse 36.000. O tamanho médio e distribuição das partículas, medido por CHDF, resultou em uma média de (D_w)116 nm. Nanopartículas de AIPO₄ funcionalizadas com trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) em diferentes proporções (5%, 10% e 20%) foram também encapsuladas com sucesso em miniemulsão, entretanto medidas de razão de contraste para a amostra de 5% de MPTMS não revelou ganhos em opacidade quando comparada à amostra do copolímero padrão e amostra estabilizada com o Solsperse 36.000. Os resultados mostraram que o processo de polimerização em miniemulsão pode ser utilizado de

maneira eficiente para promover a encapsulação de nanopartículas de AlPO_4 em latexes poliméricos.

ABSTRACT

This work aims the use of the miniemulsion polymerization process as a route for the attainment of a copolymer latex made of styrene butyl *n*-acrylate (50/50) that contains aluminum phosphate nanoparticles (AlPO₄) in its constitution. The main objective of the AlPO₄ encapsulation is to promote a better interaction between the inorganic material and the polymeric matrix, thus improving the properties of the system, with emphasis on the optical properties. The miniemulsion polymerization technique offers an apparent advantage in that the inorganic nanoparticles can be dispersed directly in the monomer droplets becoming encapsulated when the miniemulsion droplets are polymerized. The analysis of the chemical composition and the nature of the surface of the AlPO₄ nanoparticles, measured by XPS, EDX and FTIR techniques, showed the presence of hydroxyls on the surface. Through the microstructural analysis, carried through MEV and MET, it was observed the formation of aggregates, explained later by the high specific surface area of the AlPO₄ nanoparticles of 48.5 m²/g, measured by BET. It was also verified that the AlPO₄ does not present mesoporous structure and has no micropores present. The average size of particles/aggregates of around 210 nm in water was measured by DLS. The found specific mass was of 2.17 g/cm³. The stability of styrene/butyl *n*-acrylate miniemulsion was evaluated by centrifugation and it was observed that the increase of the sonification time implied in the smaller diameter of the droplets and that the sonification times of 1 and 2 minutes resulted in the steadiest droplets. The encapsulation of AlPO₄ stabilized with Solsperser 36,000 showed to be efficient based on the results of the density gradient column, EDX and contrast rate of the film formed; which resulted in 39% for the latex containing 5 wt% of AlPO₄ and stabilized with 1 wt% of Solsperser 36.000. The average size and particles size distribution, measured by CHDF, showed an average (*D_w*) of 116 nm. The AlPO₄ nanoparticles functionalized with 3-mercaptopropyltrimethoxy-silane (MPTMS) in different percentages (5%, 10% and 20%) were also encapsulated successfully by miniemulsion, however the contrast rate measures of the sample functionalized with 5% of MPTMS did not reveal to profits in opacity when compared to the sample of the standard copolymer stabilized with Solsperser 36,000. The results showed that the miniemulsion polymerization process can be used as an efficient way to promote the incorporation of the AlPO₄ nanoparticles in the polymer latex.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema representativo do mecanismo da polimerização em emulsão (Anderson, 2002).	39
Figura 2.2 – Esquema representativo dos intervalos típicos da polimerização em emulsão (Sayer, 1994).	40
Figura 2.3 – Esquema representativo do mecanismo da polimerização em miniemulsão (Anderson, 2002).	43
Figura 2.4 – Possíveis aplicações da tecnologia de miniemulsão (Sudol, s.d.).	46
Figura 2.5 – Princípio de encapsulação através da técnica de polimerização via miniemulsão (Landfester e Antonietti, 2004).	50
Figura 3.1 – Dispersão de partículas de AlPO_4 após a sonificação.	60
Figura 3.2 – Espectro de XPS Al K α das nanopartículas de AlPO_4	63
Figura 3.3 – Espectro de FTIR das nanopartículas de AlPO_4	64
Figura 3.4 – Espectro da composição química das nanopartículas de AlPO_4 obtido por análise EDX.	65
Figura 3.5 – Micrografia obtida por MEV do AlPO_4 utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão (magnificação: 1.000 vezes).	66
Figura 3.6 – Micrografia obtida por MET do AlPO_4 utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão - escala 200 nm. ...	67
Figura 3.7 – Medida do tamanho médio das partículas de AlPO_4 . (a) Efeito do tempo de sonificação (amplitude de 7) e (b) efeito da concentração de AlPO_4	69
Figura 3.8 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do AlPO_4	70
Figura 3.9 – Termogravimetria e termogravimetria derivada do AlPO_4	72
Figura 4.1 – Amostras das miniemulsões de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) preparadas em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.	80

Figura 4.2 – Percentual em peso da camada de óleo separada por 20 minutos de centrifugação a 10.00 rpm em função do tempo de sonificação para as miniemulsões estireno, estireno/acrilato de <i>n</i> -butila e ODMA.	81
Figura 4.3 – Tamanho médio das gotas (D_w) em função do tempo de sonificação a amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.	82
Figura 4.4 – Distribuição do Tamanho de Gotas do monômero de estireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar.	84
Figura 4.5 – Sinal de Saída resultante do Fracionamento Hidrodinâmico Capilar das gotas de estireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.	85
Figura 4.6 – Tamanhos médios das gotas de estireno medidos por (a) Espalhamento Dinâmico de Luz e (b) Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%	86
Figura 4.7 – Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar.	87
Figura 4.8 – Tamanhos médios das partículas de poliestireno medidos por (a) Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e (b) Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF), em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.	88
Figura 4.9 – Distribuição do Tamanho de Gotas de Estireno e Partículas do Poliestireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar.	91
Figura 5.1 – (a) Estrutura molecular simplificada do Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS) e (b) esquema representativo da reação entre o AlPO_4 e o MPTMS	99
Figura 5.2 – Procedimento simplificado da funcionalização das nanopartículas de AlPO_4 com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS).	101
Figura 5.3 – Tamanho médio das partículas de AlPO_4 em estireno em função do tempo de sonificação, utilizando o estabilizador Span 60 e medido por DLS.	104

Figura 5.4 – (a) Tamanho médio volumétrico e (b) polidispersidade da distribuição (D_w/D_n) das partículas de $AlPO_4$ em estireno em função do tempo de sonificação, utilizando os estabilizadores Solsperse 24.000, 32.000, 36.000 e 39.000.	105
Figura 5.5 – Amostras resultantes da dispersão das nanopartículas de $AlPO_4$ em estireno (tempo de sonificação de 30 minutos) utilizando os estabilizadores Solsperse 24.000, 32.000, 36.000 e 39.000 após 1 hora.	106
Figura 5.6 – Distribuição do tamanho de partículas do $AlPO_4$ obtida pelo uso dos estabilizadores Solsperse 24.000, 32.000, 36.000 e 39.000 em 30 minutos de sonificação.	106
Figura 5.7 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila sem $AlPO_4$; (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila com 3% p/p de $AlPO_4$	108
Figura 5.8 – Distribuição do Tamanho das Partículas do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50), determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, contendo 3% p/p de fosfato de alumínio estabilizado com Solsperse 36.000 e o copolímero puro (padrão).	109
Figura 5.9 – Micrografias (MET) das partículas do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) resultante da adição de 3% p/p fosfato de alumínio.	110
Figura 5.10 – Espectro de EDX do filme formado pelo copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) com a adição de 3% p/p fosfato de alumínio estabilizado com Solsperse 36.000 da camada do látex da Coluna de Gradiente de Densidade.	111
Figura 5.11 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila com adição de 3% p/p de $AlPO_4$ e tempo de sonificação de 2 minutos; (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila com adição de 3% p/p de $AlPO_4$ e tempo de sonificação de 5 minutos; (c) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila com adição de 3% p/p de $AlPO_4$ e tempo de sonificação de 10 minutos.	112
Figura 5.12 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila com adição de 3% p/p de $AlPO_4$; (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila com adição de 5% p/p de $AlPO_4$	113

Figura 5.13 – Espectro FTIR das nanopartículas de AlPO_4 antes da funcionalização com MPTMS.	114
Figura 5.14 – Espectro FTIR das nanopartículas de AlPO_4 funcionalizadas com MPTMS em diferentes concentrações 5%, 10% e 20%.	115
Figura 5.15 – Distribuição do Tamanho das Partículas do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50), determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, contendo o fosfato de alumínio tratado com 5, 10 e 20% de MPTMS e Látex Padrão (sem adição de AlPO_4).	116
Figura 5.16 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila – AlPO_4 tratado com 5% de MPTMS; (c) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila – AlPO_4 tratado com 10% de MPTMS; e (d) Copolímero de Estireno/Acrilato de <i>n</i> -Butila – AlPO_4 tratado com 20% de MPTMS.	117
Figura 5.17 – Micrografia (MET) da amostra do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) contendo o fosfato de alumínio tratado com 5% de MPTMS da camada de látex da Coluna de Gradiente de Densidade.	118
Figura 5.18 – Espectro de EDX da composição química das partículas do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) com adição de 3% p/p de AlPO_4 tratado com 5% de MPTMS.	119
Figura 5.19 – Espectro de EDX da composição química do MTPMS puro (em etanol).	119
Figura 5.20 – Gradiente de densidade do: (a) copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 (b) copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila – AlPO_4 tratado com 5% de MPTMS.	120
Figura 5.21 – Distribuição do tamanho das partículas do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) determinado por fracionamento hidrodinâmico capilar, contendo 3% p/p de AlPO_4 estabilizado com Solsperse 36.000 e tratado com 5% de MPTMS.	121
Figura 5.22 – Micrografias das partículas do copolímero de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50) resultante da adição de 3% p/p de fosfato de alumínio (a) estabilizadas com Solsperse 36.000 e (b) tratado com 5% de MPTMS.	122

Figura 5.23 – Espectro de EDX do filme formado pelo copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) com adição de 3% p/p fosfato de alumínio (a) estabilizadas com Solsperse 36.000 e (b) tratado com 5% de MPTMS..... 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Localização das Energias de Ligação para as Nanopartículas de AlPO_4 .	62
Tabela 3.2 – Localização das Energias de Ligação para as Nanopartículas de AlPO_4 .	63
Tabela 3.3 – Bandas de Absorção do Espectro de FTIR das nanopartículas de AlPO_4 .	64
Tabela 3.4 – Testes realizados para a análise do tamanho médio das partículas de AlPO_4 .	68
Tabela 4.1 – Formulação utilizada para o preparo das miniemulsões no estudo da estabilidade da miniemulsão de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila (50/50), estireno e metacrilato de octadecila.	76
Tabela 4.2 – Formulação utilizada para as reações de miniemulsão.	78
Tabela 4.3 – Percentual da gota de monômero de estireno recoberta pelo surfatante SLS em função do tempo de sonificação.	83
Tabela 4.4 – Tamanhos médios das gotas de estireno e partículas de poliestireno medidos por Espalhamento Dinâmico de Luz, em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.	89
Tabela 4.5 – Tamanhos médios das gotas de estireno e partículas de poliestireno medidos por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.	89
Tabela 5.1 – Formulação utilizada no estudo de dispersão do AlPO_4 utilizando diferentes tipos de estabilizadores.	94
Tabela 5.2 – Diferentes tipos de estabilizadores, seus fornecedores e grupos reativos.	95
Tabela 5.3 – Formulações utilizadas nas reações de polimerização de estireno e acrilato de <i>n</i> -butila em miniemulsão para encapsulação do AlPO_4 estabilizado com Solsperse 36.000.	97
Tabela 5.4 – Formulação utilizada da funcionalização das nanopartículas de AlPO_4 com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS).	100

Tabela 5.5 – Formulação utilizada nas reações de polimerização de estireno/acrilato de <i>n</i> -butila em miniemulsão para encapsulação do AlPO_4 funcionalizado com diferentes percentuais de MPTMS.....	102
Tabela 5.6 – Tamanho médio das partículas de látex com 3% p/p e sem partículas de AlPO_4 estabilizadas com Solsperse 36.000.	108
Tabela 5.7 – Tamanho médio das partículas de látex com partículas de AlPO_4 funcionalizadas com MPTMS em diferentes concentrações. ...	116
Tabela 5.8 – Efeito da encapsulação do AlPO_4 na opacidade do filme formado medido pela razão de contraste (RC) a úmido.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RAFT	Agente de Polimerização Radicalar Controlada
CGD	Coluna Gradiente de Densidade
CMC	Concentração Micelar Crítica
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X
CHDF	Fracionamento Hidrodinâmico Capilar
HD	Hexadecano
HLB	<i>Hidrofílic Lipofílic Balance</i>
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LabMat	Laboratório Interdisciplinar de Materiais
LCP	Laboratório de Otimização e Controle de Processos
SLS	Lauril Sulfato de Sódio
MSDS	<i>Material Safety Data Sheet</i>
LMA	Metacrilato de Laurila
ODMA	Metacrilato de Octadecila
MMA	Metil Metacrilato
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
KPS	Persulfato de Potássio
PS	Poliestireno
RC	Razão de Contraste
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
MPTMS	Trimetoxisilano Propil Metacrilato
UHV	Ultra-Alto-Vácuo
UNICAMP	Universidade de Campinas
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

LISTA DE SÍMBOLOS

HCl	Ácido Clorídrico
Al	Alumínio
a_s	Área Superficial Coberta por mol de Surfactante
a_p	Área Superficial Total das Partículas de Polímero
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
C	Carbono
$[E]^{aq}$	Concentração de Emulsificante na Fase Aquosa
$[E]^T$	Concentração Total de Surfactante na Fase Aquosa
D_p	Densidade de Partícula
d_{10}	Diâmetro Linear Médio
D_n	Diâmetro Médio Numérico
D_w	Diâmetro Médio Ponderal
D_v	Diâmetro Médio Volumétrico
SiO ₂	Dióxido de Silício
TiO ₂	Dióxido de Titânio
AlPO ₄	Fosfato de Alumínio
P	Fósforo
NaOH	Hidróxido de Sódio
OH	Hidroxila
ρ	Massa Específica
N_p	Número de Partículas
O	Oxigênio
P ₂ O ₅	Pentóxido do Fósforo
Ag	Prata
BaSO ₄	Sulfato de Bário
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio Anídrico
CdS	Sulfeto de Cádmio
T_g	Temperatura de Transição Vítea
CCl ₄	Tetracloroeto de Carbono
V_b	Valor de Reflectância obtido Sobre a Parte Branca da Leneta
V_p	Valor de Reflectância obtido Sobre a Parte Preta da Leneta
V^{aq}	Volume da Fase Aquosa

SUMÁRIO

Capítulo I.....	33
Introdução	33
1.1 Objetivos	35
1.1.1 Objetivo Principal	35
Capítulo II	37
Revisão Bibliográfica.....	37
2.1 Introdução	37
2.2 Polimerização em Emulsão Convencional.....	38
2.3 Polimerização em Miniemulsão.....	42
2.3.1 Aplicações da Miniemulsão.....	45
2.4 Encapsulação de Partículas Inorgânicas.....	47
2.4.1 Encapsulação de Partículas Inorgânicas pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão.....	49
2.4.1.1 Dispersão das Partículas Inorgânicas para Encapsulação pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão.....	53
2.5 Pigmento Branco de Fosfato de Alumínio	56
Capítulo III.....	57
Caracterização das Nanopartículas de AlPO_4	57
3.1 Introdução	57
3.2 Material e Métodos	58
3.2.1 Composição Química e Natureza de Superfície.....	58
3.2.2 Análise Microestrutural.....	59
3.2.3 Tamanho Médio de Partículas.....	59
3.2.4 Área Superficial e Porosidade.....	60
3.2.5 Massa Específica.....	61

3.2.6	Variações de Massa e Comportamento Térmico	61
3.3	Resultados e Discussão	61
3.3.1	Composição Química e Natureza de Superfície	61
3.3.2	Análise Microestrutural	65
3.3.3	Tamanho Médio de Partículas	67
3.3.4	Área Superficial e Porosidade	70
3.3.5	Massa Específica	71
3.3.6	Variações de Massa e Comportamento Térmico	71
3.4	Conclusões	73
Capítulo IV	75
Estabilidade da Miniemulsão	75
4.1	Introdução	75
4.2	Material e Métodos	76
4.2.1	Centrifugação.....	76
4.2.2	Tamanho Médio das Gotas/Partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF).....	77
4.2.3	Cálculo da Concentração de Surfatante na Fase Aquosa (Livre e na Forma de Micelas).....	79
4.3	Resultados e Discussão	80
4.3.1	Centrifugação.....	80
4.3.2	Tamanho Médio das Gotas/Partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF).....	83
4.4	Conclusões.....	92
Capítulo V	93
Encapsulação das Nanopartículas de $AlPO_4$	93
5.1	Introdução	93
5.2	Material e Métodos	94

5.2.1 Estudo da Dispersão e Estabilidade das Nanopartículas de AlPO_4	94
5.2.2 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Estabilizadas com o Solsperse 36.000 via Polimerização em Miniemulsão.....	96
5.2.3 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Funcionalizadas com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS) via Polimerização em Miniemulsão.....	99
5.2.4 Efeito da Encapsulação do AlPO_4 na Opacidade do Látex Produzido.....	102
5.3 Resultados e Discussão.....	103
5.3.1 Estudo da Dispersão e Estabilidade das Nanopartículas de AlPO_4	103
5.3.2 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Estabilizadas com o Solsperse 36.000 via Polimerização em Miniemulsão.....	107
5.3.3 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Funcionalizadas com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS) via Polimerização em Miniemulsão.....	114
5.3.3.1 Funcionalização das Nanopartículas de AlPO_4	114
5.3.3.2 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Funcionalizadas com MPTMS.....	115
5.3.4 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 – Comparação entre Estabilização com Solsperse 36.000 e Funcionalização com MPTMS.....	120
5.3.5 Efeito da Encapsulação do AlPO_4 na Opacidade do Látex Produzido.....	123
5.4 Conclusões.....	125
Conclusões.....	127
Referências.....	131

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

“Uma longa viagem começa com um único passo.”
Lao-Tsé

Os processos de polimerização em miniemulsão combinam muitas características atraentes da polimerização em emulsão convencional (não utiliza solventes, maior facilidade de controle de temperatura e a compartimentalização dos radicais nas partículas de polímero que permite obter simultaneamente altas velocidades de polimerização e polímeros de elevada massa molar) com a possibilidade de usar reagentes insolúveis em água (El-Aasser e Miller, 1997; Asua, 2002). E, portanto, permitem a produção de nanopartículas com características únicas e de grande interesse comercial, que não podem ser produzidas por outra técnica de polimerização. Dentre estes materiais podem-se destacar: nanopartículas ocas, encapsulação de sólidos inorgânicos, polímeros dispersos com microestrutura bem definida obtidos via polimerização radicalar viva, latexes altamente hidrofóbicos que formam filmes mais resistentes em relação à água, entre outros.

Neste contexto, partículas inorgânicas são utilizadas nas indústrias de polímeros como pigmentos e cargas. Estas partículas são introduzidas na formulação para diminuir seu custo ou melhorar algumas de suas propriedades, tais como: resistência à tração e resistência à abrasão, ópticas, magnéticas ou propriedades condutoras. Entretanto, estas partículas tendem a aglomerar quando introduzidas em filmes poliméricos. A aglomeração de pigmentos, por exemplo, provoca um prejuízo ainda maior nas indústrias de tintas, onde a característica óptica do pigmento é desejada. Este problema de aglomeração pode ser sanado a partir da encapsulação da carga inorgânica com um polímero que apresente caráter semelhante ao do agente ligante que é empregado na formulação da tinta. Quando a distribuição do pigmento no filme final da tinta é melhorada, a durabilidade e as propriedades mecânicas do filme também são melhoradas (Oliveira *et al.*, 2002).

Segundo Erdem *et al.* (2000), a encapsulação com polímeros é uma técnica largamente empregada nas indústrias de produtos farmacêuticos, agrícolas, de cosméticos e de revestimentos. Este processo é muitas vezes utilizado por razões de toxidade, para mascarar gosto e odor, ou para facilitar a estocagem e o transporte do produto encapsulado.

A encapsulação de partículas inorgânicas de tamanhos submicrométricos, como o dióxido de titânio (TiO_2), negro de fumo, magnetita, quartzo, talco, dióxido de silício (SiO_2), sulfeto de cádmio (CdS), sulfato de bário (BaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3), vem sendo investigada nos últimos anos através da utilização de diferentes métodos de polimerização, incluindo polimerização em emulsão, polimerização interfacial, polimerização em suspensão e, mais recentemente, a polimerização em miniemulsão. Os resultados obtidos pela técnica da polimerização em miniemulsão vêm sendo bastante promissores por apresentar a vantagem das partículas inorgânicas poderem ser dispersas diretamente nas gotas de monômero se tornando encapsuladas quando as gotas da miniemulsão são polimerizadas (Erdem *et al.*, 2000).

Miniemulsões são classicamente definidas como dispersões aquosas de gotículas de óleo, relativamente estáveis, dentro de uma faixa de tamanhos de 50 a 500 nm. São preparadas através de um sistema contendo a fase orgânica, água, um surfatante e um co-estabilizador (Landfester *et al.*, 1999). Os latexes poliméricos produzidos encontram amplo campo de aplicações industriais, desde adesivos, revestimento de papel, tintas e vernizes, que requerem a formação de filmes contínuos, até sistemas de liberação controlada de medicamentos. O copolímero de poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila), em função da combinação de propriedades, encontra grande aplicação nas indústrias de papel e de tintas a base de água para aplicação em superfícies externas onde o látex estará sujeito a grandes variações de temperatura, incidência de radiação solar e chuva.

Diante do exposto acima, este trabalho visa à utilização do processo de polimerização em miniemulsão para obtenção de látex que contenha fosfato de alumínio na sua constituição. Com relação à originalidade do trabalho, esta se encontra no fato de utilizar a técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação das nanopartículas de fosfato de alumínio (AlPO_4).

1.1 OBJETIVOS

Esta tese de doutorado envolveu a incorporação de nanopartículas de fosfato de alumínio em partículas do copolímero de poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila) através da técnica de polimerização em miniemulsão, buscando desta forma, desenvolver um látex que contenha as nanopartículas de fosfato de alumínio na sua constituição.

1.1.1 Objetivo Principal

O objetivo principal da encapsulação do fosfato de alumínio é de promover uma maior interação entre o material inorgânico e a matriz polimérica, melhorando desta forma:

- As propriedades do sistema composto, com ênfase nas propriedades óticas;
- A dispersão do pigmento, uma vez que o mesmo fica encapsulado dentro das nanopartículas do polímero.

Para o melhor desenvolvimento e cumprimento do objetivo principal, este trabalho encontra-se dividido nas seguintes etapas:

- Caracterização das nanopartículas de fosfato de alumínio através das técnicas de Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Método Brunauer-Emmett-Teller (BET), Picnometria de Gás, Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG);
- Estudo da estabilidade das miniemulsões de estireno/acrilato de *n*-butila, por meio testes de Centrifugação, Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF) utilizando as miniemulsões formadas pelos monômeros metacrilato de octadecila e estireno para fins de comparação;
- Definição da condição mais favorável de estabilidade através da técnica de centrifugação e determinação do tamanho médio de gotas/partículas ideal a ser empregado na encapsulação do material inorgânico através das técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF);

- Investigação das condições requeridas para a promoção de boa dispersão das nanopartículas de fosfato de alumínio (AlPO_4) no monômero em função do tipo de estabilizador, tamanho médio das gotas e partículas produzidas por meio da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS);
- Realização das reações de polimerização do copolímero de poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila) em miniemulsão na presença de 3% p/p de AlPO_4 utilizando o estabilizador selecionado e avaliar a eficiência de encapsulação por meio de Gradiente de Densidade e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e tamanho médio das partículas do látex final por meio de Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF);
- Promoção da síntese de partículas do copolímero poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila) via miniemulsão na presença de 3% p/p de fosfato de alumínio com superfície quimicamente modificada com trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) em diferentes percentuais e avaliar a eficiência de encapsulação e tamanho médio das partículas finais;
- Avaliação do efeito da encapsulação do AlPO_4 em diferentes condições na opacidade do látex de poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila).

Para facilitar a compreensão, este trabalho foi dividido em seis capítulos. O Capítulo I traz a Introdução. No Capítulo II é apresentada a Revisão Bibliográfica com os principais fundamentos teóricos necessários ao desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo III é descrito a Caracterização das Nanopartículas de AlPO_4 introduzidas no processo de Polimerização em Miniemulsão. No Capítulo IV o estudo da Estabilidade da Miniemulsão de estireno/acrilato de *n*-butila é abordado. No Capítulo V a Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 com propriedades de superfície conhecidas, via miniemulsão, é apresentado, bem como o efeito da encapsulação do AlPO_4 em diferentes condições na opacidade do látex produzido. E finalmente, no Capítulo VI são apresentadas as Conclusões do trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”.
Isaac Newton

2.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão bibliográfica acerca do sistema de polimerização em emulsão, dando destaque à polimerização em miniemulsão, objeto de estudo deste trabalho, e, portanto temas relacionados ao processo, como a nucleação das partículas, influência da quantidade de surfactante e co-estabilizadores, vantagens e desvantagens da técnica e finalmente suas principais aplicações serão abordadas detalhadamente.

Em seguida será apresentada uma revisão sobre a encapsulação de sólidos inorgânicos pela técnica de polimerização em miniemulsão, dando ênfase aos aspectos técnicos importantes para a promoção de uma incorporação bem sucedida da carga inorgânica na matriz polimérica.

Por fim, é feita uma descrição sucinta acerca do processo de fabricação e características do pigmento inorgânico utilizado neste trabalho.

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO CONVENCIONAL

A polimerização em emulsão é uma das técnicas de polimerização, em meio heterogêneo, mais utilizadas na indústria. Seus polímeros são utilizados em vários campos; incluindo coberturas, pinturas, tintas, adesivos e borrachas. Mais recentemente, os polímeros produzidos por emulsão têm sido utilizados também em cromatografia, microscopia eletrônica, medicamentos e medidas bioquímicas (Araújo, 1999). Nesta técnica o meio reacional é essencialmente de água, monômeros, surfatante e um iniciador solúvel em água (Casey, 2009).

Basicamente, em uma polimerização em emulsão convencional, as moléculas de surfatante se organizam em micelas na fase aquosa, as quais incham com monômero, como pode ser observado no esquema representativo apresentado na Figura 2.1. O monômero restante permanece tanto na forma de gotas dissolvido na fase aquosa, dependendo da solubilidade do mesmo em água. Há uma grande diferença em tamanho e número de micelas inchadas e gotas. Em uma formulação contendo 20% de monômero, as micelas tipicamente encontram-se na faixa de 5 a 10 nm de diâmetro e na quantidade de 10^{20} por litro, enquanto que os tamanhos das gotas de monômero estão em escala micrométrica e em quantidade aproximada de 10^{12} por litro (El-Aasser, 2006). Em função do número de micelas ser maior que o número de gotas, a área superficial micelar total é expressivamente maior do que a área superficial total das gotas de monômero. Os radicais livres na fase aquosa têm maior probabilidade em encontrar as micelas, transformando-se em *locus* principal da polimerização (Casey, 2009).

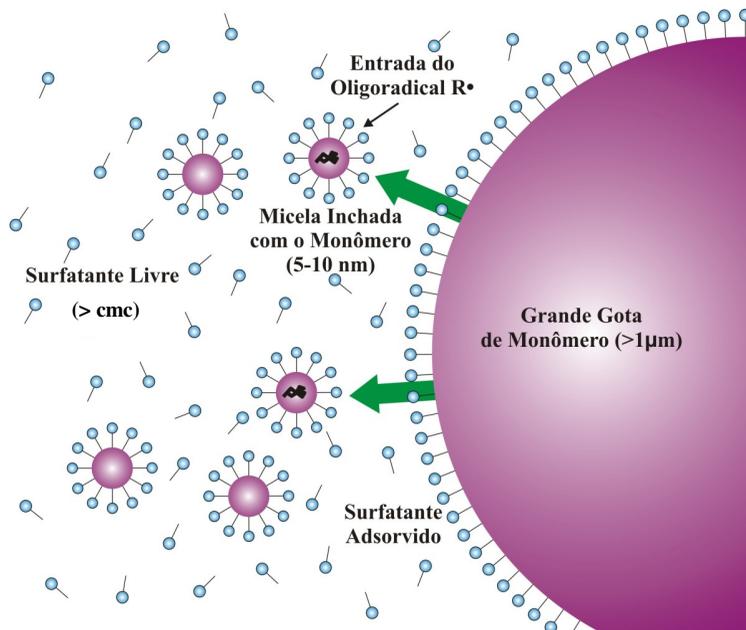


Figura 2.1 – Esquema representativo do mecanismo da polimerização em emulsão (Anderson, 2002).

De acordo com a Teoria de Harkins (1945), com base no número de partículas e das fases presentes, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão, conforme esquematizado na Figura 2.2 e descrito a seguir:

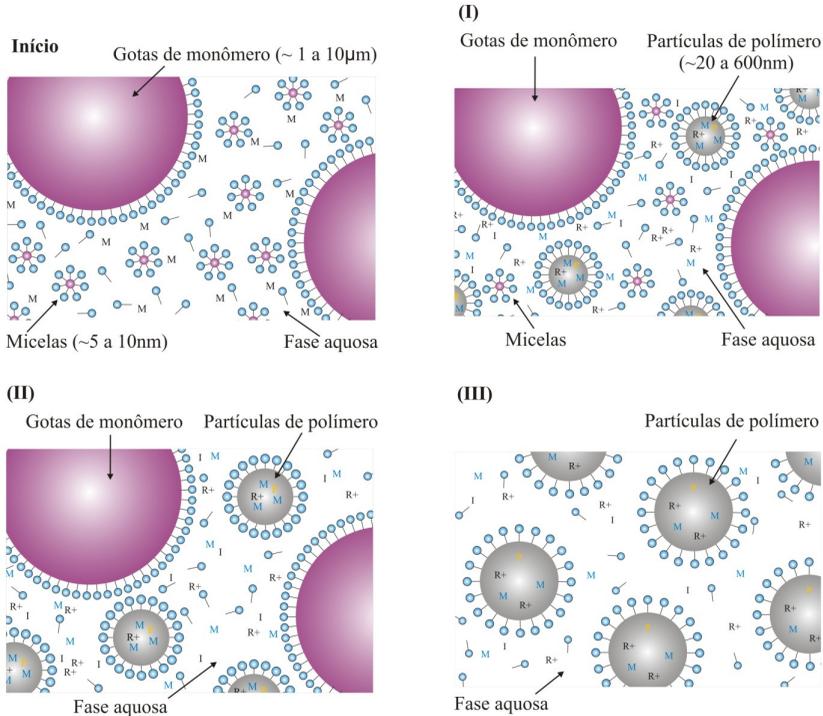


Figura 2.2 – Esquema representativo dos intervalos típicos da polimerização em emulsão (Sayer, 1994).

Intervalo I: A nucleação das partículas - O surfatante está em parte dissolvido na água, parte na superfície das gotas de monômero estabilizando-as e sob a forma de micelas, isto é, várias moléculas arranjadas em forma esférica com a parte apolar voltada para o centro, criando uma região hidrofóbica para onde ocorre a migração de moléculas de monômero que se encontram na fase aquosa. A decomposição térmica do iniciador gera os radicais livres na fase aquosa, que entram nas micelas, dando início à nucleação das partículas. Trata-se de uma fase transitória e rápida. Nesta etapa, a conversão é inferior a 10 %, o sistema apresenta mudanças, ocorre a nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas aumenta nesta etapa e se mantém constante durante as etapas seguintes.

Intervalo II: O crescimento das partículas - Com o avanço da polimerização, moléculas de monômero provenientes das gotas difundem-se através da fase aquosa para as micelas, que crescem e formam as partículas de polímero inchadas com monômero. Nesta fase, a conversão está em torno de 10 a 40%. Com o aumento do tamanho das partículas de polímero, mais emulsificante é transferido da fase aquosa para que seja mantido o equilíbrio do sistema. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A transição entre o intervalo II e o intervalo III, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá a transição do intervalo II para o intervalo III.

Intervalo III - Etapa final de polimerização - Uma vez que o sistema se constitui exclusivamente de partículas de polímero inchadas pelo monômero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente devido ao consumo do monômero dentro das partículas. Durante essa etapa ainda pode ser observado o efeito gel. O efeito gel ocorre dentro das partículas de polímero a altas conversões através de uma redução significativa da mobilidade dos radicais livres, que é controlada por um mecanismo de difusão. Este evento causa um aumento do número médio de radicais por partícula, gerando uma aceleração na velocidade de polimerização.

Além do proposto na Teoria de Harkins (1945), foi observado que a nucleação também pode ocorrer na fase aquosa; as cadeias de polímero crescem até atingirem um tamanho crítico, precipitando depois (nucleação homogênea). Estas partículas precipitadas podem ser estabilizadas pelo surfatante e inchar com monômero, tornando-se *loci* de polimerização, ou agregar com outras partículas em crescimento. As gotas de tamanho micrométrico agem como reservatórios, das quais o monômero difunde por meio da água para os sítios de reação (Casey, 2009).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão, e, isto inclui a copolimerização, é a possibilidade de sintetizar tanto latexes com diferentes propriedades (morfologia, distribuição de tamanho de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes, etc.) como polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, distribuição de massas molares, grau de cristalinidade, entre outras). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante para a obtenção de polímeros via radicais livres e, quando comparada

com os outros métodos de polimerização, apresenta ainda as seguintes vantagens (Dos Santos, 1996):

- O problema de transferência de calor durante a reação é minimizado devido à utilização de água como fase contínua;
- Fatores ambientais ligados à ausência de solventes orgânicos;
- O produto final da reação é um líquido;
- Taxa de polimerização é usualmente muito maior que nos processos em solução ou em massa;
- Permite obter polímeros de massa molar elevada a uma velocidade relativamente alta, quando comparada com as outras técnicas de polimerização.

2.3 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

As miniemulsões estão relacionadas às emulsões convencionais em função de ambas consistirem de uma fase monomérica dispersa, uma fase aquosa contínua e um surfatante, o qual proporciona estabilidade coloidal às gotas de monômero e as partículas de polímero em formação. Entretanto, a polimerização em miniemulsão difere da emulsão convencional na sua forma fundamental: na sua preparação e no seu mecanismo, no qual as próprias gotas podem ser o *loci* da nucleação e polimerização. As pequenas e numerosas gotas fornecem área superficial suficiente para competir eficazmente pelos radicais livres, bem como área superficial ampla para a adsorção de surfatante. Em função da concentração de surfatante livre ser menor que a concentração micelar crítica (CMC), as micelas não são formadas e a nucleação da gota pode tornar-se o mecanismo de nucleação predominante (Casey, 2009).

A polimerização em miniemulsão pode apresentar algumas vantagens sobre a emulsão convencional. Por exemplo, se a polimerização envolve um composto muito insolúvel, este apresenta dificuldade para passar pela fase aquosa em emulsão convencional para entrar nas partículas, mas pode ser adicionado diretamente nas gotas da miniemulsão que são o *loci* de polimerização. O látex formado por miniemulsão também pode apresentar uma viscosidade e estabilidade coloidal diferente da emulsão convencional.

Segundo Landfester *et al.* (1999), miniemulsões são classicamente definidas como dispersões aquosas de gotículas de óleo, relativamente estáveis dentro de uma faixa de tamanho de 50 a 500 nm.

São preparadas através de um sistema contendo a fase orgânica, água, um surfatante e um co-estabilizador e a formação de partículas ocorre preferencialmente pela entrada de um radical, para o caso de iniciador solúvel na fase aquosa, em uma gota pré-existente da miniemulsão. A Figura 2.3 ilustra um esquema representativo do mecanismo da polimerização em miniemulsão.

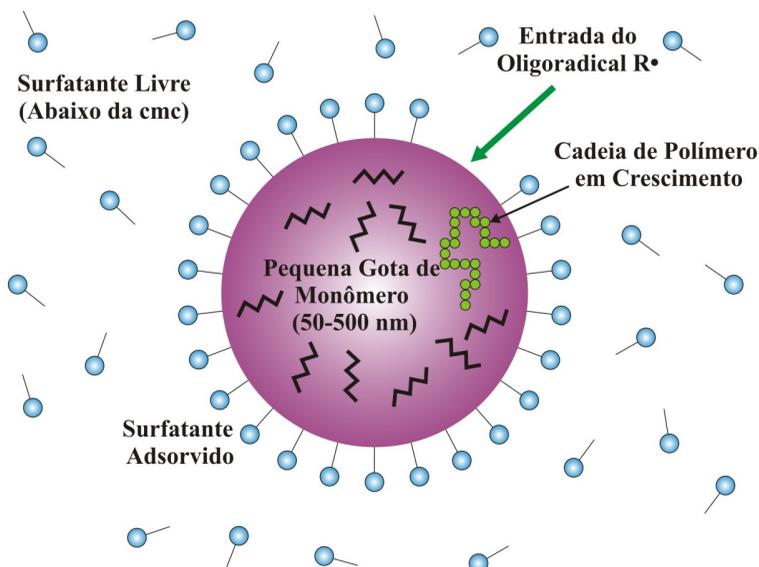


Figura 2.3 – Esquema representativo do mecanismo da polimerização em miniemulsão (Anderson, 2002).

Para criar uma emulsão de gotas muito pequenas, as mesmas devem ser estabilizadas evitando a degradação de *Ostwald*, por processos difusionais, e a coalescência das gotas, por colisões. A estabilização, a qual minimiza a coalescência das gotas é efetuada pela adição de um tensoativo apropriado. Havendo a formação de uma miniemulsão, a degradação difusional é retardada através da adição de uma pequena quantidade de um agente co-estabilizador, que normalmente é altamente solúvel no monômero e insolúvel na água (agente hidrófobo), como o hexadecano (HD) (Landfester *et al.*, 1999).

Portanto, o co-estabilizador é o componente que torna miniemulsões possíveis. Trabalhos iniciais em miniemulsão utilizavam o álcool cetílico como co-estabilizador. Foi observado que a mistura de estireno, álcool cetílico, lauril sulfato de sódio e água formavam uma

emulsão estável sob simples agitação (Ugestad *et al.*, 1973). O álcool cetílico mostrou atuar de modo a contribuir com o surfatante na superfície da gota dificultando e prevenindo a coalescência. Por causa da sua atividade de superfície, o álcool cetílico era chamado de “co-surfatante”. A estabilidade das emulsões era aumentada extremamente quando as mesmas eram submetidas a alto cisalhamento, como por exemplo, através do uso de um ultra-som. Trabalhos posteriores utilizaram alcanos de longa cadeia, como o hexadecano, fornecendo nesses casos, tamanhos menores de gotas, partículas com distribuições bastante estreitas após a polimerização e taxas de polimerização mais rápidas (Tang *et al.*, 1991 e Miller, 1994). Entretanto, em função do hexadecano atuar somente como agente na redução da degradação difusional e não tem atividade de superfície, o uso de dispositivos promotores de alta força de cisalhamento para formar a miniemulsão se torna necessário. Ainda, o nome “co-surfatante” não demonstra de forma precisa a carência da atividade de superfície do hexadecano. Desta forma, o nome “co-estabilizador” tornou-se mais apropriado na descrição do papel do hexadecano na estabilização da miniemulsão.

A eficiência da nucleação das gotas na miniemulsão pode ser aumentada através da adição de certa quantidade de polímero (aproximadamente 1%) na fase monomérica antes da formação da miniemulsão (Miller, 1994). O polímero adicionado atua na forma de garantir a existência de todas as gotas, não permitindo o desaparecimento das mesmas por difusão do monômero. Uma vez que o polímero é grande demais para possuir qualquer solubilidade em água, permanece nas gotas originais de monômero, a não ser que ocorra alguma instabilidade coloidal (El-Aasser e Sudol, 2004). Isto foi também observado por Anderson (2002), onde testes foram realizados incluindo a adição de diferentes tipos de polímeros, (poli(acrilato de *n*-butila), poli(acrilato de 2-etil-hexila), poli(acrilato de laurila) e poli(acetato de vinila), todos com massa molar aproximada de 100.000 g/mol, em miniemulsões de estireno e variações na composição da fase monomérica (acrilato de *n*-butila, estireno/acrilato de *n*-butila e metacrilato de metila).

A polimerização em miniemulsão permite o uso de iniciadores solúveis na fase aquosa (como nas reações de polimerização em emulsão) ou solúveis em óleo. Estes últimos são indicados para reações que envolvem monômeros que apresentam uma alta solubilidade em água (por exemplo, Metacrilato de Metila (MMA)), evitando a nucleação secundária na fase aquosa, e também para polimerização de monômero com solubilidade extremamente baixa na água (por exemplo,

metacrilato de laurila (LMA)). Neste caso, a concentração do monômero na fase aquosa não é suficiente para criar oligoradicaís capazes de entrar nas gotas (Landfester, 2001).

2.3.1 Aplicações da Miniemulsão

O processo de polimerização em miniemulsão combina muitas características atraentes da polimerização em emulsão convencional, permitindo a produção de latexes que não podem ser preparados através dos métodos convencionais, como a utilização de monômeros altamente insolúveis em água, ou encapsulação de pigmentos e óleos. A Figura 2.4 ilustra as várias aplicações possíveis da técnica. Os exemplos destas aplicações encontram-se listados abaixo (Casey, 2009):

- A polimerização em miniemulsão pode ser utilizada para polimerizar monômeros insolúveis em água, tais como os derivados de óleos vegetais ou de outros recursos renováveis. Isto poderia ser particularmente útil na produção de filmes livres de solventes reticulados a temperatura ambiente para a indústria de revestimento como uma alternativa ecológica para as resinas alquídicas base solvente (Spagnola, 2008; Quintero *et al.*, 2006).
- Latexes de poliestireno e metacrilato de butila com tamanho médio de partícula de 50 nm e distribuição de tamanho estreita, anteriormente possível de sintetizar por polimerização em microemulsão, pode ser produzido via polimerização em miniemulsão com iniciação redox a baixas temperaturas (Anderson *et al.*, 2002).
- Particularmente, a polimerização em miniemulsão é bastante adequada para polimerizações radicalares controladas, se comparada à polimerização em emulsão, em função do agente de controle não ter que difundir através da fase aquosa, permitindo um melhor controle da distribuição da massa molar e distribuição da composição de copolímeros (Cunningham, 2002).
- Encapsulação de pigmentos, como o dióxido de titânio (Erdem *et al.*, 2000) e negro de fumo (Bechthold *et al.*, 2000), que podem ser incorporados eficazmente via polimerização em miniemulsão.
- Os polímeros obtidos através de reações de condensação, como poliuretanos e alquídicos, são tipicamente produzidos por processos utilizando solventes. Entretanto, esses

polímeros podem ser dissolvidos em misturas de monômeros acrílicos e miniemulsificados, para então serem polimerizados, criando partículas híbridas. Não apenas os custos são diminuídos pela incorporação de acrílicos, os quais são mais baratos, mas as partículas híbridas resultantes são base água e o processo é livre de solventes (Li *et al.*, 2005). Filmes produzidos pela coalescência de partículas híbridas de poliuretano/poliacrílico foram considerados serem mais homogêneos e com melhores propriedades mecânicas e de superfície que filmes feitos de blendas dos mesmos polímeros (Wang *et al.*, 2005).

- Nanopartículas de polímeros insolúveis em água podem ser produzidos através da dissolução do polímero em um solvente apropriado, miniemulsificando em água e removendo o solvente de modo a criar um látex “artificial”. A *FMC Corporation* produz um revestimento para medicamentos, chamado Aquacoat®, utilizando essa tecnologia (FMC Corporation, 2009).

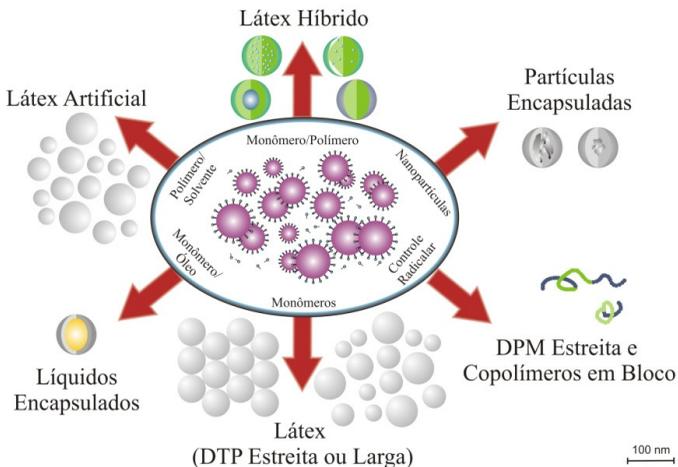


Figura 2.4 – Possíveis aplicações da tecnologia de miniemulsão (Sudol, s.d.).

2.4 ENCAPSULAÇÃO DE PARTÍCULAS INORGÂNICAS

A encapsulação de partículas inorgânicas de tamanhos submicrométricos vem sendo investigada nos últimos anos através da utilização de diferentes métodos de polimerização. Caris *et al.* (1989 e 1990) utilizaram a técnica de emulsão convencional para encapsular partículas de dióxido de titânio através da modificação da superfície das mesmas com agentes de acoplamento de titanato. Nos trabalhos de Janssen (1994) foi constatado que um aumento da eficiência de encapsulação foi alcançado através da adição semi-contínua do monômero no reator, com sistema de iniciação do tipo redox, após as partículas de dióxido de titânio serem modificadas com o uso de agentes de acoplamento. Ruckenstein *et al.* (1988 e 1990) utilizaram a polimerização em emulsão para a encapsulação de partículas de alumina de tamanhos submicrométricos com acrilamida reticulada. Furasawa *et al.* (1985) empregaram a polimerização em emulsão convencional para estudar a encapsulação de partículas de sílica através da dispersão das mesmas em água utilizando uma camada densa de hidroxipropilcelulose em uma solução de surfatante. A polimerização ocorreu na camada hidrofóbica das partículas de sílica, formada pela hidroxipropilcelulose e moléculas de surfatante adsorvidas.

Mahabadi *et al.* (1991 e 1993) utilizaram a abordagem do sistema de polimerização em semi-suspensão com o objetivo de encapsular negro de fumo para a fabricação de toner. A grande diferença de densidade do monômero e das partículas de negro de fumo resultou na separação das fases orgânica e das partículas de pigmento, sendo superada através do aumento da viscosidade da fase orgânica pela substituição de parte do monômero por polímero. Após a adição dessas partículas de pigmento, todo o sistema foi emulsificado em água deionizada contendo surfatantes, seguido da conversão de 100% do monômero em polímero. Foi também observado que a hidrofobicidade e hidrofilidade das partículas de pigmento executam um papel importante na morfologia das partículas finais.

Templeton-Knight *et al.* (1990 e 1991) tentaram encapsular partículas de dióxido de titânio através da cavitação ultra-sônica. Monômeros como o estireno ou metacrilato de metila foram adicionados à dispersão das partículas inorgânicas em água. Durante as etapas iniciais da polimerização, a dispersão das partículas inorgânicas foi sujeita a cavitação ultra-sônica. O uso da sonificação resultou em um aumento da dispersão das partículas do pigmento, bem como, da conversão do monômero em polímero. Cada partícula do pigmento

inorgânico dispersa no meio agiu como *locus* para a precipitação de oligômeros em crescimento na fase aquosa.

Liable *et al.* (1973) estudaram a encapsulação de partículas de pigmento contendo grupos hidroxila na superfície pelo uso de polímeros quimicamente ativados como o poliestireno com terminação clorosilano e alcoxisilano. Ambos os métodos resultaram em um polímero quimicamente ligado à superfície das partículas do pigmento.

Hsieh *et al.* (1992) investigaram a encapsulação de diferentes tipos de pigmentos inorgânicos através da polimerização interfacial. As partículas inorgânicas foram primeiramente estabilizadas estericamente utilizando copolímeros em bloco do tipo AB ou ABA.

Arai *et al.* (1979) utilizaram a técnica de polimerização livre de emulsificantes para a encapsulação de partículas de BaSO₄. Oligômeros com superfície ativa adsorvidos na superfície das partículas formaram uma camada hidrofóbica, onde posteriormente a reação de polimerização tomou lugar. Foi reportado que a difusão do monômero das gotas de monômero para o *locus* de polimerização na superfície das partículas foi afetada pelo cisalhamento que o sistema foi submetido.

Haga *et al.* (1991) encapsularam partículas de dióxido de titânio com poliestireno e metacrilato de metila através da compatibilização das cargas de superfície do polímero com a superfície das partículas através da adição de Ácido Clorídrico ou Hidróxido de Sódio.

Polimerização em dispersão foi também empregada para a encapsulação de partículas de sílica de tamanhos submicrométricos com diferentes tipos de polímeros, como, poliestireno, polianilina e polipirrol (Bourgeat-Lami *et al.*, 1996 e 1998; Terril *et al.*, 1993; Maeda *et al.*, 1995).

Como pode ser observado através dos métodos de encapsulação acima descritos, a encapsulação de partículas inorgânicas é um técnica bastante complexa e requer uma boa dispersão das partículas inorgânicas no meio, de modo a cumprir a reação de polimerização e obter boas propriedades físicas e mecânicas do produto final. Segundo Erdem (1999), na polimerização em emulsão convencional, o principal *locus* da nucleação das partículas é tanto na fase aquosa quanto nas micelas inchadas por monômeros. O local dominante para a nucleação da partícula irá depender da solubilidade dos monômeros em água e da quantidade do surfatante no sistema. A complexidade do mecanismo de nucleação das partículas e a dispersão das partículas inorgânicas na fase contínua antes e durante a reação de polimerização são as dificuldades encontradas na polimerização em emulsão convencional.

Tendo em vista os resultados reportados na literatura e a complexidade do mecanismo de nucleação das partículas na polimerização em emulsão convencional, a realização da encapsulação de pigmentos em sistemas base água requer a superação de três condições principais. Primeiro, a natureza da superfície do pigmento possui um papel significativo no processo de encapsulação. Para alcançar a compatibilidade entre o polímero e a superfície das partículas do pigmento, diferentes tipos de surfatantes iônicos, polímeros e agentes de acoplamento devem ser utilizados com o objetivo de modificar as superfícies do pigmento (Caris, 1990). Segundo, as dificuldades em superar a hidrofobicidade da superfície das partículas de pigmento favorece o uso de monômeros hidrofílicos (metacrilato de metila, acetato de vinila e acrilato de etila) ao invés dos hidrofóbicos (estireno). E em terceiro, a escolha apropriada do iniciador, emulsificante e condições de polimerização é requerida para o controle da formação do polímero na superfície das partículas inorgânicas. Como pode ser observado, o emprego da técnica de polimerização em emulsão convencional para a encapsulação de partículas inorgânicas apresenta dificuldades.

2.4.1 Encapsulação de Partículas Inorgânicas pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão

Características da técnica de polimerização em miniemulsão, como o controle do tamanho das gotas e a possibilidade da nucleação de todas as gotas, oferecem vantagens significativas sobre a polimerização em emulsão convencional para a encapsulação de partículas inorgânicas (Erdem, 1999). Recentemente, os resultados obtidos através do uso da técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação de partículas inorgânicas vêm sendo considerado bastante promissores.

Em síntese, a encapsulação de partículas inorgânicas pela técnica de polimerização em miniemulsão é realizada em duas etapas, como pode ser melhor observado na Figura 2.5. Primeiramente, a carga já hidrófoba ou hidrofobizada (através de um tratamento químico, uso de um estabilizador ou uso de um surfatante de baixo HLB (*Hidrofílica Lipofílica Balance*) de modo a aumentar a afinidade da carga inorgânica no meio orgânico), deve ser dispersa no monômero. Vale acrescentar que as cargas hidrofílicas requerem uma superfície hidrofóbica para serem dispersas no monômero. Posteriormente, esta mistura é miniemulsificada na fase aquosa, com o emprego de um surfatante com HLB elevado, o qual tem uma maior tendência de estabilizar o monômero (polímero). É importante destacar que a caracterização e o

conhecimento detalhado da natureza da carga inorgânica utilizada possuem um papel fundamental na determinação do tipo de tratamento e de estabilizador a ser utilizado para a promoção da encapsulação eficiente da mesma.

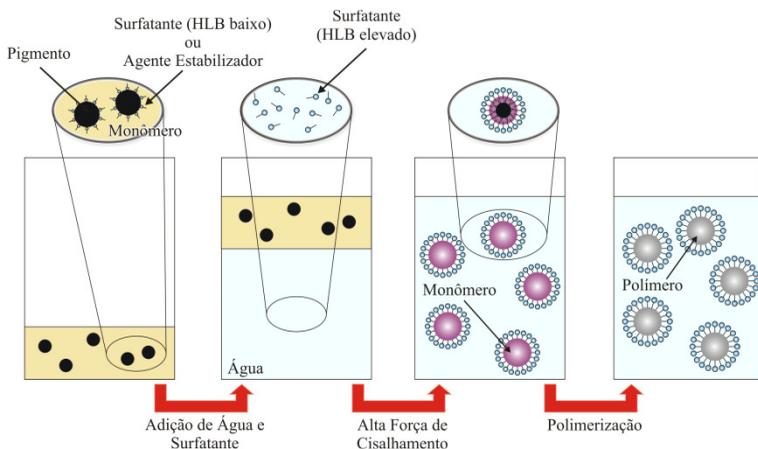


Figura 2.5 – Princípio de encapsulação através da técnica de polimerização via miniemulsão (Landfester e Antonietti, 2004).

Erdem *et al.* (1999 e 2000), aplicaram a técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação de dióxido de titânio (TiO_2) em partículas de poliestireno. As tentativas de encapsulação que obtiveram maior sucesso foram aquelas nas quais as partículas de dióxido de titânio, tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas, foram dispersas no monômero, estireno, antes da formação e polimerização da miniemulsão. As dispersões de dióxido de titânio em estireno foram preparadas através da sonificação do TiO_2 na presença de um estabilizador estérico (OLOA 370). As miniemulsões foram preparadas pela dispersão da fase monomérica (contendo hexadecano como co-estabilizador e poliestireno para aumentar a nucleação das gotas) em água utilizando lauril sulfato de sódio (SLS) como surfatante. Os latexes resultantes da polimerização subsequente foram caracterizados em termos da eficiência máxima de encapsulação (via gradiente de densidade) e tamanho de partícula. A eficiência máxima de encapsulação encontrada foi de (83% da massa total adicionada de TiO_2 em 73% do poliestireno – nem todo TiO_2 foi encapsulado, bem como nem todas as partículas de polímero continham o pigmento) quando

utilizada as partículas hidrofílicas de TiO_2 estabilizadas com 1% p/p de OLOA 370. O tamanho médio das partículas resultantes foi de 160 nm.

Al-Ghamdi *et al.* (2006) utilizaram a técnica de polimerização em miniemulsão para encapsular o dióxido de titânio (TiO_2) no copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila. Estudos da dispersão do TiO_2 foram primeiramente efetuados com o objetivo de determinar a escolha do estabilizador, sua concentração e condições do processo de dispersão para obter partículas estáveis de TiO_2 com menores tamanhos possíveis. Nos estudos preliminares, onde a estabilidade ao longo do tempo de vários estabilizadores funcionais foi medida, o estabilizador Solsperse 32.000 foi selecionado por fornecer partículas relativamente pequenas e estáveis com 1% p/p de estabilizador e com 20-25 minutos de sonificação. O látex resultante da encapsulação através da técnica de miniemulsão foi caracterizado em termos da eficiência de encapsulação (via gradiente de densidade) e tamanho de partículas (por espalhamento dinâmico de luz). Os resultados da eficiência da encapsulação revelaram que a completa encapsulação, de todo TiO_2 por toda quantidade de polímero não foi atingida. A eficiência máxima de encapsulação atingida foi de 63,6% TiO_2 dentro de 38,5% do copolímero de estireno/acrilato de butila. O tamanho médio das partículas resultantes foi de 331 nm.

Landfester *et al.* (2001) utilizaram a técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação do negro de fumo. De modo a aumentar a eficiência de encapsulação, o negro de fumo e o monômero foram dispersos independentemente em água e misturados posteriormente. A idéia era de que o processo de fissão/fusão controlado destruiria todos os agregados e apenas as partículas de negro de fumo e monômero permaneceriam, em função da maior estabilidade. A fissão controlada foi realizada através do uso de um ultra-som. As partículas de polímero contendo negro de fumo foram analisadas através da medida do tamanho de partículas, microscopia eletrônica de transmissão, gradiente de densidade e adsorção de nitrogênio. As partículas finais obtiveram uma faixa de tamanho médio entre 50 a 170 nm e a razão mássica de polímero e negro de fumo utilizada foi de 20:80 a 90:10. Em todos os casos a tensão superficial da dispersão final foi acima da tensão mínima do surfatante utilizado (lauril sulfato de sódio), indicando a ausência de micelas e a cobertura incompleta de surfatante nas partículas de negro de fumo recobertas com o polímero. Concluíram que a quantidade e o tipo do hidrófobo adicionado necessário para a estabilização osmótica, assim como, o tipo de monômero exercem grande influência no processo de encapsulação. A espessura do filme de

monômero depende da quantidade de monômero adicionado e tem que ser otimizada, uma vez que há a quantidade ideal, a qual atua na preservação da morfologia a ser formada. Quantidades muito baixas de monômero resultaram em uma cobertura incompleta das partículas, acarretando na agregação com o polímero, enquanto, que uma quantidade muito grande de monômero resulta na formação de partículas puras de polímero.

Bechthold *et al.* (2000) avaliaram a influência do uso de surfatantes catiônicos (CTAB e CTMA₂-tartarato) e aniônicos (Lutensol AT50 e SE3030) e o efeito da variação da quantidade dos mesmos na eficiência da encapsulação do carbonato de cálcio (CaCO₃) e negro de fumo pela técnica da polimerização em miniemulsão. A dependência das partículas de látex da quantidade e tipo dos surfatantes avaliados mostrou que os surfatantes catiônicos podem ser mais eficientemente empregados para a síntese de nanopartículas que os aniônicos. Para a encapsulação dos pigmentos utilizados verificou-se que os parâmetros químicos da miniemulsão, como a quantidade e o tipo de surfatante devem ser escolhidos apropriadamente de modo que o tamanho final das partículas do látex correspondam com o tamanho inicial do pigmento. De modo a garantir que os pigmentos se acomodem dentro da fase monomérica, os mesmos devem possuir uma superfície hidrofóbica. A incorporação dos pigmentos foi verificada através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e gradiente de densidade.

Bechthold *et al.* (2000) utilizaram a técnica de polimerização via miniemulsão para encapsular nanopartículas CaCO₃ hidrofobizadas através do recobrimento com uma camada de ácido esteárico antes da dispersão do pigmento na fase monomérica. Os grupos –COOH se ligam facilmente com o CaCO₃ e a tendência que o ácido esteárico possui de ir para a interface polímero/água foi determinada como sendo baixa. Em uma concentração de 5% em massa, o CaCO₃ pôde ser completamente encapsulado nas partículas de poliestireno.

Willert *et al.* (2001) realizaram a encapsulação de partículas de magnetita em partículas de poliestireno de forma eficiente através do processo de polimerização em miniemulsão. Utilizaram o ácido sarcosínico ou ácido oléico como primeiro sistema de surfatantes para manter estável a interface magnetita/estireno e dodecil sulfato de sódio para estabilizar a interface estireno/água, criando desta forma um ferrofluido recoberto com polímero. Uma vez que as partículas de magnetita possuíam um tamanho médio bastante pequeno (10 nm), cada partícula de polímero foi capaz de acomodar várias partículas inorgânicas.

Estes estudos de encapsulação ressaltam a importância da obtenção de uma boa dispersão das partículas inorgânicas com uma boa estabilidade de dispersão e tamanhos médios de partícula relativamente pequenos no meio disperso, bem como da importância da seleção de um surfatante ou um estabilizador adequado, ou modificação da superfície das partículas, tornando possível, deste modo, a encapsulação das partículas inorgânicas no polímero, Isto afeta absolutamente a propriedade final do látex produzido.

2.4.1.1 Dispersão das Partículas Inorgânicas para Encapsulação pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão

A encapsulação de partículas inorgânicas via polimerização em miniemulsão primeiramente requer a dispersão eficiente e estável das partículas inorgânicas no monômero antes da emulsificação de forma a acomodá-las dentro das gotas criadas (Erdem *et al.*, 1999). Segundo van Beelen *et al.* (1988), aplicações de dispersões de pigmentos requerem que suas partículas permaneçam dispersas em um meio líquido por um período de tempo.

Uma vez que as partículas inorgânicas são geralmente de forma esférica e se movem uniformemente sob um campo elétrico, elas podem ser consideradas como tendo o mesmo sinal e magnitude aproximada da carga de superfície (Zettlomeyer e Micale, 1964), como possuem cargas semelhantes, as partículas causam repulsão eletrostática entre si. Além disso, as partículas são atraídas uma as outras pelas forças de Van der Waals. Esses dois aspectos importantes da estabilidade do pigmento podem ser explicados pela teoria DLVO (Hunter, 1987 e Ross e Morrison, 1988). Esta teoria considera que dois potenciais, atrativo e repulsivo, os quais se desenvolvem das forças de London (Parfitt e Willis, 1966) e eletrostáticas (Parkanyi-Berka e Madi, 1988), podem existir entre duas partículas. As forças de London irão sempre ser atrativas para duas partículas da mesma composição (Israelachivilli, 1985) e são dependentes da composição do meio e da fase dispersa. As forças eletrostáticas são dependentes da carga que é formada tanto pelo agente de carga ou do meio. O agente de carga pode afetar a magnitude da carga de superfície, conseqüentemente, a força eletrostática, enquanto que as forças de London permanecem essencialmente inafetadas. Um terceiro potencial conhecido por potencial estérico surge da adsorção do grupo “cabeça” do estabilizador na superfície de cada partícula enquanto que as “caudas” sem carga ficam na solução promovendo a estabilização estérica (Napper, 1983 e Napper, 1977). Uma camada de estabilizador adsorvida na superfície de cada partícula pode prevenir a aproximação

das mesmas (Parfitt e Willis, 1966 e Barret, 1975). A soma desses três potenciais determina se duas partículas irão precipitar ou permanecer dispersas.

Vários métodos têm sido empregados com o objetivo de dispersar partículas inorgânicas. Fluck (1993) investigou a dispersão de partículas de dióxido de titânio (TiO_2) em um meio dielétrico baixo, como o ciclohexano, com o objetivo de formar partículas de pigmento altamente carregadas como artifício de eletro-deposição. Foi mostrado que as partículas de TiO_2 com uma superfície acidificada pode prontamente interagir com o estabilizador que tenha um grupo reativo básico e um grupo alcano de cadeia longa, resultando em uma dispersão coloidal estável. A estabilização do TiO_2 hidrofílico foi função da combinação dos mecanismos estérico e eletrostático. A interação ácido-base, resultante da interação entre os grupos hidroxílicos na superfície das partículas de TiO_2 e o grupamento “cabeça” amina do estabilizador foi a fonte de adsorção do estabilizador nas partículas.

Stoffer *et al.* (1991 e 1993) e Kim (1994) estudaram a dispersão de uma série de partículas de pigmento empregando a cavitação ultra-sônica. Foi mostrado que a dispersão ultra-sônica dos pigmentos depende da cavitação. A ultra-sonificação resulta em um aumento na transparência e grau de dispersão comparado a outros dispositivos cisalhantes, como de trituração e agitação.

Smith *et al.* (1994) pesquisaram a dispersão das partículas de dióxido de titânio em fase aquosa utilizando um tipo de surfatante biodegradável conhecido pelo nome de APG[®] (Alquilpoliglicosídeo). Eles provaram que a eficiência em criar uma dispersão é aumentada com o aumento do comprimento das cadeias alquílicas. As moléculas do surfatante APG[®] adsorvem na superfície da partícula formando uma estrutura micelar. A adsorção das moléculas de APG[®] na interface sólido/líquido resultou no decréscimo do potencial zeta.

Chaplain *et al.* (1995) observaram a adsorção de polímeros de alta massa molar em partículas coloidais de látex e sílica e observaram as suas floculações subseqüentes. Foram utilizadas amostras neutras de óxido de polietileno tanto com distribuição de massas molares estreita como larga em conjunto com copolímeros de baixa carga catiônica. Foi observado que a partícula e a concentração de estabilizador exercem um papel significativo na estabilização dessas partículas coloidais.

Cohen *et al.* (1982 e 1985) estudaram o efeito da adsorção do polímero (poli(vinil pirrolidona)) nas partículas de sílica não porosas. Foi encontrado que em sistemas onde as partículas estavam em contato com moléculas do polímero por um período suficientemente longo, a

adsorção provavelmente ocorreria. A presença de uma camada de polímero adsorvida então reduzia a velocidade de precipitação das partículas.

Trip *et al.* (1994 e 1996) analisaram a cinética da adsorção do copolímero em bloco de poliestireno-co-poli(óxido de etileno) nas partículas de sílica em tetracloreto de carbono (CCl_4) através do uso de espectroscopia de infravermelho. No trabalho desenvolvido por eles foi encontrado que a adsorção do copolímero em bloco de PS-PEO nas partículas de sílica é um processo que é dependente do tempo.

Polumina *et al.* (1995) estudaram a adsorção sucessiva de amins alifáticas e ácidos carboxílicos na superfície de dióxido de titânio (TiO_2) do tipo rutilo através das suas soluções de vapor e soluções de tolueno. Foi reportado que a eficiência da dupla modificação das partículas de dióxido de titânio com diferentes modificadores depende da seqüência da sua adsorção.

Erdem *et al.* (1999) estudou a dispersão das partículas de dióxido de titânio (TiO_2) em um meio orgânico (estireno e ciclohexano) com o objetivo de avaliar o efeito da qualidade da dispersão (estabilidade e tamanho médio) na eficiência da encapsulação subsequente via polimerização em miniemulsão. Nos estudos preliminares vários copolímeros em bloco e estabilizadores foram avaliados (Stereon 840 A e 730 A, Kraton GX657, G1650, G1701, G1702, FG1901X e OLOA 370), onde o OLOA 370 (polibuteno-succinimida pentamina) foi escolhido como o estabilizador a ser estudado em maiores detalhes na dispersão de dois tipos de partículas de dióxido de titânio (rutilo e anastase). Como resultado de uma forte interação entre o grupo reativo amina do estabilizador OLOA 370 e os grupos hidroxilas na superfície das partículas de TiO_2 hidrofílico, uma boa dispersão, estabilidade e pequenos tamanhos médios ($D_v = 39\text{--}45$ nm) foi obtida utilizando 1% em massa em relação as partículas de TiO_2 de estabilizador e 20 minutos de sonificação. As dispersões das partículas de dióxido de titânio do tipo hidrofóbico (afinidade com a fase orgânica) resultaram em tamanhos médios maiores ($D_v = 60$ nm) e menor estabilidade.

Al-Ghamdi (2003) realizou estudos preliminares com o objetivo de selecionar o estabilizador, sua concentração e as condições do processo de dispersão de modo a obter partículas de TiO_2 com tamanhos menores possíveis. Os estabilizadores avaliados foram o Solsperse 32.000 e 24.000, o copolímero PS-PEO (30:30) e (7:20) e o PEG 600. Através desses estudos, tanto a temperatura ambiente quanto a temperatura de polimerização, o estabilizador Solsperse 32.000 foi selecionado em função de fornecer tamanhos relativamente menores e

partículas de dióxido de titânio estáveis com 1% em massa do estabilizador em relação ao TiO_2 e 20 a 25 minutos de sonificação.

2.5 PIGMENTO BRANCO DE FOSFATO DE ALUMÍNIO

Atualmente, o pigmento branco que domina o mercado de tinta acrílica base água é o dióxido de titânio, com um mercado de 4,7 milhões toneladas/ano (ano base: 2010), o qual deve crescer neste ano entre 2% e 3% em relação ao período anterior e tem capacidade mundial instalada da ordem de 5% maior do que o consumo atual (Monfardini, 2010). O maior problema gerado pelo óxido de titânio é exatamente o fato de produzir resíduos ácidos, que podem causar danos ambientais ou que, no mínimo, devem ser transformados em lama neutra e descartados.

O pigmento branco utilizado neste trabalho, feito de fosfato de alumínio, é fabricado a partir da reação de ácido fosfórico, sulfato de alumínio e soda cáustica, em condições controladas. Trata-se de um processo de fabricação brando, o qual tem a vantagem de gerar apenas produtos finais reaproveitáveis, como: água, sulfato de sódio (que tem aplicação industrial na fabricação de sabão em pó, por exemplo) e o próprio fosfato de alumínio (Ciência Hoje, 2006).

Segundo Galembeck (2006), em condições adequadas de temperatura, pH e modo de agitação, durante o processo de fabricação deste pigmento, formam-se gotas de fosfato, com composições diferentes no seu exterior (casca) e no seu interior, que contém uma pequena quantidade de sódio e é mais mole. Quando essas gotas são secas, seu interior perde água e diminui de volume. A casca, porém, que é rígida, não se altera, criando vazios no interior da partícula. É justamente o interior oco dessas partículas o responsável pelo espalhamento da luz. Isso porque a diferença entre o índice de refração da luz da casca de alumínio e do interior é bastante grande. Dessa forma quando a luz atravessa a casca e tenta passar para dentro da partícula, ela é espalhada, e dá ao pigmento a cor branca.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE AlPO_4

“Tive seis honestos servidores que me ensinaram tudo que sei, seus nomes eram: ONDE, O QUE, QUANDO, POR QUE, COMO e QUEM”.

Rudyard Kipling

3.1 INTRODUÇÃO

A encapsulação de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas exige uma boa dispersão da carga inorgânica na fase contínua (óleo ou água), a qual possui uma forte dependência da adsorção do estabilizador. A natureza da superfície do produto inorgânico tem grande importância na determinação das interações a serem estabelecidas entre as moléculas orgânicas do polímero e as partículas do material a ser incorporado. As propriedades de superfície das partículas inorgânicas irão determinar o tipo de interação do estabilizador com a superfície das partículas e sua estabilidade coloidal.

Neste capítulo a caracterização das nanopartículas inorgânicas introduzidas no processo de polimerização em miniemulsão deste trabalho, o fosfato de alumínio (AlPO_4), será investigada. Para a determinação da composição química e natureza de superfície foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), já para a análise microestrutural utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para a medida de tamanho de partícula foi empregada a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e para a determinação da área específica e porosidade foi utilizado o Método Brunauer-Emmett-Teller

(BET). A determinação da densidade foi realizada por meio de Picnometria de Gás e as variações de massa em função da temperatura e comportamento térmico por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Composição Química e Natureza de Superfície

3.2.1.1 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

A análise de XPS foi realizada a ultra-alto-vácuo (UHV), utilizando o Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios-X Scienta ESCA-300 de alta resolução (HR-XPS), alocado no Laboratório de Nanocaracterização da Universidade de Lehigh (E.U.A). A metodologia empregada seguiu a utilizada por Erdem *et al.* (2001), onde foram caracterizadas partículas de dióxido de titânio (TiO₂) através da técnica de XPS.

Na análise de XPS, um anodo rotatório serve para gerar um feixe de raios-X de Al K α de 7,6 kW. O feixe de raios-X é monocromatizado através de sete cristais de quartzo direcionados e focados na amostra, a qual está posicionada em um manipulador automático responsável pela sua rotação em uma posição angular precisa. O sistema de detecção consiste de um analisador hemisférico de energia de raio médio de 300 mm, uma placa detectora de multicanais e fornece uma energia total de 0,27 eV, determinada a temperatura ambiente pelo nível de Ag do Fermi.

3.2.1.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram primeiramente preparadas misturando certa quantidade da mesma com brometo de potássio altamente purificado. Essa mistura foi triturada em um almofariz com um pistilo e prensada a alta pressão a fim de formar uma pastilha translúcida, pela qual a luz pode passar. A análise de FTIR foi realizada em um equipamento da marca Midac, modelo 101.250, alocado no Laboratório de Caracterização do Departamento de Química da Universidade de Lehigh (E.U.A).

3.2.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O espectro foi obtido através de um equipamento da marca PHILIPS, modelo XL-30, operando a 20 kV com filamento de tungstênio, alocado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais -

LabMat, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Para expor a amostra à análise, a mesma foi recoberta com uma camada de ouro de aproximadamente 370 Å.

3.2.2 Análise Microestrutural

3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas através de um equipamento da marca PHILIPS, modelo XL-30, operando a 20 kV com filamento de tungstênio, alocado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais - LabMat, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Para expor a amostra à análise, a mesma foi recoberta com uma camada de ouro de aproximadamente 370 Å.

3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para expor a amostra à análise, a mesma necessitou primeiramente ser dispersa em água, de modo a facilitar a observação das partículas sem haver sobreposição das mesmas. A diluição utilizada foi de 1 mL da amostra para 10 mL de água destilada. Após a diluição, a amostra foi depositada em uma grade de cobre de 200 mesh e 3,05 mm de diâmetro, recoberta por um filme de carbono.

As imagens registradas foram obtidas através de um equipamento da marca JEOL, modelo JEM 2100F, de 200 kV, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

3.2.3 Tamanho Médio de Partículas

3.2.3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O tamanho médio das nanopartículas de fosfato de alumínio foi medido em um equipamento de espalhamento dinâmico de luz da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano S. O meio utilizado para a dispersão e análise da amostra foi água destilada e o índice de refração de 1,57.

Para a análise do tamanho médio das partículas de AlPO_4 , foi realizada uma série de testes de modo a verificar a influência do tempo utilizado na dispersão por ultra-som (Sonificador Branson, Modelo 450), do efeito da concentração da dispersão formada e da adição de um surfatante no tamanho médio das partículas. A amplitude do equipamento foi estabelecida em 7 (sete). A potência lida no

equipamento varia em função da amplitude especificada, do volume reacional e da viscosidade do meio.

Para tanto, foram preparados dois tipos de soluções compostas de:

- 20 mL de água destilada e 0,10 g de AlPO_4 ;
- 20 mL da solução de água destilada, SLS (0,05 g/L) e 0,10 g de AlPO_4 .

Como pode ser observado na Figura 3.1, após a dispersão do fosfato de alumínio em água é formada uma dispersão homogênea das partículas. Uma pequena alíquota desta dispersão foi adicionada à cubeta de análise do DLS e efetuada a medida.



Figura 3.1 – Dispersão de partículas de AlPO_4 após a sonificação.

As análises foram realizadas no Laboratório de Otimização e Controle de Processos – LCP, localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.2.4 Área Superficial e Porosidade

3.2.4.1 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O ensaio para determinação da área superficial específica da amostra do fosfato de alumínio foi realizado por sorção de gás no equipamento Autosorb-1 da Quantachrome utilizando o nitrogênio como adsorbato. Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.5 Massa Específica

3.2.5.1 Picnometria de Gás

O picnômetro de gás foi utilizado para determinar a massa específica real do fosfato de alumínio, uma vez que é capaz de medir o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Normalmente, utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. O conhecimento da massa específica real do fosfato de alumínio torna-se importante para a execução deste trabalho, uma vez que uma das técnicas de caracterização a serem utilizadas para constatar a eficiência da encapsulação do mesmo no polímero será a de gradiente de densidade.

A medida da massa específica das nanopartículas de fosfato de alumínio foi realizada em um Picnômetro Multivolume, da marca Micromeritics, modelo 1.305, localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Este equipamento é capaz de medir amostras com volumes variados, de 0,5 a 150 cm³. A massa específica real pode ser calculada neste equipamento, com precisão assegurada de $\pm 0,1$ a 0,2%.

3.2.6 Variações de Massa e Comportamento Térmico

3.2.6.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises foram conduzidas em um analisador termogravimétrico localizado na Central de Análises Químicas da Universidade Federal de Santa Catarina, da marca Netzsch, modelo STA 409EP, utilizando uma taxa de aquecimento de 10° C/min. em atmosfera de nitrogênio suprida a 50 mL/min.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Composição Química e Natureza de Superfície

3.3.1.1 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

A análise de XPS foi realizada com o objetivo de determinar a composição química da superfície das nanopartículas de fosfato de alumínio. Esta informação é bastante relevante em função de contribuir para a escolha do melhor agente de dispersão e estabilizador a ser

utilizado nas partículas inorgânicas durante sua dispersão no meio orgânico.

Os elementos encontrados no AlPO_4 e seus respectivos picos de energia encontram-se listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Localização das Energias de Ligação para as Nanopartículas de AlPO_4 .

Elemento/Transição	Pico Energia (eV)
Al <i>2s</i>	115
Al <i>2p</i>	72
P <i>2s</i>	187
P <i>2p</i>	131
O <i>1s</i>	531
O <i>2s</i>	27
Na <i>1s</i>	1.070
Na <i>2s</i>	58
Na <i>2p</i>	21
C <i>1s</i>	281 e 285
N <i>1s</i>	399

O espectro resultante da análise do AlPO_4 por XPS é mostrado na Figura 3.2. Estes resultados revelam que a amostra de fosfato de alumínio contém picos de Al *2s*, Al *2p*, P *2s*, P *2p*, O *1s* e O *2s*, os quais são responsáveis por 95,77% da composição da amostra. O espectro também apresenta picos Na *1s*, Na *2s*, Na *2p*, C *1s* e N *1s*, que representam resíduos provenientes do processo de fabricação das nanopartículas, o qual consiste basicamente da mistura de uma solução aquosa de nitrato de alumínio, polifosfato de sódio e hidróxido de amônia.

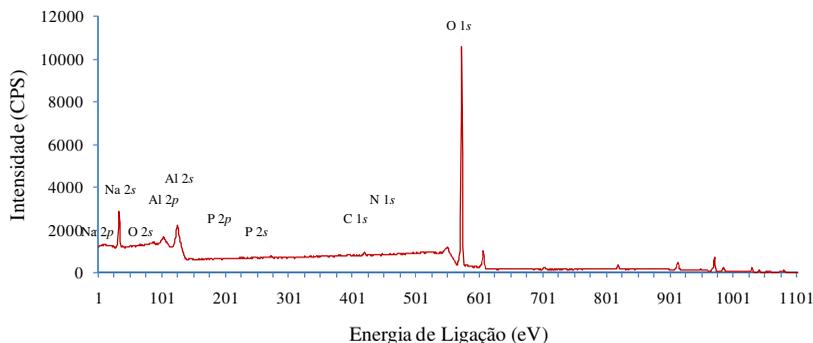


Figura 3.2 – Espectro de XPS Al $K\alpha$ das nanopartículas de AlPO_4 .

Os sinais apresentados no espectro de XPS Al $K\alpha$ das nanopartículas de AlPO_4 estão de acordo com os valores reportados na literatura (Rotole e Sherwood, 1998; Erdem *et al.*, 2001; Lansalot *et al.*, 2008 e Centeno *et al.*, 2001).

A presença do elemento O 1s é indicada por um pico em 531 eV. A localização da energia de ligação para este pico está em concordância com os valores reportados quando há a presença de hidroxilas (OH), como pode ser visto na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Localização das Energias de Ligação para as Nanopartículas de AlPO_4 .

Referência	OH
Fisicaro <i>et al.</i> (1970)	531,6
Sanjines <i>et al.</i> (1994)	531,5
McCafferty <i>et al.</i> (1998)	532,4
Simmons e Beard (1987)	531,5
Riakar <i>et al.</i> (1995)	531,0
Erdem <i>et al.</i> (2001)	531,8

Conforme anteriormente citado, as propriedades de superfície do AlPO_4 determinam o tipo de interação do estabilizador com a superfície das partículas e a sua estabilidade coloidal. Neste contexto, uma vez que a presença de hidroxilas foi confirmada, o estabilizador a ser utilizado para estabilizar as partículas inorgânicas no monômero deverá possuir afinidade à natureza de superfície encontrada.

3.3.1.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A superfície das nanopartículas de AlPO_4 foi também investigada por FTIR na tentativa de determinar e confirmar a presença de hidroxilas na superfície da amostra, bem como, a composição química da mesma.

As bandas de absorção (Tabela 3.3) da análise de FTIR (Figura 3.3) para o AlPO_4 estão de acordo com trabalhos anteriormente publicados por Ivanov e Saponova (1974); Maruyama e Arai (1992); Schiavon *et al.* (2006) e Shayachmetov *et al.* (2001), típicas da natureza da amostra.

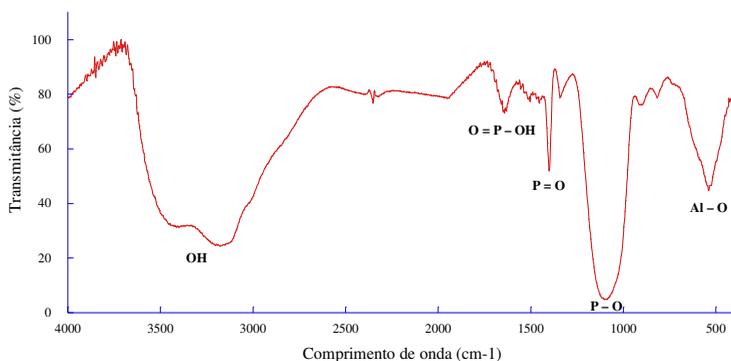


Figura 3.3 – Espectro de FTIR das nanopartículas de AlPO_4 .

Tabela 3.3 – Bandas de Absorção do Espectro de FTIR das nanopartículas de AlPO_4 .

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Ligação Química
3.437	OH
1.615	O = P - OH
1.401	P = O
1.098	P - O
538	Al - O

O espectro mostrado na Figura 3.3 mostra que a região de 3.000 a 4.000 cm^{-1} . De acordo com Knozinger (1976) e Erdem *et al.* (2001), as bandas de estiramento na região 3.740 e 3.300 cm^{-1} são relacionadas à presença de (OH). As bandas observadas entre 3.630 e 3.680 cm^{-1} e entre 3.500 e 3.420 cm^{-1} foram também atribuídas pelos mesmos autores a presença de grupos hidroxila.

3.3.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos. Desta forma, esta técnica foi utilizada adicionalmente na determinação da composição química da superfície das nanopartículas de fosfato de alumínio.

A seguir, na Figura 3.4 é apresentado o resultado da análise de EDX, na qual, como já era de se esperar, a presença dos elementos químicos Al (alumínio), P (fósforo) e O (oxigênio) resultaram nos picos de maior intensidade.

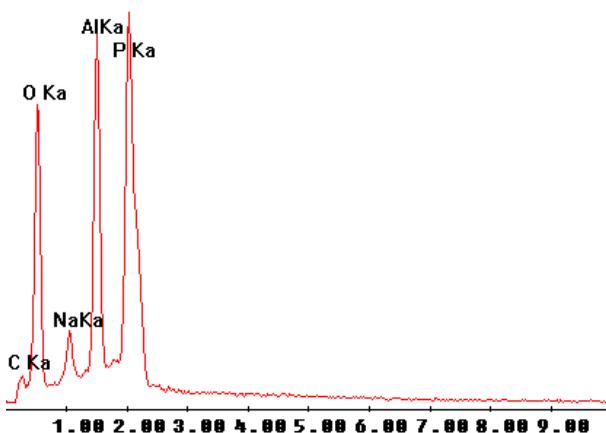


Figura 3.4 – Espectro da composição química das nanopartículas de AlPO_4 obtido por análise EDX.

Ressalta-se ainda que os elementos químicos presentes não representam em iguais proporções pelo conjunto inteiro, tendo em vista que a técnica de EDX é uma análise pontual. Entretanto tem-se uma boa aproximação da composição da amostra através da utilização desta técnica de caracterização. Além disso, pode-se verificar a presença de dois picos de menor intensidade, indicando a presença de C (carbono) e Na (sódio), o que podem ser apenas resquícios de contaminantes e o Ka (mercúrio) resquícios da preparação da amostra.

3.3.2 Análise Microestrutural

3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito versátil usada rotineiramente para análise microestrutural de

materiais sólidos. Desta forma, a mesma foi utilizada para obter informações a respeito da morfologia das partículas do AlPO_4 .

A Figura 3.5 mostra uma imagem obtida por MEV das nanopartículas de fosfato de alumínio, com magnificação de 1.000 vezes.

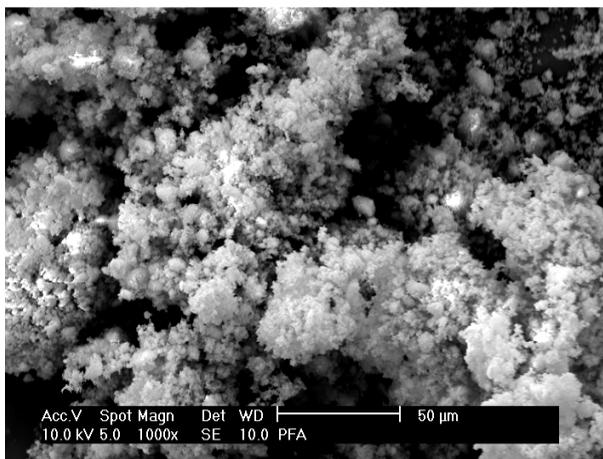


Figura 3.5 – Micrografia obtida por MEV do AlPO_4 utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão (magnificação: 1.000 vezes).

A Figura 3.5, mostra a micrografia da amostra de AlPO_4 , onde se pode verificar a presença de partículas aglomeradas em função da grande área superficial das mesmas.

3.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada na investigação da microestrutura das partículas do AlPO_4 , entretanto, de forma ampliada, uma vez que a técnica permite obter grande resolução na análise microestrutural da amostra.

Na Figura 3.6 é apresentada a micrografia obtida por MET para o fosfato de alumínio (AlPO_4) utilizado como carga inorgânica na técnica de encapsulação via miniemulsão.

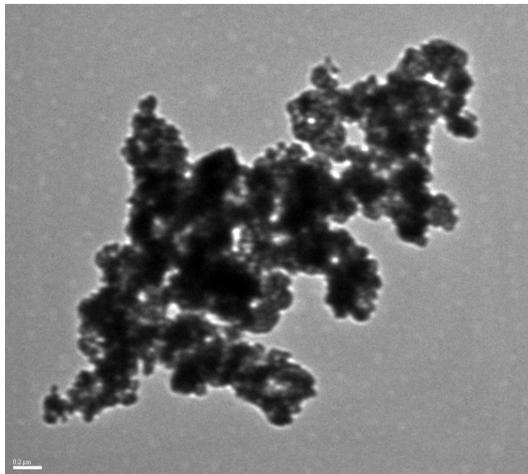


Figura 3.6 – Micrografia obtida por MET do AlPO_4 utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão - escala 200 nm.

Analisando a Figura 3.6 é possível observar a presença de pequenos aglomerados das partículas de fosfato de alumínio, comportamento este esperado e anteriormente constatado pelas micrografias do MEV.

3.3.3 Tamanho Médio de Partículas

3.3.3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

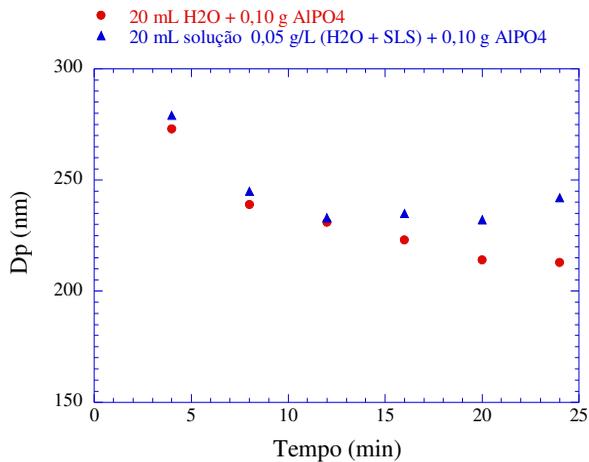
O método de Espalhamento Dinâmico e Luz (DLS), o qual mede as flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada causada pelos movimentos das partículas no meio, foi utilizado para medir o tamanho médio das partículas de fosfato de alumínio.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.4 e na Figura 3.7, a adição do surfatante limitou e dificultou a dispersão do AlPO_4 quando comparado às dispersões isentas de SLS. Em relação aos tempos testados para a dispersão das partículas, foi observado que a diminuição do tamanho médio é notada até o tempo de 20 minutos para a dispersão sem surfatante. No caso da dispersão com SLS, a diminuição do tamanho médio é observada até o tempo de 12 minutos, permanecendo constante após este tempo. Também pode ser observado que a diluição subsequente das amostras dispersas só resultou em uma pequena redução da D_p para tempos mais longos de ultrasonificação. A amplitude do equipamento utilizado para a dispersão do sólido em ultra-

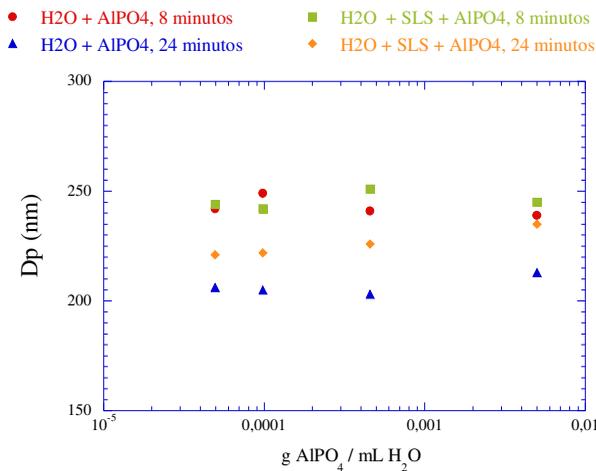
som, de 7 (sete), foi a mesma utilizada nos trabalhos de Erdem *et al.* (2000), para a dispersão do dióxido de titânio (TiO_2) no monômero.

Tabela 3.4 – Testes realizados para a análise do tamanho médio das partículas de AlPO_4 .

Nº	Amostra	Dp (nm)
1	20 mL H_2O + 0,10 g AlPO_4 - 4 minutos a amplitude=7	273
2	20 mL H_2O + 0,10 g AlPO_4 - 8 minutos a amplitude=7	239
3	20 mL H_2O + 0,10 g AlPO_4 - 12 minutos a amplitude=7	231
4	20 mL H_2O + 0,10 g AlPO_4 - 16 minutos a amplitude=7	223
5	20 mL H_2O + 0,10 g AlPO_4 - 20 minutos a amplitude=7	214
6	20 mL H_2O + 0,10 g AlPO_4 - 24 minutos a amplitude=7	213
7	Solução 2 diluída em 200 mL de H_2O	241
8	Solução 2 diluída em 1.000 mL de H_2O	249
9	Solução 2 diluída em 2.000 mL de H_2O	242
10	Solução 6 diluída em 200 mL de H_2O	203
11	Solução 6 diluída em 1.000 mL de H_2O	205
12	Solução 6 diluída em 2.000 mL de H_2O	206
13	20 mL solução (H_2O + SLS) + 0,10 g AlPO_4 - 4 minutos a amplitude=7	279
14	20 mL solução (H_2O + SLS) + 0,10 g AlPO_4 - 8 minutos a amplitude=7	245
15	20 mL solução (H_2O + SLS) + 0,10 g AlPO_4 - 12 minutos a amplitude=7	233
16	20 mL solução (H_2O + SLS) + 0,10 g AlPO_4 - 16 minutos a amplitude=7	235
17	20 mL solução (H_2O + SLS) + 0,10 g AlPO_4 - 20 minutos a amplitude=7	232
18	20 mL solução (H_2O + SLS) + 0,10 g AlPO_4 - 24 minutos a amplitude=7	242
19	Solução 14 diluída em 200 mL da solução de (H_2O + SLS)	251
20	Solução 14 diluída em 1.000 mL da solução de (H_2O + SLS)	242
21	Solução 14 diluída em 2.000 mL da solução de (H_2O + SLS)	244
22	Solução 18 diluída em 200 mL da solução de (H_2O + SLS)	226
23	Solução 18 diluída em 1.000 mL da solução de (H_2O + SLS)	222
24	Solução 18 diluída em 2.000 mL da solução de (H_2O + SLS)	221



(a)



(b)

Figura 3.7 – Medida do tamanho médio das partículas de AlPO_4 . (a) Efeito do tempo de sonificação (amplitude de 7) e (b) efeito da concentração de AlPO_4 .

Ainda na Tabela 3.4, nota-se que as condições que resultaram nos menores tamanhos médios das partículas foram as utilizadas nas amostras 5 e 6, nas quais os tempos de dispersão foram de 20 e 24 minutos, respectivamente. Para a continuidade dos trabalhos (reações e caracterização), considerou-se como padrão a utilização das condições

utilizadas na amostra 5, ou seja, tempo de 20 minutos e amplitude do equipamento de 7 (sete).

Portanto, o tamanho médio das partículas ou dos agregados, resultante nas condições descritas, foi de 210 nm, valor este que vai de encontro com os publicados por Galembeck *et al.* (2006), os quais afirmam que em análise de espalhamento dinâmico de luz estes agregados variam de 200 a 2.000 nm.

3.3.4 Área Superficial e Porosidade

3.3.4.1 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O conhecimento da área superficial e porosidade de um material sólido adsorvente podem ser obtidos pela construção de uma isoterma de adsorção, a qual é de grande importância no projeto de sistemas adsorventes. Logo, visando avaliar a área de superfície específica do material em estudo a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do AlPO_4 foi determinada através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Como pode ser observado na Figura 3.8, o AlPO_4 , segundo a classificação realizada por Brunauer, Emmet e Teller em 1936, resulta em uma isoterma do tipo II. De acordo com os dados obtidos, é possível verificar através da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a ausência de histerese indicando que o sólido em estudo não apresenta estrutura mesoporosa, e que o mesmo não possui microporos.

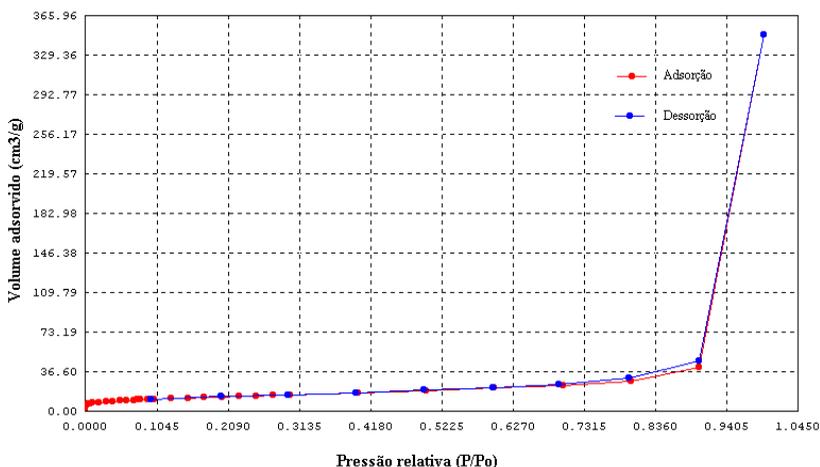


Figura 3.8 – Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do AlPO_4 .

Ainda com relação à Figura 3.8, observa-se para pressões relativas acima de 0,9, um aumento no volume adsorvido, indicando que adsorção ocorre somente na superfície externa do adsorvente o que pode ser confirmado pelo fato do material não apresentar uma estrutura mesoporosa e ausência de microporos. Além disso, com base no resultado obtido para área BET, é possível verificar que o AlPO_4 apresenta somente área externa, sendo esta igual à área de superfície específica BET ($4,85 \times 10^1 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.3.5 Massa Específica

3.3.5.1 Picnometria de Gás

A massa específica real do AlPO_4 medida através da técnica de picnometria a gás (hélio) foi de $2,17 \text{ g/cm}^3$.

3.3.6 Variações de Massa e Comportamento Térmico

3.3.6.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Com o objetivo de avaliar as variações de massa que ocorrem no fosfato de alumínio (AlPO_4) em um processo de aquecimento controlado, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e termogravimetria derivada.

Na Figura 3.9 podem ser observadas as variações de massa sofridas pela amostra (perda ou ganho), em função da temperatura e do tempo.

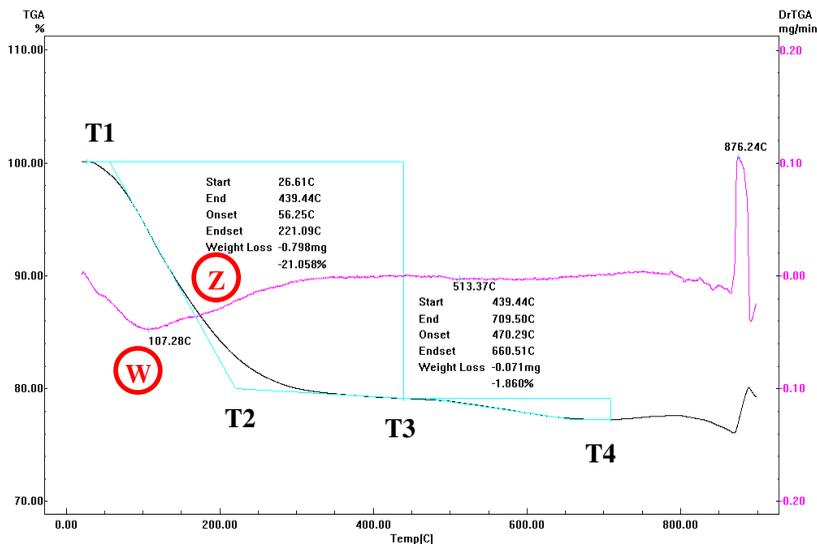


Figura 3.9 – Termogravimetria e termogravimetria derivada do AlPO_4 .

Analisando o termograma resultante da análise do fosfato de alumínio, observa-se que:

T1 – Temperatura na qual as variações acumuladas de massa do AlPO_4 totalizaram um valor capaz de ser detectado pela balança. Neste ponto iniciou-se o processo de decomposição térmica com liberação de um componente volátil. Pelas características de temperatura desta decomposição térmica, iniciada na temperatura de $56,25^\circ\text{C}$ e atingindo seu valor máximo a temperatura de $221,09^\circ\text{C}$, o componente volátil característico nessas condições é a água;

T2 – Nesta temperatura, as variações de perda de massa de água no material atingem o valor máximo. Há o término da decomposição térmica com liberação total do componente volátil, ou seja, da água;

T3 – Em aproximadamente $470,29^\circ\text{C}$ inicia-se o processo de uma nova decomposição térmica do material, a qual se finaliza em $660,51^\circ\text{C}$. Trata-se de uma liberação de água de hidratação.

T4 – Na temperatura T4 há a liberação total dos contaminantes e a completa formação do material, o qual a partir deste ponto é termicamente estável (patamar final). Vale acrescentar que essa perda de massa, correspondente aos pontos T3 e T4 corresponde a $1,860\%$ da massa total do material analisado.

O ponto W, resultante da termogravimetria derivada, apresenta um pico na temperatura de $107,28^\circ\text{C}$, na qual ocorre a maior perda de massa da amostra. Essa perda de massa ocorrida pela liberação do componente volátil, água, corresponde a 21,058% da massa total da amostra, ou seja, em sua totalidade, a amostra possui cerca de 21% de água e/ou umidade. Vale acrescentar que a amostra não foi submetida a qualquer processo de secagem antes da análise ser realizada.

3.4 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas na investigação do fosfato de alumínio (AlPO_4) foi possível obter informações significantes a respeito das propriedades do mesmo, as quais são de fundamental importância para o prosseguimento do trabalho.

Na análise da composição química e da natureza de superfície foi constatada a presença de hidroxilas na superfície do AlPO_4 . A análise microestrutural conferiu a formação de aglomerados, explicado pela grande área superficial das nanopartículas de fosfato de alumínio, de $48,5\text{ m}^2/\text{g}$. O tamanho médio das partículas/agregados foi determinado em torno de 210 nm. Foi verificado que o fosfato de alumínio não apresenta estrutura mesoporosa e que o mesmo não possui microporos. A massa específica real encontrada foi de $2,17\text{ g/cm}^3$.

CAPÍTULO IV ESTABILIDADE DA MINIEMULSÃO

“Nunca tenha medo de tentar algo novo. Lembre-se de que um amador solitário construiu a Arca. Um grande grupo de profissionais construiu o Titanic”.

Luís Fernando Veríssimo

4.1 INTRODUÇÃO

A estabilidade das miniemulsões é fundamental uma vez que o processo de polimerização em miniemulsão bem sucedido está baseado na nucleação das gotas do monômero. Da mesma forma, a encapsulação bem sucedida de partículas inorgânicas fica condicionada a estabilidade da miniemulsão e nucleação das gotas do monômero.

Em função da dificuldade da implementação de técnicas de monitoramento do tamanho das gotas de monômero durante a polimerização, muitos estudos sobre estabilidade da miniemulsão foram realizados sem a efetivação da polimerização. Não obstante, informações úteis podem ser obtidas sob essas circunstâncias.

Uma vez que as gotas são formadas, as miniemulsões podem degradar em função da difusão do monômero, difusão do co-estabilizador, sedimentação ou “*creaming*” e coalescência das gotas. Entretanto, variáveis anteriormente discutidas no Capítulo II, que resultam em miniemulsões de gotas pequenas e estáveis, como o tipo e concentração do co-estabilizador e surfatante, homogeneização eficiente, tempo de sonificação, baixo teor de sólidos, entre outras, contribuem na estabilidade da miniemulsão (Asua, 2002).

O objetivo desta etapa dos experimentos foi estudar a estabilidade das miniemulsões de estireno/acrilato de *n*-butila, por meio de centrifugação, utilizando as miniemulsões formadas pelos monômeros

metacrilato de octadecila e estireno para fins de comparação, com o alvo de determinar as melhores condições para o preparo da miniemulsão e avaliar qual a situação ideal do tamanho médio de gotas formadas durante o processo de sonificação, de modo a fornecer um sistema favorável para a encapsulação eficiente do AlPO_4 . A comparação e determinação do tamanho médio das gotas e das partículas formadas foram realizadas através de duas técnicas diferentes de medição: Espalhamento Dinâmico de Luz (DSL) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF).

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Centrifugação

A formulação utilizada para avaliar a estabilidade das miniemulsões formadas por estireno/acrilato de *n*-butila está listada na Tabela 4.1. Lauril sulfato de sódio (SLS) aniônico (Fisher Scientific), em qualidade PA, foi utilizado como recebido. O co-estabilizador hexadecano com grau de pureza superior a 99% (Aldrich) e o poliestireno (PS) (Innova S.A.) com massa molar ponderal média de 175.000 g/mol foram também utilizados como recebidos. O estireno (Aldrich), acrilato de *n*-butila (Aldrich) e o metacrilato de octadecila (ODMA) (Aldrich) foram lavados repetidas vezes com uma solução 10% de NaOH, seguido de água deionizada e então seco sob sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , Fisher Scientific). A água utilizada foi previamente deionizada.

Tabela 4.1 – Formulação utilizada para o preparo das miniemulsões no estudo da estabilidade da miniemulsão de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50), estireno e metacrilato de octadecila.

Reagente	Quantidade
Água	150,00 g
SLS	0,4025 g – 10 mM
HD	1,2375 g – 3,5% p/p*
PS**	0,3535 g – 1,0% p/p*
Monômero	35,00 g

* Baseado no monômero.

** Utilizado somente quando foram preparadas as miniemulsões de estireno e estireno/acrilato de *n*-butila.

O procedimento geral utilizado para o preparo das miniemulsões é descrito a seguir. As fases óleo e aquosa foram preparadas separadamente e então combinadas através de agitação magnética por 15 minutos. A fase aquosa, constituída da mistura do surfatante (SLS) e água destilada, foi preparada através da agitação magnética por 15 minutos. Quando as miniemulsões de estireno e estireno/acrilato de *n*-butila foram preparadas, o poliestireno foi dissolvido no monômero antes deste ser adicionado à fase aquosa. O hexadecano foi também misturado no monômero antes da combinação das duas fases para todos os casos. A miniemulsão foi formada pela sonificação (Sonificador Branson, Modelo 450) da mistura em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%, em banho com gelo. A potência lida no equipamento varia em função da amplitude especificada, do volume reacional e da viscosidade do meio. O ciclo do equipamento indica o percentual do tempo total no qual a sonda irá permanecer pulsante.

A estabilidade das miniemulsões de estireno, estireno/acrilato de *n*-butila e ODMA foi estudada por centrifugação. As miniemulsões foram preparadas variando-se o tempo de sonificação de 1 a 10 minutos, utilizando a formulação descrita na Tabela 4.1, e então 10 g foi centrifugada (IEC HT; Damon/IEC Division) a velocidade de 10.000 rpm por 20 minutos a temperatura ambiente. A camada de óleo presente na parte superior do tubo de ensaio foi coletada com uma seringa e pesada. A estabilidade das miniemulsões foi analisada em termos do percentual em massa da camada de óleo em comparação à fase óleo total presente na formulação inicial. A metodologia empregada seguiu a mesma utilizada por Huang *et al.* (2006), onde foi medida a estabilidade relativa das miniemulsões de estireno/hexadecano utilizando um agente de polimerização radicalar controlada (RAFT).

Para análise do tamanho médio das gotas formadas nos diferentes tempos de sonificação avaliados, foi utilizada a técnica de espalhamento dinâmico de luz (NICOMP, modelo 370 da *Particle Sizing Systems*). As amostras foram preparadas através da diluição em água saturada com cada monômero analisado.

4.2.2 Tamanho Médio das Gotas/Partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF)

Os reagentes usados nesta etapa do trabalho foram os mesmos do item 4.2.1 deste Capítulo, exceto pelo bicarbonato de sódio (NaHCO₃), fornecido pela Fisher Scientific e persulfato de potássio (KPS) (Aldrich), ambos utilizados como recebidos em com grau de pureza PA.

A formulação se encontra na Tabela 4.2 e a formação da miniemulsão está descrita no item 4.2.1 deste Capítulo.

As miniemulsões foram preparadas variando o tempo de sonificação em 2, 4, 6, 8 e 10 minutos, utilizando a formulação mostrada na Tabela 4.2. Após o procedimento de preparação da miniemulsão, o iniciador foi adicionado (KPS) e o conteúdo foi inserido em frascos de 120 mL, os quais foram purgados com nitrogênio e selados. A temperatura do meio reacional foi programada em 70° C por 4 horas a uma taxa de agitação de 40 rpm. A unidade de polimerização, ou “*tumbler*”, é constituída de um tanque de água aquecido e rotatório, promovendo assim a homogeneização da mistura e da temperatura dos frascos de forma bastante eficiente.

Tamanhos das gotas (obtidas logo após sonificação/formação da miniemulsão) e das partículas (obtidas após a polimerização) foram medidas através do fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF) e espalhamento dinâmico de luz (DLS - NICOMP, Modelo 370). O CHDF utilizado foi da marca MATEC *Applied Sciences*, modelo 1100 (para medida das partículas) e modelo 3000 (para medida das gotas). O motivo pelo qual dois tipos diferentes de CHDF foram utilizados deve-se ao fato de calibrações e limitações pertinentes de cada modelo. As amostras foram diluídas a 4% em massa, utilizando 1 parte da amostra em 4 partes do eluente fornecido pelo fabricante do equipamento. Nas medidas efetuadas no modelo 1100, as amostras foram filtradas em um filtro de 5 µm antes de serem injetadas no equipamento.

Tabela 4.2 – Formulação utilizada para as reações de miniemulsão.

Reagente	Quantidade
Água	150,00 g
SLS	0,4025 g – 10 mM
HD	1,2375 g – 3,5% p/p*
PS	0,3235 g – 1,0% p/p*
Estireno	34,996 g
NaHCO ₃	0,015 g
KPS	0,100 g

* Baseado no Monômero.

Para análise de espalhamento dinâmico de luz utilizou-se o equipamento NICOMP, modelo 370 da *Particle Sizing Systems*. As amostras foram preparadas através da diluição em água saturada de estireno.

4.2.3 Cálculo da Concentração de Surfatante na Fase Aquosa (Livre e na Forma de Micelas)

O surfatante pode estar presente de diversas formas: adsorvido na superfície das gotas de monômero e partículas de polímero, dissolvido na água e, eventualmente, na forma de micelas. A concentração de emulsificante na fase aquosa (dissolvido e na forma de micelas) foi calculada através da Equação (1):

$$[E]^{aq} = [E]^T - \frac{a_p^T}{a_s V^{aq}} \quad (1)$$

Onde $[E]^T$ é a concentração total de surfatante na fase aquosa (adsorvido na superfície das gotas de monômero e partículas de polímero, dissolvido na água e, eventualmente, na forma de micelas). O segundo termo do lado direito da Equação (1) representa a concentração de surfatante adsorvido nas partículas. V^{aq} é o volume de fase aquosa e a_p^T é a área superficial total das partículas de polímero, conforme Equação (2):

$$a_p^T = \pi D_p^2 N_p \quad (2)$$

a_s é a área superficial coberta por mol de surfatante. Para o surfatante SLS estabilizando gotas de estireno com 4 % em massa de hexadecano $a_s = 71,2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, conforme medido por Erdem *et al.* (2000). Para a estabilização de partículas de poliestireno com SLS $a_s = 44,0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Colombié *et al.*, 2000) ou $a_s = 61,3 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Brandrup *et al.* (1999)). No início das reações quando a concentração de monômero é elevada, foi utilizado o valor de a_s para as gotas de monômero com 4 % em massa de hexadecano ($a_s = 71,2 \text{ \AA}^2/\text{molécula} = 4,29 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$, Erdem *et al.*, 2000).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Centrifugação

Miniemulsões de monômeros de metacrilato de octadecila (ODMA), estireno e estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) foram formadas conforme descrito no item 4.2.1. A miniemulsão de estireno foi utilizada para fins de comparação e a formada pelo monômero ODMA foi utilizada como o sistema “ideal” para esse estudo, uma vez que o mesmo possui uma solubilidade desprezível em água (Casey, 2009), ou seja, menor que o estireno (0,3 g/100 mL) (Brandrup, 1999) e o acrilato de *n*-butila (0,2 g/100 mL) (Brandrup, 1999).

Os resultados obtidos pela centrifugação são mostrados na Figura 4.1. Como pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2, para as miniemulsões de estireno/acrilato de *n*-butila, uma pequena separação da fase óleo foi observada para os tempos de sonificação de 1 e 2 minutos. O aumento do tempo de sonificação resultou no aumento da camada de óleo.

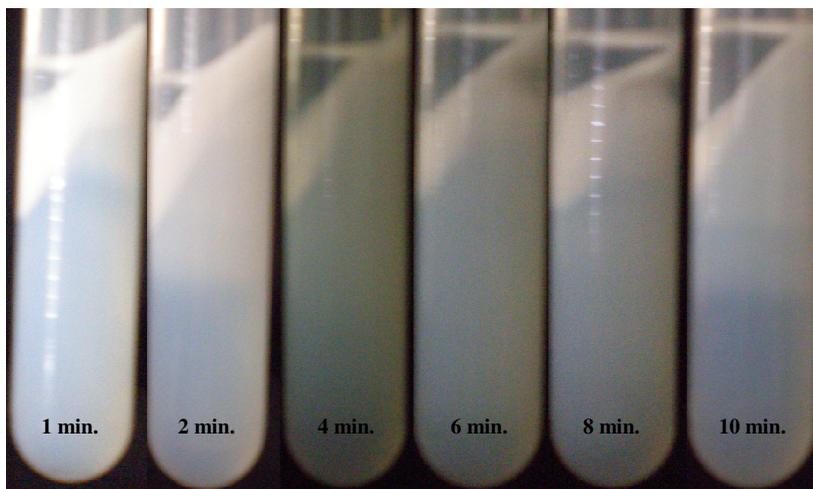


Figura 4.1 – Amostras das miniemulsões de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) preparadas em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.

No caso da miniemulsão em que o monômero de ODMA foi utilizado, não foi observada a presença de uma camada de óleo em nenhum dos tempos avaliados, como pode ser notado na Figura 4.2. Para as miniemulsões formadas com estireno e estireno/acrilato de *n*-80

butila (50/50), a amostra mais estável foi formada utilizando-se respectivamente 4 e 2 minutos de sonificação, tempo no qual a menor camada de óleo foi observada. Para a miniemulsão de estireno, a maior separação da fase óleo foi encontrada para 1 minuto de sonificação, entretanto para o caso da miniemulsão formada por estireno/acrilato de *n*-butila, a maior separação foi encontrada em 10 minutos de sonificação.

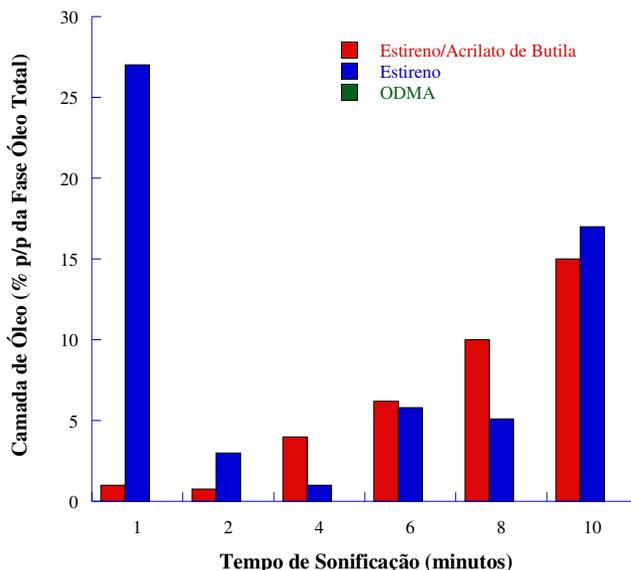


Figura 4.2 – Percentual em peso da camada de óleo separada por 20 minutos de centrifugação a 10.000 rpm em função do tempo de sonificação para as miniemulsões estireno, estireno/acrilato de *n*-butila e ODMA.

Quantidade maior de fase óleo separada sugere a importância da estabilidade difusional e sua combinação eficiente com o mecanismo de estabilidade coloidal. Nota-se que com o aumento do tempo de sonificação, quantidades maiores de pequenas gotas são formadas. A Figura 4.3 mostra essa diminuição progressiva do tamanho das gotas dos monômeros em função do tempo de sonificação, aumentando desta forma, a área superficial total. Uma vez que a concentração de surfatante é a mesma em todas as amostras (10 mM), não se pode esperar que seja suficiente para recobrir e estabilizar diferentes quantidades de gotas, de tamanhos variados e conseqüentemente áreas superficiais totais

distintas. Portanto, o aumento do tempo de sonificação pode resultar no menor diâmetro das gotas (maior área interfacial) e, deste modo, no menor recobrimento destas pelo surfatante.

Todavia, os experimentos de centrifugação confirmaram que a estabilidade das miniemulsões pode ser aumentada através da manipulação do tempo de sonificação de forma a atingir a relação ideal entre o tamanho de gota e a cobertura pelo surfatante.

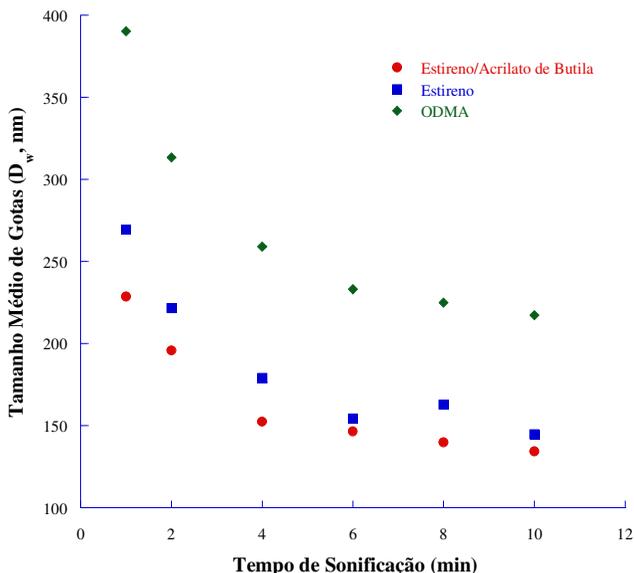


Figura 4.3 – Tamanho médio das gotas (D_w) em função do tempo de sonificação a amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.

Huang *et al.* (2006) concluíram através da análise da estabilidade de miniemulsões, por centrifugação, de estireno/HD contendo agente para polimerização radicalar controlada (RAFT), que 1 minuto de sonificação, dentre os tempos de 1 a 10 minutos, mostrou ser a melhor escolha. A miniemulsão resultante do tempo de 1 minuto de sonificação foi caracterizada em termos de tamanho médio de gota (D_v) por “*soap titration*”, em 158 nm, aproximadamente duas vezes o tamanho médio das gotas obtidas no tempo de 10 minutos de sonificação. Segundo os autores, isto ocorre pelo fato da superfície das gotas resultantes do tempo de 1 minuto de sonificação possuir maior cobertura pelo surfatante. A fração de cobertura pelo surfatante foi estimada em 30%

no caso de 1 minuto contra apenas 15% de cobertura atingida no tempo de 10 minutos de sonificação.

Como pode ser observado na Tabela 4.3, resultados semelhantes da amostra da miniemulsão de estireno foram encontrados quando calculado o percentual das gotas do monômero recobertas pelo surfatante SLS em função do tempo de sonificação, número, tamanho médio e área superficial das gotas. No tempo de 1 minuto de sonificação, cerca de 50% da superfície das gotas encontra-se recoberta pelo surfatante, enquanto que no tempo de 10 minutos apenas 25%. É importante acrescentar que neste cálculo foi considerado que todas as gotas possuem o mesmo tamanho, o que na realidade não acontece. Baseado neste fato observa-se que a estabilidade é menor (Figura 4.2) para o tempo de 1 minuto para o estireno, mesmo possuindo um percentual maior da gota recoberta pelo surfatante comparado ao tempo de 10 minutos, justamente pelo cálculo assumir que todas as gotas possuem o mesmo volume, o que pode ser claramente observado na Figura 4.4 que não é verdadeiro.

Tabela 4.3 – Percentual da gota de monômero de estireno recoberta pelo surfatante SLS em função do tempo de sonificação.

Tempo de Sonificação (minutos)	Dp (D_w, nm)	Área Superficial (cm^2)	Taxa de Cobertura da Gota pelo SLS
1	270	$2,28^{-09}$	47
2	222	$1,54^{-09}$	39
4	179	$1,01^{-09}$	31
6	154	$7,48^{-10}$	27
8	163	$8,33^{-10}$	28
10	145	$6,58^{-10}$	25

CMC do SLS (g/mol /mL da fase aquosa) = $2,43 \times 10^{-06}$ mol/mL (Unzueta e Forcada, 1997)
 $a_s = 71,2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (Erdem *et al.*, 2000)

Delgado *et al.* (1986) também relataram em seus estudos que a estabilidade a centrifugação é aumentada quando a concentração do coestabilizador e do surfatante é aumentada.

4.3.2 Tamanho Médio das Gotas/Partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF)

Conforme descrito no item 4.2.2, a miniemulsão utilizada para este tipo de análise foi a de estireno, em função do equipamento de

CHDF estar calibrado, dentre os monômeros utilizados no teste de estabilidade, apenas para este monômero. Apesar dos resultados não mostrarem a realidade da miniemulsão de estireno/acrilato de *n*-butila, a qual será utilizada nos experimentos de encapsulação, trará um indicativo do seu comportamento.

Como pode ser observado na Figura 4.4, à medida que o tempo de sonificação é aumentado ocorre certo estreitamento da curva de distribuição do tamanho das gotas e a curva se desloca para tamanhos menores. Isso pode ser melhor observado quando os dados do sinal resultante em cada distribuição é plotado (Figura 4.5). A distribuição muito larga do tamanho das gotas para o tempo de sonificação de 2 minutos e a subsequente redução desta largura a partir de 4 minutos de sonificação explicam porque para o estireno o tempo de sonificação que resultou em maior estabilidade foi o de 4 minutos (menor camada de óleo, Figuras 4.1 e 4.2). O diâmetro médio em massa medido por DLS decresce de D_w 227 nm em 2 minutos para D_w 171 nm em 10 minutos, enquanto que por CHDF D_w 207 nm em 2 minutos para D_w 118 nm em 10 minutos, como mostram a Figura 4.6 e a Tabela 4.4.

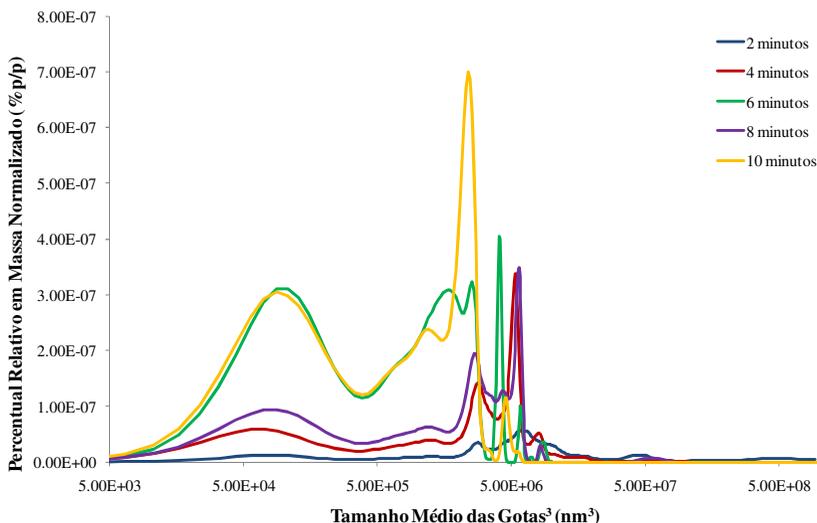


Figura 4.4 – Distribuição do Tamanho de Gotas do monômero de estireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar.

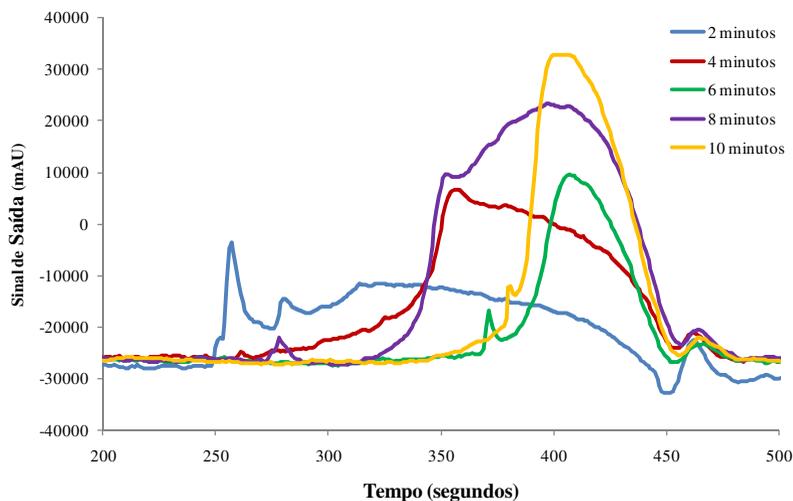
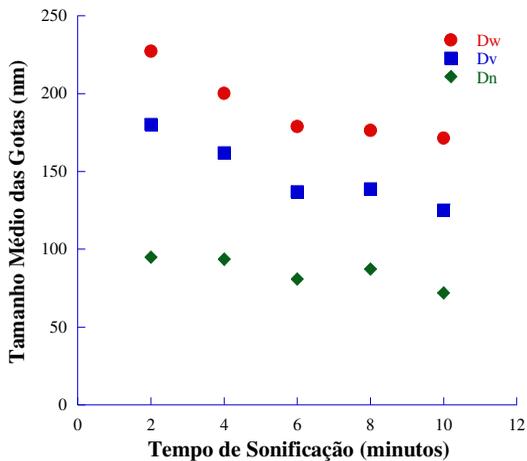
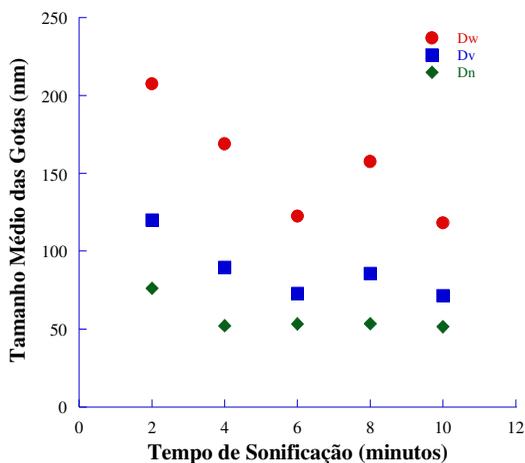


Figura 4.5 – Sinal de Saída resultante do Fracionamento Hidrodinâmico Capilar das gotas de estireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.



(a)



(b)

Figura 4.6 – Tamanhos médios das gotas de estireno medidos por (a) Espalhamento Dinâmico de Luz e (b) Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% .

Com o objetivo de avaliar os tamanhos médios das partículas formadas nos diferentes tempos de sonificação avaliados, as amostras foram submetidas à reação de polimerização. As partículas obtidas foram medidas também pelas técnicas de CHDF e DLS.

Como pode ser observado na Figura 4.7, os tempos de sonificação de 4 a 10 minutos resultaram em distribuições de tamanhos de partículas estreita e bastante semelhantes, entre aproximadamente 50 a 210 nm. Ao contrário da distribuição resultante no tempo de 2 minutos, que apesar de ter resultado estreita e na mesma faixa de tamanhos médios dos outros tempos avaliados, apresentou um percentual em massa aproximado de 10% de partículas entre 250 a 820 nm, resultando em tamanhos médios maiores, como pode ser observado nas Tabelas 4.4 e 4.5.

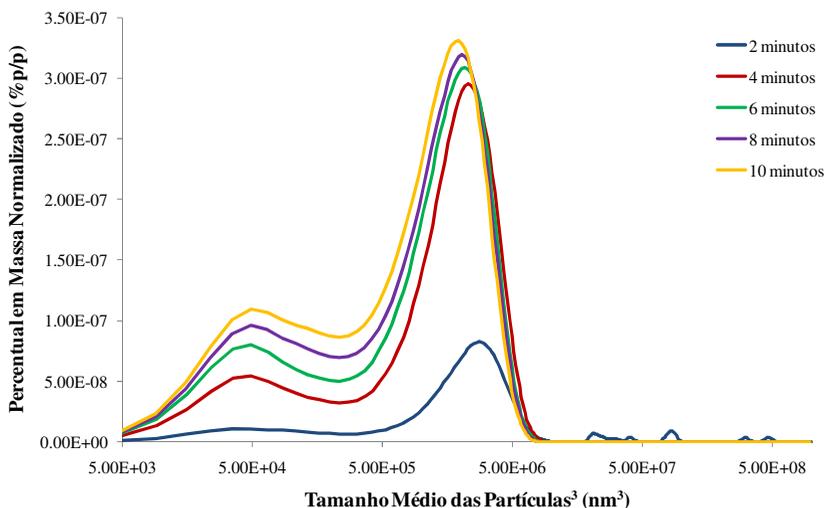
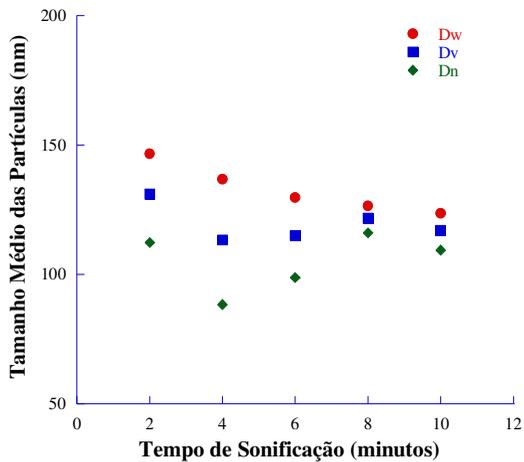
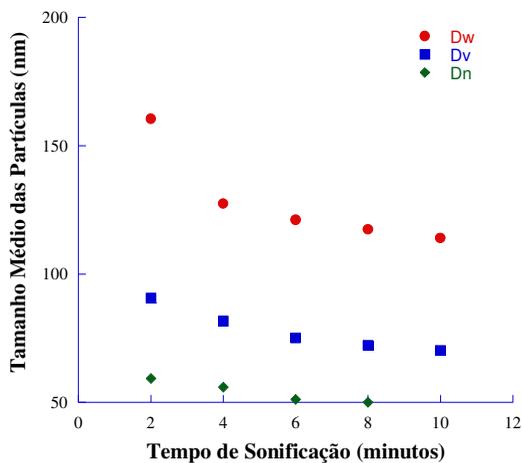


Figura 4.7 – Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar.

Como pode ser observado na Figura 4.7, a curva de distribuição de tamanhos das partículas manteve a tendência apresentada quando medida a distribuição de tamanhos das gotas (Figura 4.4).



(a)



(b)

Figura 4.8 – Tamanhos médios das partículas de poliestireno medidos por (a) Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e (b) Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF), em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.

Tabela 4.4 – Tamanhos médios das gotas de estireno e partículas de poliestireno medidos por Espalhamento Dinâmico de Luz, em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.

Tempo de Sonificação	Tamanho Médio das Gotas (nm)			Tamanho Médio das Partículas (nm)		
	D_w	D_v	D_n	D_w	D_v	D_n
2 min.	227	180	75	147	131	112
4 min.	200	162	93	137	113	88
6 min.	179	137	81	130	115	98
8 min.	176	139	87	126	122	116
10 min.	171	125	72	124	117	109

Tabela 4.5 – Tamanhos médios das gotas de estireno e partículas de poliestireno medidos por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60%.

Tempo de Sonificação	Tamanho Médio das Gotas (nm)			Tamanho Médio das Partículas (nm)		
	D_w	D_v	D_n	D_w	D_v	D_n
2 min.	207	120	76	160	91	59
4 min.	169	90	52	127	82	56
6 min.	122	73	53	121	75	51
8 min.	157	86	53	117	72	50
10 min.	118	71	52	114	70	49

De acordo com as Tabelas 4.4 e 4.5, observa-se que nos tempos de 2 e 4 minutos de sonificação apresentaram maiores reduções dos tamanhos médios das gotas em relação aos das partículas. Isso pode ser melhor observado comparando as Figuras 4.4, 4.7 e 4.9, as quais evidenciam a redução do percentual mássico de maiores tamanhos (quando gotas) para menores tamanhos (quando partículas) à medida que o tempo de sonificação é aumentado. Isto não quer dizer que necessariamente tempos menores apresentam nucleação de novas gotas, mas sim a redução do tamanho das gotas exageradamente grandes, as quais provavelmente atuam como reservatório de monômero e decrescem de tamanho até atingir um tamanho “estável”. Segundo Casey (2009), quando as gotas iniciais da miniemulsão são maiores e com distribuição mais larga que as partículas finais de polímero, isto indica que além das gotas polimerizadas, existem gotas maiores que atuam como reservatórios de monômero aos sítios de reação, fornecendo monômero via difusão. A partir dos 6 minutos de sonificação, a

concordância entre o tamanho médio (D_v) das gotas e das partículas é muito boa, principalmente nas medidas por CHDF (Tabela 4.5). Além disso, a partir dos 6 minutos de sonificação também pode ser observado o estreitamento da distribuição dos tamanhos. Na Figura 4.9 observa-se que a partir de 6 minutos de sonificação a distribuição do tamanho das partículas é muito parecida com a das gotas antes da polimerização.

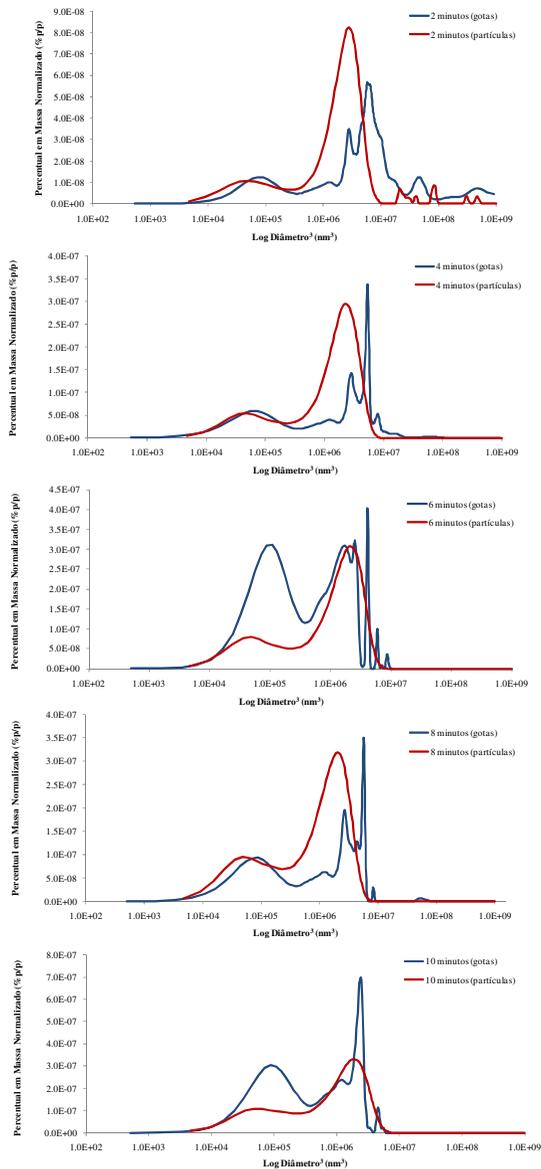


Figura 4.9 – Distribuição do Tamanho de Gotas de Estireno e Partículas do Poliestireno em diferentes tempos de sonificação em amplitude 7 (sete) e ciclo de 60% determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar.

4.4 CONCLUSÕES

A medida da estabilidade relativa das miniemulsões avaliadas pela centrifugação mostraram que as amostras de estireno/acrilato de *n*-butila apresentaram uma pequena separação da fase óleo para os tempos de sonificação de 1 e 2 minutos, representando os tempos mais estáveis. No caso da miniemulsão em que o monômero de ODMA foi utilizado, não foi observada a presença de uma camada de óleo em nenhum dos tempos avaliados. Para as miniemulsões de estireno a amostra mais estável foi formada utilizando 4 minutos de sonificação. Observou-se que o aumento do tempo de sonificação pode resultar no menor diâmetro das gotas (maior área interfacial) e, deste modo, no menor recobrimento destas pelo surfatante, interferindo desta forma na estabilidade final das gotas formadas para as miniemulsões de estireno.

Pelas medidas de Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, notou-se que a medida que o tempo de sonificação é aumentado ocorre certo estreitamento da curva de distribuição do tamanho das gotas e a curva se desloca para tamanhos menores. O diâmetro médio em massa medido por DLS decresce de D_w 227 nm em 2 minutos para D_w 171 nm em 10 minutos, enquanto que por CHDF D_w 207 nm em 2 minutos para D_w 118 nm em 10 minutos. Após a polimerização, observou-se que a curva de distribuição de tamanho das partículas manteve a tendência apresentada quando medido o tamanho das gotas sendo que nos tempos de 2 e 4 minutos de sonificação apresentaram maiores reduções dos tamanhos médios das gotas em relação aos das partículas. Entretanto, para os demais tempos de sonificação, se for considerado os tamanhos médios em relação ao volume (D_v), nota-se que essa redução é um pouco maior do que a esperada pela contração volumétrica.

CAPÍTULO V

ENCAPSULAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE AlPO_4

“O único lugar aonde Sucesso vem antes do Trabalho é no dicionário”.

Albert Einstein

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será analisada a encapsulação das nanopartículas de AlPO_4 , com propriedades de superfície conhecidas, via polimerização em miniemulsão. Conforme citado anteriormente, a dispersão das partículas de pigmento diretamente na fase orgânica, a possibilidade da nucleação das gotas contendo partículas de pigmento e o controle do tamanho médio das partículas na polimerização em miniemulsão são vantagens que tornaram o uso da técnica favorável para a encapsulação de partículas inorgânicas.

Uma vez que a superfície do fosfato de alumínio mostrou ser hidrofílica durante os testes de caracterização, a encapsulação eficiente deste sólido inorgânico dentro das partículas de polímero utilizando o processo de polimerização em miniemulsão requer primeiramente que o mesmo esteja estável dentro das gotas de monômero. Isto pode ser realizado através do uso de um estabilizador, promovendo afinidade da carga inorgânica (que é hidrofílica) dentro das gotas de monômero ou a execução de um tratamento ou modificação da superfície das partículas de forma a transformá-la em hidrofóbica e assim possuir afinidade com a fase orgânica. Deste modo, a dispersão das partículas de fosfato de alumínio no meio orgânico foi realizada com diferentes tipos de estabilizadores e usando um ultra-som para quebrar os agregados das partículas de AlPO_4 . A escolha dos estabilizadores baseou-se nas informações anteriormente obtidas no Capítulo III, onde técnicas de caracterização utilizadas mostraram tratar-se de um sólido hidrofílico e com a presença de hidroxilas na superfície, o que facilita a seleção dos estabilizadores que possuem melhor afinidade com os grupos presentes.

O objetivo desta etapa do trabalho constituiu da investigação das condições requeridas para a promoção de boa dispersão das nanopartículas de fosfato de alumínio (AlPO_4) no monômero, uma vez que esta condição é pré-requisito para acomodá-las dentro das gotas da miniemulsão e subsequente encapsulação. Foi avaliado o efeito do tipo de estabilizador na estabilidade da dispersão. Reações de copolimerização de estireno e acrilato de *n*-butila foram realizadas utilizando o estabilizador que obteve melhor desempenho e diferentes concentrações do AlPO_4 em relação ao monômero, e a eficiência de encapsulação, tamanho médio e distribuição das partículas do látex final foram analisados.

No caso da modificação da superfície do fosfato de alumínio, para que a mesma seja efetiva, a escolha dos reagentes, a forma e o tempo de reação devem ser adequadamente escolhidos com base na natureza da superfície do sólido, ou seja, no caso do AlPO_4 , com os grupos hidroxila. Desta forma, o trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) foi selecionado em função de possuir uma estrutura com afinidade com as fases orgânica e inorgânica, promovendo desta forma uma maior interação e estabilidade entre as duas fases (Bourgeat-Lami *et al.*, 2005 e Wen *et al.*, 2008). Nesta etapa do trabalho, partículas do copolímero poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila) foram sintetizadas via miniemulsão na presença de 3% p/p de fosfato de alumínio, o qual teve sua superfície quimicamente modificada com trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) de modo a promover interações favoráveis com as macromoléculas em crescimento, com a hidrofilição do mesmo.

Finalmente, o poder de opacidade do AlPO_4 foi avaliado por meio da medida da razão de contraste do filme formado.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Estudo da Dispersão e Estabilidade das Nanopartículas de AlPO_4

A formulação utilizada para avaliar a dispersão das nanopartículas de fosfato de alumínio (AlPO_4) no meio orgânico (estireno) está listada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Formulação utilizada no estudo de dispersão do AlPO_4 utilizando diferentes tipos de estabilizadores.

Estireno (g)	Estabilizador (g)	AlPO_4 (g)
35,00	0,35 (1% p/p)	1,05 (3% p/p)

O estireno foi lavado repetidas vezes com uma solução aquosa de 10% de NaOH, seguido de água deionizada e então seco com sulfato de sódio anídrico (Na_2SO_4 , Fisher Scientific). O monômero foi mantido refrigerado até ser utilizado. Os estabilizadores usados nestes experimentos, conhecidos por Stereon 840 A (Firestone), Span 60 (ICI Americas), os copolímeros em bloco (dibloco e tribloco) com diferentes propriedades de superfície ativa, da linha Solsperse, dos tipos 24.000 – 32.000 – 36.000 e 39.000 (Lubrizol) foram utilizados como recebidos. Um resumo dos estabilizadores estéricos avaliados é apresentado na Tabela 5.2. O fosfato de alumínio foi seco em estufa a vácuo a 50°C durante 24 horas e mantido em um dessecador até ser utilizado. A água utilizada foi deionizada. A metodologia e formulação utilizadas seguiram as utilizadas nos trabalhos de Erdem (1999), envolvendo a encapsulação de nanopartículas de TiO_2 .

Tabela 5.2 – Diferentes tipos de estabilizadores, seus fornecedores e grupos reativos.

Estabilizador	Nome Comercial	Fornecedor	Grupo Funcional
1	Solsperse 24.000	Lubrizol	Amina (NH_2)
2	Solsperse 32.000	Lubrizol	Amina (NH_2)
3	Solsperse 36.000	Lubrizol	Amina (NH_2)
4	Solsperse 39.000	Lubrizol	Amina (NH_2)
5	Stereon 840 A	Firestone	Est-Butad-Est
6	Span 60	ICI Americas	Hidroxila (OH)

As nanopartículas de fosfato de alumínio foram adicionadas aos poucos a solução composta de monômero e estabilizador, a qual foi agitada magneticamente por aproximadamente 15 minutos e então sonificada por 30 minutos em amplitude 7 e ciclo de 60% (Branson Inc., Model 450) em um banho com gelo. Amostras foram retiradas a cada cinco minutos durante a sonificação para a determinação do tamanho médio das partículas. Fotografias foram também tiradas com o objetivo de observar visualmente a estabilidade promovida por cada estabilizador.

O tamanho médio das partículas de AlPO_4 foi medido por espalhamento dinâmico de luz (DLS, NICOMP, Modelo 370), utilizando como diluente o monômero com 0,05% em massa de cada estabilizador avaliado.

5.2.2 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO₄ Estabilizadas com o Solsperse 36.000 via Polimerização em Miniemulsão

Para as reações de polimerização, além dos reagentes listados no item 5.2.1, foram utilizados também o Lauril Sulfato de Sódio (SLS) e Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃) (Fisher Scientific), os quais foram utilizados como recebidos. O co-estabilizador Hexadecano (Aldrich), o poliestireno (PS) (Innova S.A.) com massa molar ponderal média de 175.000 g/mol e o iniciador Persulfato de Potássio (KPS) foram também utilizados como recebidos. O acrilato de *n*-butila, assim como o estireno, foi lavado repetitivamente com uma solução 10% de NaOH, seguido de água deionizada e então seco sob sulfato de sódio anídrico (Na₂SO₄, Fisher Scientific). A formulação utilizada nas reações de polimerização está listada na Tabela 5.3.

Para a formação da miniemulsão, as fases óleo e aquosa foram preparadas separadamente e então combinadas através de agitação magnética. A fase aquosa, constituída da mistura do surfatante (SLS), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e água deionizada, foi preparada através da agitação magnética por 15 minutos. O poliestireno foi inicialmente dissolvido no estireno através da agitação magnética. Após a total dissolução do PS, o acrilato de *n*-butila e hexadecano foram adicionados, sob contínua agitação magnética e em seguida o estabilizador da carga inorgânica selecionado, o qual permaneceu sob agitação magnética por mais 30 minutos. Em seguida foi realizada a adição do fosfato de alumínio, permanecendo sob agitação magnética a temperatura ambiente por 30 minutos, seguido de 20 minutos de sonificação (Sonificador Branson, Modelo 450) em amplitude 7 e ciclo de 60% em banho com gelo. A miniemulsão foi formada pela agitação magnética das fases aquosa e orgânica por 15 minutos, seguida de 2 minutos de sonificação também em nível 7 e ciclo de 60% em banho com gelo. Após o procedimento de preparo da miniemulsão, o iniciador (KPS) dissolvido em uma pequena alíquota de água da formulação, foi adicionado sob agitação magnética e o conteúdo foi inserido em frascos de 120 mL, os quais foram purgados com nitrogênio e selados. A temperatura do meio reacional foi programada em 70° C por 24 horas a uma agitação de 40 rpm. A unidade de polimerização, ou “*tumbler*”, é constituída de um tanque rotatório de água com controle de temperatura, promovendo assim a homogeneização da mistura e da temperatura dos frascos de forma bastante eficiente.

Tabela 5.3 – Formulações utilizadas nas reações de polimerização de estireno e acrilato de *n*-butila em miniemulsão para encapsulação do AlPO_4 estabilizado com Solsperse 36.000.

Reagente	Quantidade (3% AlPO_4) (g)	Quantidade (5% AlPO_4) (g)	Quantidade (10% AlPO_4) (g)
Água	150,00 g	150,00 g	150,00 g
SLS	0,402 g ^a	0,402 g ^a	0,402 g ^a
HD	1,237 g ^b	1,237 g ^b	1,237 g ^b
PS	0,323 g ^c	0,323 g ^c	0,323 g ^c
AlPO_4	1,060 g ^d	1,766 g ^e	3,533 g ^f
Solsperse 36.000	0,323 g ^g	0,323 g ^g	0,323 g ^g
Acrilato de Butila	17,675 g	17,675 g	17,675 g
Estireno	17,321 g	17,321 g	17,321 g
NaHCO_3	0,015 g	0,015 g	0,015 g
KPS	0,100 g	0,100 g	0,100 g

^a 10 mM

^b 3,5 % p/p baseado no monômero.

^c 1,0% p/p baseado no monômero.

^d 3,0% p/p baseado no monômero.

^e 5,0% p/p baseado no monômero.

^f 10,0% p/p baseado no monômero.

^g 1,0% p/p baseado no monômero.

A conversão do monômero foi medida por gravimetria, a qual consiste da razão entre a massa de polímero presente no reator/ampola e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em estufa (com ventilação forçada a 50° C). Para calcular a massa do polímero é necessário subtrair a massa de hidroquinona adicionada para cessar a reação e a fração de sólidos não poliméricos (emulsificante, co-estabilizador, carga inorgânica e iniciador) presentes no resíduo seco.

Com o objetivo de avaliar a possibilidade da encapsulação de concentrações maiores que 3% p/p das nanopartículas de fosfato de alumínio em relação ao monômero, as reações de polimerização foram realizadas com diferentes percentuais de adição do sólido inorgânico, ou seja, 3, 5 e 10% p/p.

A encapsulação do AlPO_4 foi determinada pelo método de gradiente de densidade utilizado por Erdem (1999) e Al-Ghamdi (2003). A coluna para análise do gradiente de densidade é preparada em um tubo de ensaio plástico como segue: camadas de solução de sucrose com diferentes densidades são manualmente posicionadas, pelo uso de uma seringa, uma no topo da outra, sendo que a camada mais densa foi primeiramente adicionada, seguida das camadas de menor densidade.

Do topo à base, as camadas têm as seguintes densidades: 1,000; 1,0507; 1,0810; 1,1270; 1,1785; 1,2297 e 1,3395. Na preparação, a solução deve escorrer na parede do tubo (ângulo de inclinação do tubo de aproximadamente 45°), uma vez que o gotejamento no topo da camada irá provocar a mistura da camada que está sendo adicionada à camada inferior a mesma. Após cuidadosamente colocar todas as camadas nos tubos de CGD (coluna de gradiente de densidade), 0,5 mL da amostra do látex foi adicionada no topo da última camada. O copolímero com AlPO₄ encapsulado de uma densidade particular, sedimenta por centrifugação até atingir o ponto onde a sua densidade é a mesma de uma determinada camada de sucrose da coluna de gradiente de densidade, isto é, sua posição de equilíbrio. Desta forma, o polímero com AlPO₄ encapsulado não pode sedimentar além da sua posição de equilíbrio, porque o meio abaixo é mais denso, então as partículas acumulam como uma faixa que pode ser claramente observada. Foi observado por Erdem (2003) que a centrifugação a 37.000 rpm por 2 horas a 4° C é suficiente para produzir um gradiente de equilíbrio na CGD. A ultracentrífuga utilizada foi a da marca Beckman Coulter's, modelo Optima L-90K, localizada no Departamento de Ciências Biológicas da Universidade de Lehigh (E.U.A). Após o tempo de centrifugação, a camada de látex foi cuidadosamente retirada em cada amostra e preparada para análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), com o objetivo de confirmar a presença de AlPO₄.

A distribuição dos tamanhos das partículas formadas foi medida através do fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF). O CHDF utilizado foi da marca MATEC *Applied Sciences*, modelo 1100. As amostras foram filtradas em um filtro de 5 µm antes de serem injetadas no equipamento. Adicionalmente, a análise da distribuição de tamanhos das partículas através das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada através de um *software* desenvolvido pelo Laboratório de Controle de Processos – LCP da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e disponível em <<http://www.lcp.enq.ufsc.br>>. Para expor a amostra do látex final à análise de MET, a mesma necessitou primeiramente ser dispersa em água, de modo a facilitar a observação das partículas sem haver sobreposição das mesmas. Desta forma, as amostras foram diluídas em água até atingir um teor de sólidos de aproximadamente 1%. Após a diluição, a amostra foi depositada em uma grade de cobre de 200 mesh e 3,05 mm de diâmetro. As imagens registradas foram obtidas através de um equipamento da marca Philips, modelo EM 400, alocado no

Laboratório de Nanocaracterização do Departamento de Engenharia de Ciência dos Materiais na Universidade de Lehigh (E.U.A).

5.2.3 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Funcionalizadas com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS) via Polimerização em Miniemulsão

Alternativamente, o uso de um estabilizador das partículas de AlPO_4 pode ser substituído pela funcionalização deste com o trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS). Como pode ser observado na Figura 5.1, o MPTMS possui uma estrutura capaz de reagir tanto com os grupos hidroxilas presentes na superfície do AlPO_4 , quanto com os radicais ou cadeias poliméricas em crescimento. Os reagentes utilizados estão descritos nos itens 5.2.1 e 5.2.2 deste Capítulo. O do Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS – PA) (Aldrich) e o tolueno (JTBaker) foram utilizados como recebidos.

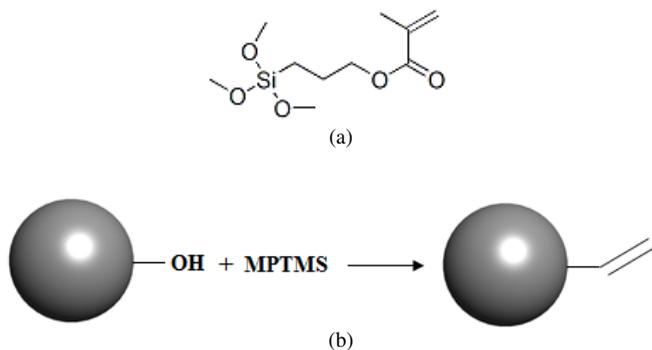


Figura 5.1 – (a) Estrutura molecular simplificada do Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS) e (b) esquema representativo da reação entre o AlPO_4 e o MPTMS .

A reação do fosfato de alumínio com o MPTMS seguiu o procedimento adotado por Wen (2008) para a funcionalização de nanopartículas de sílica. Foram realizadas três reações de modificação de superfície do AlPO_4 utilizando três concentrações de MPTMS (5, 10 e 20% com base no AlPO_4). Uma mistura de AlPO_4 e tolueno foi agitada a 200 rpm em um reator com capacidade de 50 mL e aquecida até 80° C. Após atingir a temperatura de reação, o MPTMS foi alimentado ao reator e o sistema foi agitado por 2 horas adicionais a 80° C e em seguida resfriado a temperatura ambiente. Posteriormente, o meio foi submetido a centrifugação a 20.000 rpm por 20 minutos. O

precipitado resultante foi lavado 5 vezes com 10,0 g de etanol para remover o excesso do MPTMS. O precipitado final foi seco a temperatura ambiente por 24 horas de modo a obter as partículas de AlPO_4 modificadas. A formulação utilizada nas reações de funcionalização encontra-se listada na Tabela 5.4 e a Figura 5.2 mostra de forma simplificada o procedimento utilizado.

Tabela 5.4 – Formulação utilizada da funcionalização das nanopartículas de AlPO_4 com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS).

Reagente	Quantidade
Tolueno	15,00 g
AlPO_4	1,0 g
	0,05 g (5%)
MPTMS	0,10 g (10%)
	0,20 g (20%)

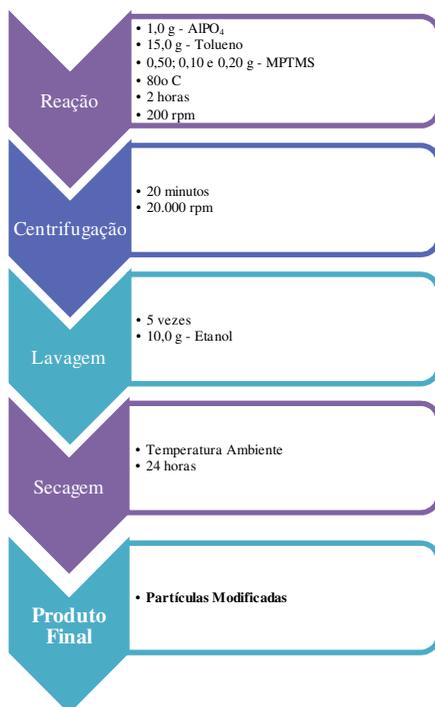


Figura 5.2 – Procedimento simplificado da funcionalização das nanopartículas de AlPO_4 com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS).

A comprovação da funcionalização do AlPO_4 foi feita pelo método de FTIR, uma vez que há como verificar a alteração das bandas de absorção quando comparado à análise realizada com o material puro (Figuras 5.15 e 5.16). As amostras foram primeiramente preparadas misturando certa quantidade da mesma com brometo de potássio altamente purificado. Essa mistura foi triturada em um almofariz com um pistilo e prensada a alta pressão a fim de formar uma pastilha translúcida. A análise de FTIR foi realizada em um equipamento da marca Midac, modelo 101.250, alocado no Laboratório de Caracterização do Departamento de Química da Universidade de Lehigh (E.U.A).

O procedimento das reações de polimerização utilizando o AlPO_4 quimicamente modificado, encontra-se descrito no item 5.2.2 deste Capítulo, entretanto, sem a etapa da adição do estabilizador, já que neste caso, a carga inorgânica já encontra-se hidrofobizada. A formulação

utilizada nas reações de polimerização está listada na Tabela 5.5. Foram realizadas três reações de polimerização, contendo AlPO_4 tratado com diferentes percentuais de MPTMS (5, 10 e 20% p/p).

Tabela 5.5 – Formulação utilizada nas reações de polimerização de estireno/acrilato de *n*-butila em miniemulsão para encapsulação do AlPO_4 funcionalizado com diferentes percentuais de MPTMS .

Reagente	Quantidade
Água	150,00 g
SLS	0,4025 g – 10 mM
HD	1,2375 g – 3,5% p/p*
PS	0,3235 g – 1,0% p/p*
AlPO_4	1,060 g – 3,0% p/p*
Acrilato de Butila	17,675 g
Estireno	17,321 g
NaHCO_3	0,015 g
KPS	0,100 g

* Baseado no monômero.

A eficiência da encapsulação foi determinada pelo método de gradiente de densidade, Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) descritos no item 5.2.2 deste Capítulo. As distribuições dos tamanhos das partículas formadas foram medidas através do fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF), também descrito no item 5.2.2 deste Capítulo.

5.2.4 Efeito da Encapsulação do AlPO_4 na Opacidade do Látex Produzido

A razão de contraste a úmido do filme polimérico dos latexes produzidos foi medida através do espectrofotômetro portátil de esfera, modelo SP52 da marca X-Rite, alocado no Laboratório de Controle de Qualidade, localizado na empresa Anjo Química situada na cidade de Criciúma (SC).

O ensaio é realizado através da leitura do filme de 200 μm estendido em papel tipo “*Leneta*”, da marca BYK Gardner, que apresenta uma faixa preta no centro do papel em branco. A resina (emulsão acrílica) utilizada para estender o filme composto da mistura desta com o látex analisado possui 50% (+/- 2) de sólidos totais, densidade de 1,01 (+/- 0,04), pH de 7,5 a 9,5 e viscosidade de 85 a 100 KU (medida de unidade em Krebs) da marca Águia Química.

Cerca de 75% da mistura formadora do filme na “*leneta*” era composta da resina acrílica industrial e o restante (25%) da Camada de

Gradiente de Densidade do látex produzido (copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila com AlPO_4 e teor de não voláteis de aproximadamente 20%).

Desta forma, o poder de cobertura foi medido através da razão de contraste determinada numa extensão de uma película imediatamente após sua aplicação para análise de cobertura úmida e após o processo de secagem para cobertura seca.

A razão de contraste é expressa em percentagem segundo a equação (3):

$$RC (\%) = \frac{V_p}{V_b} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

RC = razão de contraste;

V_p = valor da refletância obtido sobre a parte preta da cartela;

V_b = valor da refletância obtido sobre a parte branca da cartela.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Estudo da Dispersão e Estabilidade das Nanopartículas de AlPO_4

Os estabilizadores Stereon 840 A e Span 60 não promoveram a estabilidade esperada. O primeiro não foi capaz de evitar a precipitação do AlPO_4 na cubeta antes mesmo da medida do tamanho médio das partículas ser realizada. E para o estabilizador Span 60, o comportamento da estabilidade em função do tempo de sonificação foi totalmente diferente do encontrado para os outros estabilizadores avaliados. O tamanho médio das partículas (D_v) decresce de 734 nm (5 minutos) para 464 nm (10 minutos), e após este tempo começa a aumentar de 483 nm (15 min) para 830 nm (30 minutos), como pode ser notado na Figura 5.3. Nesta Figura também pode ser notado que junto com o aumento da D_v também ocorre um aumento da largura da distribuição (aumento da diferença entre D_n , D_v e D_w). Uma vez que esses dois estabilizadores não proporcionaram estabilidade suficiente para o AlPO_4 em estireno, foram excluídos das investigações posteriores.

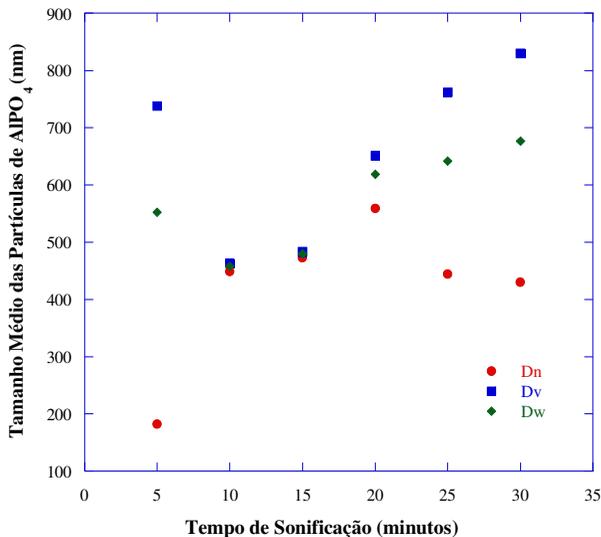


Figura 5.3 – Tamanho médio das partículas de AlPO_4 em estireno em função do tempo de sonificação, utilizando o estabilizador Span 60 e medido por DLS.

Por outro lado, os estabilizadores do grupo Solsperse promoveram boa estabilidade, não sendo observada, a olho nu, qualquer precipitação das partículas. Conseqüentemente, o tamanho médio das partículas de AlPO_4 resultante das dispersões formadas e o comportamento apresentado durante a sonificação foi comparado e analisado. A variação entre as médias D_n , D_v e D_w foi avaliada da mesma forma como apresentado na Figura 5.3, entretanto, em função de todos os estabilizadores da linha Solsperse terem apresentado o mesmo comportamento ao longo do tempo de sonificação, a análise entre as médias será feita baseada apenas no tamanho médio volumétrico (D_v) e na polidispersidade da distribuição (D_w / D_n). Como pode ser observado na Figura 5.4, os quatro diferentes tipos de estabilizadores da linha Solsperse apresentaram desempenho bastante similar durante a sonificação, onde o tamanho médio das partículas (Figura 5.4 (a)) decresce com o aumento do tempo de sonificação de 5 a 30 minutos.

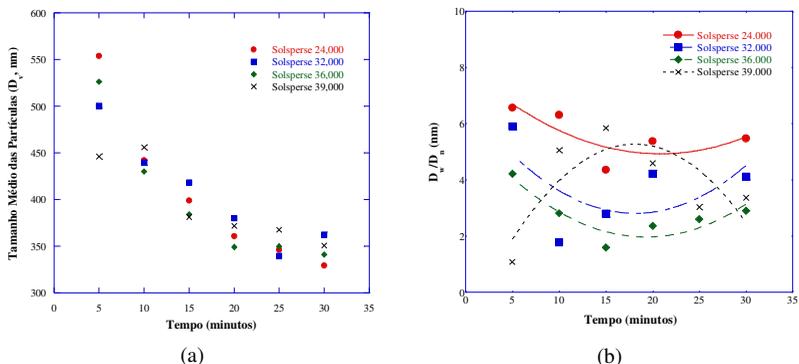


Figura 5.4 – (a) Tamanho médio volumétrico e (b) polidispersidade da distribuição (D_w/D_n) das partículas de AlPO_4 em estireno em função do tempo de sonificação, utilizando os estabilizadores Solsperses 24.000, 32.000, 36.000 e 39.000.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.4, as diferenças entre o tamanho médio das partículas utilizando os quatro tipos diferentes de Solsperses não são significantes a partir de 10 minutos de sonificação. Visualmente, como pode ser observado na Figura 5.5, todos os estabilizadores mantiveram as nanopartículas dispersas, sem apresentar qualquer tipo de precipitação, após uma hora em repouso. Vale acrescentar que as amostras presentes na Figura 5.5 são as que foram sonificadas por 30 minutos.

O tamanho médio das partículas (D_v) utilizando o Solsperses 39.000 decresce de 446 nm (5 minutos) para 351 nm (30 minutos) e com Solsperses 36.000 decresce de 526 nm (5 minutos) para 341 nm (30 minutos). No caso do Solsperses 32.000, o decréscimo no tamanho médio das partículas foi de 500 nm (5 minutos) para 362 nm (30 minutos) enquanto que para o Solsperses 24.000 o decréscimo foi de 554 nm (5 minutos) para 329 nm (30 minutos). Os resultados mostram que os Solsperses 36.000 e 24.000 são os estabilizadores mais promissores baseado nos dados de tamanho médio das partículas. Como pode ser observado na Figura 5.4, a diferença entre o tamanho médio nos diferentes tempos de sonificação testados é mínima. Entretanto, de modo a selecionar o melhor estabilizador a ser utilizado no sistema, não apenas deve-se levar em conta o tamanho médio das partículas, mas também a distribuição de tamanhos das mesmas.



Figura 5.5 – Amostras resultantes da dispersão das nanopartículas de AlPO_4 em estireno (tempo de sonificação de 30 minutos) utilizando os estabilizadores Solsperse 24.000, 32.000, 36.000 e 39.000 após 1 hora.

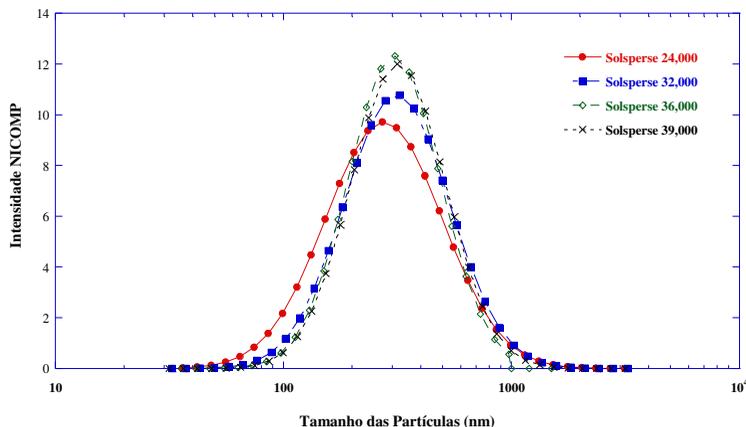


Figura 5.6 – Distribuição do tamanho de partículas do AlPO_4 obtida pelo uso dos estabilizadores Solsperse 24.000, 32.000, 36.000 e 39.000 em 30 minutos de sonificação.

Tendo em vista que o tamanho médio das partículas resultantes do uso do estabilizador Solsperse 36.000 ter sido um dos menores (Figura 5.4) e com distribuição mais estreita, como pode ser notado na Figura 5.6, e com base no "Product Guide: Hyperdispersants" (Lubrizol Coatings, 2008), o estabilizador Solsperse 36.000, entre os outros da linha avaliados, é apontado como sendo aquele com melhor sinergia

entre o monômero utilizado e com um pigmento inorgânico, e, portanto, foi selecionado para a estabilização do AlPO_4 nas reações de encapsulação via polimerização em miniemulsão.

5.3.2 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Estabilizadas com o Solsperse 36.000 via Polimerização em Miniemulsão

A adição de nanopartículas de AlPO_4 estabilizadas com Solsperse 36.000 no processo de polimerização em miniemulsão Figura 5.7 (b) provocou um aumento da densidade final quando comparado ao copolímero puro (Figura 5.7 (a)). Considerando que o látex do copolímero estireno/acrilato de *n*-butila produzido (sem adição do AlPO_4) possui densidade de $1,05 \text{ g/cm}^3$, enquanto que o fosfato de alumínio, conforme caracterizado no Capítulo III, tem densidade de $2,17 \text{ g/cm}^3$. Teoricamente, o látex produzido deveria conter 3% p/p do AlPO_4 , baseado no polímero, e assumindo que foi totalmente encapsulado durante a reação de polimerização, a densidade do látex final deve situar-se em torno de $1,08 \text{ g/cm}^3$. Desta forma nota-se que a faixa (distribuição) da densidade das partículas (látex) se reduz consideravelmente quando adicionado o fosfato de alumínio e aproxima-se da camada do gradiente de densidade de $1,0810 \text{ g/cm}^3$, quando comparado ao copolímero sem adição.

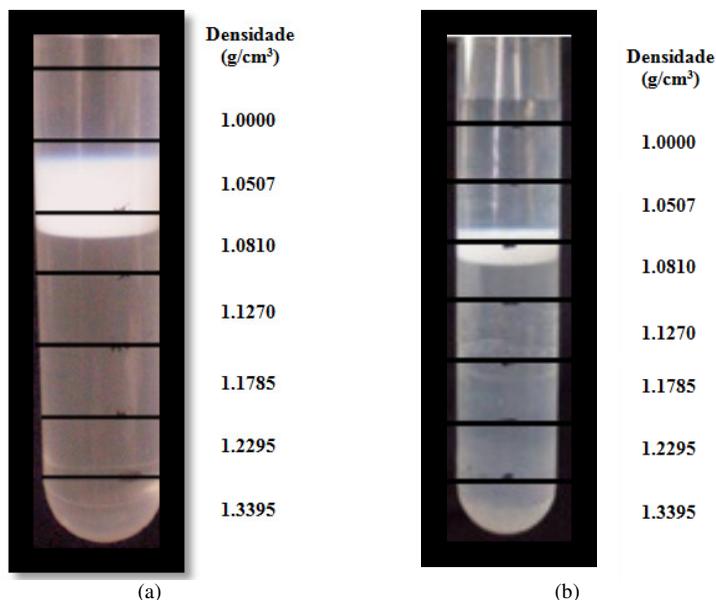


Figura 5.7 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila sem AlPO_4 ; (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila com 3% p/p de AlPO_4 .

Quanto à curva de distribuição do tamanho das partículas do látex, pode ser notado na Figura 5.8 e na Tabela 5.6 que esta se desloca a valores um pouco mais altos, comparando-se à reação padrão do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila, quando 3% p/p de AlPO_4 é adicionado à reação. Isto se deve aos tamanhos relativamente grandes dos agregados de nanopartículas de AlPO_4 dispersos em monômero, como mostrado na Figura 5.4 para o monômero de estireno.

Tabela 5.6 – Tamanho médio das partículas de látex com 3% p/p e sem partículas de AlPO_4 estabilizadas com Solsperse 36.000.

Amostra	D_w (nm)	D_v (nm)	D_n (nm)
Padrão	98	47	30
3% p/p de AlPO_4 (com Solsperse 36.000)	116	77	56

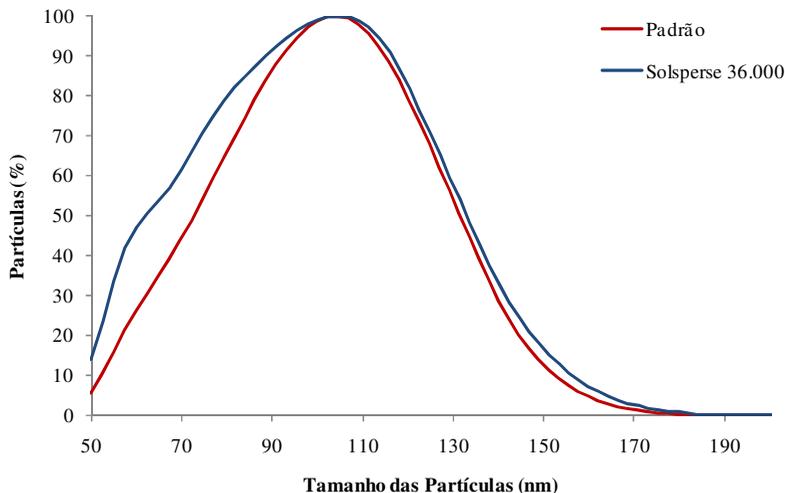


Figura 5.8 – Distribuição do Tamanho das Partículas do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50), determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, contendo 3% p/p de fosfato de alumínio estabilizado com Solsperse 36.000 e o copolímero puro (padrão).

A morfologia das partículas do látex resultante da adição de 3% p/p de AlPO_4 foi também avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Neste caso a amostra de MET foi preparada a partir de uma alíquota da camada da Coluna de Gradiente de Densidade (CGD) que contém as partículas de látex. Como pode ser observado na Figura 5.9, as partículas apresentam-se distribuídas de forma homogênea em relação aos tamanhos, mas de formato não totalmente esférico, o que pode ser justificado pelos agregados de AlPO_4 não apresentarem este tipo de simetria, conforme mostrado no Capítulo IV com a caracterização do AlPO_4 . O tamanho médio dessas partículas foi medido através da análise da imagem pelo programa SizeMeter[®] e resultou em um diâmetro numérico médio (D_n) (somatório do produto do número de partículas com diâmetro D_i pelo valor deste, dividido pelo número total de partículas) de 223 nm. Este tamanho, consideravelmente maior do que aquele medido por CHDF (Figura 5.8 e Tabela 5.6), se deve em grande parte ao fato de a análise de MET ter sido realizada com uma alíquota da camada de CGD que contém as partículas de polímero com AlPO_4 (densidade $\sim 1,08 \text{ g/cm}^3$), enquanto a análise de CHDF foi realizada a partir da amostra final de reação contendo tanto partículas com AlPO_4 (grandes) como sem AlPO_4 (pequenas).

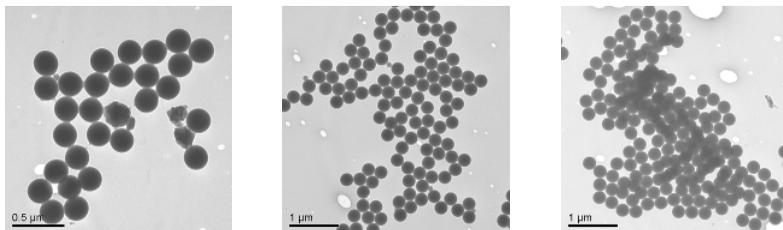


Figura 5.9 – Micrografias (MET) das partículas do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) resultante da adição de 3% p/p fosfato de alumínio.

A análise de EDX (Figura 5.10) realizada na amostra de filme do látex com adição de 3% p/p de fosfato de alumínio da mesma amostra mostrou a presença do sólido inorgânico (pico de identificação do Al fica na região do espectro de 1,486 keV). Vale acrescentar que as amostras analisadas no microscópio eletrônico de transmissão foram retiradas da camada de látex resultante do gradiente de densidade, portanto, livre de fosfato de alumínio não encapsulado.

O tempo de sonificação foi também avaliado nesta etapa dos experimentos através da análise de Coluna de Gradiente de Densidade. O objetivo era avaliar a estabilidade resultante e a densidade do látex quando alterado o tempo de sonificação no preparo da miniemulsão. Os tempos avaliados foram de 2, 5 e 10 minutos. Como pode ser observado na Figura 5.11, quanto maior o tempo de sonificação utilizado, maior foi a densidade resultante das partículas poliméricas. Entretanto, nota-se que à medida que o tempo de sonificação foi aumentado, a quantidade de aglomerados é mais evidente quando comparado ao tempo de 2 minutos (Figura 5.11 (a)). Mais uma vez, o tempo de 2 minutos de sonificação mostrou ser o mais adequado ao sistema avaliado, proporcionando partículas com distribuição mais estreita dos tamanhos médios e melhor estabilidade (corroborando os resultados de estabilidade apresentados no Capítulo IV para o par de comonômero estireno/acrilato de *n*-butila).

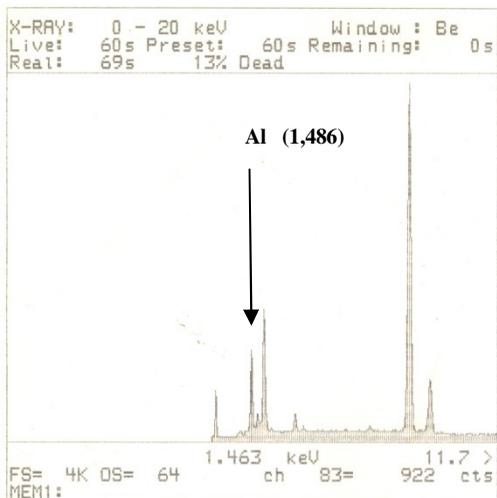


Figura 5.10 – Espectro de EDX do filme formado pelo copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) com a adição de 3% p/p fosfato de alumínio estabilizado com Solsperse 36.000 da camada do látex da Coluna de Gradiente de Densidade.

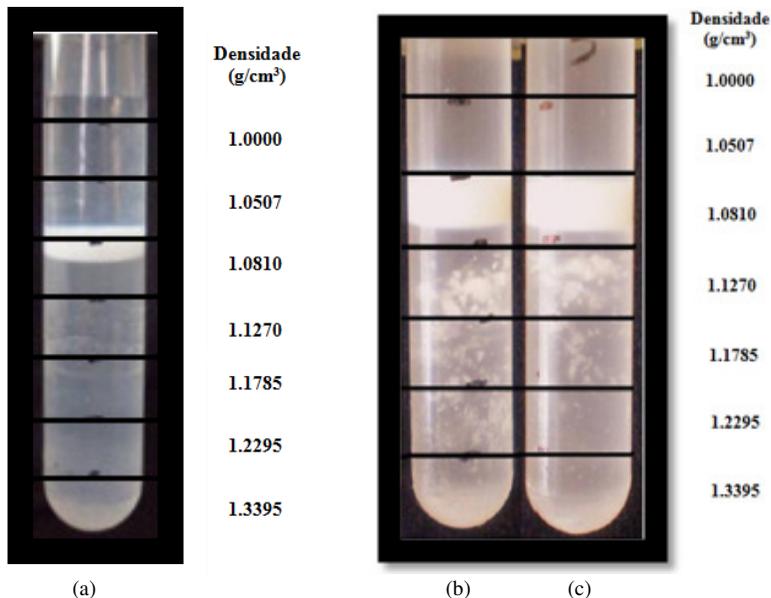


Figura 5.11 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 e tempo de sonificação de 2 minutos; (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 e tempo de sonificação de 5 minutos; (c) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 e tempo de sonificação de 10 minutos.

Em seguida foi verificado o efeito do aumento da concentração do AlPO_4 em relação ao monômero na encapsulação das nanopartículas de AlPO_4 estabilizadas com o Solsperse 36.000 via miniemulsão. O látex resultante da adição de 10% p/p de fosfato de alumínio em relação ao monômero não obteve estabilidade suficiente e a amostra final ficou completamente coagulada.

As amostras de látex com adições de 3 e 5% p/p de AlPO_4 podem ser observadas na Figura 5.12. Na Figura 5.12 (a) encontra-se o gradiente de densidade da amostra com 3% p/p de AlPO_4 , do topo à base as camadas têm as seguintes densidades: 1,000; 1,0507; 1,0810; 1,1270; 1,1785; 1,2297 e 1,3395 g/cm³, e como pode ser observado a densidade do látex está situada entre as camadas de densidade 1,0507 e 1,0810 g/cm³. A Figura 5.12 (b) mostra o resultado do gradiente de densidade para a amostra com 5% p/p de AlPO_4 , neste caso, o gradiente de densidade foi feito sem a camada final composta de água, portanto,

do topo à base as camadas têm as seguintes densidades: 1,0507; 1,0810; 1,1270; 1,1785; 1,2297 e 1,3395 g/cm^3 . A amostra apresentou uma densidade dentro da faixa do gradiente de 1,0507 g/cm^3 , ou seja, menor que a amostra com 3% p/p de AlPO_4 .

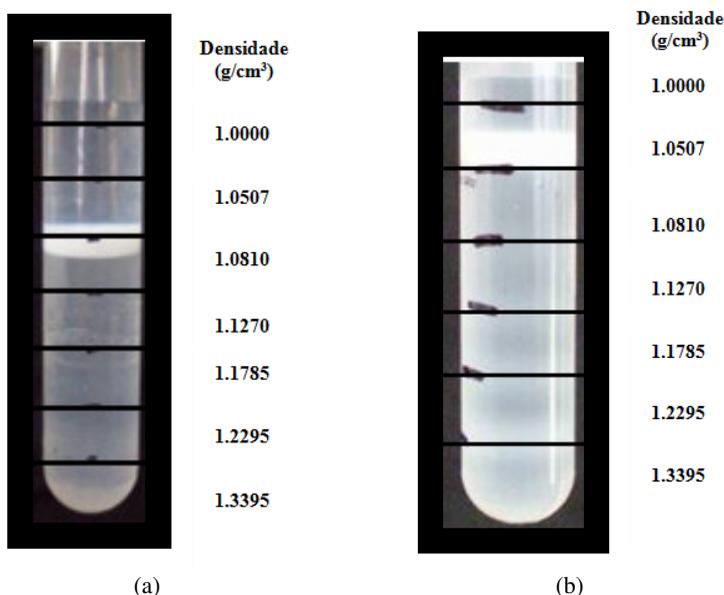


Figura 5.12 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 ; (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila com adição de 5% p/p de AlPO_4 .

Levando em conta apenas os resultados da coluna de gradiente de densidade, pode-se concluir a princípio, que a adição de concentrações maiores de AlPO_4 não provocou um aumento na encapsulação do material inorgânico, mas pelo contrário, quantidades superiores a 3% p/p em relação ao monômero reduziram a estabilidade do látex em formação, resultando em quantidades maiores de AlPO_4 livre (não encapsulado e encontrado no fundo do tubo de ensaio).

5.3.3 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Funcionalizadas com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPTMS) via Polimerização em Miniemulsão

5.3.3.1 Funcionalização das Nanopartículas de AlPO_4

Como pode ser visto na Figura 5.14, as três amostras funcionalizadas com o MPTMS (5%, 10% e 20%) apresentam bandas de absorção diferentes da amostra pura mostrada na Figura 5.13 (AlPO_4 antes de sofrer a funcionalização com o MPTMS). Uma banda larga e acentuada na região de 3.437 cm^{-1} (Figura 5.13), característica do grupamento (O–H), deu lugar a uma banda larga, porém não acentuada na região entre 3.200 a 3.700 cm^{-1} (Figura 5.14), pois em função do grupamento silanol (Si–O–H), a intensidade apresenta-se de forma reduzida. Na região entre 1.400 a 1.650 cm^{-1} bandas de baixa intensidade, características dos grupos C=O e Si–O–C também aparecem. Uma banda referente ao grupo Si–H aparece na região de 2.300 a 2.400 cm^{-1} (Barbosa, 2007 e Silverstein *et al.*, 1994). Nota-se, que dependendo da quantidade de MPTMS utilizado na funcionalização, as bandas apresentam-se com intensidades diferentes, provavelmente em função da efetividade do tratamento realizado, porém todas as amostras apontaram tendências semelhantes.

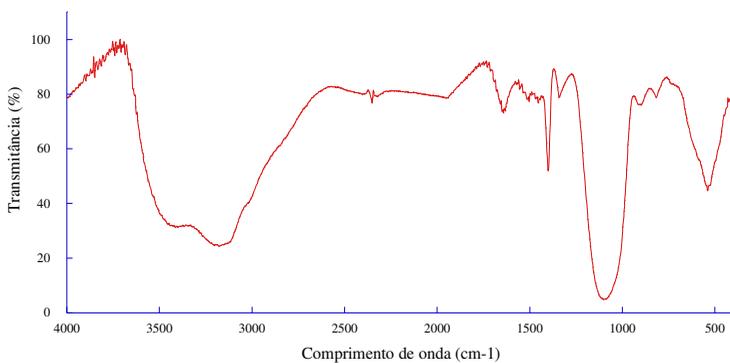


Figura 5.13 – Espectro FTIR das nanopartículas de AlPO_4 antes da funcionalização com MPTMS.

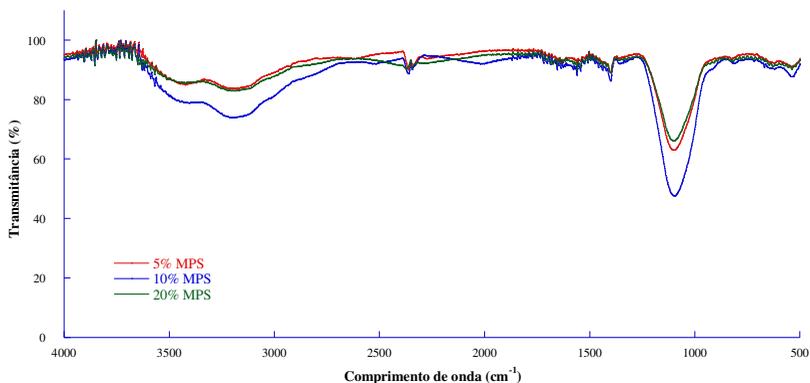


Figura 5.14 – Espectro FTIR das nanopartículas de AlPO_4 funcionalizadas com MPTMS em diferentes concentrações 5%, 10% e 20%.

5.3.3.2 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 Funcionalizadas com MPTMS

Na Figura 5.15 e Tabela 5.7 pode ser observado que a distribuição e o tamanho médio das partículas, do látex final obtido com o uso de partículas de AlPO_4 funcionalizadas com MPTMS (5%, 10% e 20%), medido através de CHDF, não foi alterado de forma acentuada em função da concentração de MPTMS presente nas nanopartículas de AlPO_4 quando comparados entre si. Quando comparados ao padrão, observa-se um deslocamento das curvas para tamanhos maiores. Ao confrontar as Figuras 5.8 e 5.15 nota-se que em todos os casos onde o AlPO_4 foi tratado com MPTMS, a distribuição do tamanho das partículas desloca-se para tamanhos maiores quando comparado às partículas provenientes da estabilização com Solsperse 36.000, o que eventualmente está relacionado a maior eficiência da encapsulação, uma vez que conforme mostrado no Capítulo III e na Figura 5.4 os agregados de AlPO_4 são relativamente grandes. A conversão do monômero em polímero das três reações foi medida por gravimetria e em todos os três casos situaram-se acima de 96% de conversão, o que indica que a presença de AlPO_4 e MPTMS não alterou a conversão final.

Tabela 5.7 – Tamanho médio das partículas de látex com partículas de AlPO_4 funcionalizadas com MPTMS em diferentes concentrações.

Amostra	D_w (nm)	D_v (nm)	D_n (nm)
Padrão*	98	47	30
5% MPTMS	113	77	57
10% MPTMS	121	68	40
20% MPTMS	116	79	58

* Sem AlPO_4 e MPTMS.

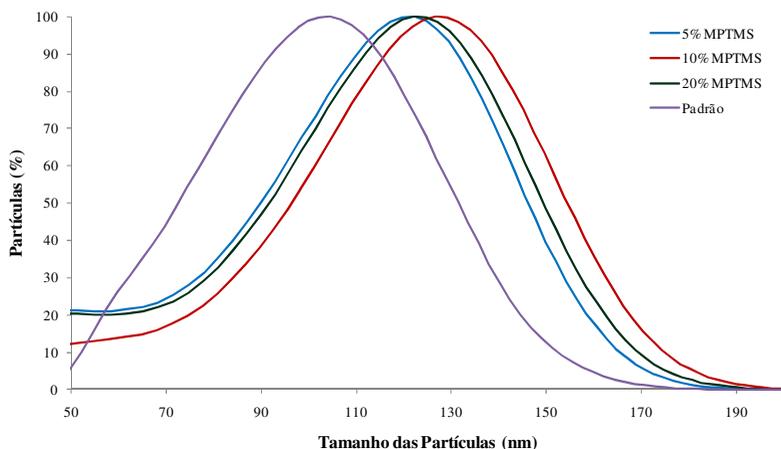


Figura 5.15 – Distribuição do Tamanho das Partículas do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50), determinado por Fracionamento Hidrodinâmico Capilar, contendo o fosfato de alumínio tratado com 5, 10 e 20% de MPTMS e Látex Padrão (sem adição de AlPO_4).

Para análise da encapsulação, três amostras de coluna de gradiente de densidade foram feitas para cada diferente adição de MPTMS. Considerando as densidades do látex do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila produzido (sem adição do AlPO_4) e do fosfato de alumínio, teoricamente, o látex produzido deveria conter 3% p/p do AlPO_4 , baseado no polímero, e assumindo que foi totalmente encapsulado durante a reação de polimerização, a densidade do látex final deve situar-se em torno de $1,08 \text{ g/cm}^3$.

Como pode ser observado na Figura 5.16 a amostra de látex que apresentou a maior densidade foi aquela tratada com 20% de MPTMS, seguida das amostras com 10% e 5%. Isso é um forte indicativo que a amostra com 20% de MPTMS resultou no látex com maior

encapsulação do AlPO_4 . Entretanto, uma análise mais precisa deve ser realizada com o objetivo de verificar se na camada de látex final há a presença ou não do fosfato de alumínio. Para tanto, é necessário a realização de uma análise Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) para essa confirmação.

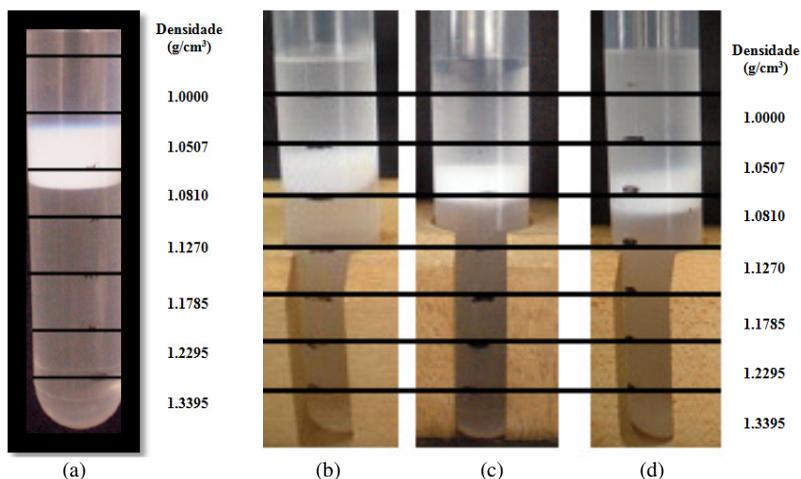


Figura 5.16 – Gradiente de densidade do: (a) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila (b) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila – AlPO_4 tratado com 5% de MPTMS; (c) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila – AlPO_4 tratado com 10% de MPTMS; e (d) Copolímero de Estireno/Acrilato de *n*-Butila – AlPO_4 tratado com 20% de MPTMS.

A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi realizada através da microscopia eletrônica de transmissão. A camada de látex resultante da análise de gradiente de densidade que permaneceu em equilíbrio foi diluída em água destilada e colocada na grade de cobre para secagem e posterior análise. Vale destacar que na amostra em equilíbrio (a qual aparece entre as densidades 1,0507 e 1,0810 g/cm^3) não há a presença de fosfato de alumínio livre, ou seja, não encapsulado, uma vez que o mesmo, sob a ação da ultracentrifugação se deslocaria para o fundo do tubo de ensaio, já que a sua densidade é de 2,17 g/cm^3 . Foi realizada a análise de EDX na amostra tratada com 5% MPTMS, uma vez que a confirmação da encapsulação do AlPO_4 na amostra que obteve menor densidade na análise de

gradiente de densidade, se estenderia às amostras com maior densidade, como no caso das tratadas com 10 e 20% de MPTMS. Micrografias da amostra tratada com 5% de MPTMS podem ser observadas na Figura 5.17. Nota-se que as partículas não possuem um formato esférico, o que pode ser explicado pela forma do fosfato de alumínio, que está disposto em forma de agregados (Figuras 3.5 e 3.7 do Capítulo III) dentro das partículas de polímero. O tamanho médio dessas partículas foi medido através da análise da imagem pelo programa SizeMeter® e resultou em um diâmetro médio numérico de 193 nm.

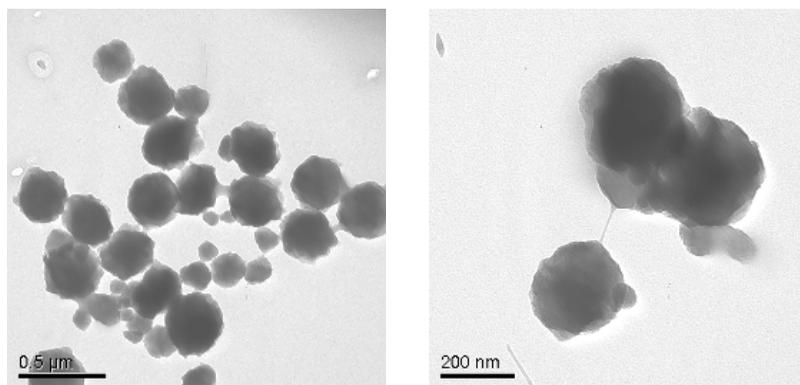


Figura 5.17 – Micrografia (MET) da amostra do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) contendo o fosfato de alumínio tratado com 5% de MPTMS da camada de látex da Coluna de Gradiente de Densidade.

O espectro da análise de EDX realizado em três regiões concentradas de partículas tratadas com 5% de MPTMS pode ser observado na Figura 5.18. O pico de identificação do Al fica na região do espectro de 1,486 keV, enquanto do Si (elemento presente no reagente utilizado no tratamento das partículas) está localizado na região de 1,740 keV. O espectro resultante apresentou 2 picos nas regiões características do Al e do Si, o que indica que há a presença do fosfato de alumínio tratado nas partículas do copolímero. A título de comparação, a Figura 5.19 apresenta a análise de EDX do espectro resultante do MPTMS puro em etanol (produto resultante da etapa de purificação/lavagem das partículas de AlPO_4 após funcionalização com MPTMS).

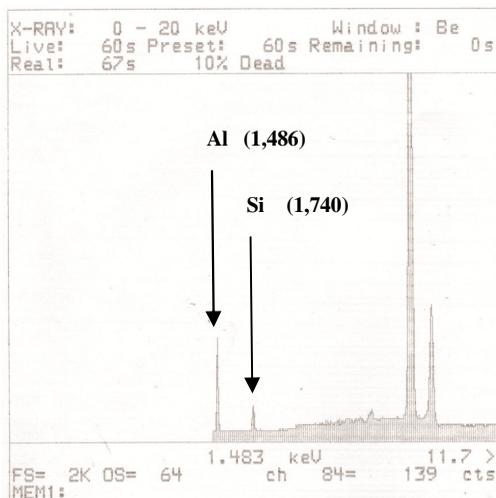


Figura 5.18 – Espectro de EDX da composição química das partículas do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) com adição de 3% p/p de AlPO_4 tratado com 5% de MPTMS.

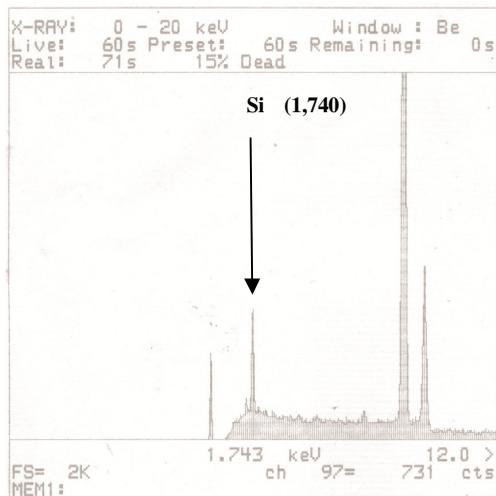


Figura 5.19 – Espectro de EDX da composição química do MTPMS puro (em etanol).

Vale acrescentar que a quantificação do fosfato de alumínio presente na camada de látex resultante do gradiente de densidade foi tentada através da degradação do polímero e da queima dos componentes presentes, e, por fim encontrar a quantidade real do sólido inorgânico encapsulado, entretanto os resultados obtidos não se apresentam consistentes, indicando sempre um valor de sucrose nas camadas, superior ao valor inicial. Isto é um indicativo de que há uma difusão da sucrose entre as camadas durante o processo de ultra-centrifugação, impedindo desta forma, a obtenção de resultados confiáveis.

5.3.4 Encapsulação das Nanopartículas de AlPO_4 – Comparação entre Estabilização com Solsperse 36.000 e Funcionalização com MPTMS

Como pode ser observado na Figura 5.20, baseado na coluna de gradiente de densidade, a amostra do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 estabilizado com 1% p/p de Solsperse 36.000 resultou em uma maior densidade quando comparada à amostra 3% p/p AlPO_4 tratado com 5% p/p MPTMS.

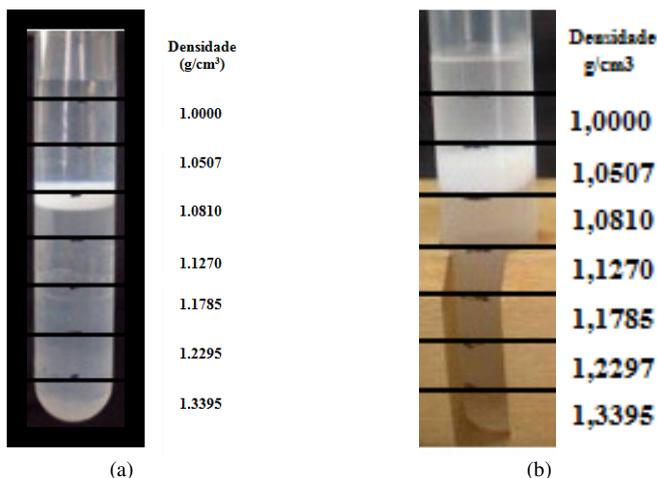


Figura 5.20 – Gradiente de densidade do: (a) copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila com adição de 3% p/p de AlPO_4 (b) copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila – AlPO_4 tratado com 5% de MPTMS.

Quanto à distribuição do tamanho das partículas poliméricas, nota-se na Figura 5.21 que a amostra 3% p/p AlPO_4 estabilizado com 1% p/p Solsperse 36.000 resultou em uma curva de distribuição deslocada para tamanhos menores quando comparada à amostra 3% p/p AlPO_4 tratado com 5% p/p MPTMS.

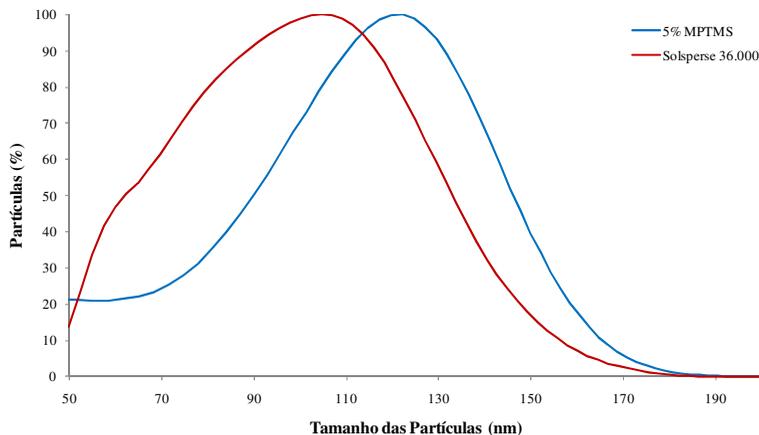


Figura 5.21 – Distribuição do tamanho das partículas do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) determinado por fracionamento hidrodinâmico capilar, contendo 3% p/p de AlPO_4 estabilizado com Solsperse 36.000 e tratado com 5% de MPTMS.

No que diz respeito à morfologia das partículas (micrografias (MET) Figura 5.22), observa-se que as partículas resultantes do látex contendo 3% p/p AlPO_4 tratado com 5% p/p MPTMS são um pouco maiores que as do látex com 3% p/p de AlPO_4 estabilizado com Solsperse 36.000, confirmando os resultados apresentados na Figura 5.23. Quanto à simetria das partículas, observa-se que a amostra onde o estabilizador Solsperse 36.000 foi utilizado apresenta maior simetria que a amostra tratada com 5% p/p MPTMS.

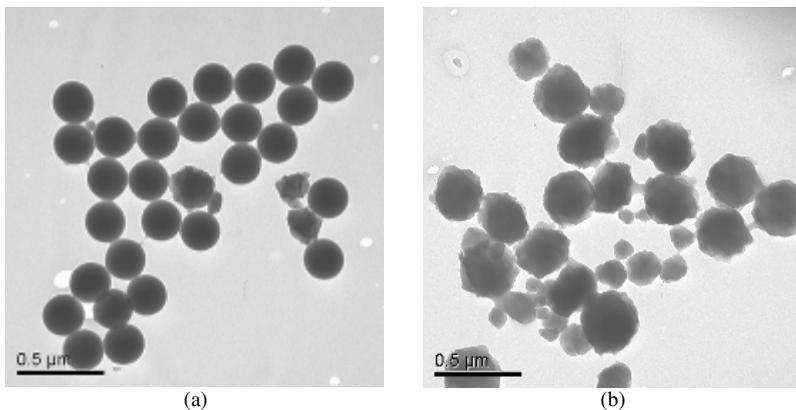


Figura 5.22 – Micrografias das partículas do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) resultante da adição de 3% p/p de fosfato de alumínio (a) estabilizadas com Solsperse 36.000 e (b) tratado com 5% de MPTMS.

No espectro de EDX do filme formado pelo copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50), Figura 5.23, retirado da coluna de gradiente de densidade, observa-se a presença de fosfato de alumínio em ambos os casos, sendo que na amostra tratada com 5% de MPTMS, além dos picos característicos aparece o pico do Silano em 1,740 keV.

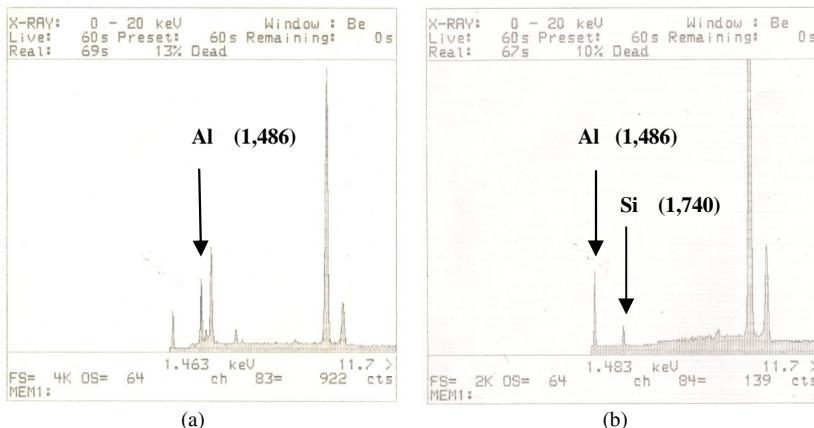


Figura 5.23 – Espectro de EDX do filme formado pelo copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) com adição de 3% p/p fosfato de alumínio (a) estabilizadas com Solsperse 36.000 e (b) tratado com 5% de MPTMS.

5.3.5 Efeito da Encapsulação do AlPO_4 na Opacidade do Látex Produzido

A Tabela 5.8 traz o resultado da razão de contraste dos latexes que obtiveram melhor desempenho nos ensaios anteriormente realizados. Como pode ser observado, a razão de contraste obtida pela amostra de látex contendo 5% p/p AlPO_4 , estabilizado com 1% p/p Solsperse 36.000, foi a que resultou em maior razão de contraste, com 39%, quando comparada à amostra padrão, a qual resultou em 11% de razão de contraste. A amostra de látex contendo 3% p/p AlPO_4 estabilizado com 1% p/p Solsperse 36.000 resultou em uma RC de 26% enquanto que a amostra com 3% p/p AlPO_4 tratado com 5% p/p MPTMS resultou na menor razão de contraste, com 10%.

Tabela 5.8 – Efeito da encapsulação do AlPO_4 na opacidade do filme formado medido pela razão de constraste (RC) a úmido.

Amostra	RC (%)
Padrão*	11
3% p/p AlPO_4 estabilizado com 1% p/p Solsperse 36.000	26
5% p/p AlPO_4 estabilizado com 1% p/p Solsperse 36.000	39
3% p/p AlPO_4 tratado com 5% MPTMS	10

* Látex industrial + amostra do copolímero padrão.

Desta forma, observa-se que as amostras de látex contendo o AlPO_4 estabilizado com o Solsperse 36.000 foram as que obtiveram maior poder de cobertura do filme formado e que a adição de maior quantidade de AlPO_4 provocou um aumento de 50% da razão de contraste do filme. Entretanto, cabe ressaltar que a estabilidade do látex produzido com 3% p/p de AlPO_4 foi maior que quando adicionado 5% p/p quando submetido ao processo de ultracentrifugação.

5.4 CONCLUSÕES

O estudo da dispersão e estabilidade das nanopartículas de AlPO_4 , utilizando diferentes tipos de estabilizadores apontou que o Solsperse 36.000 proporcionou uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita que os outros testados, com tamanho médio (D_v) de 341 nm em 30 minutos de sonificação.

A encapsulação do AlPO_4 estabilizado com o Solsperse 36.000 mostrou ser presente com base nos resultados de gradiente de densidade e energia dispersiva de raios-X. O tempo de sonificação de 2 minutos mostrou ser o tempo mais adequado ao sistema, proporcionando um látex com maior estabilidade quando comparado aos tempos de 5 e 10 minutos de sonificação. O tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas foi medido por fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF), resultando em uma média de (D_w)116 nm enquanto que a amostra padrão foi de (D_w) 98 nm. A adição de concentrações maiores que 3 wt % resultou em menor estabilidade do produto final, sendo que a adição de 10% p/p levou à desestabilização total do sistema.

Análises de gradiente de densidade e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X indicaram que foi possível encapsular fosfato de alumínio funcionalizado com trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) em diferentes proporções, em miniemulsão, sendo que a amostra tratada com 20% de MPTMS resultou em um látex com maior densidade, seguido das amostras com 10% e 5%. A distribuição e o tamanho médio das partículas foram determinados por CHDF resultando em diâmetros médios em massa para as amostras funcionalizadas com 5%, 10% e 20% de MPTMS respectivamente de (D_w)113 nm, 121 nm e 116 nm.

A amostra de látex contendo 5% p/p AlPO_4 , estabilizado com 1% p/p Solsperse 36.000, foi a que resultou em maior razão de contraste, com 39%, seguida da amostra com 3% p/p AlPO_4 estabilizado com 1% p/p de Solsperse 36.000 com razão de contraste de 26%. Vale acrescentar que a amostra com 10% p/p de AlPO_4 não foi analisada devido a falta de estabilidade e que a amostra de látex com 3% p/p de AlPO_4 tratada com 5% p/p de MPTMS não apresentou modificação da razão de contraste em relação ao látex branco (sem AlPO_4).

CONCLUSÕES

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

A caracterização físico química do fosfato de alumínio (AlPO_4) realizada no início deste trabalho, revelou informações fundamentais para o delineamento e desenvolvimento das etapas que consistiram na conclusão desta tese de doutorado.

A análise da composição química e da natureza de superfície, determinada pelas técnicas de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), constatou a presença de hidroxilas na superfície do AlPO_4 . Na análise microestrutural, realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), observou-se a formação de aglomerados, explicado posteriormente pela grande área superficial das nanopartículas de fosfato de alumínio, de $48,5 \text{ m}^2/\text{g}$, determinada pelo Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Foi também verificado que o fosfato de alumínio não apresenta estrutura mesoporosa e que o mesmo não possui microporos. O tamanho médio das partículas/agregados foi determinado em torno de 210 nm, pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). A massa específica real, medida por Picnometria de Gás, foi de $2,17 \text{ g/cm}^3$ e pH de 7,66.

Posteriormente, a estabilidade das miniemulsões de estireno/acrilato de *n*-butila foi avaliada por meio de centrifugação, utilizando as miniemulsões formadas pelos monômeros metacrilato de octadecila e estireno para fins de comparação. Esta etapa dos experimentos foi de grande importância na continuidade do trabalho, uma vez que o processo de polimerização em miniemulsão está baseado na nucleação das gotas do monômero, da mesma forma, a encapsulação bem sucedida de partículas inorgânicas fica condicionada a estabilidade da miniemulsão e nucleação dessas gotas.

A medida da estabilidade relativa das miniemulsões avaliadas pela centrifugação mostrou que as amostras de estireno/acrilato de *n*-butila apresentaram uma pequena separação da fase óleo para os tempos

de sonificação de 1 e 2 minutos, representando os tempos mais estáveis. Observou-se que o aumento do tempo de sonificação pode resultar no menor diâmetro das gotas (maior área interfacial) e, deste modo, no menor recobrimento destas pelo surfatante, interferindo desta forma na estabilidade final das gotas. No caso da miniemulsão em que o monômero de ODMA foi utilizado, não foi observada a presença de uma camada de óleo em nenhum dos tempos avaliados. Para as miniemulsões de estireno a amostra mais estável foi formada utilizando 4 minutos de sonificação.

Pelas medidas de Fracionamento Hidrodinâmico Capilar para as miniemulsões de estireno, notou-se que a medida que o tempo de sonificação é aumentado ocorre certo estreitamento da curva de distribuição do tamanho das gotas e a curva se desloca para tamanhos menores. O diâmetro médio em massa medido por DLS decresce de D_w 227 nm em 2 minutos para D_w 171 nm em 10 minutos, enquanto que por CHDF D_w 207 nm em 2 minutos para D_w 118 nm em 10 minutos. Após a polimerização, observou-se que para tempos de sonificação superiores a 4 minutos a curva de distribuição de tamanho das partículas manteve a tendência apresentada quando medido o tamanho das gotas.

Antes da realização das reações de copolimerização de estireno e acrilato de *n*-butila, objetivando a encapsulação das nanopartículas de $AlPO_4$, um estudo em torno da dispersão das partículas no meio orgânico foi realizado com diferentes tipos de estabilizadores, escolhidos com base nas informações das nanopartículas, anteriormente obtidas. O estudo apontou o estabilizador Solsperse 36.000 como sendo o que proporcionou uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita que os outros testados, com tamanho médio (D_v) de 341 nm em 30 minutos de sonificação.

A encapsulação do $AlPO_4$ estabilizado com o Solsperse 36.000 mostrou ser efetiva com base nos resultados de gradiente de densidade, Energia Dispersiva de Raios-X e medida da razão de contraste do filme formado. A razão de contraste aumentou de 11% para o látex sem $AlPO_4$ para 39% para o látex contendo 5% p/p $AlPO_4$, estabilizado com 1% p/p de Solsperse 36.000. O tempo de sonificação de 2 minutos demonstrou novamente ser o tempo mais adequado ao sistema, proporcionando um látex com maior estabilidade quando comparado aos tempos de 5 e 10 minutos de sonificação. O tamanho médio e distribuição das partículas foi medido por fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF), resultando em uma média de (D_w) 116 nm enquanto que a amostra padrão foi de (D_w) 98 nm. A adição de concentrações maiores

que 3% p/p resultou em menor estabilidade do produto final, sendo que a adição de 10% p/p levou à desestabilização total do sistema.

Outra rota utilizada para compatibilizar as nanopartículas de AlPO_4 e acomodá-las dentro das gotas de monômero para subsequente encapsulação, foi através da funcionalização com trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) em diferentes proporções (5%, 10% e 20%). Análises de gradiente de densidade e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X indicaram que foi possível encapsular fosfato de alumínio, em miniemulsão, sendo que a amostra tratada com 20% de MPTMS resultou em um látex com maior densidade, seguido das amostras com 10% e 5%. A distribuição e o tamanho médio das partículas foram determinados por CHDF resultando em uma média para as amostras funcionalizadas com 5%, 10% e 20% de MPTMS respectivamente de (D_w) 113 nm, 121 nm e 116 nm. Medida de razão de contraste para a amostra de 5% de MPTMS não revelou ganhos em opacidade quando comparada à amostra do copolímero padrão e amostra estabilizada com o Solsperse 36.000.

Os resultados mostraram que o processo de polimerização em miniemulsão pode ser utilizado de maneira eficiente para promover a encapsulação de nanopartículas de AlPO_4 em latexes poliméricos para fins não apenas de promotor de opacidade, mas também no melhoramento de propriedades de resistências mecânica, térmica e química, bem como, para bloqueio de radiação.

Como sugestões para trabalhos futuros e aprofundamento deste trabalho têm-se:

- Utilizar a análise termogravimétrica (TGA) para caracterizar a eficiência de encapsulação e o grau de enxertia/rendimento das reações de modificação química da superfície do AlPO_4 ;
- Utilizar a técnica de miniemulsificação como forma de aumentar e otimizar a adição/encapsulação de AlPO_4 ;
- Investigar a estabilidade final do látex com partículas de AlPO_4 modificadas com MPTMS;
- Testar moléculas menores para a funcionalização das nanopartículas de AlPO_4 , como por exemplo, o ácido oléico;
- Avaliar o efeito do grau de dispersão da carga inorgânica nas propriedades óticas do filme formado.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, C. D.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. 50 nm Polystyrene Particles via Miniemulsion Polymerization. **Macromolecules**, 35, p. 574, 2002.

AL-GHAMDI, G. H. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsification and Film Formation of Resulting Composite Latex Particles. 2003. **Tese de Doutorado** - Lehigh University, Bethlehem, 2003.

AL-GHAMDI, G. H.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL AASSER, M. S. Encapsulation of Titanium Dioxide in Styrene/*n*-Butyl Acrylate Copolymer by Miniemulsion Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, 101, p. 3479, 2006.

ARAI, M.; ARAI, K.; SAITO, S. Polymer Particle Formation in Soapless Emulsion Polymerization. **J. Polym. Sci. Polym. Chem.** 17, p. 3655, 1979.

ARAÚJO, P. H. Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização. 1999. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. **Prog. Polym. Sci.**, 27, p. 1283, 2002.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. v. 1, Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BARRET, K. E. J. **Dispersion Polymerization in Organic Media**. London: Willey, 1975.

BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion Polymerization: Applications and New Materials. **Macromol. Symp.**, 151, p. 549, 2000.

BOURGEAT-LAMI, E.; LANG, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene. **J. Colloid and Interface Sci.**, 197, p. 293, 1998.

BOURGEAT-LAMI, E.; ESPIARD, P.; GUYOT, A.; GAUTHIER, C.; DAVID, L. VIGIER, G. Emulsion Polymerization in the Presence of Colloidal Silica Particles. Application to the Reinforcement of Poly(Ethyl Acrylate) Films. **Angew. Makromol. Chem.**, 242, p. 105, 1996.

BOURGEAT-LAMI, E.; HERRERA, N. N.; PUTAUX, J. L.; RECLUS, S.; PERRO, A.; RAVAIN, S.; MINGOTAUD, C.; DUGUET, E. Surface Assisted Nucleation and Growth of Polymer Latexes on Organically-Modified Inorganic Particles. **Macromolecular Symposia**, 229, p. 32, 2005.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E., & GRULKE, E. **Polymer Handbook**. 4^a. ed. New York: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1999.

CARIS, C. H. M. Encapsulation of Inorganic Submicron Particles in Aqueous Dispersion. 1990. **Tese de Doutorado** - Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1990.

CARIS, C. H. M.; HERK, A. M.; GERMAN, A. L. Polymerization at the Surface of TiO₂ Pigments in Emulsion-like System. **20^o. FATIPEC Conference Proceedings**, p. 325, 1990.

CARIS, C. H. M.; HERK, A. M.; ELVEN, L. P. M.; GERMAN, A. Polymerization of MMA at the Surface of Inorganic Submicron Particles. **J. British Polym.**, 21, p. 133, 1989.

CASEY, M. B. Study of Monomer Droplet Behavior in Miniemulsions. 2009. **Tese de Doutorado** - Lehigh University, Bethlehem, 2009.

CENTENO, M. A.; ODRIÓZOLA, J. A.; CARRIZOSA, I.; MASSIOT, P. Thermal Evolution of Sol-Gel-Obtained Phosphosilicate Solids (SiPO). **Journal of Non-Crystalline Solids**, 292, p. 158, 2001.

CHAPLAIN, V.; JANEX, M.; LAFUMA, F.; GRAILLAT, C.; AUDEBERT, R. Coupling Between Polymer Adsorption and Colloidal Particle Aggregation. **Colloid Polym. Sci.**, 273, p. 984, 1995.

COHEN, M. The Effect of Polymer Adsorption on Particle Settling in Polymer Solutions. **AIChE Journal**, 31, p. 695, 1985.

COHEN, M.; FLEER, G.; BIJSTERBOSCH, B. The Adsorption of Poly(vinyl pyrrolidone) onto Silica. I. Adsorbed amount. **J. Colloid Interface Sci.**, 90, p. 310, 1982.

CORPORATION, F. *Aquacoat ECD*. Disponível em <<http://www.fmcbiopolymer.com/Pharmaceutical>>. Acesso em 17 de dezembro de 2009.

CUNNINGHAM, M. F. Living/Controlled Radical Polymerizations in Dispersed Phase Systems. **Progr. Polym. Sci.**, 27, p. 1039, 2002.

DOS SANTOS, D. R. Estudo da Estrutura e Ordem Local de Partículas Nanocristalinas Usando Técnicas de Difração, Absorção e Espalhamento de Raios X. 1996. **Tese de Doutorado** - UNICAMP, Campinas, 1996.

EL-AASSER, M. S. In: ASUA, J. M. **Polymeric Dispersions: Principles and Applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publ. p. 109-126, 1997.

EL-AASSER, M. S. The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization In: **Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology 36th Annual Short Course**. Bethlehem: Emulsion Polymer Institute, 2006.

EL-AASSER, M. S. Miniemulsions: what we know, what we think we know, & what we do not know. **UK Polymer Colloids Forum**, Setembro de 2007.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Miniemulsions: Overview of Research and Applications. **JCT Research**, 1, p. 20, 2004.

ERDEM, B. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. 1999. **Tese de Doutorado** - Lehigh University, Bethlehem, 1999.

ERDEM, B.; HUNSICKER, R. A.; SIMMONS, G. W.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation. **Langmuir**. 17, p. 2664, 2001.

ERDEM, B.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. **Polymeric Materials Science and Engineering**. 80, p. 583, 1999.

ERDEM, B.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization II. Preparation and Characterization of Styrene Miniemulsion Droplets Containing TiO₂ Particles. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.** 38, p. 4431, 2000.

FISICARO, E.; VISCA, M.; GARBASSI, F.; CERESA, E. M. **J. Phys. Chem.** 74, p. 4160, 1970.

FLUCK, D. J. Dispersion Stability and Surface Charge Mechanism of Rutile Titanium Dioxide Dispersions in Low Dielectric Medium. 1993. **Tese de Doutorado** - Lehigh University, Bethlehem, 1993.

FURASAWA, K.; KIMURA, Y.; TAGAWA, T. Syntheses of Composite Polystyrene Latices with Silica Particles in the Core. **J. Colloid Interface Sci.**, 109, p. 69, 1985.

GALEMBECK, F.; LIMA, E. C. O.; BEPPU, M. M. Nanosized Particles of Aluminum Polyphosphate. **Langmuir**. 12, p. 1701, 1996.

GALEMBECK, F.; ROSSETO, R.; DOS SANTOS; A. C. M. A. Hydrous non-crystalline phosphates: Structure, function and a new white pigment. **J. Braz. Chem. Soc.**, 17, p. 1465, 2006.

GALEMBECK, F.; SILVA, M. C. V. M. da; ROSSETO, R. A. A plasticidade dos amorfos: fazendo pigmentos brancos com fosfato de alumínio. **Química Nova**, 30, p. 745, 2007.

GARCIA, M. **Revista Ciência Hoje**. Disponível em <<http://cienciahoje.uol.com.br/revista-ch/revista-ch-2006/227/da-cor-do-sucesso-2006>>. Acesso em 19 de setembro de 2010.

HAGA, Y.; WATANABE, T.; YOSOMIYA, R. Encapsulating Polymerization of Titanium Dioxide. **Angew. Makromol. Chem.**, 189, p. 23, 1991.

HARKINS, W. **J.Chem.Phys.**, 13, 381, 1945.

HSIEH, B. R.; GRUBER, R. J.; DALAL, E. N. **Processes for the Preparation of Encapsulated Toner Compositions**. US Pat. 5108863. 08 jun.1989, 28 abr. 1992.

HUANG, X.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; ANDERSON, C. D.; EL-AASSER, M. S. Stability in Styrene/HD Miniemulsions Containing a RAFT Agent. **Macromolecules**, 39, p. 6944, 2006.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. v. 1, Oxford: Clarendon Press, 1987.

ISRAELACHIVILLI, J. **Intermolecular and Surface Forces**. Londres: Academic Press, 1985.

IVANOV, V. P.; SAPRONOVA, L. V. Infrared absorption spectra of aluminum oxide in the γ -modification with addition of ferric oxide. **Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii**, 20, p. 536, 1974.

JANSSEN, R. Q. F. **Polymer Encapsulation of Titanium Dioxide: Efficiency, Stability and Compatibility**. 1994. Tese de Doutorado - Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1994.

KNOZINGER, H. **Adv. Catal.**, 25, p. 184, 1976.

LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. **Macromol. Rapid Commun.**, 22, 896, 2001.

LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsions for the Convenient Synthesis of Organic and Inorganic Nanoparticles and “Single Molecule” Applications in Materials Chemistry. In: CARUSO,

F. (Ed.). **Colloids and Colloid Assemblies**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. **Macromolecules**, 32, p. 5222, 1999.

LANDFESTER, K.; RAMIREZ, L. P. Encapsulated Magnetite Particles for Biomedical Application. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.15, p. S1345, 2003.

LANDFESTER, K. Recent Developments in Miniemulsions – Formation and Stability Mechanisms. **Macromol. Symp.**, 150, p. 171, 2000.

LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 36, p. 231, 2006.

LANDFESTER, K.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. The controlled generation of nanosized structures in miniemulsions. **Progress in Colloid and Polymer Science**, 117, p. 110, 2001.

LANDFESTER, K.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M.; WILLERT, M. Miniemulsion polymerization: applications and new materials. **Macromol. Symp.**, 151, p. 549, 2000.

LANSALOT, M.; ELAISSARI, A.; TOUSSAY, P.; JOUMAA, N. Surface modification of iron oxide nanoparticles by a phosphate-based macromonomer and further encapsulation into submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 46, p. 327, 2008.

LI, M.; DANIELS, E. S.; DIMONIE, V. L.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Preparation of Polyurethane/Acrylic Hybrid Nanoparticles via a Miniemulsion Polymerization Process **Macromolecules**, 38, p. 4183, 2005.

LI, W. W.; PI, P.; CHEN, Z. Y. J. **Colloids and Surfaces**, 327, p. 103, 2008.

LIABLE, R.; HAMAN, K.; KRENKLER, H. **Angew. Makromol. Chemie**, 33, 101, 1973.

LUBRIZOL COATINGS. **Product Guide: Hyperdispersants**. Disponível em <<http://www.lubrizolcoatings.com>>. Acesso em 17 de março de 2008.

MAEDA, S.; GILL, M.; ARMES, S.; FLETCHER, I. Surface Characterization of Conducting Polymer-Silica Nanocomposites by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Langmuir**, 11, p. 1899, 1995.

MAHABADI, H. K.; WRIGHT, D. **Semisuspension Polymerization Processes**. US Pat. 5043404. 21 abr. 1989, 27 ago. 1991.

MARUYAMA, T.; ARAI, S. Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminum acetylacetonate **Appl. Phys. Lett.**, 60, p. 322, 1992.

MCCAFFERTY, E.; WIGHTMAN, J. P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. **Surf. Interface Anal.** 26, p. 549, 1998.

MCCAFFERTY, E.; ZETTLEMOYER, A. C. Adsorption of water vapour on α -Fe₂O₃. **Discuss. Faraday Soc.**, 52, p. 239, 1971.

MILLER, C. M. Particle Formation and Growth During Styrene Oil-in-Water Miniemulsion Polymerization. 1994. **Tese de Doutorado** - Lehigh University, Bethlehem, 1994.

MONFARDINI, L. Queda de subsídios deve melhorar competitividade. **Paint & Pintura**, 114, 2010.

NAPPER, D. Steric stabilization. **J. Colloid Interface Sci.**, 5, p. 390, 1977.

NAPPER, D. **Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions**. New York: Academic Press, 1983.

OLIVEIRA, A. M.; SILVA, M. L. C. P.; ALVES, G. M.; SANTOS, A. M. Encapsulamento do Dióxido de Titânio (TiO₂) pela Técnica de Polimerização em Emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 12, p. 123, 2002.

PARFITT, G.; WILLIS, E. Stability of non-aqueous dispersions: II. Graphon in solutions of alkylbenzenes in *n*-heptane. **J. Colloid Interface Sci.** , 22, p. 100, 1966.

PARKANYI-BERKA, M.; MADI, I. Heteroadagulation of chromium hydroxide sol with coarse dispersions of silica gel, aluminium oxide and iron(III)oxide. **Acta Chemica. Hungarica** , 125, p. 705, 1988.

PATEL, R.; MAHABADI, H.; BLUHM, T.; GARDNER, S. U.S. Pat. 5215847, 1993.

POLUNINA, I.; MIKHAILOVA, S.; ISIRIKYAN, A.; OVEHINNIKOVA, N. Double chemical modification of the rutile surface. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, 105, p. 159, 1995.

QUINTERO, C.; SHARATHKUMAR, K. M.; SMITH, O. W.; THAMES, S. F. Miniemulsion polymerization of vegetable oil macromonomers. **Prog. Org. Coatings**, 57, p. 195, 2006.

RIAKAR, G. N.; GREGORY, J. C.; ONG, L. J.; LUCAS, L. C.; LEMONS, J. E.; NAWAHARA, D., **J. Vac. Sci. Technol.** 13, p. 2633, 1995.

ROSS, S.; MORRISON, I. **Colloidal Systems and Interfaces**. New York: John Wiley and Sons, 1988.

ROTOLE, J. A.; SHERWOOD, P. M. Gamma-Alumina (γ -Al₂O₃) by XPS. **Surface Science Spectra**, 5, p. 60, 1998.

RUCKENSTEIN, E.; KIM, K. Preparation of Polyacrylamide Latexes by Concentrated Emulsion Polymerization. **Macromol. Chem Rapid Commun.**, 9, p. 285, 1988.

RUCKENSTEIN, E., PARK, S. Encapsulation of solid particles by the concentrated emulsion polymerization method. **Polymer**, 31, p. 175, 1990.

SANJINES, R.; TANG, H.; BERGER, F.; GOZZO, F.; MARGARITONTO, G.; LEVY, F. **J. Appl. Phys.**, 75, p. 2945, 1994.

SAYER, C. **Modelos Dinâmicos de um Reator Contínuo para a Produção de SBR em Emulsão Refrigerado por Termossifão**. 1994. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro , 1994.

SCHIAVON, M. A.; YOSHIDA, I. V.; LAGE, R. R. 17° **CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. p. 667, 2006.

SHAYACHMETOV, U.; SHAYACHMETOV, R.; DRANCA, I. Use of IR Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Petrographic Analysis to Evaluate Structural Changes in Aluminophosphate Compositions at Creeping. **International Journal of Thermophysics**, Vol. 22, No. 3, 2001.

SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. Nova York: John Wiley & Sons. , 1963.

SIMMONS, G. W.; BEARD, B. C. Characterization of acid-base properties of the hydrated oxides on iron and titanium metal surfaces. **J. Phys. Chem.**, 91, p. 1143, 1987.

SMITH, G.; ZULLI, A.; GRIESER, M.; COUNTS, M. **Colloids and Surfaces**, 88, p. 64, 1994.

SPAGNOLA, L. M. Miniemulsion Copolymerization of Polymerizable Fatty Acid-Derived Monomers and Crosslinking of Derived Films via Autoxidation. 2008. **Tese de Doutorado** - Lehigh University, Bethlehem, 2008.

STOFFER, J.; STOFFER, J. J. **Polym. Mater. Sci. Eng. Prepr.**, 69, p. 149, 1993.

SUDOL, E. D. **Applications of Miniemulsions**, s.d.

TANG, P. L.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion Polymerization: A Comparative Study of Preparative Variables. **J. Appl. Polym. Sci.** 43, p. 1059, 1991.

TEMPLETON-KNIGHT, R. Encapsulation of Inorganic Particles by Emulsion Polymerisation. **Chem. Ind.**, 16, p. 512, 1990.

TEMPLETON-KNIGHT, R.; LORIMER, J.; MASON, T.; KERSHAW, D.; LIVSEY, I. Effect of ultrasound on the encapsulation of titanium dioxide pigment. **Coll. Polym. Sci.**, 269, p. 392, 1991.

TERRIL, N.; CROWLEY, T.; GILL, M.; ARMES, S. Small-angle x-ray scattering studies on colloidal dispersions of polyaniline-silica nanocomposites. **Langmuir**, 9, p. 2093, 1993.

TRIPP, C.; HAIR, M. Controlled Flocculation-Deflocculation Behavior of Adsorbed Block Copolymers in Colloidal Dispersions by Modifying Segment/Surface Interactions: The Use of Small Displacer Molecules To Selectively Cleave Interparticle Bonds. **Langmuir**, 10, p. 4031, 1994.

TRIPP, C.; HAIR, M. Kinetics of the Adsorption of a Polystyrene-Poly(ethylene oxide) Block Copolymer on Silica: A Study of the Time Dependence in Surface/Segment Interactions. **Langmuir**, 12, p. 3952, 1996.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Emulsion Polymerization: Initiator of Polymerization in Monomer Droplets, **J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.**, 11, p. 503, 1973.

VAN BEELEN, D.; KRUTHOF, K.; MATEBOER, A. **FATIPEC-Kongr.**, 1, p. 215.

WANG, C.; CHU, F.; GRAILLAT, C.; GUYOT, A.; GAUTHIER, C.; CHAPEL, J. P. Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends. **J. P., Polymer**, 46, p. 1113, 2005.

WEN, X.; LI, M.; PI, P.; CHEN, J.; YANG, Z. Study of the physicochemical properties of silica powder and the stability of organic-inorganic hybrid emulsion in the presence of ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 327, p. 103, 2008.

ZETTLMEYER, A.; MICALE, F. **147th Meeting of American Chemical Society**, 240, 1964.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)