

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos  
produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo  
nanopartículas de prata**

Autora: Mílvia Oliveira dos Reis  
Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Maio/2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Mílvia Oliveira dos Reis

**Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de  
miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfica

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

*“A persistência é o caminho do êxito”.*

*Charles Chaplin*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor e orientador Rodrigo Lambert Oréfice pela dedicação e paciência.

À Eliane Ayres, pela colaboração e ensinamentos fundamentais, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Tadeu, pela grande amizade e cooperação indispensável.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros e Compósitos, Anderson, Kássio, Isabela, Lívio, Janaína, Mercês, Patrícia e Túlio pelo apoio, ambiente acolhedor e disposição em ajudar.

A todos meus amigos do Centro de Tecnologia e Ciências dos Materiais da Fiat Automóveis S.A, em especial ao André Santos, Augusto Pereira, Berenice Teles, Célio Silveira, Edimar Silva, Juliana Hoehne, Júlio Souza, Lérida Silva, Marcello Dumont, Orlando Garcia, Paulo Roberto, Roberto Marques, Rodrigo Dantas e Ronaldo Ávila pela contribuição nos ensaios de caracterização dos materiais.

A técnica Isabel Batista, pela execução das análises granulométricas.

Ao técnico Dickson Souza pela ajuda nos testes de viscosidade.

Aos funcionários Cida e Nelson pelo apoio prestado.

Ao Matheus pela ajuda na confecção dos desenhos.

A todos meus amigos e amigas pelas alegrias e pensamentos positivos durante toda esta caminhada.

A minha grande família, presente sempre.

A Deus, que proporcionou mais uma etapa.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE NOTAÇÕES</b> .....	<b>9</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>12</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1. Objetivos específicos .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
3.1. Estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados .....	5
3.2. Polimerização em emulsão .....	10
3.2.1. Polimerização em emulsão convencional (macroemulsão) .....	10
3.2.2. Polimerização em microemulsão .....	13
3.2.3. Polimerização em miniemulsão .....	14
3.2.3.1. Nucleação da Partícula .....	18
3.2.3.2. Diferenças entre polimerização em emulsão convencional, micro e miniemulsão .....	20
3.2.3.3. Aplicações .....	21
3.2.4. Mecanismo cinético .....	25
3.3. Nanopartículas de prata .....	29
3.3.1. Métodos de preparação das nanopartículas de prata .....	31
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
4.1. Síntese da solução de nanopartículas de prata .....	33
4.2. Síntese dos látices .....	35
4.2.1. Materiais .....	35
4.2.2. Síntese dos látices via polimerização em miniemulsão .....	37

4.3. Caracterização da solução de nanopartículas de prata.....	39
4.3.1. Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível (UV-Vis).....	39
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	41
4.4. Caracterização dos látices poliméricos .....	42
4.4.1. Determinação do teor de sólidos por gravimetria .....	42
4.4.2. Determinação do pH .....	42
4.4.3. Avaliação da viscosidade.....	42
4.4.4. Avaliação do tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica.....	43
4.5. Caracterização dos nanocompósitos .....	43
4.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR).....	43
4.5.2. Termogravimetria (TG) .....	46
4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.5.4. Fluorescência de Raios - X (XRF).....	50
4.5.5. Propriedades mecânicas.....	51
4.5.6. Avaliação da Interface Filme/Substrato Polimérico .....	53
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
5.1. Caracterização da solução de nanopartículas de prata.....	55
5.2. Caracterização dos látices.....	58
5.2.1. Teor de sólidos, pH e viscosidade .....	58
5.2.2. Tamanho médio das partículas .....	59
5.3. Caracterização dos nanocompósitos .....	60
5.3.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	60
5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	62
5.3.3. Termogravimetria (TG/DTG).....	65
5.3.4. Fluorescência de Raios X (XRF).....	67
5.3.5. Propriedades Mecânicas .....	68
5.3.6. Propriedades da interface Filme/Substrato Polimérico.....	72

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>74</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO C .....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO E .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO F.....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Polímeros utilizados em nanomateriais (BORSCHIVER, 2005).....	9
Figura 3.2: Materiais incorporados aos polímeros (BORSCHIVER, 2005).....	10
Figura 3.3: Esquema representativo dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão convencional.....	12
Figura 3.4: Polimerização em microemulsão (VOGEL, 2007) .....	13
Figura 3.5: Polimerização em miniemulsão (adaptado de LANDFESTER, 2006).....	14
Figura 3.6: Mecanismos de degradação (VOGEL, 2007) .....	15
Figura 3.7: Esquema de formação de miniemulsão por ultrassom (adaptado de ASUA, 2002).....	18
Figura 3.8: Diferentes tipos de copolímeros.....	25
Figura 3.9: Formação de rede polimérica entre um monômero vinílico e um dieno.....	26
Figura 4.1: Esquema da montagem utilizada para síntese de nanopartículas de prata (a). Foto do aparato experimental (b): 1 – Seringa com agulha gotejando solução de $\text{AgNO}_3$ ; 2 – Recipiente com solução de $\text{NaBH}_4$ ; 3 – Banho gelado (água e gelo); 4 – Agitador magnético; 5 – Termômetro.....	35
Figura 4.2: Esquema da montagem experimental (a) e Foto da montagem experimental do processo de polimerização em miniemulsão (b).....	38
Figura 4.3: Atenuação do feixe de radiação por uma solução absorvente (ANDRADE, 2008).....	40
Figura 4.4: Espectro Eletromagnético .....	44
Figura 4.5: Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho (ORÉFICE, 2005).....	45
Figura 4.6: Principais tipos de curvas TG. (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa (ORÉFICE, 2005).....	47
Figura 4.7: Comparação de curvas de TG (a) e DTG (b) (ORÉFICE, 2005) .....	48
Figura 4.8: Curva típica de DSC (ORÉFICE, 2005) .....	50

Figura 4.9: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.....	53
Figura 5.1: Aspecto da solução de nanopartículas de prata.....	55
Figura 5.2: Espectro UV-Vis da solução de nanopartículas de prata sintetizada com concentração final de $15.10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> de AgNO <sub>3</sub> e $85.10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> de NaBH <sub>4</sub> , sem qualquer tipo de diluição.....	56
Figura 5.3: MEV da solução de nanopartículas de prata.....	57
Figura 5.4: Espectros FTIR das Amostras.....	61
Figura 5.5: Curvas DSC para as amostras A, B, C e D referente ao segundo aquecimento.....	64
Figura 5.6: Curvas TG dos copolímeros.....	65
Figura 5.7: Curvas DTG dos copolímeros.....	66
Figura 5.8: Espectros de fluorescência de Raios X.....	68
Figura 5.9: Corpos de Prova das Amostras A (a), B (b), C (c) e D (d).....	69
Figura 5.10: Curva tensão x deformação das amostras A, B, C e D.....	70
Figura 5.11: Fotografia tirada durante o ensaio de tração.....	71
Figura 5.12: Fotos tiradas após o ensaio de adesão - Filmes A (a), B (b), C (c) e D (d).....	72

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1: Setores de aplicação dos materiais poliméricos (BORSCHIVER, 2005).....	7
Tabela 3.2: Propriedades físico-químicas dos monômeros estireno e acrilato de butila (MORAES, 2007, SIGMA ALDRICH) .....	24
Tabela 3.3: Propriedades físico-químicas dos monômeros ácido acrílico e TEGDMA (MORAES, 2007, SIGMA ALDRICH) .....	24
Tabela 3.4: Preparação de nanopartículas de prata usando diferentes métodos (ZHANG, 2007).....	32
Tabela 4.1: Concentrações iniciais das soluções de AgNO <sub>3</sub> e NaBH <sub>4</sub> .....	33
Tabela 4.2: Definição das formulações.....	36
Tabela 5.1: Valores obtidos nos testes físico-químicos para as amostras A, B, C e D.....	59
Tabela 5.2: Tamanho médio das partículas .....	60
Tabela 5.3: Valores de absorvância das bandas observadas nos espectros. ....	62
Tabela 5.4: Valores de T <sub>g</sub> experimentais.....	64
Tabela 5.5: Valores das temperaturas de início de perda de massa .....	67
Tabela 5.6: Propriedades mecânicas dos filmes. ....	70

## LISTA DE NOTAÇÕES

AA – Ácido Acrílico

AgNP – Nanopartículas de Prata

APS – Persulfato de amônio

ATR – Reflectância Total Atenuada

BuA – Acrilato de Butila

DMAC – Dimetilacetamida

DMF - Dimetilformamida

Dp – Diâmetro de partícula

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

DTP - Distribuição do tamanho de partícula

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

$k_{11}$  - constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_1^*$  adicionada ao monômero  $M_1$

$k_{12}$  - constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_1^*$  adicionada ao monômero  $M_2$

$k_{21}$  - constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_2^*$  adicionada ao monômero  $M_1$

$k_{22}$  - constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_2^*$  adicionada ao monômero  $M_2$

KBr – Brometo de Potássio

LSS – Lauril Sulfato de Sódio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$NH_4OH$  – Hidróxido de amônio

N & N – Nanociência e Nanotecnologia

$N_2H_4$  - Hidrazina

PE – Polietileno

PEG – Poli(etileno glicol)

PET - Poli(Tereftalato) de Etileno

PFPE-NH<sub>4</sub> – Perfluoropolieter de amônio

PP – Polipropileno

PVP – Poli(vinilpirrolidona)

$r_1$  - reatividade do monômero M<sub>1</sub>

$r_2$  - reatividade do monômero M<sub>2</sub>

NaBH<sub>4</sub> – Borohidreto de sódio

St - Estireno

TEGDMA – Trietilenoglicol dimetacrilato

TG – Termogravimetria

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

UV-Vis - Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível

XRF - Fluorescência de Raios X

## RESUMO

Os látices poliméricos têm ganhado cada vez mais relevância, tendo como grande vantagem a utilização de água como solvente, reduzindo assim a emissão de compostos orgânicos voláteis - uma demanda ambiental constante. O meio mais utilizado na indústria para sua obtenção é a polimerização em emulsão, sendo que estes látices também podem ser obtidos via polimerização em miniemulsão, possibilitando outras vantagens como, por exemplo, a incorporação de sólidos inorgânicos, obtenção de nanocápsulas, etc. Neste trabalho, uma solução aquosa de nanopartículas de prata foi incorporada como fase contínua (aquosa) à fase dispersa (óleo), constituída principalmente pelos monômeros estireno e acrilato de butila, componentes extensivamente utilizados na tecnologia de tintas e adesivos. A esta mistura foi acrescida o agente hidrófobo hexadecano e submetida à estabilização termodinâmica por ultrassom. Os látices obtidos com 25 e 45% de teores de sólidos, produzidos a partir do processo de polimerização via radical livre em miniemulsão aquosa foram caracterizados em termos de tamanho de partículas. Os nanocompósitos obtidos a partir dos látices foram estudados por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). A ausência de bandas de absorção características da ligação dupla entre carbonos evidenciou a eficiência da polimerização. Espectros de Fluorescência de Raios-X (XRF) mostraram picos de energia característicos da prata, indicando sua incorporação às matrizes poliméricas. As propriedades térmicas foram investigadas com o auxílio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA), que mostraram ligeiro aumento da  $T_g$  e temperatura de início de perda de massa nas amostras com nanopartículas de prata. O comportamento mecânico dos filmes produzidos foi avaliado em ensaio de tração. Ensaio de adesão mostraram excelência desta característica para os filmes depositados em substrato polimérico polar, demonstrando seu potencial para utilização em tintas ou recobrimentos poliméricos.

## ABSTRACT

Lately, the polymer latices have gained increasing importance having the great advantage of using water as a solvent, that reduces the emission of volatile organic compounds – a big environmental concern. In the industry, the polymeric latices are obtained usually through an emulsion polymerization. They can also be obtained by the polymerization in miniemulsion, a technique that has other advantages such as the incorporation of inorganic solids and the obtaining of nanocapsules. In this study, an aqueous solution of silver nanoparticles was incorporated as the continuous phase (aqueous) to a disperse phase (oil). This solution contains mainly the monomers styrene and butyl acrylate, two compounds that are extensively used in the paint and adhesive industries. To this mixture was added the hydrophobic agent hexadecane and the final solution was submitted to thermodynamic stabilization by ultrasound. The latices obtained with 25% and 45% of solids, produced by the process of free radicals polymerization in aqueous miniemulsion, were characterized in terms of particle size. The nanocomposites obtained from the latices were studied by Infrared Spectroscopy (FTIR) and the absence of absorption bands related to the double bond between carbons showed the efficiency of the polymerization. Spectra of X-ray fluorescence (XRF) showed energy peaks that are related to silver, indicating its incorporation in the polymer matrices. The thermal properties were investigated by the use of the techniques: Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA), that showed a slight increase in the  $T_g$  and on the set temperature of mass loss in samples with silver nanoparticles. The mechanical behavior of the produced films was evaluated by a traction test. Adhesion tests showed excellence in this feature for the films deposited on polar polymeric substrate, demonstrating their potential for use in paints or polymer coatings.

## 1. INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas heterogêneos, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em um outro na forma de gotas, por meio de agitação mecânica, homogeneizadores de alta pressão ou ultrassom utilizando um terceiro componente, chamado de agente emulsificante, para estabilizar o sistema. Esses sistemas possuem um mínimo de estabilidade, que pode ser acentuada por aditivos chamados de emulsionantes ou emulsificantes ou mesmo por sólidos finamente divididos, etc. A fase dispersa é conhecida como fase interna ou descontínua da emulsão e o veículo ou fase circundante é conhecida como fase externa ou contínua. Como a maioria dos sistemas contém água, são classificados em dois tipos, baseado na natureza das fases dispersa, ou seja, O/A (óleo em água) ou A/O (água em óleo) (BECHER, 1965).

As polimerizações em meio disperso têm ganhado cada vez mais campo. Como exemplo da larga variedade de aplicações destas polimerizações pode-se citar: borrachas sintéticas, tintas, adesivos, aditivos para papéis e têxteis, tratamento de couro, modificadores de impacto para matrizes de plásticos e em diversas aplicações farmacêuticas, como em exames de diagnósticos e sistemas de liberação de medicamentos.

O rápido aumento da aplicação destes processos na indústria é devido ao interesse ambiental e regulamentações governamentais para substituir sistemas baseados em solventes orgânicos por produtos feitos com água como dispersante, bem como pelo fato das polimerizações em meio disperso terem propriedades únicas que vão ao encontro das grandes necessidades do mercado. Atualmente, são conhecidas pelo menos três diferentes técnicas de polimerização em emulsão, são elas: macroemulsão, microemulsão e miniemulsão. Estas técnicas podem ser caracterizadas através de três mecanismos: formação de partículas (nucleação), crescimento da partícula na presença de gotas de monômero e crescimento das partículas na ausência de gotas de monômeros.

A polimerização em miniemulsão é intermediária entre a microemulsão e a emulsão convencional (macroemulsão), pois frequentemente utiliza-se algum tipo de coestabilizante, para formar uma dispersão estável. Na primeira etapa do processo de polimerização em miniemulsão, pequenas gotas estáveis de 30-550nm são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase dispersa (gotas líquidas, óleo), a fase contínua (fase aquosa), um surfactante e um coestabilizador (normalmente um hidrófobo, ou seja, não tem afinidade com a água). Para que esta dispersão ocorra é necessário aplicar um mecanismo de alta agitação para alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio da taxa de rompimento e coalescência (LANDFESTER, 2002).

Nanocompósitos orgânicos-inorgânicos são materiais que possuem um conjunto de propriedades interessantes e promissoras em várias aplicações. A preparação desses nanohíbridos orgânico-inorgânicos em forma de emulsão é preferível devido a facilidade em sua processabilidade. A polimerização em miniemulsão apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em macroemulsão devido à possibilidade de incorporação de compostos inorgânicos nas nanopartículas de polímero formadas durante a reação e a um melhor controle da etapa de nucleação. Isto é possível, pois o mecanismo predominante neste tipo de polimerização é a nucleação das gotas de monômero. Para aplicações como recobrimentos e adesivos, a polimerização em emulsão é uma das melhores rotas para produzir nanocompósitos, especialmente os baseados em polímeros acrílicos e estirênicos (PISHVAEI, 2010).

Dentre os compostos inorgânicos, nanopartículas metálicas tem sido extensivamente investigadas devido a suas raras propriedades físicas e químicas e amplo potencial de aplicação, especialmente nanopartículas de prata, que podem ser usadas como catalisadores, biossensores, antimicrobianos, entre outros. Materiais contendo prata têm sido utilizados para reduzir as infecções em tratamento de feridas, inibir a colonização de bactérias em muitos meios, eliminar microrganismos em tecidos e na desinfecção de água potável. A eficácia antibacteriana de materiais contendo prata depende de muitos fatores,

tais como o tamanho e a morfologia das partículas de Ag, a durabilidade química e mecânica dos materiais e as propriedades de liberação do Ag metálico (LV, 2009).

Tendo em vistas as várias vantagens da técnica de miniemulsão para obtenção de látices como da presença de nanopartículas de prata em matrizes poliméricas, neste trabalho serão investigadas as propriedades de nanocompósitos sintetizados a partir do processo de miniemulsão aquosa contendo nanopartículas de prata.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar nanocompósitos derivados de látices obtidos a partir da técnica de polimerização em miniemulsão aquosa incorporados com solução aquosa de nanopartículas de prata.

Os produtos desenvolvidos, copolímeros constituídos em sua maioria por estireno e acrilato de butila contendo nanopartículas de prata, serão avaliados como revestimentos especiais.

### **2.1. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- produzir nanopartículas de prata em solução aquosa e posterior incorporação destas à fase dispersa (mistura de monômeros);
- desenvolver o processo de polimerização em miniemulsão aquosa a partir de monômeros acrílicos e estirênicos;
- caracterizar os látices produzidos com baixo e alto teores de sólidos;
- avaliar as propriedades químicas e mecânicas dos filmes produzidos com e sem adição da solução de nanopartículas de prata;
- avaliar as características de adesão dos sistemas formados a partir da deposição dos filmes sobre substrato polimérico.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados**

A Nanociência e a Nanotecnologia (N&N) representam o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que são obtidas graças às especiais propriedades da matéria organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas. Em sua aplicação, a nanotecnologia promete ser uma nova revolução industrial, fornecendo o entendimento, a produção, o controle e o uso da matéria estruturada no nível atômico e molecular, ou seja, a dimensões de 1 a 100 nanômetros, onde fenômenos de natureza quântica permitem novos e revolucionários rumos. Nano (do grego “anão”) é um prefixo usado para designar uma parte em um bilhão; portanto um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro. Como referência comparativa, o diâmetro médio de um átomo mede 0,2nm, um vírus tem um tamanho variável de 10 a 100nm, uma bactéria mede em torno de um milionésimo do metro, ou seja, 1000nm, e, o diâmetro de um fio de um cabelo humano corresponde a cerca de 50 mil nm. (MCT, 2005)

As N&N podem contribuir para o desenvolvimento das indústrias farmacêutica, eletrônica, automobilística e têxtil, entre tantas outras. A expectativa é que, nos próximos 10 ou 15 anos, a nanotecnologia movimente um mercado de US\$ 1 trilhão, cabendo ao Brasil 1% desse faturamento.

Na área de N&N, também há exemplos de inovação. Antes de citar alguns deles, no entanto, cabe lembrar que nem todo produto que contém o prefixo nano no rótulo é, de fato, nanotecnológico. Por outro lado, um produto pode conter nanopartículas e não informar isso em seu rótulo. Como ainda não existe um amplo conhecimento do que seja nanotecnologia por parte de consumidores e reguladores, as empresas usam ou não o prefixo nano de acordo com seus interesses. Elas podem omitir o termo se acharem que ele

vai gerar desconfiança no consumidor quanto a possíveis riscos e utilizá-lo quando julgarem que ele aumenta o valor do produto percebido pelo consumidor.

Seguem alguns exemplos de iniciativas brasileiras de inovação na área de N&N:

- O cosmético *Vitactive Nanoserum Anti-sinais*, do Boticário, tem “*nanotecnologia avançada*”, o que confere ao produto “*uma distribuição mais homogênea e eficaz dos ingredientes ativos nas camadas da pele.*”
- A Santista lançou a etiqueta *NanoComfort*, que identifica tecidos com nanotecnologia. Estes apresentam características como absorção e secagem mais rápida do suor, resistência a manchas e propriedades antimicrobianas.
- A Suzano Petroquímica lançou um polipropileno nanoestruturado com prata, o que lhe confere propriedade antimicrobiana. Também está em desenvolvimento pela empresa uma tecnologia de nanopartículas de cerâmica agregadas ao polipropileno, o que aumenta a rigidez do material e sua capacidade de bloquear a passagem de gases. Além disso, a Suzano tem um projeto que visa a um material antichamas.
- A empresa mineira Suggar colocou no mercado brasileiro em 2007 a primeira máquina de lavar com nanotecnologia, que promete deixar as roupas mais limpas, livres de bactérias. Isso porque a máquina é fabricada com polipropileno nanoestruturado com prata, fornecido pela Suzano (FERNANDES, 2008).

BORSCHIVER et al.(2005) fizeram um estudo de tendências tecnológicas em nanotecnologia aplicado ao setor de materiais poliméricos, com base em informações extraídas de documentos de patentes. Esta pesquisa foi realizada no período de 1976 a 2004, com análise de 542 patentes de nanotecnologia e 70 de materiais poliméricos nanoestruturados. As primeiras patentes envolvendo nanotecnologia começaram a ser

publicadas na metade da década de 80, havendo a partir de então, um crescente aumento no número de depósitos.

Patentes envolvendo materiais poliméricos nanoestruturados, só apareceram na década de 90. Observou-se que mais de 70% das patentes sobre materiais poliméricos nanoestruturados foram depositadas pelos Estados Unidos, França e Alemanha. Quanto aos tipos de depositante, as empresas foram as que tiveram o maior número de depósitos, seguida das universidades, centros de pesquisa, institutos e das pessoas físicas.

Os setores de aplicações dos materiais poliméricos nanoestruturados encontram-se descritos na Tabela 3.1 em ordem decrescente de atuação. Esses setores são definidos separadamente, para que se entendam melhor cada um deles.

Tabela 3.1: Setores de aplicação dos materiais poliméricos (BORSCHIVER, 2005)

<i>Setor de Aplicação</i>	<i>Nº de Registros</i>
Suportes poliméricos	21
Processos de fabricação de polímeros	15
Diagnósticos e terapias	10
Fármacos	9
Medicina reparadora e odontologia	8
Processo de caracterização de partículas específicas	7
Filmes finos para tratamento de superfícies	1

- Suportes poliméricos: São polímeros que possuem a função de suportar os materiais nanoestruturados em sua matriz. Um exemplo são os metais condutores que são inseridos em matrizes poliméricas com a finalidade de repassar esta propriedade ao polímero.

- Processos de fabricação de polímeros: Esta aplicação trata especificamente da síntese de um material polimérico nanoestruturado. Muitas vezes o material polimérico nanoestruturado é obtido pela redução do tamanho do polímero, tornando suas dimensões nanométricas, ou por meio de polimerização em microemulsão, formando assim o polímero dentro das micelas, o que garante a formação de partículas nanométricas.
- Diagnósticos e terapias: Os materiais poliméricos nanoestruturados podem ser aplicados em diagnósticos e terapias, como por exemplo, na desativação de causas de doenças.
- Fármacos: Utilização de nanopartículas poliméricas na fabricação de medicamentos e cosméticos. Neste caso, os polímeros atuam na formulação dos produtos.
- Medicina reparadora e odontologia: Aplicação de materiais poliméricos nanoestruturados em medicina estética, principalmente no tratamento de pele, processo de colagem de ossos ou cartilagens.
- Filmes finos para tratamento de superfícies: São camadas incorporadas às superfícies com o intuito de proporcionar novas propriedades, tais como maior resistência, regularidade, proteção contra corrosão, entre outras.

A Figura 3.1 apresenta um panorama dos principais tipos de polímeros identificados com seus respectivos percentuais de participação e número de registros. Pode-se observar que os polímeros mais utilizados no universo estudado são os polióxidos, poliacrilatos e os polivinílicos, que contribuem com mais de 35% dos registros envolvendo materiais poliméricos nanoestruturados.

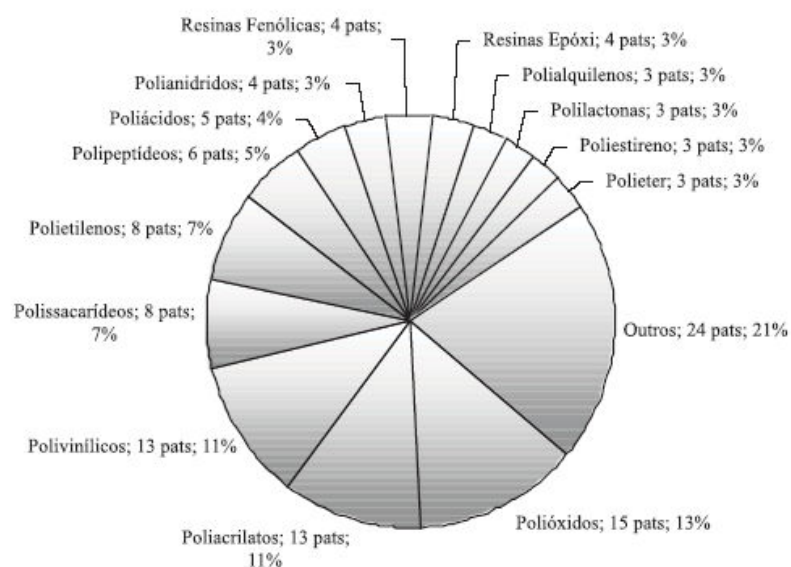


Figura 3.1: Polímeros utilizados em nanomateriais (BORSCHIVER, 2005)

Alguns dos diferentes materiais que podem ser incorporados aos polímeros em escala nanométrica e que fornecem uma característica específica, agindo sempre de forma a promover melhorias nas propriedades do material, são mostrados na Figura 3.2, considerando seus percentuais de participação e respectivos números de registros de patentes (BORSCHIVER, 2005).

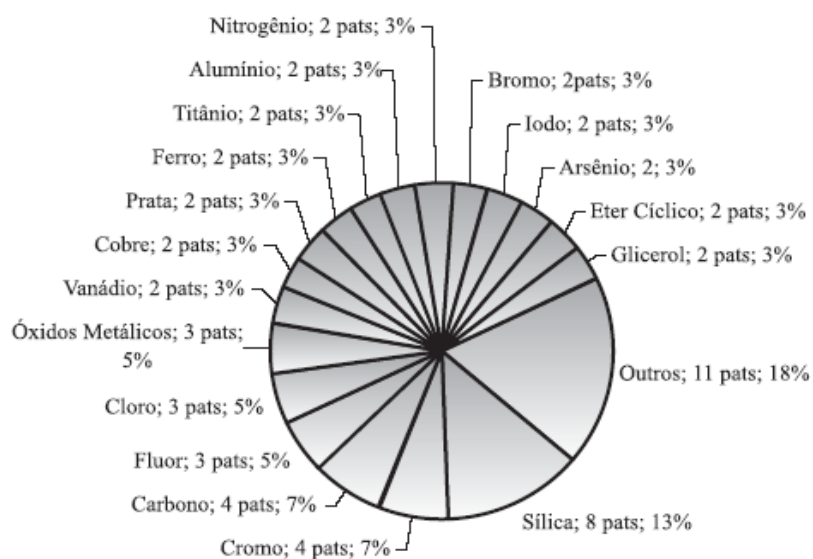


Figura 3.2: Materiais incorporados aos polímeros (BORSCHIVER, 2005)

## 3.2. Polimerização em emulsão

As diferentes técnicas de polimerização em emulsão são descritas a seguir:

### 3.2.1. Polimerização em emulsão convencional (macroemulsão)

A polimerização em emulsão é caracterizada por ocorrer em sistemas heterogêneos, onde a maior parte da reação de propagação da cadeia ocorre nas partículas de polímeros derivadas de micelas nucleadas (20 a 1000nm de diâmetro) dispersas na fase aquosa (VOGEL, 2007). É uma reação que utiliza alguns aditivos com funções determinadas: emulsificante ou surfactantes, tamponadores de pH, colóides protetores, etc. Uma das grandes vantagens deste processo é a obtenção de polímeros de alta massa molar com altas taxas de reação e um fácil controle de temperatura.

A obtenção de nanopartículas poliméricas através da técnica em emulsão se apresenta como um processo industrial de extrema importância para uma vasta escala de aplicações, como a indústria de tintas, adesivos, borrachas, papel e celulose e atualmente na indústria farmacêutica. A grande versatilidade de propriedades que podem ser conferidas ao produto final, aliada às vantagens do ponto de vista ambiental devido à utilização de água como meio contínuo, faz da mesma o processo em excelência para muitas aplicações e, em especial, para os segmentos de tintas e adesivos, onde, ainda hoje, utilizam-se solventes derivados do petróleo (LUCIANO, 2007).

Inicialmente, o sistema em uma macroemulsão é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa. Adicionando um iniciador solúvel na fase aquosa a polimerização é iniciada e surge uma nova fase: as partículas de polímero (nucleação micelar) inchadas por monômeros e estabilizadas por emulsificante (Intervalo I).

O mecanismo de formação destas partículas depende do tipo de monômero, surfactante, bem como do método de preparação da emulsão. Em princípio, as partículas de polímero podem ser formadas pela entrada de radicais nas micelas (nucleação heterogênea), precipitação de oligômeros formados na fase aquosa (nucleação homogênea), e entrada de radicais nas gotas de monômeros. Contudo, as gotas de monômero são relativamente grandes (1-10 $\mu$ m) em comparação ao tamanho das micelas inchadas com monômeros (5-10nm), sendo que as micelas estão em maior número, conseqüentemente, a área de superfície das micelas é maior que a das gotas de monômero. Assim, a probabilidade do radical entrar nas gotas de monômero é muito baixa e as partículas são formadas, preferencialmente, por nucleação homogênea ou heterogênea.

É durante a etapa de nucleação que muitas das propriedades da emulsão são estabelecidas (distribuição do tamanho da partícula, DTP), sendo que esta etapa afeta a própria taxa de reação devido à compartimentalização do sistema. No decorrer da reação, com o crescimento das partículas de polímero, uma quantidade crescente de emulsificante é

requerida para estabilizar as partículas de polímero. Isto ocorre até que haja o esgotamento das micelas, indicando o final do período de nucleação micelar e início do período de crescimento com concentração constante de monômeros nas partículas devido à presença de gotas no sistema (Intervalo II).

Finalmente, as gotas de monômero desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero presente nas partículas de polímero (Intervalo III). Como nesta etapa há um decréscimo na concentração de monômero nas partículas, ocorre um aumento da viscosidade das partículas (efeito gel), o que resulta em uma redução na frequência de reações de terminação e aumento da taxa de polimerização (VOGEL, 2007). Um esquema representativo dos intervalos observados na macroemulsão pode ser visualizado na Figura 3.3.

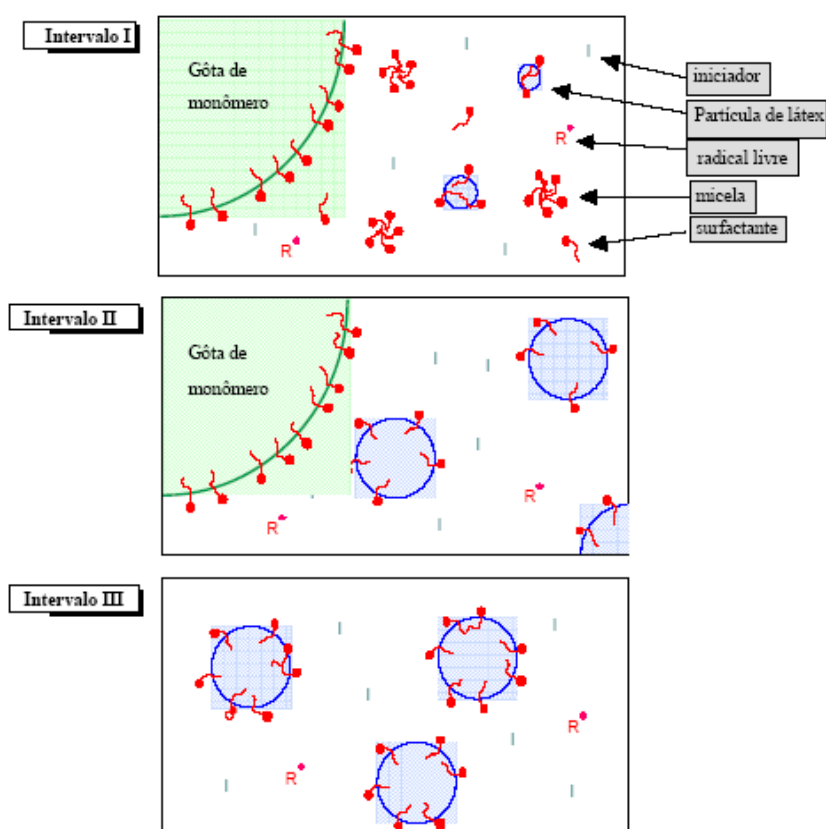


Figura 3.3: Esquema representativo dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão convencional.

### 3.2.2. Polimerização em microemulsão

Microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes. É formada espontaneamente pela mistura de óleo, água e surfactantes. O sistema de polimerização é composto por micelas poliméricas inchadas por monômero e gotas de monômero. Portanto observam-se dois sítios reativos: a micela e o reservatório de monômeros, as gotículas.

A diferença entre emulsões convencionais e microemulsões é o fato do trabalho mecânico necessário ser maior para a formação da emulsão convencional e da maior concentração de surfactante na microemulsão melhorar a sua estabilidade (LUCENTE, 2008).

Durante a polimerização em microemulsão, o tamanho da partícula aumenta e resulta em um látice com partículas de 5 a 50nm de diâmetro, conforme representado na Figura 3.4, que é opticamente transparente.

A sua transparência óptica é vantajosa para experimentos fotoquímicos, já que a fotoiniciação da polimerização pode ser utilizada sem dificuldades. Ao final da polimerização encontram-se presentes partículas de polímero e micelas (VOGEL, 2007).

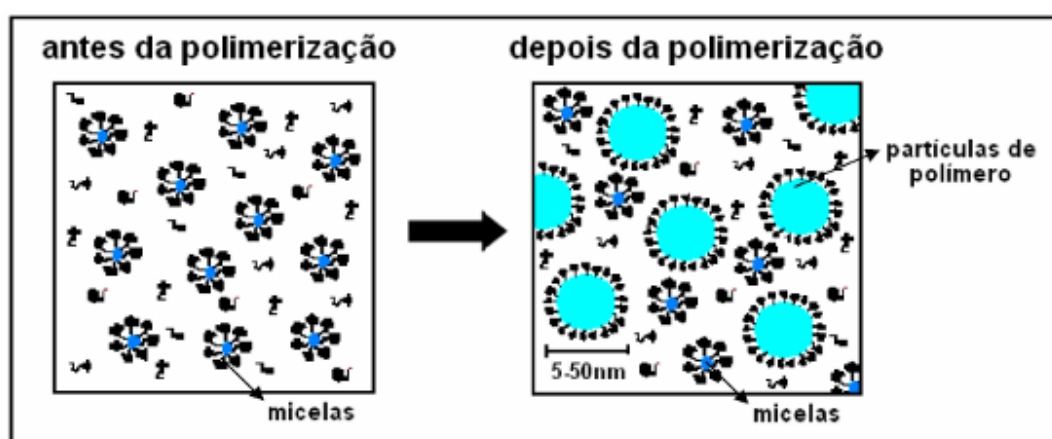


Figura 3.4: Polimerização em microemulsão (VOGEL, 2007)

### 3.2.3. Polimerização em miniemulsão

As miniemulsões são consideradas sistemas que possuem um estágio intermediário entre macro e microemulsões, em termos de estabilidade da emulsão (que pode variar de dias a meses) e distribuição de tamanho das gotas de monômero (entre 30 e 550nm).

Na primeira etapa do processo de polimerização em miniemulsão, pequenas gotas estáveis são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase dispersa (gotas líquidas, óleo), a fase contínua (fase aquosa), um surfactante e um coestabilizador (normalmente um hidrófobo, ou seja, não tem afinidade com a água) (LANDFESTER, 2006). O esquema da polimerização em miniemulsão é representado na Figura 3.5.

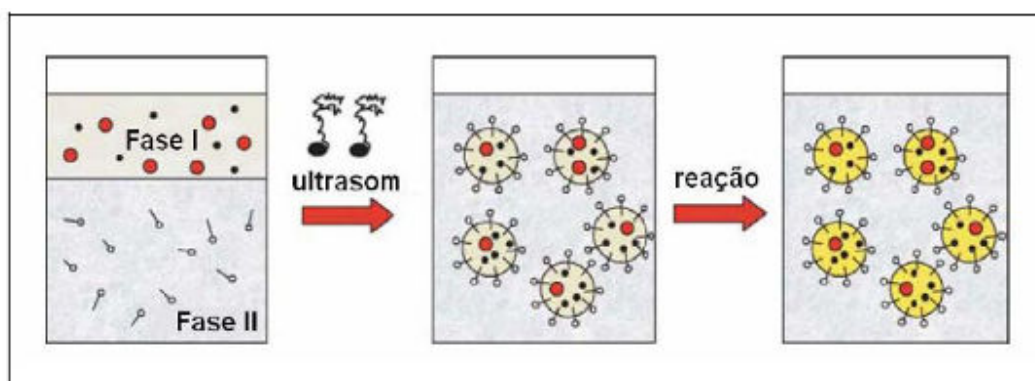


Figura 3.5: Polimerização em miniemulsão (adaptado de LANDFESTER, 2006)

Os primeiros relatos sobre o processo de polimerização em miniemulsão são devidos a Ugelstad e colaboradores (1980), que realizaram a polimerização do estireno em um sistema onde um álcool de cadeia longa (álcool cetílico) era disperso em mistura de água, persulfato de potássio e lauril sulfato de sódio na temperatura de 60°C, com agitação mecânica. As informações sobre processos de formação e estabilização das miniemulsões e a subsequente reação de polimerização foram obtidas de sistemas constituídos basicamente de estireno (monômero), dodecilsulfato de sódio (surfactante), álcool cetílico (hexadecano) como coestabilizador e persulfato de potássio (iniciador). As conclusões destes trabalhos

foram que o tamanho da gota de monômero de estireno diminuía, à medida que a estabilidade da miniemulsão aumentava; que a presença de hexadecano na fase dispersa evitava a degradação do sistema por coalescência; que o mecanismo de nucleação da gota era predominante nesse sistema de polimerização por miniemulsão; e que com o aumento de temperatura, as miniemulsões aceleravam o processo de degradação (ASUA, 2002).

Para o preparo de um sistema estável a ser polimerizado, as gotas do monômero na miniemulsão devem ser estabilizadas contra mecanismos de degradação difusional e de coalescência, conforme apresentado na Figura 3.6. A transferência de massa das gotas menores para as maiores (*Ostwald ripening*) determina o destino da distribuição. Se as gotas pequenas não são estabilizadas contra a degradação difusional, elas vão desaparecer, aumentando o tamanho médio das gotas. Com isto, conclui-se que o desaparecimento pode ser bem rápido para gotas pequenas (LANDFESTER, 2006).

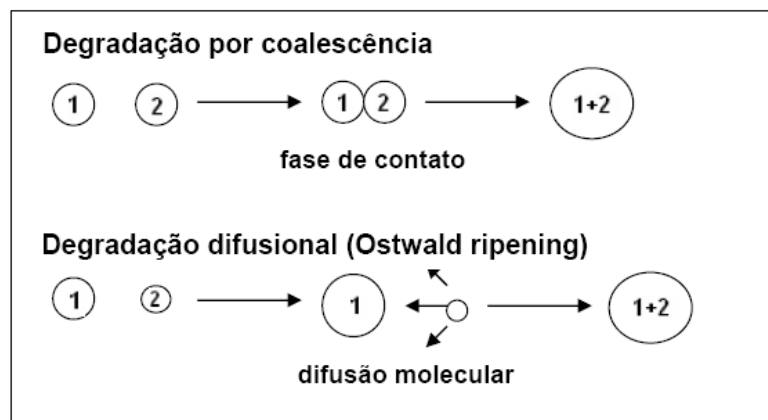


Figura 3.6: Mecanismos de degradação (VOGEL, 2007)

Esses mecanismos de degradação podem ser evitados antes da etapa de polimerização, controlando-se a quantidade de surfactante adicionada para eliminar efeitos de coalescência, e com adição de coestabilizantes ou hidrófobos (que são agentes de baixo peso molecular, altamente solúveis nos monômeros e insolúveis na fase aquosa) para

reduzir a constante de difusão e aumentar a absorção de monômeros acima da capacidade das micelas no meio de polimerização.

Os surfactantes adsorvem-se sobre as gotas, na interface formada entre a fase contínua e a fase dispersa e reduzem a tensão superficial do sistema. Os mais utilizados, descritos na literatura, são os aniônicos (formados por uma parte polar com carga negativa e uma parte lipofílica sem carga), como por exemplo o lauril sulfato de sódio. Dependendo da parte polar dos surfactantes, estes ainda podem ser classificados em catiônicos, não-iônicos e anfóteros. Outros exemplos de surfactantes aniônicos podem ser os carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fostatos. Catiônicos podem ser sais quaternários de amônio, aminas e nitrilas. Não-iônicos podem ser tanto os polímeros em bloco e com grupos OH. Já os anfóteros possuem ambos o grupo amino e carboxilato (KIM, 2003).

Depois da etapa de formulação inicial das miniemulsões e durante o processo de homogeneização desses sistemas podem ser usados equipamentos de emulsificação como: ultrassom (sonificadores), dispersores mecânicos de alta velocidade e emulsificadores de alta pressão, para promover um estado de estabilidade cinética nos sistemas a serem polimerizados. No processo de homogeneização, há uma mudança do estado inicial característico de macroemulsão, para assumir a forma de miniemulsão, onde as gotas têm uma distribuição de tamanho em faixas menores e maior estabilidade cinética. Nesta etapa, é estabelecida a distribuição de tamanho das gotas, responsável pela estabilidade e o mecanismo de nucleação.

As miniemulsões formadas durante o processo de emulsificação por dispersores de alta velocidade sofrem deformações turbulentas do tipo vórtice, que ocasionam a quebra das gotas formadas na etapa de formulação em gotas menores, e aumentam a área superficial da miniemulsão, sendo posteriormente estabilizadas pelo surfactante e coestabilizante.

No processo de emulsificação por ultrassom, acontece o fenômeno conhecido como cavitação acústica, responsável pela formação da miniemulsão (LANDFESTER, 2002), que

é o processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transientes em líquidos expostos a ondas ultra-sônicas de baixa frequência ( $< 1$  MHz). As ondas ultrasônicas se propagam através de um líquido em ciclos alternados de compressão e expansão, porém, caso a onda acústica tenha pressão suficientemente alta, pode vencer as forças intermoleculares num ponto do líquido, criando uma cavidade para a qual podem se difundir, durante a etapa de expansão, os gases e vapores presentes no líquido. Na etapa de compressão, os gases e vapores não retornam completamente para o líquido, resultando em aumento efetivo do tamanho da cavidade durante os ciclos seguintes de compressão e expansão até que seja atingido seu diâmetro crítico, entrando em violento colapso. O colapso das bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas muito elevadas e pressões da ordem de centenas de atmosferas (BORGES, 2002).

Na miniemulsão, as gotas da fase dispersa sofrem deformações nesse processo, ao se colidirem com bolhas vazias ou cheias com o próprio vapor do monômero, geradas pela radiação ultrassônica. Essas novas gotas formadas por cavitação são estabilizadas pelo uso dos surfactantes dissolvidos na fase contínua. O processo de emulsificação por ultrassom é um método eficaz para a redução de tamanho das gotas, entretanto é aplicado somente para pequenas quantidades (ASUA, 2002) enquanto os dispersores e homogeneizadores de alta pressão são utilizados em escala industrial (LANDFESTER, 2002).

Um recente estudo na preparação de miniemulsões mostrou que o processo de dispersão é fortemente dependente do tempo de ultrassom a diferentes amplitudes e quanto mais hidrofóbico o monômero é, maior o tempo de ultrassom é necessário (ASUA, 2002). A Figura 3.7 ilustra o processo de ultrassom.

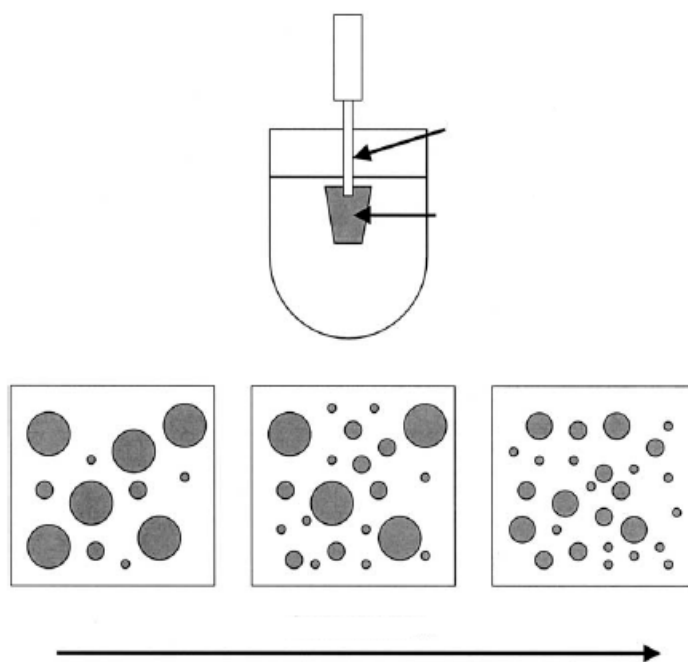


Figura 3.7: Esquema de formação de miniemulsão por ultrassom (adaptado de ASUA, 2002)

### 3.2.3.1. Nucleação da Partícula

A grande área superficial na miniemulsão (por causa do pequeno tamanho das gotas) resulta no fato da maior parte do surfactante se encontrar adsorvido pelas gotas e pouco surfactante livre disponível para formar micelas ou estabilizar a polimerização em fase aquosa. Conseqüentemente, o mecanismo predominante na polimerização em miniemulsão é a nucleação das gotas ou partículas.

A mudança do foco de nucleação levanta um grande interesse devido às múltiplas perspectivas e possibilidades de aplicações geradas por esta característica intrínseca da polimerização em miniemulsão. A nucleação das gotas é o fator que diferencia a polimerização em miniemulsão e a razão da ampla extensão de suas aplicações (VOGEL, 2007).

Segundo ASUA (2002), uma série de processos paralelos envolve a nucleação da partícula, assumindo-se que o iniciador utilizado é solúvel em água.

Esses processos são:

- Formação de radical na fase aquosa pela decomposição do iniciador (estes radicais são muito hidrofílicos para entrar nas gotas de monômero ou micelas).
- Polimerização de radicais na fase aquosa para dar origem a oligômeros de crescente hidrofobia.
- Uma vez que os oligoradicaís são suficientemente hidrofóbicos, eles podem entrar nas gotas de monômeros (nucleação das gotas) e micelas (nucleação micelar). Eles podem também crescer a um comprimento que os torne insolúveis na água e precipitem (nucleação homogênea).
- Em consequência da nucleação das gotas, as gotas de monômero podem desaparecer por coalescência com outras gotas ou partículas de polímeros, bem como pela degradação difusional se o coestabilizador é suficientemente solúvel na água para difundir as pequenas gotas para grandes.

Como na polimerização em miniemulsão o que se procura é uma maior fração de partículas geradas pela nucleação das gotas, a presença de micelas não é desejável. O aparecimento das micelas depende do procedimento de homogeneização e da quantidade de surfactante utilizada.

### **3.2.3.2. Diferenças entre polimerização em emulsão convencional, micro e miniemulsão**

O que define a miniemulsão é o mecanismo de sua formação e não a ordem de grandeza do diâmetro de partícula ( $D_p$ ) e sua DTP.

As microemulsões são termodinamicamente estáveis e se formam espontaneamente quando grandes concentrações de surfactante(s) são usadas, de forma que a tensão interfacial seja muito baixa, o que leva a completa cobertura da superfície interfacial das gotículas pelo surfactante.

As miniemulsões são criticamente estáveis do ponto de vista coloidal e necessitam de grande quantidade de trabalho adicionado irreversivelmente através de força de cisalhamento, para que o estado pseudo estacionário seja obtido.

A polimerização a partir de microemulsões é iniciada num sistema termodinamicamente estável. Como a iniciação não pode ocorrer ao mesmo tempo em todas as micelas, a propagação ocorre somente em algumas micelas. Isso desloca o sistema do equilíbrio termodinâmico e leva ao aumento do  $D_p$  naquelas micelas nucleadas enquanto o  $D_p$  naquelas não nucleadas não aumenta, levando ao aumento da polidispersividade.

Nas emulsões convencionais inicialmente estão presentes gotas de monômero de grande  $D_p$  e micelas de surfactante inchadas, ou não, de monômero. Na fase aquosa os iniciadores solúveis formam radicais livres que se adicionam aos monômeros relativamente pouco solúveis nessa fase, formando radicais em crescimento. No decorrer do processo, os monômeros têm que difundir das gotas para as micelas, nucleadas ou não, para permitir o progresso da polimerização até que esses reservatórios externos de monômeros sejam esgotados. Com o aumento da conversão, há o aumento da área interfacial e, portanto da tensão superficial. Partículas poliméricas a partir de 100nm são obtidas.

Na polimerização a partir da emulsão convencional o  $D_p$  e a DTP são funções do processo cinético, dependendo da temperatura, concentração de iniciador e taxa de nucleação. Além disso, na emulsão convencional o  $D_p$  final depende de sua estabilidade coloidal. Já na polimerização a partir de miniemulsão, o  $D_p$  e a DTP não dependem dos fatores que afetam o processo cinético. A partícula de polímero corresponde à gotícula de monômero, sendo o  $D_p$  da partícula determinado pelo  $D_p$  das gotículas de monômero obtidas no processo de preparação da miniemulsão, ou seja, o  $D_p$  da partícula polimérica depende do  $D_p$  da gotícula meta estável e não do processo de polimerização. O depósito de monômero encontra-se no mesmo local da polimerização, ao contrário da emulsão convencional onde os depósitos de monômeros estão separados dos locais de polimerização e, portanto, o processo de polimerização depende da transferência de massa por difusão dos depósitos de monômero para o látice (BECHTHOLD and LANDFESTER, 2000).

### **3.2.3.3. Aplicações**

Durante muito tempo, a polimerização em miniemulsão permaneceu apenas como uma curiosidade científica, mas nos últimos anos muitas novas aplicações têm sido descobertas para essa nova metodologia de polimerização. Dentre as diversas aplicações desenvolvidas até a atualidade destacam-se: a produção de látices com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, a polimerização em reatores contínuos, a polimerização radicalar controlada (CRP) em meio disperso, a polimerização catalítica, a incorporação de monômeros hidrofóbicos, a polimerização aniônica em meio disperso, a polimerização em etapas em meio disperso aquoso, a produção de polímeros de baixo peso molecular em meio disperso, látices com morfologia de partícula especial entre outros. Destaca-se também que esta técnica tem se mostrado uma poderosa ferramenta para a preparação de nanopartículas poliméricas híbridas. Produtos híbridos orgânicos, isto é, polímero-polímero, híbridos de polímero-partículas de sílica, encapsulação de um líquido, encapsulação de pigmentos inorgânicos e híbridos polímero-silicatos lamelares já foram obtidos via miniemulsão (MORAES, 2007).

Dentre os sistemas com alto teor de sólidos, destacam-se várias vantagens, podendo ser citadas: o menor custo de produção, armazenagem e de transporte e a não necessidade de concentrar a emulsão (PALMA, 2006 e LEIZA, 1997). Além disso, emulsões com alto teor de sólidos apresentam um tempo menor de secagem e de formação de filmes. Do ponto de vista ambiental, no âmbito da Pollution Prevention e Green Technology, também é muito interessante a produção de emulsões com alto teor de sólidos, devido ao menor consumo de água durante a produção. Em vista disso é crescente a demanda na indústria por emulsões com alto teor de sólidos. Nesta condição surgem diversas dificuldades de processo a serem resolvidas, como, por exemplo: o aumento da viscosidade dificulta a homogeneização do meio e pode provocar incrustação, o que causaria paradas para limpeza do reator e perdas de produto; dificuldade de controle da temperatura devido à maior exotermia do que nos processos com baixo teor de sólidos e à maior dificuldade de transferência de calor em meios viscosos. Apesar da disponibilidade no mercado de látices com conteúdos superiores a 60%(m/m), poucos são os casos em que seja possível alcançar teores superiores a 55%(m/m) em reatores industriais sem o emprego de técnicas de concentração pós-reação. Embora o mercado demande por látices com teor de sólidos superiores a 65% (m/m), com alta estabilidade coloidal, a pesquisa acadêmica ainda é escassa. Os trabalhos publicados que tratam do potencial da técnica de polimerização para a produção de látices concentrados utilizam usualmente estratégias fundamentalmente empíricas. A viscosidade deve ser adequada, tanto durante a produção, quanto durante a preparação de produtos finais (por exemplo, tintas). Um dos passos decisivos para alcançar uma formulação com alto teor de sólidos é o conhecimento da evolução da viscosidade com o aumento do teor de sólidos.

É importante salientar que o processo com alto teor de sólidos é uma condição limite de estabilidade coloidal e, próximo deste limite, alguma perturbação no processo, mesmo pequena, poderá provocar o rápido aumento da viscosidade, restando dentro do reator uma pasta, provocando perda do produto e parada para limpeza (PALMA, 2006).

Neste trabalho, buscou-se sintetizar látices com baixo teor (25%) e alto teor de sólidos (45%), produzidos a partir dos monômeros estireno (St), acrilato de butila (BuA), em maior quantidade, ácido acrílico (AA) e trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA).

O sistema estireno-acrilato de butila é comercialmente importante para tintas, adesivos e recobrimentos (ZIAEE, 1999). O uso de monômeros funcionais, como o ácido acrílico, auxilia na estabilização dos látices. Estes monômeros atuam no processo como um estabilizante polimérico formando cadeias relativamente hidrofílicas firmemente ligadas à superfície das partículas auxiliando em sua estabilização estérica (SCHNEIDER, 2001). O TEGDMA por sua vez, é uma molécula linear relativamente flexível, que possui ligações insaturadas de carbono nas duas extremidades. Esse monômero funciona como um agente de ligação cruzada, melhorando a polimerização do monômero e as propriedades físicas do látice formado (SIDERIDOU, 2002). Estes novos látices híbridos podem trazer melhorias significativas nas propriedades de resistência mecânica dos filmes, resistência térmica e principalmente propriedades de barreira a líquidos e a gases.

As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam algumas propriedades físico-químicas dos monômeros utilizados na síntese dos copolímeros.

Tabela 3.2: Propriedades físico-químicas dos monômeros estireno e acrilato de butila  
(MORAES, 2007, SIGMA ALDRICH)

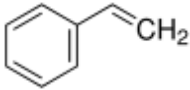
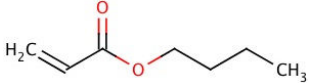
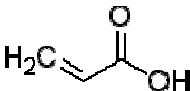
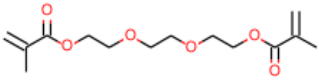
Propriedades	Monômeros	
	Estireno	Acrilato de butila
Fórmula		
Massa Molar	104,16	128,12
Densidade a 20° C (g cm <sup>-3</sup> )	0,903	0,889
Ponto de fusão (°C)	-30,6	-64,6
Ponto de ebulição (°C)	145,2	148
Solubilidade em H <sub>2</sub> O a 25C (g L <sup>-1</sup> )	0,13	0,95
Tg do homopolímero (°C)	100	-54
Densidade do homopolímero a 20°C (g cm <sup>-3</sup> )	1,044	1,106

Tabela 3.3: Propriedades físico-químicas dos monômeros ácido acrílico e TEGDMA  
(MORAES, 2007, SIGMA ALDRICH)

Propriedades	Monômeros	
	Ácido Acrílico	Trietilenoglicol dimetacrilato
Fórmula		
Massa Molar	72,06	286,32
Densidade a 20° C (g cm <sup>-3</sup> )	1,051	1,092
Ponto de fusão (°C)	14	-56
Ponto de ebulição (°C)	141	170 - 172
Solubilidade em H <sub>2</sub> O a 25C (g L <sup>-1</sup> )	0,13	Insolúvel
Tg do homopolímero (°C)	105	-83,4
Densidade do homopolímero a 20°C (g cm <sup>-3</sup> )	1,044	-

### 3.2.4. Mecanismo cinético

A partir de métodos específicos empregados na polimerização é possível a obtenção de diferentes tipos de copolímeros, que são polímeros formados a partir de duas ou mais unidades monoméricas diferentes. A estrutura da cadeia do copolímero pode ser aleatória (ou estatística), alternada, em bloco ou enxertada, conforme pode ser visto na Figura 3.8.

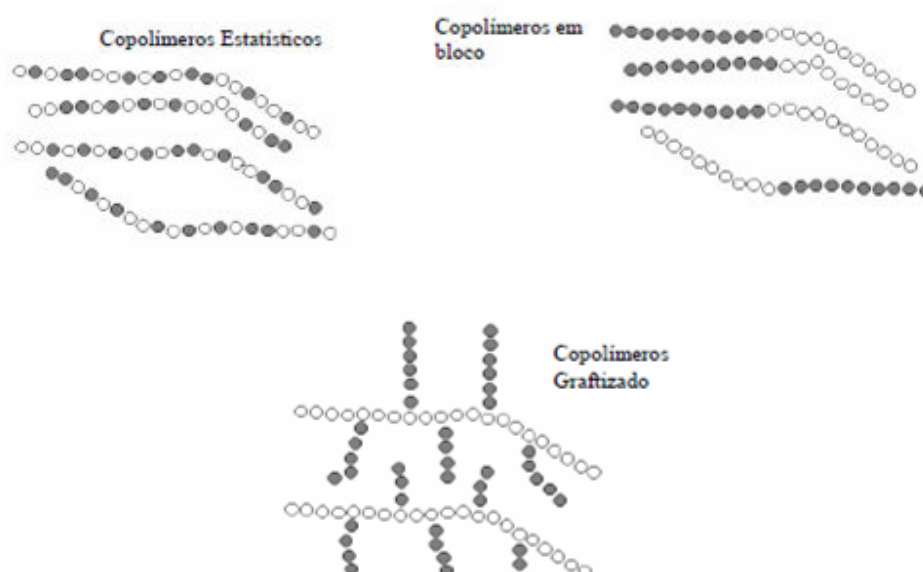


Figura 3.8: Diferentes tipos de copolímeros.

Um mecanismo, como o apresentado na Figura 3.9, pode ser assumido para a formação da rede polimérica a partir da reação entre espécies com ligação vinílica e dienos. As espécies reativas iniciais, monômero principal e agente reticulante, reagem formando uma cadeia que possui grupos reativos laterais. Juntamente com as espécies iniciais, há formação de novas ligações, o que proporciona a junção das cadeias em crescimento, formando assim uma estrutura em rede.

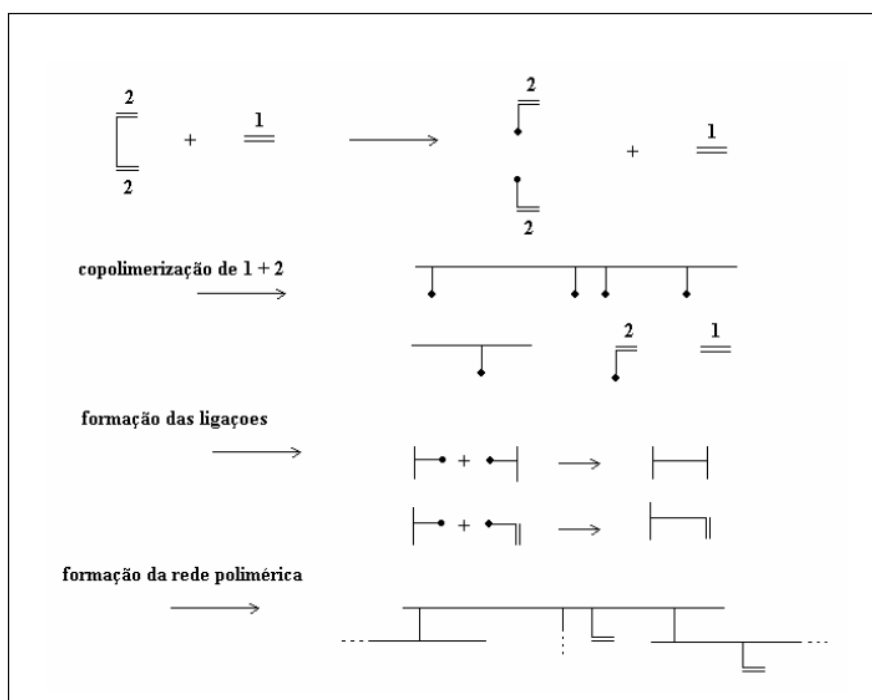


Figura 3.9: Formação de rede polimérica entre um monômero vinílico e um dieno.

A polimerização em cadeia ocorre quando uma espécie reativa  $I$ , denominada iniciador, reage com os monômeros para iniciar a polimerização. As espécies reativas podem ser radicais livres, cátions e ânions. A espécie reativa é adicionada à molécula monomérica pela reação com a ligação  $\pi$  para formar um novo radical, cátion ou ânion, conforme Equações 3.1 a 3.3:



Inibidores e retardantes são espécies que agem reagindo com o iniciador e radicais em propagação de forma a retardar ou parar a reação de polimerização. Os inibidores reagem com todos os radicais e a reação é completamente interrompida até que eles sejam totalmente consumidos. Os retardantes são menos eficientes e reagem apenas com uma

porção dos radicais e, com isso, as reações ocorrem em velocidade muito lenta. Os inibidores podem ser impurezas presentes no monômero ou então podem ser algum tipo de contaminação durante o manuseio dos reagentes. O oxigênio é o inibidor mais comum que pode estar presente numa reação de copolimerização via radical livre e o mesmo deve ser removido sempre que esta reação for iniciada. Se for assumido que a reatividade é função apenas da última unidade monomérica adicionada à cadeia em crescimento, quatro reações (Equações 3.4 a 3.7) são possíveis:



Onde  $k$  representa a constante de velocidade para cada uma das reações, com o primeiro algarismo do índice representando a última unidade monomérica da cadeia em crescimento e o segundo índice, a unidade monomérica a ser adicionada na reação específica. Assim, por exemplo,  $k_{12}$  é a constante de velocidade de propagação de uma cadeia em crescimento com final  $M_1^*$  adicionada ao monômero  $M_2$ .

As velocidades de desaparecimento dos monômeros podem ser expressas pelas Equações 3.8 e 3.9.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad \text{Eq. (3.8)}$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad \text{Eq. (3.9)}$$

As Equações 3.8 e 3.9 podem ser divididas para se chegar à razão das velocidades com que os dois monômeros são adicionados ao copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]}$$

Eq. (3.10)

Assumindo que o regime é permanente, as concentrações de  $[M_1^*]$  e  $[M_2^*]$  são constantes e após rearranjos obtém-se a equação 3.11:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_1[M_1] + r_2[M_2])}$$

Eq. (3.11)

onde

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

Eq. (3.12)

e

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Eq. (3.13)

As constantes  $r_1$  e  $r_2$  representam a reatividade de cada monômero. A reatividade é definida como sendo a razão entre a probabilidade de um monômero adicionar outro igual em relação à probabilidade dele adicionar o outro monômero. Avaliando-se os valores que  $r$  pode ter, verifica-se que para um valor de  $r_1$  maior que a unidade, a espécie  $M_1$  adiciona-se preferencialmente a  $M_1$  mais que a  $M_2$ , enquanto que para valores de  $r_1$  menor que a unidade,  $M_1$  adiciona-se preferencialmente a  $M_2$ .

As razões de reatividade definem parte da estrutura de disposição dos meros no copolímero:

- Caso 1:  $r_1 = r_2 = 0 \rightarrow$  perfeitamente alternado

- Caso 2:  $r_1 = r_2 = \infty \rightarrow$  mistura física entre homopolímeros
- Caso 3:  $r_1 \cdot r_2 = 1 \rightarrow$  polimerização ideal, mesma preferência de adição
- Caso 4:  $r_1 \approx r_2 \rightarrow$  nenhuma preferência - copolímero aleatório (ROSEN, 1992).

### 3.3. Nanopartículas de prata

Nanopartículas metálicas tem sido extensivamente investigadas devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas substancialmente diferentes da maioria dos materiais. Esforços têm sido dedicados a síntese e caracterização de dispersões estáveis de nanopartículas de prata, ouro, e a outros metais nobres. A razão disto reside no fato de que essas partículas coloidais são úteis em uma ampla gama de áreas, como a fotografia, a catálise, rotulagem biológica, optoeletrônica, Espalhamento Raman (ZHENG, 2006 e GUANG-NIAN, 2008) materiais antiestáticos, biossensores. Nanopartículas de prata também podem ser usadas como aditivos para vários polímeros tais como PET, PP, PE e outros, em filtros de ar condicionado, lavadoras de roupas e refrigeradores (ZHANG, 2007 e KANG, 2010).

O efeito bactericida foi quantificado pela primeira vez por *Von Naegelis* contra algas, na forma de íons de prata. O uso de colóides de prata, ou seja, partículas nanométricas em solução de tamanho variando de  $10^{-9}$  m a  $10^{-6}$  m é relatado em documentos científicos do fim do século 18, sendo seu uso intensificado entre 1910 e 1920. Com a diminuição do tamanho das partículas de prata à escala nanométrica, sua eficácia antibacteriana aumenta devido à sua grande área superficial por unidade de volume. As nanopartículas de prata apresentam ação contra uma ampla faixa de microrganismos como bactérias, fungos e vírus. Além da prata, muitos outros metais foram estudados, resultando na seguinte escala de toxicidade contra microrganismos:  $\text{Ag} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Au} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Sn}$  (NETO, 2008).

Os íons de prata vinculam-se ao grupo reativo das células alvo ou organismo, resultando na sua precipitação e inativação. Existem muitos tipos de produtos usando as propriedades bactericidas da prata no mercado. Fibras naturais e sintéticas podem ter suas propriedades bactericidas melhoradas através da adição de nanopartículas de prata que se ligam quimicamente e de forma permanente em suas fibras, que podem ser usadas em várias aplicações, desde vestuários a equipamentos médicos. Tintas misturadas com nanopartículas de prata apresentam excelentes propriedades bactericidas, podendo matar bactérias patogênicas gram-positivas e gram-negativas (KANG, 2010).

Adicionalmente, a prata é o metal que apresenta a menor toxicidade para as células animais (colóides de mercúrio se mostraram extremamente tóxicos aos seres humanos). Os colóides de prata eram geralmente utilizados no tratamento de queimaduras e também como agentes quimioterápicos contra patologias provocadas por bactérias, como *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, *Tuberculosis* e *Streptococcus pneumoniae*. Como efeitos colaterais, a ingestão de prata em altas concentrações pode ocasionar problemas neurológicos, nos rins, indigestão, dores de cabeça e a Argyria, patologia que causa o azulamento da pele (NETO, 2008 e FUNG, 1996).

Estudos da atividade antimicrobiana nas seguintes bactérias *P. aeruginosa*, *V. cholera*, *E. coli* e *S. typhus* mostraram que concentrações de 75µg/ml são suficientes para inibir o crescimento das mesmas. Porém, apesar do efeito bactericida dos compostos de prata ser bem conhecido, seu mecanismo de ação permanece ainda parcialmente obscuro. Já se sabe que sua ação nas três diferentes formas da prata: metálica, nanopartículas e íons é diferente. A reatividade das nanopartículas de prata está relacionada principalmente ao seu tamanho, demonstrando, aquelas com o tamanho por volta de 5 nm, ação contra as bactérias Gram negativas. Nessas ocorre o fenômeno de troca da estrutura eletrônica na superfície, deixando as mesmas mais reativas (NETO, 2008).

### 3.3.1. Métodos de preparação das nanopartículas de prata

Desde as últimas décadas, certo número de métodos vem sendo relatado para a preparação de nanopartículas de prata, incluindo redução química (redução química de íons de prata em solução aquosa ou não aquosa), redução eletroquímica, fotorredução, microemulsão e radiação  $\gamma$ .

As nanopartículas preparadas por esses métodos possuem propriedades superiores mas na maioria das vezes é necessário a utilização de solventes orgânicos ou agentes redutores tóxicos como N,N-dimetilformamida e borohidreto de sódio (GUANG-NIAN, 2008 e YIN, 2002). Por outro lado, os métodos físicos requerem equipamentos avançados e condições rigorosas para a preparação das nanopartículas de prata (ZHENG, 2006).

Por isso, a redução química dos íons metálicos em solução ou em atmosferas redutoras a altas temperaturas são rotas comuns para a produção das nanopartículas. Infelizmente, as nanopartículas de Ag desprotegidas são suscetíveis a agregação irreversível em solução, devido ao seu pequeno tamanho e forma (LEI, 2009). Com a coalescência das nanopartículas, estas podem perder suas propriedades características. Assim, um fator importante no método de redução química é evitar a aglomeração das nanopartículas de prata durante a síntese e estabilização.

Compostos orgânicos, tais como surfactantes, polímeros e ligantes de estabilização, normalmente são utilizados para passivar as partículas e impedi-las de agregar-se. Os compostos orgânicos podem inibir a coalescência e permitir que nanopartículas isoladas sejam produzidas. Materiais poliméricos são geralmente usados como agentes de proteção para evitar a aglomeração, através de sua interação com partículas pequenas. A escolha de um agente de proteção especial é talvez um dos fatores mais importantes na preparação de nanopartículas. Devido ao processo de crescimento dos nanocristalitos controlado pelo tipo de estabilizante, é possível manipular a forma e o tamanho das nanopartículas de prata. A Tabela 3.4 resume alguns métodos de preparação empregados (ZHANG, 2007).

Tabela 3.4: Preparação de nanopartículas de prata usando diferentes métodos (ZHANG, 2007)

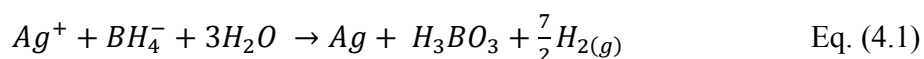
<i>Método</i>	<i>Agente Redutor ou Solvente</i>	<i>Agente Protetivo</i>	<i>Morfologia da partícula</i>
Redução Química em solução aquosa	Citrato de Sódio NaBH <sub>4</sub> Etileno Glicol	Citrato Dodecanotiol PVP	Nanofios Nanoesferas Nanoprismas
Redução Química em solução não-aquosa	DMF  DMAC	PVP  PEG	Nanoprismas e esferas Nanoesferas
Redução por Irradiação	irradiação $\gamma$	PVP	Nanoesferas
Microemulsão	NaBH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	PFPE-NH <sub>4</sub> Dodecanotiol	Nanoesferas Nanopartículas hexagonais
Métodos Bioquímicos	Peptídeo	Peptídeo	Nanopartículas hexagonais, esféricas e triangulares

A dispersão dessas nanopartículas normalmente exibe uma cor muito intensa devido à absorção do plasmon de ressonância, que pode ser atribuído a oscilação coletiva dos elétrons condutores que é induzida por um campo magnético. Tem sido demonstrado que o tamanho, morfologia, estabilidade e propriedades (químicas e físicas) dessas nanopartículas possuem uma forte dependência das condições experimentais e do tipo de método de preparação. Assim, a escolha do método de síntese depende das exigências a que serão submetidos os materiais (YIN, 2002 e ZHANG, 2007).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Síntese da solução de nanopartículas de prata

O método utilizado neste trabalho para a produção das nanopartículas de prata consiste na redução química de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), fornecido pela Synth, com borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), fornecido pela Vetec, segundo a equação 4.1:



Nesta rota de síntese, há a redução de íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) para prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) seguida de uma agregação controlada resultando na formação das nanopartículas de prata metálica, segundo a equação 4.2:



As concentrações iniciais estudadas das soluções de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{NaBH}_4$  foram de  $0,001\text{mol.L}^{-1}$ . Preparou-se amostra com as características indicadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentrações iniciais das soluções de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{NaBH}_4$

Volume de $\text{AgNO}_3$ (mL)	Volume de $\text{NaBH}_4$ (mL)	Concentração final de $\text{AgNO}_3$ ( $10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$ )	Concentração final de $\text{NaBH}_4$ ( $10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$ )
15	85	15	85

De acordo com Andrade (2008), existe um valor limite em que o  $\text{AgNO}_3$  não é mais reduzido pelo  $\text{NaBH}_4$ , ou as nanopartículas formadas não conseguem manter-se estáveis devido à alta densidade de nanopartículas presentes, levando à sua precipitação parcial ou

desestabilização. Este valor está entre  $20 \times 10^{-5}$  e  $25 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de concentração final de AgNO<sub>3</sub>. Devido a tais fatores, optou-se em produzir amostras com concentração de  $15 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>.

Para a produção da solução de nanopartículas, procedeu-se da seguinte forma: gotejou-se, a uma velocidade de 1mL/min, a solução de AgNO<sub>3</sub> na solução de NaBH<sub>4</sub> sob agitação, ambos a temperatura de aproximadamente 5°C. A temperatura foi mantida constante utilizando-se um banho de água e gelo. Para monitorar a temperatura, utilizou-se termômetro de mercúrio graduado de -10 a 100°C com precisão de 0,1°C.

Para manter a velocidade de gotejamento constante, utilizou-se uma agulha de aço inoxidável acoplada a uma seringa plástica descartável de 5mL (Figura 4.1) onde o gotejamento ocorreu por efeito da gravidade. Após a síntese, esperou-se cerca de 15 minutos com a solução ainda no agitador magnético. Passado esse período retirou-se a solução do banho gelado e esperou-se atingir a temperatura ambiente, armazenando-a em frasco âmbar, em geladeira por período de até 4 dias.

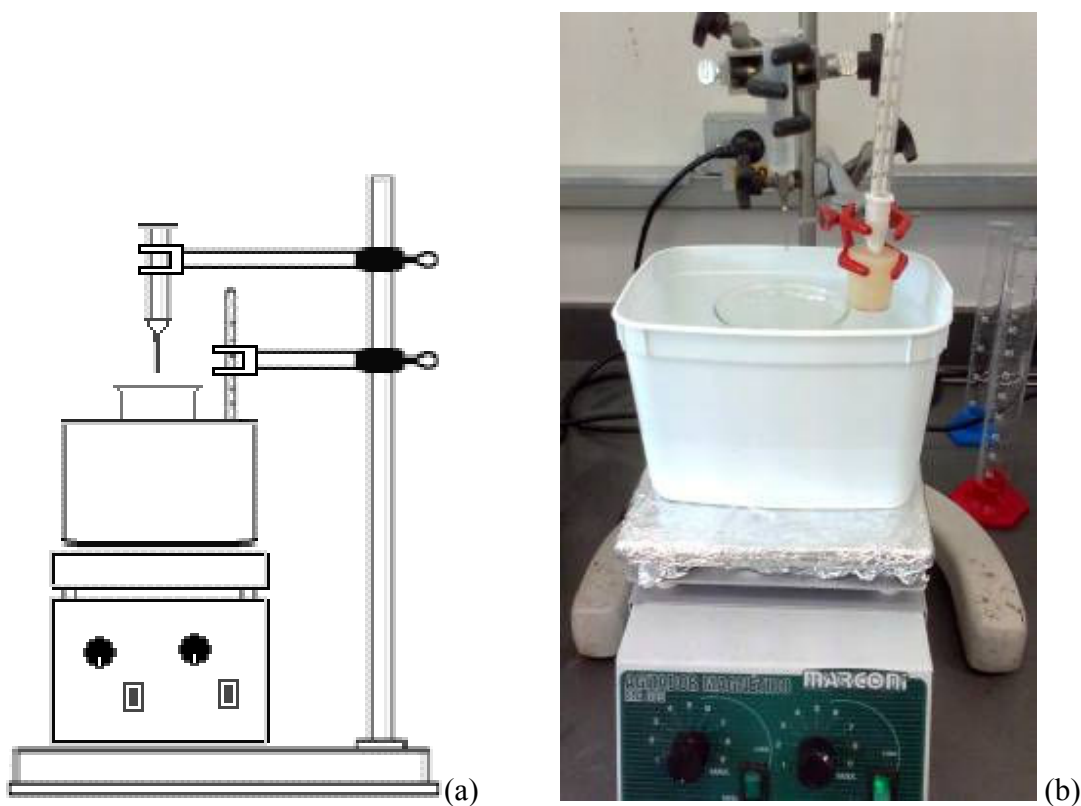


Figura 4.1: Esquema da montagem utilizada para síntese de nanopartículas de prata (a). Foto do aparato experimental (b): 1 – Seringa com agulha gotejando solução de  $\text{AgNO}_3$ ; 2 – Recipiente com solução de  $\text{NaBH}_4$ ; 3 – Banho gelado (água e gelo); 4 – Agitador magnético; 5 – Termômetro.

## 4.2. Síntese dos látices

### 4.2.1. Materiais

- Água: toda a água, meio dispersivo, utilizada nas sínteses, foi deionizada;
- Solução de nanopartículas de prata, preparada conforme Capítulo 4.1;
- Agente Hidrofóbico: Hexadecano  $\geq 99,0$  ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ ) fornecido pela M Tedia;
- Gases: Nitrogênio grau analítico (5.0) para as reações de polimerização;

- Iniciador: Persulfato de amônio (APS –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), termo iniciador, com grau de pureza 99% e fornecido pela Synth;
- Surfactantes: Lauril sulfato de sódio (LSS), surfactante iônico,  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na})$ , solubilidade em água (20°C): 150g/L. (25%p/V). Fornecido pela Cognis / Nonilfenol 30 EO, surfactante não-iônico (Ultranex NP 300®), fornecido pela Oxiteno.
- Monômeros: Acrilato de Butila ( $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) / Estireno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ ) / Ácido Acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) / Trietilenoglicol dimetacrilato ( $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2]_2$ ), todos com 99% de pureza e fornecidos pela Aldrich.

A Tabela 4.2 contém dados referentes às formulações das amostras A, B, C e D, sintetizadas a partir do processo de polimerização em miniemulsão aquosa.

Tabela 4.2: Definição das formulações

Fase	Componentes	Amostras (g)			
		A	B	C	D
Aquosa	Água	72,22	0,00	49,73	0,00
	Solução AgNP	0,00	72,22	0,00	49,50
	Lauril Sulfato de Sódio	0,51	0,51	0,92	0,92
	Nonilfenol 30 EO	0,51	0,51	0,93	0,93
Orgânica	Acrilato de Butila	12,15	12,15	22,08	22,08
	Estireno	11,90	11,90	21,63	21,63
	Ácido Acrílico	1,26	1,26	2,30	2,30
	TEGDMA	0,06	0,06	0,12	0,12
	Hexadecano	1,27	1,27	2,30	2,30
Iniciador	Persulfato de Amônio	0,13	0,13	0,23	0,23
<b>TOTAL</b>		100,00	100,00	100,00	100,00

#### 4.2.2. Síntese dos látices via polimerização em miniemulsão

As reações de síntese foram conduzidas em processo batelada. Primeiro, preparou-se a fase constituída pelos monômeros orgânicos e o hidrófobo. Em seguida, essa foi transferida sob forte agitação, para outro recipiente contendo a fase aquosa, composta de água nas amostras A e C e pela solução de nanopartículas de prata nas amostras B e D, todas acrescidas de surfactantes. A mistura, denominada pré-emulsão, teve seu pH controlado com solução 1:1 de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e submetida ao processo de homogeneização via sonificação na tentativa de aumentar a área superficial e reduzir o tamanho das gotas. O teor de sólidos variou de  $25 \pm 1\%$  nas amostras A e B para  $45 \pm 1\%$  nas amostras C e D, mantendo as proporções dos monômeros em massa.

Parâmetros como tempo de sonificação (60% amplitude, 8min), concentração e tipo de surfatante (lauril sulfato de sódio, 0,5% e nonilfenol, 2% em relação à massa de monômeros), concentração e tipo do agente hidrofóbico (hexadecano, 5% em relação à massa de monômeros), concentração e tipo de iniciador (APS, 0,5% da massa de monômeros), temperatura de reação ( $80^\circ\text{C}$ ) e tempo de reação (5h) foram fixados.

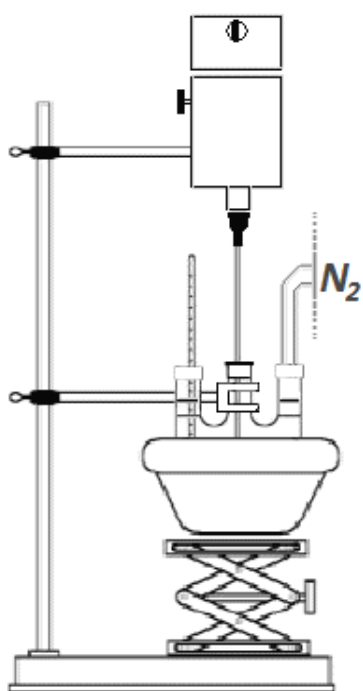
A pré-emulsão foi sonificada durante 8 minutos em um equipamento ultrassom Bransom Research, modelo Digital Sonifier 450, sob amplitude de 60% e uso no modo descontínuo, com pulsos de 5 segundos (*pulse on*) seguidos de 15 segundos de repouso (*pulse off*). Durante todo o processo de sonificação, a mistura permaneceu em banho de gelo para evitar polimerização por aquecimento devido à grande liberação de calor provocada pelo ultrassom (VILLANOVA, 2011).

Imediatamente após a sonificação, a miniemulsão foi transferida para o reator, sob agitação lenta de aproximadamente 150 rpm. Para dar início à polimerização, a temperatura foi elevada a  $80^\circ\text{C}$  e uma solução de persulfato de amônio em 1g de água foi adicionada, com pH ajustado (7,5 - 8,5). O reator foi mantido em atmosfera inerte de nitrogênio durante as 5 horas do processo de polimerização.

Em alguns casos, acrescentou-se hidropéroxido de cumeno ao final do processo juntamente com ácido ascórbico. Este par redox é considerado auxiliar e pode ser útil para a polimerização de monômeros residuais livres, garantindo maior conversão do sistema.

A montagem experimental utilizada para as reações de polimerização em miniemulsão está esquematizada na Figura 4.2, consistindo em:

- Agitador mecânico, com palheta simples;
- Manta aquecedora;
- Reator de vidro tipo balão tritubulado de 250 mL;
- Termômetro de mercúrio de 0 a 100 °C;
- Sistema para entrada de Nitrogênio;
- Suporte universal e garras.



(a)



(b)

Figura 4.2: Esquema da montagem experimental (a) e Foto da montagem experimental do processo de polimerização em miniemulsão (b).

Os látices obtidos foram filtrados em malhas de poliéster (325#), evitando a passagem de possíveis grumos formados durante a polimerização e armazenados em frascos plásticos para as análises posteriores.

### **4.3. Caracterização da solução de nanopartículas de prata**

#### **4.3.1. Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível (UV-Vis)**

Quando a radiação eletromagnética, das regiões do UV ou do visível, passa através de composto que tem ligações múltiplas, uma parcela da radiação é, usualmente, absorvida pelo composto. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção de radiação ocorre pela subtração de energia do feixe de radiação provocada pela excitação dos elétrons de orbitais de baixa energia para orbitais de energia mais elevada (SOLOMONS, 2009).

Um dos termos amplamente utilizados em espectrometria UV-Vis é a absorbância  $A$ . A Figura 4.3 mostra uma solução absorvente de concentração  $c$  dentro de uma cubeta de caminho óptico  $b$ . Através dela passa um feixe de radiação de intensidade  $P_0$  (feixe incidente) e após passar pela amostra (feixe emergente) a intensidade passa a ser  $P$ . Quando a radiação atravessa um material, algumas frequências são removidas ou atenuadas pela absorção. A energia é transferida para átomos, íons ou moléculas que compõem a amostra. Se forem comparados os comprimentos de onda da radiação absorvida com as correspondentes cores do espectro, verifica-se que a cor da solução corresponde às cores complementares do espectro absorvido (ANDRADE, 2008).

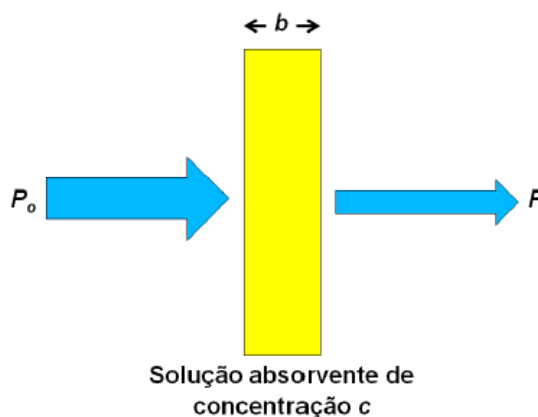


Figura 4.3: Atenuação do feixe de radiação por uma solução absorvente (ANDRADE, 2008).

A absorbância  $A$  de um meio é definida pela equação 4.3:

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

A absorbância cresce quando a atenuação do feixe torna-se maior. Segundo a Lei de Beer, a absorbância  $A$  é proporcional ao caminho óptico  $b$  através do meio, à concentração  $c$  das espécies absorventes e  $\varepsilon$  é uma constante de proporcionalidade conhecida como absortividade molar ou coeficiente de extinção e que varia de acordo com a substância como mostra a equação 4.4.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Como  $b$  é dado em centímetros e  $c$  em mol.L<sup>-1</sup>, a unidade de  $\varepsilon$  será então L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

O equipamento utiliza duas cubetas, uma de referência (contendo água deionizada) e outra para análise das amostras (solução de nanopartículas).

Para as análises espectrofotométricas na região do UV-visível, foi empregado um equipamento duplofeixe Analytik Jena AG, modelo SPERCORD 205 PC, utilizando cubetas de quartzo Hellma® Optik 100-Q com 10 mm de caminho ótico. Foi realizada uma leitura de varredura abrangendo a faixa de 190 a 1100nm com mudança das lâmpadas no comprimento de 300nm, devido ao interesse na região de absorção correspondente a aproximadamente 400nm. Foi empregado um intervalo de leitura correspondente a 2nm.

#### **4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este não seja transparente aos elétrons. O feixe de elétrons primários gerado por efeito termoiônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna óptico-eletrônica, sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados, fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto (ORÉFICE, 2005).

A morfologia da solução de nanopartículas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura no equipamento Philips XL-30. O potencial de aceleração dos elétrons variou de 20 a 25 KV. Para o preparo das amostras, gotas da solução foram depositadas sobre lamínulas de silício, utilizadas em microscopia e deixadas secar em temperatura ambiente por 48h. As amostras foram então recobertas com camada de ouro por meio de equipamento metalizador Sputter Coat S150B Edwards.

#### 4.4. Caracterização dos látices poliméricos

##### 4.4.1. Determinação do teor de sólidos por gravimetria

Para a realização dos ensaios gravimétricos, depositou-se cerca de 0,1g de cada látice sintetizado (amostras A, B, C e D), em vidros de relógio, previamente secos e pesados ( $m_{vr}$ ) e colocados em estufa a 60°C por 24h. Após este período, os recipientes foram mantidos em dessecadores até atingirem a temperatura ambiente e posteriormente pesados ( $m_{aq}$ ). A diferença entre a massa antes ( $m_a$ ) e depois da secagem ( $m_{aq}$ ) conforme equação 4.5 foi determinada e representou a porcentagem do teor de sólidos presente ( $P_{sólidos}$ ) nas amostras. As análises foram feitas em triplicatas.

$$P_{sólidos} = \frac{m_{aq} - m_{vr}}{m_a} \times 100 \quad \text{Eq. (4.5)}$$

##### 4.4.2. Determinação do pH

O pH foi verificado por medida direta, empregando pHmetro digital marca Digimed modelo DM-22. As medidas foram feitas em triplicata.

##### 4.4.3. Avaliação da viscosidade

A viscosidade aparente dos látices sintetizados foi determinada empregando-se o viscosímetro Brookfield (modelo RV-DVII + Pro). As análises foram realizadas utilizando-se os adaptadores para pequenas quantidades de amostra, Enhanced UL Adapter para as amostras A e B e *spindle* SC4-21 para as amostras C e D, todas termostatisadas a 25°C. As leituras foram efetuadas a 200 e 100 rpm. O resultado é a média de 10 leituras do aparelho

efetuadas a intervalos de 5 segundos, com períodos de tempo de equilíbrio entre um parâmetro de rotação e outro de 60 segundos.

#### **4.4.4. Avaliação do tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica**

O diâmetro médio das partículas foi determinado através do analisador de tamanho de partículas (granulômetro) por difração laser, da marca Sympatec Helos, modelo Vectra, com comprimento focal de 20mm.

#### **4.5. Caracterização dos nanocompósitos**

Os filmes de nanocompósitos foram obtidos por vazamento, depositados em moldes de polipropileno e secos em estufa durante 48h a aproximadamente 60°C.

##### **4.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR)**

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, conforme mostrado na Figura 4.4. A porção de maior utilização é a do infravermelho médio, MIR, situada entre  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ .

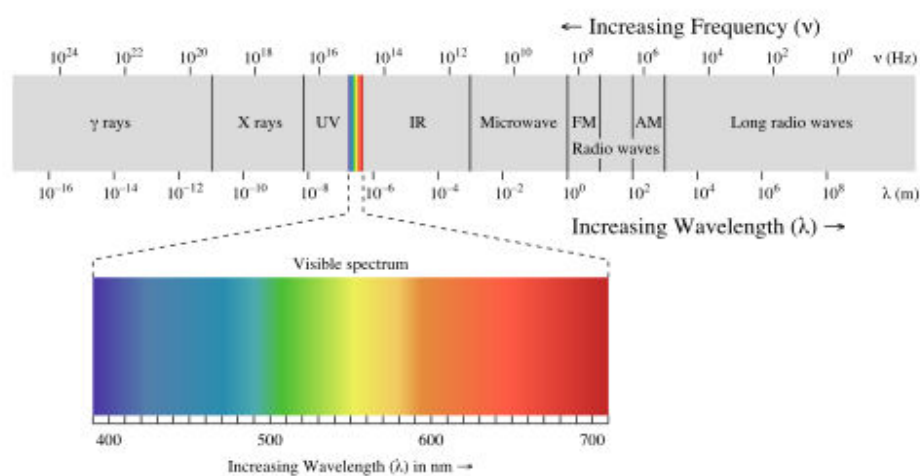


Figura 4.4: Espectro Eletromagnético

Na faixa aproximada de  $10.000$  a  $100 \text{ cm}^{-1}$ , a radiação infravermelha converte-se quando absorvida, em energia de vibração molecular. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas de vibração-rotação que ocorrem entre  $4.000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, conforme mostra a equação 4.6:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{Eq. (4.6)}$$

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem.

Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção da energia radiante (SILVERSTEIN, 2000). As diferentes faixas de energia, associadas aos grupos orgânicos ativos no infravermelho podem ser visualizadas na Figura 4.5 (ORÉFICE, 2005).

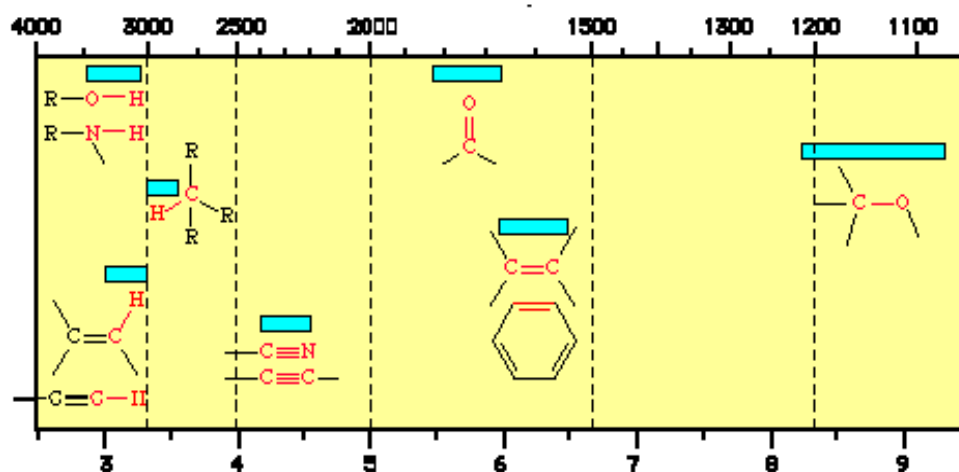


Figura 4.5: Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho (ORÉFICE, 2005).

A técnica conhecida como reflexão total atenuada (ATR) ou espectroscopia de reflexão interna permite a obtenção de espectros qualitativos de sólidos, independente da espessura. Esta técnica baseia-se no fato de um feixe de luz refletido internamente de um meio transmissor penetrar uma pequena distância além da superfície refletora e retornar ao meio transmissor durante o processo de reflexão. Se o material da amostra com índice de refração menor do que aquele do meio transmissor é posto em contato com a superfície refletora, a luz atravessa o material até a profundidade de alguns micrômetros, produzindo-se, assim, um espectro de absorção (SILVERSTEIN, 2000).

As amostras foram analisadas no aparelho Termo Nicolet Nexus 470 FT-IR da Thermo Electron Corporation, submetidas à análise direta (ATR) e os resultados foram mostrados sob a forma de espectro de absorbância. A leitura foi realizada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  acumulando 32 espectros. Foram coletados 1868 pontos, com uma distância entre eles de aproximadamente 2  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros dos monômeros precursores foram obtidos no mesmo equipamento, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados foram apresentados também sob a forma de espectro de absorbância e podem ser visualizados no Anexo D.

#### **4.5.2. Termogravimetria (TG)**

A termogravimetria consiste basicamente em uma balança de alta precisão associada a um forno, no qual se pode controlar a taxa de aquecimento ou manter a temperatura constante. Registra-se a variação de massa durante o aquecimento. A atmosfera à qual a amostra está submetida também pode ser controlada. As possibilidades são atmosferas inertes, geralmente nitrogênio ou argônio, ou atmosferas oxidantes, geralmente ar sintético ou oxigênio. O que se mede é a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura (com rampa de aquecimento) ou do tempo (medida isotérmica).

A variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Geralmente se registra a temperatura de início de perda de massa ( $T_i$ ), porém podem ocorrer diversos processos de perda de massa. Estes aparecerão na curva na forma de patamares. Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa,  $T_i$ , menor é a estabilidade de um material às condições do experimento. O teor de resíduos depois da degradação térmica também pode ser determinado a partir das curvas TG (DE PAOLI, 2008; ORÉFICE, 2005). Os principais tipos de curvas termogravimétricas ou curvas TG podem ser visualizados na Figura 4.6.

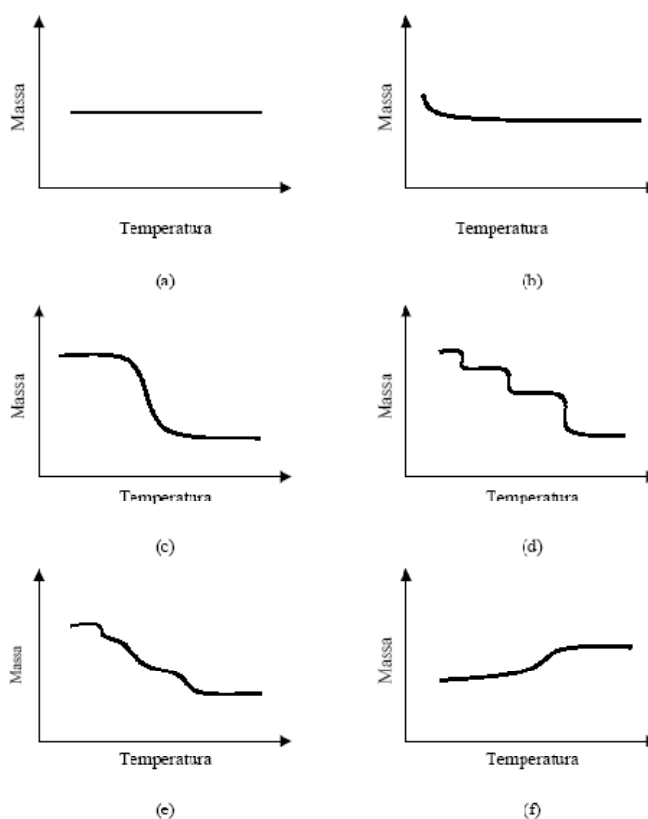


Figura 4.6: Principais tipos de curvas TG. (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa (ORÉFICE, 2005).

Um aumento da resolução das curvas de TG mais complexas pode ser obtida colocando os resultados na forma diferencial ( $d_{\text{massa}}/d_{\text{tempo}} - dm/dt$ ). Esta análise é conhecida como análise termogravimétrica diferencial – DTG. As análises DTG são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TG além de que as temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTG correspondem ao começo e ao fim das transformações além de indicar mais claramente a ocorrência dos diversos processos de perda de massa. A Figura 4.7 compara curvas de TG e DTG (ORÉFICE, 2005).

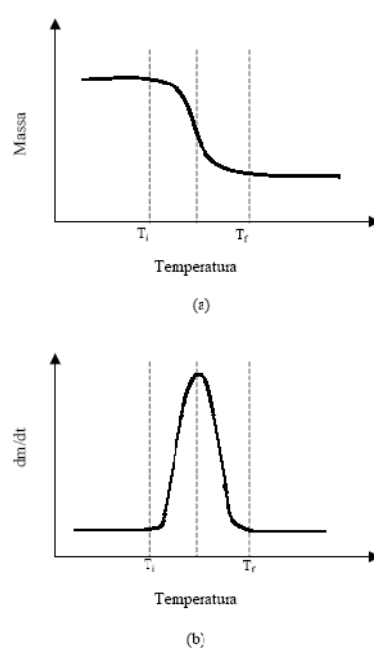


Figura 4.7: Comparação de curvas de TG (a) e DTG (b) (ORÉFICE, 2005).

As análises dos filmes foram realizadas em um analisador termogravimétrico da *TA Instruments*, modelo TGA 2950 Hi Res em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50mL.min<sup>-1</sup>. A massa analisada de cada filme foi de cerca de 10mg. Utilizou-se porta amostra de platina e o aquecimento foi efetuado a uma razão de 10°C.min<sup>-1</sup> a partir da temperatura ambiente até 800°C.

As curvas apresentadas são o registro da massa em função da temperatura (TG) e a derivada primeira da variação da massa em relação à temperatura (DTG).

#### **4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa controlado de temperatura (SKOOG, 2002).

A calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma técnica utilizada para determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Ou seja, pode-se determinar se estão ocorrendo processos exotérmicos ou endotérmicos. A partir destes dados determinam-se as temperaturas onde ocorrem as transições de fase de primeira e de segunda ordem típica de polímeros. Transições como fusão são endotérmicas, ou seja, absorvem calor, e transições como cristalização são exotérmicas, ou seja, liberam calor. Ambas, em conjunto com a temperatura de transição vítrea, são amplamente utilizadas para caracterização de materiais (DE PAOLI, 2008). Assim como no TGA, no DSC as medidas podem ser feitas sob diversas atmosferas. A vantagem do DSC sobre o TGA é que se podem detectar reações exotérmicas ou endotérmicas que ocorrem sem mudança de massa. A Figura 4.8 mostra uma curva típica de DSC.

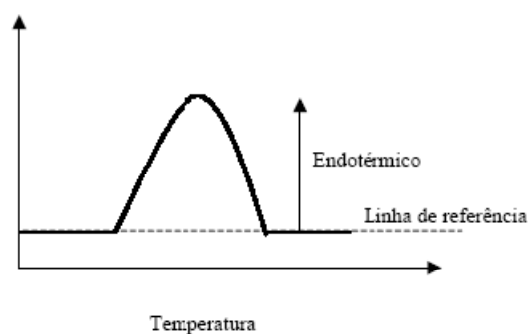


Figura 4.8: Curva típica de DSC (ORÉFICE, 2005)

A caracterização térmica dos filmes, por calorimetria exploratória diferencial, foi realizada no calorímetro 2920 Modulated DSC, da TA Instruments em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50mL/min.

Pequenas amostras, com as mesmas características daquelas usadas para os ensaios de TG (com aproximadamente 10mg), foram pesadas e colocadas em um cadinho de alumínio tampado e prensado.

Com a finalidade de remover a história térmica dos materiais, as amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento a partir da temperatura ambiente até 100°C, com razão de aquecimento de 20°C/min. Em seguida foram resfriadas a uma temperatura de aproximadamente -100°C, com auxílio de nitrogênio líquido e submetidas a um novo aquecimento à mesma taxa até a temperatura de 150°C. O resultado é apresentado na forma de fluxo de calor versus temperatura.

#### 4.5.4. Fluorescência de Raios - X (XRF)

A fluorescência de raios X (XRF – X-Ray Fluorescence) é uma técnica analítica multielementar usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X

característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas. A técnica de fluorescência de raios-X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, discos, etc (SHIMADZU, 2011).

As amostras dos filmes A, B, C e D foram analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva Shimadzu, modelo EDX-720, equipado com tubo de raios X de Rh. As análises foram realizadas nas seguintes condições: atmosfera de ar, colimador de 5mm e feitas leituras do elemento Titânio (Ti) ao elemento Urânio (U) durante 300s e tensão do tubo de 50keV. Os espectros são apresentados na forma de intensidade do feixe resultante (cps/ua) por energia (keV).

#### **4.5.5. Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. A análise das propriedades mecânicas de materiais é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção dos materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou de um produto. Dentre os ensaios mecânicos padronizados, utilizados na obtenção dos valores dessas propriedades, destacam-se: solicitação mecânica sob tração, flexão e compressão.

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são afixados em dispositivos chamados de garras, que por sua vez são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da Máquina Universal de Ensaios. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa (CANEVAROLO, 2004).

Através dos ensaios de tração, é possível medir vários parâmetros mecânicos. Dentre eles, estão descritos a seguir, os estudados neste trabalho:

*Módulo de Elasticidade em Tração ou Módulo de Young (E):* é a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material. É expressa em termos de força por unidade de área (MPa). O limite de proporcionalidade é a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer desvio da proporcionalidade entre tensão e deformação (Lei de Hooke).

*Resistência à Tração na Ruptura:* quando a máxima tensão sob tração sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio de tração ocorre na ruptura.

*Alongamento na ruptura:* O alongamento é a medida da ductilidade de um material. É o aumento no comprimento útil (medido após a ruptura) dividido pelo comprimento útil original. Um maior alongamento indica uma maior ductilidade. O alongamento de ruptura é o alongamento do corpo de prova no ponto de ruptura.

A caracterização mecânica foi realizada pela análise da curva de engenharia tensão x deformação em corpos-de-prova dos filmes obtidos segundo norma ASTM D683. Tais ensaios foram executados na Máquina Universal de Ensaio Instron 5800R com célula de carga de 100N de capacidade máxima. Foi também usado extensômetro de contato com alongamento máximo de 2.500%, usando trato útil inicial de 10mm. As dimensões dos corpos-de-prova usados na caracterização mecânica são mostradas na Figura 4.9.

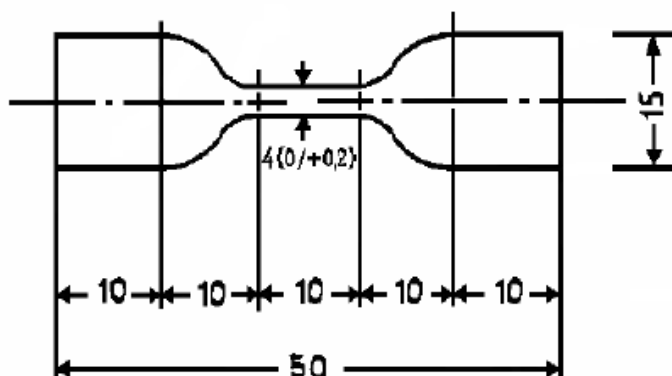


Figura 4.9: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.

Os valores das propriedades foram obtidos a partir da média das medidas de 3 amostras, em ensaios realizados com uma velocidade de  $50\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os valores de tensão máxima na ruptura e porcentagem de alongamento foram obtidos do pelo *software* BlueHill 2, Versão 2.16, fabricante Instron.

#### 4.5.6. Avaliação da Interface Filme/Substrato Polimérico

Para os ensaios de adesão do filme ao substrato polimérico, as amostras produzidas foram depositadas sobre substrato de Poliamida 6 (sem reforço e fornecidas pela Rhodia). A escolha deste substrato deve-se à sua elevada higroscopicidade, fator importante na formação de uma interface coesa com filmes de base aquosa.

As amostras A, B, C e D foram depositadas de forma contínua sobre placas com dimensões aproximadas de 50 X 50 X 5mm.

As placas de Poliamida foram submetidas a um tratamento prévio com lixa 1000 e desengraxe com álcool isopropílico. Este pré-tratamento objetivou aumentar a área de contato e eliminar impurezas, maximizando a adesão filme-substrato.

As amostras foram curadas em estufa a 60°C por aproximadamente 48h.

O método de avaliação é baseado no controle de eventual destaque, por ação de fita adesiva (Fita Filamentosa Tartan 8934, do fornecedor 3M), do revestimento submetido à incisão mediante lápis “quadriculador”. A avaliação é realizada através do cálculo da área do recobrimento removida pela fita, além de uma análise da integridade da borda da incisão segundo padrões visuais apresentados no Anexo A (COELHO, 2008).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização da solução de nanopartículas de prata

Colóides de nanopartículas de prata possuem tipicamente uma coloração amarelada, como mostrado na Figura 5.1, que corresponde ao espectro resultante da absorção de fótons com comprimento de onda em torno de 400nm, podendo variar dependendo da rota de síntese usada e do tamanho das nanopartículas presentes (ANDRADE, 2008). Os resultados de espectroscopia UV-Vis das nanopartículas de prata obtidas mostraram que elas possuem único pico de absorção óptica em torno de 390 nm, conforme mostrado na Figura 5.2, devido às oscilações coletivas dos *plasmons* superficiais, isto é, oscilações coletivas dos elétrons da banda de condução dos átomos constituintes das nanopartículas, induzidos pela luz incidente.



Figura 5.1: Aspecto da solução de nanopartículas de prata.

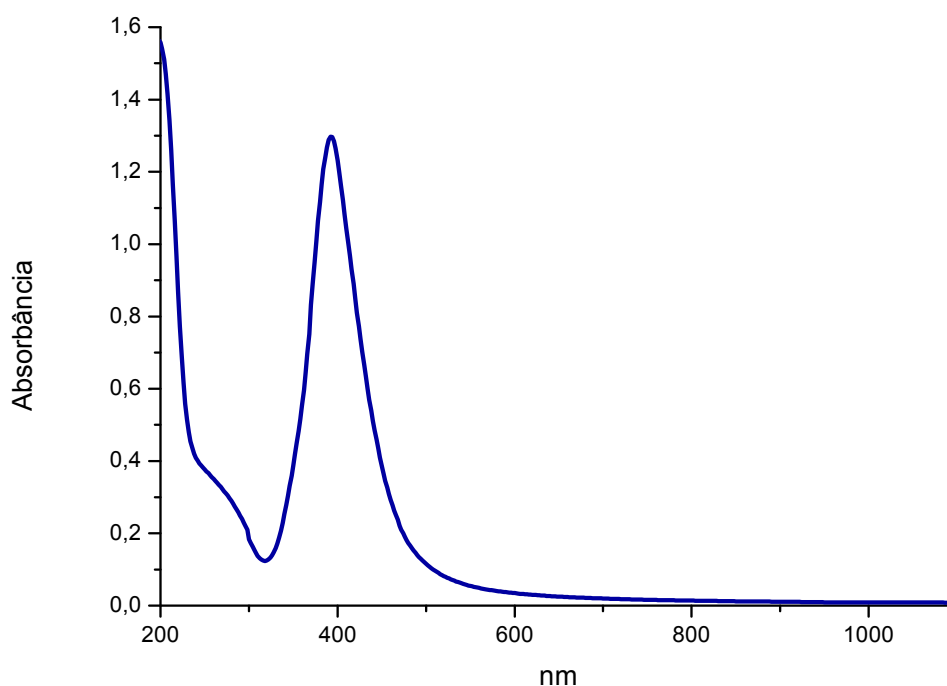


Figura 5.2: Espectro UV-Vis da solução de nanopartículas de prata sintetizada com concentração final de  $15 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  e  $85 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaBH}_4$ , sem qualquer tipo de diluição.

O pico único indica que as nanopartículas possuem geometria próxima à esférica, fazendo com que haja apenas um modo de oscilação dos plasmons superficiais. O valor máximo de absorção óptica ou absorbância é uma indicação do número de nanopartículas presentes na solução coloidal. Colóides que possuem um maior número de nanopartículas presentes possuem um maior valor de absorção óptica. Aumento na absorbância no UV-Vis é resultado de um aumento no número de partículas no colóide. Como resultado direto da Lei de Beer, já que quanto maior a concentração, maior a absorbância do meio. Outro parâmetro importante é o comprimento de onda no máximo de absorção ou posição do pico de absorção, este valor depende fortemente do tamanho médio das nanopartículas.

Nanopartículas menores tendem a ter o comprimento de onda do máximo de absorção deslocado para a região do ultravioleta, enquanto um aumento do tamanho médio das nanopartículas é seguido por um deslocamento para a região do vermelho. Ou seja, menor energia média do pico de plasmon indica um maior tamanho médio das nanopartículas (ANDRADE, 2008).

A geometria esférica também pode ser observada na micrografia obtida no MEV, apresentada na Figura 5.3.

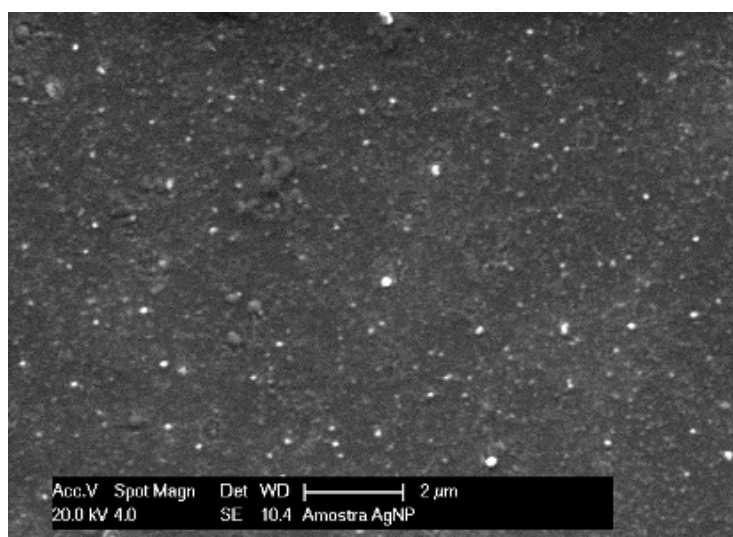


Figura 5.3: MEV da solução de nanopartículas de prata.

De acordo com Andrade (2008), as nanopartículas obtidas a partir da referida rota de síntese possuem tamanhos predominantemente menores do que 20nm (valores estes obtidos por Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS).

## 5.2. Caracterização dos látices

### 5.2.1. Teor de sólidos, pH e viscosidade

Os resultados relativos ao teor de sólidos apresentaram-se próximos dos valores teóricos estimados, sugerindo elevada conversão dos monômeros. A não conversão total pode ser devida à presença de inibidor (hidroquinona) nos monômeros, que não sofreram purificação prévia (VILLANOVA, 2011).

Os valores encontrados para o pH permaneceram entre 5 e 7. Esta variação pode estar relacionada a neutralização incompleta das pré-emulsões durante sua preparação.

As viscosidades aparentes foram iguais a 2,6 e 2,9cP para os copolímeros A e B com aproximadamente 25% de sólidos e 33 e 63cP para os copolímeros C e D, com aproximadamente 45% de sólidos. Os valores obtidos foram menores que os observados para alguns produtos comerciais (REICHHOLD, 2011). Dados obtidos nos testes de viscosidade podem ser visualizados no Anexo B. O cálculo de conversão foi feito utilizando a equação 5.1.

$$\% \text{conversão} = \frac{\text{teor de sólidos totais}}{\text{teor de sólidos teóricos} *}$$

Eq. (5.1)

\* monômeros

Os resultados dos testes físico-químicos podem ser visualizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores obtidos nos testes físico-químicos para as amostras A, B, C e D.

Propriedades	Látices			
	A	B	C	D
Teor de sólidos totais (%)	22,90 ± 0,02	23,10 ± 0,02	44,50 ± 0,02	43,80 ± 0,02
Conversão (%)	91,60	92,40	98,90	97,40
Viscosidade (cP)	2,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	33 ± 1	63 ± 2
pH	5,1 ± 0,1	5,3 ± 0,1	6,5 ± 0,1	6,1 ± 0,1

### 5.2.2. Tamanho médio das partículas

Os resultados obtidos sugerem que a técnica de polimerização empregada originou látices com partículas nanométricas e abaixo de 550nm (valores característicos de miniemulsão). O aspecto leitoso é resultado da interação da luz (absorção e difração) com as partículas (VILLANOVA, 2011).

Para o cálculo do tamanho médio das partículas, utilizou-se a ferramenta *Solver* do programa Microsoft Excel®. A partir dos dados gerados pelo Sympatec, plotou-se o gráfico e optou-se por uma regressão do tipo polinomial de ordem 4 devido a melhor aproximação. Com a equação gerada, atribuiu-se o valor de 50 para y (% passante acumulada) e, utilizando-se a ferramenta, obteve-se o valor de x (diâmetro da partícula) correspondente a fração passante. Este valor foi denominado diâmetro médio.

O tamanho médio das partículas pode ser visualizado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Tamanho médio das partículas

<b>Látice</b>	<b>Tamanho médio (nm)</b>
A	450
B	520
C	460
D	490

A granulometria dos látices e gráficos resultantes para obtenção do tamanho médio podem ser visualizados no Anexo C.

### **5.3. Caracterização dos nanocompósitos**

#### **5.3.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros das amostras A, B, C e D apresentaram-se bastantes semelhantes conforme Figura 5.4. Não se observaram interações relativas à prata adicionadas às amostras B e D.

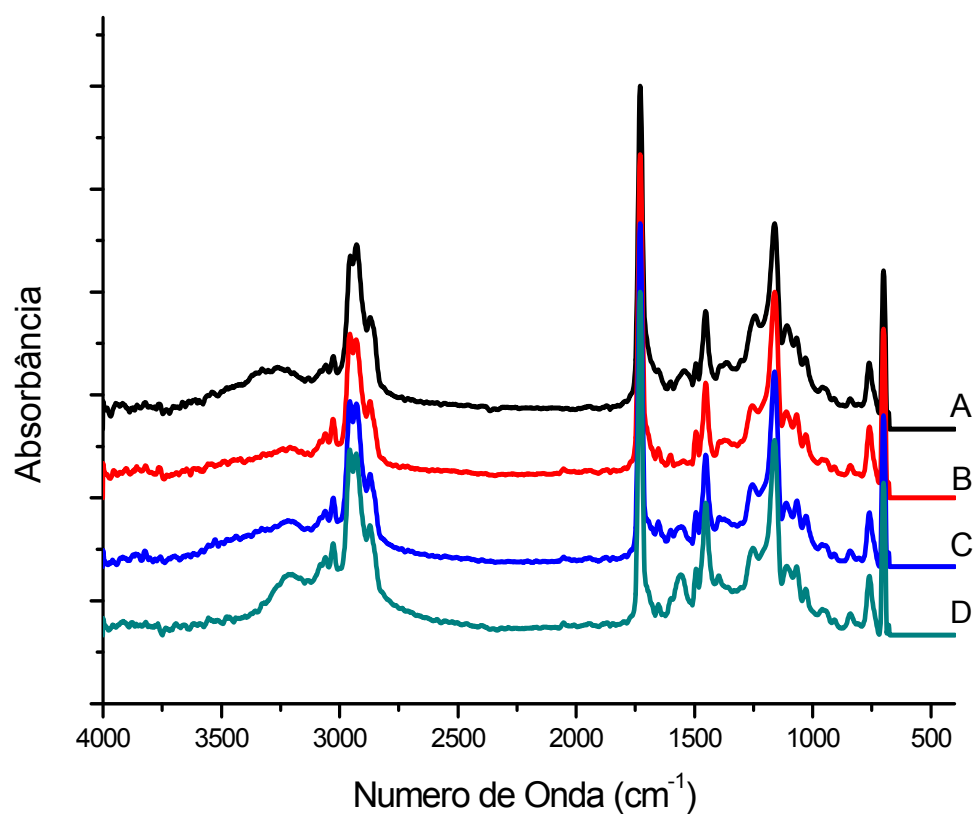


Figura 5.4: Espectros FTIR das Amostras

As amostras exibiram uma banda de absorção de grande intensidade em torno de  $1730\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=O), que caracterizam uma resina acrílica.

A presença de uma estrutura aromática, característica de estireno, foi facilmente visualizada pelas bandas de estiramento ou deformação axial de C-H de aromáticos, que ocorreram entre  $3100\text{cm}^{-1}$  e  $3000\text{cm}^{-1}$ . Além dessas, absorções em  $1453\text{cm}^{-1}$ ,  $1493\text{cm}^{-1}$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ , também características de compostos aromáticos, foram observadas. O espectro no IV das amostras apresentou bandas de absorção relativas às vibrações de deformação angular fora do plano de C-H a  $760$  e  $700\text{cm}^{-1}$ , reforçando a possível presença de um copolímero estireno/acrílico.

Em aproximadamente  $3200\text{cm}^{-1}$ , observou-se uma região de absorção larga, característica de deformação axial de O-H, associada possivelmente à presença do ácido acrílico.

A ausência de bandas em  $1635\text{cm}^{-1}$ , associadas com estiramento C=C indica a conversão de C=C em ligações C-C e sugere que a reação de polimerização foi bem sucedida.

A Tabela 5.3 resume as vibrações observadas nos espectros obtidos e suas respectivas atribuições (SILVERSTEIN, 2000, KESRALEK, 2002).

Tabela 5.3: Valores de absorbância das bandas observadas nos espectros.

<b>Vibração (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
3230	Estiramento axial de O-H
3100	Estiramento de C-H aromático
2956 / 2930 / 2873	Estiramento de C-H alifático
1730	Estiramento de C=O de ésteres
1600 / 1493 / 1453	Estiramento axial de C=C do anel aromático
1160	Estiramento axial de C-O
760 / 700	Deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático

### 5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea teóricas dos copolímeros A, B, C e D foram calculadas de acordo com a equação de Fox (equação 5.2):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

Eq. (5.2)

sendo  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  as frações em massa e temperaturas de transição vítrea, respectivamente, e sendo os índices 1 e 2 a indicação de cada componente (QUENTAL, 2010). De acordo com a Tabela 3.2 e valores do percentual em massa dos monômeros, obteve-se o valor de  $-2.4^\circ\text{C}$  ou  $270\text{K}$ .

A determinação dos valores experimentais de  $T_g$  (temperatura na qual os polímeros “amolecem” e observa-se o início de movimentos coordenados de longa distância) para todas as amostras foi efetuada na inflexão das curvas obtidas por DSC (mudança na linha de base) e são mostrados na Tabela 5.4. A polimerização foi realizada com a intenção de obter um copolímero com propriedades combinadas dos homopolímeros de estireno e acrilato de butila, esperando-se, portanto, encontrar uma  $T_g$  intermediária. Esse fato pode ser comprovado ao se comparar os valores de  $T_g$  dos copolímeros sintetizados com os obtidos para os homopolímeros, apresentados na Tabela 3.2.

A diferença entre os valores experimentais e teóricos pode ser devido a vários fatores tais como taxa de aquecimento, presença de ligações cruzadas e influência do tipo dos grupos laterais presentes na estrutura do polímero formado. Os valores de  $T_g$  obtidos se aproximam dos encontrados por ZHU et al (2008), que obtiveram valores próximos a  $20^\circ\text{C}$  para copolímeros baseados em estireno, acrilato de butila e ácido acrílico na razão de 48:48:2.

É possível observar um ligeiro aumento na temperatura de transição vítrea nas amostras B e D. Este aumento pode estar vinculado à presença de interações entre as cadeias do polímero e as nanopartículas de prata, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas e promovendo a formação de regiões de imobilidade ou mobilidade restrita ao redor das regiões preenchidas com as nanopartículas (ZHU, 2008).

A Figura 5.5 mostra as curvas DSC referente ao segundo aquecimento para os copolímeros A, B, C e D.

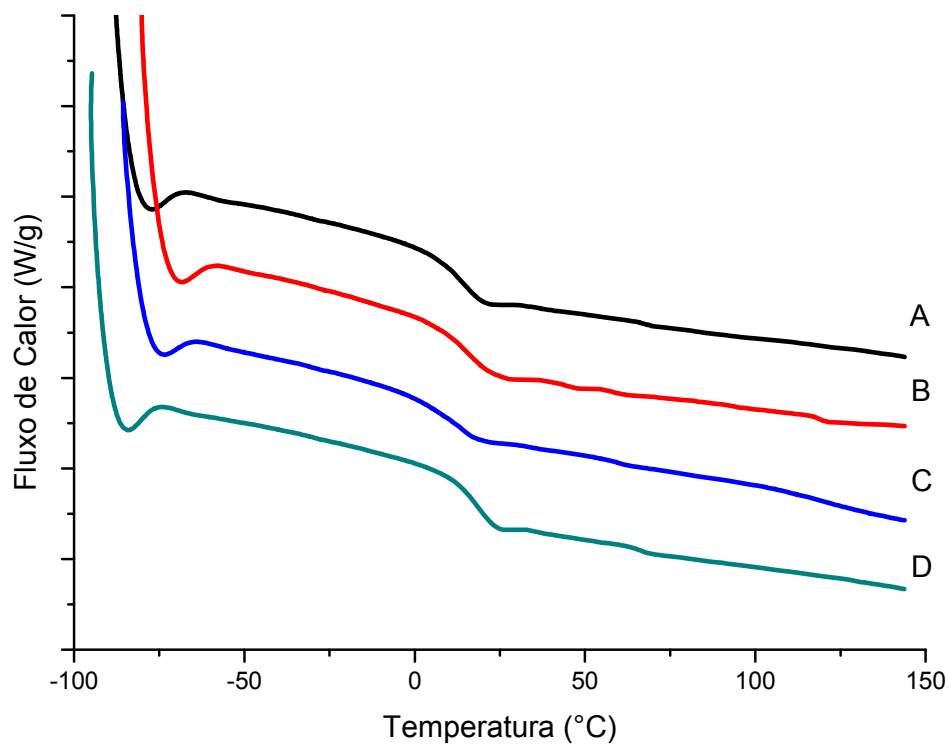


Figura 5.5: Curvas DSC para as amostras A, B, C e D referente ao segundo aquecimento.

Tabela 5.4: Valores de  $T_g$  experimentais

Copolímero	Temperatura de Transição Vítrea (°C)
A	13,8
B	16,5
C	13,6
D	17,2

### 5.3.3. Termogravimetria (TG/DTG)

De acordo com as análises termogravimétricas, todos os copolímeros apresentaram perfis de perda de massa semelhantes, decompondo-se termicamente em apenas um estágio. É possível que o efeito sinérgico entre as ligações entre o estireno e acrilato de butila tenham desempenhado um papel significativo na estabilidade dos polímeros formados. As curvas TG das amostras podem ser visualizadas na Figura 5.6.

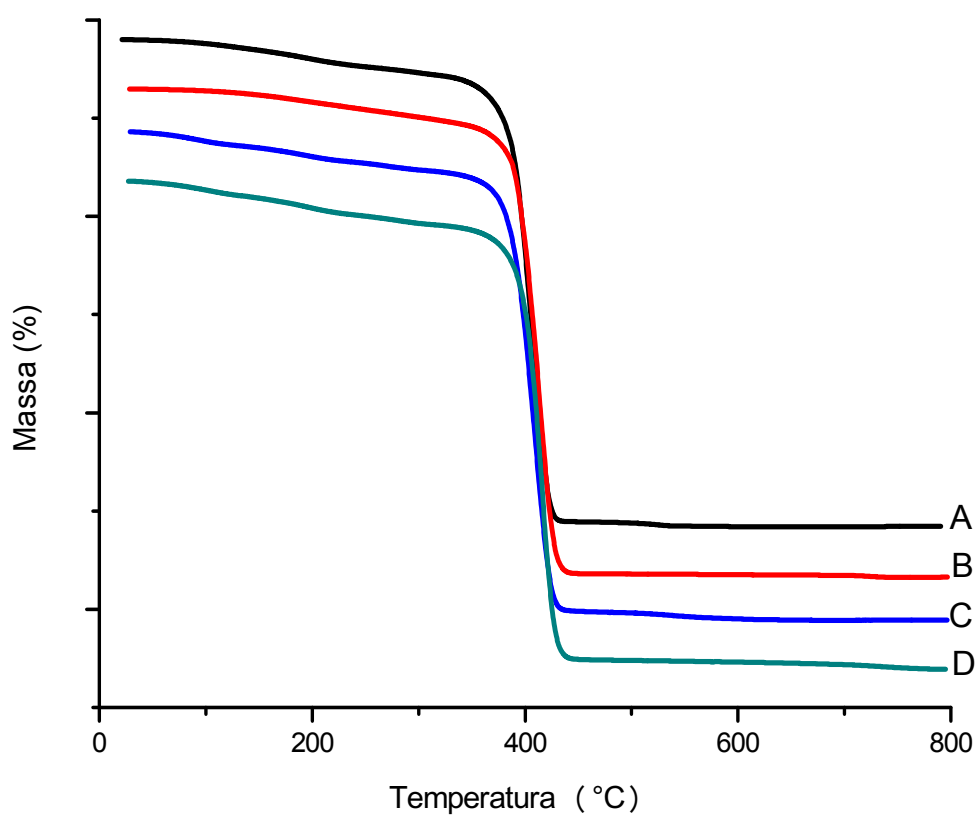


Figura 5.6: Curvas TG dos copolímeros.

A adição das nanopartículas de prata ocasionou ligeiro aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos. A temperatura de início de perda de massa ou temperatura inicial de degradação foi deslocada para valores superiores nas amostras B e D. As diferenças podem ser mais claras observando-se as curvas DTG na Figura 5.7. Os valores encontrados estão mencionados na Tabela 5.5. O pequeno aumento é devido à pequena quantidade de prata adicionada às formulações. A redução da mobilidade nestas amostras, evidenciadas pelo aumento da  $T_g$  e conseqüentemente uma maior restrição aos movimentos macromoleculares podem ter contribuído para uma menor dissipação da energia térmica, aumentando assim a temperatura de início de degradação. Em todas as amostras, praticamente toda a massa (99%) foi perdida em temperaturas próximas a 600°C.

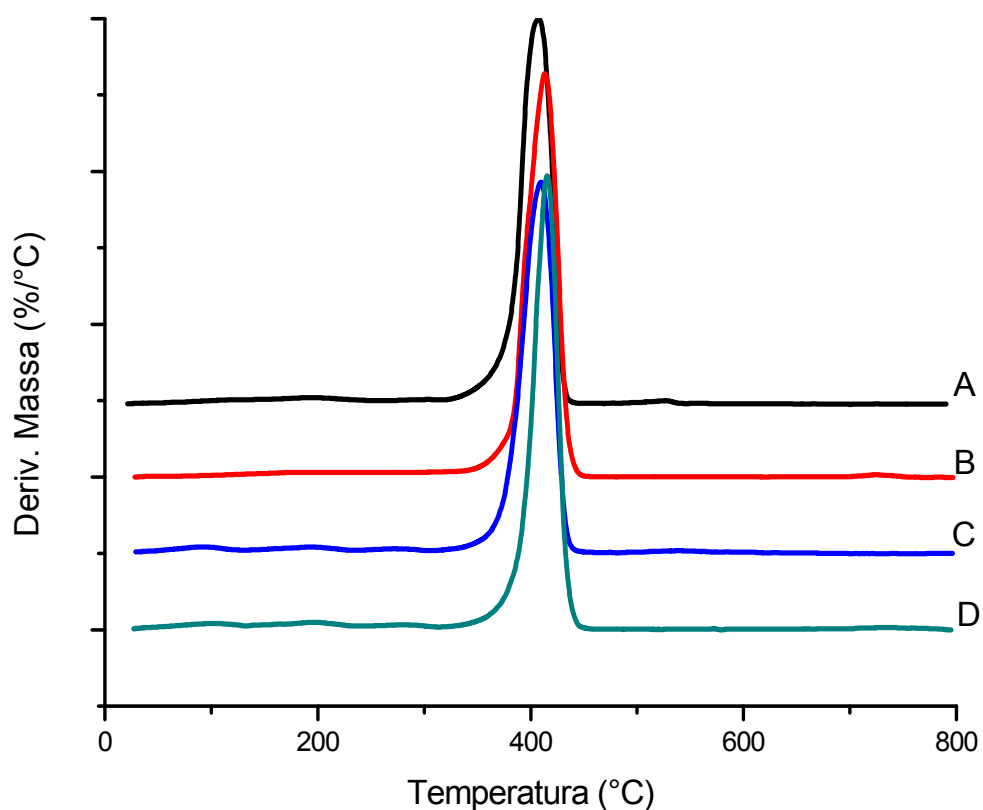


Figura 5.7: Curvas DTG dos copolímeros.

Tabela 5.5: Valores das temperaturas de início de perda de massa

Copolímero	T início degradação (°C)
A	386
B	391
C	387
D	398

#### 5.3.4. Fluorescência de Raios X (XRF)

Os espectros de fluorescência de Raios X obtidos para as amostras A, B, C e D podem ser visualizados na Figura 5.8.

Nas amostras B e D, verificou-se um pequeno pico em 22.16 keV correspondente a radiação  $K\alpha$  da prata (retirada de um elétron da camada K do elemento e saída de um elétron da camada L para ocupar esta posição). A presença desta radiação indica a incorporação da prata nas matrizes poliméricas das amostras produzidas com a solução de nanopartículas. A presença de uma região de radiação de grande intensidade correspondente aos raios X característicos do filtro de molibdênio utilizado durante a execução das análises. Os espectros gerados pelo Espectrômetro de Raios X são encontrados no Anexo E.

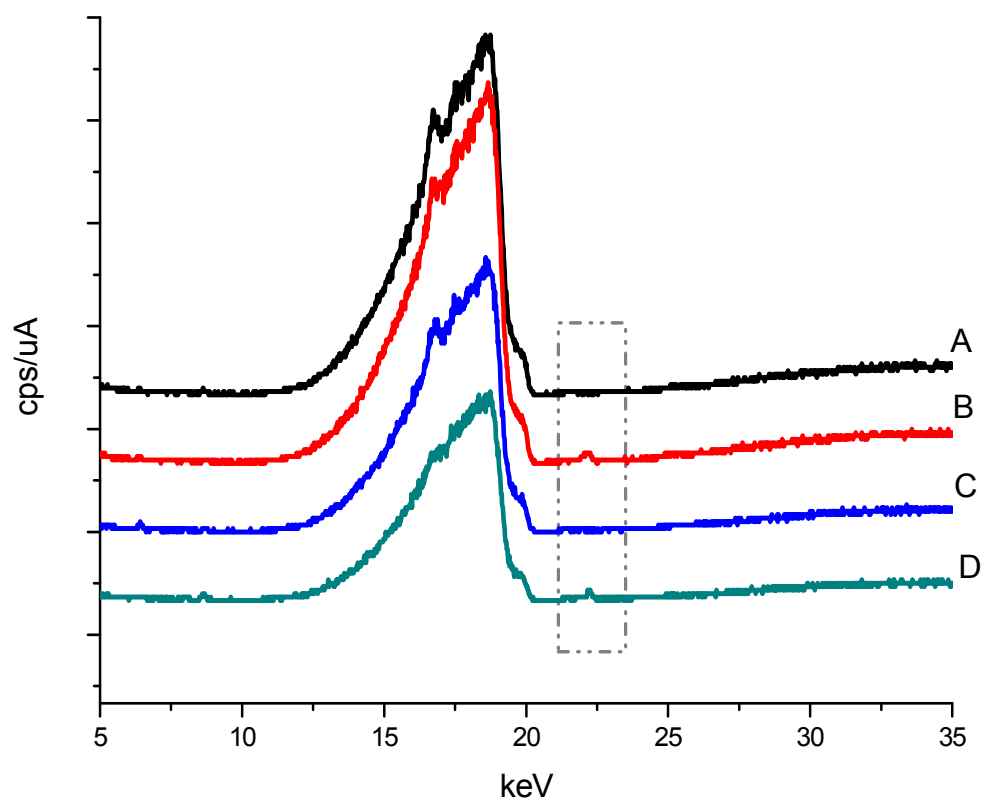


Figura 5.8: Espectros de fluorescência de Raios X

### 5.3.5. Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) e, portanto acima da  $T_g$  dos copolímeros (menor que  $20^{\circ}\text{C}$  para todas as amostras). Exemplos dos corpos de prova retirados para a execução dos testes podem ser visualizados na Figura 5.9. A cor amarelada das amostras com nanopartículas de prata (B e D semelhantes às soluções coloidais) sugere que o tamanho das nanopartículas foi preservado durante o processo de polimerização em miniemulsão.

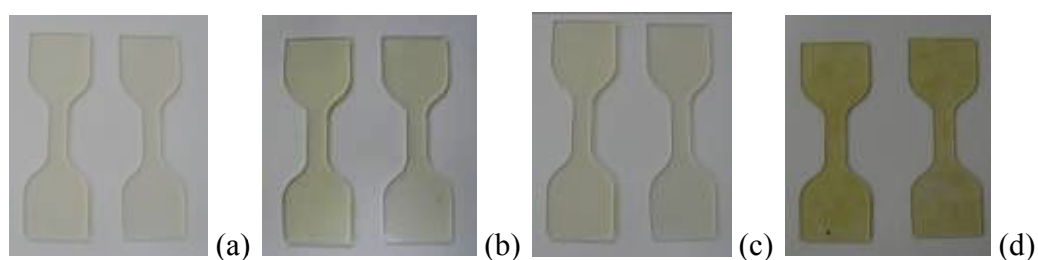


Figura 5.9: Corpos de Prova das Amostras A (a), B (b), C (c) e D (d).

Curvas representativas para cada grupo de amostras foram selecionadas e os gráficos de engenharia tensão x deformação são mostrados na Figura 5.10. As demais curvas obtidas podem ser visualizadas no Anexo F.

As curvas obtidas, semelhantes às de materiais elastoméricos, apresentaram grandes deformações recuperáveis sob pequenos níveis de tensão. Os valores de tensão máxima na ruptura e porcentagem de alongamento podem ser visualizados na Tabela 5.6. Os valores de módulo foram obtidos a partir de regressões lineares no início das curvas. Nestas regiões, cada deformação é reversível e o material é perfeitamente elástico, retornando completamente ao seu formato original após a retirada da carga aplicada devido ao realinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. O coeficiente angular na região de linearidade é denominado módulo de elasticidade e os valores encontrados também podem ser vistos na Tabela 5.6.

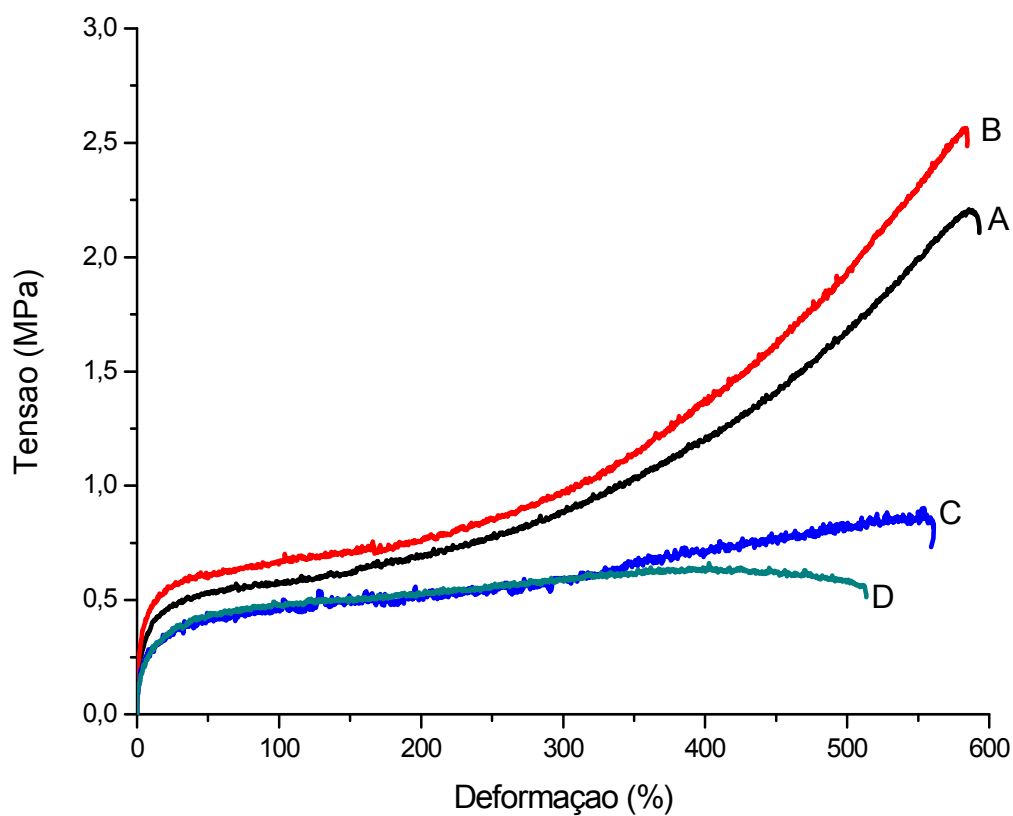


Figura 5.10: Curva tensão x deformação das amostras A, B, C e D.

Tabela 5.6: Propriedades mecânicas dos filmes.

Amostra	Módulo (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
A	$0,18 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,1$	$585 \pm 7$
B	$0,23 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,4$	$595 \pm 25$
C	$0,10 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,1$	$530 \pm 45$
D	$0,11 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,2$	$530 \pm 70$

Os valores de alongamento, aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura, foram semelhantes para todas as amostras, não sendo observadas interações relativas à presença da prata. A grande variabilidade observada pode estar relacionada à presença de falhas (bolhas) nos diferentes corpos de prova ensaiados. A Figura 5.11 mostra um corpo de prova sendo tracionado, demonstrando sua grande capacidade de deformação elástica.

A redução nos valores de módulo de elasticidade e tensão na ruptura para as amostras C e D pode ter influência com a quantidade de iniciadores acrescentada às amostras. As formulações C e D sofreram adição do par redox, hidróperóxido de cumeno e ácido ascórbico, para auxiliar na polimerização de monômeros livres. Os iniciadores podem estar atuando como formadores de defeitos no material. Além disso, amostras derivadas de látices de maior viscosidade (C e D) podem apresentar maior número de defeitos gerados no vazamento e formação do filme. A presença de cadeias moleculares de menores tamanhos também podem ter contribuído para a redução dos valores de E.



Figura 5.11: Fotografia tirada durante o ensaio de tração

### 5.3.6. Propriedades da interface Filme/Substrato Polimérico

O ensaio de adesão foi realizado com a finalidade de avaliar a interação superficial entre os filmes produzidos e o substrato de Poliamida 6. A metodologia de prova prevê a utilização de uma fita adesiva de características normalizadas para efetuar a extração do filme na região entalhada pelo quadriculador.

De acordo com o Anexo A - Parâmetros de avaliação para a prova de adesão do filme ao substrato – não se observou nenhum destaque dos fragmentos do revestimento. A escala de avaliação obtida foi Ad 0, indicando total adesão dos filmes ao substrato de Poliamida 6 conforme pode ser visualizado na Figura 5.12. Este resultado está de acordo com observado para resinas acrílicas estirenadas comerciais, que apresentam em suas propriedades a característica de excelente adesão (REICHHOLD, 2011).

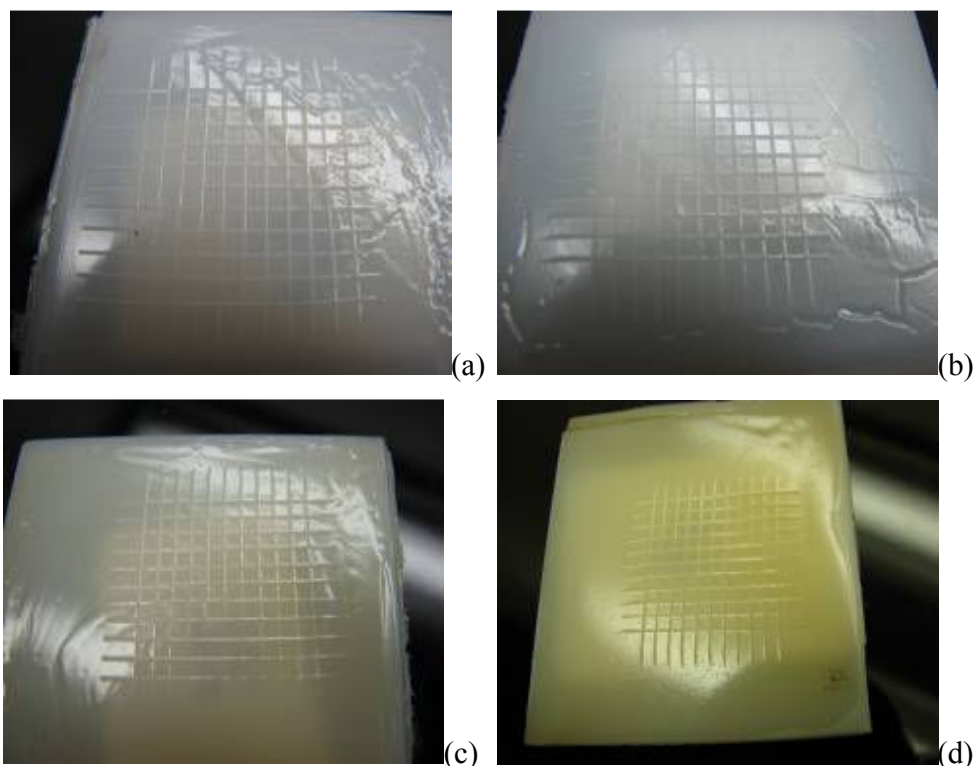


Figura 5.12: Fotos tiradas após o ensaio de adesão - Filmes A (a), B (b), C (c) e D (d).

## 6. CONCLUSÕES

A rota de síntese da solução de nanopartículas de prata foi eficaz e produziu solução de coloração amarelada com apenas um pico máximo de absorção óptica em torno de 390nm, devido às oscilações dos plasmons superficiais. As nanopartículas apresentaram morfologia esférica e de acordo com a literatura, tamanhos menores que 20nm.

Os látices obtidos com baixos e altos teores de sólidos, 25 e 45% respectivamente, produzidos a partir do processo de polimerização via radical livre em miniemulsão aquosa foram caracterizados em termos de tamanho de partículas. As medições mostraram diâmetros médios inferiores a 550nm.

Os experimentos de FTIR e XRF mostraram a eficiência do processo de copolimerização e evidenciaram a incorporação da prata nas matrizes poliméricas. Os resultados obtidos por meio das análises de DSC e TGA indicaram ligeira estabilização térmica nas amostras produzidas a partir da solução da nanopartículas de prata.

Foram observadas semelhanças no alongamento na ruptura das amostras em ensaio de tração, não havendo, pois, influência da prata nesta propriedade mecânica. Os valores de módulo de elasticidade e tensão de ruptura foram menores nas amostras que sofreram acréscimo do par redox para auxiliar na polimerização de monômeros residuais livre, possivelmente devido à geração de defeitos nesses materiais.

Nos ensaios de adesão não foi percebido destaque de fragmentos do revestimento, mostrando a excelência nas características de adesão dos materiais ao substrato de poliamida.

O presente trabalho demonstrou a possibilidade de se produzir nanocompósitos baseados nos monômeros acrilato de butila e estireno em presença de solução de nanopartículas de prata através da metodologia de polimerização em miniemulsão aquosa. Estes materiais

apresentam potencial de aplicação como recobrimentos especiais. Neste momento em que existe uma preocupação crescente com os problemas ambientais esse tipo de síntese é de alta relevância, principalmente para formulações com alto teor de sólidos. A relação sinérgica pretendida quando se combinam materiais diferentes é um fator determinante para a continuação desse estudo.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se mencionar os seguintes tópicos:

- a) Estudo do sequenciamento do copolímero por RMN para determinar a configuração do material (aleatório, alternado ou em bloco);
- b) Estudo de metodologia adequada para caracterização das propriedades bactericidas dos filmes produzidos a partir da solução de nanopartículas de prata;
- c) Investigação da morfologia das nanopartículas de látex através de Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- d) Desenvolvimento de rota de funcionalização de nanopartículas de prata comerciais e sua posterior incorporação à pré-emulsão;
- e) Estudo das propriedades de adesão dos filmes em diferentes tipos de substrato polimérico;
- f) Estudo envolvendo outros tipos de monômeros, iniciadores, coestabilizadores e surfactantes e verificar o seu efeito na morfologia das partículas e propriedades físico-químicas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(ANDRADE, 2008) ANDRADE, J. E.. *Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do pH*. Sergipe: Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, 2008. 97p. (Dissertação, Mestrado em Ciências).

(ASUA, 2002) ASUA, J., Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 1283 – 1346, 2002.

(BORGES, 2002) BORGES, S. S.; KORN, M. Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 4, 2002.

(BECHER, 1965) BECHER, P. “Emulsions: Theory and Practice”, 2ª Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.

(BECHTHOLD and LANDFESTER, 2000) BECHTHOLD, N, and LANDFESTER, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules*, v. 33, p. 4682-4689, 2000.

(BORSCHIVER, 2005) BORSCHIVER, S., GUIMARÃES, M., SANTOS, T., SILVA, F., BRUM, P., Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 4, p. 245-248, 2005.

(CANEVAROLO, 2004) CANEVAROLO, S., Técnicas de Caracterização de Polímeros, Primeira Edição, Editora ArtLiber. 448p, 2004.

(CHEMEUROPE, 2011) Disponível em <<http://www.chemeurope.com>>. Acessado em 13 de fevereiro de 2011.

(COELHO, 2008) COELHO, P. R. C., *Utilização de filme a base de blenda de polianilina e poli(álcoolvinílico) com a finalidade de blindagem eletromagnética*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 142p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

(DE PAOLI, 2008) DE PAOLI, MARCO AURÉLIO, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Editora Artliber, 2008, 286 p.

(FERNANDES, 2008) FERNANDES, M.F.M., FILGUEIRAS, C., Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). Assuntos Gerais, *Quim. Nova*, v. 31, n. 8, p. 2205-2213, 2008.

(FUNG, 1996) FUNG, M. C.; BOWEN, D. L. Silver Products for Medical Indications: Risk-Benefit Assessment. *Clinical Toxicology*, New York, v. 34, n. 1, p. 119- 126, 1996.

(GUANG-NIAN, 2008) GUANG-NIAN, X., XUE-LIANG, Q., XIAO-LIN, Q., JIAN-GUO, C., Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, v. 320, p. 222-226, 2008.

(KANG, 2010) KANG, H. A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications. *Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology*. 64p.. 2010.

(KESLAREK, 2002), KESLAREK, A. J., *Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látices*. Campinas, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 2002, 205p. (Tese, Doutorado em Química).

(KIM, 2003) KIM, E. J., Effect of surfactants on the cloud point of amphiphilic drug

solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.227, p. 105-111, 2003.

(LANDFESTER, 2002) LANDFESTER, K., ANTONIETTI, M., Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 689-757, 2002.

(LANDFESTER, 2006) LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles Miniemulsions. *Colloidal Particles in Miniemulsions*, v.33, p.231 - 279 , 2006.

(LEI, 2009) LEI, Z., LI, N., LIN, L., JIA, Y., PANG, X., REN, N., Formation of Ag nanoparticles within the thermosensitive hairy hybrid particles. *Materials Letters*, v. 63, p. 975-977, 2009.

(LEIZA, 1997) LEIZA, J. R., Sudol, E. D. and El-Aasser, M. S., Preparation of high solids content poly(n-butyl acrylate) latexes through miniemulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, p. 1797–1809, 1997.

(LUCENTE, 2008) LUCENTE, A. G. B. *Estudo da Copolimerização em Mini Emulsão de Metacrilato de Metila/Metacrilato de Etila*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 91p (Dissertação, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais).

(LUCIANO, 2007) LUCIANO, R. M., *Síntese de partículas poliméricas ocas através da polimerização em emulsão*. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 89p (Dissertação, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).

(LV, 2009) LV, L., LUO, Y., NG, W., ZHAO, X., Bactericidal activity of silver nanoparticles on microporous titanosilicate ETS-10. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 120, p-304-309, 2009.

(MCT, 2005) Ministério da Ciência e Tecnologia, Consulta Delphi em Nanociência e

Nanotecnologia. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE. Brasília, 2005. ([www.mct.gov.br](http://www.mct.gov.br)).

(MORAES, 2007) MORAES, R. P., *Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão*. Lorena, SP. Universidade de São Paulo, 2007. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

(NETO, 2008) NETO, E., RIBEIRO, CAUE, ZUCOLLOTO *Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens*, Comunicado Técnico, Embrapa, São Carlos, 2008.

(ORÉFICE, 2005) ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, MARIVALDA E MANSUR, H., *Biomateriais - Fundamentos e Aplicações*, Rio de Janeiro, 2005, Editora Cultura Médica. 538p.

(PALMA, 2006) PALMA, M.; GIUDICI, R. Copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila com alto teor de sólidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n. 4, p. 269-275, 2006.

(PISHVAEI, 2010) PISHVAEI, M; TABRIZI, F. F. Synthesis of High Solid Content Polyacrylate/Nanosilica Latexes via Miniemulsion Polymerization. *Iranian Polymer Journal*. Vol 19, p. 707-716, 2010.

(QUENTAL, 2010) QUENTAL, Antonio Carlos; CARVALHO, Fabiana Pires de; TADA, Eduardo dos Santos and FELISBERTI, Maria Isabel. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Quím. Nova*. Vol. 33, n.2, p. 438-446. 2010.

(REICHHOLD, 2011) Disponível em <<http://www.reichhold.com>>, acessado em 15 de

fevereiro de 2011.

(ROSEN, 1992) ROSEN, S., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition, Nova York, John Wiley & Sons, 1992. 448p.

(SCHNEIDER, 2001) SCHNEIDER, M. High Solids Content Emulsions. II. Preparation of Seed Latices. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, p. 1897-1915, 2001.

(SHIMADZU, 2011) Disponível em <<http://www.shimadzu.com.br>>. Acessado em 01 de março de 2011.

(SIDERIDOU, 2002) SIDERIDOU, I., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterial*, v. 23, p. 1819–1829, 2002.

(SIGMA ALDRICH, 2011) Disponível em <<http://www.sigmaaldrich.com>>, acessado em 12 de janeiro de 2011.

(SILVERSTEIN, 2000) SILVERSTEIN, ROBERT M., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6<sup>a</sup> Edição. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2000. 460p.

(SOLOMONS, 2009) SOLOMONS, T. W. G., *Química Orgânica*. 2<sup>a</sup> Edição. Editora LTC, 2009. 698p.

(VILLANOVA, 2011) VILLANOVA, J. C. O., *Desenvolvimento e caracterização de copolímeros obtidos a partir de monômeros acrílicos e metacrílicos visando aplicação como excipientes farmacêuticos para a preparação de matrizes inertes por compressão direta*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2011. 255p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).

(VOGEL, 2007) Vogel, F. C., *Modelagem Matemática da Polimerização em Miniemulsão utilizando Iniciador Hidrossolúvel e Organo-Solúvel*. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 101p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

(YIN, 2002) Yin, Y. et al. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *Journal of Materials. Chemistry*, v. 12, p. 522–527, 2002.

(ZHANG, 2007) ZHANG, W., QIAO, X., CHEN, J., Synthesis of silver nanoparticles - Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. *Materials Science and Engineering B*, v. 142, p. 1-15, 2007.





(ZHENG, 2006) ZHENG, M., WANG, Z., ZHU, Y., Preparation of silver nanoparticle via active template under ultrasonic. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 16, p. 1348-1352, 2006.

(ZHU, 2008) ZHU, A., CAI, A., YU, C. ZHOU, W., Film characterization of poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)–silica nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 322, p. 51–58, 2008.

(ZIAEE, 1999) ZIAEE, F., MEHDI, N. Kinetic Investigation and Characterization of Styrene- Butyl Acrylate Solution Copolymerization. *Iranian Polymer Journal*, vol. 8, p. 1026 -1265, 1999.

## ANEXO A

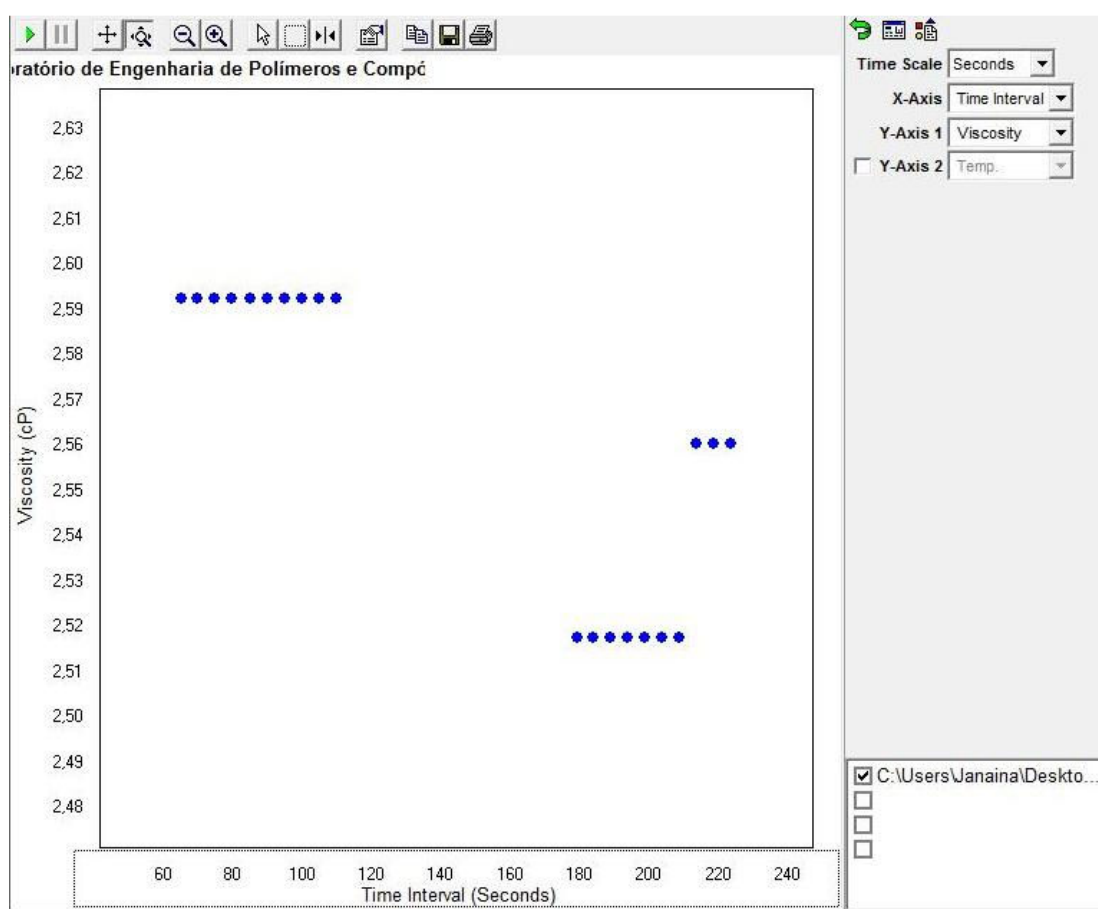
Parâmetros de avaliação para a prova de adesão do filme ao substrato (COELHO, 2008).

Escala de Avaliação	Descrição	Padrão visual
Ad 0	As bordas das incisões são perfeitamente lisas; não se percebe destaque de nenhum fragmento do revestimento.	-
Ad 1	Nos pontos de interseção do retículo são destacadas pequenas lascas; Superfície destacada de ~5% dos fragmentos.	
Ad 2	O revestimento é destacado ao longo das bordas das incisões e/ou nos pontos de interseção do retículo.	
Ad 3	O revestimento é parcialmente destacado ao longo das bordas das incisões e/ou o revestimento é destacado parcialmente ou totalmente de cada fragmento.	
Ad 4	O revestimento é destacado totalmente ou parcialmente ao longo das bordas das incisões ou de cada fragmento; superfície destacada de ~65% dos fragmentos.	
Ad 5	Superfície destacada superior a 65% dos fragmentos.	-

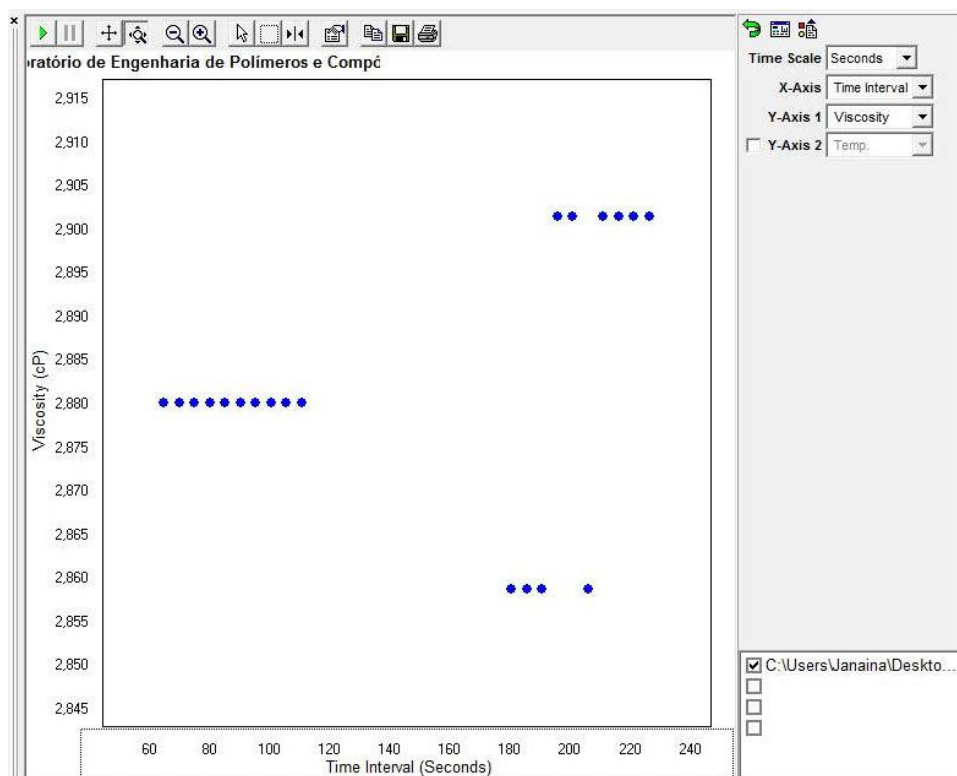
## ANEXO B

Medidas da viscosidade aparente das amostras A, B, utilizando spindle Enhanced UL Adapter e das amostras C e D, utilizando spindle SC4-21, nas velocidades de 200 e 100 rpm, a 25°C.

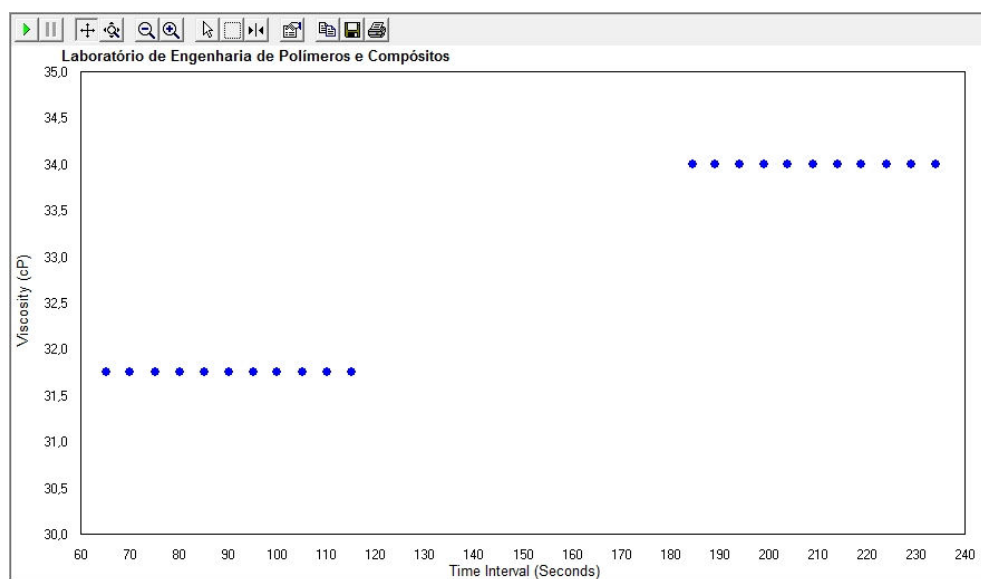
### Amostra A



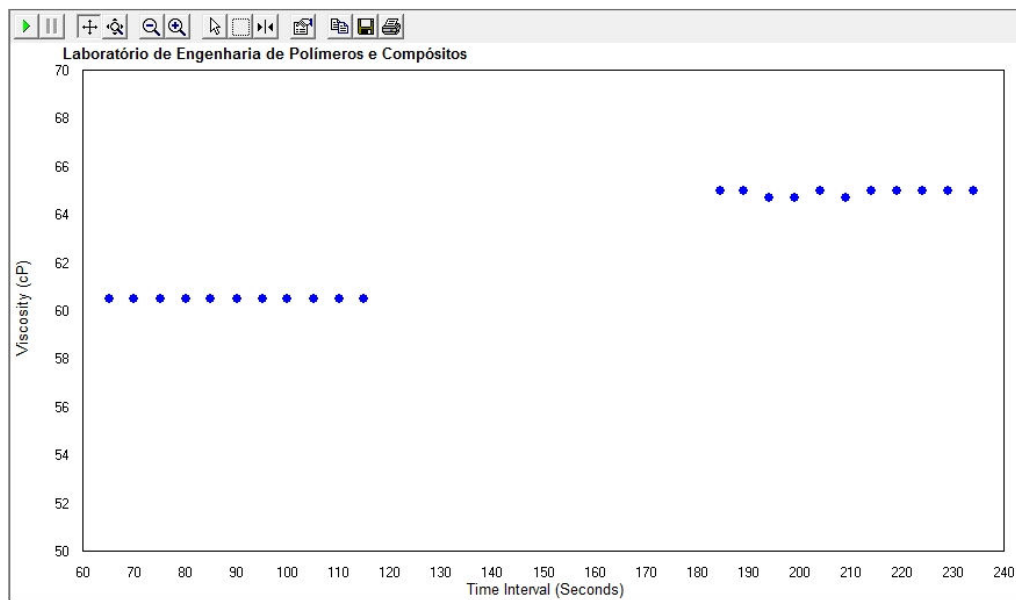
## Amostra B



## Amostra C



## Amostra D

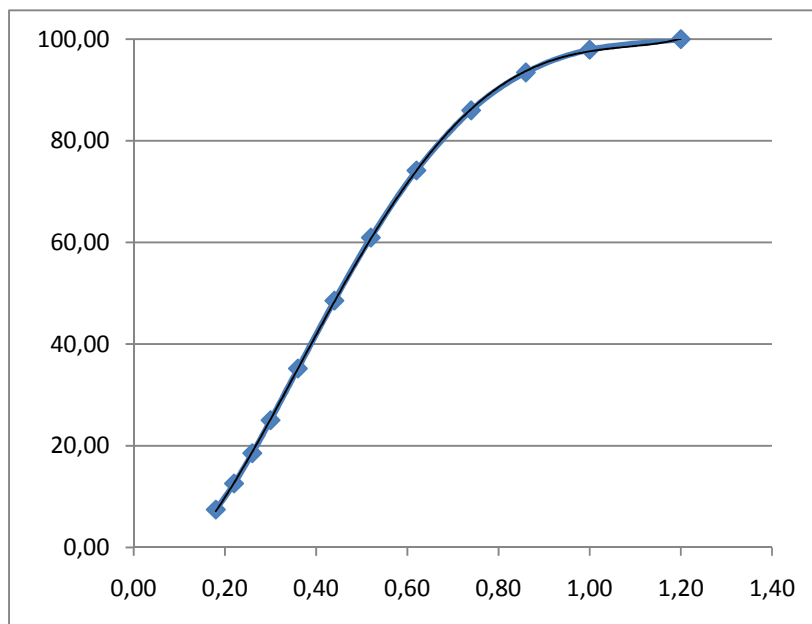


## ANEXO C

Granulometria dos látices.

Amostra A

Amostra A	
d (µm)	% passante acumulada
0,18	7,43
0,22	12,56
0,26	18,52
0,30	25,02
0,36	35,18
0,44	48,55
0,52	60,95
0,62	74,16
0,74	85,98
0,86	93,45
1,00	97,93
1,20	100,00



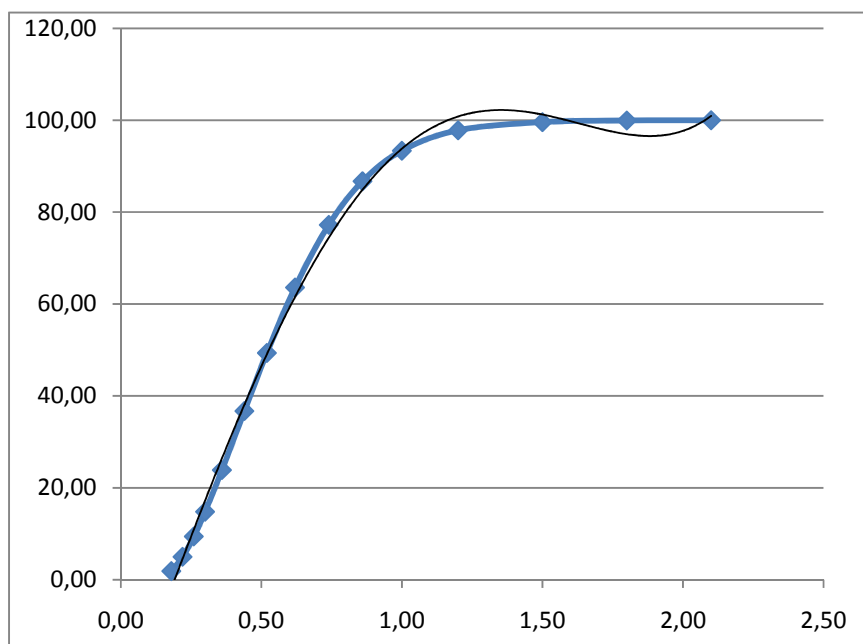
Equação do gráfico:

$$y = 209,6x^4 - 604,2x^3 + 489,2x^2 + 10,23x - 7,279$$

$$R^2 = 1$$

## Amostra B

Amostra B	
d (µm)	% passante acumulada
0,18	1,86
0,22	4,97
0,26	9,40
0,30	14,78
0,36	23,86
0,44	36,71
0,52	49,35
0,62	63,60
0,74	77,23
0,86	86,72
1,00	93,37
1,20	97,82
1,50	99,59
1,80	99,95
2,10	100,00



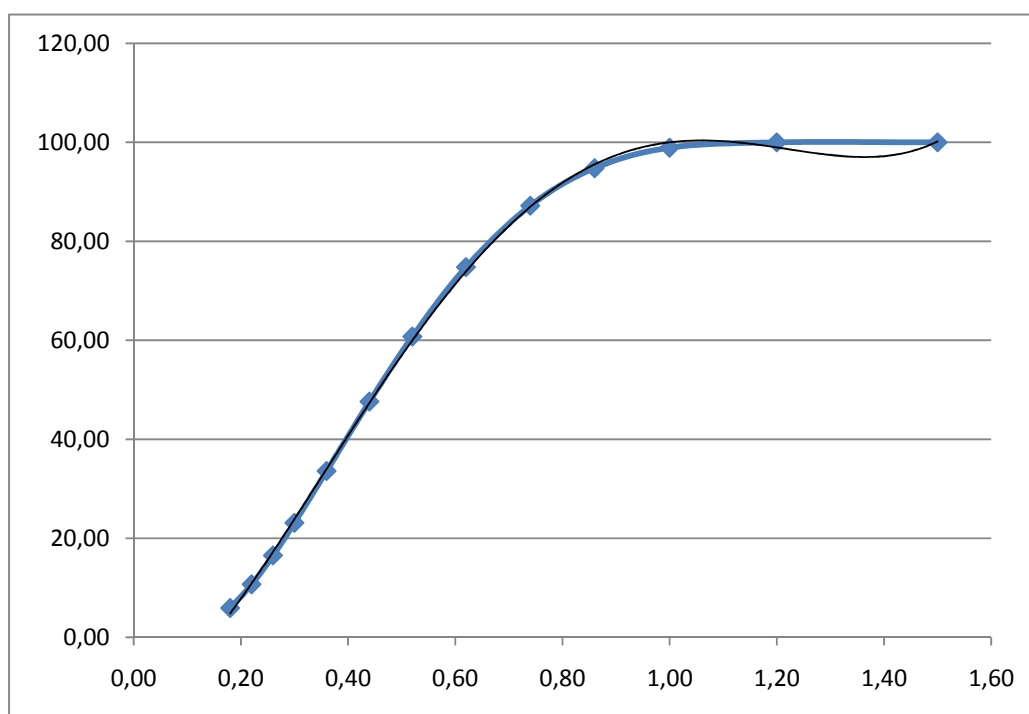
Equação do gráfico:

$$y = 25,89x^4 - 90,89x^3 + 30,95x^2 + 158,7x - 30,94$$

$$R^2 = 0,999$$

Amostra C

Amostra C	
d (µm)	% passante acumulada
0,18	5,90
0,22	10,67
0,26	16,52
0,30	23,10
0,36	33,58
0,44	47,62
0,52	60,75
0,62	74,78
0,74	87,19
0,86	94,78
1,00	98,91
1,20	100,00



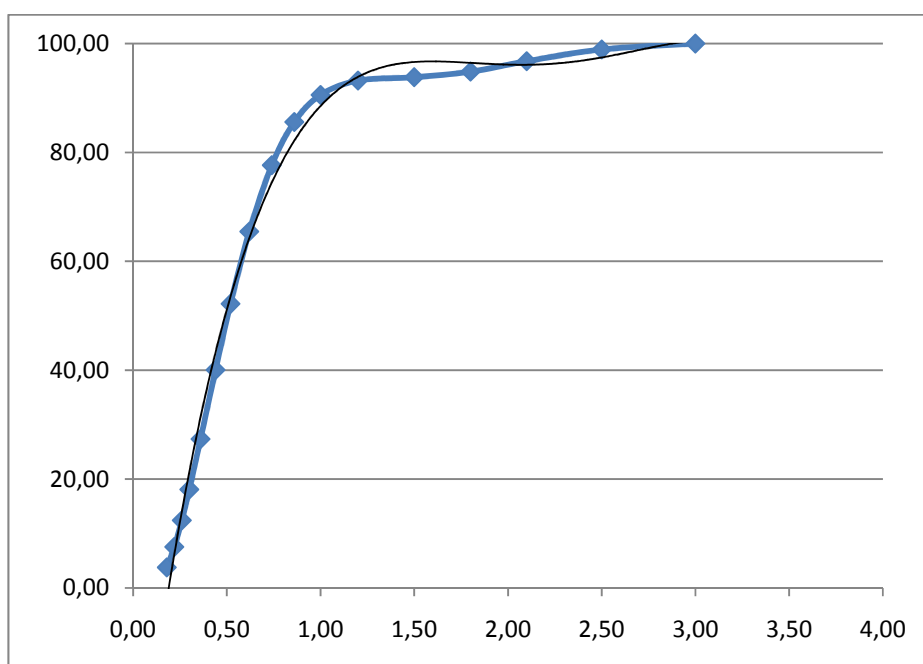
Equação do gráfico:

$$y = 140,14x^4 - 439,6x^3 + 357,3x^2 + 56,69x - 14,54$$

$$R^2 = 0,999$$

## Amostra D

Amostra D	
d (µm)	% passante acumulada
0,18	3,78
0,22	7,55
0,26	12,43
0,30	18,10
0,36	27,36
0,44	40,05
0,52	52,19
0,62	65,47
0,74	77,66
0,86	85,59
1,00	90,56
1,20	93,20
1,50	93,83
1,80	94,84
2,10	96,76
2,50	98,92
3,00	100,00



Equação do gráfico:

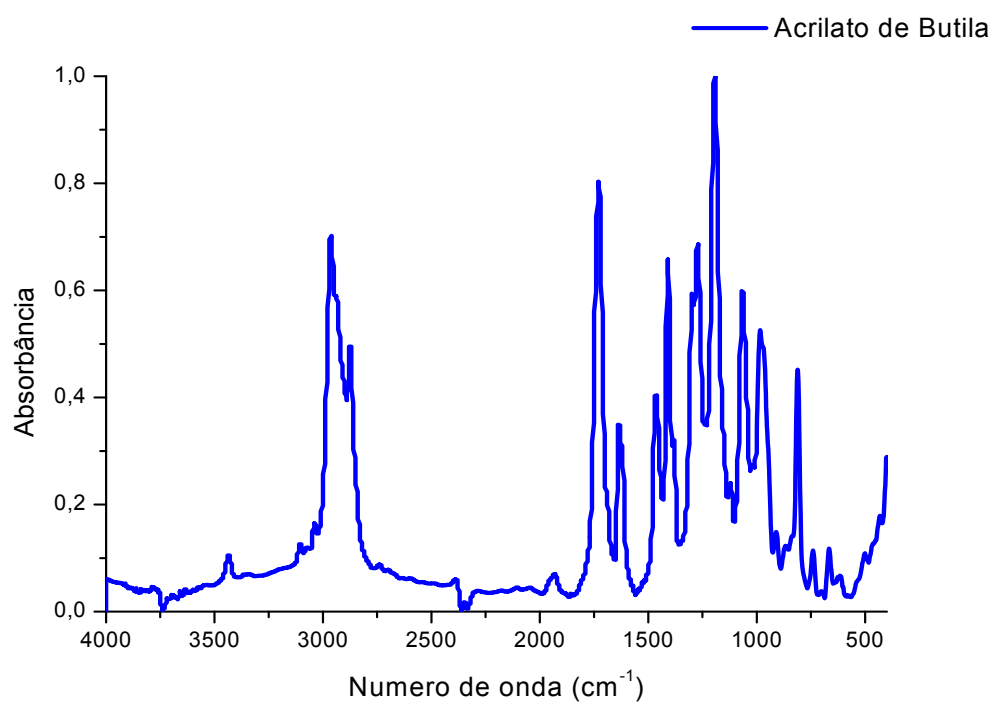
$$y = -6,927x^4 + 62,3x^3 - 202,2x^2 + 282,1x - 46,7$$

$$R^2 = 0,994$$

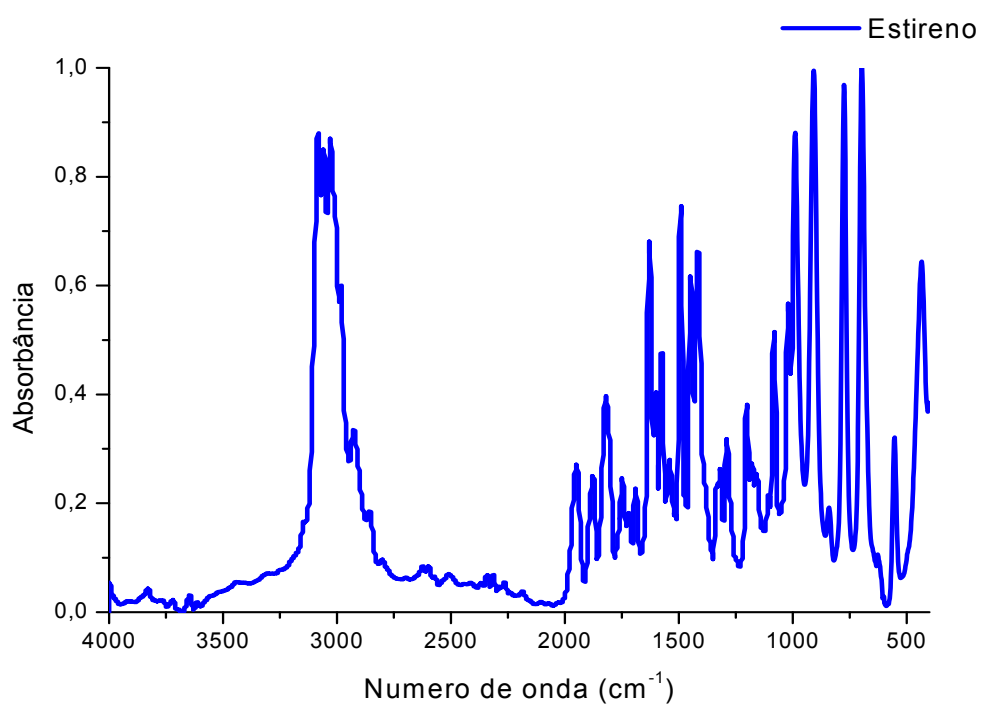
**ANEXO D**

Espectros FTIR dos monômeros

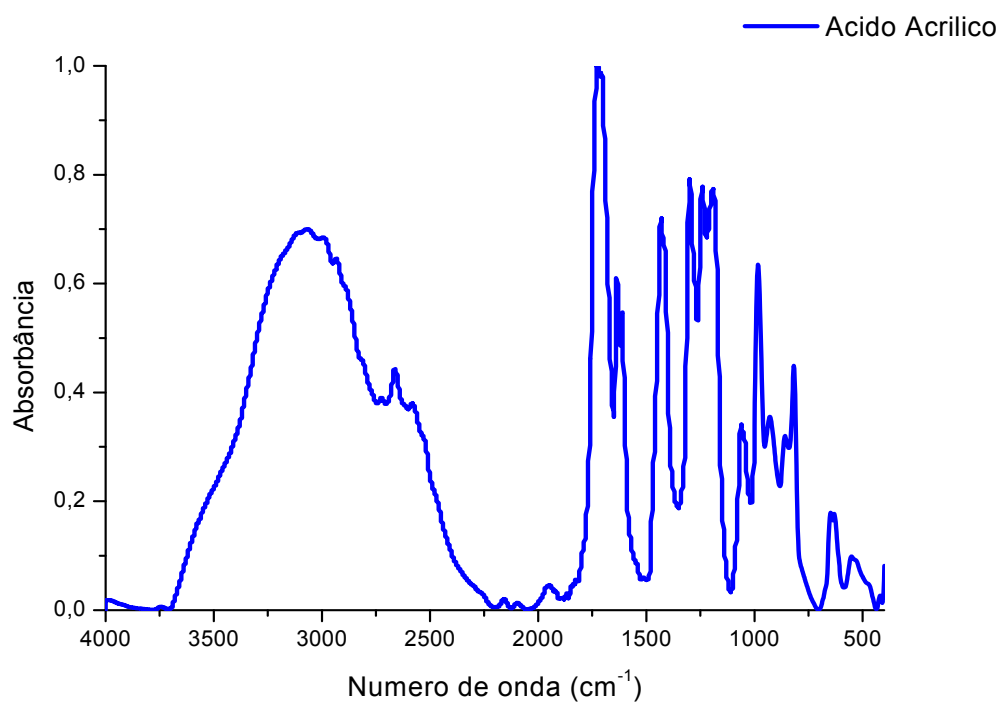
Acrilato de Butila



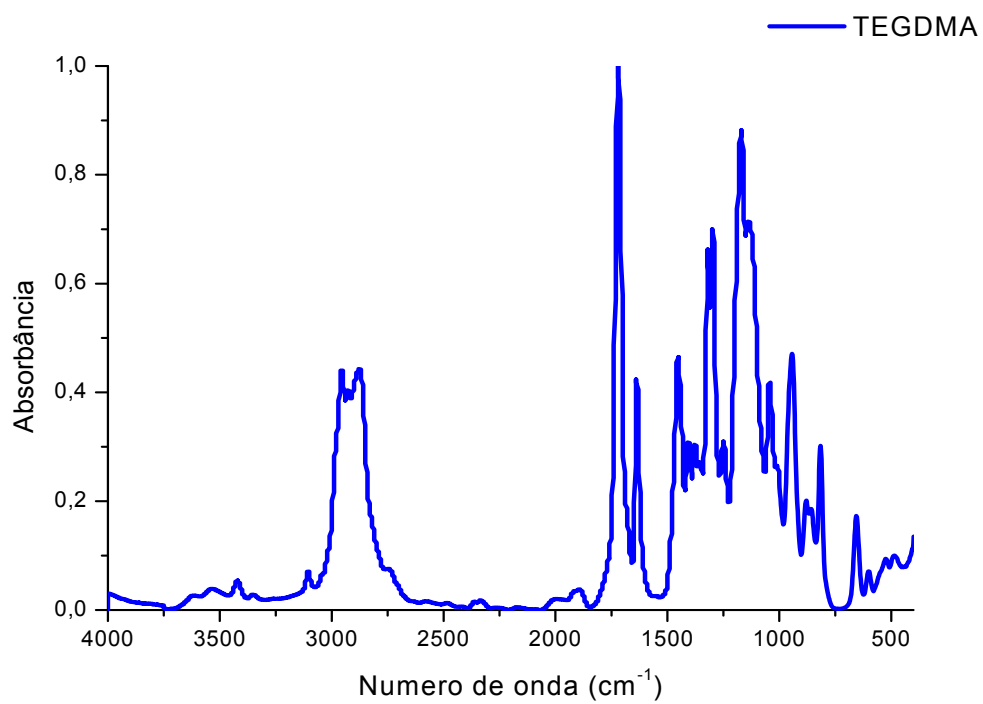
## Estireno



## Ácido Acrílico



TEGDMA



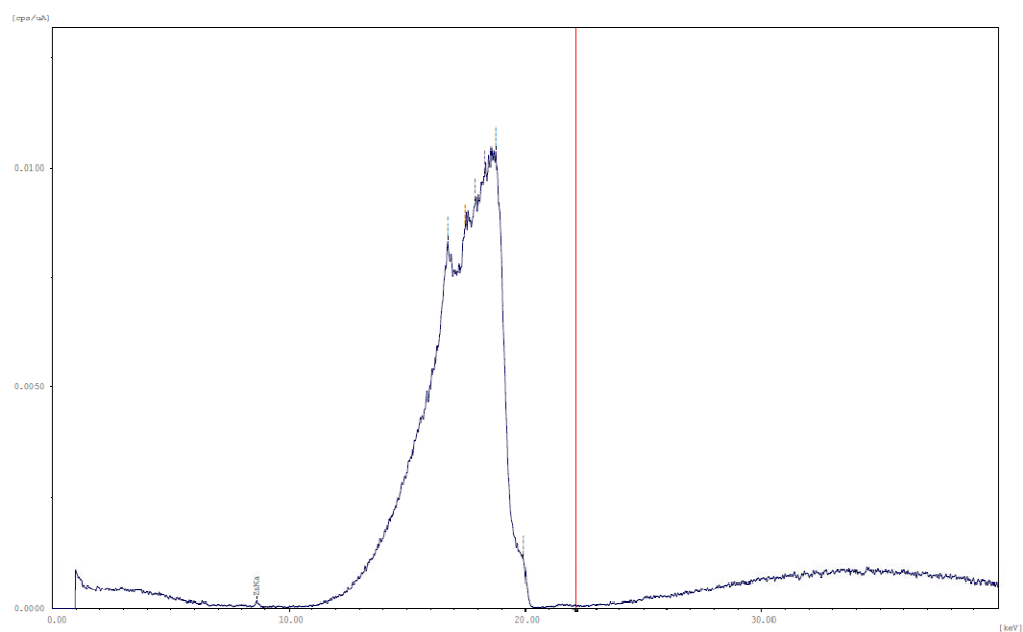
## ANEXO E

### Espectros de Fluorescência de Raios X

#### Amostra A

Measurement Condition

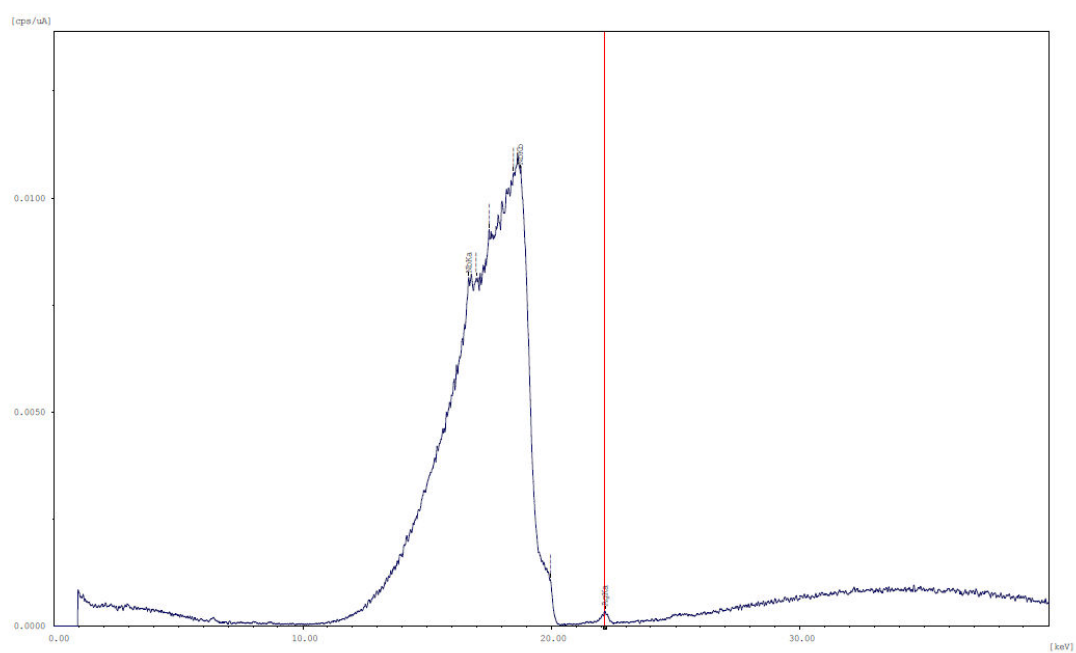
```
-----  
Instrument: EDX-720  Atmosphere: Air  Collimator: 5 (mm)  Spin: Off  
-----  
Analyte          TG kV  uA      FI  Acq. (keV)  Anal. (keV)  Time (sec)  DT (#)  
-----  
Ti-U              Rh 50  1000-Auto Mo   0 - 40   0.00-40.00  Live- 299   6  
-----
```



## Amostra B

## Measurement Condition

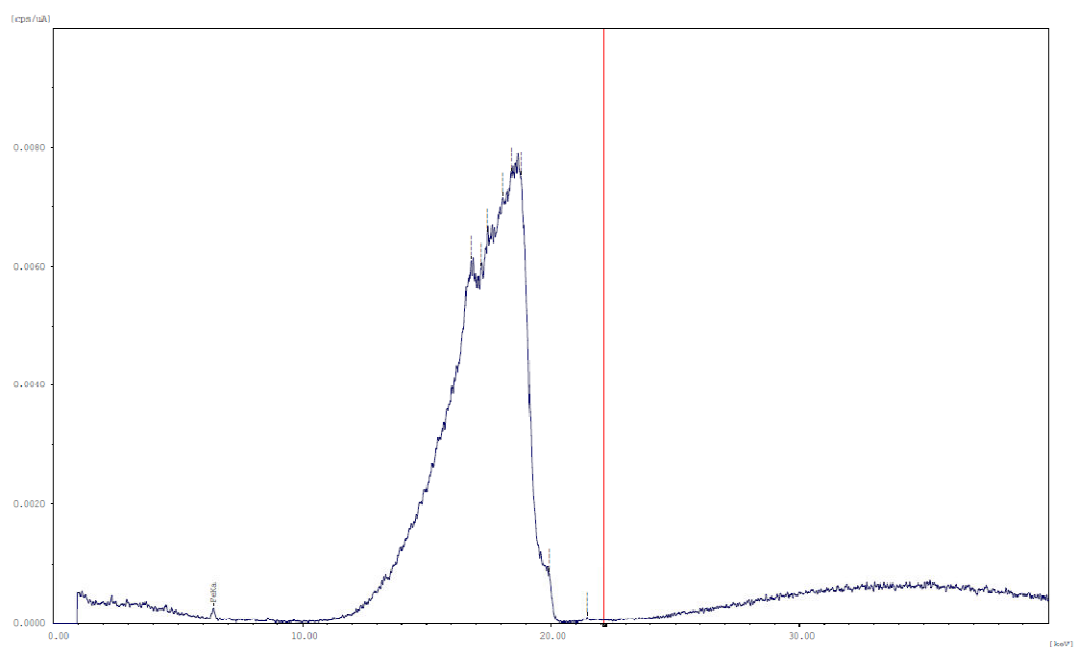
```
-----  
Instrument: EDX-720  Atmosphere: Air  Collimator: 5(mm)  Spin: Off  
-----  
Analyte          TG kV  uA    FI  Acq. (keV)  Anal. (keV)  Time (sec)  DT (%)  
-----  
Ti-U             Rh 50  1000-Auto Mo   0 - 40    0.00-40.00  Live- 300    6  
-----
```



## Amostra C

## Measurement Condition

```
-----  
Instrument: EDX-720  Atmosphere: Air  Collimator: 5(mm)  Spin: Off  
-----  
Analyte      TG kV  uA      FI  Acq. (keV)  Anal. (keV)  Time(sec)  DT(%)  
-----  
Ti-U         Rh 50  1000-Auto Mo   0 - 40    0.00-40.00  Live- 299    4  
-----
```

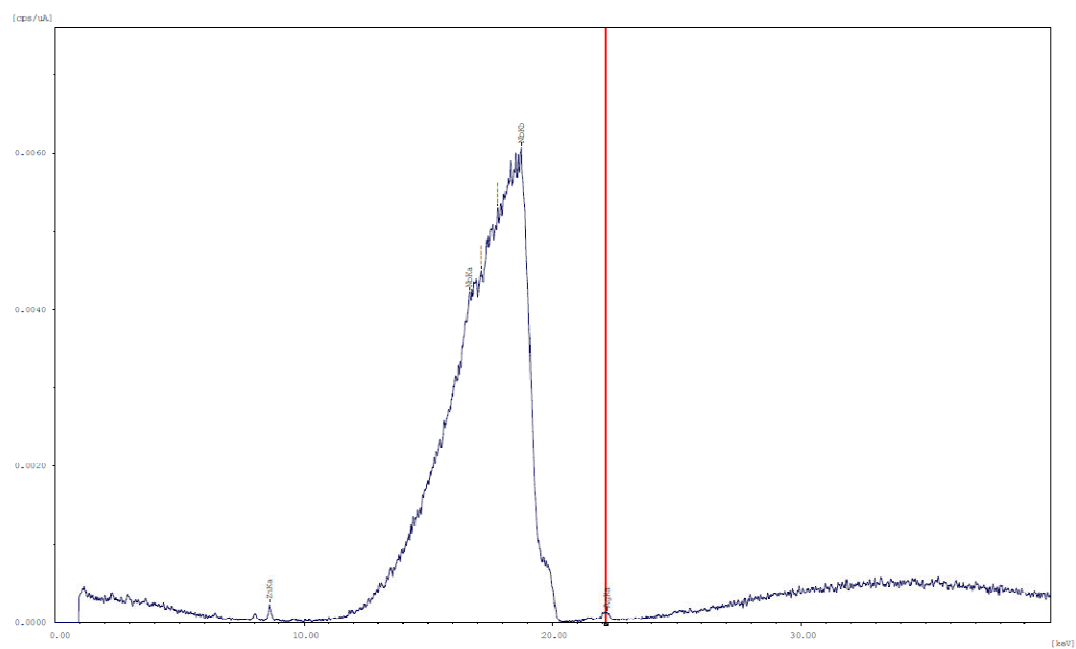


## Amostra D

## Measurement Condition

-----  
Instrument: EDX-720 Atmosphere: Air Collimator: 5 (mm) Spin: Off

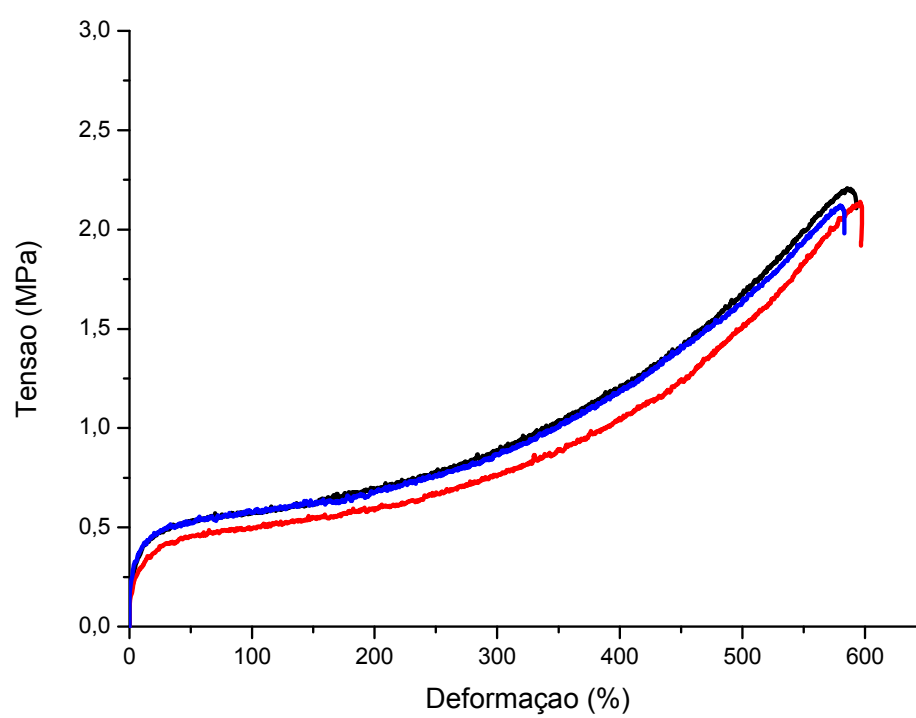
Analyte	TG (kV)	uA	FT	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Ti-U	Rh 50	1000-Auto	Mo	0 - 40	0.00-40.00	Live- 300	3



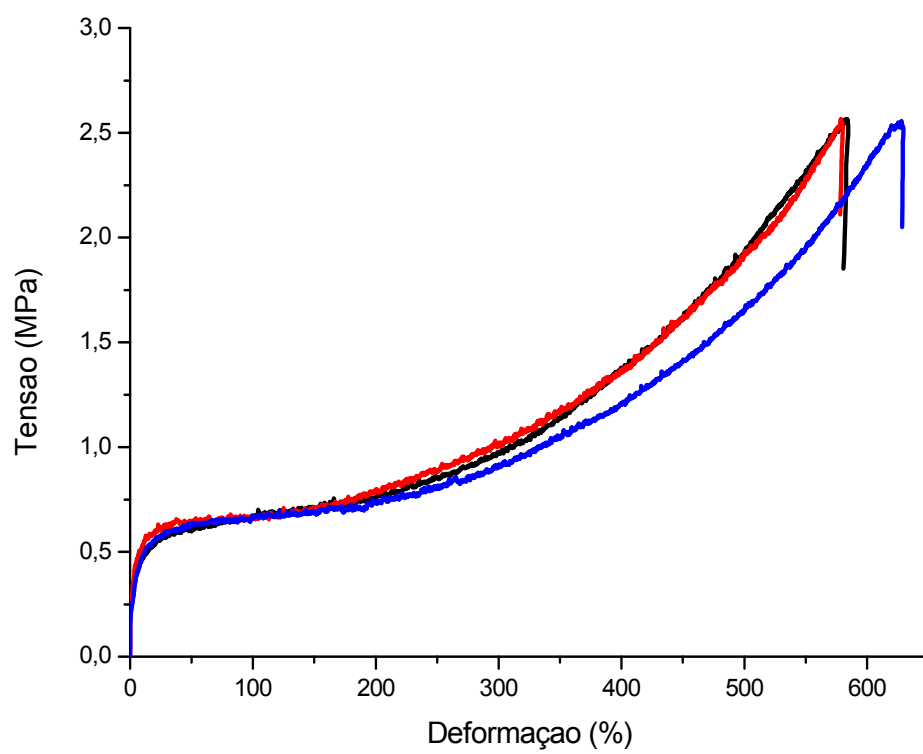
**ANEXO F**

## Curvas Tensão x Deformação

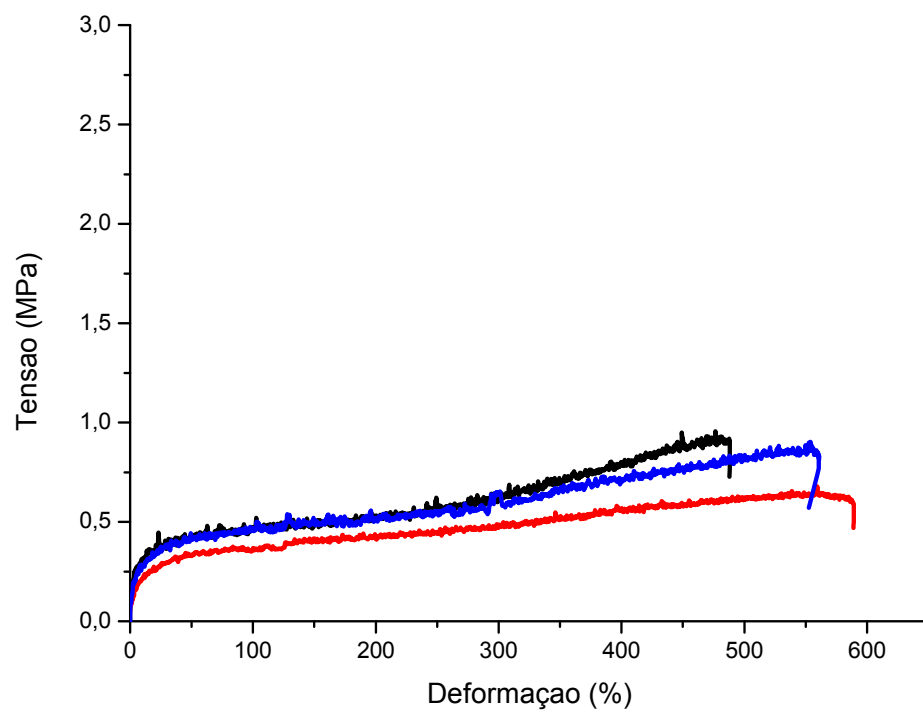
## Amostra A



Amostra B



Amostra C



Amostra D

