

Ediely Teixeira da Silva Alves

OBTENÇÃO de nanopartículas poliméricas de pmma E pu-pmma pELA  
polimerização em miniemulsão

Tese submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para obtenção do Grau de  
Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cláudia Sayer

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre  
Ferreira Santos

Coorientador: Prof. Dr. Pedro  
Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Alves, Ediely Teixeira da Silva

Obtenção de Nanopartículas Poliméricas de PMMA e PU-PMMA pela Polimerização em Miniemulsão / Ediely Teixeira da Silva Alves ; orientadora, Cláudia Sayer ; coorientador, Alexandre Ferreira Santos ; coorientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo – Florianópolis, SC, 2015

185 p.

Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Polimerização em Miniemulsão. 3. Nanopartículas. 4. Blendas. 5. PMMA. I. Sayer, Cláudia. II. Santos, Alexandre Ferreira. III. De Araújo, Pedro Henrique Hermes. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

## **Termo de aprovação**



Este trabalho é dedicado aos meus familiares e amigos.



## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente quero agradecer aos meus orientadores Claudia Sayer, Alexandre F. Santos e Pedro H. H. Araújo, pela orientação, dedicação e compreensão ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pela oportunidade oferecida. Ao Laboratório de Controle de Processos - LCP e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC, pela infraestrutura e recursos disponibilizados para a execução deste trabalho.

Aos familiares e amigos queridos, sempre presentes, Eunice (mãe), Ediel (irmão), Daniele, Raphael, Marlene, Lenzi, Rômulo, Ismael, Fulvy e Dayane.

Às alunas de iniciação científica Isabella Mayara e Mariana Felipe, pela dedicação e ajuda nos experimentos.

A todos os colegas do LCP e NUESC pela acolhida, apoio e troca experiências de durante estes quatro anos. Em especial ao grupo de miniemulsão do LCP, Verusca, Elisângela e Leila.

Agradeço ainda ao LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica e PROFI - Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos pela disponibilidade da estrutura física do laboratório e equipamentos, para o desenvolvimento das atividades necessárias deste trabalho.

Gratidão!



*Quando percebo, não penso o mundo, ele organiza-se diante de mim.*

*(Merleau-Ponty, 1948)*



## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de dois sistemas de nanopartículas poliméricas, poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliuretano - poli(metacrilato de metila) (PU-PMMA) pela polimerização em miniemulsão. As polimerizações para formação do látex de PMMA foram conduzidas com aquecimento micro-ondas (MO), bem como foi necessário um estudo paralelo da decomposição do iniciador 2,2'-azo-bisisobutironitrila (AIBN) em n-butanol para elucidar sua influência na polimerização quando submetido ao aquecimento MO. Os resultados obtidos revelaram que o aquecimento MO proporcionou um grande aumento na taxa de decomposição do AIBN ( $k_{dMO}$ ), em torno de 20 a 46 vezes (a depender da temperatura, se 60, 70 ou 80 °C), comparado com o aquecimento convencional (CONV). As reações de polimerização em miniemulsão para obtenção de nanopartículas de PMMA sob aquecimento MO foram realizadas à temperatura constante de 70°C, utilizando lecitina de soja e crodamol GTCC (TCM – triglicerídeo de cadeia média), sendo comparados o uso de iniciadores como persulfato de potássio (KPS) e AIBN. O efeito do aquecimento por MO na formação de nanocápsulas de PMMA foi avaliado pela cinética de reação, evolução e distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta do látex final, massa molar do polímero e morfologias das nanopartículas. O efeito das MO sobre o aumento da taxa de reação, foi mais acentuado para as reações com menores concentrações do iniciador, alcançando o dobro da conversão final (em comparação a obtida nas reações sob aquecimento CONV (de 45 para 85 com [KPS]=0,064 M e de 33 para 67% com [AIBN]=0,064 M). Enquanto na massa molar, este efeito foi mais acentuado para as reações com maiores concentrações de iniciador. Ao comparar os iniciadores utilizados, as reações com AIBN mostraram-se mais lentas para ambos os modos de aquecimento, devido à recombinação dos radicais dentro das gotas submicrométricas. No entanto, as reações com KPS indicam mecanismos indesejáveis de nucleação, além da nucleação das gotas. Os efeitos observados pela ação das MO foram atribuídos aos ditos efeitos térmicos, devido à alta potência aplicada no início da reação (1200 W) associada às propriedades dielétricas dos componentes dos sistemas utilizados, especialmente, o n-butanol e a água. Já o sistema para formação de látex do tipo blendas PU-PMMA com aquecimento convencional foi composto por uma fase orgânica contendo MMA, isoforona diisocianato (IPDI), policaprolactona (PCL), crodamol (TCM – triglicerídeo de cadeia média) e lecitina, enquanto na fase aquosa,

água e KPS. Foram avaliadas a influência da fração de fase dispersa e concentrações de TCM e KPS, sendo mantida razão molar de NCO/OH em 1,6. A presença do componente PU junto ao PMMA elevou o diâmetro das partículas (de 93 para 130 nm, em média), aumentou o módulo do potencial zeta (de 25 para 45 mV, em média) e elevou os valores de massa molar média numérica ( $M_n$ ), quando comparado ao látex de PMMA puro. Entre as várias composições de blendas estudadas, a massa molar foi influenciada pela variação da concentração KPS, em que a sua redução elevou os valores de  $M_w$  para o componente PMMA da blenda. Os resultados da análise térmica por DSC e os espectros de infravermelho obtidos por FTIR confirmam a ausência de isocianato residual e boa compatibilidade entre o PMMA e PU.

**Palavras chaves:** Polimerização em Miniemulsão, Nanopartículas, Blendas, PMMA, PU, Decomposição de iniciador, Micro-ondas.

## ABSTRACT

This study involved obtaining two systems of polymeric nanoparticles, poly(methyl methacrylate) (PMMA), and polyurethane-poly(methyl methacrylate) (PMMA-PU) by miniemulsion polymerization. The system for the formation of PMMA latex was subjected to microwave heating (MO), as well as a parallel study about MO assisted initiator - 2,2'-azo-bisisobutyronitrile (AIBN) - decomposition reactions was necessary, in order to better assess the microwave effects on the polymerization kinetics. Results showed that MO heating provided a great increase the decomposition rate of AIBN ( $k_{dMO}$ ), of about 20 to 46 times higher (depending on the temperature, 60, 70 or 80 °C), compared with the heating conventional (CONV). Polymerization reactions of methyl methacrylate miniemulsion (MMA) were carried out at constant temperature (70 °C), using soybean lecithin and crodamol GTCC (TCM - Medium-Chain Triglycerides), comparing the use of initiators such as potassium persulfate (KPS) or AIBN. The effect of microwave heating on PMMA nanocapsules formation was evaluated through the kinetics of reaction, evolution and distribution of particle size, zeta potential, molar mass of the final latex and morphology of the nanoparticles. The effect of microwave on increasing the reaction rate was more pronounced for the reactions at lower initiator concentrations (KPS or AIBN), achieving twice the final conversion, in comparison obtained in reactions under heating CONV (from 45 to 85 with [KPS] = 0.064 M and from 33 to 67% with [AIBN] = 0.064 M). While the molecular weight, this effect was more prominent for reactions with higher initiator concentrations. When comparing the initiators used, the reactions with AIBN showed to be slower for both modes of reaction heat due to recombination of radicals in the submicron drops. However, the reactions with KPS indicated secondary nucleation mechanisms besides the nucleation of droplets. The observed effects by the action of microwaves have been assigned to said thermal effects due to high power applied at the start of reaction (1200 W) associated with the dielectric properties of the components of the systems used, especially n-butanol and water. Already the system for forming PU-PMMA blend was composed of an organic phase containing MMA, isophorone diisocyanate (IPDI), polycaprolactone (PCL), crodamol (TCM) and lecithin, while the aqueous phase, water and KPS. Were evaluated fraction of the dispersed phase and concentrations crodamol and KPS, being kept constant the molar ratio NCO/OH in 1.6. The presence PU

component together the PMMA increased the diameters particles (from 93 to 130 nm, in average), elevated the zeta potential module (from 25 to 45 mV, in average) and the numerical average molar mass ( $M_n$ ) compared to the pure PMMA latex. Among the various blends of compositions studied, the molar mass was influenced by the variation concentration KPS, in than their reduction the increased the ponderal average molar mass ( $M_w$ ) for the PMMA component of the blends. The results of thermal analysis by DSC and infrared spectrum obtained by FTIR confirmed the absence of residual isocyanate and good compatibility between the PMMA and PU.

**Keywords:** Miniemulsion polymerization, Nanoparticles, Blends, PMMA, PU, Initiator decomposition, Microwave.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática de nanopartículas. a) composto ativo dissolvido no núcleo oleoso das NCs; b) composto ativo adsorvido à parede polimérica das NCs; c) composto ativo retido na matriz polimérica das NEs; d) composto ativo adsorvido ou disperso molecularmente na matriz polimérica das NEs. ....	35
Figura 2.2 – Representação do princípio da polimerização em miniemulsão. ....	37
Figura 2.3 – Representação dos mecanismos de nucleação de partículas. a) nucleação micelar; b) nucleação homogênea e c) nucleação de gotas. ....	39
Figura 2.4 – Representação da dinâmica de uma miniemulsão até atingir o estado estacionário. ....	45
Figura 2.5 – Mecanismos de degradação. ....	47
Figura 2.6 - Estrutura molecular da lecitina, sendo R1 e R2 alquilas de cadeia longa. ....	48
Figura 2.7 - Estrutura molecular do crodamol GTCC. ....	50
Figura 2.8 - Unidade monomérica do poli(metacrilato de metila). ....	51
Figura 2.9 – Possíveis reações químicas para formação poliuretano. ...	56
Figura 2.10 - Representação gráfica do fator de dissipação ( $\tan\delta$ ), constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) em função da temperatura para alguns solventes. ....	61
Figura 2.11 - Diferença entre os modos de aquecimento. a) Aquecimento CONV por condução; b) Aquecimento por MO. ....	63
Figura 3.1 – Esquema do reator de aquecimento CONV. ....	72
Figura 3.2 - Reator MO - Synthos 3000 Anton Paar. (a) Visão externa do reator; (b) interior da cavidade do reator com o rotor; (c) Rotor para inserção de 8 frascos de quartzo. ....	73
Figura 3.3 - Variação da absorvância do AIBN à 347 nm em função do tempo de reação. ....	76
Figura 3.4 - Perfil de potência e temperatura da reação de decomposição do AIBN sob aquecimento MO à temperatura constante de 80 °C. (a) Potência x Tempo e Temperatura x Tempo e (b) Potência x Temperatura. ....	77
Figura 3.5 - Perfil de temperatura das reações de decomposição do AIBN em função do tempo de reação para o aquecimento MO e CONV. ....	78
Figura 3.6 - Variação da concentração de AIBN em função do tempo de reação. ....	78

Figura 4.1 – Esquema dos reatores utilizados nas reações de polimerização com aquecimento CONV. a) Reator A1; b) Reator A2.	85
Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental adotado para o preparo da miniemulsão de MMA .....	88
Figura 4.3 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão sob aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) Todas as reações; (b) K2 ([KPS]= 0,64 M); (c) K4 ([KPS]=0,32 M); (d) K5 ([KPS]=0,16 M); (e) K6 ([KPS]=0,064 M). .....	93
Figura 4.4 - Evolução do diâmetro médio de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA sob aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) Todas as reações; (b) K2 ([KPS] = 0,64M); (c) K4 ([KPS] = 0,32M); (d) K5 ([KPS] = 0,16M); (e) K6 ([KPS] = 0,064M).	95
Figura 4.5 - Evolução do número de partículas por grama de látex durante a polimerização em miniemulsão de MMA assistidas por aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) Todas as reações; (b) K2 ([KPS] = 0,64 M); (c) K4 ([KPS] = 0,32 M); (d) K5 ([KPS] = 0,16 M); (e) K6 ([KPS] = 0,064 M).....	97
Figura 4.6 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação K2 ([KPS]=0,64 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.....	99
Figura 4.7 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação K4 ([KPS]=0,32 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.....	100
Figura 4.8 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação K6 ([KPS]=0,064 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.....	101
Figura 4.9 - Potencial zeta dos látices de PMMA com KPS obtidos por aquecimento MO ou CONV. ....	103
Figura 4.10 - Amostras finais dos látices de PMMA com diferentes concentrações de KPS obtidas sob aquecimento (CONV e MO). .....	103
Figura 4.11 - Comparação da distribuição da massa molar do látex final obtido por aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) K2 ([KPS] = 0,64 M); (b) K4 ([KPS] = 0,32 M); (c) K5 ([KPS] = 0,16 M); (d) K6 ([KPS] = 0,064 M). .....	105
Figura 4.12 – Efeito da concentração de KPS na massa molar do látex final de PMMA obtido sob aquecimento MO e CONV. a) Mn e Mw. b) Dispersão (Đ). .....	106
Figura 4.13 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão sob aquecimento MO ou CONV com AIBN. (a) Todas as reações; (b) A1 ([AIBN]=1,15 M); (c) A2 ([AIBN]=0,64 M); (d) A3	

([AIBN]=0,46 M); (e) A4 ([AIBN]=0,32 M); (f) A6 ([AIBN]=0,064 M). .....	108
Figura 4.14 - Evolução do diâmetro médio de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA sob aquecimento MO ou CONV com AIBN. (a) Todas as reações; (b) A1 ([AIBN]=1,15 M); (c) A2 ([AIBN]=0,64 M); (d) A3 ([AIBN]=0,46 M); (e) A4 ([AIBN]=0,32 M); (f) A6 ([AIBN]=0,064 M). .....	110
Figura 4.15 - Evolução do número de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA sob aquecimento MO ou CONV com AIBN. (a) Todas as reações; (b) A1 ([AIBN]=1,15 M); (c) A2 ([AIBN]=0,64 M); (d) A3 ([AIBN]=0,46 M); (e) A4 ([AIBN]=0,32 M); (f) A6 ([AIBN]=0,064 M). .....	113
Figura 4.16 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A1 ([AIBN]=1,15 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV. .....	115
Figura 4.17 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A2 ([AIBN]=0,64 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV. .....	116
Figura 4.18 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A4 ([AIBN]=0,32 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV. .....	117
Figura 4.19 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A6 ([AIBN]=0,064 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV. .....	118
Figura 4.20 - Potencial zeta dos látices de PMMA com AIBN obtidos por aquecimento MO ou CONV. ....	120
Figura 4.21 - Amostras finais dos látices de PMMA com diferentes concentrações de AIBN. .....	120
Figura 4.22 - Distribuição da massa molecular do látex final da polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN sob MO ou CONV. (a) A1 ([AIBN]=1,15M); (b) A2 ([AIBN]=0,64M); (c) A3 ([AIBN]=0,46M); (d) A4 ([AIBN]=0,32M); (e) A6 ([AIBN]=0,064M). .....	122
Figura 4.23 – Efeito da concentração de AIBN na massa molar do polímero preparado sob aquecimento MO e CONV. a) Mn e Mw. b) Dispersão (Đ). .....	124
Figura 4.24 - Estrutura molecular. a) KPS; b) AIBN. .....	125
Figura 4.25 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão com KPS ou AIBN. (a) MO e (b) CONV. .....	126

Figura 4.26 - Evolução do diâmetro médio de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA com KPS ou AIBN. (a) MO e (b) CONV. ....	128
Figura 4.27 - Evolução do número de partículas por grama de látex durante a polimerização em miniemulsão de MMA com KPS ou AIBN. (a) MO e (b) CONV. ....	129
Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental das reações de polimerização em miniemulsão para preparo das nanopartículas PU-PMMA.....	137
Figura 5.2 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da FD e [KPS]. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1% mássico em relação ao MMA.....	141
Figura 5.3 - Evolução do diâmetro médio das partículas durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da FD e [KPS]. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1% mássico em relação ao MMA.....	143
Figura 5.4 – Evolução do número de partículas durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da FD e [KPS]. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1% mássico em relação ao MMA.....	144
Figura 5.5 – Morfologia das blendas PU-PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão sob influencia da FD e [KPS]. Microscopia eletrônica de transmissão (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas numérico (figura à direita). (a) H2; (b) H4; (c) H5; (d) H7; (e) H10.....	146
Figura 5.6 – Distribuição da massa molar das blendas PU-PMMA sob influência da fração de fração da FD e [KPS]. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS] = 0,1% mássico em relação ao MMA. ....	149
Figura 5.7 - Termograma por DSC das nanopartículas blenda PU-PMMA e PMMA puro após o término da reação, segundo aquecimento. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1 % mássico em relação ao MMA.....	152
Figura 5.8 – Espectro de FTIR das nanopartículas Blenda e PMMA puro sob influência da FD e KPS. (a) após 30 min de reação a 60 °C (sem KPS); (b) após o término da reação. ....	153
Figura 5.9 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1% mássico em relação ao MMA.....	155

Figura 5.10 - Evolução do diâmetro médio das partículas durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1 % mássico em relação ao MMA. ....	157
Figura 5.11 – Evolução do número de partículas durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1% mássico em relação ao MMA. ....	158
Figura 5.12 – Morfologia das nanopartículas blenda PU-PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão sob influência da concentração de TCM e KPS. MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas numérico (figura à direita). (a) H2; (b) H3; (c) H5; (d) H6; (e) H9.....	159
Figura 5.13 - Distribuição da massa molar das blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1% mássico em relação ao MMA. ....	162
Figura 5.14 - Termograma por DSC das nanopartículas blendas e PMMA puro após o término da reação, segundo aquecimento. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1 % mássico em relação ao MMA.....	165
Figura 5.15 - Espectro de FTIR das blendas e PMMA puro sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) após 30 min de reação a 60°C (sem KPS); (b) após o término da reação.....	166



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Mecanismo cinético das reações de homopolimerização de metacrilato de metila. ....	38
Tabela 2.2 – Características das nanopartículas de PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão observadas na literatura. ....	54
Tabela 2.3 – Características das nanopartículas de PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão observadas na literatura. ....	58
Tabela 2.4 - Dados de parâmetros dielétricos para alguns solventes, mensurados a temperatura ambiente e 2,45 GHz. ....	62
Tabela 2.5 - Principais diferenças entre aquecimento por MO e aquecimento CONV. ....	63
Tabela 3.1 - Comparação dos valores da constante de decomposição ( $k_d$ ) do AIBN obtidos experimentalmente com reportados na literatura. ....	79
Tabela 3.2 - Constante dielétrica e tangente de perda de alguns solventes. ....	80
Tabela 4.1 - Formulações para o preparo das nanopartículas de PMMA pela polimerização em miniemulsão sob aquecimento CONV e MO. ....	86
Tabela 4.2 - Propriedades finais dos látices da polimerização em miniemulsão de MMA assistida por aquecimento MO ou CONV com KPS. ....	96
Tabela 4.3 – Comparação entre o número de partículas em intensidade ( $N_p$ ) e numero de partícula volumétrico ( $N_{pv}$ ). ....	102
Tabela 4.4 – Potencial zeta e diâmetro médio de partículas ao final da reação e após seis meses do término para reações com KPS. ....	104
Tabela 4.5 - Comparação entre a massa molar média em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e a dispersão ( $\mathcal{D}$ ) ao término da polimerização em miniemulsão de MMA com KPS sob aquecimento MO e CONV. ....	105
Tabela 4.6 - Propriedades finais dos látices da polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN assistida por aquecimento MO ou CONV. ....	112
Tabela 4.7 – Comparação entre o número de partículas em intensidade ( $N_p$ ) e numero de partícula volumétrico ( $N_{pv}$ ). ....	119
Tabela 4.8 – Potencial zeta e diâmetro de partículas ao final da reação e após seis meses do término para as nanopartículas de PMMA com AIBN. ....	121
Tabela 4.9 - Comparação entre a massa molar média em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e dispersão ( $\mathcal{D}$ ) ao término da polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN sob aquecimento MO e CONV. ....	123
Tabela 4.10 - Valores das constantes cinéticas de decomposição à 70°C e das solubilidades do KPS e AIBN. ....	125

Tabela 4.11 - Comparação entre a massa molar média em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e a dispersão ( $\mathcal{D}$ ) ao término da polimerização em miniemulsão de MMA com KPS ou AIBN sob aquecimento MO e CONV. ....	130
Tabela 5.1 - Formulações utilizadas nas polimerizações em miniemulsão para preparo das partículas blenda PU-PMMA e PMMA puro.....	135
Tabela 5.2 – Conversão de MMA (X), diâmetro médio das gotas ( $D_p$ ) e das partículas ( $D_p$ ), índice de polidispersão e razão entre os número de partículas e gotas ( $N_p/N_g$ ), para as blendas de PU-PMMA sob influência da FD e KPS.....	142
Tabela 5.3 – Potencial zeta (PZ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da FD e KPS.....	148
Tabela 5.4 – Resultados numéricos da massa molar em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e a dispersão ( $\mathcal{D}$ ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da FD e [KPS].....	150
Tabela 5.5 – Grupos químicos associados às bandas de espectro de infravermelho.....	154
Tabela 5.6 – Conversão de MMA (X), diâmetro médio das gotas ( $D_p$ ), diâmetro médio das partículas ( $D_p$ ), dispersão (PDI) e razão entre número de partícula e número de gotas ( $N_p/N_g$ ), para as nanopartículas blenda de PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. ....	156
Tabela 5.7 – Valores médios do Potencial zeta (PZ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. ....	161
Tabela 5.8 – Resultados numéricos da massa molar em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e a dispersão ( $\mathcal{D}$ ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. ....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
AcAsc	Ácido Ascórbico
AIBN	2,2'-azo-bis-iobutironitrila
BA	Acrilato de butila
BPO	Peróxido de di-benzoíla
CMC	Concentração micelar crítica
CONV	Convencional
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FD	Fração da fase dispersa
FTIR	Espectrometria no Infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
HLB	Balanco Hidrofílico-Lipofílico
IPDI	Isoforona diisocianato
K	Constante de Boltzmann
K <sub>d</sub>	Constante de decomposição
KPS	Persulfato de Potássio
LPO.....	Peróxido de Laurila
MAA	Ácido metacrilato
MMA	Metacrilato de Metila
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	Micro-ondas
Ng	Número de gotas monométricas
Np	Número de partículas por litro de látex
PCL	Policaprolactona
PDI	Índice de polidispersão
PEGA	Poli (etileno-glicol)-isobutirato
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PU	Poliuretano
PZ	Potencial zeta
AS	Acrilato de estearilo
STY	Estireno
TCM	Triglicerídeo de cadeia média
THF	Tetrahidrofurano
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
US	Ultrassonificação
V50	2-2-azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride



## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
b	Caminho óptico da cubeta
C	Concentração molar
$C_1 \bullet$	Especie de coestabilizador com atividade reduzida
C	Molécula de coestabilizador com dupla ligação
$D_n$	Especie polimérica inativa de comprimento $n$
$Dp_i$	Diâmetro da partícula em intensidade
$Dp_n$	Diâmetro numérico da partícula
$Dp_v$	Diâmetro volumétrico da partícula
$E_a$	Energia de ativação
I $\bullet$	Molécula de iniciador
$k_i$	Constante cinética de iniciação
$k_p$	Constante cinética de propagação
$k_p^*$	Constante cinética de propagação com a dupla ligação interna do coestabilizador
$k_{TC}$	Constante cinética de terminação por combinação
$k_{TCo}$	Constante cinética de transferência de cadeia para o coestabilizador
$k_{TD}$	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
$k_{TM}$	Constante cinética de transferência de cadeia para o monômero
$k_{TP}$	Constante cinética de transferência de cadeia para o polímero
M	Molécula de monômero
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
$m_{co}$	Massa de coestabilizador
$m_{hid}$	Massa de hidroquinona
$m_{mon}$	Massa de monômero
$m_{pol}$	Massa de polímero
$m_{rs}$	Massa de resíduo seco
$m_{snp}$	Massa de sólidos não polimerizáveis
$m_{total}$	Massa total no reator
$m_{amostra}$	Massa da amostra coletada
$Np_v$	Número de partículas em volume
$P_1 \bullet$	Radical primário
$P_n \bullet$	Cadeia polimérica ativa
$P_n C_1 \bullet$	Especie polimérica contendo coestabilizador com atividade reduzida
R $\bullet$	Radical livre

$R$	Constante dos gases ideais
$r$	Raio da molécula esférica
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$V_p^T$	Volume total de partículas;
$V_{p1}$	Volume de 1 partícula
$X$	Conversão do monômero em polímero
$\epsilon'$	Constante dielétrica
$\epsilon''$	Perda dielétrica
$\rho_{co}$	Densidade do coestabilizador
$\rho_m$	Densidade do monômero
$\rho_{pol}$	Densidade do polímero

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>31</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>31</b>
1.1 OBJETIVOS .....	32
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>35</b>
<b>REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>35</b>
2.1 NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS .....	35
2.2 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO .....	36
2.2.1 Mecanismo cinético.....	38
2.3 Mecanismos de Nucleação .....	39
2.3.1 Iniciador .....	40
2.3.2 Distribuição de tamanho das gotas e estabilidade coloidal .....	44
2.3.2.1 Sistemas de dispersão.....	44
2.3.2.2 Estabilidade coloidal .....	46
2.3.2.2.1 tensoativo .....	47
2.3.2.2.2 coestabilizador.....	49
2.3 NANOPARTÍCULAS DE PMMA VIA MINIEMULSÃO .....	51
2.4 NANOPARTÍCULAS BLENDAS PU-PMMA VIA MINIEMULSÃO .....	55
2.5 IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	59
2.5.1 Propriedades dielétricas.....	59
2.5.2 Micro-ondas versus aquecimento térmico convencional.....	62
2.5.3 Efeitos térmicos e não-térmicos .....	64
2.5.4 Uso de irradiação micro-ondas na decomposição de iniciadores (KPS e AIBN) .....	65
2.5.5 Aplicação da tecnologia micro-ondas em reações de polimerização via miniemulsão.....	67
2.6 COMENTÁRIOS FINAIS .....	69
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>71</b>
<b>DECOMPOSIÇÃO CINÉTICA DO 2,2'-AZO-BIS-ISOBUTIRONÍTRILA (AIBN) SOB IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....</b>	<b>71</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	71
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	71
3.2.1 Reagentes .....	72
3.2.2 Unidades experimentais .....	72
3.2.3 Procedimento experimental.....	74
3.2.4 Caracterização .....	75

3.2.4.1	Determinação da concentração de AIBN .....	75
3.2.4.2	Determinação de parâmetros cinéticos.....	75
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
3.4	CONCLUSÃO .....	80
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>		<b>83</b>
<b>EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE A POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DE MMA .....</b>		<b>83</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	83
4.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	83
4.2.1	Reagentes .....	84
4.2.2	Unidades experimentais .....	84
4.2.3	Procedimento experimental.....	85
4.2.4	Caracterização.....	89
4.2.4.1	Conversão do Monômero.....	89
4.2.4.2	Tamanho de Partículas.....	89
4.2.4.3	Número de Partículas.....	90
4.2.4.4	Potencial Zeta.....	90
4.2.4.5	Massa molar.....	90
4.2.4.6	Morfologia das Partículas .....	91
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	92
4.3.1	Reações de polimerização em miniemulsão de MMA utilizando iniciador hidrossolúvel – KPS.....	92
4.3.2	Reações de polimerização em miniemulsão de MMA utilizando iniciador organossolúvel – AIBN .....	106
4.3.3	Comparação entre os iniciadores KPS e AIBN na polimerização em miniemulsão de MMA assistida por micro-ondas.....	124
4.4	CONCLUSÃO .....	130
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>		<b>133</b>
<b>REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO PARA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS BLENDAS PU-PMMA EM ÚNICA ETAPA .....</b>		<b>133</b>
5.1	INTRODUÇÃO .....	133
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	134
5.2.1	Reagentes .....	134
5.2.2	Unidade experimental .....	134
5.2.3	Procedimento experimental.....	134
5.2.4	Caracterização.....	137
5.2.4.1	Análise gravimétrica .....	137
5.2.4.2	Tamanho de partícula.....	138
5.2.4.3	Número de partículas .....	138
5.2.4.4	Potencial zeta .....	138

5.2.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	139
5.2.4.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	139
5.2.4.7 Massa molar .....	139
5.2.4.8 Morfologia das partículas .....	140
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	140
5.3.1 Efeito da fração de fase dispersa (FD) e concentração de iniciador na formação de blendas PU-PMMA .....	140
5.3.2 Efeitos da concentração de coestabilizador e iniciador na formação de blendas PU-PMMA .....	154
5.4 CONCLUSÃO .....	167
<b>CAPITULO 6.....</b>	<b>169</b>
<b>CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES.....</b>	<b>169</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>171</b>



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos ocupam posição de destaque na área da nanotecnologia, dada a sua versatilidade estrutural, pois permitem adequação de propriedades para cada aplicação. Entre as técnicas de obtenção das nanopartículas poliméricas, a polimerização em miniemulsão se destaca por se apresentar eficiente na encapsulação de hidrófobos (TIARKS *et al.*, 2001; LUO e ZHOU, 2004, ROMIO *et al.*, 2009b; STEINMTCHER *et al.*, 2010; ROMIO *et al.*, 2013), pois o composto a ser encapsulado já se encontra no interior do locus de polimerização, além de apresentar estabilidade suficiente e usar menos tensoativo, comparados a outros métodos (TIARKS *et al.*, 2001; ANTONIETTI *et al.*, 2002).

A aplicabilidade das nanopartículas pode ser aumentada se na sua síntese forem utilizados materiais biodegradáveis e/ou biocompatíveis (SOPPIMATH *et al.*, 2001; KUMARI *et al.*, 2010), como a lecitina de soja - uma mistura de fosfolipídeos vegetais combinados com triglicerídeos e ácidos graxos, atuante como tensoativo em emulsões (CUI *et al.*, 2006; CHUAH *et al.*, 2009, ROMIO *et al.*, 2009b; BERNADY *et al.*, 2010) e o crodamol GTCC - um triglicerídeo de ácidos graxo derivado do óleo de coco, utilizado como coestabilizador em emulsões (BERNADY *et al.*, 2010, STEINMACHER *et al.*, 2010, CIPOLATTI *et al.*, 2014, FEUSER *et al.*, 2014). Os polímeros sintéticos em ênfase neste trabalho, o poli(metacrilato) de metila e o poliuretano, se destacam na nanoencapsulação de compostos por serem inertes, apresentarem alta pureza, reprodutibilidade e estabilidade, facilidade de produção e/ou modificação, além de serem biocompatíveis (BATHFIELD *et al.*, 2005; LU e CHEN, 2004; KHOEE e YAGHOUBIAN, 2009; DING *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013).

Em virtude da importância do processo de obtenção das nanopartículas poliméricas, uma alternativa promissora para melhorar o processo de polimerização em miniemulsão e aperfeiçoar as características do látex produzido é a aplicação da radiação micro-ondas, em substituição ao aquecimento convencional por banho termostático (HOLTZE *et al.*, 2006; HOLTZE e TAUER, 2007). Dentre as vantagens apontadas para a utilização das MO em polimerizações heterogêneas destacam-se: aquecimento rápido e uniforme, aquecimento seletivo e maior conversão e aumento na taxa de reação (HOOGEBOOM e

SCHUBERT, 2007; SINNWEL e RITTER, 2007; KEMPE *et al.*, 2011; EBNER *et al.*, 2011).

Os estudos realizados no Laboratório de Controle de Processos – LCP confirmam o sucesso da polimerização em miniemulsão na formação de nanopartículas de PMMA e PU, puros, com alta eficiência de encapsulação e biocompatibilidade (ROMIO *et al.*, 2009b, BERNARDY *et al.*, 2010, FEUSER *et al.*, 2014, CIPOLATTI *et al.*, 2014, VALÉRIO *et al.*, 2013, 2014, 2015a), e também, as vantagens da utilização da energia MO em reações de polimerização em emulsão, que sustentam evidências sobre a aceleração das reações de decomposição de iniciadores via MO em comparação ao aquecimento CONV (COSTA *et al.*, 2009; 2011 e 2013). Entretanto, ainda são escassos os trabalhos envolvendo o processo de polimerização em miniemulsão combinado com a tecnologia MO e a síntese de blendas poliméricas PU-PMMA pelo mesmo processo, motivando assim, o desenvolvimento deste trabalho.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização de nanopartículas poliméricas de PMMA a partir da polimerização em miniemulsão combinada com o aquecimento por MO, sendo também investigada, a decomposição do iniciador AIBN sob aquecimento MO, visto a importância da geração de radicais na taxa da reação de polimerização. Para obtenção das nanopartículas de PMMA foram utilizados lecitina de soja e TCM, a fim de garantir a biocompatibilidade e biodegradabilidade do látex final. Outro estudo de interesse deste trabalho, a fim de se obter nanopartículas com propriedades que um único polímero não apresenta, é a reação de polimerização em miniemulsão para formação de blendas poliméricas PU-PMMA em única etapa, sendo utilizados IPDI, policaprolactona (PCL) e TCM como isocianato, polioli e coestabilizador, respectivamente.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a polimerização em miniemulsão na síntese e caracterização de nanopartículas poliméricas de PMMA, utilizando radiação MO em substituição ao aquecimento CONV e na obtenção de nanopartículas tipo blendas PU-PMMA em única etapa sob aquecimento convencional. Para tanto os seguintes objetivos específicos foram delineados:

1. Avaliar o efeito micro-ondas sobre a decomposição do iniciador organossolúvel AIBN em diferentes temperaturas.

2. Avaliar o efeito micro-ondas sobre a cinética de reação de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila (MMA) utilizando iniciador hidrossolúvel (KPS) e organossolúvel (AIBN), usando tensoativo e coestabilizante biocompatíveis e/ou biodegradáveis.
3. Realizar estudo cinético da polimerização em miniemulsão para formação de nanopartículas blenda PU-PMMA, avaliando a influência do teor de sólidos, concentração de TCM e concentração de KPS.
4. Caracterizar o látex final (PMMA e PU-PMMA) por meio das análises de tamanho e índice de polidispersão (Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS), carga superficial (potencial zeta), térmica (Calorimetria Exploratória Diferencial DSC), grupamentos químicos (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR) massa molar (Cromatografia de Permeação em Gel - GPC) e morfologia (Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET).

Para facilitar a apresentação e compreensão, este trabalho foi dividido em 6 capítulos. O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho a partir de uma revisão bibliográfica sobre nanopartículas poliméricas e sua obtenção, processo de polimerização em miniemulsão e sua aplicação na síntese de nanopartículas de PMMA e PU-PMMA, teoria e a aplicação das MO na polimerização. O Capítulo 3 apresenta um estudo do efeito das MO sobre a decomposição do iniciador organossolúvel AIBN, enquanto o Capítulo 4 apresenta um estudo comparativo entre o efeito da radiação MO e do aquecimento CONV na polimerização em miniemulsão para obtenção nanocápsulas de PMMA. O Capítulo 5 apresenta um estudo sobre a polimerização em miniemulsão para síntese de blendas poliméricas PU-PMMA. No Capítulo 6 são relatadas as conclusões gerais e as sugestões para trabalhos futuros.



## CAPÍTULO 2

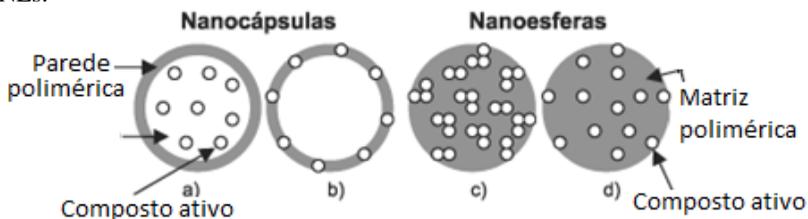
### REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo contextualizar o trabalho desenvolvido, apresentando uma breve explanação sobre nanopartículas poliméricas, processo de polimerização em miniemulsão e irradiação micro-ondas, sendo apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura.

#### 2.1 NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS

As nanopartículas são sistemas coloidais com tamanho nanométrico entre 10 e 1000 nm (RAO *et al.*, 2011), geralmente formadas por polímero, podendo este ser biodegradável ou não. O termo nanopartículas poliméricas refere-se às nanocápsulas (NCs) e nanoesferas (NEs), as quais diferem entre si segundo a composição e a organização estrutural. As NEs são formadas por uma matriz polimérica sólida, onde o composto ativo encontra-se adsorvido na superfície da esfera ou disperso (RAO *et al.*, 2011). Já NCs são sistemas que agem como uma espécie de reservatório, na qual as substâncias encontram-se confinadas numa cavidade que consiste de um núcleo líquido (óleo ou água) circundado por uma membrana polimérica, ou podendo também, serem encontradas adsorvidas na membrana polimérica (RAO *et al.*, 2011). Um esquema de representação de nanopartículas poliméricas é mostrado na Figura. 2.1.

Figura 2.1 - Representação esquemática de nanopartículas. a) composto ativo dissolvido no núcleo oleoso das NCs; b) composto ativo adsorvido à parede polimérica das NCs; c) composto ativo retido na matriz polimérica das NEs; d) composto ativo adsorvido ou disperso molecularmente na matriz polimérica das NEs.



Fonte: adaptado de SCHAFFAZICK *et al.*, 2003.

Devido a sua morfologia diferenciada e a grande área superficial total, as nanocápsulas podem promover um aumento da solubilidade de

um composto ativo nela incorporada, proteger o composto da degradação precoce, além de melhorar o direcionamento de sua distribuição (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003; KUMARI *et al.*, 2001), tornando as nanocápsulas um sistema de alta aplicabilidade e excelente desempenho como nanocarreadores coloidais.

Neste contexto, os materiais poliméricos, principalmente os sintéticos, aparecem com destaque por apresentar facilidade de produzir, sintetizar e/ou modificar inúmeros tipos de polímeros, para serem usados como carreadores coloidais em função do composto ativo ou sítio desejado. Outras características importantes são a biocompatibilidade e/ou biodegradabilidade, comuns a muitos polímeros naturais e sintéticos.

Diferentes métodos são encontrados para o preparo de nanopartículas poliméricas, estes podem ser a partir de polímeros pré-formados ou da polimerização de monômeros (RAO *et al.*, 2011). Métodos como a evaporação do solvente, salting-out, diálise e tecnologia de fluido supercrítico (SCF), podem ser utilizados para a preparação de nanopartículas poliméricas a partir de polímeros pré-formados. Por outro lado, nanopartículas poliméricas podem ser sintetizadas diretamente pela polimerização de monômeros utilizando técnicas de polimerização, tais como microemulsão, miniemulsão, emulsão livre de tensoativo, polimerização interfacial e radicalar controlada.

Entretanto, a escolha do método deve ser feita com base em vários fatores como o tipo de sistema polimérico, polímero a ser utilizado, solubilidade da substância a ser encapsulada, área de aplicação, tamanho de partícula desejado, entre outros. Neste contexto, o processo de polimerização em miniemulsão tem se destacado devido ao surgimento crescente do número de compostos ativos e ao fato deste composto e do agente hidrófobo (composto que se almeja encapsular) se encontrarem no *locus* de polimerização.

## 2.2 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

A polimerização em miniemulsão se destaca em relação às outras técnicas devido a sua capacidade de utilização de monômeros com baixa solubilidade em água (OUZINEB *et al.*, 2006; LEIMANN, 2011), obtenção de produtos com elevado teor sólidos, incorporação de compostos hidrofóbicos (TIARKS *et al.*, 2001; ASUA, 2002; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; SCHORK, *et al.*, 2005; LANDFESTER *et al.*, 2010; MUÑOZ-ESPÍ *et al.*, 2012) e também, por permitir melhor controle do diâmetro e número de partículas durante a

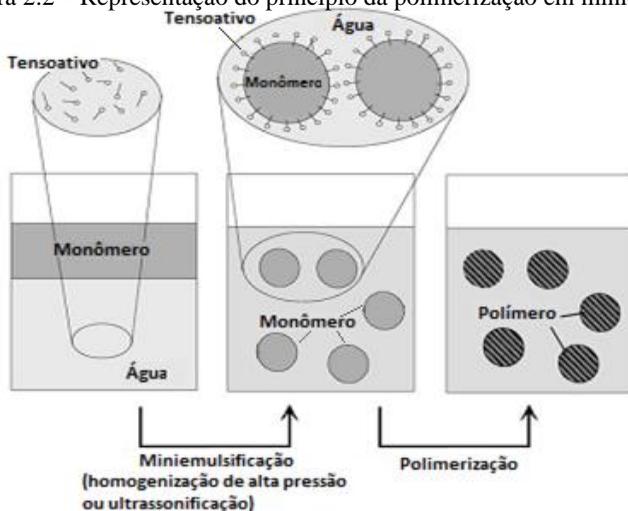
polimerização (SCHORK, *et al.*, 2005; ASUA, 2002). Tais vantagens se devem, principalmente, ao mecanismo de nucleação das gotas e a polimerização destas.

A polimerização em miniemulsão difere da polimerização em emulsão convencional, devido a utilização de um coestabilizador na fase orgânica e um equipamento homogeneizador de alta energia cisalhante. No entanto, a principal diferença entre a polimerização em miniemulsão e emulsão convencional está no seu mecanismo, no qual o *locus* da polimerização e a etapa de nucleação da miniemulsão são as gotas submicrométricas de monômero (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

Huang *et al.* (2007) estudaram a polimerização de STY em emulsão e miniemulsão na encapsulação de um fármaco hidrofóbico. A partir de análise de liberação do fármaco *in vitro*, os autores observaram que nanopartículas com alta eficiência de encapsulação e liberação controlada do fármaco foram alcançadas pela polimerização em miniemulsão. Enquanto isso, o látex produzido pela polimerização em emulsão apresentou grande volume de precipitado e baixa eficiência de encapsulação das nanopartículas. Tal efeito ocorreu devido à dificuldade em transportar o fármaco hidrofóbico da gota às micelas.

O processo de polimerização em miniemulsão, apresentado na Figura 2.2, ocorre inicialmente pela formação de duas fases, uma fase monomérica dispersa e outra aquosa contínua, que combinadas com alta energia cisalhante, tensoativo e coestabilizador (hidrófobo) permitem a formação de gotas submicrométricas estáveis na faixa de tamanho de 50-500 nm (ASUA, 2002; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002). Durante a etapa de polimerização, as gotas são nucleadas e polimerizadas idealmente sem alteração das suas identidades. A estabilidade e o tamanho das partículas após a polimerização depende da escolha adequada do tipo e quantidade de tensoativo e hidrófobo (coestabilizador), além do tempo e intensidade de agitação, e do tipo de agitador de alta energia cisalhante (EL-JABY *et al.*, 2007; EL-JABY *et al.*, 2010).

Figura 2.2 – Representação do princípio da polimerização em miniemulsão.



Fonte: adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002.

### 2.2.1 Mecanismo cinético

A polimerização em miniemulsão pode ser realizada pelo mecanismo de radicais livres que possui três etapas principais, sendo estas consecutivas e simultâneas durante todo processo devido ao curto tempo de meia-vida dos radicais. A primeira é denominada por iniciação, que envolve a decomposição térmica do iniciador, o qual se decompõe em um par de radicais ativos e a formação do primeiro radical primário. A segunda é a etapa de propagação, na qual ocorre o crescimento da cadeia polimérica por meio de sucessivas adições de uma nova molécula de monômero ao radical. A última etapa da reação consiste na terminação, ou seja, quando o crescimento da cadeia polimérica é interrompido, podendo ocorrer por combinação ou desproporcionamento. Na Tabela 2.1 são apresentadas as etapas cinéticas da homopolimerização via miniemulsão para o caso do monômero metacrilato de metila.

Tabela 2.1 – Mecanismo cinético das reações de homopolimerização de metacrilato de metila.

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2R \cdot$
	$R \cdot + M \xrightarrow{k_i} P_1 \cdot$
Propagação	$P_n \cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \cdot$
Transferência de cadeia para monômero	$P_n \cdot + M \xrightarrow{k_{TM}} D_n + P_1 \cdot$
Transferência de cadeia para polímero	$P_n \cdot + D_m \xrightarrow{k_{TP}} D_n + P_m$
Transferência de cadeia para coestabilizador	$P_n \cdot + C \xrightarrow{k_{TCO}} D_n + C_1 \cdot$
Terminação por desproporcionamento*	$P_n \cdot + P_m \xrightarrow{k_{TD}} D_n + D_m$
Terminação por combinação	$P_n \cdot + P_m \xrightarrow{k_{TC}} D_{n+m}$

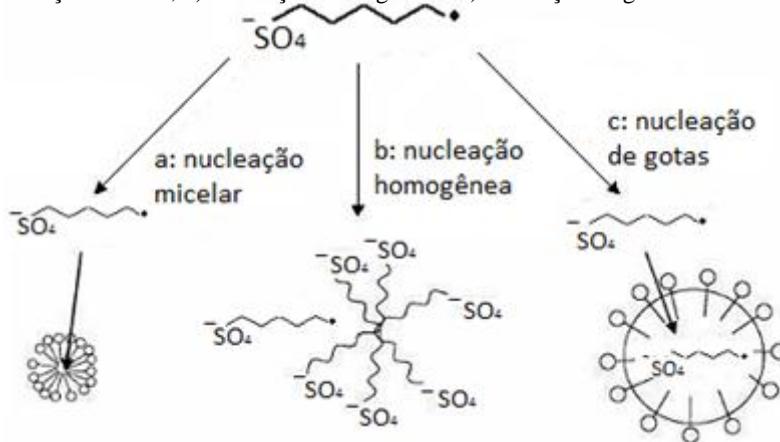
\* Terminação preferencial para MMA.

Dependendo do tipo de monômero e coestabilizador usados podem ocorrer outras reações paralelas de transferência de cadeia para o monômero, polímero ou coestabilizador e, eventualmente, levar ao retardo da reação se o novo radical formado apresentar reatividade muito menor que o radical original.

### 2.3 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO

A razão da ampla extensão das aplicações da polimerização em miniemulsão é o seu mecanismo de nucleação das gotas, no entanto, outros mecanismos de nucleação podem eventualmente ocorrer. De acordo com Asua (2002) e Bechthold e Landfester, 2000, na polimerização em miniemulsão existem três mecanismos possíveis de nucleação: a nucleação micelar (heterogênea), que é um mecanismo indesejado e ocorre devido ao excesso de tensoativo livre que leva a formação de micelas; a nucleação homogênea e/ou coagulativa também indesejada, formada a partir do crescimento dos oligorradicais a um comprimento que faz com que estes se tornem insolúveis em água e precipitem; e a nucleação das gotas, que é desejável e ocorre quando o radical gerado pela decomposição do iniciador entra na gota de monômero. Na Figura 2.3 são apresentados os mecanismos de nucleação possíveis numa polimerização.

Figura 2.3 – Representação dos mecanismos de nucleação de partículas. a) nucleação micelar; b) nucleação homogênea e c) nucleação de gotas.



Fonte: adaptado de BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000.

A grande área superficial das gotas de monômero colabora para que a maior parte do tensoativo seja adsorvido por estas gotas, restando pouco tensoativo livre para formar micelas ou estabilizar a polimerização em fase aquosa. Consequentemente, o mecanismo predominante de nucleação na polimerização em miniemulsão é a nucleação das gotas, onde o *locus* da reação de polimerização são as próprias gotas de monômero. De forma ideal, assume-se que todas as gotas do sistema são nucleadas, ou seja, o número de partículas poliméricas não se altera durante a reação de polimerização, desconsiderando a ocorrência dos mecanismos de coalescência e/ou degradação difusiva das gotas (ASUA, 2002; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; CAPEK, 2010). Entretanto, o tamanho final das partículas é definido pelo processo de dispersão da miniemulsão em conjunto com a estabilidade das gotas/partículas durante a polimerização (CAPEK, 2010; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

### 2.3.1 Iniciador

O uso do iniciador numa reação de polimerização tem por finalidade formar radicais livres; estes podem ser térmico, redox ou fotoquímico. O iniciador térmico, alvo deste trabalho, ao ser aquecido acima de uma temperatura característica se dissocia e forma dois ou mais radicais livres. Esses radicais que têm baixo tempo médio de vida reagem rapidamente com o monômero, adicionando novas moléculas de monômero à cadeia polimérica.

Na polimerização em miniemulsão podem ser utilizados iniciadores solúveis em água (hidrossolúvel) ou na fase orgânica (organossolúvel). Quando são utilizados iniciadores solúveis em água, os radicais são gerados na fase aquosa e só migram para as partículas de polímero após alcançarem um tamanho crítico e certa hidrofobicidade, acarretando a nucleação secundária (SAETHRE *et al.*, 1995). Enquanto isso, a geração de radicais livres dos iniciadores solúveis na fase orgânica ocorrerá diretamente no interior de cada gota de monômero, sendo a nucleação das gotas o mecanismo preferencial (ALDUCIN *et al.*, 1994; LUO e ZHOU, 2004; COSTA *et al.*, 2013).

Asua (2014) discute o uso de iniciadores organossolúveis no processo de polimerização em miniemulsão para escala industrial, afirmando que o uso desses iniciadores é conveniente apenas para miniemulsões com grandes tamanhos de gotas, pois a terminação radicalar é mais lenta. Visto que numa miniemulsão de gotas pequenas uma grande parte dos radicais formados foram submetidos a rápida terminação bimolecular, resultando numa lenta velocidade de nucleação. Desta forma, a escolha do tipo e concentração de iniciador é de suma importância, pois pode influenciar o tipo de nucleação, terminação e conseqüentemente, afetar a morfologia da partícula. (SAETHRE *et al.*, 1995).

O persulfato de potássio (KPS) é o iniciador hidrossolúvel mais frequentemente utilizado em reação de polimerização heterogênea. O KPS sofre ionização e decomposição térmica na faixa de 50-90 °C, gerando radicais livres (íons  $SO_4^-$ ), que contribuem para o caráter carregado das partículas poliméricas. No caso do uso de iniciadores hidrossolúveis, os radicais são gerados na fase aquosa, em seguida, se propagam, formando oligômeros até atingirem um tamanho crítico (tamanho que está relacionado com a solubilidade dos monômeros em água) e certa hidrofobicidade, e só assim, tendem a migrar para o interior das gotas monoméricas. No entanto, é possível que os oligômeros formados durante a propagação na fase aquosa precipitem, ocorrendo a nucleação homogênea (SAETHRE *et al.*, 1995; LUO e ZHOU, 2004).

Dos estudos de Bechthold e Landfester (2000), sobre a influência da concentração inicial de KPS na evolução do diâmetro de partícula ( $D_p$ ) ao longo da polimerização em miniemulsão, foi observado que quando o efeito da concentração de iniciador é baixo, predomina-se o mecanismo de nucleação das gotas de monômeros.

Saethre *et al.* (1995) observaram que a nucleação secundária aumentou com a solubilidade do iniciador na fase aquosa e que as

reações iniciadas com o par de oxi-redução (peróxido de hidrogênio e ácido ascórbico -  $H_2O_2/AcAsc$ ) resultaram em uma menor nucleação homogênea do que aquelas iniciadas com KPS. Os autores atribuíram esse efeito do iniciador à atividade superficial dos radicais terminados pelo grupo sulfato, que podem promover uma auto-estabilização dos radicais precipitados pelo mecanismo de nucleação homogênea.

Agner (2013) desenvolveu dois modelos matemáticos representativos do processo de homopolimerização em miniemulsão de estireno com KPS em reator batelada. No qual o primeiro modelo matemático considerou uma única população de gotas e o segundo modelo contemplou duas populações de gotas com tamanhos diferentes. Os resultados revelaram que no início da reação, independentemente do tamanho das partículas, o número médio de radicais por partícula se manteve constante em torno de 0,5 e o aparecimento do efeito gel esteve relacionado a quantidade de KPS e durante o mesmo, quanto maior a concentração de iniciador maior o número de radicais por partícula, e quanto maior o tamanho das partículas maior o número médio de radicais por partícula. Da forma, que quanto maior a concentração de KPS mais cedo foi notado, e pronunciado, o efeito gel. Outro fato destacado foi que para uma mesma quantidade de iniciador o número médio de radicais por partícula depende do número total de partículas presentes no sistema.

Já o iniciador 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) é organossolúvel, não iônico e gera moléculas de nitrogênio que na sua decomposição. Na polimerização em miniemulsão o iniciador organossolúvel deve ser adicionado ao sistema na fase dispersa, antes da sonificação. E assim, a reação é iniciada com a geração dos radicais dentro das gotas submicrométricas, o que favorece a nucleação das gotas. Entretanto, a probabilidade de dois radicais se encontrarem e terminarem a reação é grande, devido ao pequeno volume das nanogotas (AUTRAN *et al.*, 2007 e COSTA *et al.*, 2013). A consequência deste fato é que para uma mesma concentração de iniciador, a cinética da polimerização é mais lenta para iniciadores organossolúveis quando comparada aos iniciadores hidrossolúveis.

Alduncin *et al.* (1994) estudaram o uso de iniciadores organossolúveis, como 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN), peróxido de laurila (LPO) e peróxido de benzoila (BPO) na polimerização em miniemulsão de STY. Foi constatado pelos autores que os radicais dos três iniciadores em estudo foram gerados preferencialmente na fase orgânica. No entanto, BPO e AIBN não são insolúveis em água o

suficiente para evitar, em sua totalidade, a degradação difusional das gotas de monômero e atuarem como coestabilizador.

Tiarks *et al.* (2001) verificaram o efeito de diferentes iniciadores KPS, AIBN e poli (etileno-glicol)-isobutirato (PEGA 200) na formação de nanocápsulas durante a polimerização em miniemulsão de estireno. Os autores observaram que, enquanto nas reações com AIBN ou PEGA 200 a morfologia de nanocápsulas foi alcançada, o uso de um iniciador solúvel em água, KPS, não conduziu à formação de nanocápsulas.

Luo e Zhou (2004) investigaram a encapsulação da parafina por polimerização em miniemulsão de STY e MAA e obtiveram perfeito encapsulamento da parafina ao utilizar KPS como iniciador. A substituição do KPS pelo AIBN apresentou pouca influência sobre a morfologia das partículas.

Em estudo similar, El-Jaby *et al.* (2007) investigaram a influência de iniciadores organossolúveis (AIBN, LPO, BPO) na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de n-butila. A polimerização conduzida na presença do AIBN apresentou maior taxa de reação, justificada pela maior solubilidade em água do AIBN em comparação ao BPO e LPO. As reações em presença do LPO e do BPO apresentaram o mesmo comportamento cinético, diâmetro de gota e índice de polidispersão.

Bernardy (2009) estudou o efeito do tipo de iniciador, hidrossolúvel (KPS e  $H_2O_2/AscA$ ) e organossolúvel (AIBN), nas polimerizações em miniemulsão de metacrilato de metila (MMA) para formação de nanocápsulas. As reações com o uso do AIBN ou  $H_2O_2/AscA$ , apresentaram evolução dos diâmetros médios e dos números de partículas praticamente constante e parecidas entre si. Esses resultados permitiram afirmar a ausência de mecanismos indesejados, como coalescência, degradação difusional e nucleação secundária das partículas. No entanto, as reações com o iniciador hidrossolúvel (KPS) apresentaram uma redução do diâmetro e conseqüentemente, um aumento no número de partículas, características que podem ser atribuídas ao mecanismo de nucleação homogênea das partículas. Vale destacar que foi observada a formação preferencial da morfologia de nanocápsulas para todos os iniciadores avaliados.

Cortina (2007) desenvolveu dois modelos matemáticos capaz de prever a homopolimerização do MMA, sendo um utilizando o iniciador hidrossolúvel (KPS) e o outro usando o iniciador solúvel em óleo (AIBN). Quando utilizado o KPS foi observado grande influência do diâmetro da partícula sobre o comportamento da reação. Já quando utilizado o AIBN, os autores constaram que este iniciador minimiza a

ocorrência de nucleações homogênea e micelar, que podem ocorrer com mais frequência quando utiliza-se um iniciador hidrossolúvel, como o por exemplo, o KPS.

O modelo matemático desenvolvido por Costa *et al.* (2013) foi capaz avaliar o efeito da compartimentalização dos radicais provenientes de iniciador organossolúvel na polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA. Tal modelo, confirma a rápida nucleação das gotas de MMA, entre 0 e 5% de conversão, e prevê que após esse intervalo o número médio de radicais por partícula é cerca de 0,5, constatando dessa forma, o efeito da compartimentalização dos radicais no aumento da taxa de polimerização.

### **2.3.2 Distribuição de tamanho das gotas e estabilidade coloidal**

A distribuição de tamanho das gotas é um dos parâmetros mais importantes de uma miniemulsão, porque afeta diretamente o mecanismo de nucleação e a estabilidade da miniemulsão. Desta forma, segundo Asua (2002), a distribuição de tamanho e a estabilidade das nanogotas durante o preparo (etapa de dispersão) e processo de polimerização devem ser controladas. Para garantir a preservação da identidade das nanogotas são adicionados no preparo da miniemulsão tensoativo e coestabilizador, os quais previnem contra coalescência e degradação difusional, respectivamente.

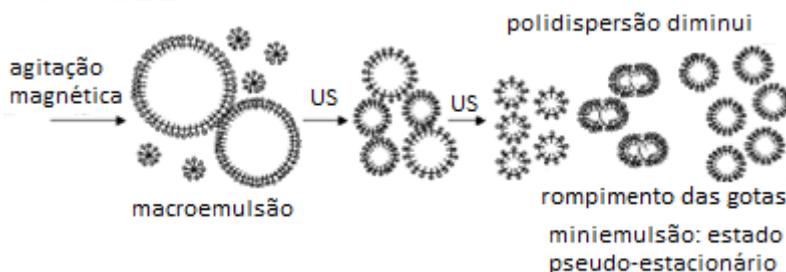
#### **2.3.2.1 Sistemas de dispersão**

Existem diferentes metodologias descritas na literatura sobre o preparo da miniemulsão (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2006; EL-JABY *et al.*, 2011). Em geral, seu preparo envolve basicamente duas etapas: A primeira etapa é a homogeneização ou dispersão do sistema, e a segunda, abrange o processo de polimerização das nanogotas pré-formadas. Uma adequada homogeneização do sistema é fundamental para obtenção das gotas submicrométricas e distribuição de tamanho homogênea na miniemulsão (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

A homogeneização envolve a formação das gotas submicrométricas de monômero (50 - 500 nm) através da emulsificação das fases dispersa (óleo) e contínua (aquosa), com a utilização de um equipamento de alta energia cisalhante. Para isto, se faz necessário a deformação e rompimento das gotas, aumentando assim, a área de superfície específica da miniemulsão, além da estabilização das interfaces que ocorre pela adição do tensoativo (ANTONIETTI e

LANDFESTER, 2002). O tamanho das gotas diminui com o tempo de sonificação e tende a uma estabilidade limite até que seja alcançado um estado pseudo-estacionário (ANTONIETTI e LANDFESTER *et al.*, 2002; ASUA, 2002), como mostra a Figura 2.4. Ugelstad *et al.* (1973) foram os primeiros a demonstrarem que o aumento da área superficial das gotas, obtido com a geração de gotas de tamanho submicrométrico, faz com que sua nucleação seja o principal mecanismo responsável pela formação das partículas de polímero.

Figura 2.4 – Representação da dinâmica de uma miniemulsão até atingir o estado estacionário.



Fonte: adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER *et al.*, 2002.

Esse processo de rompimento das gotas depende principalmente do tipo de dispositivo e tempo de sonificação utilizado. A maioria destes equipamentos está disponível comercialmente para emulsificação em escala laboratorial, piloto e em alguns casos, em escala semi-industrial. Sonificadores (sonda de ultrassom) e homogeneizadores de alta pressão são os dispositivos mais utilizados (OUZINEB *et al.*, 2006; ASUA, 2002).

Os homogeneizadores de alta pressão favorecem a emulsificação homogênea com grandes volumes, para trabalhos em escala piloto e semi-industrial (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; DO AMARAL e ASUA, 2004). Do Amaral e Asua (2004) utilizaram homogeneizador de alta pressão no preparo da miniemulsão e obtiveram gotas de monômero na faixa de 200 – 700 nm, sendo o tipo e a concentração de tensoativo responsáveis pelo controle do tamanho da gota de monômero. Já o dispositivo de sonificação é utilizado especialmente para homogeneização de pequenas quantidades, sendo seu uso comum em escala laboratorial. Neste equipamento as gotas são formadas através da geração de ondas ultrassônicas que causam oscilações instáveis

(cavitação) na interface líquido-líquido (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

Abismail *et al.* (1999), avaliaram o efeito do tipo de dispersor, rotor-estator e ultrassom (Misonic Sonicator), no preparo da miniemulsão. Os autores obtiveram miniemulsões mais estáveis com o uso do ultrassom, pois observaram que a energia transferida através do rotor-extrator não foi suficiente para obter gotas estáveis com menores tamanhos e distribuídas de forma homogênea.

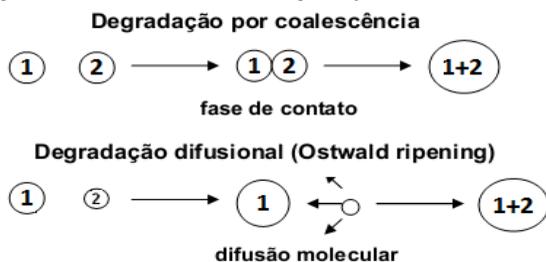
Em estudo similar, Ouzineb *et al.* (2006) compararam o efeito do tipo de dispersor (misturadores estáticos, rotor-estator e ultrassom) no preparo de miniemulsões. O ultrassom resultou nos menores diâmetros médios das gotas, em torno de 200 nm, em um tempo significativamente mais curto (1 minuto), enquanto os misturadores estáticos resultaram em diâmetros médios próximos dos obtidos com o sistema rotor-estator, em torno de 400 nm em 100 minutos. Os autores destacaram a importância do tipo e quantidade de tensoativo e coestabilizador para a estabilização do sistema.

Fernandes *et al.* (2014) utilizaram um dispositivo atomizador como método alternativo para romper as gotas de monômero e dispersá-las antes da alimentação no reator. O atomizador foi aplicado a sistemas de suspensão e miniemulsão de MMA e estireno com obtenção de nanopartículas poliméricas entre 40 e 300 nm.

### 2.3.2.2 Estabilidade coloidal

Quando uma emulsão de óleo em água é criada pela dispersão de um fluido heterogêneo contendo tensoativos resulta em uma distribuição do tamanho de gotas. De acordo com Ostwald (1901 apud LANDFESTER *et al.*, 2003, p.79), mesmo quando o tensoativo proporciona estabilidade coloidal às gotas, diferentes tamanhos de gota geram consequentes diferenças de pressão nas mesmas (pressão de Laplace), a qual é maior nas gotas menores. Essa diferença de pressão resulta em um fluxo de massa por difusão das moléculas de monômero das gotas menores para as gotas maiores (degradação difusional – *ostwald ripening*), levando a um aumento no tamanho médio das gotas, como mostra a Figura 2.5. A degradação difusional pode ser suprimida pela adição de um coestabilizador, usualmente um hidrófobo, à fase dispersa.

Figura 2.5 – Mecanismos de degradação.



Fonte: adaptado de ASUA, 2002.

O desaparecimento das gotas menores também pode ocorrer por uma desestabilização da miniemulsão pelo mecanismo de colisão ou coalescência, também representado na Figura 2.5. O qual ocorre quando duas ou mais gotas estão suficientemente próximas para permitir um contato destas gotas, e assim, essas gotas tendem a formar uma única gota de tamanho maior. A coalescência pode ser controlada pela aplicação dos princípios de estabilização coloidal com a adição de tensoativo apropriado, quer pela estabilização eletrostática com tensoativos iônicos quer pelo impedimento estérico.

De acordo com Antonietti e Landfester (2002), as quantidades e propriedades do tensoativo e coestabilizador são os fatores importantes da formulação de miniemulsão. A estabilidade de uma miniemulsão depende do equilíbrio atingido entre a pressão de Laplace, representada por toda a pressão do sistema sobre as gotas, e da pressão osmótica das gotas. A primeira depende da tensão interfacial determinada pelo tipo e quantidade de tensoativo adicionado, enquanto a outra, depende tanto da massa molar do coestabilizador utilizado, quanto da sua concentração (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

#### 2.3.2.2.1 tensoativo

Os tensoativos podem ser definidos como uma substância química anfífila que possuem duas regiões distintas em sua estrutura química, uma extremidade lipofílica (cauda apolar) e outra hidrofílica (cabeça polar) (BLACKLEY, 1975). Quando um tensoativo é adicionado à água a parte hidrofílica adere às moléculas da água (mais próxima à superfície) e parte hidrofóbica fica na interface óleo-água, minimizando o contato com a água e gerando diminuição na tensão superficial entre duas fases imiscíveis (EL-AASSER *et al.*, 1997). Desta forma, o tensoativo contribui para a repulsão entre as gotas

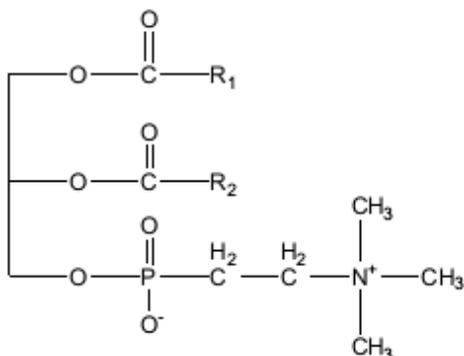
estabilizadas, evita a coalescência das gotas e aumenta o tempo de prateleira do látex (EL-AASSER *et al.*, 1997; ARAÚJO, 1999).

Os diversos tipos de tensoativos são classificados de acordo com as características da parte hidrofílica, podendo ser: iônicos e não iônicos. Os iônicos, por sua vez, podem ser aniônicos e catiônicos. Também são usualmente utilizados, misturas de tensoativos iônicos com não iônicos (LANDFESTER *et al.*, 1999) e tensoativos reativos como por exemplo, os tensoativos poliméricos (CRESPY *et al.*, 2006).

Um tensoativo muito utilizado é o aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS), considerado pela literatura como um sistema modelo (LANDFESTER, 2003). Os tensoativos não iônicos, geralmente, são utilizados quando se deseja um maior controle da morfologia e das propriedades finais do látex, aumentando a possibilidade de aplicação do produto final (ROMIO *et al.*, 2009b; STEINMACHER *et al.*, 2010). Entre os não iônicos destaca-se a lecitina de soja.

A lecitina é uma mistura de fosfolipídeos vegetais, principalmente a fosfatidilcolina, combinados com outras substâncias como triglicerídeos e ácidos graxos (SENYIGIT *et al.*, 2010), como mostra a estrutura molecular na Figura 2.6. A escolha da lecitina de soja pode ser explicada devido ao seu fácil acesso, baixo custo e por ser um agente emulsificante natural e biocompatível.

Figura 2.6 - Estrutura molecular da lecitina, sendo R1 e R2 alquilas de cadeia longa.



Landfester (2003) comparou o tensoativo não-iônico lutensol AT50 com a lecitina e, observou que o último só é mais eficiente em baixas concentrações. A autora sugere que para se obter nanopartículas estáveis com diâmetro médio em torno de 350 nm de poliestireno,

apenas 0,3% em massa de lecitina com relação à massa total é suficiente.

Bernardy (2009) verificou que a miniemulsão de MMA estabilizada com a lecitina resultou na formação de látices mais estáveis do que quando utilizado o par tween 80 e span 80.

Valério *et al.* (2013) avaliaram a influência do tipo e concentração de tensoativos na polimerização em miniemulsão de PU (IPDI + PCL 530 + PEG). Os autores constataram que o aumento da concentração de tensoativo resultou em diminuição do tamanho de partículas para todos tensoativos utilizados (tween 80, brij 35, CTAB e SDS). Outro relato foi o efeito da concentração de tensoativo sobre a carga de superficial das nanopartículas de PU. Pois, o aumento da concentração de tween 80 (não iônico) deslocou o potencial zeta (PZ) das partículas para valores menos negativos (de -18 a -8 mV), ou seja, diminuiu a estabilidade. Enquanto, o aumento da concentração de SDS (aniônicos) promoveu um deslocamento de PZ para valores mais negativos (de -20 a -28 mV), aumentando assim a estabilidade das partículas. Esse mesmo efeito foi observado para o CTAB (catiônico) (de 20 a 66 mV).

#### 2.3.2.2.2 coestabilizador

Os coestabilizadores ou agentes hidrofóbicos, como também são chamados, apresentam propriedades como baixa solubilidade em água, garantindo que o mesmo se encontre nas gotas monoméricas; alta solubilidade no monômero, aumentando a interação entre os dois compostos, além de baixa massa molar (CHERN e CHEN, 1997; SCHORK *et al.*, 2005). Contudo, Schork *et al.* (2005) relataram ser possível obter miniemulsões estáveis aplicando polímeros como coestabilizadores. Porém, os autores afirmaram que miniemulsões estabilizadas por polímeros não são miniemulsões reais, uma vez que estas não são estáveis por meses.

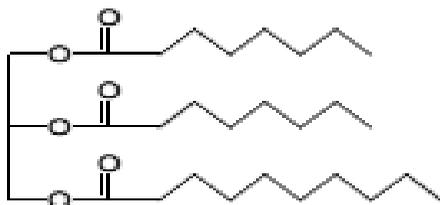
O uso de um coestabilizador retarda a degradação difusional (*ostwald ripening*), que ocorre devido a alta energia de superfície aplicada ao sistema (LANDFESTER *et al.*, 1999; ASUA, 2002). Segundo Higuchi e Misra (1962) a estabilidade de um sistema de emulsão aumenta com a adição de um agente de pressão osmótica, o qual deve distribuir-se na fase dispersa.

Levando em consideração esses aspectos, diversos agentes hidrofóbicos podem ser utilizados para formulação de miniemulsões, como exemplos podem ser citados: alcanos de cadeias longas como o hexadecano (LUO e ZHOU, 2004; JENG *et al.*, 2006; STEINMACHER

*et al.*, 2010), álcoois graxos como o álcool cetílico (JEONG *et al.*, 2003) e polímeros pré-formados (STEINMCHER, 2010; AIZPURUA *et al.*, 2000; KIM *et al.*, 2003, 2004). Contudo, recomenda-se utilizar um coestabilizador que seja interessante para a aplicação do polímero final.

Uma alternativa para aplicações que requerem características de biodegradabilidade e biocompatibilidade é a utilização do miglyol 812, neobee M-5 ou crodamol GTCC (RAJOT *et al.*, 2003; BATHFIELD *et al.*, 2005; BERNARDY *et al.*, 2010; ROMIO *et al.*, 2009b; STEINMACHER *et al.*, 2010). Estes possuem a mesma composição, são misturas de triglicerídeos saturados de cadeia média (TCM), compostos principalmente por ácido caprílico (50 a 65%) e cáprico (30 a 45%) derivados do óleo de coco. A Figura 2.7 apresenta a estrutura molecular do crodamol GTCC. Esses TCM apresentam características como baixa viscosidade e alta solubilidade em álcool.

Figura 2.7 - Estrutura molecular do crodamol GTCC.



Rajot *et al.* (2003) estudaram a formação de nanopartículas de acetato de vinila preparadas com (10 – 60%) TCM na fase orgânica. Relataram que o mesmo se mostra eficiente como hidrófobo, e que o diâmetro das gotas é dependente da sua concentração, mas não varia significativamente durante a polimerização.

Bathfield *et al.* (2005) relataram que a substituição do hexadecano pelo TCM não influencia no tamanho médio das gotas. Porém, para uma concentração acima de 50% de TCM, o diâmetro médio inicial das nanogotas é maior, permanecendo com valor constante no decorrer da reação.

Em estudo similar, Bernady *et al.* (2010) investigaram o efeito da razão monômero/coestabilizador para encapsulação de quercetina por miniemulsão de MMA. Os autores observaram que a relação MMA/TCM igual a 1 favorece a formação de nanocápsulas em comparação com relação MMA/TCM igual a 3.

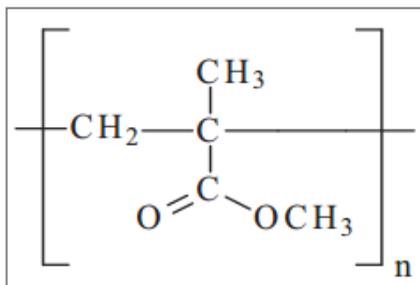
Steinmacher *et al.* (2010) estudaram a síntese de nanopartículas de PMMA através da polimerização em miniemulsão, utilizando TCM ou óleo de mamona. Os autores relataram que o aumento da quantidade de coestabilizador favoreceu a formação de nanocápsulas, em contrapartida, as reações foram mais lentas e os látices finais apresentaram menores massas molares, em comparação as polimerizações com menor quantidade de coestabilizador (TCM ou óleo de mamona). Tal resultado foi atribuído a reação de transferência de cadeia para o hidrófobo.

Feuser *et al.* (2014) sintetizaram nanopartículas de PMMA pela polimerização em miniemulsão utilizando lecitina e TCM como tensoativo e coestabilizador, respectivamente. Tais nanopartículas não apresentaram qualquer citotoxicidade ao serem testadas em células contra leucemia e adenocarcinoma de pulmão.

### 2.3. NANOPARTÍCULAS DE PMMA VIA MINIEMULSÃO

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é o mais importante dos polímeros da família dos acrílicos, se destaca, pois apresenta boa performance vítrea, resistência a fatores externos como o tempo, transparência e excelente estabilidade dimensional (PARRAS *et al.*, 2005). O PMMA tem como monômero o metacrilato de metila (MMA), obtido pelo do processo de polimerização radicalar. A unidade repetitiva do PMMA é mostrada na Figura 2.8. O PMMA possui um grupo éster na sua cadeia, tornando-o um polímero mais polar, sendo encontrado apenas na conformação atática e, portanto é classificado como um polímero amorfo.

Figura 2.8 - Unidade monomérica do poli(metacrilato de metila).



Além disso, o PMMA foi o primeiro polímero acrílico a ser utilizado como biomaterial (CHEN *et al.*, 2010). O PMMA não é

biodegradável, mas é biocompatível. Essa classe de polímeros pode ser conjugada com proteínas, biomoléculas e ingredientes farmacêuticos ativos, encontrando usos promissores nas áreas de sistemas de liberação de fármacos, culturas de célula, bioprocessos enzimáticos, dentre outros (UCHEGBU E SCHATZLEIN, 2006; MENDES *et al.*, 2012; LORCA *et al.*, 2012; FONSECA *et al.*, 2013; FEUSER *et al.*, 2014; FEUSER *et al.*, 2015). As partículas de PMMA constituem sistemas com boa biocompatibilidade e podem ser produzidos por polimerizações em emulsão, miniemulsão ou suspensão (ARAÚJO *et al.*, 1999; MENDES *et al.*, 2012; AIERTZA *et al.*, 2012).

Romio *et al.* (2009a) estudaram a formação de nanocápsulas de PMMA pela polimerização em miniemulsão, avaliando a utilização de TCM ou óleo de mamona como coestabilizador, lecitina e diferentes iniciadores ( $H_2O_2/AcAsc$  ou AIBN). Os autores constataram que as polimerizações em miniemulsão de MMA com TCM favoreceu a formação de nanocápsulas independente do tipo de iniciador utilizado. Enquanto as polimerizações que utilizaram óleo de mamona, apenas poucas partículas foram formadas com a morfologia de nanocápsulas, possivelmente devido ao caráter mais hidrofílico desse coestabilizador. Além disso, as polimerizações com o óleo de mamona apresentaram taxas de reações inferiores, quando comparadas com as taxas de reações do sistema com miglyol 812.

Em outro estudo, Romio *et al.* (2009b) obtiveram alta eficiência de encapsulação na formação de nanocápsulas de PMMA biocompatíveis utilizando TCM, lecitina de soja e AIBN. Os resultados mostraram que o aumento da concentração da lecitina levou a formação de nanopartículas menores. Porém, esse aumento comprometeu o encapsulação total do hidrófobo, tendendo a formação de um filme, provavelmente causada pela baixa tensão interfacial entre as fases orgânica e aquosa.

Bernardy *et al.* (2010) estudaram o processo de encapsulação da quercetina, um flavonóide natural, através da polimerização em miniemulsão de MMA. Os resultados revelaram que as reações com a presença de quercetina apresentaram taxas de reação menores do que as reações sem quercetina, indicando que a quercetina podem inibir e/ou retardar a reação de polimerização e, por conseguinte, ser parcialmente consumida.

Mendes (2012) investigou a encapsulação de extratos naturais (*piper cabralanum*) com potencial terapêutico para doenças como a leucemia e leishmaniose, a partir da polimerização em miniemulsão de MMA. As nanopartículas de PMMA foram usadas em culturas de

células imortalizadas de origem leucêmicas para investigar possível toxicidade destas partículas. Foram produzidas nanopartículas entre de 90-250 nm, a depender do tensoativo utilizado (SDS ou extrato de ramnolípideo). Os resultados mostram que as nanopartículas obtidas não apresentaram qualquer toxicidade quando testado contra linhagem de células leucêmicas humanas.

Lorca *et al.* (2012) estudaram a produção de nanopartículas contendo benzofenona-3 (filtro solar) obtidas a partir polimerização em miniemulsão de MMA. Foi necessária a adição PMMA, devidamente dissolvido no monômero, antes do início da reação e temperatura reacional de 90°C para que fossem alcançados os valores de conversão total e os diâmetros médios pretendidos, entre 100 nm e 300 nm. Também foi observado que os filtros solares interferiram nas reações de polimerização, alterando principalmente, as massas molares médias dos polímeros formados.

Fonseca *et al.* (2013) estudaram a encapsulação do fármaco praziquantel, fármaco para o tratamento da esquistossomose, através da polimerização em miniemulsão de MMA com óleo mineral, SDS e KPS. Foi observado que o aumento da temperatura de reação, de 80 para 90°C, proporcionou maior conversão (acima de 90%). O óleo mineral apresentou boa solubilidade no fármaco, o que favoreceu uma alta eficiência de encapsulação, entre 86 a 99%. Também foi observado, que não ocorreu interação molecular entre o polímero e o fármaco em questão, logo não houve perda de atividade do praziquantel.

Feuser *et al.* (2015) estudou a encapsulação de nanopartículas magnéticas (sulfato ferroso + cloreto de ferro hexahidratado + ácido oleico) à matriz polimérica de PMMA pela polimerização em miniemulsão, utilizando lecitina e TCM. As nanopartículas apresentaram tamanho médio de 100 nm com polidispersidade em torno de 0,150, bem como propriedades magnéticas. O látex obtido apresentou alta biocompatibilidade e não apresentou citotoxicidade.

A Tabela 2.2 lista os componentes utilizados para obtenção de nanopartículas de PMMA via polimerização em miniemulsão, bem como o tamanho das partículas poliméricas e o tipo de estrutura observada nos estudos relatados anteriormente.

Tabela 2.2 – Características das nanopartículas de PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão observadas na literatura.

Óleo (MMA:óleo)	Tensoativo	Iniciador	Dp (nm)	Morfologia	Referência
Hexadecano (várias razões)	SDS Lutensol	KPS AIBN	71-231	Nanocápsulas esféricas*	Tiarks <i>et al.</i> (2001)
Miglyol 812 (1:1) Óleo de mamona (1:1)	Lecitina	AIBN H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AcAsc	228-250	Nanocápsulas esféricas*	Romio <i>et al.</i> (2009 <sup>a</sup> )
Neobee (1:1)	Lecitina	AIBN	230-380	Nanocápsulas esféricas*	Romio <i>et al.</i> (2009 <sup>b</sup> )
Miglyol 812 (1:1, 2:1 e 3:1)	Lecitina	KPS AIBN AcAsc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	163-248	Nanocápsulas esféricas*	Bernardy <i>et al.</i> (2010)
Benzophenone-3 (1:0,05)	SDS	KPS	48-62	Esféricas**	Lorca <i>et al.</i> (2012)
Hexadecano (1:0,03)	SDS Extrato de rannolípídeo	KPS	90-250	Esféricas**	Mendes <i>et al.</i> (2012)
Óleo mineral (1:1, 2,5:1)	SDS	KPS	59-75	Esféricas e elípticas**	Fonseca <i>et al.</i> (2013)
miglyol 812 (1:0,005)	Lecitina	AIBN	100	Esféricas*	Feuser <i>et al.</i> (2015)

\*análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

\*\*análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fonte: O autor.

## 2.4 NANOPARTÍCULAS BLENDA PU-PMMA VIA MINIEMULSÃO

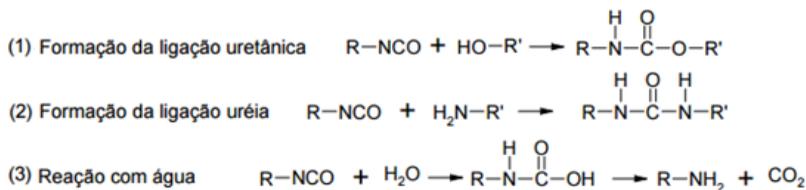
Devido a necessidade em melhorar as propriedades das nanopartículas de PMMA, este trabalho também propõe um estudo da obtenção de nanopartículas blenda PU-PMMA. Com esta finalidade, uma das maneiras mais interessantes de ser obter novos materiais, do ponto de vista econômico e de diversas propriedades importantes para aplicações específicas como, por exemplo, a biodegradabilidade, são a preparação de nanopartículas poliméricas do tipo blendas e híbridas. O termo polímero híbrido é aplicado à compostos poliméricos que contêm um material inorgânico ou outro polímero imiscível covalentemente ligado ao polímero. O maior interesse na nanopartículas híbridas é combinar intimamente as propriedades dos diferentes tipos de polímeros (BARRERE e LANDFESTER, 2003; GUYOT *et al.*, 2007; QI *et al.*, 2014). Já as blendas poliméricas ou misturas poliméricas possibilita a combinação de propriedades que um único polímero não apresenta, especialmente se a mistura é formada em escala submicrométrica. Além disso, tem-se a possibilidade de propriedades de um material simplesmente variando a composição da mistura (ULTRACKI, 1990; QI *et al.*, 2014).

O processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica se resume no controle de homogeneidade e compatibilidade durante a incorporação de um polímero no outro, sendo uma das principais dificuldades encontrar sistemas compatíveis (ULTRACKI, 1990). Num sistema polimérico composto de duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é um fator fundamental sobre as propriedades do produto final. No equilíbrio, uma mistura de dois polímeros pode existir duas formas: como uma única fase, em que os segmentos poliméricos estão intimamente misturados; ou então separados em duas fases distintas, cada uma constituindo um componente individual (MANO, 2010). Quando dois polímeros são compatíveis, podem tornar-se interdispersos, formando uma única fase. Sua compatibilidade pode ser observada pelo índice de refração, ou seja, pela translucidez da mistura (HAGE Jr. e PESSAN, 2006; MANO, 2010), ou ainda pela existência de uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) única, intermediária entre as dos dois componentes poliméricos isolados.

O poliuretano (PU) é um material polimérico único com uma grande variação das propriedades físicas e químicas, permitindo atender as mais diversas aplicações (DIETERICH e SCHMELZER, 1994; KIM *et al.*, 1997; CHATTOPADHYAY *et al.*, 2007 LOPEZ *et al.*, 2013). Os PUs são produzidos pela reação em etapas entre um isocianato, di ou

polifuncional, (alifáticos ou aromáticos) com um polioli (dióis ou trióis, do tipo poliéter ou poliéster), o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila, é transferido para o átomo de nitrogênio do isocianato formando o grupo uretano (HOWARD, 2002; CHATTOPADHYAY *et al.*, 2007). A Figura 2.90 apresenta as principais reações do poliuretano, sendo que a reação 2 é consequência da reação 3. (OLIVEIRA, 2008; MATSUI, 2011).

Figura 2.9 – Possíveis reações químicas para formação poliuretano.



FONTE: MATSUI, 2011.

Comercialmente são produzidos diversos isocianatos, como aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos, sendo empregados de acordo com as necessidades da aplicação final. De forma geral, os diisocianatos alifáticos, como o isoforona diisocianato (IPDI), o 4,4-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI), são preferidos nas reações em miniemulsão por causa de sua mais baixa reatividade com água do que isocianatos aromáticos, como difenil metano diisocianato (MDI) e o tolueno diisocianato (TDI) (SUBRAMANI *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2008; CHERNG *et al.*, 2013)

A escolha do polioli a ser utilizado é igualmente relevante à escolha do diisocianato, pois ambos desempenham um papel fundamental nas propriedades finais dos polímeros (IBARBOURE *et al.*, 2009). O componente polioli de poliuretanos pode ser um poliéter polifuncional, como polietileno glicol (PEG), polipropileno glicol (PPG), politetrametileno glicol, um polioli poliéster, um polioli acrílico, óleo de mamona, ou uma mistura destes, a depender da funcionalidade do reagente hidroxilado, ou seja, o conteúdo de hidroxila por molécula do polioli. Os polióis mais simples são glicóis como o etileno glicol, 1,4-butanodiol (BDO) e 1,6-hexanodiol (HDO). Outros tipos de polióis, tais como policarbonatos, policaprolactonas (PCL) e poliaminas podem ser usados na síntese de uretanos, quando se requerem propriedades específicas características destes materiais reagentes.

Visto a atenção à biodegradabilidade de poliuretanos, dióis de policaprolactona (PCL) tem ganhado espaço como material de composição de poliuretanos (KRÓL, 2007; MATSUI, 2011). O poli(caprolactona) (PCL) é um polímero pertencente a família dos poliésteres alifáticos, hidrofóbico e insolúvel em água, porém biodegradável através do ataque hidrolítico da ligação éster (AYRES, 2006). É altamente cristalino, tenaz e se funde a aproximadamente 60°C (ORAS *et al.*, 2005). Em comparação a outros poliésteres alifáticos, a PCL possui vantagens como: alta permeabilidade a moléculas pequenas de fármacos, manutenção do pH neutro durante a degradação, facilidade de formação de blendas com outros polímeros, e adequação para liberação de medicamentos (CHEN e SUN, 2005; MATSUI *et al.*, 2011; CIPOLATTI *et al.*, 2014; VALÉRIO *et al.*, 2015).

Li *et al.* (2007a,b) estudaram a morfologia de partículas híbridas PU-PMMA sintetizadas pela polimerização em miniemulsão, a partir da análise de tensão interfacial e cálculos de energia livre de Gibbs sob influência de diferentes iniciadores (KPS ou BPO), extensores de cadeia (bisphenol A - BisA ou 1,4-butanodiol - BD) e razões PU/MMA. Os resultados revelaram que o aumento do teor de PU na formulação favorece a formação de nanopartículas com estrutura núcleo-casca, apresentando fase rica em PU no invólucro e a fase rica em PMMA no núcleo da nanopartículas. Também foi sugerido pelos autores que partículas as maiores tendem a ser híbridas PU-PMMA, enquanto as partículas menores são de PMMA puro.

Barrere e Landfester (2007) estudaram a obtenção de nanopartículas híbridas PU-Acrílico pela polimerização em miniemulsão em única etapa. O preparo da miniemulsão envolveu a mistura entre IPDI, dodecanediol, acrilato de butila, hexadecano, SDS e água. Os resultados mostraram nanopartículas com tamanho médio entre 100 e 135 nm e massa molar elevada para os dois polímeros. Os autores não avaliaram a morfologia dessas partículas.

Wang *et al.* (2009) avaliaram a formação de polímero híbrido PU-Acrílico quanto a dinâmica de polimerização, estrutura, morfologia e propriedades mecânicas do material final. O poliuretano foi formado a partir de reagentes como IPDI, PEG 1000 e 1,4-BDO. Com PU formado, este foi adicionado à fase orgânica da miniemulsão, juntamente com BA, MMA, SDS e BPO. Com as análises de FTIR e DSC constatou-se a presença de três grupos terminais (NCO, OCH<sub>3</sub>, e metacrilato) e certo grau de segmentos rígidos e macios no látex híbrido final. A análise de morfologia por TEM revelou uma estrutura mais homogênea, e não, núcleo casca.

Reyes *et al.* (2011) apresentou um modelo computacional capaz de prever a microestrutura de polímeros híbridos PU-Acrílico sintetizados pela polimerização em miniemulsão. Os autores utilizaram PU comercial e uma mistura de monômeros acrílicos. O modelo desenvolvido foi capaz de reproduzir uma tendência para massa molar e teor de gel do polímero em estudo.

Daniloska *et al.* (2012) estudaram a polimerização em miniemulsão sob foto-iniciação para formação de partículas híbridas PU-Acrílico. Foram utilizados uma mistura de monômeros acrílicos (acrilato de 2-etilhexilo - EHA, MMA, ácido metacrílico - MAA e 2-hidroxietil metacrilato - HEMA) e para formação do componente uretano, incorez 701, além do uso do acrilato n-octadecil (OA) como coestabilizador. Os resultados revelaram conversões quase que completa num período de reação inferior a 5 min à baixa concentração de foto-iniciador e sob baixa irradiação, além do mecanismo de nucleação das gotas ter sido predominante.

A Tabela 2.3 apresenta os componentes e a metodologia utilizados para obtenção de nanopartículas de PU-PMMA pela polimerização em miniemulsão nos estudos relatados anteriormente.

Tabela 2.3 – Características das nanopartículas de PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão observadas na literatura.

Mon. PU	Formação do PU	Mon. acrílico	Agente hidrofóbico	Tipo de mistura	Referência
IPDI + PPG 1000	pré-formado	MMA	hexadecano	híbrida	Li <i>et al.</i> (2007a,b)
IPDI + dodecanediol	fase orgânica	BA	hexadecano	híbrida	Barrere e Landfester (2007)
IPDI + PPG	pré-formado	MMA + BA	--	híbrida	Wang <i>et al.</i> (2009)
Incorez 701 (comercial)	pré-formado	EHA + MMA + MAA + HEMA	OA	híbrida	Daniloska <i>et al.</i> (2012)
Incorez 701 (comercial)	pré-formado	EHA + MMA + MAA + HEMA + SA	n-dodecil mercaptan	híbrida	Reyes <i>et al.</i> (2013)

Fonte: O Autor.

## 2.5 IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

A partir da década de 1990, com o desenvolvimento de reatores MO dedicados à síntese foi possível obter resultados mais confiáveis e com alta reprodutibilidade quanto a síntese orgânica, visto que anteriormente, esses estudos eram realizados utilizando forno MO doméstico, sem controle de temperatura ou medição de pressão, campo MO não homogêneo e ausência de precauções de segurança, resultando muitas vezes em conclusões equivocadas sobre os efeitos das MO.

Atualmente os reatores MO podem ser divididos em dois modelos, monomodo e multimodo, os quais diferem em relação ao tamanho da cavidade e a forma de orientação de campo magnético. Estes reatores MO permitem a medição rápida e precisa em linha do processo de importantes parâmetros, como temperatura e pressão; e são autorreguladores, a fim de realizar um perfil de aquecimento pré-determinado. No caso de uma reação se encontrar fora de controle, eles fecham automaticamente e iniciam rotinas de refrigeração. Estas melhorias técnicas deram origem a uma ampla gama de novos campos de aplicação, como por exemplo, no domínio da polimerização, tal como resumido em artigos de revisão (HOOGENBOOM e SCHUBERT, 2007; SINNWELL e RITTER, 2007; EBNER *et al.*, 2011; KEMPE *et al.*, 2011; BOGDAL, 2012). No entanto, a natureza dos efeitos das MO, se térmicos ou não puramente térmicos, ainda é um assunto de debate.

### 2.5.1 Propriedades dielétricas

O aquecimento por MO, também chamado de aquecimento dielétrico, usa a capacidade do material (líquido ou sólido) para absorver energia eletromagnética e convertê-la em calor. De forma geral, o aquecimento por MO ocorre devido à polarização dipolar das moléculas, que são permanentemente polarizadas por ligações químicas e realinhadas na presença de campo elétrico de alta frequência.

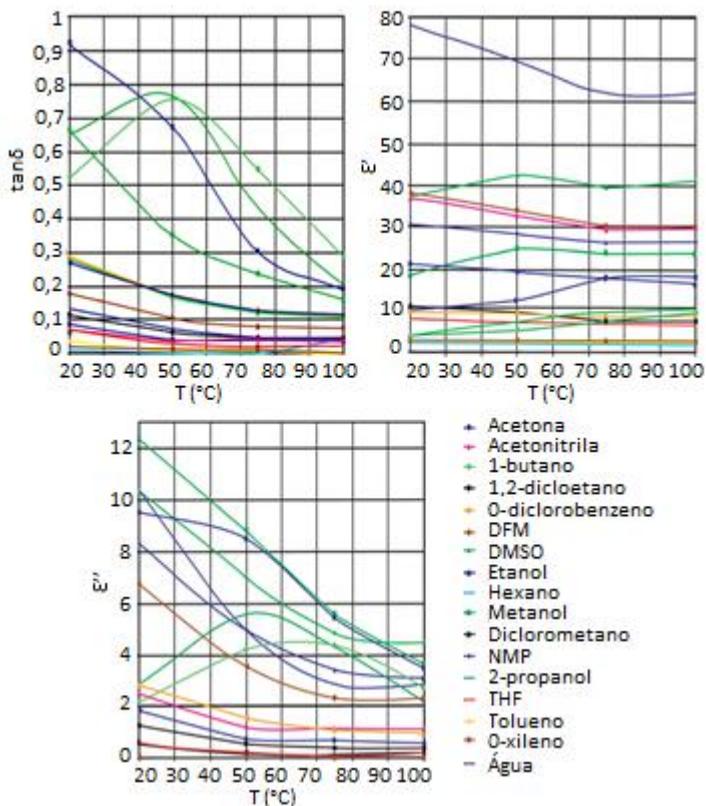
Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor: rotação de dipolo e condução iônica. A rotação de dipolo relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) e a frequência do campo elétrico aplicado. Assim, quando o campo é removido (tempo de relaxação), as moléculas voltam ao estado desordenado inicial e a energia que foi absorvida na orientação dos dipolos é dissipada na forma de calor. No mecanismo de condução iônica, o calor é gerado por perdas por fricção que ocorrem pelo movimento de cargas livres (íons) quando sob ação de um campo eletromagnético. O campo elétrico em alta frequência (2,45

GHz) muda de sentido  $4,9 \times 10^9$  vezes por segundo, promovendo um pronto aquecimento destas moléculas (SANSEVERINO, 2002; STUERGA e DELMOTTE, 2002). Desta forma, a dissipação de energia do material submetido a irradiação MO ocasiona uma distribuição de temperatura mais uniforme e torna os fenômenos térmicos clássicos (condução e convecção) como secundários no equilíbrio posterior da temperatura.

O tipo de deslocamento das cargas e a sua capacidade em transformar energia micro-ondas em calor depende da composição de material e do seu estado físico (líquido ou sólido). Os materiais que possuem momentos de dipolo ( $\mu$ ) maiores apresentam mais habilidade de seus dipolos se reorientarem em um campo elétrico aplicado. Logo, substâncias polares são mais aquecidas que substâncias menos polares ou com momento de dipolo nulo, que absorvem pouco as MO (LIDSTROM *et al.*, 2001; HAYES, 2002). A capacidade do material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura é determinada pelo chamado fator de dissipação,  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ . Onde,  $\epsilon''$  é a perda dielétrica que indica a eficiência de conversão da energia eletromagnética em calor e,  $\epsilon'$  é a constante dielétrica que mensura a habilidade de um material em armazenar energia micro-ondas, ou seja, sua capacidade de ser polarizado (LIDSTROM *et al.*, 2001; HAYES, 2002; KAPPE, 2008; CHANDRASEKARAN *et al.*, 2012).

Para a frequência utilizada nos processos conduzidos por irradiação MO, geralmente 2,45 GHz, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema (KAPPE *et al.*, 2009), como pode ser visto na Figura 2.10. Para a maioria dos líquidos, relativamente polares, o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e conseqüentemente, reduz a eficiência do aquecimento dielétrico (STUERGA e DELMOTTE, 2002; KAPPE *et al.*, 2009). A agitação térmica do sistema e as forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura do material, o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos (COSTA, 2009).

Figura 2.10 - Representação gráfica do fator de dissipação ( $\tan\delta$ ), constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) em função da temperatura para alguns solventes.



Fonte: adaptado de HAYES, 2002.

A Tabela 2.4 mostra a diferença dos parâmetros dielétricos (momento dipolo –  $\mu$ , constante dielétrica –  $\epsilon'$ , fator de dissipação –  $\tan\delta$  e a perda dielétrica –  $\epsilon''$ ) para alguns solventes. A propriedade de perda dielétrica indica quão rapidamente um solvente irá atingir a temperatura desejada, ou seja, quanto maior for o valor, mais eficiente é o solvente em converter energia eletromagnética em energia térmica, e, por conseguinte, a temperatura aumentará mais rápido. A água, por exemplo, tem a maior constante dielétrica (80,4) da Tabela 2.4, mas seus valores de fator de dissipação (0,123) e perda dielétrica (9,889) não são os maiores. Se considerarmos apenas a constante dielétrica, podemos

supor que a água é a solvente mais polar num campo eletromagnético. No entanto, este não é o caso. A água é classificada como um solvente de média absorção MO. O fator de dissipação e perda dielétrica são os parâmetros de maior peso na classificação do nível de absorção de energia.

Tabela 2.4 - Dados de parâmetros dielétricos para alguns solventes, mensurados a temperatura ambiente e 2,45 GHz.

Solvente	$\mu$ (D)	$\epsilon'$	$\text{Tan}\delta$	$\epsilon''$
Água	1,85	80,4	0,123	9,889
DMSO	3,96	45,0	0,825	37,125
Etileno Glicol	2,31	37,0	1,350	49,950
Metanol	1,70	32,6	0,659	21,483
Etanol	1,69	24,3	0,941	22,866
1-Butanol	1,63	17,1	0,571	9,764
Ácido Acético	1,74	6,2	0,174	1,079
Tolueno	0,36	2,4	0,40	0,096

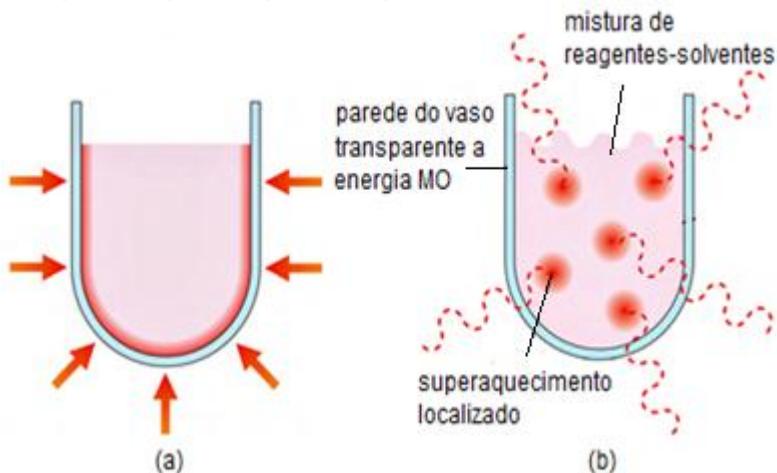
Fonte: HAYES, 2002.

### 2.5.2 Micro-ondas versus aquecimento térmico convencional

Tradicionalmente, a síntese química é realizada por aquecimento de uma fonte externa de calor (por exemplo, banho de óleo ou manta de aquecimento) via mecanismo de condução e convecção. No entanto, este mecanismo é relativamente lento e ineficiente na transferência de energia para o sistema, uma vez que ocorre pela condutividade térmica do meio e pela transferência de calor da superfície de contato, ou seja, o meio reacional é aquecido de fora pra dentro (SADICOFF e AMORIM, 2000; KAPPE *et al.*, 2008).

A irradiação de micro-ondas, por outro lado, produz rápido e eficiente aquecimento interno de todo volume reacional, ao mesmo tempo, por acoplamento direto de energia micro-ondas com as moléculas presentes no meio reacional. A Figura 2.11 mostra uma representação esquemática da diferença entre os modos de aquecimento por MO e aquecimento CONV. Já a Tabela 2.5 resume as principais diferenças entre os mesmos modos de aquecimento.

Figura 2.11 - Diferença entre os modos de aquecimento. a) Aquecimento CONV por condução; b) Aquecimento por MO.



Fonte: adaptado de HAYES, 2002.

Tabela 2.5 - Principais diferenças entre aquecimento por MO e aquecimento CONV.

Propriedade	Aquecimento MO	Aquecimento CONV
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/Convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não-seletivo
Ponto de ebulição do solvente	Maior	Menor
Dimensão dos equipamentos	Reduzida	Elevada

Fonte: FORTUNY *et al.*, 2008.

O aquecimento por MO apresenta algumas vantagens sobre o aquecimento CONV em reações químicas. As principais vantagens estão descritas abaixo (LIDSTROM *et al.*, 2001; SANSEVERINO, 2002; SINNWELL e RITTER, 2007; COSTA, 2009):

- Aquecimento seletivo, rápido e uniforme;
- Aumento da taxa de reação e diminuição do tempo de reação;
- Possibilidade de maiores rendimentos;
- Aquecimento sem contato direto com o material;
- Melhor controle do processo;
- Possibilidade de aumentar a temperatura de uma reação acima do ponto de ebulição convencional do solvente.
- Condução de reações sob altas pressões;
- Condução de reações na ausência de solventes;
- Diminuição de gastos energéticos, por não utilizar fluidos para aquecimento e diminuir o tempo do processo;
- Procedimento alinhado com a Química Verde ou Química Limpa, sustentável e ambientalmente amigável (“*ecofriendly*”), pois não há necessidade de descartar, reciclar e manipular um solvente orgânico (tóxico, inflamável e etc).

### 2.5.3 Efeitos térmicos e não-térmicos

Desde os primeiros estudos de síntese orgânica auxiliada por irradiação MO, são relatados seus efeitos sobre a taxa de reação e alterações no produto, em comparação às sínteses com aquecimento CONV, gerando especulações sobre a natureza do chamado efeito micro-ondas (efeitos térmicos e não-térmicos) (KAPPE, 2004).

O aquecimento rápido e seletivo dos materiais assistidos pela radiação MO é apontado de efeito térmico, que resulta da transferência de calor invertida, do superaquecimento de líquidos/solventes polares acima do seu ponto de ebulição normal (“pontos quentes”), da absorção seletiva da radiação pelos compostos polares e da não homogeneidade do campo MO dentro da amostra. Estes efeitos podem ser usados de forma eficiente para melhorar processos, obter melhor rendimento, modificar seletividades, e até mesmo promover reações que não ocorrem sob condições clássicas (LIDSTRÖM *et al.*, 2001; KAPPE, 2004; HOZ *et al.*, 2005; KAPPE *et al.*, 2009).

Além dos efeitos térmicos, tem sido argumentado os efeitos micro-ondas como não puramente térmicos. Estes podem surgir de interações entre as forças do campo eletromagnético e o material de maneira semelhante aos efeitos térmicos, não podendo ser analisados de forma separada (PERREUX e LOUPY, 2002; KAPPE *et al.*, 2009). Estudos (PERREUX e LOUPY, 2002; HOZ *et al.*, 2005) relatam que a causa dos efeitos não térmicos é resultante de alterações nos parâmetros termodinâmicos, como o fator pré-exponencial (A) ou a energia de

ativação ( $E_a$ ). Estes parâmetros são descritos pela equação de Arrhenius, como mostra a Equação 2.1. Tais interações entre o campo das MO e o material, favorecem o aumento do fator pré-exponencial (A) devido a orientação das moléculas polares sob o campo eletromagnético e diminuição na energia de ativação ( $E_a$ ) devido à contribuição da entropia que decorre do alinhamento das moléculas (PERREUX e LOUPY, 2002; KAPPE, 2009).

$$\ln k_d = \ln A - E_a/RT \quad (2.1)$$

Contudo, os efeitos produzidos pela irradiação micro-ondas são multifacetados e ainda não foram plenamente esclarecidos. Muitos pesquisadores relatam que não há efeito não-térmico, e atribuem o chamado efeito não-térmico para a medição da temperatura imprecisa. Estudos mais criteriosos são necessários para entender melhor o mecanismo e cinética de polimerização assistida por MO. De acordo com Costa *et al.* (2015), que estimaram os parâmetros cinéticos da decomposição dos iniciadores, KPS e 2-2'-azobis(2-methylpropionamidine) sob o aquecimento MO e CONV, a presença de pontos quentes é responsável pelo efeito das MO sobre a diferença dos parâmetros cinéticos entre os modos de aquecimento, sem a suposição de ocorrência de fenômenos adicionais (não térmicos). Apesar dos conflitos sobre a natureza dos efeitos MO é inegável que a aplicação desta tecnologia proporcione vantagens potencialmente interessantes para as reações de polimerização em miniemulsão.

#### **2.5.4 Uso de irradiação micro-ondas na decomposição de iniciadores (KPS e AIBN)**

Um sistema de iniciador térmico consiste em uma substância que, ao receber a energia de ativação necessária, dissocia-se formando radicais livres. Do ataque dos radicais livres do iniciador ao monômero formam-se radicais monoméricos que propagam a reação de polimerização reagindo com outras moléculas de monômero. A decomposição dos iniciadores leva à formação de dois radicais livres sob uma constante de taxa de decomposição,  $k_d$ .

A decomposição do iniciador hidrossolúvel persulfato de potássio (KPS) e do organossolúvel 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) ativada por aquecimento MO foi investigada por alguns autores. No entanto, não foram encontrados na literatura estudos claros envolvendo o uso de

MO na decomposição térmica do AIBN direcionados a utilização em reações de polimerização em miniemulsão.

He *et al.* (2001) investigaram a influência do aquecimento MO na decomposição do KPS a 73 °C. O valor da constante de decomposição ( $k_d$ ) sob aquecimento MO foi 10 vezes maior em comparação ao obtido por aquecimento CONV na mesma temperatura

Zhu *et al.* (2003) determinaram a constante de decomposição ( $k_d$ ) do persulfato de potássio na temperatura de 68,5 °C e 60 °C sob aquecimento MO. A concentração de KPS residual na solução foi determinada por iodometria. Os valores obtidos de  $k_d$  sob MO a 68,5 e 60 °C foram,  $8,05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $2,37 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores representam uma constante 2,4 vezes maior (a 68,5 °C) e 2,95 vezes maior (a 60 °C) em relação aos valores obtidos com aquecimento CONV, sugerindo que no processo por MO é necessário apenas metade da quantidade de iniciador para geração da mesma quantidade de radicais.

Bao e Zhang (2004) determinaram as taxas de decomposição de KPS sob aquecimento CONV e MO a 40 e 300 W, com temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C. As taxas obtidas por MO (40 ou 300 W) não mostraram diferenças significantes entre si, mas foram todas maiores que a taxa sob aquecimento CONV, na mesma temperatura.

Li *et al.* (2007) determinaram as constantes da taxa de decomposição do KPS a 110 °C. Para o sistema MO o valor de  $k_d$  foi  $1,01 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , cerca de 4,8 vezes maior que para a constante sob aquecimento CONV.

Jung *et al.* (2007) não encontraram diferença significativa na decomposição de KPS a 70 °C entre aquecimento CONV e MO, com potência de 300 e 500 W.

Costa *et al.* (2009a) avaliaram os efeitos da decomposição de persulfato de potássio assistida por MO sob a constante de decomposição com condições controladas de temperatura constante (60, 70 e 80 °C) e da potência de MO (máxima de 1400 W). A concentração de íons sulfato formados pela decomposição foi determinada pelo método turbidimétrico. O uso da irradiação de MO aumentou a taxa constante de decomposição do KPS de cerca de 3-4 vezes, em comparação com os valores obtidos ao utilizar o aquecimento CONV. Os autores também estudaram o efeito da irradiação MO de alta potência, aplicando ao sistema a irradiação MO de forma pulsada, em que as amostras foram repetidamente aquecidas e resfriadas dentro de curtos intervalos de tempo em altos níveis de potência (500 ou 1400 W). Tal estudo mostrou que a taxa de decomposição não foi afetada pelo

nível de potência. No entanto, a aplicação de MO de forma pulsada promoveu uma redução drástica no tempo de reação. Os autores atribuíram os efeitos observados à presença de gradientes térmicos no interior do meio reacional, que surgiram a partir da falta de homogeneidade do campo eletromagnético aplicado ou da condução iônica induzida pelos íons sulfato dissolvidos.

Kwak *et al.* (2012) avaliaram a decomposição do AIBN a 70 °C em DMSO-d<sub>6</sub> sob aquecimento MO, utilizando um reator MO do tipo monomodo equipado com sensor de temperatura infravermelho e potência máxima de 300 W. Os resultados indicaram a mesma taxa de decomposição  $3,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para o aquecimento MO e CONV.

Ergan e Bayramoglu (2013) estudaram a decomposição do AIBN em n-butanol em reator MO sob condições de temperatura constante (75-100 °C) e potência constante (150-250 W.dm<sup>-3</sup>). Os autores constataram o aumento do fator pré-exponencial de Arrhenius ao utilizar MO, entre 2 a 27 vezes maior que o valor sob aquecimento CONV. Além de um sutil aumento na energia de ativação, entre 1,02 e 1,10, comparados aos valores obtidos sob aquecimento CONV. Os valores obtidos de  $k_d$  foram semelhantes para ambas as formas de aquecimento, MO e CONV para todas as condições avaliadas.

Hayden *et al.* (2014) não encontraram diferenças significativas na decomposição dos iniciadores, KPS e 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila), entre os modos de aquecimento por MO e CONV, ambos à 90°C com 850 W de potência máxima aplicada.

### **2.5.5 Aplicação da tecnologia micro-ondas em reações de polimerização via miniemulsão**

A utilização da tecnologia MO para a síntese de polímeros provém de significativas vantagens em relação aos métodos térmicos convencionais, como aumento da taxa de reação e/ou melhora nas características específicas da formação de produtos. Vários estudos de revisão (HOOGENBOOM e SCHUBERT, 2007; SINNWELL e RITTER, 2007; EBNER *et al.*, 2011, KEMPE *et al.*, 2011; BROOKS e SUMERLIN, 2012) abordam os efeitos da irradiação MO em processos de polimerização com ênfase nas reações de crescimento em etapas, de quebra de anel, via radicais livres e radicalar controlada (RAFT). No entanto, a especificidade da absorção de MO para as moléculas polares tais como água, impõe limitações à sua aplicação para a polimerização em solução e em massa de vários monômeros orgânicos, tais como estireno, acrilatos, metacrilatos e entre outros. Desta forma, um campo

mais promissor para aplicação da tecnologia MO é a polimerização heterogênea (emulsão, miniemulsão e microemulsão) com fase contínua aquosa (HOLTZE *et al.*, 2006). Porém, ainda são escassos os estudos relacionados a polimerização em miniemulsão assistidas por MO.

Holtze *et al.* (2006) avaliaram o efeito da energia MO pulsada em alta potência. Foram aplicados pulsos de rápido aquecimento por MO (9-12 s, cada) à potência constante (1000 W) até valores de temperaturas na faixa de 75 e 95 °C, seguidos de resfriamento em banho de gelo por 15 min. Tal procedimento proporcionou elevada massa molar e conversão de mais de 40 % após o primeiro ciclo (9-12 s) na polimerização do estireno com AIBN ou PEGA. Os autores atribuíram os resultados a rápida decomposição dos iniciadores e ao efeito dos radicais sobreviventes (“*surviving radicals*”). Sugeriram que os radicais formados durante a etapa de aquecimento sobrevivem e continuam a reagir durante o resfriamento, possibilitando a obtenção de massas molares maiores que os limites teóricos para temperaturas altas.

No ano seguinte Holtze e Tauer (2007) apresentaram um estudo utilizando a metodologia anterior (pulso de aquecimento e resfriamento) e investigaram com mais detalhes os efeitos dos radicais livres sobreviventes na polimerização em miniemulsão do STY. Os autores concluíram que o aumento da concentração de iniciador organossolúvel (AIBN e PEGA 200) não altera a massa molar do látex obtido sob aquecimento MO, contrário ao aquecimento CONV onde se observaram reduções de massa molar média com o aumento da concentração de iniciador.

Li *et al.* (2007) aplicaram a tecnologia MO ao processo de polimerização em miniemulsão do estireno mediado por nitróxido (NMRP) com iniciador KPS, em comparação ao aquecimento CONV. O látex de estireno obtido pelo aquecimento MO apresentou maior taxa de reação com menor massa molar, tamanho de partícula e índice de polidispersão. Tais resultados foram justificados pelo aumento da taxa de decomposição do KPS.

Xiong (2010) prepararam e caracterizaram um copolímero de acrilato fluorado (DFHMA–MMA–BA) em miniemulsão sob irradiação MO, utilizando AIBN como iniciador. Foram avaliadas a cinética da reação, diâmetro e distribuição de tamanho das partículas, morfologia e entre outros. Os diâmetros das partículas de látex assistidas por MO foram menores e mais monodispersos, além de apresentarem elevada taxa de reação e maior conversão final do que o látex preparado sob aquecimento CONV.

## 2.6 COMENTÁRIOS FINAIS

Com base na revisão apresentada, a técnica de polimerização em miniemulsão parece ser particularmente versátil na preparação de nanopartículas, especialmente quando são utilizados materiais biocompatíveis e/ou biodegradáveis, por permitir modular as características do material e incorporar componentes hidrofóbicos em apenas uma etapa. Além de uma combinação adequada entre a reação de polimerização e o aquecimento MO, visto o efeito sobre a decomposição de iniciadores que pode conduzir uma elevada taxa de polimerização, Outro destaque apresentado foram as blendas poliméricas, como alternativa economicamente viável para obter materiais com características físicas, químicas e físico-químicas melhores do que aquelas dos polímeros puros.

Neste contexto, o presente trabalho aborda a obtenção de nanopartículas de PMMA, utilizando lecitina e TCM, assistidas por MO, uma vez que ainda são escassos os trabalhos envolvendo MO aplicadas ao processo de polimerização em miniemulsão e a formação blendas PU-PMMA com IPDI, PCL e TCM, em única etapa, pois na literatura a maioria dos trabalhos se baseia em polímeros de PU pré-formados e não há relatos para esta blenda específica. O sistema reacional, tanto para as nanopartículas de PMMA como para as blendas PU-PMMA, foi definido em função das características dos compostos envolvidos na reação, das condições ótimas para reação entre os monômeros e com base em alguns dados existentes na literatura para sistemas semelhantes.



## CAPÍTULO 3

### DECOMPOSIÇÃO CINÉTICA DO 2,2'-AZO-BIS-ISOBUTIRONITRILA (AIBN) SOB IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre a decomposição do iniciador organossolúvel 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) assistida por MO, devido a influência da taxa de decomposição do iniciador nas reações de polimerização via radicais livres. Este estudo comparou a ação das MO sobre a cinética de decomposição do AIBN, em diferentes temperaturas, frente ao aquecimento CONV.

Para melhor compreensão dos estudos apresentados, este capítulo encontra-se dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve introdução. Na segunda seção abordam-se os materiais e métodos utilizados. Na terceira seção são apresentados os resultados obtidos e, na última seção, as conclusões.

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Iniciadores organossolúveis são preferíveis em processos de polimerização em miniemulsão devido a sua baixa ou nenhuma solubilidade em água, favorecendo a nucleação das gotas. Sua decomposição térmica gera dois radicais livres no interior das gotas monoméricas, responsáveis pela propagação da reação sob uma constante de taxa de decomposição,  $k_d$ . As vantagens da utilização do aquecimento por MO nas reações de polimerização via radicais livre, como aumento da taxa de reação e, conseqüentemente, redução no tempo de reação, estão associadas ao aumento de  $k_d$ .

Neste contexto, o objetivo deste capítulo é avaliar o efeito do aquecimento por MO na cinética da reação de decomposição do AIBN, a fim de, posteriormente, auxiliar a elucidar os efeitos MO sobre processos poliméricos.

#### 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo da cinética da decomposição do AIBN, englobando os reagentes e as unidades experimentais utilizados, além do procedimento experimental adotado e a caracterização das amostras coletadas.

### 3.2.1 Reagentes

2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN, 98%) da DuPont foi purificado por recristalização com metanol. Como solvente do sistema reacional, foi utilizado o n-butanol da Merck, devido a baixa solubilidade do AIBN em água e com base em trabalhos existentes na literatura para sistemas semelhantes. Nitrogênio gasoso foi utilizado para garantir atmosfera inerte durante a reação.

### 3.2.2 Unidades experimentais

Neste trabalho utilizaram-se duas unidades experimentais, A e B, descritas abaixo. Estas unidades estão alocadas no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais – NUESC do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) na Universidade Tiradentes (UNIT).

#### Unidade Experimental A: Reator Convencional (CONV):

Esta unidade foi utilizada para condução das reações sob aquecimento CONV. Consiste de um balão de vidro de volume total de 200 mL, dotado de três entradas para conexões necessárias: uma para o condensador, uma para a injeção de nitrogênio e termopar, e a terceira entrada para coleta das amostras no decorrer da reação, como pode ser visto na Figura 3.1. Este balão de vidro permaneceu acoplado a uma chapa de aquecimento com agitação magnética (IKA RCT).

Figura 3.1 – Esquema do reator de aquecimento CONV.



#### Unidade Experimental B: Reator Micro-Ondas (MO)

A unidade de síntese empregada nos testes conduzidos sob aquecimento dielétrico foi o reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar. A energia MO operou a uma frequência de 2,45 GHz, alimentado

por um gerador de energia máxima de 1200 W. A unidade é composta por um rotor contendo oito frascos de quartzo com capacidade de 80 mL. Cada frasco possui um agitador magnético, o qual pode promover velocidades de agitação de até 600 rpm. A temperatura foi monitorada por um sensor a gás inserido na fase líquida de um frasco de referência. O reator micro-ondas também possui um transmissor de pressão, que forneceu informação sobre a pressão de todos os frascos. O sistema de controle do reator permitiu executar condições de aquecimento bem definidas de temperatura e potência programadas previamente para os testes. A Figura 3.2 apresenta o reator MO utilizado e o rotor giratório do reator com os frascos de quartzo.

Figura 3.2 - Reator MO - Synthos 3000 Anton Paar. (a) Visão externa do reator; (b) interior da cavidade do reator com o rotor; (c) Rotor para inserção de 8 frascos de quartzo.



### 3.2.3 Procedimento experimental

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para condução de reações em batelada, com aquecimento CONV e MO.

#### Reator CONV:

A etapa inicial envolveu o preparo de 100 mL da solução AIBN em n-butanol (50 mmol/L) no balão de vidro (reator). Imediatamente foi realizada a vedação das conexões do balão, juntamente com a injeção de uma baixa vazão de nitrogênio até o final da reação. O início da reação foi considerado a partir do momento que o meio reacional atingiu a temperatura desejada (60, 70 ou 80 °C), a qual foi mantida constante durante toda a reação. As amostras coletadas durante a reação foram imersas em banho de gelo para interrupção da reação. Ao atingir a temperatura ambiente as amostras seguiram para análise de decomposição do AIBN.

#### Reator MO:

Inicialmente foi preparada uma solução de AIBN em n-butanol de 50 mmol/L. Feito isto, adicionou-se 15 mL da solução em cada um dos 4 frascos de quartzo do reator MO, sendo todos bem vedados. Borbulhou-se nitrogênio no topo do frasco de referência por 2 min. Enfim, os quatro frascos foram inseridos no rotor e levados a cavidade do reator MO. Prontamente, foram inseridas, por meio do painel de controle do reator, as condições de operação do reator sendo estas: temperatura de trabalho, potência máxima e tempo de amostragem. O meio reacional foi aquecido até a temperatura desejada (60, 70 ou 80°C) e mantido nesta temperatura por todo o tempo de reação. A potência máxima aplicada nas reações foi de 1200 W, sendo assim, quando o meio reacional atingiu a temperatura de trabalho a potência aplicada foi reduzida, de modo apenas a manter a temperatura de trabalho constante. Para cada tempo de amostragem foi realizado um experimento independente, pois o reator não permite a tomada de amostras durante a reação. Finalizada a reação as amostras foram retiradas do reator e imediatamente resfriadas por imersão em banho de gelo. Em seguida, foram levadas para avaliação da decomposição do AIBN

### 3.2.4 Caracterização

Com a finalidade de estudar a cinética das reações deste estudo, monitorou-se a variação da concentração de AIBN ao longo da reação a partir de análises quantitativas das amostras coletadas.

#### 3.2.4.1 Determinação da concentração de AIBN

A variação da concentração de AIBN foi acompanhada pela análise de espectroscopia, utilizando o espectrofotômetro de UV-visível (Hitachi-U1800). Este equipamento está alocado no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais – NUESC do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Universidade Tiradentes (UNIT). A absorbância foi medida para um comprimento de onda de 347 nm (ERGAN e BAYRAMOGLU *et al.*, 2013). Baseando-se na Lei de Beer-Lambert, expressa na equação 3.1, a concentração molar ( $C$ ) de AIBN foi calculada. Onde,  $A$  é a absorbância,  $\varepsilon$  é a absorvidade molar,  $b$  é o caminho óptico da cubeta.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (3.1)$$

Para a elaboração da curva de calibração do UV-vis foram preparadas oito soluções de n-butanol - AIBN na faixa de 10 – 150 mmol/L e submetidas à varredura de espectro no UV-vis entre 250 e 450 nm. A curva de calibração obtida apresentou coeficiente de correlação igual a 0,9939, como pode ser visto no Apêndice A.

#### 3.2.4.2 Determinação de parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos das reações de decomposição do AIBN foram determinados a partir das curvas cinéticas obtidas, as quais apresentam a variação da concentração de iniciador ao longo da reação, para uma determinada temperatura.

Visto que as reações de decomposição estudadas são condizentes com reações de primeira ordem, a constante da taxa de decomposição ( $k_d$ ) do iniciador em cada temperatura foi determinada ajustando-se uma função linear para cada conjunto de dados cinéticos, conforme a Equação 3.2. Em que  $[AIBN]_{t=0}$  e  $[AIBN]$  são, respectivamente, as concentrações molares de AIBN no início da reação e no momento  $t$  qualquer,  $k_d$  é a constante de decomposição do iniciador e  $t$  é o tempo.

$$\ln \left( \frac{[AIBN]_{t=0}}{[AIBN]} \right) = k_d t \quad (3.2)$$

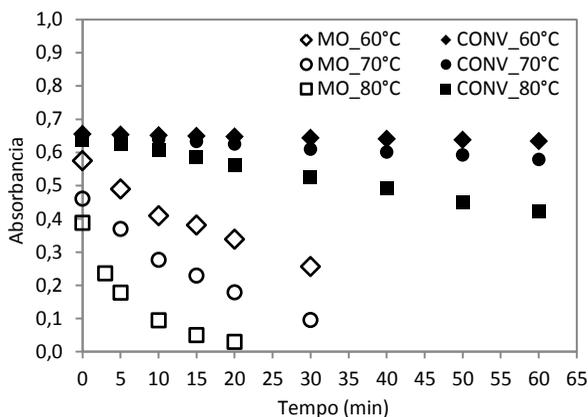
### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no estudo da cinética de decomposição do iniciador organossolúvel AIBN sob aquecimento MO e a análise do efeito da irradiação MO em comparação ao aquecimento CONV.

As reações de decomposição do AIBN em n-butanol sob aquecimento MO foram conduzidas com potência máxima de 1200 W à temperatura constante de 60, 70 ou 80 °C. As reações sob aquecimento CONV foram realizadas com condições experimentais semelhantes. Todas as reações e análises deste estudo foram realizadas em duplicatas.

A Figura 3.3 mostra o efeito da energia MO na variação da absorvância de AIBN em n-butanol com o tempo sob diferentes temperaturas (60, 70 ou 80 °C).

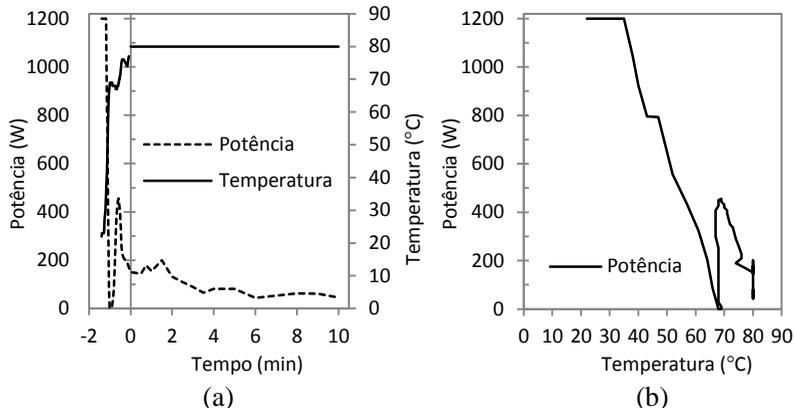
Figura 3.3 - Variação da absorvância do AIBN à 347 nm em função do tempo de reação



É possível perceber em todos os ensaios uma diminuição na absorção de AIBN com o tempo, o que corresponde a um decréscimo na concentração do iniciador. A decomposição de AIBN foi maior para as reações conduzidas por aquecimento MO, em comparação as reações sob aquecimento CONV. Para manter a temperatura de reação constante a potência aplicada variou durante o tempo de reação, como mostra a Figura 3.4a. O reator MO ao ser ligado forneceu para o meio reacional a potência máxima de 1200 W, para que rapidamente fosse atingida a temperatura desejada. A aplicação da potência em seu valor máximo explica a diferença nos valores de absorvância no instante  $t = 0$  s, em comparação ao mesmo instante no aquecimento CONV (ver Figura 3.3).

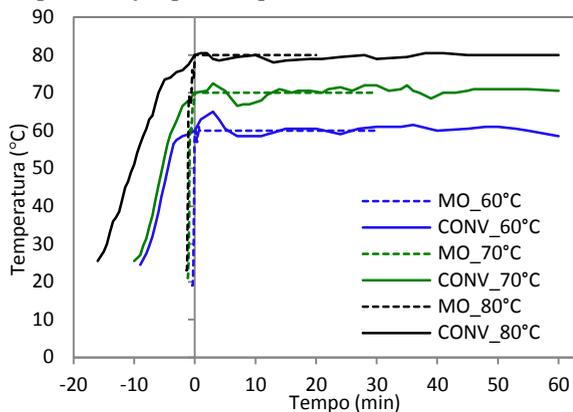
Para as reações conduzidas por MO à 60 °C (MO\_60°C), 70 °C (MO\_70°C) e 80 °C (MO\_80°C) foram necessários, respectivamente, cerca de 24, 70 e 84 s para o meio reacional atingir a temperatura de trabalho. Os resultados revelam que durante este curto período nas reações com aquecimento MO ocorreu decomposição do iniciador, especialmente para reações à 70 e 80 °C. Vale destacar que, uma vez alcançada a temperatura de trabalho, a potência máxima aplicada foi de 200 W (para o caso da temperatura de reação igual a 80 °C), como mostra a Figura 3.4b.

Figura 3.4 - Perfil de potência e temperatura da reação de decomposição do AIBN sob aquecimento MO à temperatura constante de 80 °C. (a) Potência x Tempo e Temperatura x Tempo e (b) Potência x Temperatura.



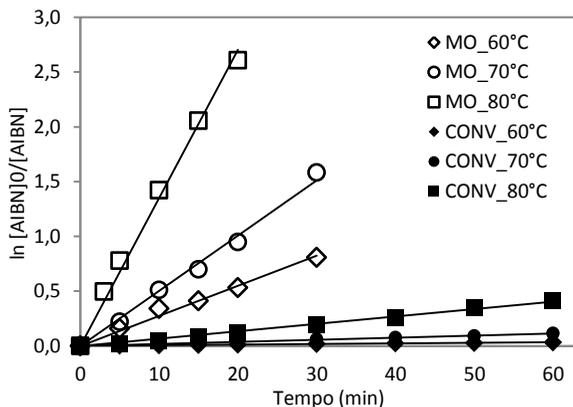
O instante inicial da reação,  $t = 0$  s, foi considerado no momento em que o meio reacional atingiu a temperatura desejada (60, 70 ou 80 °C). Os perfis de temperatura de todas as reações estudadas são apresentados na Figura 3.4, que revelam o quão rápido e eficiente foi o aquecimento do meio reacional sob o aquecimento por MO, em comparação ao aquecimento CONV. O tempo apresentado como negativo no gráfico da figura 3.5 é referente ao tempo de aquecimento do reator antes do meio reacional atingir a temperatura desejada ( $t = 0$  s)

Figura 3.5 - Perfil de temperatura das reações de decomposição do AIBN em função do tempo de reação para o aquecimento MO e CONV.



As curvas da cinética da reação de decomposição do AIBN sob aquecimento MO e CONV, para as temperaturas de 60, 70, e 80 °C são apresentadas na Figura 3.6. Todas as reações estudadas apresentaram um comportamento condizente à reação de primeira ordem, descrito pela Equação 3.2. Os resultados apresentados na Figura 3.6 comprovam a rápida decomposição do AIBN devido a ação das MO.

Figura 3.6 - Variação da concentração de AIBN em função do tempo de reação.



Os valores da constante de decomposição ( $k_d$ ) para ambos os modos de aquecimento (MO e CONV) em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C) estão apresentados na Tabela 3.1. Os valores obtidos de  $k_d$

sob aquecimento MO foram cerca de 20 a 46 vezes maiores que os valores obtidos com o aquecimento CONV, a depender da temperatura da reação. Este efeito está relacionado com a capacidade das MO fornecerem instantaneamente ao sistema uma imensa quantidade de energia, no início da reação, permitindo uma dissociação extremamente rápida do iniciador.

Tabela 3.1 - Comparação dos valores da constante de decomposição ( $k_d$ ) do AIBN obtidos experimentalmente com reportados na literatura.

T (°C)	P (W)	$k_d$ (s <sup>-1</sup> )		$\frac{k_{dMO}}{k_{dCONV}}$	Solvente	Referência
		CONV	MO			
60		1,00x10 <sup>-5</sup>	4,57x10 <sup>-4</sup>	45,67		
70	máx. 1200	3,17x10 <sup>-5</sup>	8,40x10 <sup>-4</sup>	26,53	n- butanol	O autor
80		1,12x10 <sup>-4</sup>	2,25x10 <sup>-3</sup>	20,16		
70		3,85x10 <sup>-5</sup>	3,60x10 <sup>-5</sup>	0,93		
80	cte. 50	1,32x10 <sup>-4</sup>	1,33x10 <sup>-4</sup>	1,01	n- butanol	Ergan e Bayramoglu (2013)
100		1,28x10 <sup>-3</sup>	1,48x10 <sup>-3</sup>	1,15		
70	-	4,10x10 <sup>-5</sup>	-	-	tolueno	Erben e Baywater (1955)
70	máx. 300	3,70x10 <sup>-5</sup>	3,70x10 <sup>-5</sup>	1,00	DMSO	Kwak <i>et al.</i> (2012)

Ergan e Bayramoglu (2013) apresentaram um estudo semelhante sobre os efeitos da energia micro-ondas na decomposição do AIBN em n-butanol. Os autores aplicaram nas reações potência constante de 30 a 50 W, sendo necessária a recirculação do volume reacional através de um sistema de troca de calor, para que assim, a temperatura da reação fosse mantida constante. Os resultados mostraram valores de  $k_d$  obtidos por MO ligeiramente mais elevados do que os obtidos com o aquecimento CONV, como pode ser visto na Tabela 3.1. Este pequeno efeito do aquecimento por MO sobre os valores  $k_d$  observados por esses autores está relacionado ao modo e operação de baixa energia aplicada.

Kwak *et al.* (2012) não encontraram diferenças na decomposição do iniciador AIBN em DMSO-d6 a 70 °C, utilizando um reator micro-ondas com potência máxima de 300 W, ou seja, cerca de ¼ da potência máxima aplicada neste estudo.

Além disso, tem-se a influência das propriedades dielétricas do solvente, neste caso, n-butanol, apresentadas na Tabela 3.2. Embora o n-

butanol não tenha um elevado valor da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), o que indica a capacidade de um material para absorver energia eletromagnética, a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) que se refere à capacidade do material para converter a radiação eletromagnética em calor é elevada. A Tabela 3.2 apresenta as propriedades dielétricas de diferentes solventes.

Tabela 3.2 - Constante dielétrica e tangente de perda de alguns solventes

Solvente	$\epsilon'$	$\tan \delta$
Água	80,10	0,123
DMSO	47,24	0,825
n-Butanol	17,80	0,571
Tolueno	2,40	0,040

Fonte: Hayes, 2002.

A Figura 3.2 mostra que ao ser aplicada uma alta potência a decomposição do AIBN foi acelerada. De acordo com estes resultados, pode-se afirmar que a elevada potência inicial favoreceu a ocorrência de pontos quentes no meio reacional, sendo a causa mais provável para o aumento do valor  $k_d$ , em comparação a outros trabalhos da literatura. Os pontos quentes são pontos microscópicos no meio reacional de temperatura elevada provenientes da radiação micro-ondas e, devido a isto, podem promover taxas de reação mais elevada. Hayden *et al.* (2014) atribuem a presença de pontos quentes à falta de homogeneidade do campo eletromagnético aplicado. No entanto, o presente estudo utilizou um reator micro-ondas do tipo multimodo, o que exclui a possibilidade de falta de homogeneidade do campo eletromagnético. Desta forma, a existência de pontos quentes no meio reacional, está relacionada com as propriedades dielétricas do solvente utilizado e a alta potência aplicada no início do experimento.

### 3.4 CONCLUSÃO

Este estudo revelou as vantagens da utilização do aquecimento por MO sobre a reação de decomposição do iniciador organossolúvel AIBN. A taxa de decomposição do iniciador,  $k_d$ , foi acelerada através da substituição do aquecimento CONV pelo MO, apresentando valores em cerca de 20 a 46 vezes maiores. Os efeitos observados pela ação das MO foram atribuídos aos ditos efeitos térmicos, devido à alta potência aplicada no início da reação e a  $\tan \delta$  do solvente, o n-butanol, na conversão de energia eletromagnética em calor.

Este estudo cinético pode contribuir para o desenvolvimento de processos de polimerização, em particular a polimerização em miniemulsão com o iniciador AIBN, concentrando-se em uma melhor utilização da energia e/ou materiais com propriedades diferentes.



## CAPÍTULO 4

### EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE A POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DE MMA

Neste capítulo será avaliado o efeito da irradiação MO sobre os resultados da cinética e das propriedades do látex formado durante reações de polimerização em miniemulsão de MMA, utilizando lecitina e TCM, como componentes biodegradáveis e/ou biocompatíveis e iniciadores, como o hidrossolúvel KPS e o organossolúvel AIBN.

Para melhor compreensão dos estudos apresentados, este capítulo encontra-se dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve introdução. Na segunda seção abordam-se os materiais e métodos utilizados. Na terceira seção são apresentados os resultados obtidos e, na última seção, as conclusões.

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Uma alternativa promissora à ativação térmica das reações de polimerização é a tecnologia micro-ondas. O aquecimento por MO permite a dissipação e absorção de energia por todo o volume reacional, permitindo redução no tempo de reação de polimerização, elevada conversão do monômero, maior controle sobre as condições operacionais do processo e baixo consumo de energia (HOOGENBOOM e SCHUBERT, 2007; EBNER *et al.*, 2011).

Na polimerização em miniemulsão via radical livre, a concentração de iniciador é um parâmetro importante, pois afeta a cinética de polimerização e a massa molar do polímero, porém não deve alterar o número de partículas formadas pela nucleação das gotas (ou seja, não deve favorecer a formação de partículas formadas pelos mecanismos de nucleação micelar ou homogênea).

Neste contexto, um estudo sobre a influência do aquecimento por MO nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA, utilizando lecitina de soja e TCM é relevante, visto o conhecimento da ação das MO sobre o aumento da taxa de decomposição de iniciadores.

#### 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo da polimerização em miniemulsão de MMA, englobando os reagentes e as unidades experimentais utilizados, além do procedimento experimental adotado e da caracterização das amostras coletadas.

#### 4.2.1 Reagentes

Nas reações de polimerização em miniemulsão foram utilizados metacrilato de metila - MMA (> 99 %) fornecido pela empresa Merck, crodamol GTCC (TCM) da Alpha Química e lecitina de soja da Alfa Aesar empregados, respectivamente, como monômero, coestabilizador e tensoativo. Os iniciadores aplicados nas reações foram o hidrossolúvel aniônico – persulfato de potássio (KPS,  $\geq 99$  %) da Sigma-Aldrich e o organossolúvel – 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN, 98 %) da DuPont. A água destilada foi utilizada como meio contínuo. Todos os reagentes foram utilizados como fornecidos, com exceção do AIBN que foi recristalizado em metanol. Uma solução de hidroquinona (1% p/p) foi previamente preparada a partir de hidroquinona sólida da marca Dinâmica, sendo esta utilizada para cessar a reação instantaneamente nas amostras coletadas. Nitrogênio gasoso foi utilizado para garantir atmosfera inerte às reações.

#### 4.2.2 Unidades experimentais

Neste trabalho utilizaram-se duas unidades experimentais, A e B. Estas unidades estão alocadas no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais – NUESC do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) na Universidade Tiradentes (UNIT).

##### Unidade Experimental A: Reator Convencional (CONV):

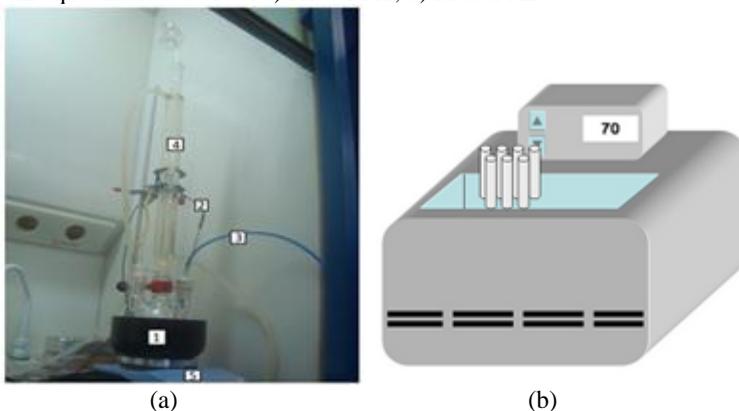
Nas reações conduzidas por aquecimento CONV foram utilizadas duas unidades experimentais, reator A1 ou reator A2, apresentados na Figura 4.1. Estas unidades consistem em:

- Reator A1 - Balão de vidro com capacidade de 300 mL, dotado de três juntas para as conexões necessárias, como condensador, capilar para injeção de nitrogênio, termopar e capilar para coleta de amostras. O condensador foi acoplado ao balão de vidro com intuito de evitar a perda de massa do meio reacional por eventual volatilização dos reagentes. A temperatura do meio reacional pode ser acompanhada por um termopar digital imerso no meio reacional acoplado à chapa de aquecimento com agitação magnética. Nitrogênio gasoso foi injetado continuamente no reator com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio. A alimentação de nitrogênio foi feita a partir de um cilindro pressurizado conectado ao reator, e controlada por uma válvula manual. Esta unidade foi utilizada apenas nas reações com KPS, pois nas reações com AIBN, esta unidade experimental apresentou-se ineficiente na agitação do sistema, levando a formação de aglomerados.

Por esta razão, as reações de polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN sob aquecimento CONV foram realizadas no reator A2.

- Reator A2 - Ampolas de vidro com tampa de rosca e capacidade de 10 mL com dimensões iguais a 10 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro. Nas reações realizadas nesta unidade não foi utilizada qualquer tipo de agitação no meio reacional. Este fato não foi prejudicial às reações devido ao pequeno volume de miniemulsão por ampola (2 mL) e à geometria da ampola. Nitrogênio gasoso foi injetado por 2 min antes do volume reacional ser introduzido nas ampolas. Esta unidade foi utilizada nas reações com AIBN.

Figura 4.1 – Esquema dos reatores utilizados nas reações de polimerização com aquecimento CONV. a) Reator A1; b) Reator A2.



#### Unidade Experimental B: Reator Micro-Ondas (MO):

Trata-se do mesmo reator utilizado nas reações de decomposição do AIBN deste trabalho (ver Capítulo 3).

#### **4.2.3 Procedimento experimental**

As formulações com os componentes e concentrações empregadas para obtenção das nanopartículas PMMA estão descritas na Tabela 4.1. O sistema reacional foi definido em função das características dos compostos envolvidos na reação e das condições ótimas para reação, com base em alguns dados existentes na literatura para sistemas semelhantes. Em todas as formulações a fração de fase dispersa (FD) foi mantida constante em 20%. O iniciador utilizado variou quanto ao seu tipo, hidrossolúvel (KPS) ou organossolúvel (AIBN) e concentração (entre 0,64, a 0,064 M). A concentração de

lecitina foi mantida constante e igual a 3% em massa em relação ao MMA. A razão mássica MMA/TCM foi mantida (igual a 1), a fim de favorecer a obtenção de uma morfologia do tipo nanocápsulas.

Tabela 4.1 - Formulações para o preparo das nanopartículas de PMMA pela polimerização em miniemulsão sob aquecimento CONV e MO.

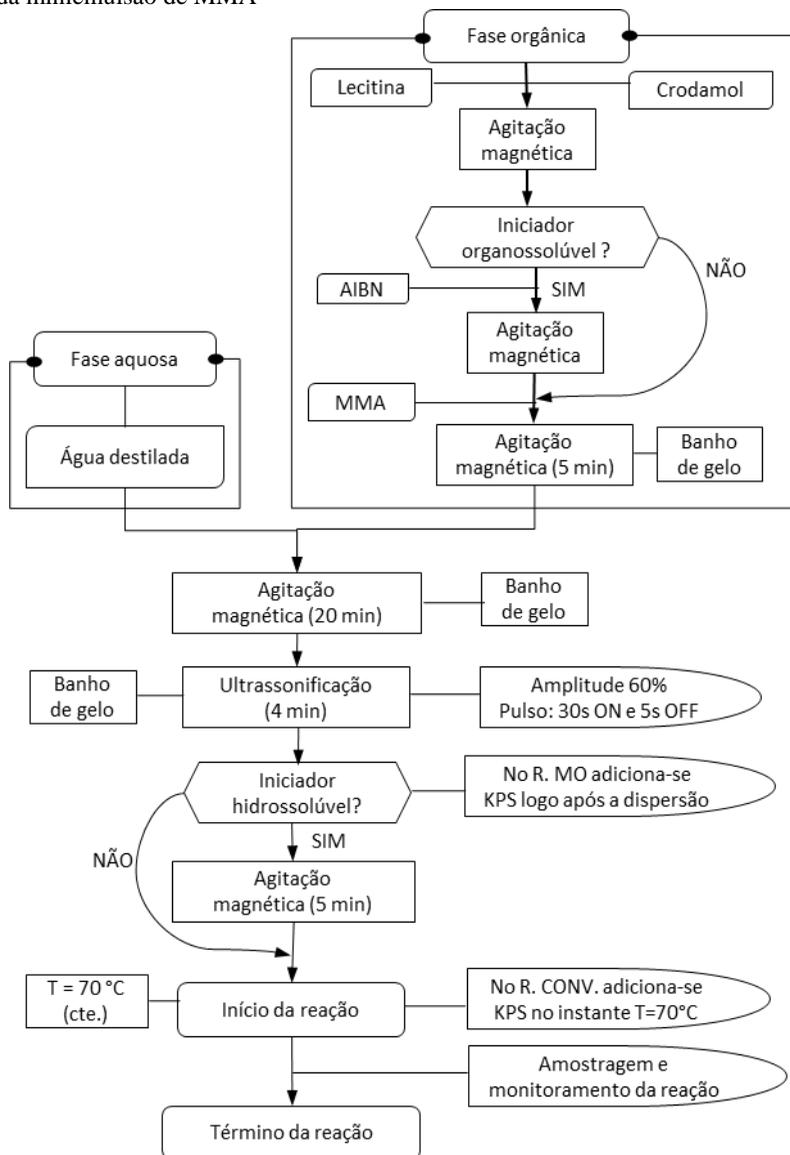
Reações*	KPS (M)	AIBN (M)
CONV_K2 e MO_K2	0,64	-
CONV_K4 e MO_K4	0,32	-
CONV_K5 e MO_K5	0,16	-
CONV_K6 e MO_K6	0,064	-
CONV_A1 e MO_A1	-	1,15
CONV_A2 e MO_A2	-	0,64
CONV_A3 e MO_A3	-	0,46
CONV_A4 e MO_A4	-	0,32
CONV_A6 e MO_A6	-	0,064

\* FD = 20%, 3% de lecitina em relação ao MMA e razão mássica MMA/TCM igual a 1.

Primeiramente, a fase orgânica composta por TCM, lecitina e iniciador (no caso das formulações com AIBN) foi submetida a agitação magnética por cerca de 35 ou 45 min, a depender da presença ou ausência de iniciador nessa fase. Sendo que, nos últimos 5 min foi adicionado à fase orgânica o MMA. A partir desse momento a etapa de homogeneização dos reagentes prosseguiu em banho de gelo, com o objetivo de evitar a evaporação do MMA. Em seguida, as fases orgânica e aquosa, contendo apenas água, foram misturadas por 20 min com agitação magnética de 1000 rpm e em banho de gelo. Após a mistura das fases, a pré-emulsão foi submetida a etapa de miniemulsificação com a ponteira de ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) programada na amplitude de 60% por 4 min (ON: 30s e OFF: 5s). A ponteira de ultrassom emite ondas ultrassônicas de alta energia, sendo necessário que o volume reacional esteja imerso em banho de gelo para evitar o aumento de temperatura do meio. Ao final da etapa de ultrassonificação, a miniemulsão com formulação contendo AIBN (para ambos os modos de aquecimento) ou KPS (para

aquecimento convencional) foi transferida para o reator. Para as reações com KPS submetidas ao MO, após a etapa de ultrassonificação, uma alíquota de solução contendo KPS e água foi adicionada a miniemulsão, sob agitação magnética por 5 minutos, e por fim, transferida ao reator. O início da reação de polimerização foi dado no momento em que a temperatura do meio reacional atingiu 70°C. Neste momento também foi adicionado ao reator A1, com formulação para reações contendo KPS sob aquecimento CONV, uma alíquota de solução contendo KPS e água. A temperatura da reação, para ambos os modos de aquecimento, foi mantida constante (70°C) durante toda a reação. Periodicamente, foram retiradas amostras do reator para caracterização do látex. A Figura 4.2 apresenta um fluxograma do procedimento experimental.

Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental adotado para o preparo da miniemulsão de MMA



#### 4.2.4 Caracterização

Com o objetivo de acompanhar a cinética das reações de polimerização e as características do polímero obtido, foram realizadas análises com amostras coletadas durante a reação e do látex final. A caracterização do látex consistiu na determinação da conversão do monômero, diâmetro das partículas poliméricas, dispersão, número, potencial zeta e morfologia das partículas poliméricas, além da massa molar do polímero.

##### 4.2.4.1 Conversão do Monômero

A determinação da conversão do MMA foi realizada por gravimetria. A análise gravimétrica foi realizada para todas as amostras coletadas durante a polimerização para a construção da curva cinética de reação. A conversão gravimétrica ( $X$ ) é a razão entre a massa de polímero ( $m_{pol}$ ) presente no reator e a massa de monômero ( $m_{mon}$ ) alimentada, como mostra a Equação 4.1. A massa de polímero foi calculada a partir da Equação 4.2, dependendo da massa de resíduo seco ( $m_{rs}$ ), obtido após secagem das amostras de látex em uma estufa de convecção forçada (a 60 °C) por 24 horas.

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mon}} \quad (4.1)$$

$$m_{pol} = (m_{rs} - m_{hid}) * \frac{m_{total}}{m_{amostra}} - m_{snp} \quad (4.2)$$

Onde:  $m_{hid}$  = massa de hidroquinona adicionada à amostra;  $m_{total}$  = massa total no reator;  $m_{amostra}$  = massa da amostra;  $m_{snp}$  = massa de sólidos não polimerizáveis no reator.

##### 4.2.4.2 Tamanho de Partículas

O diâmetro médio em intensidade das partículas poliméricas foi determinado por Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering– DLS), utilizando o equipamento Zetasizer Nano Series da Malvern Instruments (ângulo do feixe incidente de 173° e comprimento de onda do laser de 633 nm), alocado no Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais (NUESC) da UNIT-Aracaju.

Além de mensurar o diâmetro médio das partículas, o DLS determina também a dispersão (PDI) do sistema. Esta fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição do tamanho de partícula, indicando se há formação de sistema monodisperso. Como regra geral praticada na literatura, considera-se uma distribuição de

tamanho de partícula monodispersa quando  $PDI < 0,1$  (KERMABON-AVON *et al*, 2009).

A análise do diâmetro médio das gotas monoméricas partículas poliméricas foi realizada a 25 °C a partir de uma alíquota do látex, após diluição destas em água saturada de MMA (1 % p/p).

#### 4.2.4.3 Número de Partículas

O número de partículas poliméricas ( $N_p$ ) foi calculado a partir do diâmetro médio das partículas ( $D_p$ ) e da conversão gravimétrica ( $X$ ), como apresentam as equações 4.3 – 4.5.

$$N_p = \left( \frac{V_p^T}{V_{p1}} \right) / m_{Treator} \quad (4.3)$$

Sendo,

$$V_{p1} = \frac{1}{6} \pi D_p^3 \quad (4.4)$$

$$V_p^T = \frac{m_{mon}}{\rho_{mon}} + \frac{m_{pol}}{\rho_{pol}} + \frac{m_{co}}{\rho_{co}} = \frac{(1-X)m_{mon}}{\rho_{mon}} + \frac{Xm_{mon}}{\rho_{pol}} + \frac{m_{co}}{\rho_{co}} \quad (4.5)$$

Onde:  $V_{p1}$  = volume de uma partícula polimérica;  $V_p^T$  = volume total de partículas;  $\rho_{mon}$ ,  $\rho_{pol}$  e  $\rho_{co}$  são respectivamente, as densidades do monômero, do polímero e do coestabilizador; e  $m_{Treator}$ ,  $m_{pol}$  e  $m_{co}$  as massas de meio reacional, polímero e coestabilizador, respectivamente.

#### 4.2.4.4 Potencial Zeta

O potencial zeta foi determinado por técnica de Anemometria de Laser Doppler associada à microeletroforese utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS 3600 (Malvern Instruments), alocado no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização (LCP) da UFSC. As leituras foram realizadas a 25 °C a partir de uma alíquota do látex diluído em água destilada.

#### 4.2.4.5 Massa molar

A massa molar dos polímeros foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) em equipamento da marca Shimadzu, modelo LC-20A, alocado no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização (LCP) da UFSC. O equipamento conta com um detector de índice de refração RID-10A, injetor automático SIL-20A, e três colunas em série de 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro, sendo

elas: GPC-801, detecta polímero com massa molar de até  $1,5 \times 10^3$  g/mol; GPC-804,  $4,0 \times 10^5$  g/mol; e GPC-807,  $2,0 \times 10^8$  g/mol. As colunas são recheadas com partículas esféricas e porosas de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

As amostras foram preparadas a partir da diluição de 20 mg de polímero seco em 4 mL de tetrahydrofurano (THF, Vetec Química Fina LTDA). Em seguida, as soluções foram filtradas em um filtro de Nylon com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . As soluções filtradas foram injetadas à temperatura ambiente, com volume igual a 20  $\mu\text{L}$ , e analisadas a 35  $^{\circ}\text{C}$ . As massas molares foram determinadas a partir de uma curva de calibração baseada em padrões de poliestireno com massas molares variando entre 580 g/mol e  $3,8 \times 10^6$  g/mol.

#### 4.2.4.6 Morfologia das Partículas

As amostras finais das reações foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para avaliação da morfologia das partículas e determinação da distribuição do tamanho destas. As imagens foram obtidas no equipamento JEOL JEM 1011, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para esta análise o látex foi diluído em água destilada (1 mL de látex em 20 mL de água). Uma gota da amostra diluída foi espalhada em uma grade de cobre de 300 mesh/ $\text{m}^2$  previamente recoberta com filme de parlódio. As grades foram secas em temperatura ambiente e então, revestidas por uma fina película de carbono, a fim de evitar a degradação do polímero sob a ação do feixe de elétrons, e analisadas no microscópio. A partir das micrografias obtidas e utilizando o software Size Meter para contagem de cerca de 800 partículas foi determinado o diâmetro numérico (Dpn), Dp76 e diâmetro volumétrico (Dpv) das partículas baseados nas equações 4.6-4.8. Sendo também apresentado o histograma com a distribuição dos tamanhos das partículas.

$$D_{pn} = \frac{\sum_{i=1}^n D_{pi}}{n} \quad (4.6)$$

$$D_{p76} = \frac{\sum_{i=1}^n (N_{pi} \cdot D_{pi}^7)}{\sum_{i=1}^n (N_{pi} \cdot D_{pi}^6)} \quad (4.7)$$

$$D_{pv} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n (N_{pi} \cdot D_{pi}^3)} \quad (4.8)$$

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

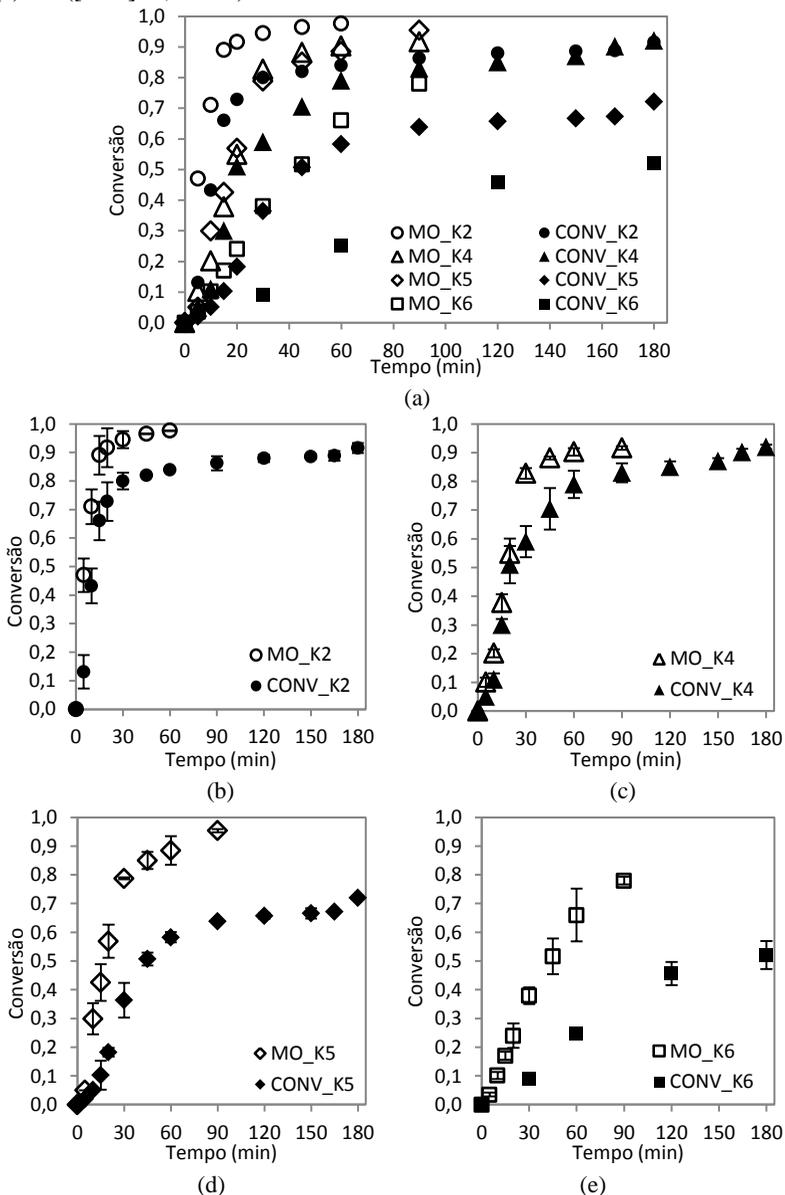
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no estudo de reações de polimerização em miniemulsão de MMA conduzidas em batelada com aquecimento MO ou CONV utilizando diferentes tipos de iniciadores, o hidrossolúvel - KPS e o organossolúvel - AIBN. Todas as reações foram realizadas em duplicata à temperatura constante de 70 °C. Os resultados das análises de conversão do MMA, tamanho médio das partículas poliméricas e potencial zeta, representam a média das reações. Já as análises de massa molar e morfologia foram realizadas com medida única a partir do látex final da reação com maior conversão limite.

#### 4.3.1 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA utilizando iniciador hidrossolúvel – KPS

O KPS é um iniciador iônico, íons  $\text{SO}_4^{2-}$  são formados na sua decomposição e, segundo Luo *et al.* (2004) os polímeros que possuem na sua terminação  $\text{SO}_4^{2-}$  contribuem para a diminuição da tensão interfacial e, atuam como tensoativo polimérico. Dessa forma, os íons formados pela decomposição do KPS proporcionam uma estabilidade eletrostática. As formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com iniciador KPS sob os dois modos de aquecimento (MO ou CONV) estão listadas na Tabela 4.2.

Para todas as reações de polimerização em miniemulsão do MMA realizadas a 70 °C com KPS, observou-se que para um mesmo tempo de reação, a conversão obtida sob aquecimento MO foi maior que com aquecimento CONV, conforme pode ser visto na Figura 4.3 (a - e). Observou-se que para um tempo de reação,  $t = 30$  min, as reações, MO\_K2, MO\_K4, MO\_K5, MO\_K6, sob aquecimento MO, atingiram conversão de monômero, respectivamente, em torno de 95, 83, 79 e 38%, enquanto para mesmo instante ( $t = 30$  min) sob aquecimento CONV as reações, CONV\_K2, CONV\_K4, CONV\_K5, CONV\_K6 alcançaram conversões, respectivamente, em torno de 80, 56, 36 e 9%. À medida que a concentração de KPS diminui entre as reações, constata-se que aumenta a diferença na taxa de reação em relação às reações análogas com aquecimento CONV. A reação com menor concentração de KPS, K6 (0,064 M de KPS), ainda que com conversão limite 78% sob aquecimento MO, apresentou a vantagem da aceleração da reação, quando comparada a reação com aquecimento CONV. A conversão (X) ao final da reação de polimerização, também está apresentada na Tabela 4.2.

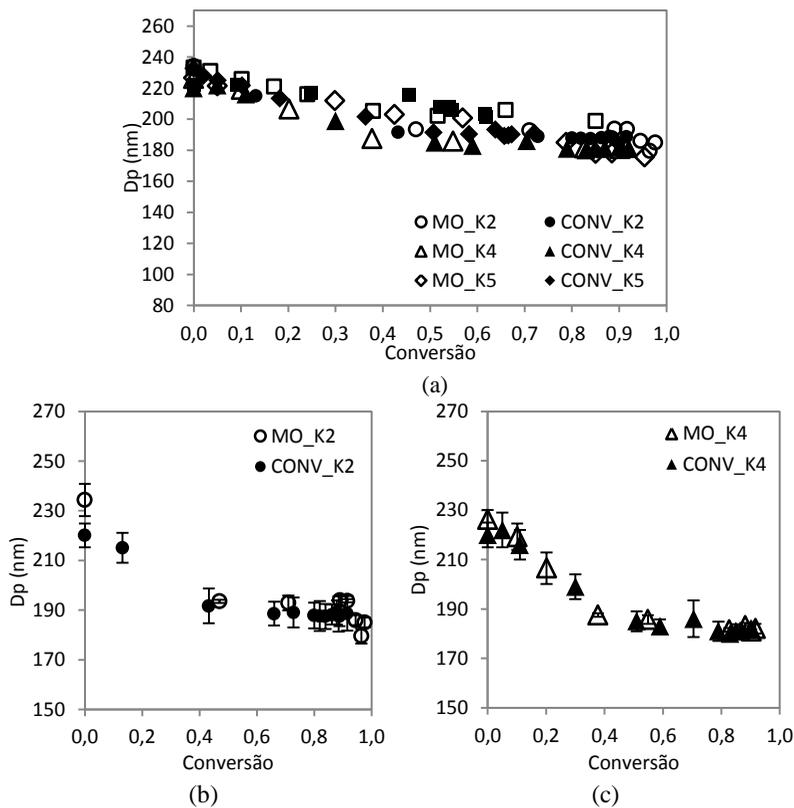
Figura 4.3 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão sob aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) Todas as reações; (b) K2 ([KPS]= 0,64 M); (c) K4 ([KPS]=0,32 M); (d) K5 ([KPS]=0,16 M); (e) K6 ([KPS]=0,064 M).

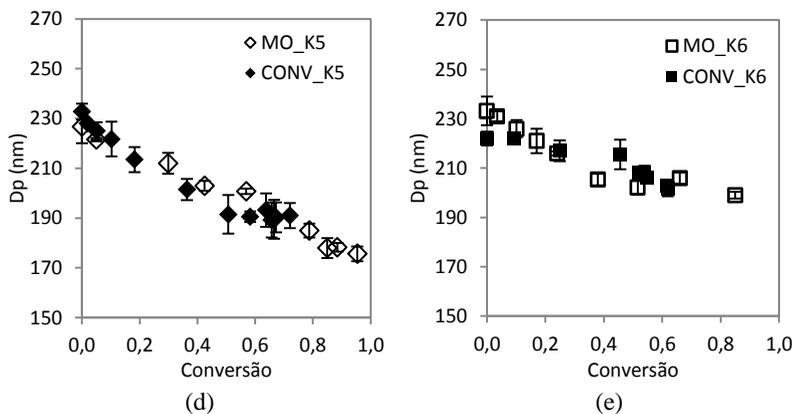


Dentre as condições avaliadas, observou-se redução do tempo de reação em cerca de 50% ao empregar o aquecimento por MO. Tais resultados da cinética indicaram que o uso da irradiação MO promoveu aumento da taxa de reação na polimerização em miniemulsão do MMA. Este efeito também foi investigado em estudos sobre a polimerização via emulsão de MMA utilizando KPS como iniciador (BAO e ZHANG, 2004 SIERRA *et al.*, 2006; COSTA, *et al.*, 2009b; COSTA, *et al.*, 2011) que propuseram como justificativa, o aumento da taxa de decomposição térmica do KPS, visto que, a constante cinética de decomposição do KPS sob aquecimento MO ( $k_{dMO}$ ) é 3,64 maior que a constante obtida pelo aquecimento CONV ( $k_{dCONV}$ ) (COSTA *et al.*, 2009a). No entanto, vale destacar que na polimerização em emulsão a taxa de decomposição de radicais influencia significativamente a taxa de nucleação das partículas.

Na Figura 4.4 (a – e) é apresentada as evoluções dos diâmetros médios de partículas para reações de polimerização em miniemulsão de MMA a 70 °C, sob diferentes concentrações de KPS e aquecimento MO ou CONV. Apesar da maior taxa de reação para aquelas assistidas por MO, os diâmetros médios das partículas ( $D_p$ ) apresentaram valores semelhantes aos obtidos nas reações com aquecimento CONV. Portanto, a utilização do aquecimento MO e de diferentes concentrações de KPS parece não ter afetado consideravelmente o diâmetro médio ( $D_p$ ) das partículas nestas reações. A Tabela 4.2 mostra os valores numéricos dos tamanhos de partículas das reações estudadas. Ao analisar a Figura 4.4, também se observa um decréscimo no tamanho das partículas no início da reação, em torno de 30-40 nm, para todas as reações. Este fato promoveu o aumento no número de partículas durante a reação, como pode ser observado na Figura 4.5.

Figura 4.4 - Evolução do diâmetro médio de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA sob aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) Todas as reações; (b) K2 ([KPS] = 0,64 M); (c) K4 ([KPS] = 0,32 M); (d) K5 ([KPS] = 0,16 M); (e) K6 ([KPS] = 0,064 M).





Adicionalmente, a razão  $N_p/N_g$ , como mostra a Tabela 4.2, apresentou valores maiores que a unidade para todas as reações com KPS sob aquecimento MO e CONV. Este conjunto de resultados indica a ocorrência da nucleação homogênea, além da nucleação das gotas. Os estudos de Saethre *et al.* (1995) e Bernardy (2009) atribuíram tais variações (de  $D_p$  e  $N_p$ ) à precipitação dos radicais na fase aquosa, uma vez que, o KPS é hidrossolúvel e a solubilidade do MMA na fase aquosa também não é desprezível, levando à nucleação homogênea das partículas. O fato do grupo sulfato dos radicais com KPS ajudar a estabilizar as partículas formadas pela precipitação destes radicais contribui ainda mais para este efeito. Tal efeito se mostrou mais expressivo a medida que se aumentou a concentração de KPS na reação.

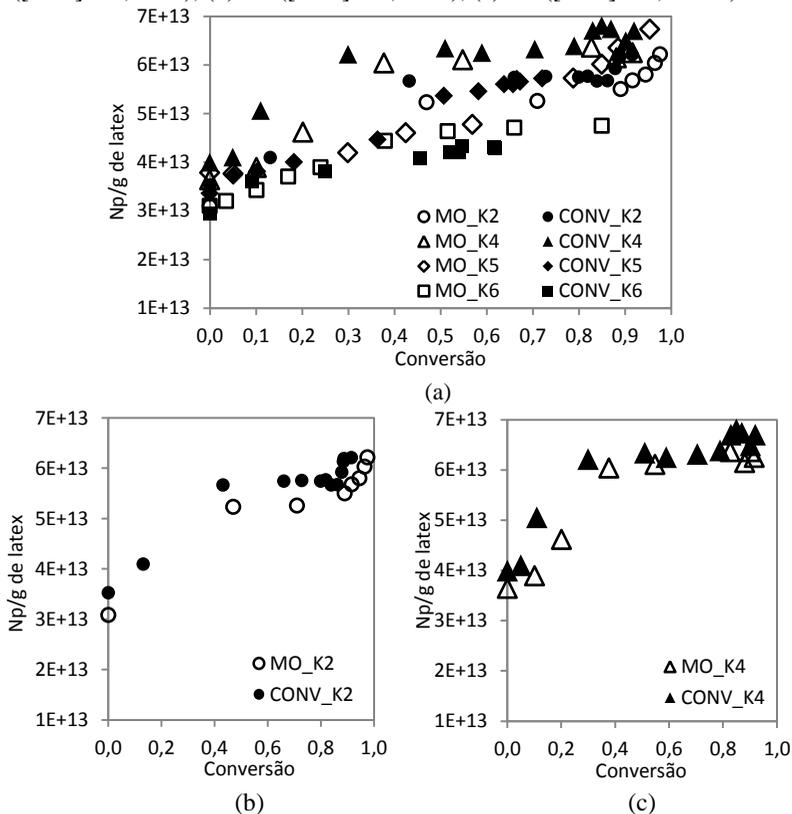
Tabela 4.2 - Propriedades finais dos látices da polimerização em miniemulsão de MMA assistida por aquecimento MO ou CONV com KPS.

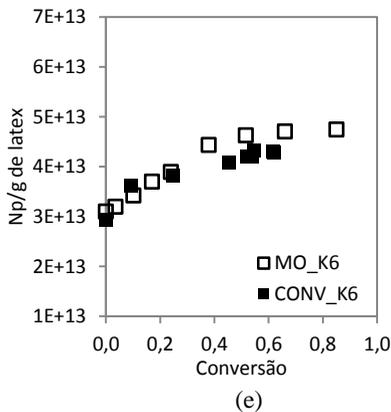
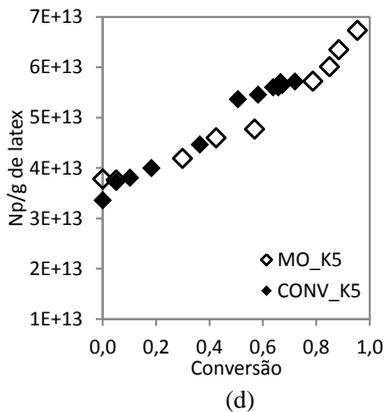
Reação	[I] (M)	X (%)	Tempo (min)*	Dgm (nm)	Dpm (nm)	PDI <sub>f</sub>	$N_p/N_g$
MO_K2	0,64	98±1	60	234±6	186±2	0,158	2,02
CONV_K2		92±2	180	227±5	189±5	0,131	1,76
MO_K4	0,32	92±1	90	226±4	182±2	0,122	1,72
CONV_K4		92±1	180	220±5	181±2	0,124	1,68
MO_K5	0,16	95±1	90	227±7	176±3	0,146	1,78
CONV_K5		72±2	180	233±3	191±6	0,144	1,70
MO_K6	0,064	85±2	90	233±6	199±3	0,170	1,53
CONV_K6		62±4	360	222±3	201±3	0,162	1,46

\* Tempo de reação para alcançar a conversão limite do PMMA.

Ao analisar o número de partículas em função da conversão de monômero, apresentados na Figura 4.5, observa-se que os valores de  $N_p$  das reações sob aquecimento MO não foram sistematicamente maiores que os valores obtidos com o aquecimento CONV. Este resultado indica que o aumento da taxa de polimerização nas reações com MO não pode ser atribuído a um maior número de partículas formadas.

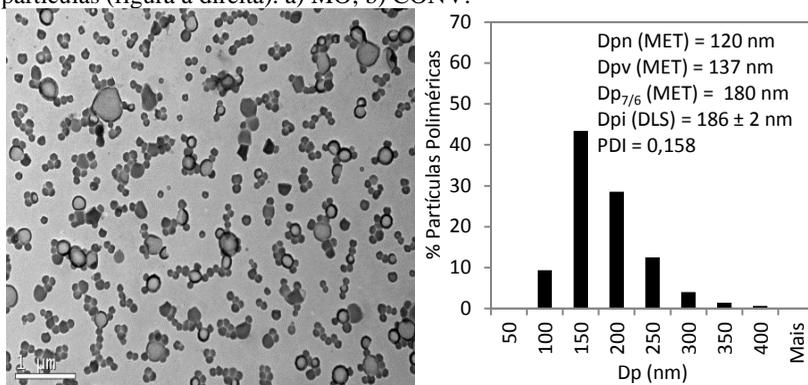
Figura 4.5 - Evolução do número de partículas por grama de látex durante a polimerização em miniemulsão de MMA assistidas por aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) Todas as reações; (b) K2 ([KPS] = 0,64 M); (c) K4 ([KPS] = 0,32 M); (d) K5 ([KPS] = 0,16 M); (e) K6 ([KPS] = 0,064 M).



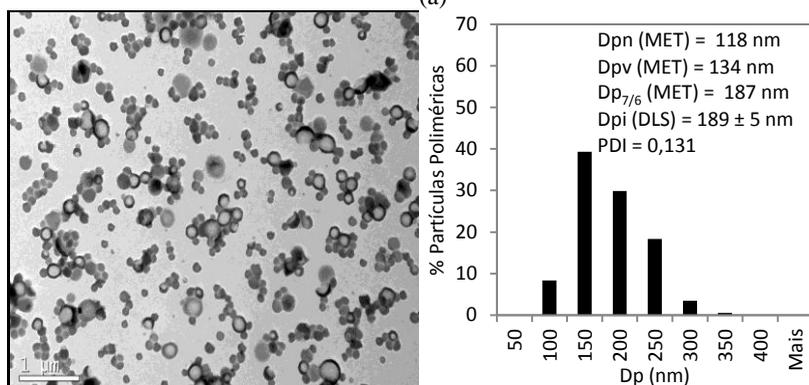


A avaliação morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode identificar não só o tamanho como também a morfologia das partículas formadas. Nas Figuras de 4.6 a 4.8 são apresentadas as micrografias das nanopartículas, para ambos os modos de aquecimento, juntamente com seu gráfico de distribuição dos tamanhos, para comparação da avaliação do tamanho das partículas obtida por DLS. Os resultados revelam que todos os látices obtidos por aquecimento MO ou CONV apresentaram nanopartículas com morfologia esférica, bem como a existência de uma casca polimérica e núcleo oleoso. A distribuição de tamanho de partícula foi avaliada a partir da contagem de cerca de 800 partículas para cada amostra. A determinação do diâmetro das partículas pela análise de MET (Dpn) não revelou diferenças entre os diâmetros das partículas obtidos por MO e CONV. No entanto, foi verificada uma diferença nos valores dos diâmetros de partículas de cada reação entre Dpn e Dpi (diâmetro médio em intensidade medido por DLS). Isto ocorre, porque Dpi (DLS) dá maior peso à fração de partículas grandes e o Dpn (MET) está associado a média numérica das nanopartículas. Assim, não ser que todas as partículas tenham exatamente o mesmo tamanho, o Dpn (MET) será sempre menor que Dpi (DLS). No entanto, o diâmetro  $Dp_{7/6}$  calculado por MET coincide com os valores obtidos por DLS, o que indica boa concordância entre os resultados obtidos por MET e DLS.

Figura 4.6 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação K2 ([KPS]=0,64 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.

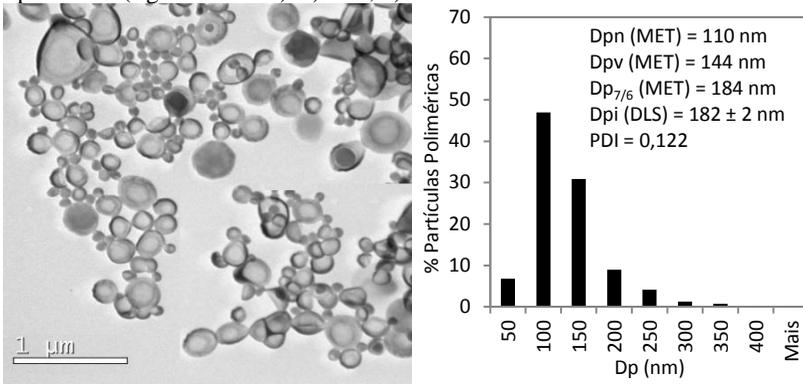


(a)

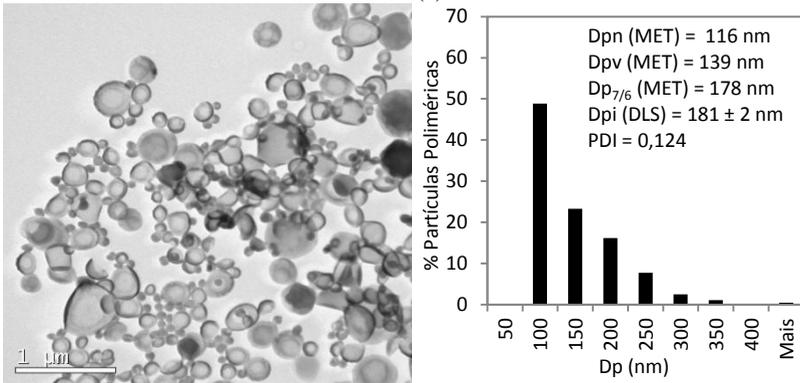


(b)

Figura 4.7 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação K4 ([KPS]=0,32 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.

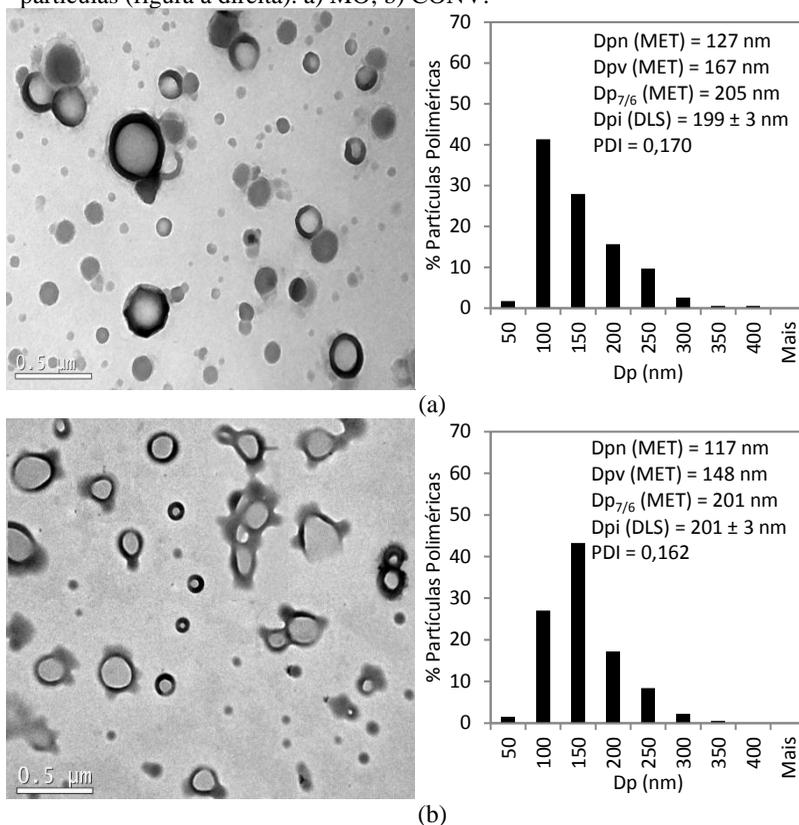


(a)



(b)

Figura 4.8 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação K6 ([KPS]=0,064 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.



A Tabela 4.3 apresenta a comparação entre o número de partículas volumétrico ( $N_{pv}$ ) e o número de partículas em intensidade ( $N_p$ ), sendo  $N_{pv}$  calculado a partir do diâmetro médio volumétrico da partícula ( $D_{pv}$ ) e  $N_p$  a partir do diâmetro médio em intensidade. Tais resultados revelaram que  $N_{pv}$  foi maior que  $N_p$ , para todas as reações sob ambos os modos de aquecimento (MO e CONV). Esta diferença foi devido ao fato de que  $N_p$  dá maior peso à fração de partículas grandes. Na comparação dos valores de  $N_{pv}$  entre os modos de aquecimento, as pequenas diferenças observadas não permitem concluir que os mecanismos indesejáveis de nucleação nas reações com aquecimento MO foram mais acentuados que naquelas com aquecimento CONV.

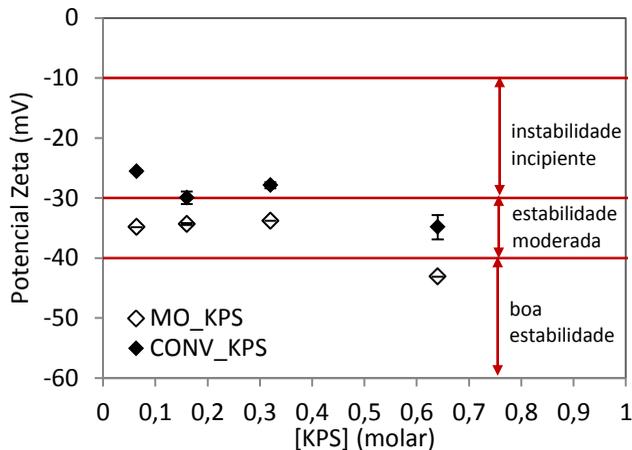
Tabela 4.3 – Comparação entre o número de partículas em intensidade (Np) e numero de partícula volumétrico (Npv).

Reação	[KPS] (M)	Dp (nm)	Dpv (nm)	Np x10 <sup>13</sup> (*)	Npv x10 <sup>14</sup> (*)
K2_MO	0,64	186±2	134	6,20	1,50
K2_CONV		189±5	137	6,21	1,45
K4_MO	0,32	182±2	144	6,25	1,60
K4_CONV		181±2	139	6,70	1,30
K6_MO	0,064	199±3	167	4,70	1,16
K6_CONV		201±3	148	4,29	0,95

\* por g de látex.

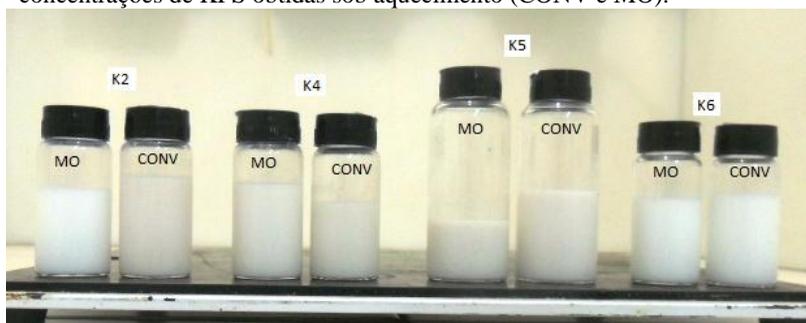
A estabilidade das partículas foi avaliada pela carga de sua superfície através das medidas de potencial zeta (PZ), e também, pela medida do diâmetro de partícula do látex final após 6 meses da obtenção do látex (Dp II). Na Figura 4.9 são apresentados os resultados qualitativos de potencial zeta em função da variação da concentração de KPS, entre ambos os modos de aquecimento, MO e CONV. Partículas com PZ maior que 30 mV (em módulo) são requeridas para uma excelente estabilização eletrostática (LYKLEMA, 1995; ZETA-METER Inc., 2008). A lecitina de soja é responsável por fornece um potencial negativo à interface (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003). Os resultados revelaram o aumento no valor do potencial zeta, em modulo, a medida que a concentração de KPS aumenta. Observou-se também, que os látices obtidos por aquecimento MO apresentaram valor maior em módulo de PZ, em comparação aos valores sob aquecimento CONV. Todos os látices submetidos a ação das MO alcançaram valores de PZ na faixa de -30 a -50 mV, permanecendo na faixa de estabilidade moderada à boa estabilidade. A classificação da estabilidade coloidal através do valor do potencial zeta deu-se de acordo com o proposto em norma técnica da ASTM (1985). Isto permite concluir que o aquecimento por MO contribuiu na ação de forças repulsivas que tendem a evitar a agregação em função das colisões ocasionais entre as nanopartículas.

Figura 4.9 - Potencial zeta dos látices de PMMA com KPS obtidos por aquecimento MO ou CONV.



A Figura 4.10 apresenta uma fotografia das amostras finais dos látex após seis meses de sua obtenção sob ambos os modos de aquecimento (CONV e MO). Estas, visivelmente não apresentaram indícios de perda de estabilidade.

Figura 4.10 - Amostras finais dos látices de PMMA com diferentes concentrações de KPS obtidas sob aquecimento (CONV e MO).



Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de diâmetros das partículas finais dos látices após seis meses de sua obtenção ( $D_{pII}$ ), sendo possível comparar com os de diâmetro médio das partículas ao final da reação ( $D_p$ ). Na mesma Tabela 4.4 são mostrados os valores numéricos de potencial zeta (PZ). Observa-se que a variação entre os valores de diâmetro,  $D_p$  e  $D_{pII}$ , foi sutil e não apresentou uma relação

clara com o potencial zeta. Desta forma, pode-se afirmar que a ação das MO não alterou a estabilidade das nanopartículas.

Tabela 4.4 – Potencial zeta e diâmetro médio de partículas ao final da reação e após seis meses do término para reações com KPS.

Reação	[KPS] (M)	PZ (mV)	Dp (nm)	Dp II (nm)	PDI	PDI II
MO_K2	0,64	-43 ± 0	186 ± 2	193 ± 4	0,158	0,167
CONV_K2		-35 ± 2	189 ± 9	196 ± 12	0,131	0,15
MO_K4	0,32	-34 ± 0	182 ± 2	199 ± 1	0,122	0,162
CONV_K4		-28 ± 0	180 ± 2	178 ± 1	0,124	0,132
MO_K5	0,16	-34 ± 0	176 ± 3	178 ± 4	0,144	0,172
CONV_K5		-30 ± 1	191 ± 10	189 ± 15	0,146	0,161
MO_K6	0,064	-35 ± 0	199 ± 3	207 ± 2	0,170	0,188
CONV_K6		-26 ± 0	184 ± 6	212 ± 11	0,162	0,184

As reações com aquecimento MO apresentaram, em geral, distribuições de massa molar um pouco mais largas com cauda de massas molares menores, quando comparadas às reações sob aquecimento CONV, como mostra a Figura 4.11.

A reação com maior concentração de KPS, K2 (0,64 molar de KPS), sob MO apresentou um claro deslocamento da curva para valores menores de massa molar, além de menores valores de Mn e Mw mostrados na Tabela 4.5. Este efeito é explicado pela maior taxa de geração de radicais propiciada pela ação das MO. Já as demais reações com KPS, K4, K5 e K6, apesar da maior taxa de geração de radicais na reação conduzida em MO, à medida que a concentração do iniciador diminui este efeito torna-se discreto (principalmente para valores de Mw), estando condizente com a teoria clássica da polimerização via radicaislivres.

Figura 4.11 - Comparação da distribuição da massa molar do látex final obtido por aquecimento MO ou CONV com KPS. (a) K2 ([KPS] = 0,64 M); (b) K4 ([KPS] = 0,32 M); (c) K5 ([KPS] = 0,16 M); (d) K6 ([KPS] = 0,064 M).

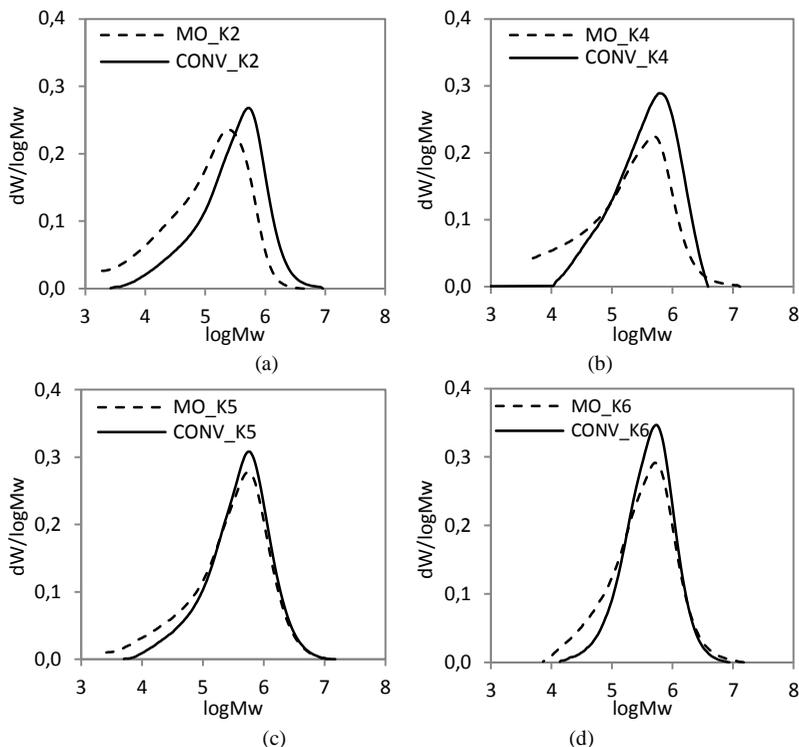


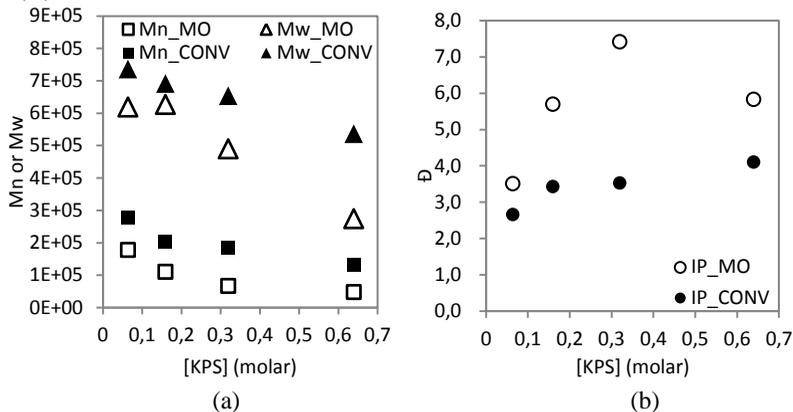
Tabela 4.5 - Comparação entre a massa molar média em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e a dispersão ( $\mathcal{D}$ ) ao término da polimerização em miniemulsão de MMA com KPS sob aquecimento MO e CONV.

Reação	[KPS] (M)	MO			CONV		
		$M_n$ (Da)	$M_w$ (Da)	$\mathcal{D}$	$M_n$ (Da)	$M_w$ (Da)	$\mathcal{D}$
K2	0,64	$4,70 \times 10^4$	$2,74 \times 10^5$	5,82	$1,31 \times 10^5$	$5,36 \times 10^5$	4,09
K4	0,32	$6,60 \times 10^4$	$4,89 \times 10^5$	7,41	$1,85 \times 10^5$	$6,53 \times 10^5$	3,52
K5	0,16	$1,10 \times 10^5$	$6,26 \times 10^5$	5,69	$2,02 \times 10^5$	$6,91 \times 10^5$	3,43
K6	0,064	$1,77 \times 10^5$	$6,19 \times 10^5$	3,50	$2,78 \times 10^5$	$7,35 \times 10^5$	2,22

A Figura 4.12 mostra na forma de gráficos a variação de  $M_n$ ,  $M_w$  e  $\mathcal{D}$  em função da concentração de KPS, a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.5. O aumento na concentração de iniciador

provocou a diminuição das massas molares. As amostras apresentaram diminuição na massa molar a medida que a concentração de KPS na reação aumentou, a massa molar foi maior em  $K6 > K5 > K4 > K2$ . Quanto à dispersão ( $\bar{D}$ ), foram obtidos valores altos, o que indica um sistema polidisperso. Sendo estes ainda maiores para as reações sob MO, devido a maior taxa de reação e, conseqüentemente, ao maior número de radicais gerados, em comparação aquecimento CONV.

Figura 4.12 – Efeito da concentração de KPS na massa molar do látex final de PMMA obtido sob aquecimento MO e CONV. a) Mn e Mw. b) Dispersão ( $\bar{D}$ ).



#### 4.3.2 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA utilizando iniciador organossolúvel – AIBN

Devido a importância do mecanismo de nucleação das gotas para a polimerização em miniemulsão, deve-se minimizar outros mecanismos de nucleação, por exemplo, através da utilização de iniciadores organossolúveis. O AIBN é um iniciador não iônico, solúvel em álcoois e solventes orgânicos comuns, mas de baixa solubilidade em água, 0,04 g/100g de H<sub>2</sub>O (ALDUNCIN *et al.*, 1994), sendo a estabilidade da miniemulsão proporcionada pelo coestabilizador (para retardar a degradação difusional) e pelos tensoativos para minimizar a coalescência.

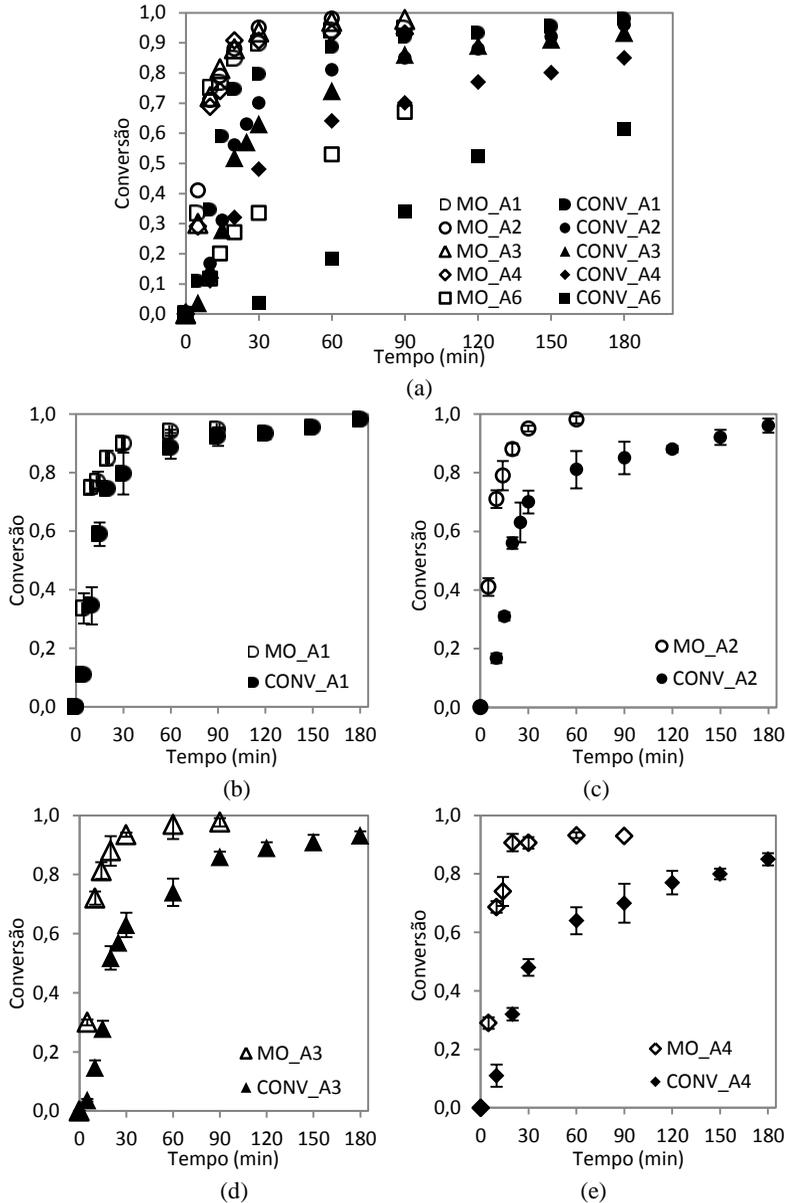
Para todas as reações estudadas, de polimerização em miniemulsão do MMA a 70 °C com AIBN, observou-se que para um mesmo tempo de reação, a conversão obtida sob aquecimento MO foi maior que sob aquecimento CONV, conforme pode ser visto na Figura 4.13 (a - f). Observou-se que para um tempo de reação,  $t = 10$  min, as

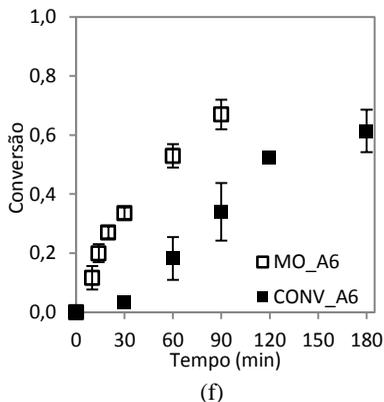
reações, MO\_A1, MO\_A2, MO\_A3, MO\_A4, MO\_A6, sob aquecimento MO, atingiram conversão de monômero, respectivamente, em torno de 75, 71, 72, 69 e 12%, enquanto para mesmo instante ( $t = 10$  min) sob aquecimento CONV as reações, CONV\_A1, CONV\_A2, CONV\_A3, CONV\_A4, CONV\_A6 alcançaram conversões, respectivamente, em torno de 35, 17, 15, 11 e 0%. À medida que a concentração de AIBN diminui entre as reações, constata-se que o efeito das MO sobre a cinética da reação é ainda maior. A reação com menor concentração de AIBN, A6 (0,064 M de AIBN), ainda que com conversão limite 67% sob aquecimento MO, apresentou a vantagem da aceleração da reação, quando comparada a reação com aquecimento CONV. As conversões limite ( $X$ ) e a duração das reações de polimerização, também estão apresentadas na Tabela 4.5.

Os resultados da cinética indicam que o uso da irradiação MO promove aumento da taxa de reação na polimerização em miniemulsão do MMA. Este aumento na taxa da reação, que é ainda mais acentuado nos instantes iniciais da polimerização, pode estar relacionado a rápida decomposição térmica do AIBN, promovida pela irradiação MO. Uma vez que, estudos realizados neste trabalho e apresentados no Capítulo 3, comprovam aumento de 26 vezes na constante de decomposição do AIBN ( $k_d$ ) quando utilizado aquecimento MO a 70 °C, em comparação ao aquecimento CONV.

Kwak *et al.* (2012) também encontraram taxas de reação maiores na polimerização de MMA em massa em presença do aquecimento MO. Este aumento foi atribuído a decomposição acelerada do AIBN e propagação mais rápida, quando comparados ao aquecimento CONV.

Figura 4.13 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão sob aquecimento MO ou CONV com AIBN. (a) Todas as reações; (b) A1 ( $[AIBN]=1,15$  M); (c) A2 ( $[AIBN]=0,64$  M); (d) A3 ( $[AIBN]=0,46$  M); (e) A4 ( $[AIBN]=0,32$  M); (f) A6 ( $[AIBN]=0,064$  M).

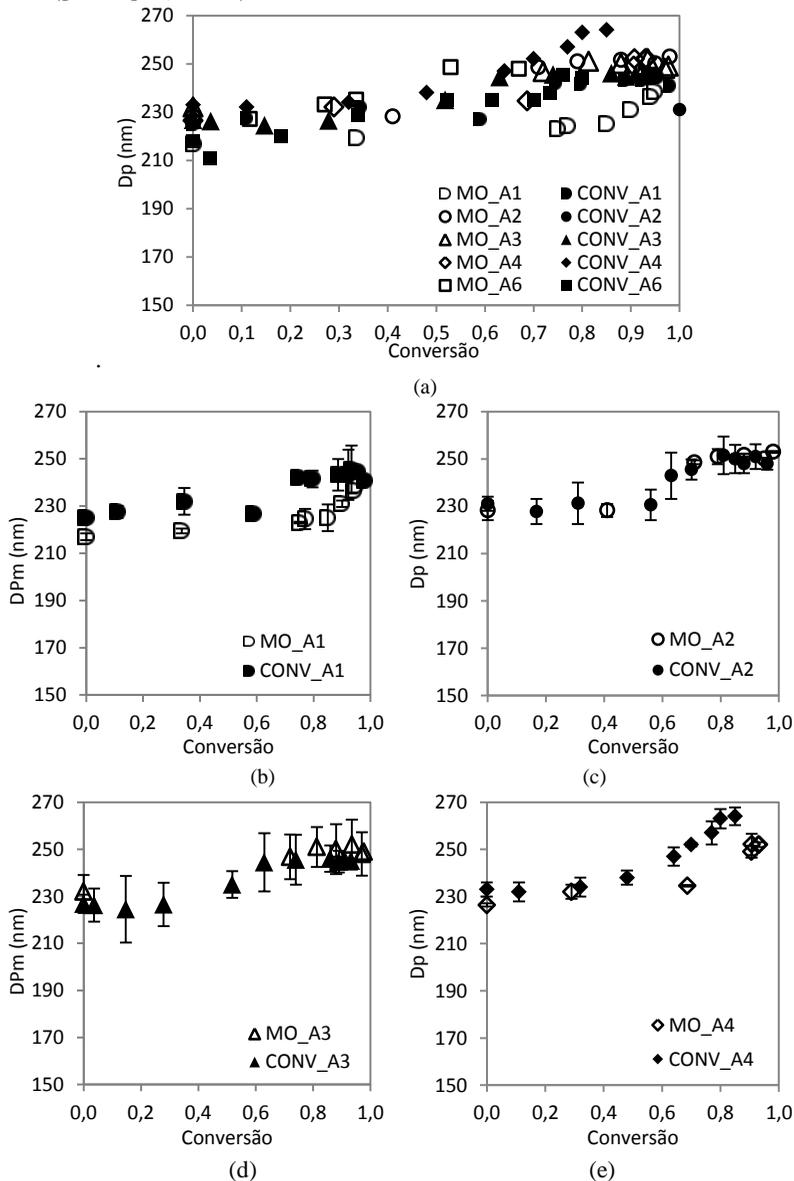


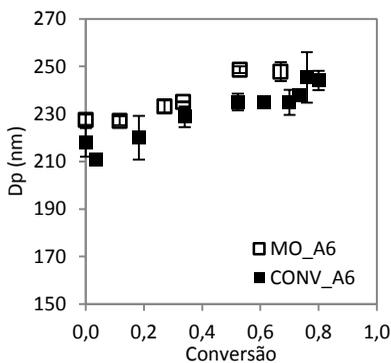


É interessante observar na Figura 4.13 que nas reações realizadas sob aquecimento MO, o aumento da concentração de AIBN acima de 0,32 M não resultou em aumento da taxa de reação. Este comportamento é atribuído à elevada taxa de terminação e recombinação dos radicais nestas reações com taxa de geração de radicais muito elevadas.

A Figura 4.14 (a – f) apresenta a evolução dos diâmetros médios para reações de polimerização em miniemulsão de MMA a 70 °C, sob diferentes concentrações de AIBN e modos de aquecimento, MO e CONV. Apesar da maior taxa de reação para aquelas assistidas por MO, os diâmetros médios das partículas ( $D_p$ ) apresentaram valores parecidos aos obtidos nas reações com aquecimento CONV. A utilização do aquecimento MO e diferentes concentrações de AIBN não afetou de forma acentuada o diâmetro médio ( $D_p$ ) das partículas nestas reações.

Figura 4.14 - Evolução do diâmetro médio de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA sob aquecimento MO ou CONV com AIBN. (a) Todas as reações; (b) A1 ([AIBN]=1,15 M); (c) A2 ([AIBN]=0,64 M); (d) A3 ([AIBN]=0,46 M); (e) A4 ([AIBN]=0,32 M); (f) A6 ([AIBN]=0,064 M).





(f)

Os diâmetros médios das gotas ( $D_g$ ) e partículas finais ( $D_p$ ), dispersão final (PDI) e a razão entre o número de partículas formadas e de gotas ( $N_p/N_g$ ), são apresentados na Tabela 4.6. A maior diferença entre o  $D_p$  das reações sob aquecimento MO e CONV foi cerca de 13 nm para as formulações A1, A4 e A6. Os valores da razão  $N_p/N_g$  foram inferiores a unidade para ambos os modos de aquecimento (MO e CONV), o que pode ser um indicativo de coalescência durante o início das reações de polimerizações. No entanto, as partículas poliméricas finais apresentaram tamanhos similares e variações pequenas entre  $D_g$  e  $D_p$ . A diferença entre o diâmetro médio da gota ( $D_g$ ) e da partícula ( $D_p$ ) foi de no máximo 30 nm, sendo este valor exclusivo para a reação CONV\_A4. Estas características reforçam a nucleação das gotas como mecanismo de nucleação predominante em todas as reações estudadas.

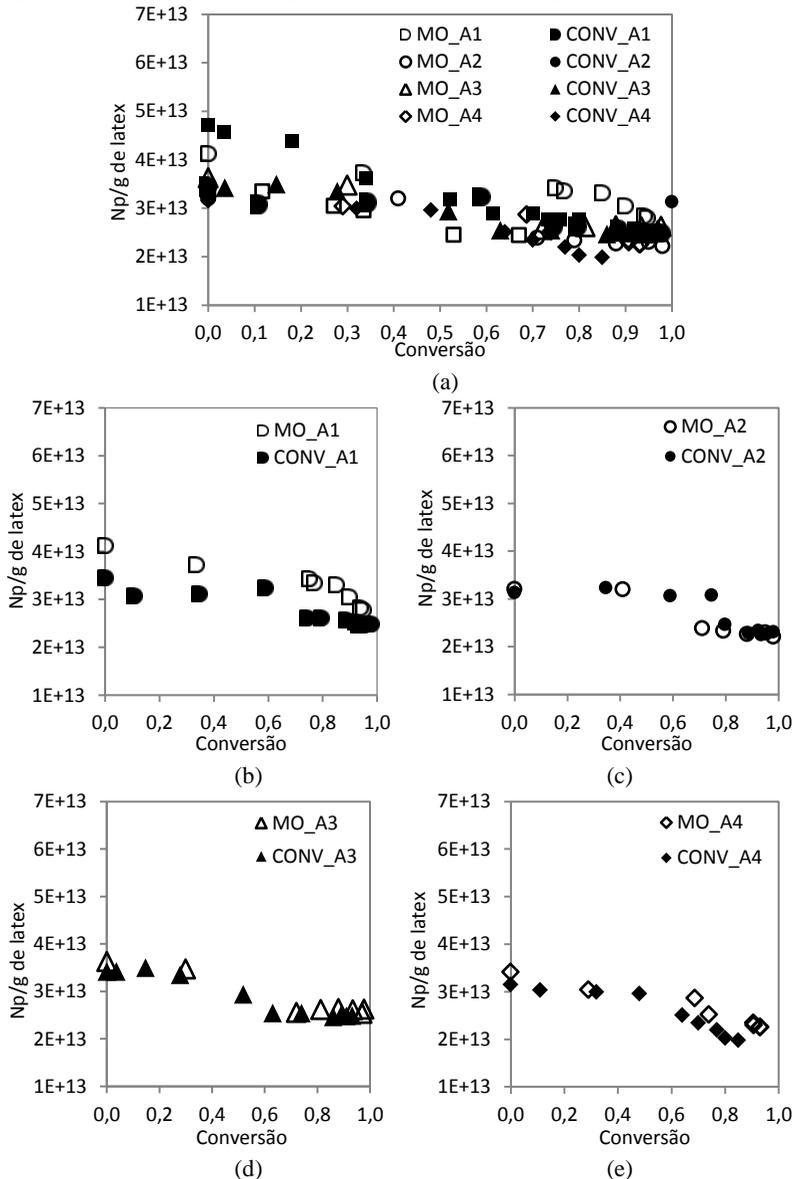
Tabela 4.6 - Propriedades finais dos látices da polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN assistida por aquecimento MO ou CONV.

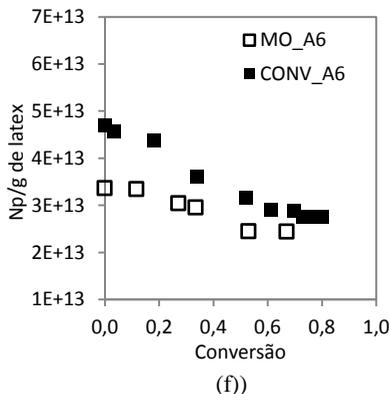
Reação	[I] (M)	X (%)	Tempo (min)*	Dg (nm)	Dp (nm)	PDI	Np/Ng
MO_A1	1,15	95±1	90	217±6	231±6	0,178	0,68
CONV_A1		98±1	180	225±4	243±5	0,171	0,72
MO_A2	0,64	98±1	60	228±4	252±1	0,201	0,69
CONV_A2		90±2	180	231±3	248±3	0,167	0,74
MO_A3	0,46	98±1	90	232±1	250±6	0,171	0,70
CONV_A3		93±2	180	227±2	245±9	0,168	0,73
MO_A4	0,32	93±1	90	228±1	251±2	0,187	0,69
CONV_A4		79±4	180	233±3	264±4	0,176	0,63
MO_A6	0,064	67±3	90	233±2	250±4	0,192	0,73
CONV_A6		80±1	390	218±3	237±4	0,177	0,71

\*Tempo de reação para alcançar a conversão limite do PMMA.

Os números de partículas poliméricas formadas utilizando AIBN como iniciador são apresentados na Figura 4.15. As reações A2, A3, A4 resultaram em evoluções do número de partículas muito parecidos, entre os modos de aquecimento, mantendo o número inicial das gotas de monômero. Este resultado aponta para a ausência de mecanismos indesejáveis de coalescência, degradação difusional e nucleação micelar e homogênea das partículas. Para as reações A1 e A6, a evolução do número de partículas diferiram um pouco entre os modos de aquecimento (MO e CONV). No entanto, se estas pequenas divergências iniciam já no começo das reações (miniemulsões originais), não são causadas pelo modo de aquecimento.

Figura 4.15 - Evolução do número de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA sob aquecimento MO ou CONV com AIBN. (a) Todas as reações; (b) A1 ( $[AIBN]=1,15$  M); (c) A2 ( $[AIBN]=0,64$  M); (d) A3 ( $[AIBN]=0,46$  M); (e) A4 ( $[AIBN]=0,32$  M); (f) A6 ( $[AIBN]=0,064$  M).





A avaliação morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode identificar não só o tamanho como também a morfologia das partículas formadas. Nas Figuras 4.16 a 4.19 são apresentadas as micrografias das nanopartículas, para ambos os modos de aquecimento, juntamente com seu gráfico de distribuição dos tamanhos. Os resultados revelam que todos os látices, obtidos por aquecimento MO ou CONV, apresentaram nanopartículas com morfologia esférica, o que sugere existência de uma casca de PMMA e núcleo oleoso de TCM, de acordo com relatos na literatura sobre sistema semelhante (TIARKS *et al.*, 2001; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; SCHAFFAZICK *et al.*, 2003). A distribuição de tamanho de partícula foi avaliada a partir da contagem de cerca de 800 partículas. A diferença entre os diâmetros determinados por DLS (Dpi) e MET (Dpn) está associada ao fato que o Dpi dá maior peso às partículas maiores. Ou seja, exceto quando todas as partículas tem o mesmo tamanho, o Dpn MET será sempre menor que Dpi (DLS). No entanto, o diâmetro  $Dp_{7/6}$ , calculado por MET coincide com os valores obtidos por DLS, o que indica boa concordância entre os resultados obtidos por MET e DLS.

Figura 4.16 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A1 ([AIBN]=1,15 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.

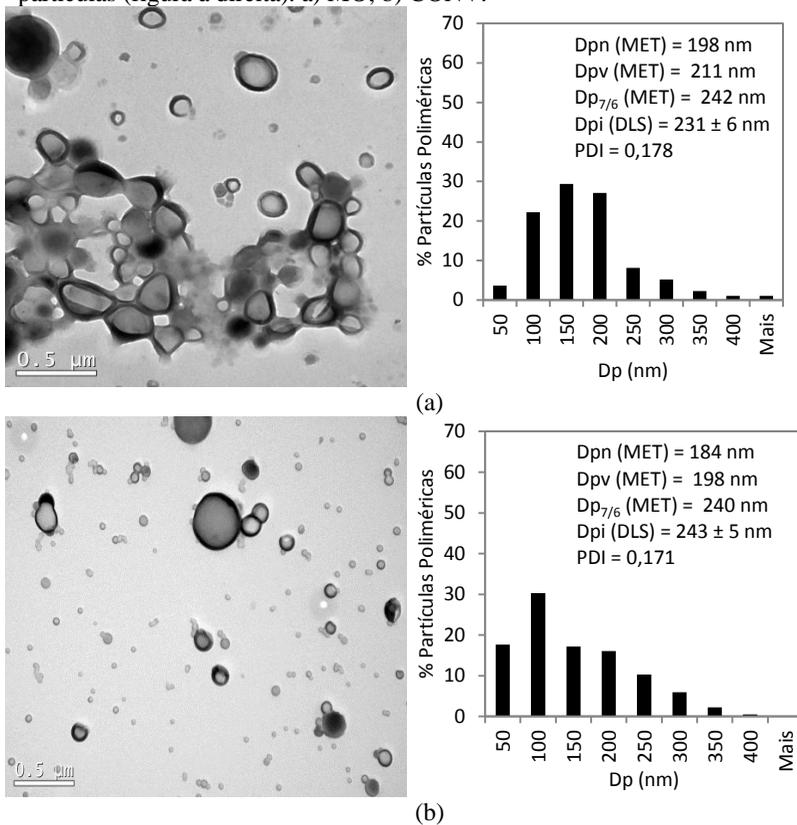
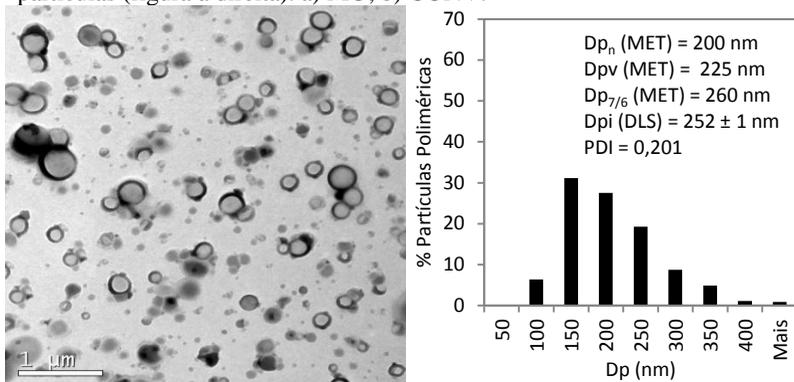
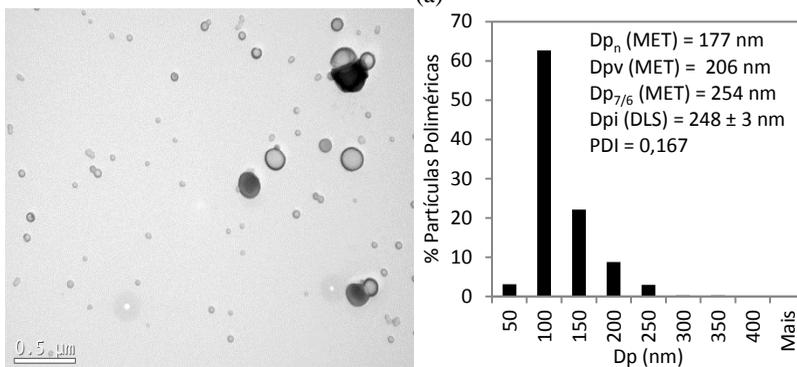


Figura 4.17 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A2 ([AIBN]=0,64 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.

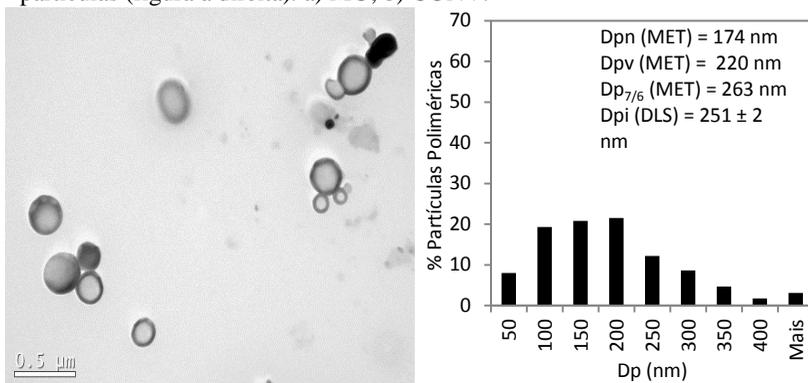


(a)

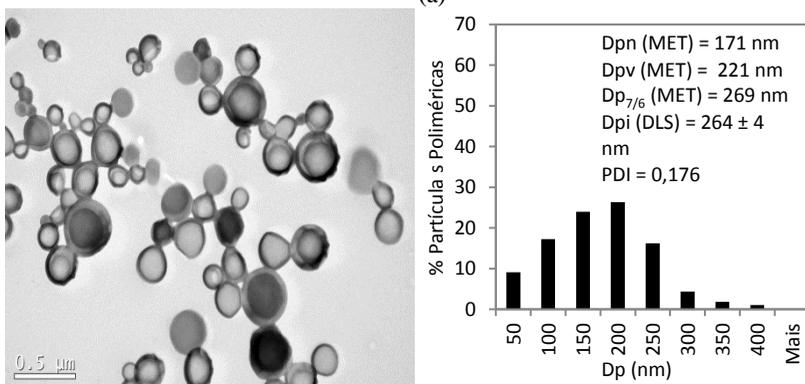


(b)

Figura 4.18 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A4 ( $[AIBN]=0,32$  M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.

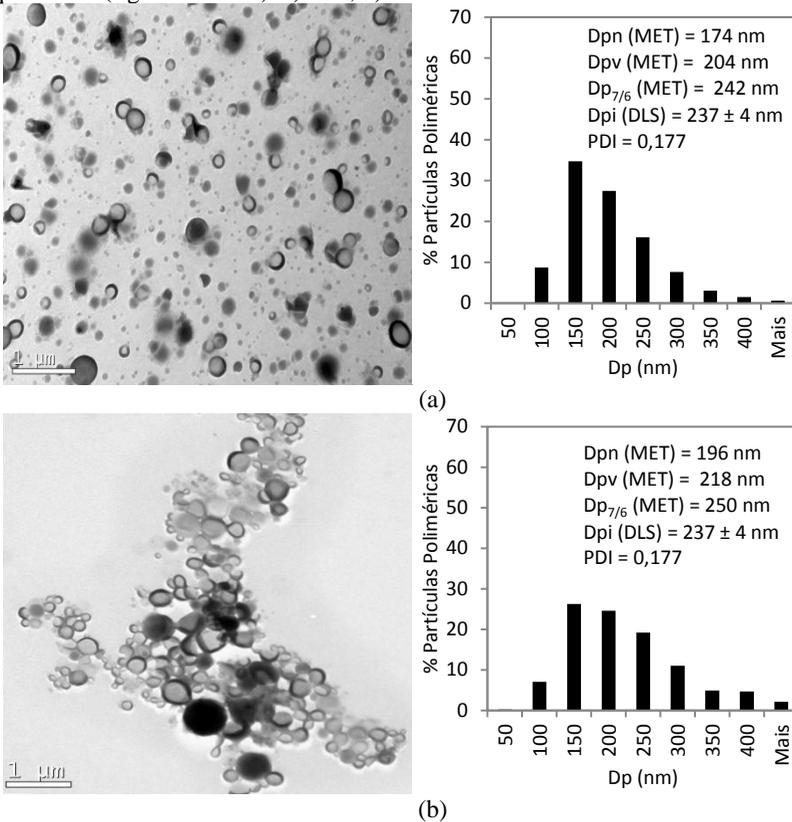


(a)



(b)

Figura 4.19 - Morfologia das nanopartículas de PMMA para a reação A6 ([AIBN]=0,064 M). MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas (figura à direita). a) MO; b) CONV.



A Tabela 4.7 apresenta a comparação entre do número de partículas volumétrico ( $N_{pv}$ ) e o número de partículas em intensidade ( $N_p$ ), sendo  $N_{pv}$  calculado a partir do diâmetro volumétrico da partícula ( $D_{pv}$ ) e  $N_p$  a partir do diâmetro médio em intensidade. Tais resultados revelam que  $N_{pv}$  foi maior que  $N_p$ , para todas as reações sob ambos os modos de aquecimento (MO e CONV). Na comparação dos valores de  $N_{pv}$  entre os modos de aquecimento, temos que estes foram ligeiramente maiores para as reações com aquecimento MO, da mesma forma como foi observado nas reações KPS.

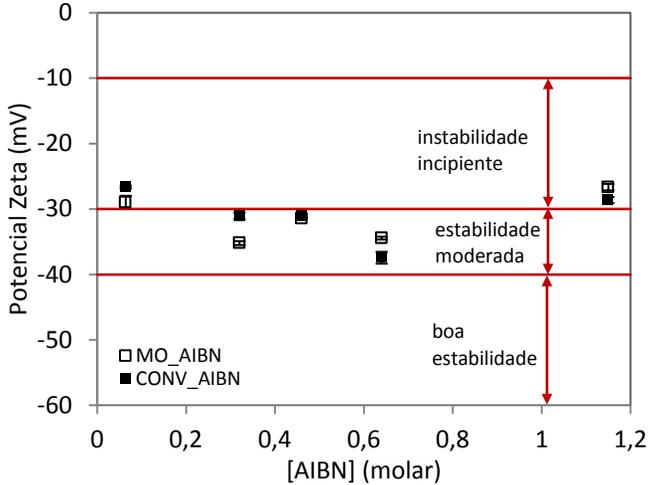
Tabela 4.7 – Comparação entre o número de partículas em intensidade (Np) e numero de partícula volumétrico (Npv).

Reação	[AIBN] (M)	Dp (nm)	Dpv (nm)	Np x10 <sup>13</sup> (*)	Npv x10 <sup>13</sup> (*)
A1_MO	1,15	231±6	211	2,79	4,21
A1_CONV		243±5	198	2,49	3,89
A2_MO	0,64	252±1	225	2,22	3,47
A2_CONV		248±3	206	2,31	3,22
A4_MO	0,32	251±2	220	2,25	3,89
A4_CONV		264±4	221	1,98	3,41
A6_MO	0,064	250±4	204	2,44	4,42
A6_CONV		237±4	218	2,69	3,91

\* por g de látex.

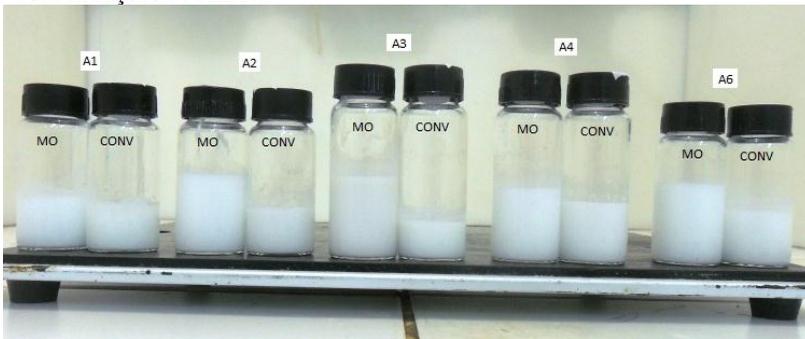
Quanto à estabilidade das partículas, na Figura 4.20 são apresentados os resultados de potencial zeta em função da variação da concentração de AIBN entre ambos os modos de aquecimento, MO e CONV. Partículas com PZ maior que  $\pm 30$  mV são requeridas para uma excelente estabilização eletrostática (LYKLEMA, 1995; ZETA-METER Inc., 2008). Os resultados revelaram que não houve diferenças significativas entre os modos de aquecimento. A maioria dos látices apresentaram valores de PZ maiores que 30 mV (em módulo), encontrando-se dentro da faixa de estabilidade moderada (LYKLEMA, 1995; ZETA-METER Inc., 2008), com exceção dos látex A1 e A6, os quais apresentam em sua composição, respectivamente, a maior e menor concentração de AIBN. Cabe mencionar que os dois látices que apresentaram menores valores em módulo de potencial zeta, MO\_A1 e CONV\_A6, são aqueles que também apresentaram os menores tamanhos iniciais das gotas (ver Figura 4.14 ou Tabela 4.5). Ainda assim, os látex A1 e A6 apresentaram valores de PZ próximos da faixa considerada de estabilidade moderada.

Figura 4.20 - Potencial zeta dos látices de PMMA com AIBN obtidos por aquecimento MO ou CONV.



A Figura 4.21 apresenta uma fotografia das amostras finais dos látex de PMMA após seis meses de sua obtenção, que visivelmente aparentaram estabilidade.

Figura 4.21 - Amostras finais dos látices de PMMA com diferentes concentrações de AIBN.



Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de potencial zeta, diâmetros das partículas finais dos látices após seis meses de sua obtenção ( $D_{pII}$ ), sendo possível comparar com os diâmetros médios das partículas ao final da reação ( $D_p$ ). Observa-se que a variação entre os valores de diâmetro,  $D_p$  e  $D_{pII}$ , em geral foram pequenos em relação ao

erro da medida, exceto para a látex A6 CONV, que apresentou o valor em módulo de PZ.

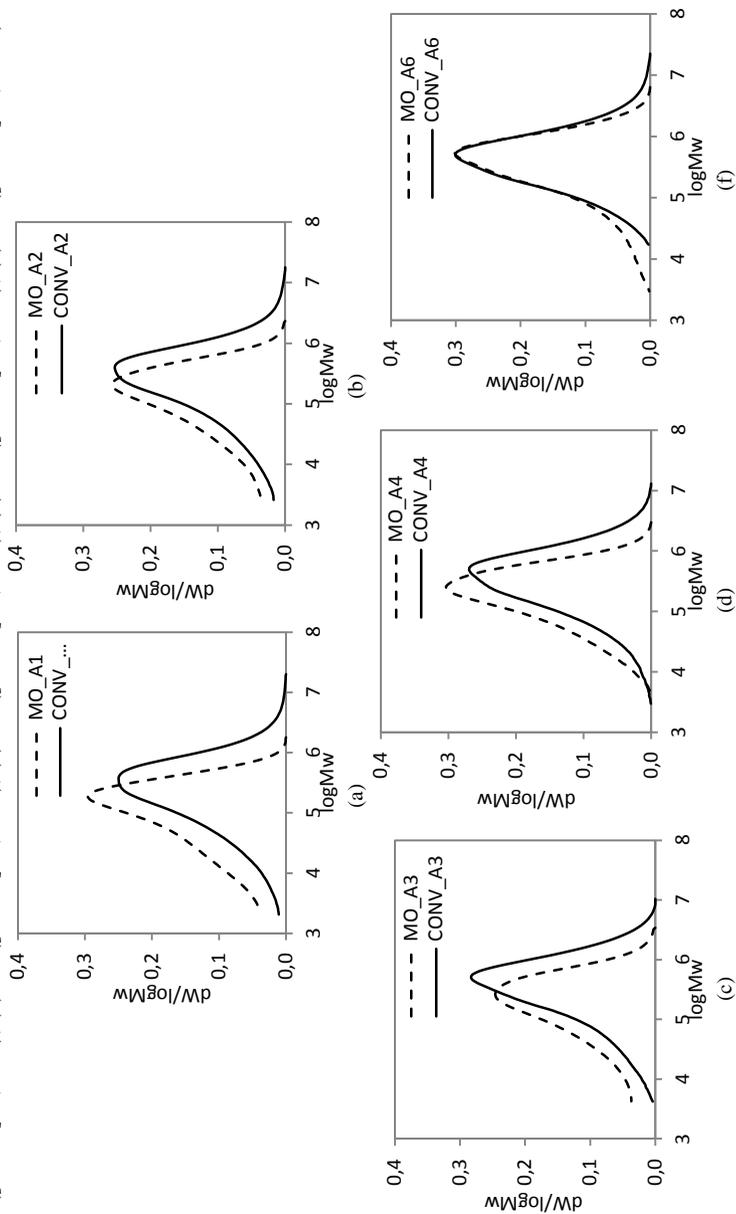
Tabela 4.8 – Potencial zeta e diâmetro de partículas ao final da reação e após seis meses do término para as nanopartículas de PMMA com AIBN.

Reação	[AIBN] (M)	PZ (mV)	Dp (nm)	Dp II (nm)	PDI I	PDI II
MO_A1	1,15	-27 ± 0	231 ± 6	232 ± 4	0,178	0,183
CONV_A1		-29 ± 0	243 ± 5	240 ± 2	0,171	0,195
MO_A2	0,64	-34 ± 0	252 ± 1	250 ± 3	0,201	0,213
CONV_A2		-37 ± 1	248 ± 3	251 ± 2	0,167	0,182
MO_A3	0,46	-31 ± 0	250 ± 6	257 ± 1	0,173	0,180
CONV_A3		-31 ± 0	245 ± 9	250 ± 5	0,175	0,184
MO_A4	0,32	-35 ± 0	251 ± 2	259 ± 2	0,187	0,189
CONV_A4		-31 ± 0	264 ± 4	268 ± 3	0,176	0,183
MO_A5	0,064	-29 ± 1	250 ± 4	257 ± 2	0,192	0,180
CONV_A5		-27 ± 0	237 ± 4	258 ± 1	0,168	0,158

A determinação de distribuição de massa molar contribui para agregar mais informações sobre o processo de polimerização. A massa molar sofre interferência da concentração do iniciador, podendo ser influenciada pela ação das MO. A distribuição da massa molar do látex final para os dois tipos de aquecimento são apresentadas na Figura 4.22. Ao analisar as curvas de distribuição observa-se que os látices obtidos por MO apresentaram um deslocamento para valores mais baixos quando comparados aos látices do aquecimento CONV. Nota-se também que este efeito sobre o deslocamento da curva de distribuição é mais acentuado à medida que a concentração de iniciador aumenta. A massa molar está indiretamente relacionada à cinética de polimerização. Assim, verifica-se que a ação das MO proporcionou diminuição na massa molar, devido a maior taxa de geração dos radicais.

Figura 4.22 - Distribuição da massa molecular do látex final da polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN sob MO ou CONV.

(a) A1 ([AIBN]=1,15M); (b) A2 ([AIBN]=0,64M); (c) A3 ([AIBN]=0,46M); (d) A4 ([AIBN]=0,32M); (e) A6 ([AIBN]=0,064M).



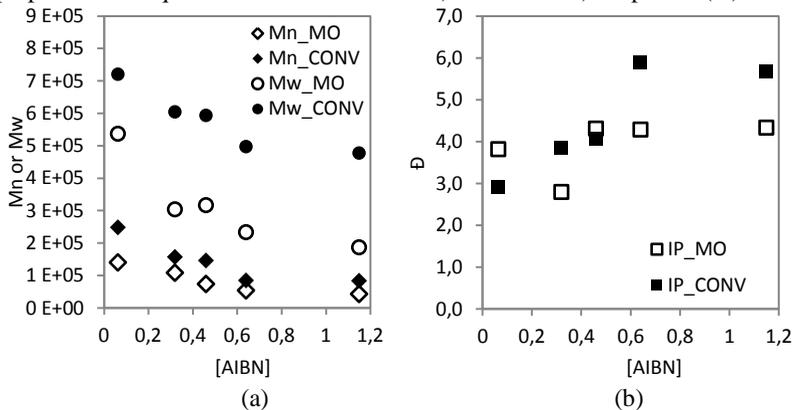
Na Tabela 4.9 estão apresentados os valores de  $M_n$  (massa molar numérica média), o  $M_w$  (massa molar ponderal média) e  $D$  (dispersão), que está relacionada com a largura da curva de distribuição. Sistemas com baixa dispersão apresentam moléculas com massas molares semelhantes. De acordo com a Tabela 4.9, pode-se observar que as reações realizadas sob aquecimento MO apresentam valores de  $M_n$  e  $M_w$  menores, quando comparados com os valores das reações sob aquecimento CONV. Isso mostra que a ação das MO sobre as reações de polimerização causou a redução da massa molar do polímero, sendo este efeito mais forte para as reações com maior concentração de AIBN.

Tabela 4.9 - Comparação entre a massa molar média em número ( $M_n$ ) e em massa ( $M_w$ ) e dispersão ( $D$ ) ao término da polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN sob aquecimento MO e CONV.

Reação	[AIBN] (M)	MO			CONV		
		$M_n$ (Da)	$M_w$ (Da)	$D$	$M_n$ (Da)	$M_w$ (Da)	$D$
A1	1,15	$4,32 \times 10^4$	$1,87 \times 10^5$	4,34	$8,40 \times 10^4$	$4,78 \times 10^5$	5,68
A2	0,64	$5,44 \times 10^4$	$2,33 \times 10^5$	4,28	$8,45 \times 10^4$	$4,97 \times 10^5$	5,89
A3	0,46	$7,35 \times 10^4$	$3,17 \times 10^5$	4,31	$1,46 \times 10^5$	$5,93 \times 10^5$	4,07
A4	0,32	$1,09 \times 10^5$	$3,04 \times 10^5$	2,79	$1,57 \times 10^5$	$6,04 \times 10^5$	3,84
A6	0,064	$1,41 \times 10^5$	$5,37 \times 10^5$	3,82	$2,48 \times 10^5$	$7,20 \times 10^5$	2,90

A Figura 4.23 apresenta a variação de  $M_n$ ,  $M_w$  e  $D$  com a concentração de AIBN. O aumento na concentração de iniciador provocou a diminuição das massas molares, a massa molar foi maior em  $A6 > A4 > A3 > A2 > A1$ . Confirmando a teoria clássica para o mecanismo de polimerização via radicais livres, quando a taxa de geração de radicais é maior, para uma mesma quantidade de monômero, o tamanho das cadeias poliméricas resultantes é menor.

Figura 4.23 – Efeito da concentração de AIBN na massa molar do polímero preparado sob aquecimento MO e CONV. a) Mn e Mw. b) Dispersão ( $\bar{D}$ ).



### 4.3.3 Comparação entre os iniciadores KPS e AIBN na polimerização em miniemulsão de MMA assistida por micro-ondas

Em diversos estudos da literatura se discute o efeito de diferentes tipos de iniciadores sobre a cinética da reação de polimerização em miniemulsão (TIARKS *et al.*, 2001; EL-JABY *et al.*, 2007; CORTINA, 2007; ROMIO *et al.*, 2009; BENARDY *et al.*, 2010). Apesar da possibilidade de se aplicar tanto iniciadores organossolúveis quanto hidrossolúveis, em reações de miniemulsão, os organossolúveis são preferíveis, pois minimizam a nucleação secundária (AUTRAN *et al.*, 2007).

Nesta seção foi estudado o efeito do aquecimento MO sobre o tipo de iniciador utilizado na obtenção das nanocápsulas, visto a relevância da diferença entre os radicais formados na decomposição do KPS e AIBN. A Figura 4.24 apresenta a estrutura molecular dos iniciadores. O KPS é um iniciador solúvel em água que na sua decomposição são formados íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Já o AIBN, o qual é um iniciador organossolúvel, gerando moléculas de nitrogênio na sua decomposição. A Tabela 4.10 apresenta as constantes cinéticas da decomposição sob aquecimento MO e CONV e a solubilidade em água do KPS e AIBN.

Figura 4.24 - Estrutura molecular. a) KPS; b) AIBN.

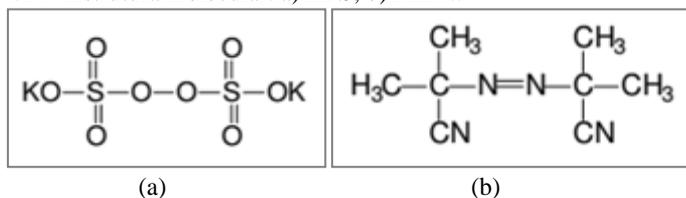


Tabela 4.10 - Valores das constantes cinéticas de decomposição à 70°C e das solubilidades do KPS e AIBN.

Iniciador	KPS		AIBN	
	CONV	MO	CONV	MO
$K_d$ (s <sup>-1</sup> )	$2,83 \times 10^{-5a}$	$1,03 \times 10^{-4a}$	$3,17 \times 10^{-5c}$	$8,40 \times 10^{-4c}$
Solubilidade (g/100g de H <sub>2</sub> O)	4,7 <sup>b</sup>		0,04 <sup>d</sup>	

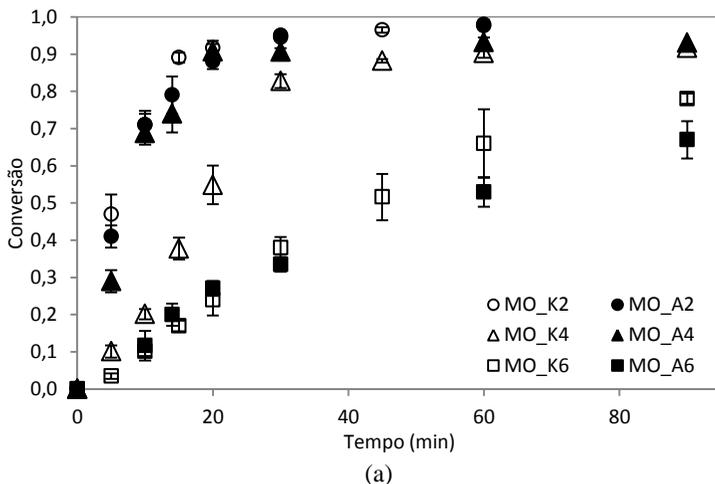
<sup>a</sup>Costa *et al.* (2009a); <sup>b</sup>Brandrup *et al.*(1999); <sup>c</sup>O autor (Capítulo 3); <sup>d</sup>Alduncin *et al.* (1994).

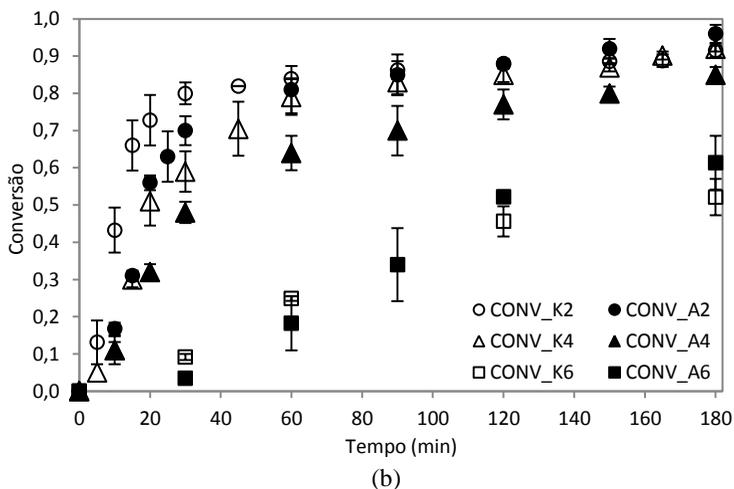
Nesta comparação entre os iniciadores KPS e AIBN foram avaliados apenas as reações com igual concentração molar entre os iniciadores. Desta forma, serão discutidos os resultados das reações sob aquecimento MO e CONV com as respectivas formulações: K2 e A2, ambas com concentração de iniciador igual 0,64 M; K4 e A4, ambas com concentração de iniciador igual 0,32 M e K6 e A6, ambas com concentração de iniciador igual 0,064 M.

Os resultados apresentados na Figura 4.25 mostram que em todas as reações (com KPS ou AIBN) assistidas por MO foram mais rápidas que as reações sob aquecimento CONV, sendo o efeito das MO sobre a cinética da reação ainda mais acentuado a medida que a concentração de iniciador foi reduzida. As reações com KPS (K2 e K6) foram mais rápidas que as respectivas reações com AIBN (A2 e A6), tendendo a uma semelhança na conversão nos instantes finais da reação. No entanto, ao comparar as reações K4 e A4 observa-se o comportamento contrário para o aquecimento MO. Sob o aquecimento CONV (ver Figura 4.25b), o resultado foi como esperado, a reação K4 foi mais rápida que a reação A4, o que pode ser justificado pelo *locus* de formação dos radicais. Uma vez que, o AIBN se encontra no *locus* da polimerização, os pares de radicais formados na decomposição deste estão confinados dentro das gotas monoméricas e partículas de polímeros de tamanhos submicrométricos, e assim, a probabilidade de dois radicais se encontrarem e sofrerem terminação bimolecular

instantânea é alta, o que reduz a eficiência de iniciadores organossolúveis (ALDUNCIN *et al.*, 1994, COSTA *et al.*, 2013). Já o KPS se decompõe em radicais na fase aquosa, seguido de uma reação com monômero dissolvido nesta fase até se tornarem suficientemente hidrofóbicos para assim, entrarem nas gotas de monômero e partículas poliméricas, reduzindo a terminação instantânea. No entanto, sob o aquecimento das MO (ver Figura 4.25b) a reação A4 apresentou, até o instante de 30 min de reação, taxa de reação maior que a reação K4. Tal resultado está associado à constante cinética de decomposição do AIBN extremamente elevada nas reações com aquecimento MO (Tabela 4.10) e contradiz, até certo ponto, o efeito da recombinação de iniciadores organossolúveis na polimerização em miniemulsão.

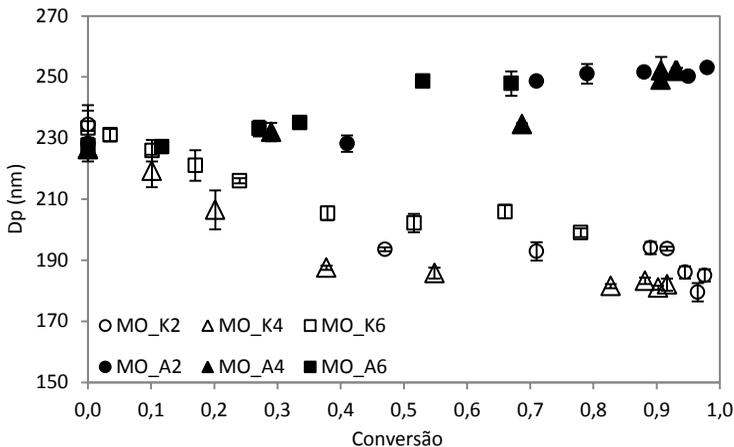
Figura 4.25 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão com KPS ou AIBN. (a) MO e (b) CONV.



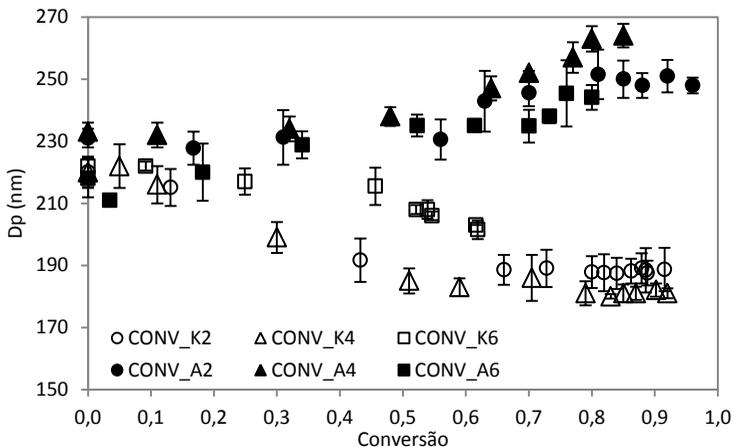


Ao avaliar a evolução dos diâmetros de partículas entre as reações com KPS e AIBN, como pode ser visto na Figura 4.26, notou-se que para todas as reações (sob MO ou CONV) as nanopartículas de PMMA, independente do iniciador utilizado, apresentaram variação do diâmetro ao longo da reação, ou seja, variação entre  $D_g$  e  $D_p$  (ver Tabelas 4.2 e 4.6). Tal variação foi mais acentuada para as reações com KPS, em torno de 40 nm, enquanto nas reações com AIBN esta variação foi de no máximo 30 nm. Observou-se também que ao contrário do que ocorreu com as reações que utilizaram AIBN, o diâmetro das nanopartículas com KPS diminuíram, especialmente no início da reação e, conseqüentemente acarretou um aumento do número de partículas durante a reação, assim como valores de  $N_p/N_g$  maiores que a unidade, como podem ser vistos na Figura 4.27 e Tabela 4.2. Este resultado pode indicar ocorrência de mecanismos de nucleação indesejados no início das reações com KPS, visto que a partir de uma conversão de MMA de 50% os diâmetros das partículas tendem a permanecerem constantes. De acordo com Saethre *et al.* (1995), este efeito do KPS nas polimerizações em miniemulsão pode, eventualmente, ser atribuído à estabilização dos radicais que precipitam na fase aquosa devido a ação superficial dos radicais terminados com o grupo sulfato, levando à nucleação homogênea das partículas.

Figura 4.26 - Evolução do diâmetro médio de partículas durante a polimerização em miniemulsão de MMA com KPS ou AIBN. (a) MO e (b) CONV.



(a)

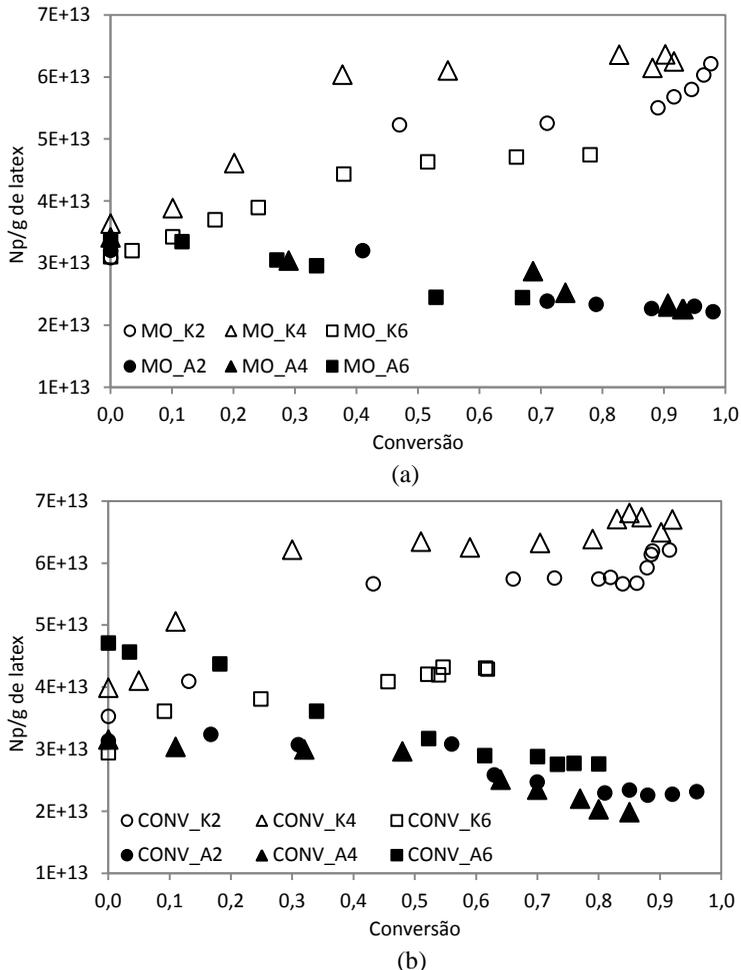


(b)

Já para as reações com AIBN, o valor reduzido de  $N_p/N_g$  (entre 0,63 e 0,74) pode indicar uma pequena coalescência de partículas durante a reação. Entretanto, cabe lembrar que estes valores de  $N_p$  foram calculados a partir de  $D_p$  em intensidade determinado por DLS e que dá maior peso as partículas maiores, elevando a medida  $D_p$  em relação à média em volume,  $D_{pv}$ , que deveria ser usada para o cálculo de  $N_p$ . Na comparação  $N_p/N_g$  não foram usados os valores de  $N_{pv}$ ,

determinados a partir das imagens de MET, porque não se dispõem de imagens de MET das gotas iniciais para a determinação de  $N_{gv}$ .

Figura 4.27 - Evolução do número de partículas por grama de látex durante a polimerização em miniemulsão de MMA com KPS ou AIBN. (a) MO e (b) CONV.



Um fator relevante que pode ter influenciado nos resultados se encontra na diferença entre os radicais formados de KPS e AIBN. De acordo com Luo *et al.* (2004) os látices que possuem em sua terminação íons  $SO_4^{-2}$ , formados na decomposição do KPS, apresentam estabilidade

eletrostática, pois o KPS proporciona diminuição da tensão interfacial. Ao contrário do que acontece com o AIBN, que por ser um iniciador não iônico a estabilidade da miniemulsão é proporcionada apenas pelo tensoativo, os quais fornecem uma repulsão estérica entre as partículas.

A Tabela 4.11 apresenta as massas molares dos látices de PMMA obtidos sob aquecimento MO ou CONV, numa comparação entre os iniciadores, KPS e AIBN. Em geral os valores de Mw das reações com AIBN foram um pouco inferiores aos das respectivas reações com KPS. Este comportamento pode ser atribuído ao maior tamanho das partículas nas reações com AIBN e à diferenças nas taxas de geração dos radicais.

Tabela 4.11 - Comparação entre a massa molar média em número (Mn) e em massa (Mw) e a dispersão (Đ) ao término da polimerização em miniemulsão de MMA com KPS ou AIBN sob aquecimento MO e CONV.

Reação	[I] (M)	MO			CONV		
		Mn (Da)	Mw (Da)	Đ	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
K2	0,64	4,70x10 <sup>4</sup>	2,74x10 <sup>5</sup>	5,82	1,31x10 <sup>5</sup>	5,36x10 <sup>5</sup>	4,09
A2		5,44x10 <sup>4</sup>	2,33x10 <sup>5</sup>	4,28	8,45x10 <sup>4</sup>	4,97x10 <sup>5</sup>	5,89
K4	0,32	6,60x10 <sup>4</sup>	4,89x10 <sup>5</sup>	7,41	1,85x10 <sup>5</sup>	6,53x10 <sup>5</sup>	3,52
A4		1,09x10 <sup>5</sup>	3,04x10 <sup>5</sup>	2,79	1,57x10 <sup>5</sup>	6,04x10 <sup>5</sup>	3,84
K6	0,064	1,77x10 <sup>5</sup>	6,19x10 <sup>5</sup>	3,50	2,78x10 <sup>5</sup>	6,16x10 <sup>5</sup>	2,22
A6		1,41x10 <sup>5</sup>	5,37x10 <sup>5</sup>	3,82	2,48x10 <sup>5</sup>	7,20x10 <sup>5</sup>	2,9

#### 4.4 CONCLUSÃO

O uso de irradiação MO acelerou as polimerizações em miniemulsão de MMA utilizando KPS ou AIBN como iniciador, em comparação ao aquecimento CONV. O efeito das MO sobre a cinética da reação foi ainda mais acentuado para as reações com menores concentrações de iniciador. Tal efeito proporcionou grande redução no tempo de reação, em consequência das altas taxas reacionais promovidas pelas MO. Ao comparar o uso entre KPS e AIBN nestas reações, a eficiência do iniciador mostrou-se estar associada ao *locus* de decomposição dos mesmos. Assim, as reações com KPS foram mais rápidas comparadas às reações com AIBN, apesar da constante cinética do AIBN ser maior, porém, as conversões finais alcançadas foram iguais. Em baixa concentração de iniciador este efeito não foi acentuado.

O aquecimento MO não promoveu alterações no diâmetro médio das partículas poliméricas com uso de KPS ou AIBN. Os diâmetros das partículas de PMMA determinados a partir das imagens de microscopia também não apresentaram diferenças entre os modos de aquecimento

para ambos iniciadores avaliados. No entanto, devido a diferenças encontradas entre  $D_g$  e  $D_p$ , válida para os dois modos de aquecimento, foram constatados indícios de nucleação homogênea para as reações com KPS e possibilidade de coalescência nas reações com AIBN. A ação das MO acentuou o potencial zeta do látex final PMMA-KPS, sendo este efeito não observado para o látex PMMA-AIBN.

As massas molares dos látices de PMMA com KPS ou AIBN obtidos sob aquecimento MO foram reduzidas, em comparação aos látices formados por aquecimento CONV, confirmando que a alta taxa de geração dos radicais contribui para redução da massa molar, apesar de diâmetros de partículas semelhantes.

De forma geral foram obtidas nanopartículas de PMMA estáveis e, a partir das imagens obtidas por MET, observou-se a morfologia de nanocápsulas poliméricas, sendo estas esféricas e com distribuição de tamanhos relativamente largos.

A partir dos resultados apresentados neste trabalho é possível confirmar a vantagem da utilização de MO na obtenção de nanocápsulas de PMMA via polimerização em miniemulsão de MMA, em substituição ao aquecimento CONV.



## CAPÍTULO 5

### REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO PARA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS BLENIDAS PU-PMMA EM ÚNICA ETAPA

Neste capítulo será descrita a obtenção de nanopartículas do tipo blendas PU-PMMA com potencial para serem aplicados como carreadores de bioativos. Estas nanopartículas foram formadas em única etapa pela da polimerização em miniemulsão com a utilização do diisocianato de isoforona (IPDI), poli( $\epsilon$ -caprolactona) - PCL, para polimerização em etapas, e metacrilato de metila (MMA), para polimerização via radicais livres, na mesma fase orgânica e sob aquecimento convencional. O estudo avaliou o efeito da variação dos seguintes parâmetros: teor de fase dispersa, concentração de coestabilizador e concentração de iniciador. A razão mássica (IPDI+PCL)/MMA e a razão molar NCO/OH foram mantidas constantes, 1,0 e 1,65, respectivamente.

Para melhor compreensão dos estudos apresentados, este capítulo encontra-se dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve introdução. Na segunda seção abordam-se os materiais e métodos utilizados. Na terceira seção são apresentados os resultados obtidos e, na última seção, as conclusões.

#### 5.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o uso de nanopartículas poliméricas em sistemas carreadores de compostos ativos vem sendo extensivamente investigado, para isso, estas nanopartículas poliméricas devem ser compostas por um polímero biodegradável e/ou biocompatível, além de ter diâmetro e distribuição granulométrica controlada (LEGRAND *et al.*, 2007). Os polímeros sintéticos possuem vantagens quando comparados aos polímeros naturais devido a sua alta pureza e reprodutibilidade (KHOEE e YAGHOUBIAN, 2009).

A utilização de IPDI na síntese de PU é considerada interessante uma vez que não deve reagir de forma significativa com a água que compõe a fase contínua da miniemulsão (TORINI *et al.*, 2005). Já o uso do PCL, que é um poliéster alifático biodegradável, apresenta vantagens tais como: alta permeabilidade à moléculas pequenas de fármacos, manutenção do pH neutro durante a degradação e adequação para liberação de fármacos (MARCOS-FERNÁNDEZ *et al.*, 2006; da SILVA *et al.*, 2010; MATSUI, 2011; VALERIO *et al.*, 2014a,b). Desta forma, a obtenção das nanopartículas de PU-PMMA foi realizada

variando-se parâmetros reacionais como fração da fase dispersa (FD), concentração de TCM e iniciador hidrossolúvel – persulfato de potássio (KPS). As miniemulsões resultantes de PU-PMMA foram avaliadas em comparação a miniemulsão de PMMA puro.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos da polimerização em miniemulsão na formação de partículas blenda PU-PMMA, englobando os reagentes utilizados, o procedimento experimental adotado e da caracterização das amostras coletadas.

### 5.2.1 Reagentes

Metacrilato de metila (MMA, > 99 %) fornecido pela empresa Merck, Diisocianato de isoforona (IPDI, 98 %, Mw 222 g/mol) e ciclohexano (97%) foram adquiridos da Alfa Aesar. Poli( $\epsilon$ -caprolactona) diol (PCL) com massa molar 2000 Da, da empresa Sigma-Aldrich foi utilizado como polioli, crodamol GTCC (TCM) da Alpha Química, dodecil sulfato de sódio (SDS) da Vetec e persulfato de potássio (KPS,  $\geq$  99 %) da Sigma-Aldrich empregados, respectivamente, coestabilizador, tensoativo e iniciador. A água destilada foi utilizada como meio contínuo. Todos reagentes foram utilizados como fornecidos.

Uma solução de hidroquinona (1% p/p) foi previamente preparada a partir de hidroquinona sólida da marca Dinâmica, sendo esta utilizada para cessar a reação instantaneamente nas amostras coletadas. Nitrogênio gasoso foi utilizado para remoção do oxigênio do meio reacional.

### 5.2.2 Unidade experimental

O reator utilizado nas reações de polimerização para obtenção das nanopartículas PU-PMMA foram ampolas de vidro em conjunto com um banho termostático. Tal unidade experimental foi a mesma utilizada na polimerização para obtenção de nanopartículas de PMMA (reator A2), como pode ser visto no Capítulo 4.

### 5.2.3 Procedimento experimental

As formulações com os componentes e concentrações empregadas para o preparo das nanopartículas de PU-PMMA estão descritas na Tabela 5.1. A miniemulsão foi preparada com uma fração de fase dispersa (FD) de 10 ou 20% com razão mássica

MMA/(IPDI+PCL) igual a 1 e razão molar NCO:OH (IPDI:PCL2000) de 1,65. A concentração de coestabilizador (TCM) variou entre 5, 10 e 25% em massa em relação a fase orgânica. O KPS foi utilizado com concentrações entre 0,1 a 1,0% em massa em relação ao MMA. A concentração de SDS, utilizado como tensoativo, foi mantida constante e igual a 2% em massa em relação à fase orgânica. Na formulação da reação de PMMA puro optou-se pelo percentual mássico de TCM igual a 30%, pelo interesse de se obter uma miniemulsão com Dg semelhante aos obtidos nas blendas. Tais formulações foram definidas em função das características dos componentes e das condições ótimas para reação, com base em relatos da literatura para sistemas semelhantes.

Tabela 5.1 - Formulações utilizadas nas polimerizações em miniemulsão para preparo das partículas blenda PU-PMMA e PMMA puro.

Reação	Fase Aquosa			Fase Orgânica			
	Água (%) <sup>***</sup>	SDS (%) <sup>**</sup>	KPS (%) <sup>*</sup>	PCL (%) <sup>**</sup>	IPDI (%) <sup>**</sup>	MMA (%) <sup>**</sup>	TCM (%) <sup>**</sup>
H1	90	2	1,0	38	9	48	5
H2	90	2	1,0	37	8	45	10
H3	90	2	1,0	30	7	38	25
H4	80	2	1,0	37	8	45	10
H5	90	2	0,5	37	8	45	10
H6	90	2	0,5	31	7	38	25
H7	80	2	0,5	37	8	45	10
H8	90	2	0,1	37	8	45	10
H9	90	2	0,1	31	7	37	25
H10	80	2	0,1	37	8	45	10
PMMA	90	2	0,5	---	---	70	30

\* percentual mássico em relação ao monômero MMA.

\*\* percentual mássico em relação a fase orgânica.

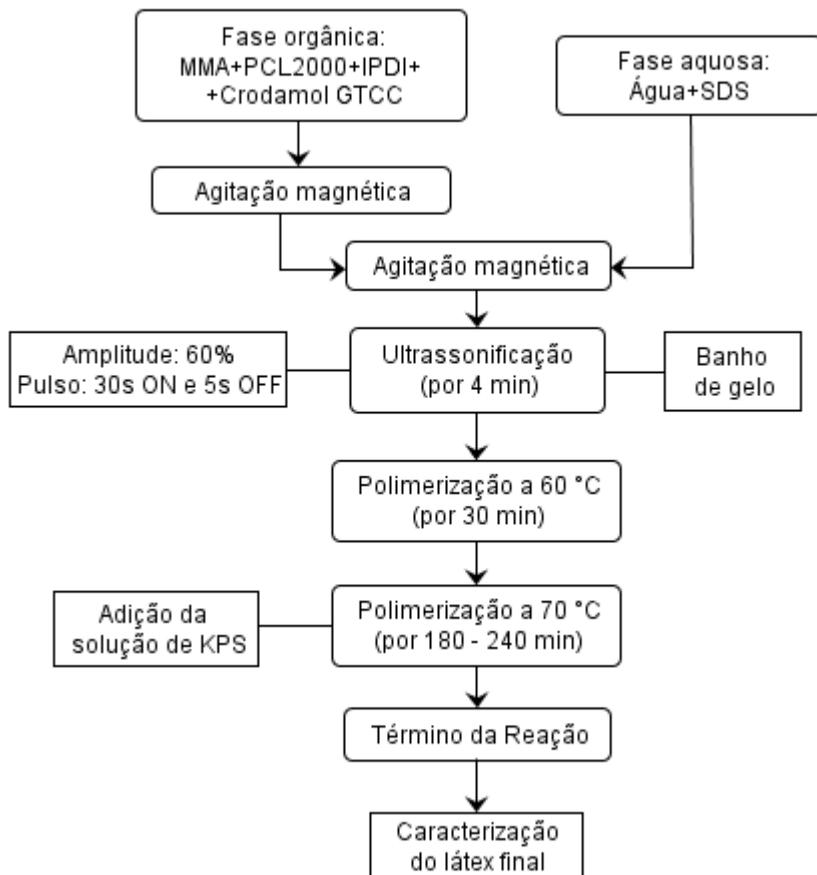
\*\*\* percentual mássico em relação a massa total.

O primeiro passo à realização do experimento foi o preparo da fase orgânica, que envolveu a solubilização do PCL2000 em TCM a 40 °C, seguido da adição do IPDI (previamente dissolvido em 1 mL de MMA) sob agitação magnética por 10 min à temperatura ambiente. Então, o MMA foi acrescentado à fase orgânica e a agitação magnética se estendeu por mais 5 min a temperatura ambiente. Com a fase aquosa preparada, a partir da solubilização do SDS em água, esta foi adicionada

lentamente a fase orgânica e mantida sob agitação magnética de 1000 rpm por 10 min. Após a mistura entre as fases orgânica e aquosa, a miniemulsão foi preparada por sonificação (dispersão) utilizando uma sonda de ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) programada na amplitude de 60% por 4 min (ON: 30 s e OFF: 5 s). Como a sonda de ultrassom transmite ondas de alta energia, o volume reacional foi mantido imerso em banho de gelo para evitar o aumento de sua temperatura durante essa etapa. Ao final da etapa de dispersão a miniemulsão recebeu injeção de nitrogênio gasoso por 5 min, a fim de retirar oxigênio presente. Feito isso, a miniemulsão foi transferida para as ampolas, prontamente vedadas e colocadas no banho termostático, que foi ajustado na temperatura desejada. Cada ampola recebeu cerca de 2 mL de miniemulsão.

A reação de polimerização foi realizada em duas etapas. Na primeira, a miniemulsão foi submetida à temperatura constante de 60 °C durante 30 min, com intuito de favorecer apenas a polimerização em etapa, antes da adição do iniciador da reação via radicais livres (KPS). Passados os 30 min da primeira etapa, a temperatura foi elevada para 70 °C, e assim, iniciada a segunda etapa, com a adição de uma alíquota de água da formulação e KPS em cada ampola. A partir da segunda etapa a reação durou entre 180 e 240 min. A Figura 5.1 apresenta um fluxograma do procedimento experimental.

Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental das reações de polimerização em miniemulsão para preparo das nanopartículas PU-PMAA.



## 5.2.4 Caracterização

De forma a caracterizar os látexes obtidos foram escolhidas as técnicas descritas abaixo.

### 5.2.4.1 Análise gravimétrica

A determinação da conversão do MMA foi realizada por gravimetria, como descrito no Capítulo 4, a partir das reações realizadas em duplicata.

#### 5.2.4.2 Tamanho de partícula

A técnica de espalhamento dinâmico de luz também foi utilizada para caracterizar o diâmetro médio em intensidade das gotas e partículas de PU-PMMA, assim como realizado com as nanopartículas de PMMA (ver Capítulo 4). As amostras foram preparadas introduzindo-se uma gota da miniemulsão diretamente na cubeta de quartzo, sendo o volume da cubeta preenchido com água destilada. Esta análise foi realizada a partir de duas medidas para cada amostra, sendo cada reação realizada em duplicata.

#### 5.2.4.3 Número de partículas

Utilizou-se a mesma metodologia já descrita para a caracterização das nanopartículas de PMMA (ver Capítulo 4). A única diferença foi a inclusão dos parâmetros referentes a poliuretana no cálculo de  $N_p$ , como mostra a Equação 5.1. Onde,  $V_p^T$  é o volume total da partícula,  $V_p^1$  é o volume de uma partícula esférica e  $m_R$  é a massa total do meio reacional. As equações 5.2 e 5.3 referem-se aos dados de conversão de (X) e diâmetro de partícula ( $D_p$ ).

$$N_p = \frac{V_p^T / V_1}{m_R} \quad (5.1)$$

onde,

$$V_p^T = \frac{(1-X) m_{MMA}}{\rho_m} + \frac{X \cdot m_{mMMA}}{\rho_P} + \frac{m_{co}}{\rho_{co}} + \frac{m_{PCL}}{\rho_{PCL}} + \frac{m_{IPDI}}{\rho_{IPDI}} \quad (5.2)$$

e

$$V_1 = \frac{\pi}{6} (D_p \cdot 10^{-7})^3 \quad (5.3)$$

Nessas expressões  $m_{MMA}$ ,  $m_{co}$ ,  $m_{PCL}$  e  $m_{IPDI}$  são respectivamente as massas do MMA, coestabilizador, PCL e IPDI. Já os termos  $\rho_{MMA}$ ,  $\rho_{co}$ ,  $\rho_{PCL}$  e  $\rho_{IPDI}$  são respectivamente as densidades do MMA, coestabilizador, PCL e IPDI. Vale mencionar que esta análise é associada a análise do tamanho de partícula, sendo assim, baseada no diâmetro médio da gota ou partícula.

#### 5.2.4.4 Potencial zeta

Utilizou-se a mesma técnica e equipamento já descritos para a caracterização das nanopartículas de PMMA (ver Capítulo 4), a partir do látex final produzido em duplicata.

#### 5.2.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC de fluxo de calor mede a quantidade de energia recebida (endotérmica) ou liberada (exotérmica) pelo material através da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. Esta técnica fornece informações sobre temperatura de transição de fase, fusão, sublimação, cristalização, capacidade calorífica e etc.

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para determinar as propriedades térmicas do material e para complementar a avaliação da morfologia das nanopartículas blenda formadas. O equipamento utilizado foi o Perkin-Elmer (Jade DSC), localizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) da UFSC.

Foram pesados cerca de 10 mg das diferentes amostras provenientes da gravimetria de cada reação realizada. Cada uma das amostras pesadas foi acondicionada em cadinhos de alumínio com tampa furada e levadas para análise. A amostra foi submetida a uma faixa de aquecimento de -30 a 200 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min, e mantida nessa temperatura por 1min, de forma a eliminar o histórico térmico da mesma. Em seguida, a amostra foi resfriada até -30 °C, mantida nessa temperatura por 1min e novamente aquecida até 200°C. Nitrogênio foi utilizado como gás de purga numa vazão de 20 ml/min e um cadinho de alumínio vazio foi empregado como referência.

#### 5.2.4.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho é usada para identificar substâncias orgânicas e inorgânicas, como também quantificar a composição de uma amostra, que pode ser sólida, líquida e gasosa. A técnica é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, correspondentes a níveis de energia diferentes, chamados níveis vibracionais.

As amostras de látex poliméricos foram analisadas em modo de refletância total atenuada (ATR) no espectrômetro Shimadzu (IR AFFINITY-1). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  utilizando 32 acumulações e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.2.4.7 Massa molar

Utilizou-se a mesma técnica (GPC) e equipamento já descritos para a caracterização das nanopartículas de PMMA (ver Capítulo 4).

Esta análise foi realizada a partir do látex final com maior valor de conversão do MMA.

#### 5.2.4.8 Morfologia das partículas

Utilizou-se a mesma técnica (MET) e equipamento já descritos para a caracterização das nanopartículas de PMMA (ver Capítulo 4). A única diferença foi a diluição adotada para o preparo das amostras, que foi de 1 mL de látex para 80 mL de água (1:80). Esta análise foi realizada a partir do látex final com maior valor de conversão do MMA.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na formação de blendas PU-PMMA através da polimerização em miniemulsão, utilizando como monômeros MMA, IPDI e PCL, além de TCM, lecitina e KPS, respectivamente como, coestabilizador, tensoativo e iniciador. Todas as reações foram realizadas em duplicata. Os resultados das análises de conversão, tamanho médio das partículas e potencial zeta, representam a média das reações. Já as análises de massa molar, DSC e morfologia foram realizadas com medida única a partir do látex final da reação com maior conversão limite.

#### 5.3.1 Efeito da fração de fase dispersa (FD) e concentração de iniciador na formação de blendas PU-PMMA

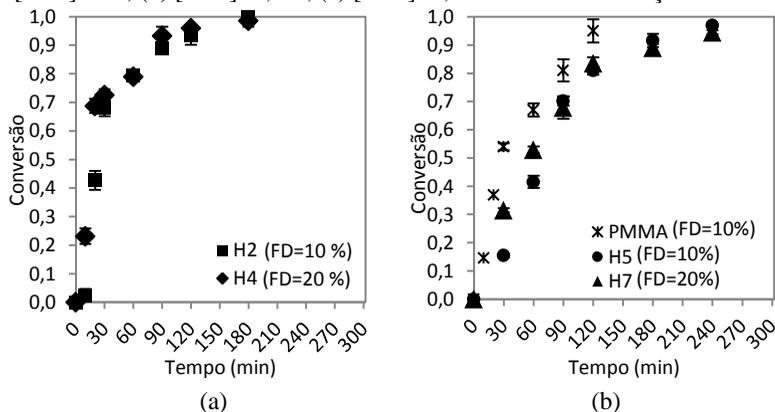
Neste item foi estudado o efeito da fração de fase dispersa (FD) e da concentração de iniciador (KPS) sobre a formação de nanopartículas PU-PMMA. Conforme apresentado na Tabela 5.1, as miniemulsões foram formuladas com teor de fase dispersa de 10 ou 20%, concentração de KPS variando entre 0,1, a 1% (em relação a massa de MMA), contendo 2% de SDS (em relação a fase orgânica) e 10% de TCM (em relação a fase orgânica). Convém destacar que a composição mássica PU/PMMA e a razão NCO/OH foram mantidas constantes, 1 e 1,65, respectivamente.

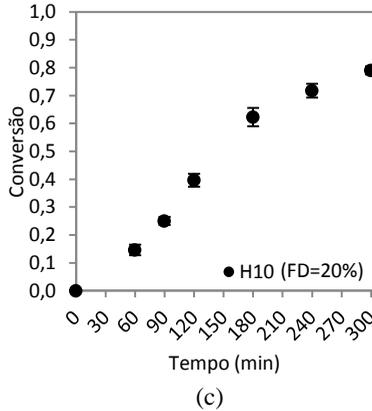
A Figura 5.2 apresenta a evolução da conversão do MMA durante as reações. Ao analisar a Figura 5.2b observou-se que a conversão do MMA foi mais lenta para as reações PU-PMMA em comparação a reação PMMA puro, indicando que a presença do PU reduz a taxa de reação, pois diminui a eficiência da etapa de iniciação (LI *et al.*, 2007). Também se notou que a conversão do MMA foi mais lenta nos instantes iniciais para as reações com menor valor de FD, igual a 10%, H2 e H5, conforme apresentado, respectivamente, nas Figuras 5.2a e 5.2b. No

instante  $t = 20$  min (ver Figura 5.2a), a reação H2 apresentou conversão de 43%, enquanto a reação H4 atingiu conversão de 69%. No instante  $t = 30$  min a reação H5 alcançou conversão de 6%, enquanto a reação H7 atingiu 31%. Porém a conversão final, para as reações H2, H4, H5 e H7 foram semelhantes. Na reação H8 (FD=10%, [KPS]=0,1%) não ocorreu polimerização do MMA, por isto seu perfil cinético não foi apresentado na Figura 5.2c para comparação com a reação H10. Este decréscimo da taxa de reação com a redução do FD se deve a menor área superficial total das gotículas/partículas para a entrada dos radicais formados na fase aquosa, resultando, desta forma, numa redução da eficiência da etapa de iniciação.

Com relação ao efeito da concentração de KPS sobre a reação na formação das blendas PU-PMMA, nota-se que a medida que se aumenta a concentração de iniciador a cinética de conversão do MMA torna-se mais rápida. Observa-se na Figura 5.2, que para o tempo de reação  $t=60$  min, as reações H2 (FD = 10%) e H4 (FD = 20%), ambas com [KPS] = 1%, apresentaram conversão de MMA iguais de 79 %, enquanto as reações H5 (FD = 10%) e H7 (FD = 20%), ambas com [KPS] = 0,5 %, apresentaram conversão em torno de 41 e 50, respectivamente. Já a reação H10 (FD = 20%) com [KPS] = 0,1 atingiu apenas 14% de conversão de PMMA. Tal resultado era esperado, pois a concentração de iniciador afeta a taxa de reação, já que esta é diretamente proporcional a concentração de radicais nas partículas.

Figura 5.2 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da FD e [KPS]. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1% mássico em relação ao MMA





A Tabela 5.2 mostra os valores de conversão do MMA ao final da reação, os diâmetros médios das gotas (medido ao final da ultrassonificação) e partículas finais, índice de polidispersão e a razão entre número de partícula e número de gotas das blendas PU-PMMA.

Tabela 5.2 – Conversão de MMA (X), diâmetro médio das gotas (Dp) e das partículas (Dp), índice de polidispersão e razão entre os número de partículas e gotas (Np/Ng), para as blendas de PU-PMMA sob influência da FD e KPS.

Reação	FD (%)	KPS (%)*	TCM (%)**	X (%)	Dg (nm)	Dp (nm)	PDI	Np/Ng
H2	10	1	10	99±2	133±3	111±4	0,184	1,31
H4	20			99±2	141±4	125±1	0,194	1,49
H5	10	0,5	10	97±0	141±3	130±2	0,205	1,20
H7	20			95±1	148±2	120±2	0,240	1,65
H8	10	0,1	10	---	135±3		---	---
H10	20			80±1	141±3	132±4	0,177	1,12
PMMA	10	0,5	30	95±3	134±3	93±5	0,173	2,43

\* percentual mássico em relação ao MMA.

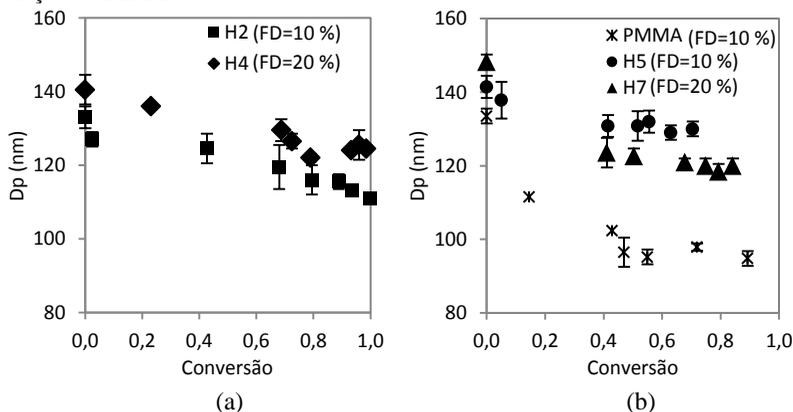
\*\* percentual mássico em relação a fase orgânica.

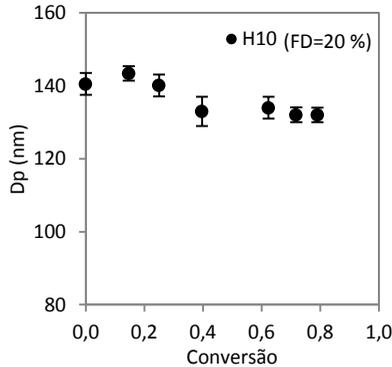
O resultado da evolução do diâmetro das partículas mostra que as partículas do tipo blendas PU-PMMA apresentam maior diâmetro, em relação as partículas de PMMA puro, com (FD = 10%) pode ser visto na Figura 5.4. Tal resultado era esperado, pois a presença do PU no meio reacional provoca aumento da viscosidade do sistema, levando a diminuição da taxa de reação e maiores tamanhos de partículas. Não foi

possível obter uma relação clara quanto a influência de FD sobre a evolução diâmetro das partículas de PU-PMMA. Os látices poliméricos blenda PU-PMMA apresentaram valores médios de  $D_p$  próximos de  $D_g$ , como pode ser visto na Tabela 5.2. Adicionalmente, enquanto as reações envolvendo as partículas blenda (H5 e H7) apresentaram uma pequena diminuição do diâmetro durante as reações, na reação com MMA puro esta redução foi bem mais acentuada, chegando a aproximadamente 40 %, na diferença entre os valores de  $D_g$  e  $D_p$ , como também mostra a Tabela 5.2. Esta drástica redução durante o início da reação PMMA puro provavelmente pode ser um indicativo forte de nucleação secundária, além da nucleação das gotas.

Ao avaliar a influência da concentração de KPS (ver Tabela 5.2 e Figura 5.3) é possível observar que as reações com maior fração de fase dispersa (FD = 20%), H4 ([KPS] = 1,0%), H7 ([KPS] = 0,5%) e H10 ([KPS] = 0,1%), não apresentaram variação acentuada entre seus valores de  $D_p$ . Já as reações com menor fração de fase dispersa (FD = 10%), H2 ([KPS] = 1,0%) e H5 ([KPS] = 0,5%) apontam uma diferença entre seus valores de  $D_p$  em torno de 20 nm.

Figura 5.3 - Evolução do diâmetro médio das partículas durante a polimerização em miniemulsão de blends PU-PMMA sob influência da FD e [KPS]. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1% mássico em relação ao MMA.

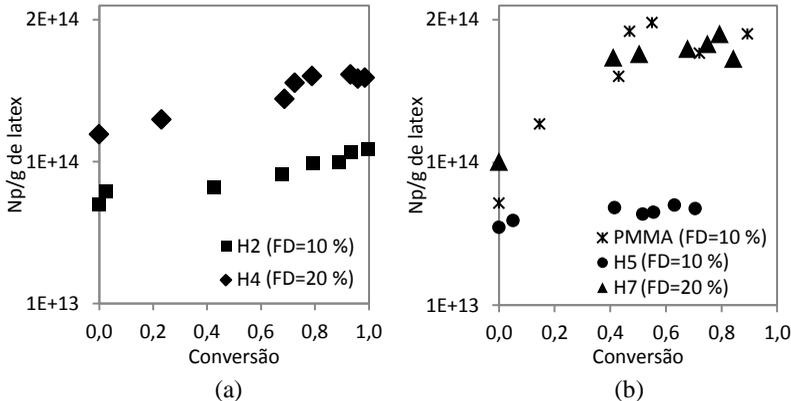


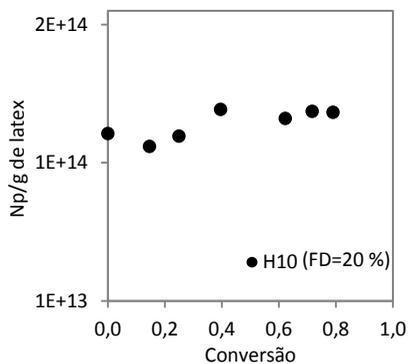


(c)

As evoluções do número de partículas blenda PU-PMMA em função da conversão, para avaliação da influência da fração de fase dispersa são apresentadas na Figura 5.4. As reações com  $FD = 20\%$ , H4 ([KPS] = 1%) e H7 ([KPS] = 0,5%) apresentaram maior número de partículas, em comparação as reações com  $FD = 10\%$  (H2 e H5), como mostra a Tabela 5.2 através dos valores de  $N_p/N_g$ . Outro fato observado em relação ao número de partículas é o aumento deste durante as reações, sendo ainda mais acentuado para reação H7. Este efeito da fração de fase dispersa sobre o número de partículas é curioso, visto que um FD mais elevada deveria minimizar a nucleação homogênea, embora nos instantes iniciais, as reações H4 e H7 apresentaram taxas de reação maiores que as reações com menor FD (ver Figura 5.2a-b).

Figura 5.4 – Evolução do número de partículas durante a polimerização em miniemulsão de blends PU-PMMA sob influência da FD e [KPS]. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1% mássico em relação ao MMA.





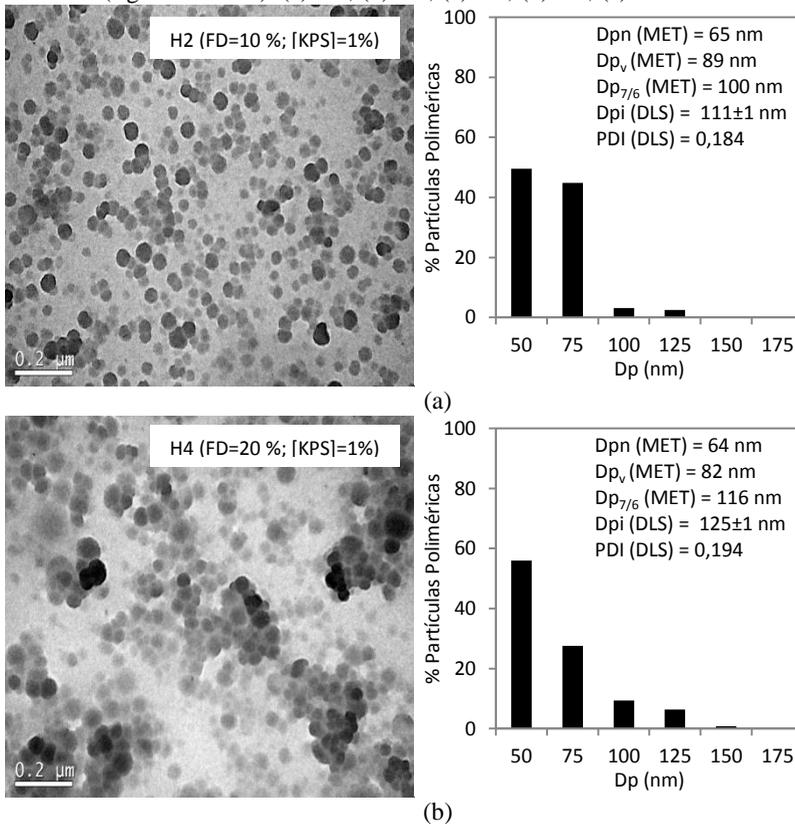
(c)

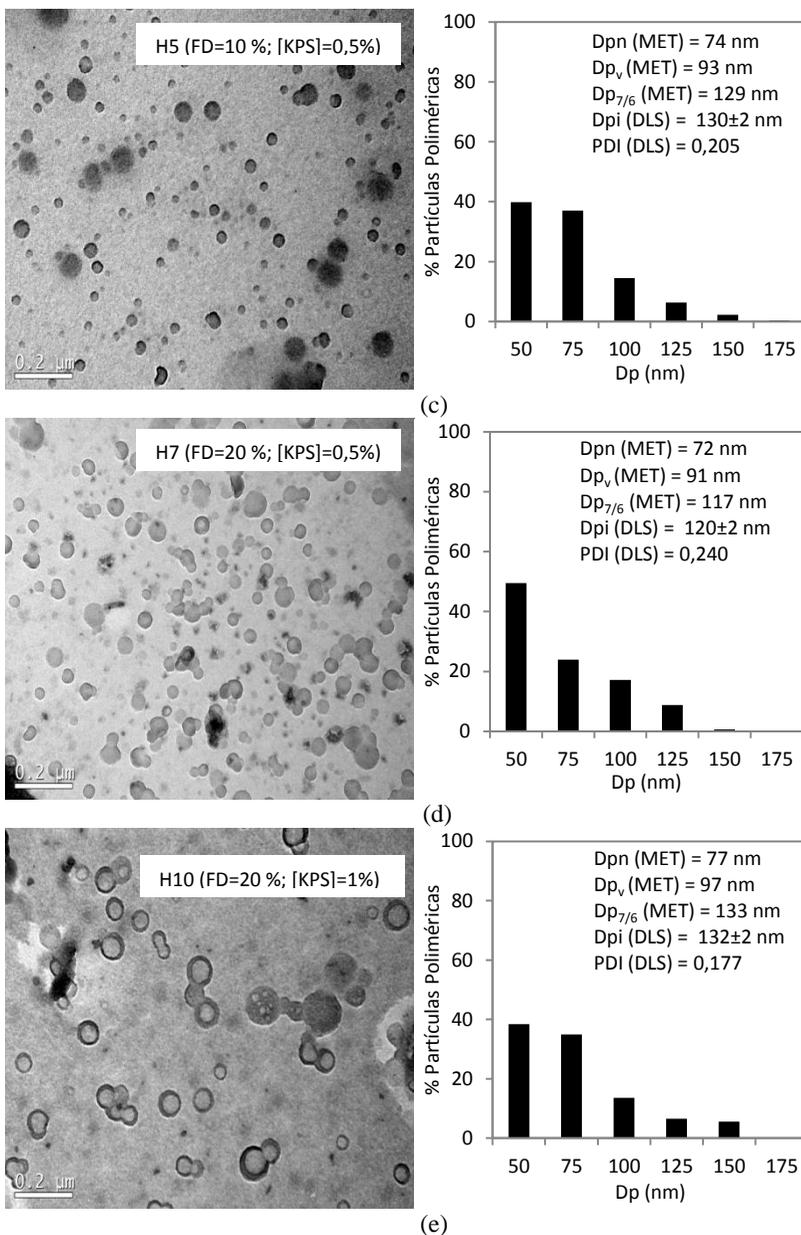
A Figura 5.5 apresenta a morfologia das nanopartículas blenda PU-PMMA obtidas por MET (lado esquerdo), juntamente com seu gráfico de distribuição dos tamanhos (lado direito). Pode ser observado que as partículas são esféricas e com distribuição relativamente larga de tamanhos. No caso das reações H2 (FD = 10% e [KPS] = 1,0%) e H4 (FD = 20% e [KPS] = 1,0%), não foi possível observar a presença de duas fases nas partículas PU-PMMA. Este resultado pode estar associado à alta taxa destas reações, visto que a separação de fases pode ser favorecida em reações mais lentas. À medida que se diminui a concentração de KPS, como é o caso das reações H5 (FD = 10% e [KPS] = 0,5%), H7 (FD = 20% e [KPS] = 0,5%) e H10 (FD = 20% e [KPS] = 0,1%), é possível observar nas fotografias da Figura 5.5 indicativos de separação de fase. Convém mencionar que este resultado foi confirmado pelo preparo e análise de duas diluições diferentes (1:20 e 1:80), sendo os resultados apresentados a partir da segunda diluição. Segundo LI *et al.* (2007) nanopartículas híbridas (IPDI+PPG1000+MMA) com BD e KPS apresentaram morfologia com fase rica em PU na região de invólucro. Enquanto o mesmo sistema híbrido com BisA/KPS mostrou uma morfologia sem clareza no limite das fases PU e PMMA.

A distribuição de tamanho de partícula revelou a partir da contagem de cerca de 400 partículas, valores de diâmetro médio numérico (Dpn - MET) menores que os diâmetros médios em intensidade (Dpi - DLS). Esta diferença ocorre porque Dpi (DLS) dá maior peso as partículas grandes e o Dpn (MET) está associado a média numérica dos tamanhos das nanopartículas. Dessa forma, no caso de sistemas polidispersos, o diâmetro médio em número será sempre menor

que o diâmetro em intensidade. No entanto, os valores do diâmetro  $D_{p_{7/6}}$  calculado por MET são próximos dos valores obtidos por DLS, com diferença máxima de 11 nm (reação H2). O que indica boa concordância entre os resultados obtidos por MET e DLS. Também são apresentados os diâmetros médios volumétricos ( $D_{pv}$  - MET) calculados a partir da microscopia por MET, os quais se mostraram ligeiramente maiores que  $D_{pn}$  (MET).

Figura 5.5 – Morfologia das blendas PU-PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão sob influencia da FD e [KPS]. Microscopia eletrônica de transmissão (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas numérico (figura à direita). (a) H2; (b) H4; (c) H5; (d) H7; (e) H10.





O Potencial zeta (PZ) fornece uma indicação sobre a estabilidade eletrostática de sistemas coloidais. Os látices poliméricos blenda PU-

PMMA avaliados revelaram potencial zeta com carga negativa maior que 30 mV, como apresentado na Tabela 5.3, sendo assim, consideradas estáveis. O látice de PMMA puro apresentou um valor de PZ inferior a 30. Este resultado pode ser atribuído ao tamanho reduzido de suas partículas (em torno de 93 nm), tornando a quantidade de tensoativo aplicada insuficiente, e assim, acarretando em certa instabilidade para o látice.

Tabela 5.3 – Potencial zeta (PZ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da FD e KPS.

Reação	FD (%)	KPS (%) <sup>*</sup>	TCM (%) <sup>**</sup>	PZ (mV)
H2	10	1	10	-40±1
H4	20			-48±2
H5	10	0,5	10	-51±5
H7	20			-35±2
H8	10	0,1	10	--
H10	20			-39±0
PMMA	10	0,5	30	-25±3

<sup>\*</sup> percentual mássico em relação ao MMA.

<sup>\*\*</sup> percentual mássico em relação a fase orgânica.

A Figura 5.6 apresenta as distribuições das massas molares obtidas para as blendas PU-PMMA. Na Tabela 5.4 são apresentados os valores numéricos de massa molar ( $M_n$  e  $M_w$ ), dispersão ( $\mathcal{D}$ ) para as blendas PU-PMMA ao término da reação. Os resultados obtidos indicaram aumento do valor de  $M_n$  do componente PMMA das blendas PU-PMMA em relação ao PMMA puro. Já, a variação do teor de sólidos nas reações não alterou a massa molar referente ao PMMA, nem ao PU, entre as blendas formadas. Com relação a variação de KPS nas reações, observou-se um aumento nos valores de  $M_w$  para o componente de PMMA a medida que a concentração de KPS diminui (ver Tabela 5.4), exceto pelo valor de  $M_w$  do látex H10 ( $[KPS]=0,1\%$ ) que se revelou um pouco menor que H7 ( $[KPS]=0,5\%$ ). No entanto, deve-se considerar o limite da escala do equipamento, visto a massa molar em  $10^7$ , como justificativa para esse não aumento de  $M_w$  no látex H10. Nenhum efeito foi observado do KPS sobre a massa molar do PU, visto que a reação de formação do PU não necessita de iniciador. A tabela 5.4 também revela que todos os látices (exceto H4) apresentaram o percentual mássico

baseado na massa molar do PU abaixo do percentual teórico previsto (50%), que pode ser justificado pelo fato da ureia consumir duas moléculas de isocianato

Figura 5.6 – Distribuição da massa molar das blendas PU-PMMA sob influência da fração de fração da FD e [KPS]. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS] = 0,1% mássico em relação ao MMA.

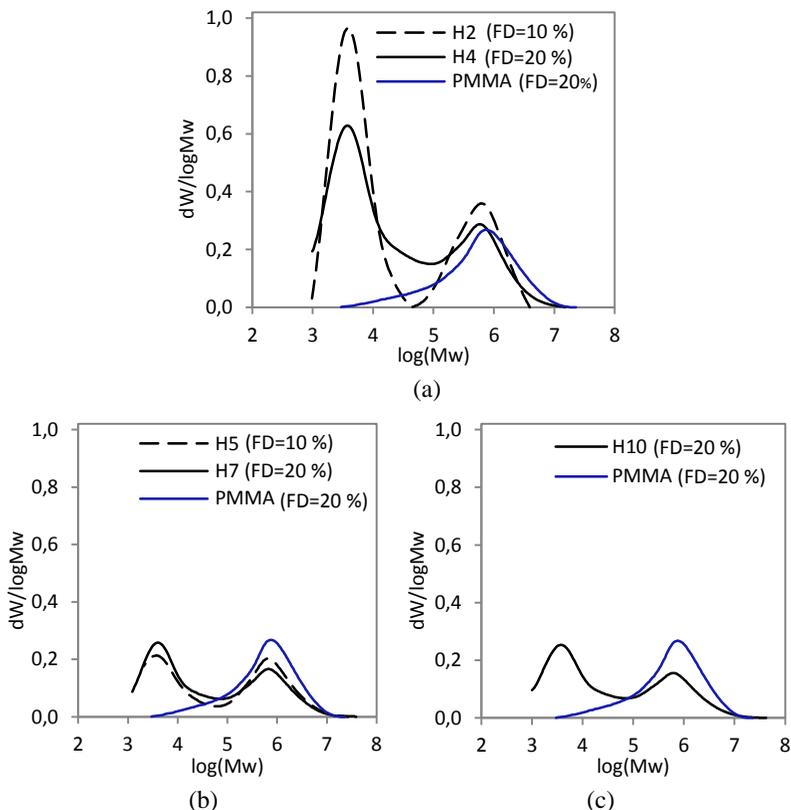


Tabela 5.4 – Resultados numéricos da massa molar em número (Mn) e em massa (Mw) e a dispersão (Đ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da FD e [KPS].

Pico	Parâmetro	Látex						
		H2	H4	H5	H7	H8	H10	PMMA
MMA	Mn	$3,89 \times 10^5$	$2,95 \times 10^5$	$3,92 \times 10^5$	$3,43 \times 10^5$	--	$3,33 \times 10^5$	$1,83 \times 10^5$
	Mw	$8,14 \times 10^5$	$8,31 \times 10^5$	$1,23 \times 10^6$	$1,25 \times 10^6$	--	$1,14 \times 10^6$	$1,21 \times 10^6$
	Đ	2,09	2,82	3,14	3,64	--	3,42	6,63
	% GPC*	73	50	68	60	--	58	100
	% teórico***	50	50	50	50	--	50	100
PU	Mn	$4,16 \times 10^3$	$4,25 \times 10^3$	$3,90 \times 10^3$	$4,49 \times 10^3$	--	$4,16 \times 10^3$	--
	Mw	$1,13 \times 10^4$	$1,29 \times 10^4$	$9,68 \times 10^3$	$1,24 \times 10^4$	--	$1,30 \times 10^4$	--
	Đ	2,7	3,04	2,48	2,77	--	3,13	--
	% GPC	27	50	32	40	--	42	--
	% teórico	49	50	50	50	--	50	--
TS (%)		10	20	10	20	10	20	10
KPS (%)***		1		0,5			0,1	0,5
TCM (%)****		10		10			10	30

\* percentual baseado na curva de distribuição da massa molar.

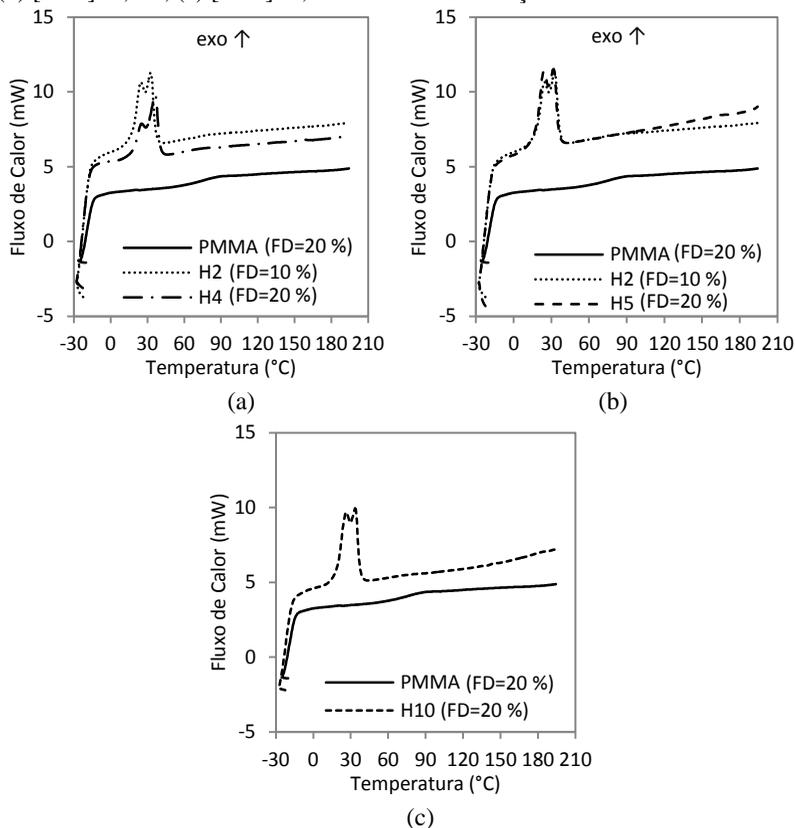
\*\* percentual teórico considerando 100% de conversão de MMA e PU.

\*\*\* percentual mássico em relação ao MMA.

\*\*\*\* percentual mássico em relação a fase orgânica.

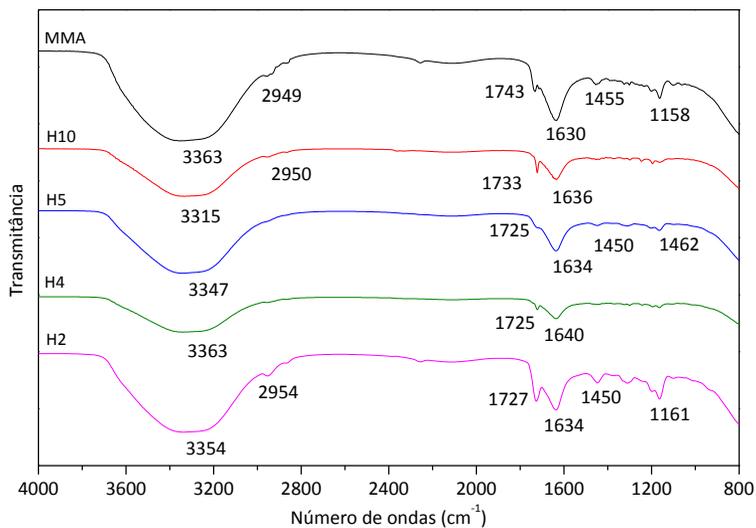
O comportamento térmico das nanopartículas blenda PU-PMMA e de PMMA puro avaliado por DSC, conforme mostra a Figura 5.7, indica no segundo aquecimento a transição vítrea da amostra de PMMA puro em torno de 90 °C, como esperado para esta composição que contém 30% em massa de TCM, reduzindo a Tg do PMMA. Em uma blenda miscível seria de esperar que as transições vítreas fossem intermediárias aos seus componentes puros. Em blenda imiscível, por outro lado, se observaria duas transições (MANO, 2010; MEDEIROS, 2014). No entanto, para as amostras de blendas obtidas não foi possível detectar, de forma clara, a Tg dos componentes acrílico e poliuretano. Esta última, segundo a literatura, se encontra fora da faixa de temperatura do equipamento de análise, em torno de -50 °C (PATRÍCIO *et al.*, 2006; MATSUI *et al.*, 2007). Outros autores (KUKANJA *et al.*, 2000; BROWN *et al.*, 2005; PARDINI e AMALVY, 2008) também relataram a falta de clareza na identificação da Tg do componente acrílico no sistema PU-PMMA. No entanto, esta impossibilidade pode sugerir que não ocorreu separação de fases, podendo implicar em boa compatibilidade do sistema blendas PU-PMMA. Segundo Matsui *et al.*, 2011, PCL (Mn=2000) possui dois picos de fusão em 45,1 e 51,4 °C, o que indica presença de duas zonas cristalinas de diferentes graus de ordenamento ou tamanho dos cristalitos. O PU (TMDI+PCL) obtido por Matsui *et al.* (2011) também apresentou o mesmo perfil de fusão com dois picos em 32 e 44 °C. Este mesmo perfil foi observado para as blendas PU-PMMA a temperaturas menores, o primeiro pico em torno de 21-24 °C e o segundo pico em 28-34 °C, como observado na Figura 5.7. Como o PMMA e PU são imiscíveis, as fase poliméricas são heterogêneas. De acordo com Delfino (2012), com o aquecimento do material e fusão da parte cristalina do PU, pode haver melhor miscibilidade entre o PMMA e PU e PMMA. E desta forma, a cristalização ficaria semelhante e os eventos de fusão sem diferenças significativas. No entanto, no caso das blendas PU-PMMA foram utilizados 10% de TCM (em relação à fase orgânica). De acordo com MACHADO (2015), o TCM possui pico da temperatura de fusão em -3 °C, o que também não foi detectado por este equipamento. Desta forma, tal fato sugere que o TCM pode estar plastificando as blendas PU-PMMA.

Figura 5.7 - Termograma por DSC das nanopartículas blenda PU-PMMA e PMMA puro após o término da reação, segundo aquecimento. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1 % mássico em relação ao MMA.

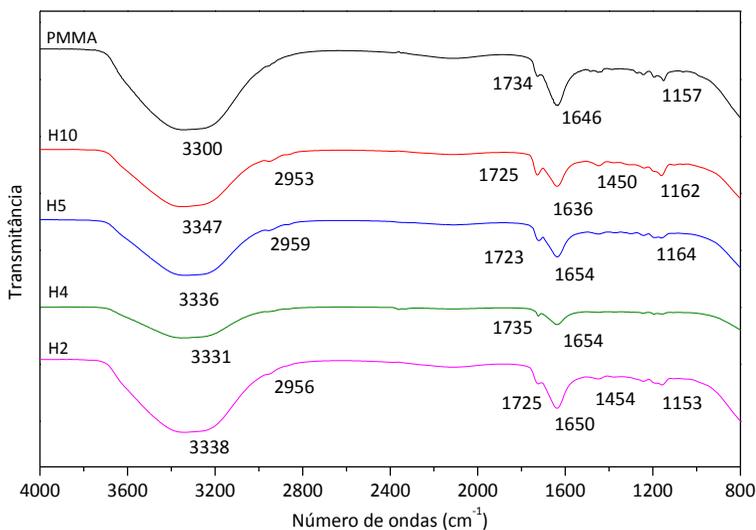


As nanopartículas blenda PU-PMMA obtidas por polimerização em miniemulsão também foram caracterizadas pela técnica de FTIR, sendo realizadas as atribuições das bandas em comparação aos valores das frequências características para os grupos existentes na molécula, de acordo com a literatura (ver Tabela 5.5). A Figura 5.8a apresenta os espectros das blendas PU-PMMA após 30 min de reação à 60 °C (sem KPS). Já a Figura 5.8b os espectros ao final da reação. Ao analisar as figuras citadas, percebe-se que não foi possível diferenciar o PU do PMMA, visto que os grupos químicos presentes possuem absorção na mesma região do espectro de infravermelho.

Figura 5.8 – Espectro de FTIR das nanopartículas Blenda e PMMA puro sob influência da FD e KPS. (a) após 30 min de reação a 60 °C (sem KPS); (b) após o término da reação.



(a)



(b)

Tabela 5.5 – Grupos químicos associados às bandas de espectro de infravermelho.

Grupo associado	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )
N-H (uretano)	3600 – 3050
C-H	300 – 2800
C=O (PMMA)	1730
C=O (uretano)	1760-1720
C=C (uréia)	1675-1645
CH <sub>2</sub>	1470-1420
C-O-C	1275-1020

Fonte: Pardini e Amalvy (2007); Peruzzo *et al.* (2009).

Ainda assim, os espectros das Figuras 5.8a e 5.8b revelam a ausência da banda característica do grupo NCO livre residual, em torno de 2115 cm<sup>-1</sup>, o que confirma reação total entre os grupos NCO do diisocianato (IPDI) com o polioliol (PCL 2000). Fato desejado, já que NCO livre é tóxico e a sua presença pode gerar reações secundárias indesejáveis (formação de uréia).

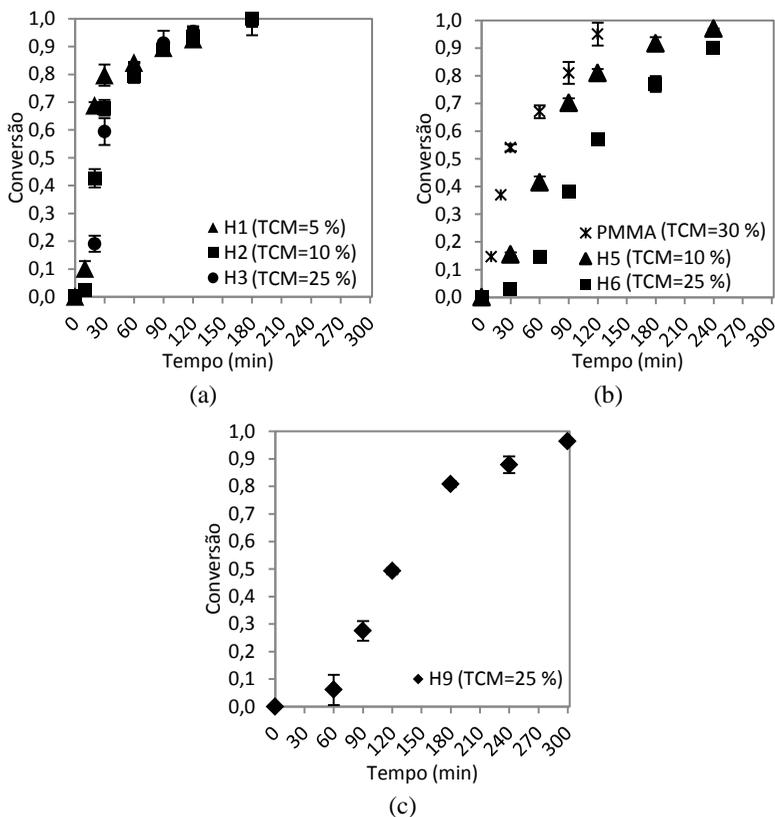
### 5.3.2 Efeitos da concentração de coestabilizador e iniciador na formação de blendas PU-PMMA

Foram estudados os efeitos da concentração de TCM e da concentração de iniciador (KPS) sobre a formação de nanopartículas PU-PMMA. Para tanto, as miniemulsões foram formuladas com concentração de TCM igual a 5, 10 ou 25% (em relação a fase orgânica), com a concentração de KPS variando entre 1, 0,5 e 0,1% (em relação a massa de MMA), todas contendo 2% de SDS (em relação a fase orgânica) e teor de sólidos igual a 10%. Convém destacar que a composição mássica PU-PMMA e a razão NCO/OH foram mantidas constantes, 50/50 e 1,65, respectivamente.

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos para a cinética das reações. Nota-se que as reações com TCM em concentração mais elevada (25%) se tornou mais lenta. A diferença entre as cinéticas das reações se torna ainda mais acentuada quando a concentração de KPS é diminuída, como pode ser visto na Figura 5.9b. A reação H8 (com [TCM] = 10% e [KPS] = 0,1%) não polimerizou, por isto, a reação H9 na Figura 5.9 não foi comparada a outra reação. Outro fato constatado foi que o aumento da concentração de iniciador elevou a taxa da reação. Observa-se que para as reações com concentração de TCM igual a 10%,

no instante  $t = 30$  min a reação H2 ( $[KPS] = 1\%$ ) atingiu conversão em torno de 68% (ver Figura 5.9b), enquanto a reação H5 ( $[KPS] = 0,5\%$ ) alcançou 15% de conversão do MMA (ver Figura 5.9b). O mesmo aumento na taxa de reação foi observado nas reações com  $[TCM] = 25\%$ , em  $t = 60$  min a reação H3 ( $[KPS]=1\%$ ) apresentou conversão de 81% do MMA, enquanto nas reações H6 ( $[KPS] = 0,5\%$ ) e H9 ( $[KPS] = 0,1\%$ ) alcançaram, respectivamente, 15 e 6% de conversão.

Figura 5.9 - Evolução da conversão do MMA durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a)  $[KPS] = 1\%$ ; (b)  $[KPS] = 0,5\%$ ; (c)  $[KPS] = 0,1\%$  mássico em relação ao MMA.



A Tabela 5.6 mostra os valores de conversão do MMA ao final da reação, os diâmetros médios das gotas e partículas finais, índice de polidispersão e a razão entre número de partícula e número de gotas.

Tabela 5.6 – Conversão de MMA (X), diâmetro médio das gotas (Dg), diâmetro médio das partículas (Dp), dispersão (PDI) e razão entre número de partícula e número de gotas (Np/Ng), para as nanopartículas blenda de PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS.

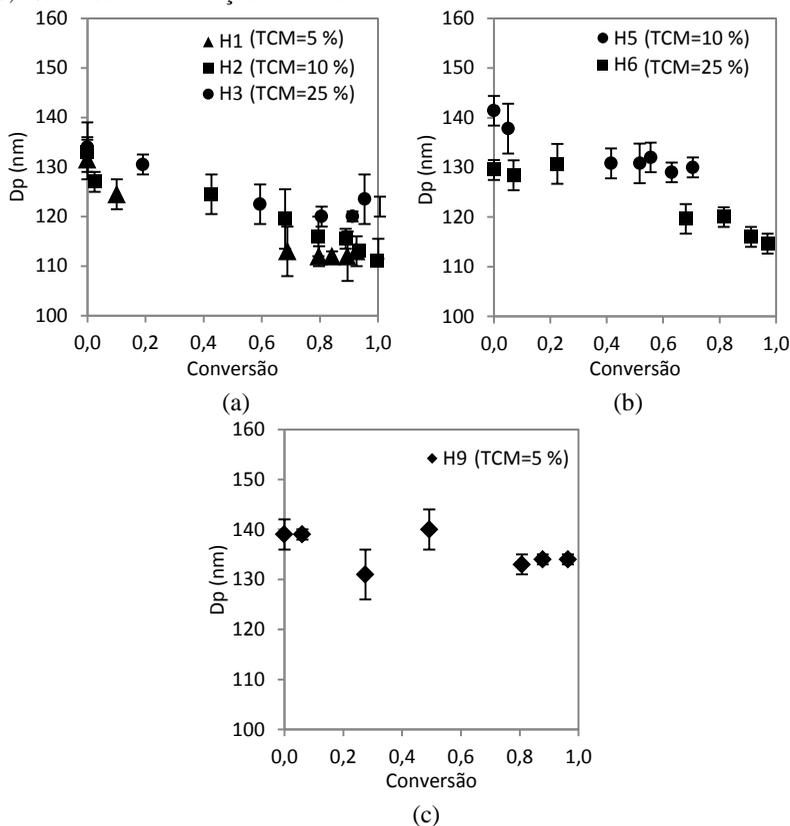
Reação	TCM (%)**	KPS (%)*	TS (%)	X (%)	Dg (nm)	Dp (nm)	PDI	Np/Ng
H1	5			100±3	132±4	114±2	0,195	1,40
H2	10	1	10	99±3	133±3	111±4	0,184	1,49
H3	25			100±6	134±5	122±2	0,199	1,21
H5	10			97	141±3	130±2	0,205	1,20
H6	25	0,5	10	90±2	130±2	115±3	0,190	1,33
H8	10			---	135±3	---	---	---
H9	25	0,1	10	96±1	139±3	134±1	0,180	1,03
PMMA	30	0,5	10	95±3	134±3	93±5	0,173	2,43

\* percentual mássico em relação ao MMA.

\*\* percentual mássico em relação a fase orgânica.

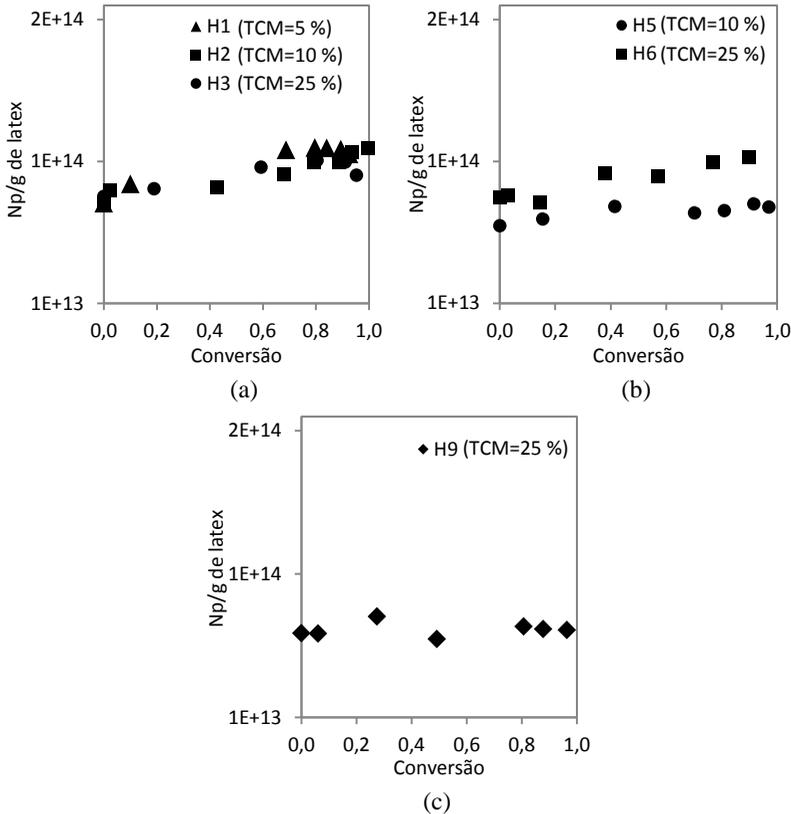
A Figura 5.10 apresenta os resultados obtidos para a evolução dos diâmetros médios em função da conversão do MMA. Os perfis de evolução dos diâmetros médios durante a reação foram semelhantes quanto a influência da concentração de TCM. Ao comparar os valores de Dp das reações H5 e H6 foi possível observar uma variação de 15 nm. Porém, seus valores de Dg apresentaram uma diferença de 11 nm, o que pode justificar a diferença entre seus valores de Dp.

Figura 5.10 - Evolução do diâmetro médio das partículas durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1 % mássico em relação ao MMA.



A partir dos resultados apresentados na Figura 5.11, observa-se que a concentração de TCM não alterou o número de partículas blenda, assim como, o diâmetro das partículas. Nos resultados apresentados na Tabela 5.6 pode ser observado que os valores da razão entre o número de partículas de polímero ( $N_p$ ) e número de gotas de monômero ( $N_g$ ),  $N_p/N_g$ , se aproxima do valor unitário a medida que a concentração de KPS diminui. A razão  $N_p/N_g$  indica que quanto mais próximo seu valor da unidade, menor é a contribuição de mecanismos indesejáveis, como nucleação micelar e homogênea, degradação por coalescência ou degradação difusional.

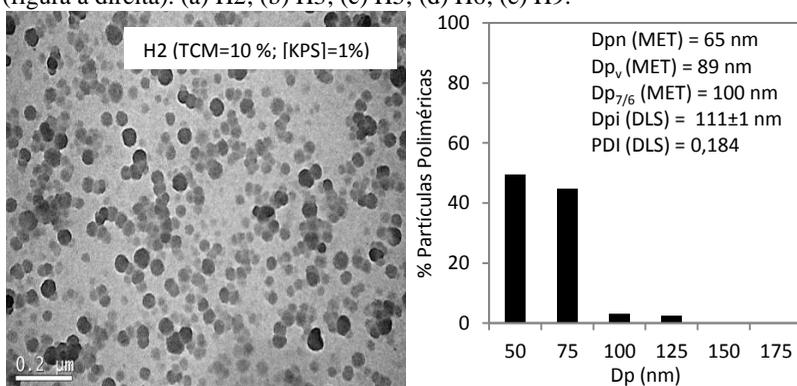
Figura 5.11 – Evolução do número de partículas durante a polimerização em miniemulsão de blendas PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) [KPS]=1%; (b) [KPS]=0,5%; (c) [KPS]=0,1% mássico em relação ao MMA.



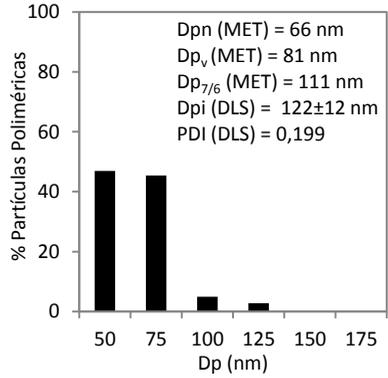
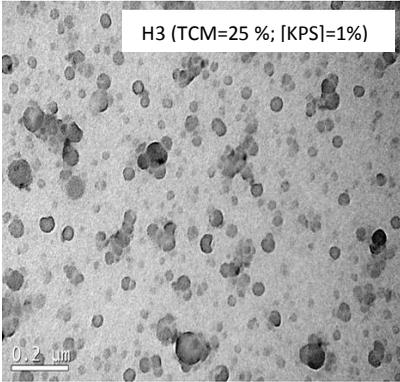
Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas com intuito a avaliar a morfologia e a separação de fase entre o PU e PMMA, com relação a concentração de TCM e iniciador presente nas blendas. A Figura 5.12 apresenta as imagens das partículas de PU-PMMA obtidas (lado esquerdo) e sua distribuição de tamanhos numéricos (lado direito). As imagens mostram que as partículas são esféricas e com distribuição de tamanhos relativamente larga. Nas reações H3 (TCM =25% e KPS=1%), H5 (TCM =10% e KPS=0,5%), H6 (TCM =25% e KPS=0,5%) foi possível perceber a formação de estrutura nanocápsulas nas partículas. Já para as reações H2 (TCM =10% e KPS=1%) e H9 (TCM =25% e KPS=0,1%) não foi possível

determinar com clareza a morfologia das partículas. Este resultado impossibilita a avaliação da morfologia das nanopartículas blenda obtidas com relação a concentração de TCM e KPS. Vale ressaltar que todas as amostras foram preparadas com igual fator de diluição. Quanto a distribuição de tamanho das partículas, a qual foi determinada a partir da contagem de cerca de 400 partículas, os valores de diâmetro médio numérico (Dpn - MET) foram menores que os diâmetros médios em intensidade (Dpi - DLS). Esta diferença é justificada devido ao fato da medida por DLS dar maior peso à fração de partículas grandes. Como as blends PU-PMMA obtidas não são sistemas monodispersos, o diâmetro médio em número (Dpn) será sempre menor que o diâmetro em intensidade (Dpi). No entanto, os valores do diâmetro  $Dp_{7/6}$  calculado por MET são próximos dos valores obtidos por DLS. O que indica boa concordância entre os resultados obtidos por MET e DLS. Também são apresentados os diâmetros volumétricos (Dpv - MET) calculados a partir da microscopia por MET, os quais se mostraram ligeiramente maiores que Dpn (MET). Conforme discutido na seção 5.4.1, de acordo com Li *et al.* (2007) em seu estudo envolvendo nanopartículas híbridas (IPDI+PPG1000+MMA), a morfologia destas tendem a apresentar uma fase rica em PU no invólucro da partícula. No entanto, baixas conversões remetem a falta de clareza no limite das fases PU e PMMA.

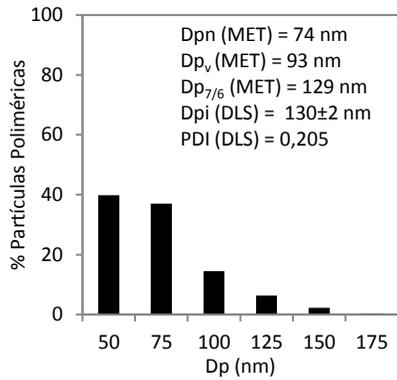
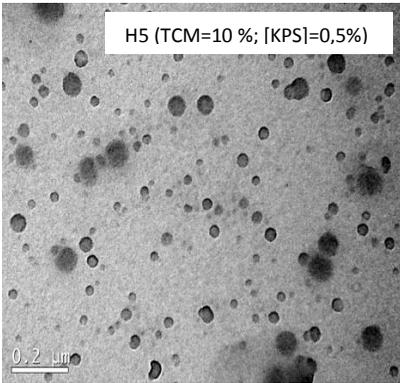
Figura 5.12 – Morfologia das nanopartículas blenda PU-PMMA obtidas pela polimerização em miniemulsão sob influência da concentração de TCM e KPS. MET (figura à esquerda) e distribuição do tamanho de partículas numérico (figura à direita). (a) H2; (b) H3; (c) H5; (d) H6; (e) H9.



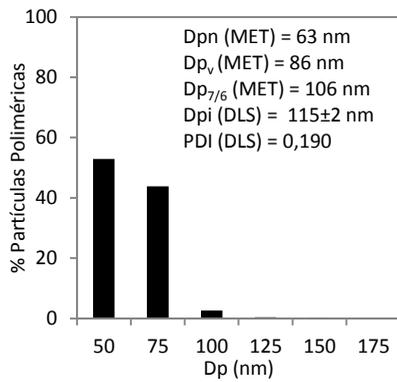
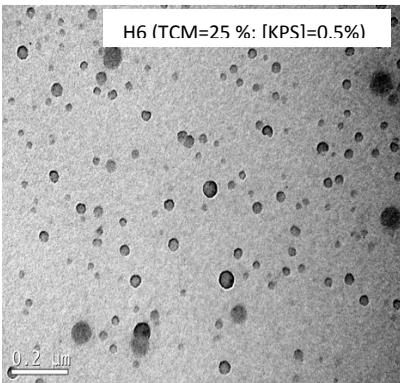
(a)



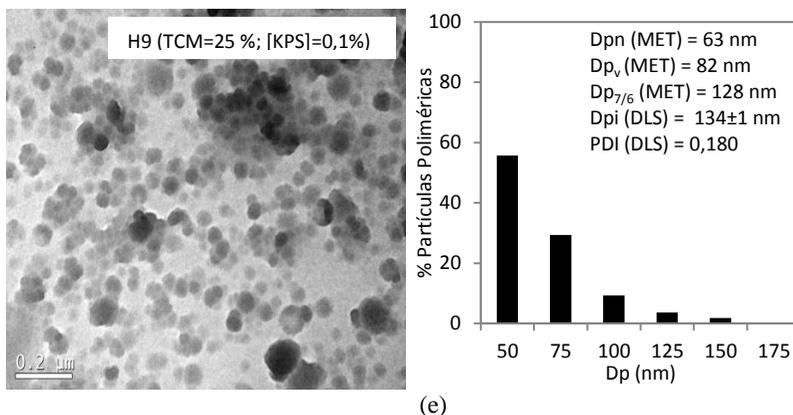
(b)



(c)



(d)



Com relação ao potencial zeta das nanopartículas blenda PU-PMMA quanto a influência da concentração de TCM e iniciador, a Tabela 5.7 mostra que as miniemulsões estudadas são estáveis, pois apresentaram carga negativa maior que 30 mV, Para as reações H1 ([TCM]=5%), H2 ([TCM]=10%) e H3 ([TCM]=25%), todas estas com [KPS]=1%, houve aumento do potencial zeta a medida que aumentou a concentração de TCM. No entanto, o mesmo efeito não foi observado nas reações H5 e H5, ambas com [KPS]=0,5, considerando o desvio padrão seus valores foram semelhantes. Todas as amostras de blendas PU-PMMA apresentaram pH igual a 7.

Tabela 5.7 – Valores médios do Potencial zeta (PZ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS.

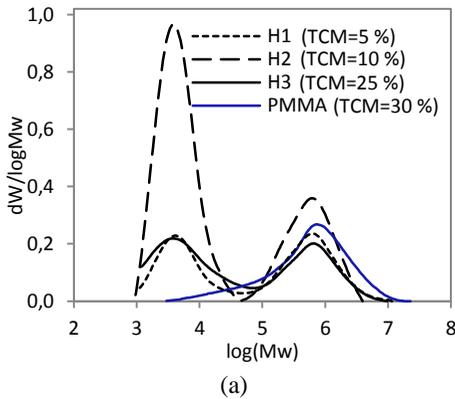
Reação	TCM (%)**	KPS (%)*	TS (%)	PZ (mV)
H1	5			-39±1
H2	10	1	10	-40±1
H3	25			-45±3
H5	10	0,5	10	-51±5
H6	25			-45 ±4
H8	10	0,1	10	---
H9	25			-38±0
PMMA	30	0,5	10	-25+3

\* percentual mássico em relação ao MMA.

\*\* percentual mássico em relação a fase orgânica.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 5.13 e Tabela 5.8, observou-se que o aumento da concentração de TCM elevou, ainda que de forma sutil, os valores de  $M_w$  referente ao PU, tanto para  $[KPS]=1\%$  como para  $[KPS]=0,5\%$ . Os valores de  $M_n$  não sofreram variação sob influência da concentração de TCM ou KPS, tanto para o pico referente ao PMMA como ao pico de PU. O aumento da concentração de KPS elevou sutilmente os valores de  $M_w$  do componente PMMA, no entanto, o látex H9 não apresentou este efeito, fato que pode ser justificado pelo limite da escala do equipamento. Convém destacar que o iniciador não exerce influência na polimerização em etapas (PU). Por isto, os valores de massa molar ( $M_n$  e  $M_w$ ) do PU permaneceram constantes com a variação de KPS. Também é possível observar na Tabela 5.8 que todos os látices blenda apresentaram percentuais mássicos de massa molar do componente PU inferiores ao percentual previsto (teórico), podendo ser atribuído em consequência a cada molécula de ureia consumir duas de isocianato.

Figura 5.13 - Distribuição da massa molar das blends PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS. (a)  $[KPS] = 1\%$ ; (b)  $[KPS] = 0,5\%$ ; (c)  $[KPS] = 0,1\%$  mássico em relação ao MMA.



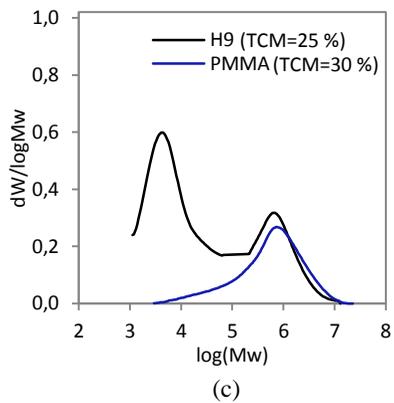
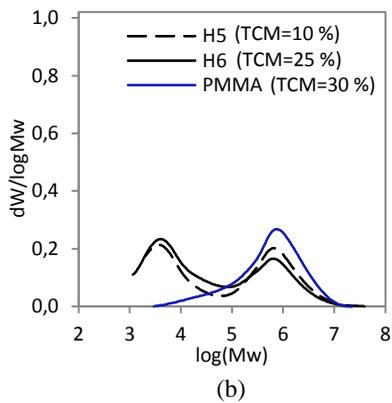


Tabela 5.8 – Resultados numéricos da massa molar em número (Mn) e em massa (Mw) e a dispersão (Đ) para as blendas de PU-PMMA sob influência da concentração de TCM e KPS.

Pico	Parâmetro	Látex									
		H1	H2	H3	H5	H6	H8	H9	PMMA		
MMA	Mn	3,95x10 <sup>5</sup>	3,89x10 <sup>5</sup>	3,93x10 <sup>5</sup>	3,92x10 <sup>5</sup>	3,69x10 <sup>5</sup>	--	3,93x10 <sup>5</sup>	1,83x10 <sup>5</sup>		
	Mw	8,82x10 <sup>5</sup>	8,14x10 <sup>5</sup>	9,16x10 <sup>5</sup>	1,23x10 <sup>6</sup>	1,21x10 <sup>6</sup>	--	1,01x10 <sup>6</sup>	1,21x10 <sup>6</sup>		
	Đ	2,23	2,09	2,57	3,14	3,28	--	2,17	6,63		
	% GPC*	74	73	63	68	51	--	54	100		
	% teórico**	50	50	51	50	50	--	50	100		
PU	Mn	4,26x10 <sup>3</sup>	4,16x10 <sup>3</sup>	4,52x10 <sup>3</sup>	3,90x10 <sup>3</sup>	4,74x10 <sup>3</sup>	--	4,53x10 <sup>3</sup>	--		
	Mw	7,55x10 <sup>3</sup>	1,13x10 <sup>4</sup>	1,34x10 <sup>4</sup>	9,68x10 <sup>3</sup>	1,55x10 <sup>4</sup>	--	1,38x10 <sup>4</sup>	--		
	Đ	1,77	2,7	2,97	2,48	3,26	--	3,04	--		
	% GPC*	26	27	37	32	49	--	46	--		
	% teórico**	50	50	49	50	50	--	50	--		
	<b>TCM (%)***</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>30</b>		
	<b>KPS (%)****</b>		<b>1</b>			<b>0,5</b>		<b>0,1</b>	<b>0,5</b>		
	TS (%)		10			10		10			10

\* percentual baseado na curva de distribuição da massa molar.

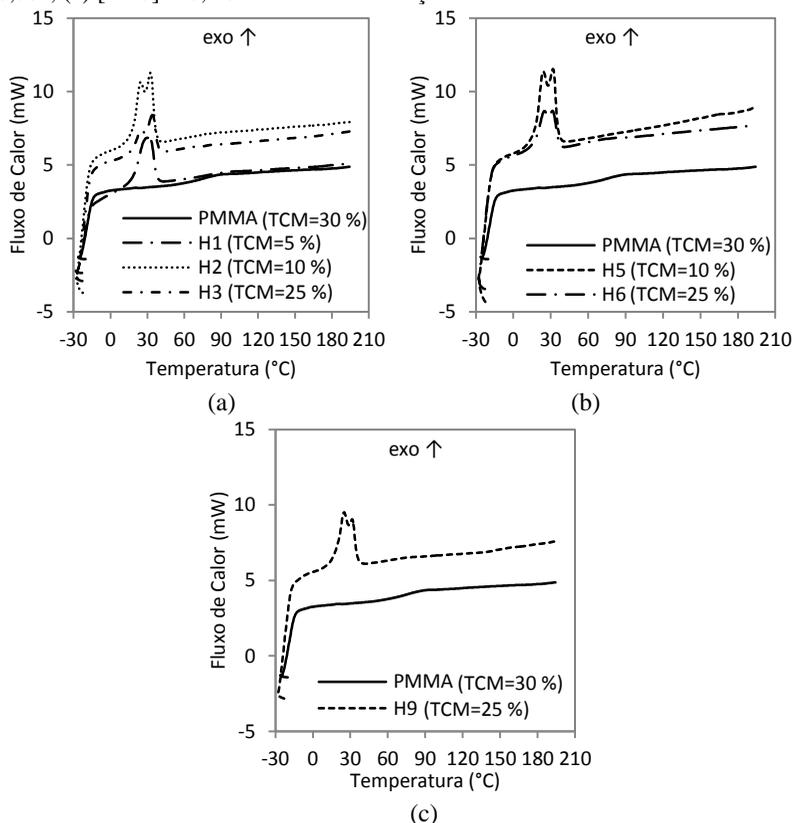
\*\* percentual teórico considerando 100% de conversão de MMA e PU.

\*\*\* percentual mássico em relação ao MMA.

\*\*\*\* percentual mássico em relação a fase orgânica.

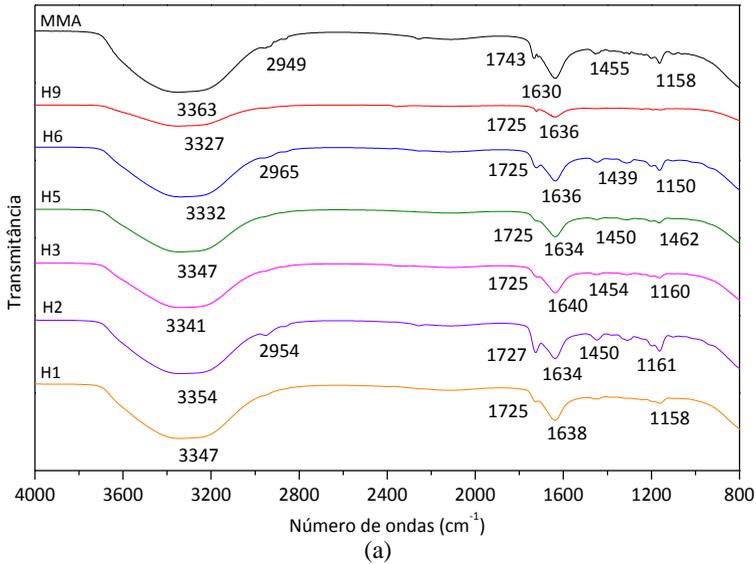
A Figura 5.14 mostra as curvas de DSC para as nanopartículas blenda e PMMA puro no segundo aquecimento. Como já mencionado no item 5.4.1, a dificuldade em detectar a Tg dos componentes PU e PMMA, se repete. O perfil das blendas PU-PMMA ao variar a concentração de TCM (5-25%) apresentou a presença de dois picos de fusão, semelhantes entre si, em torno de 23 °C e 32 °C, correspondentes ao valor de fusão da PCL, em 45,1 e 51,4 °C (MATSUI *et al.*, 2011). Como já discutido na seção 5.4.1, sugere-se boa compatibilidade do sistema blendas PU-PMMA. Ao variar a concentração de TCM as localizações dos picos correspondentes aos pontos de fusão foram semelhantes (exceção da reação H1). Entretanto, a intensidade do pico diminuiu com o aumento da concentração de TCM.

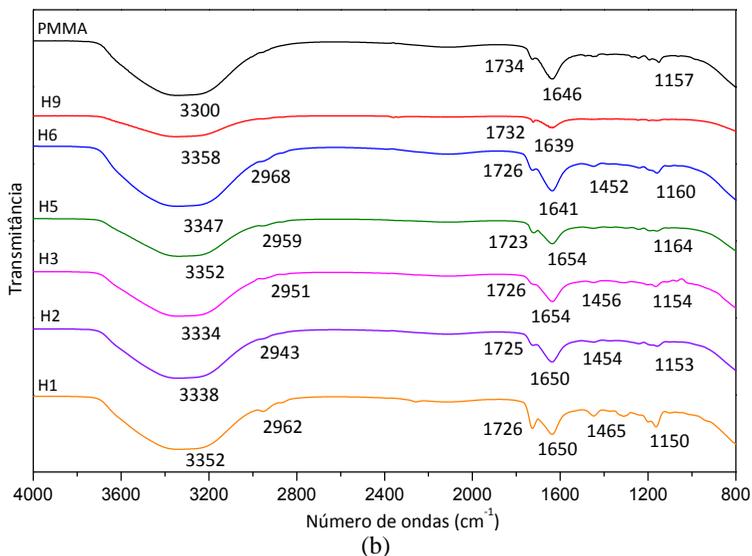
Figura 5.14 - Termograma por DSC das nanopartículas blendas e PMMA puro após o término da reação, segundo aquecimento. (a) [KPS] = 1%; (b) [KPS] = 0,5%; (c) [KPS] = 0,1 % mássico em relação ao MMA.



A Figura 5.15 apresenta o espectro de infravermelho das blendas e PMMA puro sintetizados em dois momentos (a) após 30 min de reação à 60 °C (sem adição de KPS) e (b) ao término da reação à 70 °C. As atribuições dos picos principais segundo a literatura estão relacionadas na Tabela 5.5 da seção anterior (5.3.2).

Figura 5.15 - Espectro de FTIR das blendas e PMMA puro sob influência da concentração de TCM e KPS. (a) após 30 min de reação a 60°C (sem KPS); (b) após o término da reação.





Ao analisar os espectros é importante notar que não foi possível diferenciar com a clareza necessária a absorção do grupamento PU e PMMA. Este resultado se deve à proximidade das bandas dos grupos químicos característicos no espectro de infravermelho, que podem estar sobrepostas, dificultando a visualização dos mesmos. No entanto, vale destacar que nos espectros das nanopartículas blenda PU-PMMA não foi detectada a presença de isocianato residual (banda em torno de  $2250\text{ cm}^{-1}$ ), indicando conversão do poliuretano.

#### 5.4 CONCLUSÃO

Blendas PU-PMMA foram obtidas através da polimerização em miniemulsão com a fase orgânica contendo os monômeros IPDI, PCL e MMA e diferentes frações de fase dispersa (10 ou 20 %), concentrações de TCM (5-25% em relação a fase orgânica) e KPS (0,1-1% em relação a massa de MMA).

A presença de PU junto ao PMMA elevou o diâmetro das partículas (entre 111-132 nm) e aumentou, significativamente, o módulo do potencial zeta, minimizando a ocorrência de nucleação secundária por mecanismos indesejáveis, quando comparado ao látex de PMMA puro ( $D_p = 93\text{ nm}$ ). As massas molares das blends PU-PMMA foram maiores para os valores de  $M_n$ , enquanto,  $M_w$  permaneceu constante ao comparar com látex de PMMA puro.

Entre as várias composições de blendas estudadas, o diâmetro de partículas e o potencial zeta não apresentaram uma relação clara com os parâmetros avaliados. Já a massa molar foi influenciada pela variação da concentração de KPS, em que a sua redução elevou os valores de  $M_w$  para o componente PMMA da blenda.

A análise térmica de DSC mostrou boa compatibilidade entre o PMMA e PU, além de indicar possível ação plastificante do TCM.

Os espectros de infravermelho auxiliaram na confirmação da composição tipo blendas PU-PMMA, pois revelaram o desaparecimento das bandas de isocianato.

## CAPITULO 6

### CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES

Os resultados mostraram as vantagens cinéticas da decomposição térmica do AIBN com a utilização de micro-ondas em substituição ao aquecimento convencional. Rápidas decomposições do AIBN foram obtidas sob ação das micro-ondas, sendo sugerido que os efeitos micro-ondas predominantes sobre as reações de decomposição dos iniciadores sejam efeitos térmicos, decorrentes das propriedades dielétricas do solvente e presença de pontos superaquecidos dentro da amostra.

Devido a ação das MO sobre a decomposição de iniciadores, tanto hidrossolúvel (KPS) como organossolúvel (AIBN) foi observado o aumento da taxa de polimerização do PMMA, redução da massa molar do polímero, aumento do potencial zeta do látex PMMA-KPS e obtenção da morfologia de nanocápsulas polimérica sem alterações nos diâmetros das partículas. Outra vantagem observada foi a drástica redução do tempo de reação, promovendo economia de energia e tempo em relação ao aquecimento CONV.

Diante dos resultados expostos neste trabalho quanto a obtenção de blendas PU-PMMA foi constatada a estabilidade do látex final, interação e boa compatibilidade entre o PMMA e PU.

Para trabalhos futuros a partir deste trabalho, sugere-se:

- i) O desenvolvimento de um modelo matemático que descreva as reações de polimerização em miniemulsão sob aquecimento MO utilizando AIBN como iniciador.
- ii) Estudo envolvendo a encapsulação de um fármaco no sistema de nanopartículas desenvolvido, PMMA + TCM + lecitina, sob ação das MO, avaliando os mecanismos envolvidos na sua liberação.
- iii) Utilização de outros poliois, como óleo de mamona, óleo de açaí para obtenção de blendas PU-PMMA.
- iv) Estudo da aplicação das MO sobre as blendas desenvolvidas PU-PMMA e possivelmente a utilização de um extensor de cadeia.



## REFERÊNCIAS

- ABISMAIL B., CANSELIER J. P., WILHELM A. M., DELMAS H., GOURDON C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrason. Sonochem.*, v. 6, p. 75-83, 1999.
- AGNER, T.M. Modelagem matemática de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2007.
- AIERTZA, M. K., ODRIOZOLA, I., CABAÑERO, G., GRANDE, H. J., LOINAZ, I. Single-chain polymer nanoparticles. *Cell Mol Life Sci.*, v. 69, n.3, p. 337-46, 2012.
- AIZPURUA, I., AMALVY, J. I., BARANDIARAN, M. J. Influence of the polymeric hydrophobe on the kinetics of vinyl acetate miniemulsion polymerisation. *Colloids Surf., A*, v. 166, p. 59–66, 2000.
- ALDULCIN, J.A., FORCADA, J., BARANDIARAM, J.M., ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization using oil-soluble initiators. *Macromolecules*, v. 27, p. 2256-2261, 1994.
- ANTONIETTI, M., LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsion. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 689-757, 2002.
- ARAÚJO, P.H.H. Distribuição de tamanho de partícula em sistemas heterogêneos de polimerização. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999
- ASTM - American Society for Testing and Materials. Zeta potential of colloids in water and waste water standard, 1985.
- ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 1283-1346, 2002.
- ASUA, J.M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 39, p. 1797–1826, 2014.
- AUTRAN, C., CAL, J. C., ASUA, J. M. (Mini)emulsion polymerization kinetics using oil-soluble initiators. *Macromolecules*, v. 40, n. 17, p. 6233-6238, 2007.
- AYRES, E. Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, 2006.
- BAO, J., ZHANG, A. Poly(methyl methacrylate) nanoparticles prepared through microwave emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 93, p. 2815-2820, 2004.

- BARRÈRE, M., LANDFESTER, K. High molecular weight polyurethane and polymer hybrid particles in aqueous miniemulsion. *Macromolecules*, v. 36, p. 5119-5125, 2003.
- BATHFIELD, M., GRAILLAT, C., HAMAIDE, T. Encapsulation of high biocompatible hydrophobe contents in nonionic nanoparticles by miniemulsion polymerization of vinyl acetate or styrene: Influence of the hydrophobe component on the polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, n. 22, p. 2284-2291, 2005.
- BECHTHOLD, N., LANDFESTER, K. Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry. *Macromolecules*, v. 33, n. 13, p. 4682-4689, 2000.
- BERNARDY, N. Estudo cinético da polimerização em miniemulsão visando a nanoencapsulação da quercetina. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2009.
- BERNARDY, N., ROMIO, A. P., BARCELOS, E. I., PIZZOL, C. D., DORA, C. L., LEMOS-SENNA, E., ARAUJO, P. H. H., SAYER, C. Nanoencapsulation of quercetin via miniemulsion polymerization. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, v. 6, n. 2, p. 181-186, 2010.
- BLACKLEY, D.C. Emulsion Polymerization – Theory and Practice. Applied Science Publishers Ltd., London, 1975.
- BOGDAL, D. Microwave-assisted polymerization. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, v. 4, p. 981-1027, 2012.
- BOLETIM TÉCNICO OXITENO, 2003.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., BLOCH, D. *Polymer Handbook*, 4 Ed, 1999.
- BROOKS, W. L. A., SUMERLIN, B. S. Microwave-assisted RAFT polymerization. *Isr. J. Chem.*, v. 52, p. 256-263, 2012.
- CAPEK, I. On inverse miniemulsion polymerization of conventional water-soluble monomers. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 156, pp. 35-61, 2010.
- CHAKRABORTY, S., SHUKLA, D., VUDDANDA, P. R., MISHRA, B., SINGH, S. Utilization of adsorption technique in the development of oral delivery system of lipid based nanoparticles. *Colloids and Surfaces B*, vol. 81, n. 2, p. 563-569, 2010.
- CHANDRASEKARAN, S., RAMANATHAN, S., BASAK T. Microwave material processing – A review. *AIChE Journal*, v. 58, n. 2, p. 330-363, 2012.

- CHATTOPADHYAY, D. K., RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*, v. 32, p. 352-418, 2007.
- CHEN, B., SUN, K., Poly( $\epsilon$ -caprolactone) / hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties. *Polym Test.*, 24, p. 64-70, 2005.
- CHEN, F., LOU, D., YANG, J., ZHONG, M. Mechanical and thermal properties of attapulgite clay reinforced polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polymer Advanced Technologies*, v. 22, p. 1912-1918, 2010.
- CHERN, C. S., CHEN, T. J. Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as reactive cosurfactants. *Colloid and Polymer Science*, v. 275, p. 546-554, 1997.
- CHERNG, J. Y., HOU T. Y., SHIH, M. F., TALSMA, H., HENNINK, W. E. Polyurethane-based drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 450, p.145– 162, 2013.
- CHIARADIA, V., VALÉRIO, A., FEUSER, P.E., OLIVEIRA, D., ARAUJO, P.H.H., SAYER, C. Incorporation of superparamagnetic nanoparticles into poly(urea-urethane) nanoparticles by step growth interfacial polymerization in miniemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 482, p. 596–603, 2015.
- CHUAH, A. M., KUROIWA, T., ICHIKAWA, S., KOBAYASHI, I., NAKAJIMA, M. Formation of biocompatible nanoparticles via the self-assembly of chitosan and modified lecithin. *Journal of Food Sciences*, v. 74, n. 1, p. N1-N8, 2009.
- CIPOLATTI, E.P., VALÉRIO, A., NICOLETTI, G., THEILACKER, E., ARAUJO, P.H.H., SAYER, C. Enzymati, et al., Immobilization of *Candida antarctica* lipase B on PEGylated poly (urea-urethane) nanoparticles by step miniemulsion polymerization. *J. Mol. Catal. B. Enzym.*, v. 109, v 116–121, 2014.
- CORTINA, F.V. Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2007.
- COSTA, C. Utilização de irradiação micro-ondas na polimerização em emulsão. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2009.
- COSTA, C., SANTOS, V. H., ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., SANTOS, A. F., FORTUNY, M. Microwave-assisted rapid

- decomposition of persulfate. *Eur. Polym. J.*, v. 45, p. 2011–2016, 2009.
- COSTA, C., SANTOS, A. F., FORTUNY, M., ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C. Kinetic advantages of using microwaves in the emulsion polymerization of MMA. *Mater. Sci. Eng. C*, v. 29, p. 415-419, 2009.
- COSTA, C., SANTOS, V. H. S., SAYER, C. ARAUJO, P. H. H., SANTOS, A. F., FORTUNY, M. Microwave effects due to anionic or cationic initiators in emulsion polymerization reactions. *Macromol. Symp.*, v. 302, p. 161-168, 2011.
- COSTA, C., SANTOS, V. H. S., DARIVA, C., SANTOS, A. F., FORTUNY, M., ARAUJO, P. H. H., SAYER, C. Ionic liquid as surfactant in microwave-assisted emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, p. 455-448, 2013.
- COSTA, C., SANTOS, ALBERTON, A.L., SANTOS, A. F., FORTUNY, M., ARAUJO, P. H. H., SAYER, C., PINTO, J.C. Kinetic parameters of the initiator decomposition in microwave and in conventional batch reactors – KPS and V50-case studies. *Macromol. React. Eng.*, 2015.
- CRESPY D., MUSYANOVYCH, A., LANDFESTER, K. Synthesis of polymer particles and nanocapsules stabilized with peo/ppo containing polymerizable surfactants in miniemulsion. *Colloid Polym. Sci.*, v. 284, pp.780-787, 2006.
- CUI, Z., QIU, F., SLOAT, B. R. Lecithin-based cationic nanoparticles as a potencial DNA delivery system. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 313, p.206-213, 2006.
- DANILOSKA, V., TOMOVSKA, R., ASUA, J.M. Hybrid miniemulsion photopolymerization in a continuous tubular reactor— a way to expand the characteristics of polyurethane/acrylics. *Chem Eng J.*, v. 14, p. 184:308–14, 2012.
- DELFINO, C. Síntese e caracterização de dispersão aquosa híbrida poliuretano-acrílica. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
- DIETERICH, D., SCHMELZER, H. G. *In Polyurethane Handbook*. Oertel, G., Ed. Hanser Publishers: Munich, p. 29, 1994.
- DING, M., HE, X., WANG, Z., LI, J., TAN, H., DENG, H., FU, Q., GUC, Q. Cellular uptake of polyurethane nanocarriers mediated by gemini quaternary ammonium. *Biomaterials*, v. 32, p. 9515-9524, 2011.

- DO AMARAL, M., ASUA, J.M. Synthesis of large, high-solid-content latexes by miniemulsion polymerization. *J. Polym. Sci. Part a: Polym. Chem*, v. 42, p. 4222–4227, 2004.
- EBNER, C., BODNER, T. STELZER, F., WIESBROCK, F. One Decade of Microwave-assisted polymerizations: Quo vadis?. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 32, p. 254–288, 2011.
- EL-AASER, M. S., MILLER, C. M., Preparation of Latexes Using Miniemulsion, In Asua J. M., editor. *Polymeric Dispersions. Principles and Applications*. Dordrecht: Kluwer, p. 109-126, 1997
- ELIAS, H.G. *An Introduction to Plastics*. 1a ed., VCH, 1993.
- EL-JABY, U., CUNNINGHAM, M., ENRIGHT, T., MCKENNA, T. F. L. Miniemulsification: An Analysis of the use of rotor stators as emulsification devices. *Macromol. Symp.*, v. 259, p. 1-9, 2007.
- EL-JABY, U., CUNNINGHAM, M., MCKENNA, T.F.L. miniemulsions via in situ surfactant generation. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 211, p. 1377–1386, 2010.
- EL-JABY, U., CUNNINGHAM, M., MCKENNA, T. F. L. continuous production of miniemulsions using in-line SMX elements. *AIChE Journal*, v. 57, n. 6, p. 1585-1594, 2011.
- ERBEN, T.M, BYWATER S. The thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. Part II: kinetics of the reaction. *J Am Chem Soc.*, v.77, p. 3712–4, 1955.
- ERGAN, B. T., BAYRAMOGLU, M. The effects of microwave power and dielectric properties on the microwave-assisted decomposition kinetics of AIBN in n-butanol. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 19, p. 299–304, 2013.
- FERNANDES, L.S.L., CELLET, T.S.P., SOUZA, E.M.B.D., SAYER, C., RUBIRA, A.F., DARIVA, C., OLIVEIRA, J.A. Development of a system by atomization for the formation of polymeric particles in micro and sub-micro scales. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 451, p. 1–6, 2014.
- FEUSER, P.E., GASPAR, P.C., NELE, M., TEDESCO, A.C., SILVA, M.C.S., RICCI, E., SAYER, C., ARAUJO, P.H.H. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) PMMA and evaluation of cytotoxicity for biomedical application. *Macromol. Symp.*, v. 343, p. 65–6, 2014.
- FEUSER, P.E., BUBNIAK, L. S., SILVA, M.C.S., VIEGAS, A.C., FERNANDES, A.C., RICCI, E., NELE, M., TEDESCO, A.C., SAYER, C., ARAUJO, P.H.H. Encapsulation of magnetic nanoparticles in poly(methylmethacrylate) by miniemulsion and

- evaluation of hyperthermia in U87MG cells. *Eur. Polym. J.*, v. 68, p. 355–365, 2015.
- FONSECA, L. B., NELE, M., VOLPATO, N. M., SEICEIRA, R. C., PINTO J. C. Production of pmma nanoparticles loaded with praziquantel through “in situ” miniemulsion polymerization. *Macromol. React. Eng.* v. 7, p. 54–63, 2013.
- FORTUNY, M., RAMOS, A. L. D., DARIVA, C., EGUES, S. M. S., SANTOS, A. F. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. *Quím. Nova*, v. 31, n. 6, 2008.
- GUYOT, A., LANDFESTER, K., SCHORK, F. J., WANG, C. Hybrid polymer latexes. *Prog. Polym. Sci.*, v. 32, p. 1439–1461, 2007.
- HAGE JUNIOR, E., PESSAN, L. A. *Blendas Poliméricas*. Apostila do curso de Tecnologia em Plásticos. Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 115p. São Carlos - SP, 2006.
- HAYDEN, S., STUDENTSCHNI, A.F. H., SCHOBER, S., KAPPE, C.O. A Critical Investigation on the Occurrence of Microwave Effects in Emulsion Polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 215, p. 2318–2326, 2014.
- HAYES, B. L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing, USA, 2002.
- HE, W.-D., PAN, C.-Y., LU, T. Soapless emulsion polymerization of butyl methacrylate through microwave heating. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.80, p.2455-2459, 2001.
- HIGUCHI W. I., MISRA, J. Physical degradation of emulsions via the molecular diffusion route and the possible prevention thereof. *J. Pharm. Sci.*, v. 51, p. 459-66, 1962.
- HOLTZE, C., ANTONIETTI, M., TAUER, K. Ultrafast conversion and molecular weight control through temperature programming in microwave-induced miniemulsion polymerization. *Macromolecules*, v. 39, p. 5720-5728, 2006.
- HOLTZE, C., TAUER, K. Surviving radicals: Promises of a microwave effect on miniemulsion polymerization for technical processes. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 28, p. 428-436, 2007.
- HOOGENBOOM, R., SCHUBERT, U. S. Microwave-assisted polymer synthesis: Recent developments in a rapidly expanding field of research. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 28, p. 368-386, 2007.
- HOWARD, G.T. Biodegradation of polyurethane: a review. *Internationa Biodeterioration & Biodegradation*, v. 49, p. 245 – 252, 2002.

- HOZ, A., DIAZ-ORTIZ, Á., MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.*, v. 34, p. 164-178, 2005.
- HUANG, H., ZHANG, H., LI, J., CHENG, S., HU, F., TAN, B. Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature – preparation and polymerization of miniemulsion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 2029-2039, 1998.
- IBARBOURE, E., BARON, A., PAPON, E., HERNANDEZ, J.R. Self-assembly of graft polyurethanes having both crystallizable poly( $\epsilon$ -caprolactone) blocks and soft poly(n-butyl acrylate) segments. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 3281–3286, 2009.
- JENG, J., DAI, C. A., CHIU, W. Y., CHERN, C. S., LIN, K. F., YOUNG, P. Y. Influence of hexadecane on the formation of droplets and growth of particles for methyl methacrylate miniemulsion polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 44, n. 15, p. 4603-4610, 2006.
- JEONG, P., DIMONIE, V. L., DANIELS, E. S., EL-AASSER, M. S. Direct miniemulsification of Kraton rubber/styrene solution. I. Effect of Manton-Gaulin homogenizer, sonifier, and membrane filtration. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 89, n. 2, p. 451-464, 2003.
- JUNG, H. M., YOO, Y., KIM, Y. S., LEE, J. H. Microwave-irradiated copolymerization of styrene and butyl acrylate. *Macromol. Symp.*, p.521-528, 2007.
- KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 43, p. 6250-6284, 2004.
- KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, v. 37, p. 1127-1139, 2008.
- KAPPE, C. O., DALLINGER, D., MURPHREE, S. S. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists. Wiley VCH: Weinheim, 2009.
- KEMPE, K., BECER, C. R., SCHUBERT, U. S. Microwave-assisted polymerizations: recent status and future perspectives. *Macromolecules*, v. 44, p. 5825-5842, 2011.
- KERMABON-AVON, G., BRESSY, C., MARGAILLAN, A. Statistical design strategies to optimize properties in miniemulsion polymerization of methyl methacrylate, *Eur. Polym. J.*, v. 45, p. 1208-1216, 2009.
- KIM, B.K., LEE, J.S., LEE, S.Y. Preparation and properties of water-borne polyurethanes. *Polymer Internacional*, v. 42, p. 67-76, 1997.

- KIM, N., SUDOL, E. D., DIMONIE, V. L., EL-AASSER, M. S. Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using miniemulsion approach. *Macromolecules*, v. 36, n. 15, p. 5573-5579, 2003.
- KIM, N., SUDOL, D., DIMONIE, V. L., EL-AASSER, M. S. Comparasion of conventional and miniemulsion copolymerizations using poly(vinyl alcohol) as the sole stabilizer. *Macromolecules*, v. 37, p. 2427-2433. 2004.
- KHOEE, S., YAGHOUBIAN, M. An investigation into the role of surfactants in controlling particle size of polymeric nanocapsules containing penicillin-G in double emulsion. *Eur. J. Med. Chem.*, v. 44, p. 2392-9, 2009.
- KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. *Progress in Materials Science*, v. 52, p. 915-1015, 2007.
- KUMARI, A., YADAV, S.K., YADAV, S. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 75, p1-18, 2010.
- KWAK, I., MATHERS, R. T., MATYJASZEWSKI, K. Macromol. Critical Evaluation of the Microwave Effect on Radical (Co)Polymerizations. *Rapid Commun.*, v. 33, p. 80-86, 2012.
- LANDFESTER, K., BECHTHOLD, N., TIARKS, F., ANTONIETTI, M. Formulation and stability mechanisms of polymerization miniemulsions. *Macromolecules*, v. 32, p. 5222-5228, 1999.
- LANDFESTER, K., SCHORK, F.J., KUSUMA, V. A.. Particle size distribution in miniemulsion polymerization. *Comptes Rendus Chimie*, v. 6, p. 1337-1342, 2003.
- LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 36, p. 231-79, 2006.
- LANDFESTER, K., MUSYANOVYCH, A., MAILANDER V. From polymeric particles to multifunctional nanocapsules for biomedical applications using the miniemulsion process. *J. Polym. Sci. Part a: polym. Chem.*, Vol. 48, 493-515, 2010.
- LEIMANN F. V. Nanopartículas híbridas de polímero natural (PHBV)/polímero sintético. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2011.
- LI, C.Y., CHIU, W.Y., LEE, C.F. Morphological features of PU/PMMA hybrid latex prepared by Miniemulsion Polymerization. *e-Polymers*, no. 015, 2007a.

- LI, C., CHIU, W., DON, T. Morphology of PU/PMMA Hybrid Particles from Miniemulsion Polymerization: Thermodynamic Considerations. *J. Polym. Sci. Part a: polym. Chem.*, v. 45, p.3359–3369, 2007b.
- LI, J., ZHU, X., ZHU, J., CHENG, J. Microwave-assisted nitroxidemediated miniemulsion polymerization of styrene. *Rad. Phys. Chem.*, v. 76, p. 23-26, 2007.
- LIDSTROM, P., TIERNEY, J., WATHEY, B., WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – A review. *Tetrahedron*, v. 57, p. 9225-9283, 2001.
- LOPEZ, A., REYES, Y., CONTRAIRES, E. D., CANETTA, E., CRETON, C., KEDDIE, J. L., ASUA, J. M. Simultaneous free-radical and addition miniemulsion polymerization: effect of the chain transfer agent on the microstructure of polyurethane-acrylic pressure-sensitive adhesives. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 298, p. 53–66, 2013.
- LORCA B. S. S. Desenvolvimento de formulação fotoprotetora contendo nanopartículas poliméricas com filtro solar. *Tese de doutorado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- LORCA, B.S.S., BESSA, E.S., NELE, M., SANTOS, E.P., PINTO, J.C. Preparation of PMMA Nanoparticles Loaded with Benzophenone-3 through Miniemulsion Polymerization. *Macromol. Symp.*, v. 319, p. 246–250, 2012.
- LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley VCH: Weinheim, 2nd, 2006.
- LU, Y., CHEN, S.C. Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 56, p. 1621-1633, 2004.
- LUO, Y., ZHOU, X. Nanoencapsulation of hydrophobic compound by a miniemulsion polymerization process. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 42, p. 2145-2154, 2004.
- LYKLEMA, J. *Fundamentals of Interfaces and Colloids*. Academic Press, London, 1995.
- MANO, E.B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. 5ª ed, p. 113-124, Edgard Blucher, São Paulo, 2010.
- MATSUI, M. Correlações entre estrutura química, superestrutura macromolecular e morfologia das blendas e redes poliméricas à base de quitina e poliuretano. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2007.
- MATSUI, M., MUNARO, M., AKCELRUD, L.C. Chitin- polyurethane networks: correlations between physical properties and composition. *J Polym Res.*, v.18, p. 2255–2264, 2011.

- MENDES, A.N. Avaliação das propriedades físico-químicas e interfaciais de biossurfactantes para aplicação de formulação de nanoemulsões. *Tese de Doutorado*. Universidad Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- MENDES, A. N., HUBBER, I., SIQUEIRA, M., BARBOSA, G. M., MOREIRA, D. L., HOLANDINO, C., J. C., PINTO, NELE, M. Preparation and cytotoxicity of poly(methylmethacrylate) nanoparticles for drug encapsulation. *Macromol. Symp.* v. 319, p. 34–40, 2012.
- MUÑOZ-ESPÍ, R., WEISS, C. K., LANDFESTER K. Inorganic nanoparticles prepared in miniemulsion. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* v. 17, p. 212-224, 2012.
- OLIVEIRA, A. M., SILVA, M. L. C. P., ALVES, G. M., SANTOS, A. M. Encapsulamento do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pela técnica de polimerização em emulsão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 123-129, 2002.
- OLIVEIRA, V.M.S. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. *Dissertação de Mestrado*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande Do Sul – PUC, Porto Alegre, RS, 2008.
- OUZINEB, K., LORD, C., LESAUZE, N., GRAILLAT, C., TANGUY, P. A., MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 2994-3000, 2006.
- PARRAS, C., GONZALES, G., ALBANO, C. Synthesis of PMMA by high frequency ultrasound. *Microscopy and Microanalysis*, v. 11, p. 2040-2041, 2005.
- PERREUX, L., LOUPY, A. Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 61-114, 2002.
- QI, D., CAO, Z., ZIENER, U. Recent advances in the preparation of hybrid nanoparticles in miniemulsion. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 211, p. 47–62, 2014.
- RAJOT, I., BÖNE, S., GRAILLAT, C., HAMAIDE. The nonionic nanoparticles by miniemulsion polymerization of vinyl acetate with oligocaprolactone macromonomer or miglyol as hydro-phobe. Application to the encapsulation of indomethacin. *Macromolecules*, v. 36, n. 20, p. 7484-7490, 2003.
- RAO J. P., GECKELER K. E., Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control Parameters. *Progress in Polymer Science.* v. 36, p. 887–913, 2011.

- REYES, Y., LOPEZ, A., ASUA, J. M. Modeling the Microstructure of Acrylic-Polyurethane Hybrid Polymers Synthesized by Miniemulsion Polymerization. *Macromol. React. Eng.*, v. 5, p. 352–360, 2011.
- ROMIO, A. P. Obtenção de nanopartículas ocas via polimerização em miniemulsão. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2007.
- ROMIO, A. P., BERNARDY, N., SENNA, E. L., ARAÚJO, P. H.H., SAYER, C. Polymeric nanocapsules via miniemulsion polymerization using redox initiation. *Mater. Sci. Eng C.*, v. 29, p. 514–518, 2009a.
- ROMIO, A.P., SAYER, C., ARAÚJO, P.H.H., AL-HAYDARI, M., WU, L., DA ROCHA, S.R.P. Encapsulation of magnetic nickel nanoparticles via inverse miniemulsion polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 210, p. 747-751, 2009b.
- ROMIO, A. P., Rodrigues, H. H., PERES, A., DAS CAS VIEGAS, A., KOBITSKAYA, E., ZIENER, U., LANDFESTER, K., SAYER, C., Araújo, P.H.H. Encapsulation of magnetic nickel nanoparticles via inverse miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 129, p. 1426-1433, 2013.
- SADICOFF, B. L., AMORIM, M. C. V. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de poliadição. *Quím. Nova*, v. 23, p. 557-559, 2000.
- SAETHRE, B., MORK, P.C., UGELSTAD, J. Preparation of poly(vinyl chloride) latexes by polymerization of stabilized monomer droplets. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 33, p. 2951-2959, 1995.
- SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. *Quim. Nova*, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.
- SCHAFFAZICK, S. R., GUTERRES S. S., FREITAS, L. L., POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Quim. Nova*, v. 26, p. 726-737, 2003.
- SCHMIDTS, T., DOBLER, D., NISSING, C., RUNKEL, F. Influence of hydrophilic surfactants on the properties of multiple w/o/w emulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 338, p. 184-192, 2009.
- SCHORK, F. J., LUO, Y., SMULDERS, W., RUSSUM, J. P., BUTTÉ, A., FONTENOT, K. Miniemulsion polymerization. *Advances in Polymer Scienc*, v. 175, p. 129-255, 2005.
- SENYIGIT, T., SONVICO, F., BARBIERI, S., SANTI, P., COLOMBO, P. Lecithin/chitosan nanoparticles of clobetasol-17-

- propionate capable of accumulation in pig skin. *Journal of Controlled Release*, v. 142, p.368-373, 2010.
- SIERRA, J., PALACIOS, J., VIVALDO-LIMA, E. Effect of microwave activation on polymerization rate and molecular weight development in emulsion polymerization of methyl methacrylate. *J. Macromol. Sci.*, v. 43, p. 589-600, 2006.
- SINWELL, S., RITTER, H. Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis. *Aust. J. Chem.*, v. 60, p. 729-743, 2007.
- SOPPIMATH, K.S., AMINABHAVI, T. M., KULKARNI, A. R., RUDZINSKI, W. E. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of Controlled Release*, v. 70, p. 1–20, 2001.
- STEINMACHER, F. R., BERNARDY, N., MORETTO, J. B., BARCELOS, E. I., ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C. Kinetics of MMA and VAc miniemulsion polymerizations using miglyol and castor oil as hydrophobe and liquid core. *Chemical Engineering Technology*, v. 33, n. 11, p. 1-12, 2010.
- STUERGA, D., DELMOTTE, M. Wave-material interactions, microwave technology and equipment. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 1-34, 2002.
- SUBRAMANI, S., CHEONG, I. W., KIM, J. H. Synthesis and characterizations of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersions. *Eur. Polym. J.*, v. 40, p. 2745-2755, 2004.
- TIARKS, F., LANDFESTER, K., ANTONIETTI, M., preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. *Langmuir*, v. 17, p. 908-918, 2001.
- UCHEGBU, I. F., SCHATZLEIN, A. G. *Polymers in drug delivery. Selecting the right polymer for biomaterial application*. 1<sup>a</sup> ed. CRC Taylor e Francis Group, 2006.
- UGELSTAD, J., EL-AASSER, M. S., VANDERHOFF, J. W. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, v. 11, 503, 1973.
- UTRACKI, L.A. *Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology*. 1<sup>a</sup> ed., Hanser Publishers Inc., Nova Iorque, 1990.
- VALERIO, A., ARAUJO, P. H. H., SAYER, C. Preparation of poly(urethane-urea) nanoparticles containing açai oil by miniemulsion polymerization. *Polímeros*, v. 23, n. 4, p. 1-5, 2013.
- VALÉRIO, A., da Rocha, S.R.P., ARAUJO, P.H.H., SAYER, C. Degradable polyurethane nanoparticles containing vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 116, p. 24–30, 2014.

- VALÉRIO, A., CONTI, D.S., ARAUJO, P. H. H., SAYER, C., da Rocha, S. R.P. Synthesis of PEG-PCL-based polyurethane nanoparticles by miniemulsion polymerization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 135, p. 35–41, 2015.
- VALÉRIO, A., FORTUNY, M., SANTOS, A.F., ARAUJO, P.H.H., SAYER, C. Poly(urea-urethane) synthesis by miniemulsion polymerization using microwaves and conventional polymerization, *Macromol. React. Eng.*, v. 9, p. 48–59, 2015.
- XIONG, S., GUO, X., LI, L., WU, S., CHU, P. K., XU, Z. Preparation and characterization of fluorinated acrylate copolymer latexes by miniemulsion polymerization under microwave irradiation. *J. Fluorine Chem.*, v. 131, p. 417-425, 2010.
- WANG, A., GAO, H., SUN, Y., SUN, Y-L., YANG, Y-W., WU, G., WANG, Y., FAN, Y., MA, J. Temperature- and pH-responsive nanoparticles of biocompatible polyurethanes for doxorubicin delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 30, p. 441, 2013.
- WANG, C., CHU, F., JIN, L., LIN, M., XU, Y., GUYOT, A. Polyurethane–acrylate hybrid latexes from miniemulsion polymerization: effect of endgroups on structure and properties. *Polym. Adv. Technol.*, v. 20, p. 319–326, 2009.
- ZETA-METER Inc. Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes. Disponível em: <http://zeta-meter.com/5min.pdf>, 2015.
- ZHU, X., CHEN, J., CHENG, Z., LU, J., ZHU, J. Emulsion polymerization of styrene under pulsed microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 89, p. 28-35, 2003.
- ZHU, X., CHEN, J., ZHOU, N., CHENG, Z., LU, J. Emulsion polymerization of methyl methacrylate under pulsed microwave irradiation. *Eur. Polym. J.*, v. 39, p. 1187-1193, 2003.



## APENDICE

Dados experimentais obtidos durante a calibração do espectrofotômetro UV-vis, utilizado para determinar a concentração de AIBN durante sua decomposição. O meio reacional foi composto por AIBN dissolvido em n-butanol. A curva de calibração foi avaliada no comprimento de onda de 347 nm, como também sugerido por Ergun e Bayramoglu (2013).

Figura 1 – Curva de calibração do AIBN em 347 nm.

