

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Ana Paula Romio

**ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL OBTIDAS A
PARTIR DA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DIRETA
E INVERSA**

**Florianópolis
2011**

Ana Paula Romio

**ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL OBTIDAS A PARTIR
DA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DIRETA E
INVERSA**

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Claudia Sayer

**Florianópolis
2011**

“ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL OBTIDAS A PARTIR DA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DIRETA E INVERSA”

Por

Ana Paula Romio

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

Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer
Co-orientadora

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenado do CPGENQ

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Augusto Peres
CENPES - Petrobras

Prof. Dr. Guilherme Barra
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Da Cas Viegas
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 26 de Setembro de 2011.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina e no *Institute of Organic Chemistry III – University Ulm –Germany*.

Contou com o apoio financeiro do Centro de Pesquisas de Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES-Petrobras) no período realizado no Brasil e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* na etapa de estágio no exterior.



ulm university universität

uulm



“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.”

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer em especial a meus pais e minha tia mãe que mesmo estando a quilômetros de distancia estiveram sempre presente espiritualmente comigo, pelo exemplo de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu lutar dia após dia; além de todo o apoio, carinho e compreensão desprendidos nas horas mais difíceis ao longo dessa minha jornada. Ao meu irmão Junior simplesmente por fazer parte da minha vida.

Ao meu orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, por todo “apoio, compreensão e ajuda nos momentos difíceis” e pelas idéias que fizeram deste trabalho realidade. A minha co-orientadora, Claudia Sayer, pelo empenho e dedicação em todos os momentos, em especial a paciência e confiança. O meu orientador Augusto Peres que mesmo a distância sempre me auxiliou e contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

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

Aos colegas do LCP estiveram sempre presentes e me apoiaram nos momentos mais difíceis, tornando meus dias de trabalho produtivos e descontraídos e aos meus colegas de turma que me acolheram, conviveram e contribuíram a tornar meu trabalho realidade. A estudante de iniciação científica Heloísa Helena Rodrigues que me acompanhou dia a dia ao longo dessa jornada, pela sua amizade e companheirismo ao longo destes anos que ajudou transformar este sonho em realidade.

Aos professores Katharina Lanfester e Ulrich Ziener por todo suporte necessário e pela oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização deste trabalho. Ao professor Alexandre Da Cas Viegas pela possibilidade de realizar as análises de magnetização.

Agradeço ainda ao LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pela disponibilidade da estrutura física do laboratório e microscópios, que me propuseram a oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisas de Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES-Petrobras) no período realizado no Brasil, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* na etapa de estágio no exterior, pela ajuda financeira.

Agradeço a Deus pela vida.

RESUMO

Este trabalho visa o estudo do processo de polimerização em miniemulsão direta e inversa como rota para encapsulação de nanopartículas de níquel (Ni). As técnicas de polimerização em miniemulsão utilizadas apresentam as vantagens de possibilitar a encapsulação das partículas inorgânicas diretamente nas gotas de monômero quando são polimerizadas. Na análise da composição química e da natureza de superfície do níquel, realizada através de DRX, EDS, XPS e FTIR, foi constatado que as nanopartículas (NPs) de níquel metálico tem estrutura cúbica de face centrada (fcc) e apresentam-se oxidadas em toda a sua superfície. A presença de grupos hidroxilas na superfície do níquel foi confirmada pela espectroscopia de absorção de infravermelho. Através da análise microestrutural, realizada por MET e MEV-FEG, foi possível verificar que as NPs são esféricas e tendem a se aglomerar devido à forte atração magnética. A encapsulação das NPs de níquel recobertas com ácido oléico (AO) através da polimerização do metacrilato de metila (MMA) em miniemulsão direta mostrou ser efetiva quando foi utilizado o co-estabilizador polimérico poliestireno (PS), o qual possui massa molar 175.000 g/mol. Quando utilizado o iniciador hidrossolúvel (KPS) foram observadas partículas de PMMA puro com diâmetro numérico médio (Dp_n) 59 nm e partículas com incorporação de NPs de níquel (PMMA/Ni) com Dp_n de 198 nm. No sistema em que foi utilizado AIBN como iniciador foi observada a possibilidade de encapsular NPs de níquel na matriz de PMMA, resultando em partículas com um diâmetro numérico médio de 128,7 nm. Também foram observadas partículas puras de PMMA com Dp_n de 79,8 nm. Pode ser observado que, mesmo com a redução do diâmetro da gota para o da partícula, a distribuição de tamanho de partícula (DTP) é estreita quando o AIBN é utilizado. Os látices sintetizados com NPs de Ni recobertas com AO, através de polimerização em miniemulsão do monômero MMA, para ambos os iniciadores utilizados, KPS e AIBN, apresentam propriedades predominantemente ferromagnéticas, comprovadas pelas medidas de magnetização de amostra vibrante. As NPs de níquel modificadas com MPS e AO foram encapsuladas através da polimerização do estireno em miniemulsão de forma efetiva, quando o KPS foi utilizado como iniciador. A maior taxa de reação provocada pelo KPS permitiu que as NPs de níquel ficassem presas no interior das partículas de poliestireno, impedindo-as de serem expulsas e resultando em uma alta porcentagem de partículas híbridas de PS/Ni. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de PS/Ni foi de aproximadamente

126 nm e das partículas de PS puro foi de 90 nm. O látex, sintetizado com NPs de Ni modificadas com MPS e AO apresenta um comportamento característico de um material com partículas predominantemente ferromagnéticas. As nanopartículas de poli(acrilamida)/níquel foram sintetizadas através da polimerização em miniemulsão inversa utilizando nitrato de níquel, de zinco e de sódio como lipófilos. A encapsulação das NPs de níquel foi possível, quando utilizado o nitrato de zinco como lipófilo, com um diâmetro numérico médio de 311 nm e com distribuição de tamanhos larga. Quando foi utilizado praticamente o dobro do sal de nitrato de zinco, o diâmetro médio numérico foi maior e a DTP foi mais estreita. As partículas de PAAm/Ni apresentam morfologia de framboesa. No caso do nitrato de níquel foi possível observar a incorporação do níquel na matriz da poli(acrilamida) para as diferentes concentrações de Brij 76 utilizadas. Para o sistema em que o nitrato de sódio foi utilizado, foram observadas tanto partículas pequenas de PAAm puras quanto nanopartículas de níquel encapsuladas pela poli(acrilamida), o qual também é observado na superfície do polímero. As curvas de magnetização da PAAm/Ni mostram que a magnetização de saturação é ligeiramente inferior ao das NPs de níquel puro.

Palavras chaves: encapsulação, nanopartículas de níquel, polimerização em miniemulsão direta e inversa, magnetização.

ABSTRACT

This work aims the study of the process of direct and inverse miniemulsion polymerization as a route to obtain latex containing nickel nanoparticles in its constitution. The miniemulsion polymerization techniques used in this work have the advantage of enabling the encapsulation of inorganic particles directly in the monomer drops when polymerization occurs. In the analysis of chemical composition and nature of the nickel surface, performed by XRD, EDS, XPS and FTIR, it was found that metallic nickel nanoparticles (NPs) have face-centered cubic structure and present oxidation in the surface. The presence of hydroxyl groups on nickel's surface was confirmed by infrared absorption spectroscopy. Through the microstructural analysis, performed with MET and MEV-FEG, we found that the nanoparticles are spherical and have a tendency to agglomerate due to strong attraction. The encapsulation of nickel nanoparticles covered by oleic acid (AO) by methyl methacrylate (MMA) miniemulsion polymerization was effective when PS was used as a stabilizer, which has a molecular weight of 175,000 g/mol. When the water soluble initiator (KPS) was used, pure particles of PMMA with an average numeric diameter (D_{p_n}) of 59 nm and particles containing nickel nanoparticles (PMMA/Ni) were observed with a D_{p_n} of 198 nm. The system in which AIBN was used as initiator, the ability to encapsulate nickel nanoparticles in the PMMA matrix was observed, resulting in particles with an average numeric diameter of 128,7 nm. Pure PMMA particles were also observed, with a D_{p_n} of 79,8 nm. Even with the reduction of the drop diameter to the particle diameter, the particle size distribution (PDI) is narrower when AIBN is used. The lattices which were synthesized with nickel nanoparticles covered by AO, using miniemulsion polymerization of MMA with both initiators (KPS and AIBN) showed, predominantly, ferromagnetic properties, which was proved by vibrating sample magnetization measures. Nickel nanoparticles modified with MPS and AO were encapsulated by styrene miniemulsion polymerization, when KPS was used as initiator. The highest reaction rate, caused by KPS, allowed nickel nanoparticles trapped inside the polystyrene particles, preventing them from being expelled, resulting in a high percentage of hybrid particles of PS/Ni. The average numeric diameter of NI/PS nanoparticles was about 126 nm and pure PS particles was about 90 nm. The latex, synthesized with nickel nanoparticles modified with MPS and AO, shows a characteristic behavior of a material composed by, predominantly, ferromagnetic

particles. The nickel/polyacrylamide nanoparticles were synthesized by inverse miniemulsion polymerization, using nickel nitrate, zinc nitrate and sodium nitrate as lipophobe. The encapsulation of nickel nanoparticles was possible when zinc nitrate was used as lipophobe, with an average numeric diameter of 311 nm and with a large size distribution. When almost double of zinc nitrate salt was used, the average numeric diameter was higher and the particle size distribution (PDI) was narrower. The PAAm/Ni particles presented *raspberry* morphology. In the case of nickel nitrate it was possible to realize the incorporation of nickel in the polyacrylamide matrix for different Brij 76 concentrations. For the system in which sodium nitrate was used, pure PAAm particles and nickel nanoparticles encapsulated by polyacrylamide were observed. The nickel nanoparticles are observed on the polymer surface. Magnetization curves show that the saturation magnetization of polyacrylamide/nickel particles is only slightly below that of the pure nickel nanoparticles.

Key words: encapsulation, nickel nanoparticles, direct and inverse miniemulsion polymerization, magnetization.

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema representativo dos mecanismos da polimerização em miniemulsão. (ANDERSON, 2002; DA COSTA, 2010)	6
Figura 2.2 – Mecanismo de degradação por coalescência e por degradação difusional.	11
Figura 2.3 – Comparação entre miniemulsão a) direta e b) inversa (CAPEK, 2010).	14
Figura 2.4 – Esquema ilustrativo da miniemulsão direta. (DA COSTA, 2010)	25
Figura 2.5 – Ciclo de histerese de um material magnético. (KNOBEL, 2005).	40
Figura 2.6 – Representação de uma partícula multi-domínio ($D > D_c$) e mono-domínio ($D < D_c$). Sendo D_c diâmetro crítico e D diâmetro do material. (COUTO, 2006)	41
Figura 2.7 – Ciclo de histerese de materiais magnéticos (a) materiais duros ou ímãs permanentes; (b) materiais moles ou permeáveis; (c) materiais intermediários, ou meios de gravação magnética.	42
Figura 3.1 – Micrografia obtida por MEV-FEG do níquel utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão.	49
Figura 3.2 – Micrografias obtida por MET do níquel metálico utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão.	50
Figura 3.3 – Histograma com a distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel obtido por MET.	51
Figura 3.4 – Difratograma de Raios-X das nanopartículas de níquel.	52
Figura 3.5 – Espectro da composição química obtido por análise EDS.	53
Figura 3.6 – Espectro de XPS das nanopartículas de níquel na região de 2p.	54
Figura 3.7 – Espectro de infravermelho da amostra de níquel puro.	56
Figura 3.8 – Termogravimetria e termogravimetria derivativa do Ni.	57
Figura 3.9 – Curva magnetização das NPs níquel puras (a) campo magnético de 20 kOe (b) campo magnético com maior escala (de 4 kOe).	59
Figura 3.10 – Partículas de níquel dispersas em água destilada em diferentes valores de pH: (a) tempo zero, b) 48 horas depois.	61
Figura 3.11 – Potencial zeta em função do pH para nanopartículas de níquel.	62
Figura 4.1 – Procedimento experimental das reações polimerização em miniemulsão para encapsulação do Ni/AO.	73
Figura 4.2 - Esquema da reação entre partícula inorgânica e ácido clorídrico (DONG <i>et al.</i> , 2008).	75

Figura 4.3 – Esquema da reação entre o as NPs de Ni e o MPS seguida da reação polimerização do estireno com iniciador AIBN.	76
Figura 4.4 – Procedimento experimental das reações de polimerização em miniemulsão para encapsulação do Ni/MPS.	79
Figura 4.5 – Termogravimetria e termogravimetria derivativa da amostra Ni/AO	82
Figura 4.6 – Morfologia e distribuição do tamanho das NPs de Ni/AO dispersas em pH básico, obtidas por MET.	84
Figura 4.7 – Espectro de FTIR (a) das NPs de Ni puro e recobertas com AO e (b) do AO puro.	86
Figura 4.8 – Evoluções do diâmetro médio das partículas (a) e das conversões nas reações (b) de polimerização do poli(metacrilato de metila) utilizando como iniciador o KPS (látex 108) e AIBN (látex 109).	90
Figura 4.9 - Evoluções do diâmetro médio das partículas e das conversões nas reações de polimerização do poliestireno utilizando como iniciador o KPS (látex 94) e AIBN (látex 107).	92
Figura 4.10 – Evoluções das conversões (a) e do diâmetro médio de partículas (b) nas reações de polimerização do estireno usando diferentes tipos de iniciadores.	94
Figura 4.11 – Imagem de MET das partículas do látex 46, polimerização de estireno com KPS como iniciador.	95
Figura 4.12 – Imagem de MET (a), (b) e (c) e distribuição do tamanho de partículas (d) das partículas do látex 63 (polimerização de MMA com KPS como iniciador e PS como co-estabilizador polimérico).	97
Figura 4.13 – Evolução das conversões (a) e do diâmetro médio das partículas de polímero (b) nas reações de polimerização do metacrilato de metila - efeito do tipo de iniciador do KPS (látex 63) e AIBN (látex 64).	100
Figura 4.14 – Morfologia das partículas do poli(metacrilato de metila) resultante da adição das nanopartículas de Ni/AO utilizando KPS como iniciador (látex 88).	101
Figura 4.15 – Morfologia das partículas do poli(metacrilato de metila) resultante da adição das nanopartículas de Ni/AO utilizando AIBN como iniciador (látex 64).	102
Figura 4.16 - Distribuição do tamanho de partículas do PMMA resultante da adição das nanopartículas de Ni/AO utilizando AIBN como iniciador (látex 64).	103
Figura 4.17 - Morfologia das partículas do poli(metacrilato de metila) resultante da adição de 15,8% p/p das nanopartículas de Ni/AO utilizando KPS como iniciador (látex 104).	103

Figura 4.18 – Espectro de infravermelho para as partículas poli(metacrilato de metila) puro (látex 108) e com a adição das NPs de Ni (látex 63). _____	104
Figura 4.19 – Curvas de magnetização para NPs de níquel e NPs de níquel recobertas com ácido oléico, (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe). _____	108
Figura 4.20 – Curvas de magnetização para NPs de níquel recobertas com ácido oléico em comparação com PMMA/Ni (látex 88), (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe). _____	110
Figura 4.21 – Curvas de magnetização do poli(metacrilato de metila) com incorporação de NPs de níquel no látex 88 e no látex 64. (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe). _____	112
Figura 4.22 – Termogravimetria e termogravimetria derivada da amostra Ni funcionalizado com MPS. _____	113
Figura 4.23 - Evolução das conversões (a) e do diâmetro médio das partículas de polímero (b) nas reações de polimerização do estireno - efeito do tipo de iniciador do KPS (látex 62) e AIBN (látex 74). _____	117
Figura 4.24 – Micrografias das nanopartículas do poliestireno com NPs de Ni/MPS utilizando o iniciador AIBN (látex 74), obtida por MET. _____	118
Figura 4.25 – Morfologia das nanopartículas do poliestireno com NPs de Ni/MPS utilizando o iniciador KPS (látex 62), obtidas MET. _____	119
Figura 4.26 – Distribuição do tamanho de partículas poliestireno do látex 62. _____	119
Figura 4.27 - Espectro de infravermelho para as partículas poliestireno puro (látex 101) e com a adição das NPs níquel funcionalizadas com MPS (látex 62). _____	120
Figura 4.28 - Curvas de magnetização para NPs de Ni, NPs de Ni modificadas com MPS e para o látex 62 , (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe). _____	123
Figura 5.1 – Procedimento experimental para o preparo da miniemulsão inversa utilizado na polimerização da acrilamida. _____	132
Figura 5.2 – Amostra resultante da dispersão das nanopartículas de Ni em DMSO utilizando estabilizador Brij 76 (a) imediatamente após a dispersão por sonificação e (b) 24 após a dispersão. _____	135
Figura 5.3 – Morfologia (MET) e distribuição do tamanho das NPs de níquel dispersas em DMSO utilizando Brij 76 como estabilizador. _____	136
Figura 5.4 – Termogravimetria e termogravimetria derivativa da amostra NPs de níquel estabilizadas com Brij 76. _____	137

Figura 5.5 – Termogravimetria derivativa da amostra NPs de níquel puro e estabilizadas com Brij 76. _____	138
Figura 5.6 – Distribuição numérica do tamanhos das nanopartículas das reações AR 17 (a), AR 23 (b), AR 26 (c) e AR 27 (d). _____	141
Figura 5.7 – Micrografias obtidas por MET dos látex AR 26 (a), AR 24 (b, c) e AR 28 (d, e), utilizando como lipóforo o nitrato de níquel hexahidratado. _____	143
Figura 5.8 – Distribuição numérica do tamanhos das nanopartículas das reações AR 24 (a) e AR 28 (b). _____	144
Figura 5.9 – Espectro de EDS do látex de poliacrilamida com a adição de 10,6% p/p do Ni estabilizado com 22% p/p de Brij 76, AR 24. _____	145
Figura 5.10 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos látex AR 24 (a) e AR 28 (b), utilizando como lipóforo o nitrato de níquel hexahidratado. _____	146
Figura 5.11 – Micrografia obtida por MET do látex AR 17 (a) e AR 23 (b), utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado e sem adição da carga inorgânica. _____	147
Figura 5.12 – Micrografia obtida por MET do látex AR 18 (a, b), AR 21 (c, d) e AR 20 (e) e (f) utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado. _____	149
Figura 5.13 - Distribuição numérica do tamanhos das nanopartículas das reações AR 18 (a), AR 21 (b) e AR 20 (c). _____	150
Figura 5.14 - Micrografia obtida por MET do látex AR 27 (a), AR 25 (b), (c) utilizando como lipóforo nitrato de sódio. _____	152
Figura 5.15 – Distribuição numérica do tamanhos das NPs da reação AR 25. _____	152
Figura 5.16 - Micrografias obtidas por MET do látex AR 29 (a, b) com LiNO_3 lipóforo, AR 31 (c, d) sem a adição do lipóforo ambas com adição 20% p/p de NPs de Ni. _____	154
Figura 5.17 – Curvas de magnetização para NPs de níquel e NPs de níquel estabilizadas com Brij 76, (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe). _____	156
Figura 5.18 – Curva de magnetização da NPs de níquel estabilizadas com Brij 76 em comparação com o látex poliacrilamida AR 24, quando foi utilizado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, (a) campo magnético 20 kOe (b) campo magnético com maior escala 4 kOe. _____	158
Figura 5.19 – Curvas magnetização das reações, AR 24 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, AR 25 NaNO_3 e AR 18 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. _____	159
Figura 5.20 - Curvas magnetização das reações PAAm/Ni utilizando o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações, AR 18 (5,35% mol) e AR 21 (9,10% mol). _____	160

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do níquel.	43
Tabela 3.1 – Localização das Energias de Ligação para o Ni metálico e óxido de níquel e para as NPs analisadas.	54
Tabela 3.2 – Bandas de absorção do espectro de FTIR das nanopartículas de níquel puro.	56
Tabela 3.3 – Propriedades magnéticas das NPs de níquel.	60
Tabela 4.1 – Formulação utilizada no preparo do Ni com AO.	68
Tabela 4.2 – Formulações utilizadas para as reações de polimerização sem a adição da carga inorgânica (branco).	69
Tabela 4.3 – Formulações utilizadas nas polimerizações em miniemulsão com diferentes tipos de co-estabilizadores poliméricos para a encapsulação do Ni/AO.	70
Tabela 4.4 – Formulações utilizadas nas reações de polimerizações do estireno em miniemulsão para encapsulação do Ni/AO.	71
Tabela 4.5 – Formulações utilizadas nas reações de polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão para encapsulação do Ni/AO.	72
Tabela 4.6– Formulação utilizada no preparo do Ni funcionalizadas com MPS.	77
Tabela 4.7 – Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão sem adição carga inorgânica, branco.	77
Tabela 4.8– Formulações utilizadas para as reações de polimerização em miniemulsão do estireno para encapsulação das NPs de Ni/MPS.	78
Tabela 4.9 – Bandas observadas nos espectros das NPs de Ni puro, do Ni/AO e AO puro.	87
Tabela 4.10 – Tamanho médio das partículas e a conversão das reações de polimerização em miniemulsão sem adição NPs de Ni.	88
Tabela 4.11 – Tamanho médio de partícula e a conversão das reações de polimerização de MMA em miniemulsão com KPS como iniciador, utilizando diferentes tipos de co-estabilizador polimérico e com adição das NPs de Ni/AO.	96
Tabela 4.12 – Tamanho médio de partícula e a conversão das reações de polimerização de MMA em miniemulsão com PS como co-estabilizador polimérico, utilizando diferentes tipos de iniciador e com adição das NPs de Ni/AO.	98
Tabela 4.13 – Bandas de absorção características do PMMA e PMMA com incorporação Ni/AO obtido em polimerização miniemulsão.	105
Tabela 4.14 – Propriedades magnéticas das partículas PMMA/Ni, obtidas através de polimerização de MMA em miniemulsão.	106

Tabela 4.15 – Tamanho médio das partículas e conversão das reações de polimerização em miniemulsão do estireno. _____	115
Tabela 4.16 - Bandas observadas nos espectros dos látices 101 e 62. _	121
Tabela 4.17 - Propriedades magnéticas das partículas PS/Ni, utilizando MPS como compatibilizante de carga, obtidos através polimerização em miniemulsão direta. _____	121
Tabela 5.1 – Formulação utilizada no estudo de dispersão do Ni utilizando diferentes tipos de estabilizadores. _____	128
Tabela 5.2 – Diferentes tipos de estabilizador de carga inorgânica em meio polar. _____	128
Tabela 5.3 - Características dos diferentes estabilizadores de carga. _____	129
Tabela 5.4 – Formulações das reações de polimerização em miniemulsão inversa utilizando como lipóforo o nitrato de níquel hexahidratado para a encapsulação do níquel estabilizado com Brij 76. _____	130
Tabela 5.5 – Formulações das reações de polimerização em miniemulsão inversa utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado para a encapsulação do níquel estabilizado com Brij 76. _____	130
Tabela 5.6 – Formulações das reações de polimerização miniemulsão inversa utilizando como lipóforo o nitrato de sódio para a encapsulação do níquel estabilizado com Brij 76. _____	131
Tabela 5.7 - Formulações das reações de polimerização miniemulsão em inversa para a encapsulação de maior teor de níquel. _____	131
Tabela 5.8 - Características dos solventes polares. _____	136
Tabela 5.9 - Tamanho médio das partículas de látex utilizando diferentes tipos de lipóforos na estabilização da miniemulsão. _	141
Tabela 5.10 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando como lipóforo o nitrato de níquel hexahidratado. _____	142
Tabela 5.11 – Porcentagem de níquel no látex de poliácridamida a partir da análise EDS. _____	145
Tabela 5.12 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado. _____	146
Tabela 5.13 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando como lipóforo o nitrato de sódio. _____	151
Tabela 5.14 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando diferentes tipos de lipóforos e porcentagem de níquel. _____	153
Tabela 5.15 – Propriedades magnéticas das partículas PAAm/Ni, obtidos através polimerização em miniemulsão inversa. _____	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATRP	Polimerização Radicalar de Transferência de Átomo
AO	Ácido Oléico
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
ABA	Ácido 4-aminobenzóico
APS	Persulfato de Amônia
AOT	Dioctil-Succinato de Sódio
BMPs	Partículas Magnetita Pura
BPO	Peróxido de Benzoíla
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamonio
CoTFB	Tetrafluoroborato Cobre II Hexahidratado
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios-X
DSL	Espalhamento de Luz Dinâmico
DTG	Termogravimetria Derivativa
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
Fe ₃ O ₄ /PS	Poliestireno/Óxido de Ferro
fcc	Cúbico de Fase Centrada
FTIR	Infravermelho com Transformada Fourier
FM	Ferromagnéticas
HEMA	2-hidroxi-etil Metacrilato
HD	Hexadecano
HLB	Balanço Hidrofílico-Lipofílico
HMPs	Nanopartículas Hidrofílicas de Magnetita
KPS	Persulfato de Potássio
LCME	Laboratório de Central de Microscopia Eletrônica
MAV	Magnetização de Amostra Vibrante
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução com Canhão de Emissão de Elétrons por Efeito de Campo
MMA	Metacrilato de Metila
MMS	Mercaptometilestireno
MMS	Trimetoxisilano Metil Metacrilato
MPS	Trimetoxisilano Propil Metacrilato
MSDS	Ficha de Segurança (<i>Material Safety Data Sheet</i>)
MSLNPs	Nanopartículas de Sementes Látex
NPs	Nanopartículas

NPsAg	Nanopartículas de Prata
NPsAu	Nanopartículas de Ouro
NPsNi	Nanopartículas de Níquel
NIPAM	N-isopropilacrilamida
Ni/PPy	Níquel/Polipirrol
Ni-ABA	Níquel-Ácido 4-aminobenzóico
OLOA 370	Polibuteno-Succinimida Pentamina
PE/B-EO	Poli(etileno-co-butileno)- <i>b</i> -poli(óxido-etileno)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PDI	Índice de polidispersão
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PNi	Polianilina
PNi/Ni	Polianilina/Níquel
PNiPAM	Poli(n-isopropilacrilamida)
PPy	Polipirrol
PPs	Partículas de Polímero Puras
TGA	Análise Termogravimétrica
PS	Poliestireno
PSD	Distribuição de Tamanho de Partícula
PVP	Polivinilpirrolidona
TPM	Trimetoxisilano Propil Metacrilato
PZC	Ponto de Carga Zero
Twen 80	Dorbitano Monooleato Polioxietileno (80)
Span 80	Monooleato Sorbitano Polioxietileno
Sapn 85	Trioleato de Sorbitano Polioxietileno
SLS	Lauril sulfato de sódio
si-ATRP	Polimerização Radicalar de Transferência de Átomo de Superfície Iniciada
Soslesperse 32.000	Copolímero de Bloco
St	Estireno
US	Ultrassom
UV	UltraVioleta
UNIVALI	Universidade do Vale do Itajaí
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X
ZnO/PS	Poliestireno/Óxido de Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

AlPO_4	Fosfato de Alumínio
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
Ag	Prata
Au	Ouro
BF_4	Tetrafluoroboratos
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
Co	Cobalto
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	Tetrafluoroborato de Cobalto II
Cr	Cromo
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido Cítrico
D_p	Diâmetro Médio das Nanogotas (nm)
D_p	Diâmetro Médio das Nanopartículas de Polímero (nm)
D_p	Diâmetro Médio Numérico das Nanopartículas de Polímero (nm)
D_p	Diâmetro Médio Mássico
D_i	Diâmetro de Partícula
Fe_3O_4	Óxido de Ferro
H	Campo Magnético
H_c	Campo Coercivo ou Coercividade
HCl	Ácido Clorídrico
Mn	Manganês
M_s	Magnetização de Saturação
M_r	Magnetização Remanescente ou Remante
NO_3	Nitratos
NaHCO_3	Bicarbonato de Sódio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel
OH	Hidroxila
SiO_2	Dióxido de Silício
TiO_2	Dióxido de Titânio
ZnO	Óxido Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	<i>Objetivos</i>	3
	CAPÍTULO II	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	<i>Polimerização em Miniemulsão Direta.....</i>	5
2.1.1	Iniciadores	8
2.1.2	Mecanismos de Nucleação.....	8
2.1.3	Distribuição de Tamanho das Gotas e Estabilidade Coloidal	9
2.1.3.1	Sistemas de Dispersão.....	10
2.1.3.2	Estabilidade Coloidal	10
2.2	<i>Polimerização em Miniemulsão Inversa.....</i>	14
2.2.1	Mecanismos de Nucleação.....	16
2.2.2	Distribuição de Tamanho das Gotas e Estabilidade Coloidal	17
2.3	<i>Encapsulação de Nanopartículas Inorgânicas</i>	19
2.3.1	Encapsulação de Nanopartículas Inorgânicas pela técnica de Polimerização em Miniemulsão.....	24
2.3.2	Modificação de Superfície das Partículas Magnéticas para Encapsulação via Miniemulsão.....	30
2.3.2.1	Uso de Surfatante e/ou Estabilizador	31
2.3.2.2	Modificação Química.....	33
2.3.3	Magnetização e Materiais Magnéticos.....	35
2.3.4	Materiais para Aplicações Tradicionais.....	41
2.3.4.1	Nanopartículas Magnéticas	42
	CAPÍTULO III.....	44
3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL	44
3.1	<i>Introdução.....</i>	44
3.2	<i>Material e Métodos</i>	44
3.2.1	Análise Microestrutural	44
3.2.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)	45

3.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)...	45
3.2.2	Composição Química e Natureza de Superfície.....	45
3.2.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	45
3.2.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	
(EDS)		46
3.2.2.3	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)....	46
3.2.2.4	Espectroscopia de Infravermelho com	
Transformada de Fourier (FTIR)		46
3.2.3	Tamanho de Partícula	47
3.2.4	Comportamento Térmico	47
3.2.5	Magnetização de amostra Vibrante (MAV)	47
3.2.6	Medida de pH.....	48
3.2.6.1	Efeito do pH na Estabilidade das NPs de Níquel em	
Água		48
3.2.7	Medida de Potencial Zeta.....	48
3.3	<i>Resultados e Discussão</i>	49
3.3.1	Análise Microestrutural e Tamanho de Partícula	49
3.3.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta	
Resolução (MEV-FEG)		49
3.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)...	50
3.3.2	Composição Química e Natureza de Superfície.....	51
3.3.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	51
3.3.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	
(EDS)		52
3.3.2.3	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)....	53
3.3.2.4	Espectroscopia de Infravermelho com	
Transformada de Fourier (FTIR)		55
3.3.3	Comportamento Térmico	57
3.3.3.1	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria	
Derivada (DTG)57		
3.3.4	Magnetização de Amostra Vibrante (MAV)	58
3.3.5	Medida pH	60
3.3.5.1	Efeito do pH na Estabilidade das NPs de Níquel em	
Água		60
3.3.6	Potencial Zeta	61
3.4	<i>Conclusão</i>	63
CAPÍTULO IV		65

4 ENCAPSULAÇÃO DO NÍQUEL PELA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO.....65

4.1	<i>Introdução</i>	65
4.2	<i>Material e Métodos</i>	66
4.2.1	Preparo das Nanopartículas de Níquel com Ácido Oléico	67
4.2.2	Preparo da Polimerização em Miniemulsão Utilizando Ni/AO	68
4.2.3	Nanopartículas de Níquel Funcionalizadas com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPS).....	74
4.2.4	Preparo da Polimerização em Miniemulsão Utilizando NPs de Níquel Funcionalizadas com MPS	77
4.2.5	Caracterização do Látex	80
4.2.5.1	Conversão por Gravimetria.....	80
4.2.5.2	Morfologia das Nanopartículas Poliméricas	80
4.2.5.3	Tamanho Médio das Partículas	81
4.2.5.4	Composição Química (FTIR).....	81
4.2.5.5	Análise Termogravimétrica (TG).....	81
4.2.5.6	Magnetização de Amostra Vibrante.....	81
4.3	<i>Resultados e Discussão</i>	82
4.3.1	Nanopartículas Níquel com Ácido Oléico	82
4.3.2	Reações de Polimerização de Estireno e de Metacrilato de Metila em Miniemulsão sem a Adição das NPs de Ni (Reações brancas)	87
4.3.3	Encapsulação das Nanopartículas de Níquel com Ácido Oléico	93
4.3.3.1	Reações de Polimerização de Estireno.....	93
4.3.3.2	Reações de Polimerização do Metacrilato de Metila	96
4.3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	104
4.3.3.4	Propriedades Magnéticas	106
4.3.4	Nanopartículas de Níquel Funcionalizadas com Trimetoxisilano Propil Metacrilato (MPS).....	113
4.3.5	Encapsulação das NPs de Níquel Funcionalizadas com MPS através polimerização em Miniemulsão.....	114
4.3.5.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	120
4.3.5.2	Propriedades Magnéticas	121
4.3.6	Conclusões Gerais	124
	CAPÍTULO V	126

5 ENCAPSULAÇÃO DE NPs DE NÍQUEL PELA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO INVERSA 126

5.1	<i>Introdução</i>	126
5.2	<i>Material e Métodos</i>	127
5.2.1	Reagentes	127
5.2.2	Estudo da Dispersão das Nanopartículas Níquel em Meio Polar	128
5.2.3	Encapsulação das Nanopartículas de Níquel Estabilizadas via Polimerização Miniemulsão Inversa	129
5.2.4	Caracterização do Látex	133
5.2.4.1	Conversão obtida por Gravimetria	133
5.2.4.2	Morfologia das Nanopartículas	134
5.2.4.3	Tamanho de Partícula e Índice de Polidispersão	134
5.2.4.4	Composição Química (EDS)	134
5.2.4.5	Análise Termogravimétrica (TG)	134
5.2.4.6	Magnetometria de Amostra Vibrante (MVA)	134
5.3	<i>Resultados e Discussões</i>	135
5.3.1	Estudo da Dispersão das Nanopartículas Níquel em Meio Polar	135
5.3.2	Encapsulação das Nanopartículas de Níquel Estabilizadas com Brij 76 via Polimerização em Miniemulsão Inversa	139
5.3.2.1	Propriedades Magnéticas dos Látex de PAAm/Ni	155
5.3.3	Conclusões	160

CAPÍTULO VI162

6 CONCLUSÕES162

CAPÍTULO VII164

7 Referencias Bibliográficas164

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o desenvolvimento de partículas poliméricas magnéticas tem atraído o interesse de muitos pesquisadores por representarem uma nova classe de materiais. Materiais poliméricos orgânicos, com excelentes propriedades ópticas, boa flexibilidade e resistência são fáceis de processar e podem melhorar a fragilidade dos materiais inorgânicos. Desta forma é possível combinar as vantagens dos polímeros, como elasticidade, transparência e propriedades dielétricas e também as das nanopartículas inorgânicas, por exemplo, de absorção específica de luz, efeitos de magnetorresistência, atividade química e catálise. Nanopartículas magnéticas, com ou sem revestimento de polímero, podem ser usadas em segmentação magnética de drogas, engenharia de tecidos, ressonância magnética, e na orientação magnética dos sistemas de partículas para processos específicos de entrega da droga. Existem também várias aplicações para dispositivos mecânicos e elétricos, que aproveitam as propriedades de ferrofluidos, por exemplo, em alto-falantes, selos e sensores (MAHDAVIAN *et al.*, 2008).

Neste contexto as nanopartículas (NPs) de níquel (Ni) tem atraído atenção por apresentarem propriedades magnéticas e de blindagem eletromagnética. Isto possibilita a aplicações em mídia magnética para gravação, em recobrimento de superfícies para evitar interferência em telecomunicações, tratamento de resíduos de óleo industrial com partículas metálicas, catálise e materiais eletro-condutores (CARREÑO, 2002; CHEN *et al.*, 2009). Entretanto, estas partículas de Ni tem forte tendência a se agregar em grandes grupos devido à atração magnética (dipolar anisotrópica) perdendo, assim suas propriedades magnéticas específicas associados ao domínio das nanoestruturas. Além disso, devido a alta reatividade do níquel com o oxigênio e a elevada área superficial das nanopartículas magnéticas estas podem oxidar rapidamente a sua superfície. Este problema de oxidação e agregação das nanopartículas magnéticas pode ser superado a partir da encapsulação com um polímero que apresente caráter semelhante ao do agente compatibilizante empregado na modificação superficial da partícula inorgânica. O resultado é o aumento das interações interfaciais entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica viabilizando a sua encapsulação.

A encapsulação com polímeros de partículas inorgânicas de tamanhos submicrométricos, como o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), magnetita (Fe_3O_4), ouro (Au) e prata (Ag), vem sendo amplamente investigada através da utilização de diferentes métodos de polimerização, incluindo polimerização em emulsão, polimerização interfacial, polimerização em suspensão e, mais recentemente, a polimerização em miniemulsão. Os resultados obtidos pela técnica da polimerização em miniemulsão tem se mostrado promissores por apresentar a vantagem das partículas inorgânicas poderem ser dispersas diretamente nas gotas de monômero, tornando-se encapsuladas quando as gotas da miniemulsão são polimerizadas (ERDEM *et al.*, 2000).

Miniemulsões são classicamente classificadas como sistemas heterogêneos, onde nanogotas estáveis com diâmetro médio entre 50 – 500 nm se encontram dispersas na fase contínua. Dependendo da polaridade do meio contínuo e da fase dispersa, da concentração de cada fase e do agente tensoativo utilizado, miniemulsões direta ou inversa podem ser obtidas. As formulações são drasticamente diferentes, contudo o conceito de estabilidade se aplica da miniemulsão direta a inversa (LANDFESTER, 2006). No caso de uma miniemulsão inversa com uma formulação apropriada, a polimerização ocorrerá nas nanogotas hidrofílicas e, idealmente, não haverá transporte de massa entre as gotas, as quais atuam como nanorreatores. Assim, a miniemulsão inversa apresenta as mesmas características típicas da miniemulsão convencional, como nucleação das gotas e distribuição uniforme do tamanho das partículas (LANDFESTER, 2006).

Para promover a encapsulação de NPs inorgânicas através da técnica de miniemulsão, a relação a ser estabelecida entre carga-polímero deve ser quimicamente ajustada para obter um sistema favorecido termodinamicamente. As rotas de síntese, para encapsulação de nanocargas pela polimerização em miniemulsão, são função da natureza do constituinte inorgânico (superfície química da carga inorgânica) e do procedimento a ser empregado na compatibilização das cargas com a matriz polimérica (modificação química de superfície da nanocarga) para que a carga possa ser inserida no processo.

Para a encapsulação de NPs de níquel diferentes métodos de polimerização foram utilizados Xu *et al.* (2008) sintetizaram composto eletromagnético com microestrutura Pirrol/Ni a partir da polimerização química oxidativa *in situ*. A partir do processo de polimerização química oxidativa, Dong *et al.* (2008) preparam nanocompósito de Polianilina/Ni com propriedades eletromagnéticas. A técnica de polimerização ATRP foi utilizada por Chen *et al.* (2009) para preparar partículas de poli(n-

isopropilacrilamida) PNiPAM e poli(metacrilato de metila) PMMA contendo níquel. No entanto, não foi encontrada na literatura aberta nenhum trabalho em que tenha sido utilizada a técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação de nanopartículas de níquel. Além disso, vale ressaltar que não foi encontrado nenhum trabalho em que se tenha encapsulado qualquer tipo de nanopartícula metálica via polimerização em miniemulsão inversa. Portanto, a proposta de trabalho que visa o estudo da encapsulação de nanopartículas de níquel via polimerização em miniemulsão direta e inversa é original e relevante do ponto de vista técnico-científico.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da encapsulação das nanopartículas de níquel via a técnica de polimerização em miniemulsão direta e inversa, buscando sintetizar um látex que contenha nanopartículas de níquel na sua constituição, de modo a apresentar propriedades magnéticas.

Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos secundários foram delineados:

- ↳ Caracterização das nanopartículas de níquel através das técnicas de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Análise Termogravimétrica (TG), Potencial Zeta e medidas de pH;
- ↳ Encapsulação de NPs de níquel, recobertas com ácido oléico (AO), com poliestireno e poli(metacrilato de metila) através da técnica de polimerização em miniemulsão direta. Avaliação das propriedades finais do látex, tais como morfologia, e verificando a incorporação das NPs inorgânicas na matriz polimérica através das micrografias (MET e MET-MEV), avaliando também as propriedades magnéticas finais.
- ↳ Encapsulação de NPs de níquel superficialmente modificadas com trimetoxisilano propil metacrilato (MPS) através polimerização em miniemulsão direta do estireno e do metacrilato de metila. Avaliação das propriedades finais do látex, tais como morfologia, e verificando a incorporação das NPs inorgânicas na matriz polimérica

através das micrografias (MET e MET-MEV), avaliando também as propriedades magnéticas finais.

↳ Encapsulação de NPs de níquel através da polimerização em miniemulsão inversa da acrilamida avaliando a utilização de diferentes sais como lipófilos na morfologia e estabilidade das miniemulsões. Avaliação das propriedades finais do látex, tais como morfologia, verificando a incorporação das NPs inorgânicas na matriz polimérica através das micrografias (MET e MET-MEV) e EDS, avaliando também as propriedades magnéticas finais.

Para facilitar a apresentação e compreensão, este trabalho foi dividido em seis capítulos. O Capítulo II apresenta os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho a partir de uma breve revisão bibliográfica sobre o processo de polimerização em miniemulsão, a encapsulação de partículas inorgânicas e propriedades magnéticas. No Capítulo III é descrita a caracterização das nanopartículas de níquel introduzidas no processo de polimerização em miniemulsão. No Capítulo IV é abordada a encapsulação das nanopartículas de níquel pela técnica de miniemulsão utilizando ácido oléico e MPS como compatibilizantes. No Capítulo V é apresentada a encapsulação das nanopartículas de níquel na matriz de poliacrilamida através de miniemulsão inversa, bem como a caracterização do látex. E finalmente, no Capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

CAPÍTULO II

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

Albert Einstein

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o sistema de polimerização em miniemulsão, técnica que é empregada na encapsulação. Além disso, temas relacionados ao processo, como os mecanismos da nucleação, a dispersão das gotas e a estabilidade coloidal, a influência do surfatante e do co-estabilizador, vantagens e desvantagens da técnica serão abordados detalhadamente. Serão também explanados os principais conceitos e particularidades da polimerização em miniemulsão inversa.

Em seguida será apresentada uma revisão sobre a encapsulação de partículas inorgânicas por diferentes técnicas, destacando as vantagens e desvantagens da técnica de polimerização em miniemulsão. Neste item serão enfatizadas a natureza química das nanopartículas de níquel e a compatibilidade das cargas com a matriz polimérica através da modificação química de superfície. Conceitos relacionados às propriedades magnéticas das nanopartículas inorgânicas também serão abordados.

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DIRETA

Diversos trabalhos disponíveis na literatura mostram que as características da polimerização em miniemulsão apresentam vantagens em relação às outras técnicas, tais como a polimerização em suspensão e em emulsão, quando utilizada como um método de encapsulação (TIARKS *et al.*, 2001; ANTONIETTI *et al.*, 2002; PARK, *et al.*, 2005; FONTENOT *et al.*, 1993). Tais vantagens se devem, principalmente, ao mecanismo de nucleação das gotas e à polimerização destas, resultando em um látex. Classicamente, miniemulsões são definidas como dispersões aquosas de gotículas de óleo relativamente estáveis dentro de uma faixa de tamanho de 50-500 nm. São preparadas através de um sistema contendo a fase orgânica, água, um surfatante e um co-estabilizador (LANDFESTER *et al.*, 1999). Portanto, na primeira etapa do processo de polimerização em miniemulsão, gotas submicrométricas

são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase dispersa (monômero e co-estabilizador) e a fase contínua (caracterizada pela fase aquosa com surfatante) (LANDFESTER, 2006). Para que ocorra a dispersão é necessário aplicar um mecanismo de alto cisalhamento para alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio da taxa de quebra e coalescência. Na segunda etapa estas gotas são nucleadas e polimerizadas (LANDFESTER, 2006).

Apesar da importância da polimerização das nanogotas nos sistemas em miniemulsão ser reconhecida em diversos trabalhos há, ainda, muita discussão e controvérsias sobre o mecanismo de formação das nanopartículas. Segundo Antonietti *et al.* (2002) as gotas de monômero são o *locus* primário da polimerização, em que cada gota se torna o meio reacional, independentes umas das outras, enquanto a fase contínua é um excelente meio de transporte, por exemplo, de iniciador e calor. Assim, cada gota se comporta como um “nanorreator” e é possível discutir as demais particularidades deste processo. A Figura 2.1 ilustra um esquema representativo do mecanismo da polimerização em miniemulsão para a nucleação de uma gota pré-existente pela entrada, preferencialmente, de um radical livre para o caso de um iniciador solúvel na fase aquosa.

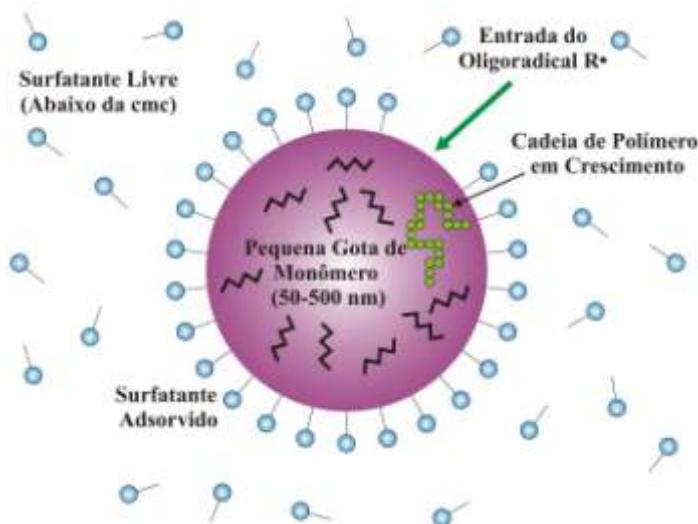


Figura 2.1 – Esquema representativo dos mecanismos da polimerização em miniemulsão. (ANDERSON, 2002; DA COSTA, 2010)

Contudo, de acordo com Asua (2002), nem todas as gotas precisam necessariamente ser nucleadas, podendo haver transporte de monômero entre as fases. O fato de todas ou quase todas as gotas serem nucleadas propiciam a redução ou total eliminação da necessidade de transporte de massa do monômero pela a fase aquosa. Este é o diferencial e uma vantagem do processo de polimerização em miniemulsão em relação ao de emulsão. Sabe-se que na polimerização em emulsão convencional, a reação de propagação de cadeia ocorre inicialmente na fase aquosa ou nas micelas inchadas com monômero e, posteriormente, nas partículas poliméricas (MILLER *et al.*, 1994) enquanto, na miniemulsão, isto ocorre principalmente nas gotas monoméricas.

Como a concentração de surfatante livre em emulsões convencionais está acima da concentração crítica micelar (CMC) a formação de agregados coloidais é possível devido ao fato de estes compostos orgânicos apresentarem grupamentos de polaridades opostas nas extremidades. Ou seja, surfatantes tem a habilidade de formar micelas as quais possuem um centro hidrofóbico, tendo a capacidade de armazenar monômero no seu interior. Com o uso de iniciadores hidrossolúveis nas micelas, a entrada de radicais nas gotas monoméricas é insignificante devido ao tamanho médio das mesmas. Dessa forma, as gotas iniciais são consideradas apenas reservatórios de monômero, as quais alimentam o sistema para o crescimento das partículas poliméricas, enquanto a reação de polimerização ocorre nas partículas poliméricas dispersas na fase aquosa, com diâmetro entre 20 e 1000 nm. As gotas iniciais de monômero apresentam tamanho grande, correspondendo a um número de gotas menor que o número de micelas e de partículas poliméricas, resultando em uma baixa área superficial total para competir pela entrada dos radicais e contribuir para que as gotas monoméricas atuem apenas como reservatórios.

A polimerização em miniemulsão apresenta um comportamento cinético diferenciado devido ao fato de que a área total das gotas ser suficientemente grande (ASUA, 2002). Desta forma, estas gotas de tamanho nanométrico, além de serem capazes de competir para capturar os radicais, também requerem uma quantidade maior de surfatante para alcançar a estabilidade. Conseqüentemente espera-se que não haja surfatante livre para a formação de micelas ou para estabilizar partículas poliméricas formadas a partir de outro mecanismo de nucleação homogênea.

2.1.1 INICIADORES

Sabe-se que o termo miniemulsão é usado para sistemas nos quais ocorre, predominantemente, nucleação das gotas. Para tanto, é necessário garantir que as gotas sejam capazes de competir para capturar os radicais formados na decomposição do iniciador, iniciando a polimerização. Garantindo a capacidade de competição para capturar os radicais, tanto iniciadores hidrossolúveis quanto organossolúveis podem ser aplicados. Porém, a escolha do tipo de iniciador pode influenciar o tipo de nucleação, conseqüentemente afetando a morfologia da partícula na polimerização em miniemulsão (GHAZALY *et al.*, 2001). Com o uso de um iniciador hidrossolúvel ocorre decomposição térmica, formando radicais na fase aquosa que se propagam e atingem um tamanho crítico, entrando nas gotas monoméricas. Durante a propagação na fase aquosa é possível que alguns radicais oligoméricos continuem propagando e precipitem, ocorrendo nucleação homogênea (LUO *et al.*, 2004). Desta forma, para limitar a nucleação homogênea, assim como a degradação difusional do monômero, iniciadores hidrofóbicos podem ser aplicados.

Iniciadores organossolúveis produzem radicais principalmente no interior das nanogotas monoméricas, porém a eficiência destes em inicializar a polimerização é limitada pelo pequeno volume ao qual estão restritos. Portanto, a probabilidade de dois radicais se encontrarem e terminarem a reação é grande (AUTRAN *et al.*, 2007). A consequência deste fato é que, nas mesmas concentrações aplicadas de iniciadores, a cinética da polimerização para iniciadores organossolúveis é mais lenta quando comparada aos iniciadores hidrossolúveis.

2.1.2 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO

Apesar de o mecanismo de nucleação de gotas ser a principal característica da miniemulsão, outros mecanismos de nucleação de partículas indesejados podem eventualmente ocorrer, tais como nucleação micelar ou homogênea.

Segundo Asua (2002), quando são usados iniciadores hidrossolúveis a nucleação de partículas envolve processos paralelos. Inicialmente ocorre a formação do radical a partir da decomposição do iniciador que se encontra na fase aquosa. Devido à alta hidrossolubilidade destes, estes não são capazes de entrar nas gotas monoméricas ou nas micelas. A polimerização dos radicais ocorre na fase aquosa a partir da dessorção do monômero das gotas, resultando em oligômeros e, no decorrer do crescimento destes radicais, estes se

tornam hidrofóbicos, adquirindo a capacidade de entrar nas gotas monoméricas. Isto caracteriza a nucleação das gotas ou, ainda, a entrada nas micelas pré-existentes, denominada nucleação micelar. Se este radical continuar crescendo na fase aquosa até atingir um segundo tamanho crítico, ocorrerá precipitação, dando origem a novas partículas, o que caracteriza a nucleação homogênea.

A fração de partículas formadas a partir de nucleação das gotas deve ser considerada, uma vez que esta depende essencialmente do número de gotas, de micelas, dos valores das taxas de entrada dos radicais nas gotas e nas micelas e da velocidade de propagação na fase aquosa (ASUA, 2002). A concentração de micelas no meio pode ser controlada a partir da concentração de surfatante e do ajuste das condições de homogeneização.

Sabe-se que a concentração de surfatante livre em miniemulsões deve se encontrar abaixo da concentração micelar crítica, CMC, com o objetivo de se evitar a formação de micelas. A CMC é a concentração acima da qual o agente de superfície apresenta a primeira formação de micelas na solução.

Não havendo micelas no sistema, a fração de partículas formadas a partir da nucleação das gotas depende exclusivamente da fração de radicais capturados pelas nanogotas, enquanto a fração resultante sofre precipitação na fase aquosa (nucleação homogênea). Huang *et al.* (1998) observaram que aumentando a concentração de surfatante, mantendo-a ainda abaixo da CMC na fase aquosa, aumenta-se a fração de partículas formadas a partir da nucleação homogênea. Uma vez que os oligômeros formados tem mais surfatante disponível para proporcionar estabilidade, é possível que estes ultrapassem o comprimento crítico de cadeia.

A discussão acima se refere às polimerizações iniciadas com um iniciador hidrossolúvel. Quando um iniciador organossolúvel é aplicado, nucleações das gotas são preferenciais, uma vez que os radicais do iniciador já se encontram na gota monomérica. Contudo, este iniciador apresenta outras particularidades, as quais serão discutidas a seguir.

2.1.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS GOTAS E ESTABILIDADE COLOIDAL

Para garantir a preservação da identidade das nanogotas, ou seja, distribuição de tamanho e tamanho médio das nanopartículas, co-estabilizador e surfatantes são adicionados ao processo, prevenindo a degradação difusional e a coalescência, respectivamente. Entretanto, a preservação da identidade das nanogotas só é conquistada quando ocorre

a nucleação das gotas, um fator primordial. Visto que este mecanismo de nucleação é fortemente influenciado pelo número e tamanho médio de partículas, um sistema de homogeneização adequado é requerido.

2.1.3.1 Sistemas de Dispersão

A dispersão das miniemulsões pode ser obtida por meio de diferentes métodos, uma vez que diferentes equipamentos estão disponíveis comercialmente. Os mais importantes são sistemas do tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão, visto que estes promovem uma dispersão homogênea para uma emulsificação com grandes volumes. Já a sonificação é usada, especialmente, para a homogeneização de pequenas quantidades, comum em escala laboratorial. Este equipamento envolve diversos mecanismos possíveis para o rompimento e formação da gota sob a influência do ultrassom (US). Um deles é a formação das gotas em consequência das oscilações instáveis da interface líquido-líquido (LANDFESTER 2006).

A sonificação (US) cria uma miniemulsão que é dependente do tempo de US, sendo que o tamanho das gotículas deve diminuir com o tempo de sonificação. Inicialmente a redução de tamanho é pronunciada e, com o aumento do tempo de exposição, o tamanho da gota tende a valores assintóticos que dependem da formulação, da energia embutida e da quantidade do meio reacional (ASUA, 2002).

No decorrer do processo de sonificação, mais gotas menores são formadas e estas podem colidir com outras no meio reacional. A partir disto, difusão, rompimento e colisão ocorrem simultaneamente durante a sonificação. Após a sonificação, mecanismos que levam ao aumento do tamanho das gotas, como difusão e colisão, podem continuar a ocorrer, mas não o rompimento. Segundo Huang *et al.* (2006), desta forma, quanto maior a área total das nanogotas formadas, menor é o percentual de área recoberta pelo surfatante disponível (para uma dada concentração de surfatante), reduzindo a estabilidade contra coalescência e resultando na obtenção de tamanhos médio de nanogotas maiores.

2.1.3.2 Estabilidade Coloidal

A estabilidade de miniemulsões, uma vez que estas são formadas, é de extrema importância na nucleação das gotas. Por este motivo a

estabilidade, tanto no período da formação da miniemulsão quanto durante o processo de polimerização, deve ser controlada.

A princípio existem dois mecanismos que podem alterar o número e o tamanho das gotículas: a degradação difusional (*Ostwald ripening*) e a coalescência entre as gotas. Estes mecanismos podem ser observados na Figura 2.2.

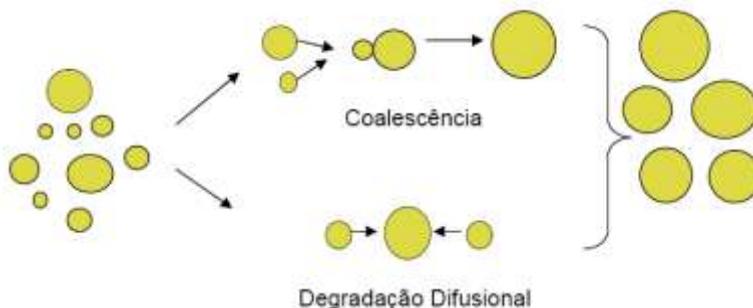


Figura 2.2 – Mecanismo de degradação por coalescência e por degradação difusional.

A transferência de massa das gotas menores para as maiores é denominada como degradação difusional, ou ainda, *Ostwald ripening*, a qual determina a distribuição de tamanhos. Se as gotas pequenas não estão estabilizadas contra a degradação difusional, o material contido nestas migrarão para gotas maiores, aumentando o tamanho médio das gotas.

Segundo Fontenot *et al.* (1993) a transferência de massa entre as gotas de monômero ocorre devido ao fato de as nanogotas apresentarem diferentes tamanhos, ou seja, uma distribuição larga de tamanhos. Desta forma, de acordo com os autores, se cada gota contiver certa concentração de um composto hidrofóbico, esta difusão de massa ocorrerá limitadamente, uma vez que a adição deste desfavorece o processo de *Ostwald ripening*.

Na literatura este composto hidrofóbico é denominado por termos como co-estabilizador, agente hidrofóbico e, ainda, co-surfatante. Contudo, o último termo deve ser evitado. De acordo com Landfester *et al.* (1999), devido ao fato de o agente hidrofóbico não apresentar atividade de superfície.

O co-estabilizador refere-se a um composto que contém propriedades como alta solubilidade no monômero, aumentando a

interação entre os dois compostos, e baixa solubilidade em água, garantindo que o mesmo se encontre nas gotas monoméricas. O fato de um co-estabilizador requerer baixa massa molar está baseado em cálculos teóricos, segundo Ugestald (1980, *apud* SCHORK *et al.*, 2005).

No processo de encapsulação de nanopartículas inorgânicas é possível observar um aumento da concentração do hidrófobo no preparo da miniemulsão. Como mostra o trabalho de Lu *et al.* (2006) que com o aumento da concentração do hexadecano de 3% para 12% em relação ao monômero e de Fe_3O_4 na encapsulação da magnetita, pela técnica de miniemulsão, foi possível observar uma melhora na incorporação da partícula inorgânica, bem como produzir um látex com estreita distribuição dos tamanhos de partículas. Neste caso a concentração de hexadecano (HD) utilizada na síntese de nanopartículas poliméricas magnéticas foi bem maior que a utilizada na miniemulsão convencional sem incorporação de partículas inorgânicas (LU *et al.*, 2006).

Através da adição de certa quantidade de polímero (aproximadamente 1% em relação ao monômero) na fase monomérica antes da formação da miniemulsão com o objetivo de criar “partículas de polímero” com baixa conversão (MILLER, 1994), a eficiência da nucleação das gotas na miniemulsão pode ser aumentada. O polímero adicionado atua de forma a garantir a existência de todas as gotas, não permitindo o desaparecimento das mesmas por difusão do monômero. Uma vez que o polímero é grande demais para possuir qualquer solubilidade em água, este permanece nas gotas originais de monômero, a não ser que ocorra alguma instabilidade coloidal (EL-AASSER e SUDOL, 2004). Para a comprovação desta teoria, testes foram realizados incluindo a adição de diferentes tipos de polímeros (poli(acrilato de *n*-butila), poli(acrilato de 2-etila-hexila), poli(acrilato de laurila) e poli(acetato de vinila); todos com massa molar aproximada de 100.000 g/mol em miniemulsões de estireno e variações na composição da fase monomérica (acrilato de *n*butila, estireno/acrilato de butila e metacrilato de metila) (ANDERSON, 2002).

Reimers e Skork (1996) relataram o uso de PMMA para estabilizar miniemulsões de MMA para que a nucleação das gotículas fosse predominante. Emulsões estabilizadas de forma a evitar a degradação difusional, pela incorporação de polímero como co-estabilizador polimérico, foram preparadas e polimerizadas. A presença de grande número de pequenas gotículas mudou o mecanismo de nucleação micelar (ou homogênea) para nucleação das gotas. Os diâmetros das gotículas estavam na faixa de tamanhos de partículas classificadas como miniemulsão e com distribuição estreita. As taxas de

reação observadas foram dependentes da quantidade de co-estabilizador polimérico. Os látices sintetizados com o co-estabilizador polimérico apresentaram menor polidispersão (1,006) do que outros látices preparados a partir de microemulsões (1,049) ou miniemulsões a partir exclusivamente de co-estabilizador alceno (1,037).

Lelu *et al.* (2003) utilizaram PS como co-estabilizador na polimerização em miniemulsão para encapsulação de uma carga inorgânica. Ma *et al.* (2003) utilizaram PMMA para estabilizar miniemulsões de MMA em uma polimerização contínua em CSTR.

Diversos trabalhos sobre a polimerização em miniemulsão de híbridos tem utilizado alquilas (WU *et al.*, 1999), poliéster (TSAVALAS *et al.*, 2000) ou poliuretano (DONG *et al.*, 2000), assim como co-estabilizadores ou, ainda, como um componente da partícula híbrida. Como na maioria destes materiais o co-estabilizador foi acrescentado em teores superiores aos normalmente utilizados, não é surpreendente que sejam eficazes.

Além da difusão molecular da fase dispersa, uma desestabilização da miniemulsão também pode ocorrer pelo processo de colisão ou coalescência. Isto ocorre quando duas ou mais gotas estão suficientemente próximas para permitir o contato destas, e assim tendem a formar uma única gota maior.

Da mesma forma que os co-estabilizadores, surfatantes tem efeito sobre as características dos polímeros, afetando as propriedades do látex formado. Além deste fato, alguns tipos de surfatantes limitam a aplicação do produto, conseqüentemente, a sua escolha se torna ainda mais relevante.

Diversos trabalhos na literatura apresentam o dodecil sulfato de sódio, SDS, surfatante aniônico, como um sistema modelo (LANDFESTER, 2003). Contudo, trabalhos recentes discutem a utilização de surfatantes iônicos (catiônicos e aniônicos) e não iônicos para a estabilização das miniemulsões.

O controle de ambos os processos é necessário na obtenção de uma formulação de miniemulsão estável. A coalescência pode ser controlada pelo uso de um surfatante eficaz, o qual promove a estabilização eletrostática e/ou estérica das gotas (CHOU *et al.*, 1980). Já a degradação difusional pode ser suprimida pela adição de um co-estabilizador à fase dispersa.

De acordo com Antonietti *et al.* (2002) as quantidades e propriedades do surfatante e do co-estabilizador são os fatores chaves da formulação de miniemulsão. Uma vez que 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 a pressão osmótica das gotas. Sendo que a primeira depende da tensão interfacial determinada pelo tipo e quantidade de surfatante adicionado, enquanto esta depende tanto da massa molar do agente hidrofóbico aplicado quanto da sua concentração (ANTONIETTI *et al.*, 2002).

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO INVERSA

Miniemulsões são classicamente classificadas como sistemas heterogêneos, no qual nanogotas estáveis com diâmetro médio entre 50 – 500 nm se encontram dispersas na fase contínua. Dependendo da polaridade do meio contínuo e da fase dispersa, miniemulsões direta ou inversa podem ser obtidas. Dessa forma, as formulações são opostas para os processos, contudo o conceito de estabilidade da miniemulsão direta se aplica à inversa. A Figura 2.3 apresenta uma comparação entre as miniemulsões direta e inversa, onde se observa que uma miniemulsão inversa apresenta nanogotas aquosas dispersas em uma fase contínua orgânica. A estabilização da miniemulsão inversa é alcançada pelo uso de um surfatante eficiente para evitar a coagulação e pelo uso de co-estabilizador para prevenir a degradação difusional (LANDFESTER, 2006).

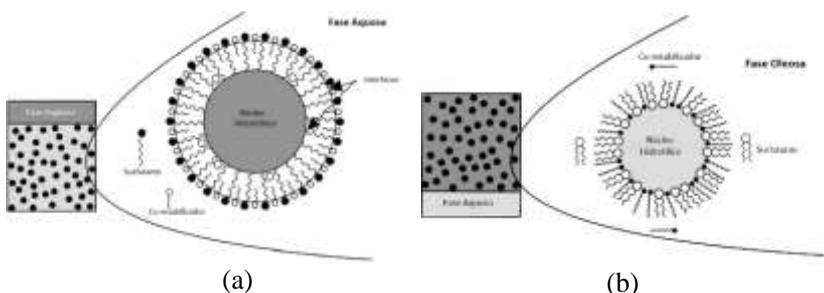


Figura 2.3 – Comparação entre miniemulsão a) direta e b) inversa (CAPEK, 2010).

A técnica de polimerização em miniemulsão inversa pode ser utilizada com o objetivo de produzir nanopartículas hidrofílicas, as quais são geradas a partir da sonificação de uma fase polar contendo monômero hidrofílico, água, surfatante e co-estabilizador em um solvente orgânico como fase apolar contínua (CAPEK, 2010). Monômeros hidrofílicos, tais quais acrilato de hidroxietila, acrilamida e ácido acrílico são miniemulsificados em meios apolares. Normalmente

hidrocarbonetos alifáticos são usados como um meio contínuo apolar, como ciclohexano, hexadecano e hidrocarboneto isoparafínico (Isopar M).

Todavia, o problema principal no preparo de miniemulsões inversas é a estabilidade antes e durante a polimerização das nanogotas monoméricas. Tal dificuldade é maior em emulsões inversas quando comparada a diretas, o que se deve ao fato de o surfatante estar menos agregado na superfície da partícula e o monômero se encontrar dissolvido na fase aquosa (CAPEK, 2010).

Os surfatantes usualmente utilizados em miniemulsões inversas são essencialmente hidrofóbicos e apresentam valores de HLB (balanço hidrofílico/lipofílico) entre 4 e 6. Os valores de HLB foram propostos por Griffin (1949) para obter uma estimativa quantitativa da eficiência emulsificante. Estes valores são atribuídos em uma escala adimensional, onde o HLB de um surfatante aumenta proporcionalmente ao aumento da polaridade da molécula, ou seja, com o aumento da solubilidade do surfatante no meio aquoso.

Na miniemulsão inversa, como co-estabilizador é aplicado, normalmente um agente lipofóbico que, além de retardar a degradação difusional monomérica das nanogotas, mantém o tamanho das pequenas gotas estáveis presentes e geradas na etapa de homogeneização do sistema. Em miniemulsões inversas, sais hidrofílicos são extensamente aplicados como agentes lipofóbicos para aumentar a estabilidade das gotas, sendo os sais de sódio predominantemente utilizados (CAO *et al.*, 2010).

Devido à presença destes agentes lipofóbicos, ou ainda, agentes osmóticos, os quais não se difundem de uma gota para outra, a energia de Gibbs nas nanogotas é diminuída, desta forma diminui-se a força motriz que levaria a difusão do monômero para a fase contínua, prevenindo a degradação difusional (CAPEK, 2010).

Uma vez alcançado um estado de equilíbrio, caracterizado pela taxa de quebra (fissão) e coalescência (fusão) após a etapa de sonificação, obtém-se um diâmetro médio de nanogotas entre 50 – 500 nm. Devido ao pequeno diâmetro médio das gotas, uma grande área total, todo o surfatante presente se encontra adsorvido na superfície das nanogotas, não havendo surfatante livre para a formação de micelas. Assim, a nucleação e a polimerização ocorrem predominantemente nas nanogotas monoméricas aquosas.

A polimerização em emulsão inversa é uma tecnologia amplamente aplicada para a síntese de macromoléculas de alta massa molar solúvel em água (FARINATO *et al.*, 1999), devido ao fato que

altas concentrações de monômero podem ser contidas nas gotículas aquosas, mantendo a relação monômero/polímero. Estes polímeros, que são geralmente baseados na copolimerização da acrilamida com monômeros, aniônicos ou catiônicos, são aplicados como surfatantes, compatibilizantes, floculantes, auxiliares de retenção em fabricação de papel, no tratamento de água potável e resíduos de mineração, como modificadores na reologia da recuperação de óleo e cosméticos e na separação aquosa sólido-líquido (BUCHHOLZ *et al.*, 1992). Ao considerar as aplicações em tratamento de água residual, o desempenho do floculante é uma função da estrutura química do polímero, bem como da concentração. Além disso, a eficiência de um polímero está relacionada à capacidade de inverter completamente um sistema água/óleo, e rapidamente, em um excesso de água, ou salmoura, dependendo da aplicação (CAPEK, 2010).

2.2.1 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO

Assim como na polimerização em miniemulsão direta, na miniemulsão inversa almeja-se a nucleação das nanogotas. Portanto é necessário garantir que a concentração de surfatante se encontre abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Exatamente nesta concentração, mudanças abruptas em diversas propriedades da solução são observadas, tais como tensão interfacial, condutividade elétrica e turbidez. Para determinar a CMC medidas de tensão interfacial são usualmente utilizadas, uma vez que a técnica e o procedimento operacional do tensiômetro são bastante simples e os resultados de fácil análise e confiáveis (CHANG *et al.*, 1998). Para as miniemulsões diretas, as medidas de tensão interfacial entre a água e o ar são utilizadas para estimar a CMC enquanto, nas miniemulsões inversas, as tensões interfaciais entre a água e o agente hidrofóbico determinam o ponto da CMC e a percentagem de cobertura das gotas pelo surfatante (CAPEK, 2010).

Uma vez que a concentração do surfatante se encontra abaixo da CMC, a fração de partículas formadas a partir de nucleação das gotas depende essencialmente dos valores das taxas de entrada dos radicais nas gotas e da velocidade de propagação na fase orgânica (se forem usados iniciadores solúveis na fase contínua), enquanto a fração resultante sofre precipitação na fase orgânica, pelo mecanismo de nucleação homogênea. (ASUA, 2002).

Cao e Landfester (2010) investigaram a polimerização em miniemulsão inversa de N-isopropilacrilamida (NIPAM) aplicando-se

diferentes tipos de iniciadores, hidrossolúvel e hidrofóbico, e diferentes concentrações do sal hidrofílico tetrafluoroborato de cobalto II hexahidratado ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ou ainda, CoTFB) como lipófobos. A partir de análise do diâmetro por espalhamento dinâmico de luz (DSL) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), os autores observaram que o tipo de iniciador altera a fração de nanopartículas formadas a partir de nucleação homogênea. Ou seja, apesar da presença de um agente de pressão osmótica (lipófobo) na miniemulsão inversa, CoTFB, uma certa quantidade de moléculas de NIPAM não foi excluída da fase apolar contínua. Isto pode ser atribuído à baixa estabilidade das gotas, causando difusão molecular da NIPAM. Devido à presença de um iniciador hidrofóbico (AIBN), na fase contínua, o *locus* de iniciação neste sistema é a fase contínua, resultando em nanopartículas formadas a partir de nucleação homogênea. Com o aumento na quantidade de CoTFB houve redução do PDI e de partículas puras, resultando em maior estabilidade das gotas. A supressão da nucleação homogênea foi atribuída à baixa concentração de NIPAM na fase contínua.

Adicionalmente, aumentando a estabilidade das gotas, reduzindo a degradação difusional e a concentração de monômero na fase contínua e aplicando um iniciador hidrofílico a geração de oligômeros na fase contínua também pode ser reduzida, suprimindo a nucleação homogênea.

A polimerização via radicais livres é realizada com iniciadores solúveis na fase orgânica (2,2'-azo-bis-isobutironitrila, AIBN e peróxido de benzoíla), solúveis na fase aquosa (persulfato de potássio, KPS) e por sistemas de par redox (hidroperóxido de cumeno/cloreto de tionila). Para os iniciadores solúveis em água a taxa de reação é maior, mas a estabilidade da emulsão e a massa molecular do polímero são mais baixas, diferente do que ocorre para os iniciadores solúveis em óleo (KOBITSKAYA, 2008).

2.2.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS GOTAS E ESTABILIDADE COLOIDAL

Da mesma forma que as miniemulsões diretas, a estabilidade é de extrema importância nas miniemulsões inversas devido à sua influência na nucleação das gotas. Por isto a estabilidade, tanto no período da formação da miniemulsão quanto da polimerização, deve ser controlada e acompanhada. Da mesma forma que nas miniemulsões diretas, nas miniemulsões inversas também existem dois mecanismos que podem alterar o número e o tamanho das gotículas: a coalescência entre as gotas

e a degradação difusional (*Ostwald ripening*). Estes mecanismos podem ser minimizados, respectivamente, pelo uso de tipos e concentrações adequados de surfatantes e lipófilos.

Para a estabilização da miniemulsão inversa são recomendados surfatantes não-iônicos ou copolímeros de bloco anfífilos. Inúmeros surfatantes foram relatados, como o monododecil éter ($C_{18}EO_{10}$), dioctil-succinato de sódio (AOT), monooleato sorbitano (Span 80), e também copolímeros de bloco não-iônicos, como poli(etileno-co-butileno)-*b*-poli(óxido-etileno) (PE/B-EO), também chamado de KLE 6, que tem massa molar de $3.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e apresenta HLB igual a 3.9. Devido à sua natureza estérica, o surfatante copolímero de bloco demonstra maior eficiência, pois fornece estabilização estérica máxima, mecanismo predominante na emulsão inversa (LANDFESTER, 2006).

Com relação aos co-estabilizadores aplicados em miniemulsões inversas, Cao *et al.* (2010) investigaram o efeito de diferentes tipos de sais metálicos hidrofílicos, incluindo tetrafluoroboratos (BF_4^-) e nitratos (NO_3^-) ligados a diferentes cátions, tais como ferro, cobalto, zinco e cobre, sobre a estabilidade e diâmetro médio das nanogotas na polimerização em miniemulsão inversa do 2-hidroxietil metacrilato (HEMA).

Os autores observaram que, tanto para os sais de nitratos quanto para os de tetrafluoroboratos, o diâmetro médio das nanogotas não foi influenciado pelo tipo de cátion que formava o sal, mas pela concentração de sal e pelo tipo de ânion. Para ambos os ânions a dependência do tamanho das partículas e a distribuição do tamanho com a concentração do co-estabilizador foi semelhante. O tamanho das gotas inicialmente aumentou com o aumento da concentração de co-estabilizador até um diâmetro máximo e, posteriormente, diminuiu para um valor constante, no entanto a distribuição de tamanhos de partícula tornou-se mais larga.

Por outro lado, Cao *et al.* (2010) observaram que, para obter uma miniemulsão inversa estável é necessária uma concentração maior de sal de nitrato do que de sal de tetrafluoroborato. Os autores afirmam que isso se deve à maior estabilidade da pressão osmótica dentro das nanogotas devido à maior capacidade de dissolução do BF_4^- . Medidas de condutividade de eletrólito, para determinar o grau de dissociação confirmam que, para uma mesma concentração molar e com um mesmo cátion, os sais de tetrafluoroborato apresentam maior capacidade de dissociação, enquanto que a interação entre o grupo NO_3^- e o cátion é mais forte.

Além de estabilizar a pressão osmótica no interior das nanogotas, os sais hidrofílicos em miniemulsões inversas também influenciam fortemente as propriedades interfaciais entre a fase contínua e a fase dispersa. Além disso, havendo tensões interfaciais no sistema entre polímero e água, ocorre a separação de fases e a formação de nanocápsulas (CAO *et al.*, 2010).

2.3 ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS

A aplicação de nanopartículas inorgânicas, como cargas, é interessante pelo fato destas apresentarem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Vários autores tem descrito alterações nas propriedades ópticas, elétricas e/ou mecânicas de um material à medida que se passa da forma macrocristalina para um material constituído por partículas de dimensões nanométricas (TRINDADE *et al.*, 2001 e 2002).

As nanopartículas tem uma grande área e quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, assim como no seu comportamento térmico e/ou mecânico.

Conforme a aplicação desejada, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, na morfologia ou em propriedades, tais quais a resistência térmica ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO), (ORIAKHI, 2000). As nanopartículas de semicondutores, tais como CdS , ZnS , ou CdSe , tem também sido muito usadas devido às suas propriedades ópticas (TRINDADE *et al.*, 2002, RAJESHWAR *et al.*, 2001). Alguns dos exemplos mais citados na literatura são nanopartículas de TiO_2 na preparação de compósitos com aplicação na indústria de revestimentos e tintas (SERTCHOOK, 2003), e nanopartículas de SiO_2 , que podem conferir maior resistência mecânica aos nanocompósitos (GILMAN *et al.*, 2000; HSIUE *et al.*, 2001). Metais de transição nanoestruturados suportados com propriedades magnéticas e catalíticas vem sendo também estudados (POZNYAK *et al.*, 2000), visando ao aumento da superfície específica de adsorção, da seletividade catalítica e a otimização da distribuição e do tipo de partícula magnética, com o consequente aumento de

sensibilidade, redução da temperatura de trabalho e diminuição do tempo de resposta dos dispositivos (POZNYAK *et al.*, 2000).

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica (OU *et al.*, 1998), maior estabilidade térmica (ZHU *et al.*, 2001) ou com propriedades ópticas, magnéticas (MORAIS *et al.*, 2003) ou elétricas (DU *et al.*, 1998) superiores. As cargas tendo dimensões nanométricas (<100 nm) apresentam uma área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhora das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. Adicionalmente, o preparo de nanocompósitos poliméricos permite em muitos casos encontrar uma combinação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (ISHIZU *et al.*, 2003).

A encapsulação de partículas inorgânicas de tamanhos submicrométricos através da utilização de diferentes métodos de polimerização vem sendo investigada. Caris *et al.* (1989 e 1990) utilizaram a técnica de emulsão convencional para encapsular partículas de dióxido de titânio através da modificação da superfície das mesmas com agentes de acoplamento de titanato. Nos trabalhos de Janssen (1994) foi constatado que um aumento da eficiência de encapsulação foi alcançado através da adição semi-contínua do monômero no reator, com sistema de iniciação do tipo redox, após as partículas de dióxido de titânio terem sido modificadas com o uso de agentes de acoplamento. Ruckenstein *et al.* (1988 e 1990) utilizaram a polimerização em emulsão para a encapsulação de partículas de alumina de tamanhos submicrométricos com acrilamida reticulada. Furasawa *et al.* (1986) empregaram a polimerização em emulsão convencional para estudar a encapsulação de partículas de sílica através da dispersão das mesmas em água utilizando uma camada densa de hidroxipropilcelulose em uma solução de surfatante. A polimerização ocorreu na camada hidrofóbica das partículas de sílica, formada pela hidroxipropilcelulose e moléculas de surfatante adsorvidas.

A polimerização em dispersão foi também empregada para a encapsulação de partículas de sílica de tamanhos submicrométricos com diferentes tipos de polímeros, como poliestireno, polianilina e polipirrol (BOURGEAT-LAMI *et al.*, 1996 e 1998; TERRIL *et al.*, 1993; MAEDA *et al.*, 1995).

Liable *et al.* (1973) estudaram a encapsulação de partículas de pigmento contendo grupos hidroxila na superfície pelo uso de polímeros

quimicamente ativados, como o poliestireno com terminação clorosilano e alcóxido de silano. Ambos resultaram em um polímero quimicamente ligado à superfície das partículas do pigmento.

Lu *et al.* (2009) produziram nanopartículas de compósito polimérico magnético (MPSNPs) através da polimerização em emulsão semeada. As nanopartículas hidrofílicas de magnetita (HMPs) foram sintetizadas por um método de co-precipitação química, utilizando como agente compatibilizante o ácido oléico. O diâmetro médio obtido por microscopia foi de 15 nm, assegurando, que HMPs apresentassem o requisito de caráter superparamagnético. Estas foram então utilizadas na polimerização em emulsão semeada. A morfologia das MSLNPs apresentou partículas de magnetita na superfície do poliestireno, demonstrando que a encapsulação não foi completa, porém muito bem sucedida quando utilizada na polimerização em emulsão semeada. Desta forma, não foram observadas nem partículas puras de látex, nem partículas de magnetita e as MPSNPs exibiram superparamagnetismo, apresentando determinado nível de resposta magnética.

Chen *et al.* (2008) prepararam com sucesso, a partir de um novo método, partículas compósito superparamagnéticas de poliestireno/magnetita. Foi utilizada a técnica de polimerização em emulsão inversa com ferrofluido a base de água como fase dispersa e solvente orgânico e estireno como fase contínua. O preparo das partículas poliméricas magnéticas foi realizado com a dispersão do ferrofluido na fase óleo, constituída por querosene, estireno e Span-80. A polimerização em emulsão foi iniciada por radiação de raios gama de 60 Co a temperatura ambiente. As partículas de magnetita foram encapsuladas pelo poliestireno e apresentaram forma esférica. Não foram observadas partículas de polímero puro. Os tamanhos médios das partículas de cada experimento foram de 150, 200 e 250 nm em função do aumento da quantidade de estireno. Isto revela que o tamanho médio aumenta com o acréscimo na quantidade de estireno. As análises de magnetização das partículas magnéticas mostraram que a histerese e a coercividade são praticamente indetectáveis, sugerindo que as partículas de compósito sintetizadas possuem propriedades superparamagnéticas a temperatura ambiente. Isto indica claramente que as partículas de magnetita estão bem separadas na matriz polimérica. A característica superparamagnética torna as partículas poliméricas favoráveis à aplicação biológica.

Farah *et al.* (2008) desenvolveram uma estratégia eficiente para a incorporação de nanopartículas de prata (NPsAg) em microesferas através da técnica de polimerização em suspensão. Neste caso as NPsAg

foram funcionalizadas com mercaptometilestireno (MMS), o qual atua como agente reticulante na polimerização em suspensão. Esta metodologia foi adotada a fim de promover uma distribuição homogênea das NPsAg na matriz polimérica, garantindo assim sua estabilidade química e óptica. As microesferas foram sintetizadas com 1% (w/w) de NPsAg, revestido com o agente reticulante MMS, em relação ao polímero. As NPsAg recobertas com MMS são utilizadas na síntese de microesferas poliméricas através da polimerização em suspensão. Baseado nas análises HR-XPS, DSC, MEV, MET e nas espectroscopias de Raman, observou-se que as NPsAg podem ser ligadas, estabilizadas e dispersas em uma matriz polimérica.

Xu *et al.* (2008) sintetizaram compósito eletromagnético com microestrutura Ni/Polipirrol, núcleo/casca, a partir da polimerização química oxidativa *in situ* do pirrol na presença das nanopartículas de Ni, utilizando como agente oxidante o persulfato de amônia (APS) e como agente dopante o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). No processo típico de preparação do compósito Ni/PPy as nanopartículas Ni foram adicionadas à solução de ácido cítrico 0,2M sob sonificação por 30 minutos, afim de se obter uma suspensão uniforme. Em seguida o monômero pirrol foi adicionado à mistura com auxílio de ultrassom por mais 30 minutos. O sistema foi resfriado antes da adição da solução APS e a polimerização oxidativa ocorreu sob agitação mecânica por 12 horas e a temperatura controlada ($0 - 5^\circ C$). As análises de DRX e FTIR mostraram que não houve interação química entre o núcleo (níquel) e a casca (PPy). O compósito Ni-PPy é um material ferromagnético e apresenta um aumento linear da magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanescente (M_r) em função do teor de níquel.

Nanocompósitos Ni/Polianilina foram preparados por Dong *et al.* (2008) a partir do processo de polimerização química oxidativa. Inicialmente, para remover o camada de óxido da superfície das nanopartículas de níquel, as partículas nanométricas foram dispersas em uma solução aquosa de HCl 0,1 mol/L por 30 minutos em ultrassom. Após a obtenção de superfície de nanopartículas de Ni com hidroxila, a mesma foi modificada por um procedimento químico de enxerto e preparada em uma solução alcoólica de ácido 4-aminobenzóico (ABA) 0,1 mol/L sob agitação a $50^\circ C$ por 1 h. Finalmente, o produto do enxerto das nanopartículas de Ni-ABA foi disperso em solução aquosa de anilina em HCl pH 2 (50 mol/L) sob ultrassonificação por 1 hora. Foi adicionada solução aquosa 1 mol/L de persulfato de amônia (APS) à dispersão sob agitação a $0^\circ C$, por 2 horas. A polimerização química oxidativa da anilina ocorreu durante 4 horas

sob agitação magnética. As características eletromagnéticas foram estudadas. A permissividade do nanocompósito PANi/Ni apresenta dupla relaxação dielétrica com o aumento do teor de PANi para 15,6% em peso, que é atribuída a um efeito cooperativo das interfaces núcleo/casca e da casca de PANi dielétrica.

Chen *et al.* (2009) empregaram com sucesso a técnica de polimerização radicalar de transferência de átomo de superfície iniciada (si-ATRP) para preparar nanopartículas de Ni-g-polímero. Nanopartículas de níquel foram modificadas com trietoxissilano contendo iniciadores ATRP sem agregação através da combinação e troca de ligantes e reação de condensação. PMMA e PNIPAM foram enxertados com sucesso a partir das nanopartículas modificadas de Ni pela técnica si-ATRP, apresentando uma melhora na dispersão e estabilidade em solventes apropriados. Estudos realizados por microscopia eletrônica de transmissão confirmaram que o polímero enxertado formou uma estrutura de casca em torno do núcleo das nanopartículas de Ni. As nanopartículas núcleo-casca formadas mantiveram suas propriedades magnéticas.

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

Tendo em vista os resultados reportados na literatura e a complexidade do mecanismo de nucleação das partículas na polimerização em emulsão convencional, a realização da encapsulação de partículas inorgânicas em sistemas a base de água requer a superação de três condições principais. Primeiro, a natureza da superfície da carga possui um papel significativo no processo de encapsulação. Para alcançar a compatibilidade entre o polímero e a superfície das partículas inorgânicas, diferentes tipos de surfatantes iônicos, polímeros e agentes de acoplamento devem ser utilizados com o objetivo de modificar as superfícies da carga (CARIS, 1990). Segundo, a dificuldade para superar

a hidrofiliidade da superfície das partículas inorgânicas favorece o uso de monômeros hidrofílicos (metacrilato de metila, acetato de vinila e acrilato de etila) em vez de hidrofóbicos (estireno). E em terceiro, a escolha apropriada do iniciador, emulsificante e condições de polimerização é requerida para o controle da formação do polímero na superfície das partículas inorgânicas. Como pode ser observado, o emprego da técnica de polimerização em emulsão convencional para a encapsulação de partículas inorgânicas apresenta uma série de dificuldades.

2.3.1 ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS PELA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

As características da técnica de polimerização em miniemulsão, como o controle do tamanho das gotas e a possibilidade da nucleação das gotas, oferecem vantagens significativas sobre a polimerização em emulsão convencional para a encapsulação de nanopartículas inorgânicas (ERDEM, 1999). Recentemente os resultados obtidos através do uso da técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação de partículas inorgânicas vêm sendo considerado bastante promissores. Tal fato se deve, principalmente, à possibilidade das nanopartículas inorgânicas serem dispersas na fase monomérica, neste caso cada gotícula de miniemulsão pode se comportar como um “nanorreator”, produzindo partículas de nanocompósito com controle de morfologia adequado e máxima eficiência de encapsulação (COSTOYAS *et al.*, 2009).

A encapsulação de partículas inorgânicas pela técnica de polimerização em miniemulsão é realizada em duas etapas, como elucidado na Figura 2.4. Inicialmente a carga já hidrófoba, ou hidrofobizada através da modificação química de superfície com a adsorção ou a ligação de moléculas orgânicas de modo a aumentar a afinidade da carga inorgânica no meio orgânico, deve ser dispersa no monômero. Posteriormente esta mistura é miniemulsificada na fase aquosa, com o emprego de um surfatante com HLB elevado, o qual apresenta uma maior tendência de estabilizar emulsão óleo em água. É importante destacar que a caracterização e o conhecimento detalhado da natureza da carga inorgânica possuem um papel fundamental na determinação do tipo de tratamento e de estabilizador a ser utilizado para promover a encapsulação eficiente da mesma.

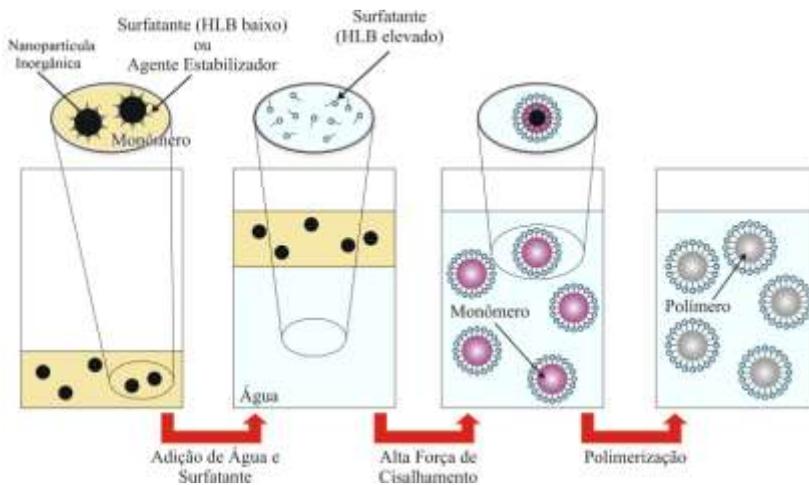


Figura 2.4 – Esquema ilustrativo da miniemulsão direta. (DA COSTA, 2010)

Erdem *et al.* (1999 e 2000) aplicaram a técnica de polimerização em miniemulsão para a encapsulação de dióxido de titânio (TiO_2) em partículas de poliestireno. As encapsulações bem sucedidas foram aquelas nas quais as partículas de dióxido de titânio, tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas, foram dispersas no monômero, estireno, antes da polimerização em miniemulsão. As dispersões de dióxido de titânio em estireno foram preparadas através da sonificação do TiO_2 na presença de um estabilizador estérico (OLOA 370). Os látices resultantes da polimerização foram caracterizados em termos de encapsulação (via gradiente de densidade) e tamanho de partícula. A eficiência máxima de encapsulação encontrada foi para o sistema com 83% da massa total adicionada de TiO_2 em 73% do poliestireno - nem todo TiO_2 foi encapsulado, bem como nem todas as partículas de poliestireno continham carga inorgânica - quando utilizadas as partículas hidrofílicas de TiO_2 estabilizadas com 1 %p/p de OLOA 370. O tamanho médio das partículas resultantes foi de 160 nm.

Al-Ghamdi *et al.* (2006) utilizaram a técnica de polimerização em miniemulsão para encapsular o dióxido de titânio (TiO_2) no copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila. Estudos da dispersão do TiO_2 foram primeiramente efetuados com o objetivo de determinar a escolha do estabilizador, sua concentração e condições do processo de dispersão para obter partículas estáveis de TiO_2 com os menores tamanhos possíveis. Nos estudos preliminares, em que a estabilidade ao longo do

tempo proporcionada por diferentes estabilizadores funcionais foi medida, o estabilizador Solsperse 32.000 foi selecionado por fornecer partículas relativamente pequenas e estáveis com 1 % p/p de estabilizador e com 20-25 minutos de sonificação. O látex resultante da encapsulação através da técnica de miniemulsão foi caracterizado pela eficiência de encapsulação (via gradiente de densidade) e tamanho de partículas (por espalhamento dinâmico de luz). Os resultados da eficiência da encapsulação revelaram que a completa encapsulação do TiO_2 com polímero sem a formação de partículas puras não foi atingida. A eficiência máxima de encapsulação atingida foi de 63,6% de TiO_2 dentro de 38,5% do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila. O tamanho médio das partículas resultantes foi de 331 nm.

Bechthold *et al.* (2000) utilizaram a técnica de polimerização via miniemulsão para encapsular nanopartículas CaCO_3 hidrofobizadas através do recobrimento com uma camada de ácido esteárico antes da dispersão da carga na fase monomérica. Os grupos $-\text{COOH}$ se ligam facilmente com o CaCO_3 e a tendência que o ácido esteárico apresenta de migrar para a interface polímero/água é baixa. 5 % p/p do CaCO_3 pode ser completamente encapsulado nas partículas de poliestireno.

Da Costa (2010) utilizou o processo de polimerização em miniemulsão para a obtenção de um látex do copolímero de estireno/acrilato de *n*-butila (50/50) que contenha partículas de fosfato de alumínio (AlPO_4) na sua constituição. A encapsulação do AlPO_4 estabilizado com o Solsperse 36.000 em miniemulsão mostrou ser efetiva, com base nos resultados de gradiente de densidade, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e medida da razão de contraste do filme formado, que resultou em 39% para o látex contendo 5% p/p de AlPO_4 , estabilizado com 1% p/p de Solsperse 36.000. O tamanho médio e distribuição das partículas, medido por CHDF, resultou em uma média de (D_w)116 nm. Neste mesmo trabalho a autora sintetizou também partículas do copolímero poli(estireno-co-acrilato de *n*-butila) via miniemulsão na presença de 3% p/p de fosfato de alumínio com superfície quimicamente modificada com trimetoxisilano propil metacrilato (MPTMS) em diferentes percentuais (5%, 10% e 20%). A partir das análises de gradiente de densidade e EDX foi possível verificar que o fosfato de alumínio funcionalizado com MPTMS em diferentes proporções foi encapsulado, através de polimerização em miniemulsão. A amostra tratada com 20% de MPTMS resultou em um látex com a maior densidade, seguido das amostras com 10% e 5%. A distribuição e o tamanho médio das partículas foram determinados por CHDF, resultando em diâmetros

médios em massa para as amostras funcionalizadas com 5%, 10% e 20% de MPTMS respectivamente de (D_w) 113 nm, 121 nm e 116 nm. Os resultados mostraram que o processo de polimerização em miniemulsão pode ser utilizado de maneira eficiente para promover a encapsulação de nanopartículas de AlPO_4 em látices poliméricos.

Fuchs *et al.* (2010) utilizaram com sucesso a técnica de polimerização em miniemulsão por foto-iniciação para encapsular nanopartículas de ouro em um látex de poli(metacrilato de metila). As nanopartículas de Au foram sintetizadas utilizando o agente passivante decanotiol o qual tornou a superfície da partícula hidrofóbica. Após esta etapa as NPsAu foram facilmente dispersas na fase monomérica produzindo um látex com distribuição homogênea das NPs nas partículas poliméricas sem evidência de agregação. As miniemulsões foram polimerizadas por um iniciador organossolúvel UV (BPO) por um mecanismo de radicais livres usando Tween 80 como surfatante. Condições reacionais brandas, 40°C e uma hora de polimerização, permitiram o uso de polimerização em miniemulsão para a encapsulação de materiais termicamente sensíveis em um látex.

Zhang *et al.* (2006) utilizaram a técnica de polimerização em miniemulsão para produzir microesferas híbridas ZnO/PS com diferentes estruturas núcleo-casca. Neste trabalho foi utilizado o trimetoxisilano propil metacrilato, MPS, como comonômero funcional para modificar a polaridade da superfície das nanopartículas de ZnO . As nanopartículas coloidais de ZnO apresentam diversas hidroxilas na sua superfície que reagem com os grupos metoxila do MPS pela reação de condensação, produzindo uma fina camada de organossilicone. Esta camada impede que a água danifique as propriedades da superfície de ZnO e reduz a agregação das nanopartículas, preservando as características luminescentes em fase aquosa. Quando foi adicionada uma pequena quantidade de MPS, a morfologia das partículas foi, predominantemente, de microesferas de PS cobertas com ZnO . Com o aumento desta quantidade foram obtidas partículas híbridas devido à maior hidrofobicidade das partículas de ZnO . O híbrido produzido com diferentes estruturas núcleo-casca não só mantém a sua propriedade fotoluminescente, mas também mostra flexibilidade e facilidade no processamento do polímero, que são promessas de aplicações potenciais nas áreas de material ótico, dispositivos fotocondutores, etc.

Lu *et al.* (2006) aplicaram a técnica de polimerização em miniemulsão para produzir partículas de composto polimérico magnético (MPCPs). Em uma primeira etapa foi preparado por co-precipitação química um ferrofluido de magnetita (Fe_3O_4) a base de

água, com um tamanho médio de 10 nm, utilizando ácido oléico (AO) como um estabilizador para manter as partículas em domínio único e para evitar a agregação. Os resultados do trabalho indicam que o AO se mostrou um estabilizador eficaz. Na segunda etapa o ferrofluido magnetita em base óleo (St) foi obtido pela acidificação do ferrofluido a base de água, seguido da dispersão em estireno. A polimerização em miniemulsão foi preparada na presença do ferrofluido de magnetita a base de monômero St utilizando hexadecano como hidrófobo, AIBN como iniciador e SLS como surfatante. Ácido metacrílico foi utilizado como co-monômero e hidroxietil celulose e polivinilpirrolidona (PVP) foram usados como estabilizadores adicionais no sistema. Foram investigadas em detalhes as condições de encapsulação de magnetita para aumentar a eficiência de encapsulação e obter estreita distribuição de tamanho de partículas (PSD). Os resultados obtidos mostram que a polimerização em miniemulsão é um método eficaz de encapsulação de Fe_3O_4 em um monômero hidrofóbico. Segundo os autores, partículas de polímero puras (PPs) e de magnetita (BMPs) podem ser totalmente evitadas definindo as melhores condições operacionais. O emulsificante SLS demonstrou ser eficiente para a síntese das MPCPs, neste caso o percentual ideal seria na faixa de 2-3% em relação à massa total de Fe_3O_4 e St, restringindo o PSD e reduzindo o aparecimento de PPs e BMPs. Com o aumento da quantidade do hexadecano, que funciona como hidrófobo na miniemulsão, de 2% para 15% em relação à massa total de Fe_3O_4 e St, foi alcançada máxima eficiência de encapsulação da magnetita. Um estudo mostrou que a concentração ótima de magnetita que pode ser encapsulada neste sistema é de 10% em relação à massa total de Fe_3O_4 e St. O uso do PVP reduz a polidispersão do sistema e melhora a eficiência de encapsulação. Todos os MPCPs resultantes apresentaram superparamagnetismo e possuíam alguma resposta magnética.

Costoyas *et al.* (2009) sintetizaram nanopartículas híbridas de poliestireno/sílica através da técnica de polimerização em miniemulsão. Nanopartículas de sílica monodispersas com diferentes tamanhos foram preparadas pelo método sol-gel de Stöber e Fink (1986). Para promover a dispersão das nanopartículas de sílica no monômero, a superfície das nanopartículas inorgânicas foi funcionalizada utilizando o agente compatibilizante trimetoxisilano propil metacrilato, TPM. Um efeito sinérgico foi observado quando o ácido oléico (AO) foi utilizado juntamente com o TPM na compatibilização entre a fase orgânica (estireno) e nanopartículas inorgânicas (sílica). Quantidades muito altas do surfatante SLS reduziram o tamanho das partículas devido à formação de novas gotas durante a miniemulsão. Acima da concentração

micelar crítica (CMC) há um aumento na polidispersão do sistema e uma redução do diâmetro médio final, proveniente do mecanismo da nucleação micelar. A eficiência de encapsulação deste sistema ficou comprometida, pois foi observado que o diâmetro médio final do polímero foi menor que o diâmetro da sílica-TPM. Houve um aumento no número de partículas de polímero puras. A redução de 2% para 1% de SLS em relação à massa de monômero, sem utilização do etanol na miniemulsão, propiciou a formação de partículas híbridas com estreita distribuição de tamanhos e máxima eficácia de encapsulação.

Xu *et al.* (2004) prepararam partículas de poliacrilamida contendo nanopartículas magnéticas de óxido de ferro através de polimerização em miniemulsão inversa. Para prevenir a aglomeração das nanopartículas magnéticas, durante o processo de síntese e de encapsulação, foi utilizada dupla camada de surfatante para estabilizar as partículas magnéticas. A primeira camada de surfatante foi ligada às partículas magnéticas por grupos hidrofílicos e a segunda camada auxiliou na dispersão em meio aquoso através dos grupos hidrofílicos. A síntese das partículas magnéticas foi realizada por co-precipitação utilizando ácido polimetacrílico como agente dispersante, em amônia diluída, formando um fluido magnético estável. O monômero hidrofílico, acrilamida, foi adicionado ao fluido, seguido de reação de polimerização em miniemulsão inversa. O Span 80 foi utilizado como emulsificante para estabilizar as gotículas da miniemulsão. O tamanho das partículas poliméricas magnéticas foi de 100 nm e estas partículas apresentam comportamento superparamagnético. A partir da análise das micrografias foram claramente constatadas partículas poliméricas magnéticas e que as nanopartículas de óxido de ferro estavam principalmente localizadas dentro das partículas poliméricas. Isto demonstra a eficácia de encapsulação das partículas magnéticas em partículas de poliacrilamida.

Partículas compósito superparamagnéticas de poliestireno/magnetita foram preparadas por Hong *et al.* (2009) através de polimerização em emulsão inversa com ferrofluido a base de água como fase dispersa e solvente orgânico e estireno como fase contínua. Nanopartículas superparamagnéticas dispersas em água foram inicialmente sintetizadas através de precipitação de óxido de ferro em solução aquosa de dextrana. A dextrana permite a dispersão em água, previne a agregação e forma um colóide estável. Então o ferrofluido foi misturado com o solvente orgânico e o estireno como fase contínua, usando Span-85 e CTAB como emulsificantes para realizar a polimerização, produzindo microesferas poliméricas. As análises

morfológicas de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as nanopartículas de magnetita apresentaram uma camada de dextrana, resultando em diâmetro médio de 20 nm. A partir das imagens obtidas foi observado microesferas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ com diâmetro médio de 200 nm, monodispersas e com as partículas de magnetita encapsuladas pelo poliestireno. Estas apresentaram elevados teores de magnetita, maiores que 15%. A menor medida de saturação de magnetização pode ser atribuída ao menor tamanho das nanopartículas de óxido de ferro e a baixa magnetização de saturação de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ pode ser atribuída ao aumento da massa de polímero sobre as nanopartículas de Fe_3O_4 . Portanto, as esferas compostas também apresentam excelentes propriedades superparamagnéticas que são favoráveis às suas aplicações biotecnológicas.

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

2.3.2 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA ENCAPSULAÇÃO VIA MINIEMULSÃO

A afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e o polímero (natureza predominantemente hidrofóbica) é um aspecto importante a ser considerado no preparo de materiais híbridos. A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química da superfície das partículas. Para este efeito é comumente utilizado um agente de derivatização, que promove a compatibilização química entre os componentes por intermédio de ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica-orgânica (ESTEVES *et al.*, 2004).

A modificação das nanopartículas magnéticas é necessária por duas razões: (i) estabilizar a dispersão coloidal e (ii) facilitar a adição de grupos funcionais necessários baseado nas aplicações (iônica, quelatante, separação bioespecífica, segmentação, etc) (ESTEVES *et al.*, 2004).

As nanopartículas de Ni tem forte tendência a se agregar em grandes grupos devido à atração dipolar anisotrópica perdendo, assim, suas propriedades magnéticas específicas associadas ao domínio das nanoestruturas. Isso limita bastante o uso de nanopartículas de Ni em várias aplicações. Para superar este problema é essencial fazer alguma modificação da superfície das nanopartículas de Ni para evitar agregação. Na maioria dos métodos de preparo de nanopartículas de Ni agentes tamponantes, como ácidos alquílicos de cadeia longa, aminas e fosfatos foram aplicados para controlar o crescimento das nanopartículas e, também, para impedir a agregação (CHEN *et al.*, 2009). Estes agentes podem ser surfatantes ou estabilizadores.

Outro modo de compatibilização é a modificação da superfície inorgânica que promove a ligação desta com moléculas orgânicas por meio de ligações covalentes.

2.3.2.1 Uso de Surfatante e/ou Estabilizador

Uma forma de tornar a superfície de sólidos inorgânicos hidrofóbica é pela interação de polímeros ou surfatantes orgânicos com a superfície das partículas inorgânicas. Neste caso o surfatante atua como estabilizante das partículas coloidais inorgânicas e das partículas poliméricas (KICKELBICK *et al.*, 2003). Utilizando este método, as cargas dispersam mais facilmente nos monômeros ou em solventes orgânicos. Contudo, a adição do estabilizante pode ter consequências indesejáveis na reologia e estabilidade da dispersão (KICKELBICK *et al.*, 2003). Por um lado o polímero pode evitar a agregação das partículas inorgânicas, mas por outro pode promover a sua floculação estabelecendo pontes entre as partículas. A quantidade de polímero adsorvida depende de vários parâmetros tais como o peso molecular, o tipo de unidades estruturais e o tipo do polímero (aleatório ou de blocos; linear ou ramificado; etc). Estes parâmetros são determinantes na interação entre os segmentos do polímero e o sólido inorgânico. A composição da superfície da partícula inorgânica e as características do meio dispersante são também fatores importantes a ser considerados. O pH da dispersão, por exemplo, determina na maior parte dos casos a carga da superfície inorgânica e, conseqüentemente, a natureza das interações entre as duas fases (RAJAGOPALAN *et al.*, 1997).

Lu *et al.* (2006) sintetizaram partículas de magnetita com superfície hidrofóbica, neste caso partículas de Fe_3O_4 recobertas com ácido oléico (AO). Neste trabalho o AO foi utilizado como um co-

estabilizador eficaz para manter as partículas de Fe_3O_4 em domínio único, com tamanho entre 10-15 nm, e para evitar a formação de agregados. Como o AO é hidrofóbico e insolúvel em água, acetona foi então utilizada como co-solvente. No decorrer da co-precipitação, o AO reagiu com hidróxido de amônia para formar oleato de amônia. Nesta etapa foi obtido um ferrofluido a base de água formado por partículas de Fe_3O_4 revestidas com oleato de amônia. A transformação do caráter hidrofílico-hidrofóbico das partículas de Fe_3O_4 é fundamental para uma dispersão eficaz na fase monomérica. O oleato de amônia foi transformado em AO a partir da adição de um ácido forte, HCl. Este processo é muito importante por ser o passo crucial para converter as partículas magnéticas de natureza hidrofílica em hidrofóbica, o que está diretamente relacionado com a eficácia da encapsulação da magnetita. As partículas de Fe_3O_4 então recobertas com ácido oléico foram dispersas no estireno e o diâmetro médio dos agregados de partículas, obtido pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DSL), foi de 29,2 nm. A concentração de magnetita utilizada na reação de encapsulação foi de 10% em relação ao monômero.

Landfester *et al.* (2003) realizaram um tratamento superficial nas nanopartículas de magnetita, visto que as partículas de Fe_3O_4 apresentam caráter hidrofílico, para obter um processo de encapsulação eficaz. Isto foi realizado preferencialmente por meio da adsorção de um surfatante secundário na superfície da magnetita, o qual não deve interferir no sistema preliminar de surfatante utilizado para estabilizar as partículas de polímero. A síntese da magnetita hidrofobizada foi realizada através do método de co-precipitação e da consecutiva adição do ácido oléico a uma temperatura acima do seu ponto de fusão. Neste caso foram testadas diferentes concentrações do AO no sistema de síntese da magnetita (22% e 44% em relação magnetita). A porcentagem de AO na superfície das partículas de Fe_3O_4 foi determinado por TGA. Os resultados indicam que quando foi utilizada a concentração mais alta de AO houve formação de multi-camadas de AO na superfície das partículas de magnetita e conseqüente perda mássica de 33%. Para a menor concentração de AO utilizada foi observada uma perda mássica de 20% da massa total, indicando que 80% do AO está ligado à superfície das partículas. Uma dispersão estável foi preparada utilizando 14% de partículas de magnetita hidrofobizadas em meio orgânico. O diâmetro médio das partículas de Fe_3O_4 recobertas com ácido oléico foi de aproximadamente 20 nm.

Ácido oléico é um surfatante comumente utilizado para estabilizar as nanopartículas magnéticas sintetizadas pelo método de co-

precipitação tradicional e alguns estudos demonstraram que uma forte ligação química é formada entre o ácido carboxílico e o ferro e as nanopartículas de óxido de ferro. No entanto, não é o suficiente para conhecer as interações entre as nanopartículas e o surfatante. Para as nanopartículas de diferentes tamanhos, os efeitos de superfície são significativamente diferentes devido à diferença de fração volumétrica dos átomos da superfície em relação ao todo. As rotas de síntese de nanopartículas magnéticas monodispersas pelo método de decomposição térmica obtiveram excelentes resultados (CHEN *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2003). Estas nanopartículas monodispersas revestidas com AO pode fornecer um sistema apropriado para obter informações exatas sobre a interação e o modelo de adsorção na interface. A estrutura química do surfatante adsorvido nas nanopartículas de magnetita foi identificada e foram definidos alguns tipos de interações do AO adsorvido na superfície das nanopartículas (ZHANG *et al.*, 2006).

2.3.2.2 Modificação Química

Outra estratégia de derivatização da superfície inorgânica consiste na ligação de moléculas orgânicas na superfície do sólido inorgânico por intermédio de ligações covalentes. No caso de óxidos metálicos ricos em grupos hidroxílicos superficiais, estes reagem com moléculas orgânicas substituídas, do tipo $RM'X_3$, em que M' é um metal, X são grupos hidrolisáveis (aminas, halogênios, ou alcóxido), e R é um grupo orgânico não hidrolisável (como cadeias lineares longas), estabelecendo-se ligações do tipo $M-O-M'$. Os reagentes mais comuns neste procedimento são os cloro-silanos, os alcoxi-silanos e os organotitanatos. A reatividade de superfícies inorgânicas depende das condições de síntese e, por vezes, o processo acima descrito requer um tratamento prévio da superfície. O número de grupos hidroxílicos superficiais é influenciado pela história térmica e por fatores como o pH ou força iônica (RAJAGOPALAN *et al.*, 1997). O controle das espécies iônicas presentes na solução pode ser também determinante no processo de derivatização da superfície, e da compatibilização das cargas com matrizes orgânicas (RAJAGOPALAN *et al.*, 1997).

Diversos métodos foram estudados para modificação de superfícies das nanopartículas inorgânicas. Reculosa *et al.* (2004) modificaram a superfície das nanopartículas de sílica com trimetoxissilano propil metacrilato (MPS) e trimetoxissilano metil

metacrilato (MMS) para sintetizar nanopartículas de PS/Sílica com diferentes morfologias. A quantidade de agente compatibilizante foi calculada para obter densidades superficiais de partículas iguais a 0,1; 1,0 e 5,0 moléculas/nm². Utilizando agente compatibilizante de densidade igual a 0,1 moléculas/nm² de partícula, após uma hora de reação foram obtidas partículas de látex com morfologia de margarida, tendo a sílica como núcleo (170 nm) e poliestireno como nódulos (135 nm). Após duas horas de reação foi observado que o núcleo de sílica continha de 6 a 8 nódulos de poliestireno. Nas primeiras etapas da reação as moléculas livres de estireno e os grupos metacrilato, enxertados na superfície da sílica, formam um copolímero. Em seguida ocorre o crescimento do núcleo de estireno para formar as partículas de polímero. A encapsulação das partículas de sílica em uma matriz de poliestireno ocorre quando a reação é realizada com o uso de grupo funcional metacrilato com densidade de 1 a 5 moléculas/nm² na superfície da sílica. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da afinidade entre as moléculas de estireno e a superfície da sílica eficientemente funcionalizada, o que envolve a formação de uma casca polimérica em torno das partículas minerais.

Zhang *et al.* (2006) modificaram a polaridade da superfície das nanopartículas de ZnO utilizando o co-monômero trimetoxisilano propil metacrilato, MPS, para posterior dispersão em estireno. Foram testadas diferentes quantidades (0,3, 2 e 3 g) de MPS em solução de etanol no preparo das nanopartículas de ZnO modificadas. A razão da dispersão coloidal MPS/ZnO de 0,1, 0,6 e 2% p/p utilizadas no preparo das microesferas de ZnO/PS. Os resultados mostraram que, quando utilizada uma pequena quantidade de MPS no meio reacional, a morfologia das partículas foi, predominantemente, de microesferas de PS cobertas com ZnO. Com o aumento desta quantidade foram obtidas partículas híbridas, devido à maior hidrofobicidade das partículas de ZnO.

Costoyas *et al.* (2009) funcionalizaram a superfície das nanopartículas sílica, utilizando como agente compatibilizante trimetoxisilano propil metacrilato, TPM, para promover a dispersão no monômero. A concentração utilizada de TPM foi de 90% em relação à massa de sílica, isto é, 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. As partículas de sílica sintetizadas de 66 nm apresentaram máxima eficácia na encapsulação e com estreita distribuição de tamanhos. Após o recobrimento da superfície da sílica com TPM o diâmetro médio das partículas foi de 71 nm, a espessura da camada de TPM foi de 2,5 nm e a densidade superficial dos grupos TPM foi de 1,88 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Este acréscimo no diâmetro médio das

partículas de sílica após a modificação química com TPM ocorreu devido à ligação covalente do TPM à superfície da sílica.

A modificação química ou o uso de surfatante e/ou estabilizador de carga é requisito fundamental para o sucesso da encapsulação de nanopartículas inorgânicas pela técnica de polimerização em miniemulsão. A natureza do constituinte inorgânico e a superfície da partícula inorgânica definem o procedimento a ser empregado na compatibilização das cargas com a matriz polimérica para que o mesmo possa ser inserido no processo.

2.3.3 MAGNETIZAÇÃO E MATERIAIS MAGNÉTICOS

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza de interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad \text{Equação 2.1}$$

onde o somatório é feito sobre todos os pontos i nos quais há dipolos de momentos $\vec{\mu}_i$ no interior de um volume V . V é escolhido suficientemente grande para que haja uma boa média macroscópica, porém pequeno em relação ao tamanho da amostra para que \vec{M} represente uma propriedade magnética local (REZENDE, 1996).

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas de magnetização: o vetor indução magnética \vec{B} e o vetor intensidade de campo magnético \vec{H} . Enquanto \vec{H} é relacionado com a corrente que cria o campo magnético, \vec{B} depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio. É o vetor \vec{B} que determina o fluxo magnético Φ através de uma superfície S ,

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{a} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde \vec{da} é o vetor normal a superfície em cada ponto. Na teoria macroscópica, a magnetização entra nas equações de Maxwell levando informações das propriedades magnéticas do material, através da relação entre \vec{B} e \vec{H} . No Sistema Internacional de unidades,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Equação 2.3}$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ é permeabilidade magnética do vácuo.

No sistema CGS,

$$\mu_0 = 4(\vec{H} + \pi\vec{M}) \quad \text{Equação 2.4}$$

Vemos que no CGS, no vácuo, $\vec{B} = \vec{H}$ e $\mu_0 = 1$. Resposta do material e a um campo aplicado \vec{H} , caracterizada pelo comportamento de M , é representada pela susceptibilidade magnética χ . No caso mais simples, a magnetização é induzida na mesma direção do campo aplicado de modo que χ é uma escala definida por,

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Equação 2.5}$$

A permeabilidade magnética μ é definida através da razão entre \vec{B} e \vec{H} ,

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad \text{Equação 2.6}$$

A relação entre μ e χ , obtida de (5 e 6), é, nos dois sistemas:

$$(\text{SI}) \quad \mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (\text{GSI}) \quad \mu = 1 + 4\pi\chi \quad \text{Equação 2.7}$$

Note que a unidade de M no CGS é emu/cm^3 (SI), sendo emu unidade do momento magnético. O emu/cm^3 é formalmente equivalente ao Gauss (G).

Outra relação importante é a da energia de um dipolo magnético $\vec{\mu}_0$ num campo magnético \vec{B}_i no ponto i ,

$$U_z = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_i \quad \text{Equação 2.8}$$

Esta equação mostra que a energia é mínima quando $\vec{\mu}_i$ tem direção e sentido do campo \vec{B}_i . No interior de um sólido, \vec{B}_i é a soma do campo externo com os campos criados pelos íons vizinhos ao ponto i . Este campo interno é um dos principais responsáveis pela diferenciação das propriedades magnéticas dos vários materiais.

O valor da susceptibilidade varia de 10^{-5} em matérias fracamente magnéticos até 10^6 em materiais fortemente magnéticos. Em alguns casos a susceptibilidade é pequena e negativa. Em outros casos a relação entre M e H não é linear, de modo que a susceptibilidade varia com a intensidade de campo magnético. Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, nos materiais são comumente classificados em uma escala das seguintes categorias (REZENDE, 1996).

- ✓ Diamagnético
- ✓ Paramagnético
- ✓ Ferromagnético
- ✓ Ferrimagnéticos
- ✓ Antiferromagnéticos

Diamagnético é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema e é caracterizado por susceptibilidade negativa e da ordem de grandeza de 10^{-5} . A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação do campo externo. A explicação clássica deste fenômeno vem da lei de Lenz, pela qual uma variação de campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo oposto ao aplicado. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo. Mas como ele é muito fraco, só aparece quando no material não há dipolos permanentes que produzem efeitos muito mais pronunciados. Os materiais diamagnéticos são aqueles que não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, são aqueles cujos átomos ou íons têm camadas eletrônicas completas. Este é caso dos gases nobres, He, Ne, Ar, Kr, Xe. É também o caso dos sólidos com ligações iônicas, cujos átomos traçam elétrons para ficarem com suas últimas camadas completas, tais como NaCl, KBr, LiF e CaF₂ (REZENDE, 1996).

Paramagnetismo é o fenômeno que ocorre em materiais que tem momentos magnéticos atômicos permanentes, porém isolados uns dos outros. Na ausência de campo externo os materiais paramagnéticos têm magnetização nula. A aplicação de um campo externo produz uma pequena magnetização na direção do campo. Por esta razão as matérias paramagnéticas têm susceptibilidade positiva, com ordem de grandeza na faixa $\chi \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ (REZENDE, 1996).

A característica básica desses materiais é o fato de seus dipolos magnéticos atômicos poderem mudar sua direção livremente, sem influencia dos vizinhos. Numa temperatura finita, com campo nulo, os momentos magnéticos ocupam direções aleatórias devido à agitação térmica. Com aplicação de um campo externo, a orientação média dos dipolos produz uma magnetização resultante na direção do campo. À medida que o campo aumenta, a energia de interação dos dipolos com o campo aumenta (em módulo) em relação à energia térmica, fazendo a ordem no sistema aumentar. Em certas faixas de temperatura, M é proporcional a H . Por outro lado se o campo for mantido fixo e a temperatura aumentar, a agitação térmica aumenta, resultando numa menor susceptibilidade. Desde o século passado foram feitas experiências que mostram a susceptibilidade varia com o inverso da temperatura. Esta forma de variação da susceptibilidade é chamada de lei de Curie.

Vários metais de elementos do grupo de transição do ferro, como ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos, apresentam uma alta magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a um pequeno campo externo. Estes materiais são chamados de ferromagnéticos

No final do Século XIX, Pierre Curie verificou que a magnetização dos materiais ferromagnéticos diminui com o aumento da temperatura e torna-se nula acima de um certo valor T_c , chamando de temperatura de Curie. Atualmente sabe-se que, em pequenas regiões chamadas de domínios, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização finita mesmo sem campo externo. Ela é chamada magnetização espontânea e resulta de uma forte interação entre movimentos vizinhos que tende a mantê-los alinhados. A forma qualitativa da variação da magnetização espontânea M com a temperatura. Em $T=0$, M tem valor igual ao da magnetização de saturação M_s , porque todos momentos estão alinhados. À medida que a temperatura aumenta, M diminui gradualmente devido à agitação

térmica dos momentos. Em $T > T_c$, a energia térmica predomina sobre a energia de ordenamento, de modo que o material passa a ter comportamento paramagnético, com $M = 0$. Outra observação interessante é que materiais que tem maior magnetização, não têm necessariamente maior T_c . A razão disto é que o valor de M depende do momento magnético atômico, enquanto T_c depende da interação entre os momentos (REZENDE, 1996).

Quando a interação de intercâmbio entre dois vizinhos é negativa, seus spins tendem a se alinhar na mesma direção, porém em sentidos opostos. Isto dá origem a ordenamentos magnéticos mais complexos que o ferromagnético. No antiferromagnetismo os momentos antiparalelos são iguais, fazendo com que a magnetização resultante seja nula. Por esta razão, embora os materiais antiferromagnéticos tenham uma forte interação entre os momentos magnéticos, e por isso sejam de grande interesse científico, eles não têm aplicações tecnológicas (REZENDE, 1996).

A magnetização total de um pedaço de material ferromagnético ou ferrimagnéticos sem campo aplicado é em geral muito maior do que a magnetização espontânea. Isto é devido à formação dos chamados domínios magnéticos. A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado, mostrada na Figura 2.5, é determinada pelo comportamento dos domínios. Um material inicialmente desmagnetizado é chamado de virgem. Para pequenos valores de campo, o aumento inicial da magnetização é devido ao deslocamento reversível das paredes de domínios. Se o campo for retirado, os domínios voltam à configuração inicial. Com um aumento maior do campo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos, porém esses deslocamentos tornam-se irreversíveis devido às imperfeições no material. Finalmente, com valores mais elevados de campo, ocorre rotação de domínios até a saturação completa da magnetização em todo o material. A Figura 2.5 mostra o comportamento da magnetização M com a variação do campo H após o material ter sido saturado. Quando H diminui, M não retorna pela mesma curva do material virgem, por causa das rotações e deslocamento irreversíveis dos domínios. Em consequência, mesmo com $H = 0$, há um valor finito de M , chamado magnetização remanente, M_r . Ela resulta do aprisionamento de certas paredes que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis. Se H aumenta no sentido oposto, M diminui gradualmente e somente com um valor $H = -H_c$, chamado campo

coercitivo (ou coercivo), a magnetização é anulada. A curva da Figura 2.5, chamada curva (ou ciclo) de histerese do material, mostra a variação de M num ciclo completo de variação H (REZENDE, 1996).

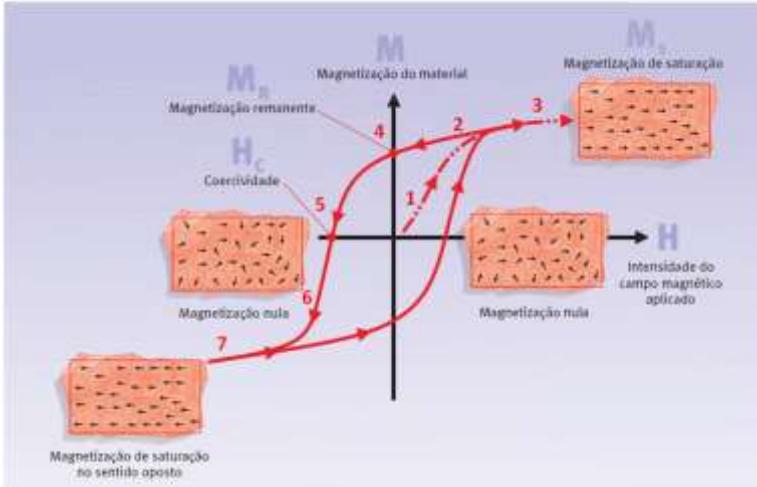


Figura 2.5 – Ciclo de histerese de um material magnético. (KNOBEL, 2005).

Quando o material apresenta um tamanho bastante reduzido os domínios se fundem em um único, gerando uma partícula monodomínio. O tamanho para o qual um material nanoestruturado passa de multi-domínio para mono-domínio depende de cada material, sendo conhecido como tamanho crítico. Caso a partícula formada seja esférica, chama-se diâmetro crítico. Quando o material apresenta o diâmetro maior que o diâmetro crítico, este se apresenta como multi-domínio; se o diâmetro for menor que o crítico a partícula se apresenta monodomínio. A Figura 2.6 traz a representação de partículas multi e mono-domínio dependentes do diâmetro crítico que o material apresenta (COUTO, 2006).

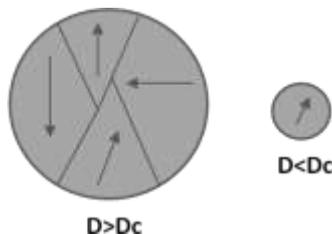


Figura 2.6 – Representação de uma partícula multi-domínio ($D > D_c$) e mono-domínio ($D < D_c$). Sendo D_c diâmetro crítico e D diâmetro do material. (COUTO, 2006)

2.3.4 MATERIAIS PARA APLICAÇÕES TRADICIONAIS

Os materiais magnéticos desempenham um importante papel na tecnologia moderna, pois concentram aplicações em um grande número de produtos e processos industriais dos mais variados setores. Essas aplicações vão desde dispositivos mais simples, como os pequenos ímãs permanentes, a inúmeros componentes sofisticados utilizados na indústria eletro-eletrônica e de computadores. A mais notável delas é, sem dúvida a gravação de magnética. No setor eletro-eletrônico, os materiais magnéticos são suplantados em volume de aplicação apenas pelos semi-condutores, tendo importância econômica quase tão grande quanto estes, e sendo elementos essenciais de muitos dispositivos e equipamentos.

Do ponto de vista das propriedades magnéticas básicas, os materiais magnéticos são classificados em três grandes classes:

- Materiais duros ou ímãs permanentes;
- Materiais moles ou permeáveis;
- Materiais intermediários, ou meios de gravação magnética.

As principais características desses materiais estão mostradas na Figura 2.7. As matérias duras, usadas em ímãs permanentes, têm altos valores de magnetização remanente e campo coercivo, e, portanto tem um ciclo de histerese retangular, como em (a). Os materiais moles são aqueles facilmente magnetizáveis pela aplicação de um campo externo, e facilmente desmagnetizáveis pela retirada do campo. Então eles devem ter campo coercitivo muito pequeno e, portanto, um ciclo de histerese estreito, como em (b). Finalmente os meios de gravação magnética devem ter um ciclo de histerese intermediário, com em (c). Eles têm

M_r e H_c suficientemente grande para reter a informação contida no campo de gravação, porém menores que nos ímãs permanentes para permitir que a informação seja apagada (REZENDE, 1996).

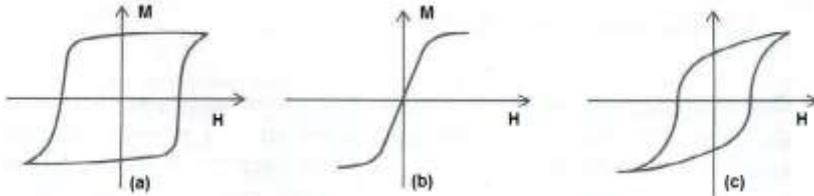


Figura 2.7 – Ciclo de histerese de materiais magnéticos (a) materiais duros ou ímãs permanentes; (b) materiais moles ou permeáveis; (c) materiais intermediários, ou meios de gravação magnética.

2.3.4.1 Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas com ou sem revestimentos poliméricos podem ser usadas em segmentação magnética de drogas, engenharia de tecidos, ressonância magnética, hipertermia, desintoxicação dos líquidos biológicos e orientação magnética dos sistemas de partículas para processos de liberação controlada da droga (CSETINEKI *et al.*, 2004). Há também várias aplicações para dispositivos mecânicos e elétricos, que se aproveitam das propriedades magneto-reológicas de ferrofluidos, por exemplo, auto-falantes, selos, sensores, amortecedores (RAMIREZ *et al.*, 2003).

Nanocristais óxido-magnéticos dos elementos da quarta linha da tabela periódica (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) são importantes para a compreensão das propriedades magnéticas em um regime nanométrico e várias aplicações, que vão de imagem de ressonância magnética, liberação de medicamentos, materiais de bateria, catalisadores, biosensoriamento, aos materiais nanoeletrônicos, etc. A realização destes objetivos depende da disponibilidade de tamanho dos nanocristais de forma controlada. Entretanto, não há nenhum método geral reportado para a síntese de nanocristais óxido-magnéticos monodispersos com tamanho e forma controlados (NIKHIL *et al.*, 2004).

As propriedades magnéticas dos materiais dependem de fatores intrínsecos e da dimensionalidade, isto é, da forma como estes se apresentam. Para partículas magnéticas muito pequenas a direção de magnetização pode flutuar com a excitação térmica; neste caso as

partículas apresentam um comportamento superparamagnético. Esta denominação é dada pelo fato destes sistemas apresentarem propriedades análogas às dos paramagnéticos, com momento magnético efetivo intensificado (GUMARÃES, 2000).

Níquel é um importante material ferromagnético quando em dimensões nanométricas e apresenta estrutura cúbica de face centrada. É um metal de transição que apresenta um comportamento ferromagnético abaixo de 355°C, que é sua temperatura de Curie. A Tabela 2.1 apresenta os valores dos principais parâmetros magnéticos do níquel.

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do níquel.

Propriedades	Valores
Magnetização de saturação (M_s)	55 emu/g ^a
Diâmetro crítico (D_c)	22,6 nm ^b
Temperatura de Curie	354 °C ^c

^a MENEZES, 2010; ^b PIROTA, 2009; ^c FERREIRA, 2009.

A técnica de polimerização em miniemulsão apresenta a vantagem das partículas inorgânicas poderem ser dispersas diretamente nas gotas de monômero, tornando-se encapsuladas quando as gotas da miniemulsão são polimerizadas. Estes estudos de encapsulação ressaltam a importância da obtenção de uma boa dispersão das partículas inorgânicas com uma boa estabilidade de dispersão e tamanhos médios de partícula relativamente pequenos no meio disperso. Isto é possível a partir da seleção de um surfatante ou estabilizador adequados, ou da modificação da superfície das partículas, tornando possível, deste modo, a encapsulação das partículas inorgânicas no polímero. A encapsulação de NPs de Ni tem atraído bastante atenção por apresentarem propriedades magnéticas e blindagem eletromagnética. Isto possibilita as aplicações em mídias magnéticas para gravação, como catalisadores em uma série de reações químicas (CARREÑO, 2002) e materiais eletro-condutores (CHEN *et al.*, 2009). Estes fatores afetam absolutamente a propriedade final do látex produzido.

CAPÍTULO III

“Nunca é tarde para tentar o desconhecido. Nunca é tarde para ir mais além.”

Gabriele D. Annunzio

3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL

3.1 INTRODUÇÃO

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

Portanto, neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização das NPs encapsuladas neste trabalho, nanopartículas de níquel metálico (Ni^0).

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

A carga inorgânica introduzida no processo de polimerização em miniemulsão deste trabalho, nanopartículas de níquel metálico (Ni^0), foram adquiridas da empresa NaBond Technologies Co (China), as quais foram sintetizadas pelo processo de evaporação a laser. De acordo com o *Material Safety Data Sheet* – MSDS do fornecedor do material a densidade aparente a 25° C é de 0,08 – 0,20 g/cm³ e o tamanho médio de partícula é de 20 nm (0-50 nm).

3.2.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Para análise micro-estrutural utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Definição (MEV por Emissão de Campo), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

Para expor a amostra do sólido metálico à análise, o mesmo foi fixado a um porta amostra de cobre, com auxílio da cola de prata, e foi recoberto com uma camada de ouro de aproximadamente 370Å.

As imagens registradas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG) foram obtidas através de um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6701F, operando à 10 kV, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens registradas foram obtidas através de um equipamento da marca JEOL, modelo JSM 1011, de 100 kV, operando à 80 kV, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Para expor a amostra à análise, a mesma necessitou primeiramente ser diluída, de modo a facilitar a observação das partículas sem haver sobreposição das mesmas. A diluição utilizada foi de 1 mL de amostra para 10 mL de água destilada. Em seguida foi ultrasonificada por 2 minutos no banho de ultrassom (Unique, MaxiClean Modelo 750). Após a diluição, uma alíquota de amostra foi depositada em uma grade de cobre, recoberta com filme de carbono/Formvar®, de 200 mesh e 3,05 mm de diâmetro.

3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NATUREZA DE SUPERFÍCIE

Para a determinação da composição química e natureza de superfície foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

3.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A fase cristalina das nanopartículas de níquel foi identificada por medidas de difração de Raios-X utilizando uma radiação cobre K_{α} (1,54056 Å) a 40 kV/30 mA em um difratômetro de Raios-X, PHILIPS,

modelo Xpert, numa velocidade de varredura angular 2θ e com um tempo de passo 1 segundo. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

O espectro foi obtido através de um equipamento MEV-FEG da marca JEOL, modelo JSM-6701F, equipado com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Para expor a amostra à análise, a mesma foi recoberta com uma camada de ouro de aproximadamente 370Å.

3.2.2.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

As análises de espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foram realizadas com o equipamento Multilab-ESCA3000 (VG Microtech). Esse equipamento utiliza Raios-X de magnésio. Os espectros foram tomados sob vácuo ($\approx 10 \times 10^{-9}$ mbar), à temperatura ambiente. Esta análise foi realizada no Laboratório de Superfície e Interface, do Departamento de Física, da Universidade Federal do Paraná.

3.2.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos num espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, utilizando a técnica da pastilha de KBr, à qual foi adicionada aproximadamente 0,2% de amostra. Os espectros das amostras foram tomados na região de número de onda compreendido entre 450 – 4000 cm^{-1} . Esta análise foi realizada na Central de Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, sendo esta amplamente aplicada ao estudo de superfícies sólidas, pois a mesma fornece informações a respeito do caráter das ligações entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido em estudo.

3.2.3 TAMANHO DE PARTÍCULA

Para determinar o tamanho de partícula foi adotada uma metodologia utilizando as micrografias obtidas no MET. A distribuição de tamanhos das partículas foi medida através da análise de imagem, pelo programa SizeMeter®. A partir da distribuição foi calculado o diâmetro numérico médio (Dp_n) (somatório do produto do número de partículas de diâmetro D_i pelo valor deste, dividido pelo número total de partículas), como apresenta a Equação 3.1. A análise estatística foi realizada com, no mínimo, 200 partículas.

$$Dp_n = \frac{\sum n_i Dp_i}{\sum n_i} \quad \text{Equação 3.1}$$

O índice de polidispersão (PDI) foi calculado a partir do diâmetro médio mássico (Equação 3.2) dividido pelo diâmetro médio numérico como apresenta a Equação 3.1. O PDI é dado pela Equação 3.3.

$$Dp_w = \frac{\sum n_i Dp_i^4}{\sum n_i Dp_i^3} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$PDI = \frac{Dp_w}{Dp_n} \quad \text{Equação 3.3}$$

3.2.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO

O comportamento térmico das NPs de níquel foi determinado por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG). A análise foi conduzida em um analisador termogravimétrico localizado na Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), da marca Instrument TGA modelo Q500 V20.10 Build 36, utilizando uma taxa de aquecimento 20°C/minuto em atmosfera de nitrogênio 60 mL/min.

3.2.5 MAGNETIZAÇÃO DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

As propriedades magnéticas foram investigadas por magnetometria de amostra vibrante (MAV).

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), marca MAGMET SYSTEMS, modelo 3473-70 Electromagnet, operando com campos magnéticos entre -20 e 20 kOe para as nanopartículas de níquel. Esta análise foi realizada no Departamento de Física (LFFS) da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.6 MEDIDA DE PH

As medidas de pH das nanopartículas puras de níquel foram realizadas utilizando pHmetro da Analion, previamente calibrado, alocado no Laboratório de Otimização e Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina. A amostra foi preparada a partir da dispersão de 0,1 g de níquel em 50 mL de água destilada, com auxílio do banho de ultrassom (Unique, MaxiClean Modelo 750). A dispersão formada foi então ultrasonificada por 2 minutos e instantaneamente feita à leitura da amostra.

3.2.6.1 Efeito do pH na Estabilidade das NPs de Níquel em Água

Para verificar a estabilidade da dispersão das nanopartículas de níquel em água destilada foram preparadas dispersões em diferentes valores de pH entre 1,7 a 13. A análise foi feita visualmente.

3.2.7 MEDIDA DE POTENCIAL ZETA

As medidas de potencial zeta das nanopartículas puras de níquel foram realizadas utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DSL) pelo equipamento ZetaSizer Nano ZS, marca Malvern Instruments, alocado no Laboratório de Bioenergética e Bioquímica Macromoléculas da Universidade Federal de Santa Catarina. As medidas de potencial zeta foram desenvolvidas em valores de pH 1 a 13. O pH foi ajustado pela adição de NaOH e HCl. Um pHmetro Analion foi utilizado para a determinação do pH das dispersões. As dispersões utilizadas neste experimento foram preparadas a partir da dispersão de 0,02 g de nanopartículas de níquel em água destilada, com auxílio do banho de ultrassom. A dispersão formada foi então ultrasonificada por 2 minutos e deixada em repouso por 2 horas para a medição do potencial zeta.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL E TAMANHO DE PARTÍCULA

3.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução é uma técnica muito versátil e usada rotineiramente para análise microestrutural de materiais sólidos. Portanto, neste trabalho esta técnica foi utilizada para análise da morfologia das partículas do níquel.

A Figura 3.1 mostra uma imagem obtida por MEV-FEG das nanopartículas de níquel, com magnificação de 50.000 vezes.

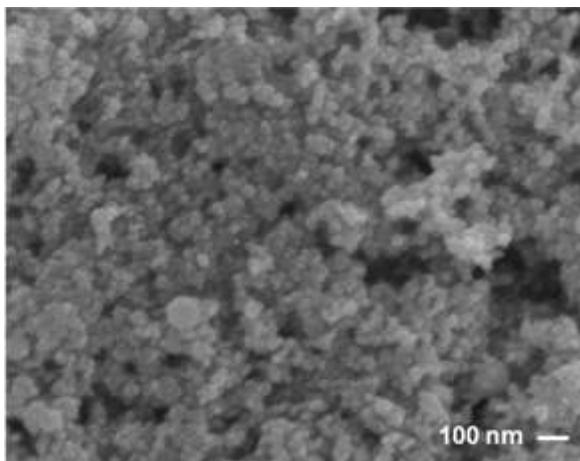


Figura 3.1 – Micrografia obtida por MEV-FEG do níquel utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão.

A Figura 3.1, mostra uma micrografia da amostra de níquel metálico, nesta pode ser verificado que as nanopartículas são esféricas e tendem a se aglomerar. A formação de tais microestruturas pode ser explicada pela forte atração magnética das NPs de níquel e em função da grande área das mesmas.

3.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

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

Na Figura 3.2 são apresentadas micrografias obtidas por MET para as nanopartículas de níquel utilizadas como carga inorgânica na técnica de encapsulação via miniemulsão.

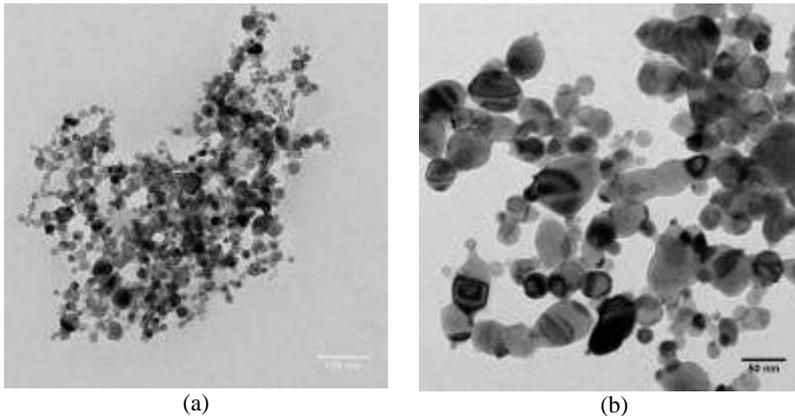


Figura 3.2 – Micrografias obtida por MET do níquel metálico utilizado como carga na reação de polimerização em miniemulsão.

Analisando a Figura 3.2 é possível observar a presença de pequenos aglomerados das partículas de níquel, comportamento este esperado e anteriormente constatado pelas micrografias do MEV com emissão de campo. A partir das micrografias obtidas por MET foi possível obter o histograma de distribuição de tamanhos, Figura 3.3. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de níquel obtido foi de 33 nm, com índice de polidispersão de 1,50, esse valor encontra-se dentro da faixa determinada pelo fornecedor NaBond Technologies Co. de 0-50 nm.

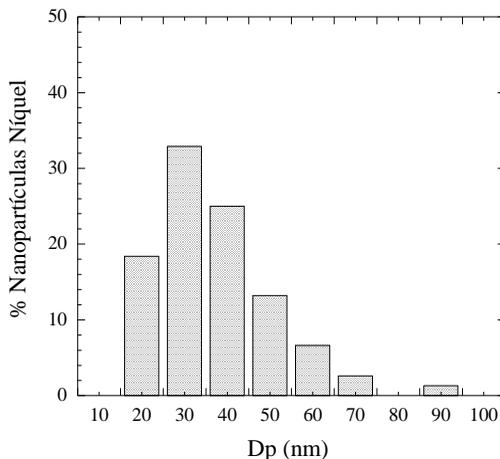


Figura 3.3 – Histograma com a distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel obtido por MET.

3.3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NATUREZA DE SUPERFÍCIE

3.3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina foi identificada por medidas de difração de Raios-X. As posições e intensidades relativas dos picos no espectro permitem identificar a estrutura e a composição da amostra.

A Figura 3.4 mostra os resultados da difração de Raios-X para nanopartículas de níquel, utilizadas como carga inorgânica nesse trabalho. O espectro de Raios-X da amostra de níquel mostra picos de difração com maior intensidade exatamente em $2\theta = 44,6, 51,9$ e $76,3^\circ$. De acordo com Xu *et al.* (2008), os picos relatados para o níquel são $2\theta = 44,5, 51,8$ e $76,4^\circ$, podem ser planos cúbico tipo face centrada (fcc) de cristais de níquel, que ocorrem em posições semelhantes às posições observadas para o níquel analisado.

Os picos de menor intensidade em $2\theta = 37,2, 43,3, 63,0, 75,8, 79,8$ correspondem ao óxido de níquel, que pode ter se formado devido à grande área e a exposição ao oxigênio na manipulação do mesmo.

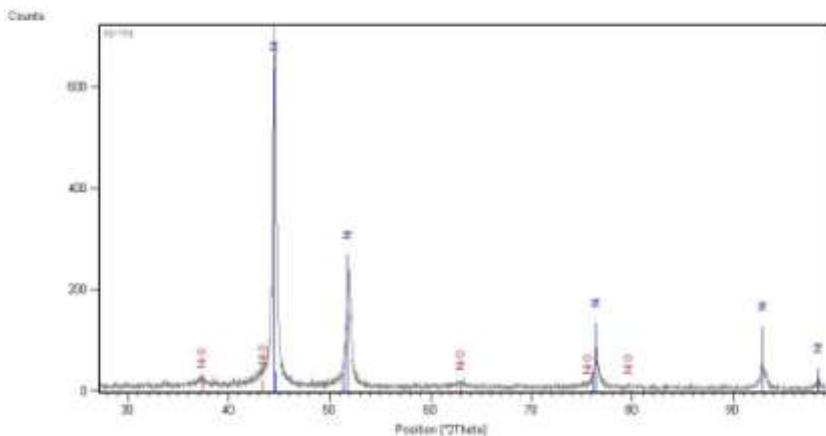


Figura 3.4 – Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de níquel.

3.3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de Raios-X característicos. Desta forma, esta técnica foi utilizada para complementar a determinação da composição química da superfície das nanopartículas de níquel.

A seguir na Figura 3.5 é apresentado o resultado da análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), na qual, como já era de se esperar, a presença dos elementos químicos Ni (níquel), Au (ouro) resultaram nos picos com maior intensidade. A presença do ouro, foi devida a utilização do mesmo para o recobrimento da amostra e portanto este não foi assinalado no espectro da Figura 3.5 por não fazer parte da amostra.

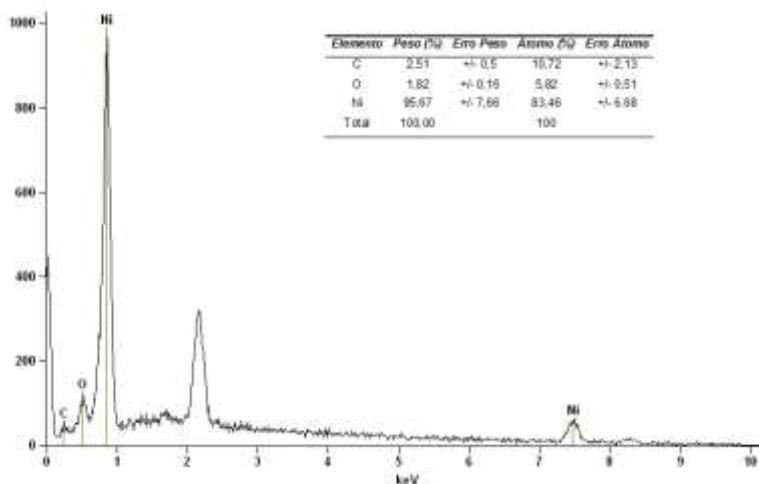


Figura 3.5 – Espectro da composição química obtido por análise EDS.

Ressalta-se ainda que os elementos químicos presentes não respondem em iguais proporções pelo conjunto inteiro, tendo em vista que a técnica de EDS é uma análise pontual. Entretanto tem-se uma boa aproximação da composição da amostra através da utilização desta técnica de caracterização. Além disso, pode-se verificar a presença de dois picos de menor intensidade, indicando a presença de C (carbono) e O (oxigênio), que podem ser resquícios de contaminantes e de reações de oxidação do metal, respectivamente.

3.3.2.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

Através da utilização da espectroscopia fotoelétrica de Raios-X é possível obter informações a respeito da composição química e do estado de ligação dos elementos presentes em uma superfície sólida. No caso do níquel, esta análise foi utilizada com a finalidade de determinar a composição química da superfície do metal. A Figura 3.6 apresenta o espectro das nanopartículas de níquel obtido por XPS.

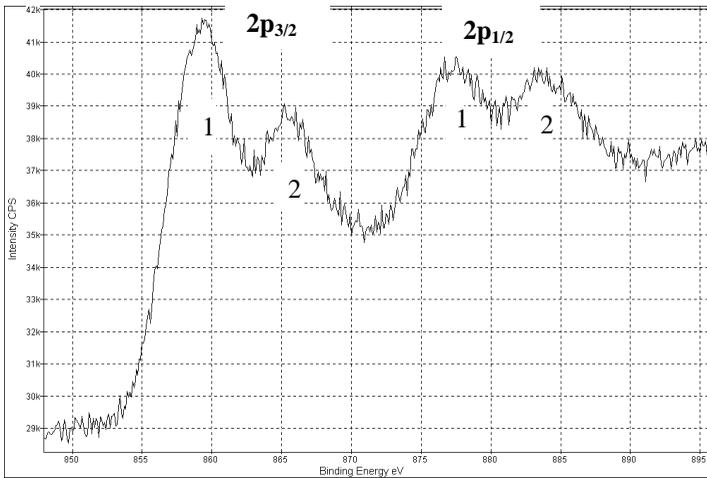


Figura 3.6 – Espectro de XPS das nanopartículas de níquel na região de 2p.

A Tabela 3.1 apresenta a localização das energias de ligações para Ni metálico e óxido de níquel encontradas na literatura e para as NPs de níquel analisadas.

Tabela 3.1 – Localização das Energias de Ligação para o Ni metálico e óxido de níquel e para as NPs analisadas.

Elemento/Transição	Energia Ligação (eV) Padrão ^a		Energia Ligação NPs Ni (eV)	
	1° Pico	2° Pico	1° Pico	2° Pico
Ni metálico 2p _{3/2}	853,6			
Ni metálico 2p _{1/2}	870,7			
NiO 2p _{1/2}	880	873,5	883,5	878
NiO 2p _{3/2}	857	854	865	859

^a HANDBOOK (1993) e LEGRAND *et al.* (2002).

O XPS é uma técnica de caracterização química da superfície que detecta até 20 camadas atômicas a partir da superfície do sólido. Portanto, levando-se em consideração que a camada superficial do níquel analisado é mais espessa, isto inviabilizaria a determinação da presença de níquel metálico (Ni⁰). Como pode ser visto na Tabela 3.1 a energia de ligação 2p_{3/2} típica o NiO no segundo pico é 854 eV. Entretanto, para o metal analisado a energia de ligação 2p_{3/2} foi aproximadamente 859 eV, o deslocamento do valor obtido na escala de

energia pode ter sido ocasionado por cristalitos danificados, (*HANDBOOK* 1993 e *LEGRAND et al.*, 2002). Entretanto, a partir das análises realizadas por DRX (Figura 3.4) e FEG/EDS (Figura 3.5) foi possível identificar a existência de níquel metálico. Para verificar se apesar do material apresentar a sua superfície oxidada, o interior das NPs ainda é composto por Ni⁰, no item 3.3.4 serão apresentados os resultados da magnetização do mesmo.

Conforme anteriormente citado, as propriedades de superfície do Ni determinam ao tipo de interação do estabilizador com a superfície das partículas e sua estabilidade coloidal. Neste contexto, uma vez que a presença de uma camada de óxido de níquel foi confirmada, o estabilizador a ser utilizado para estabilizar as partículas inorgânicas na fase dispersa (polar ou apolar) deverá possuir afinidade com a natureza de superfície encontrada.

3.3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho médio tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Neste contexto, a técnica foi utilizada para a identificação dos compostos químicos presentes na amostra analisada.

A Figura 3.7 mostra o espectro de infravermelho para as partículas de níquel puro. As bandas de absorção da análise de FTIR encontram-se na

Tabela 3.2, a identificação dos grupos funcionais foi realizada a partir da comparação das bandas assinaladas com valores encontrados na literatura, (*SILVERSTEIN et al.*, 1963).

Para o níquel puro foram observadas bandas de absorção moderadas relacionadas à absorção de grupos hidroxilas, que ocorrem em 3442 cm⁻¹ (deformação axial simétrica) e 1624,2 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica) o que indica que a superfície apresenta grupos hidroxilas, provenientes, provavelmente, de moléculas de água adsorvidas na superfície hidrofílica das mesmas (*SILVERSTEIN et al.*, 1963; *NUNES*, 2007).

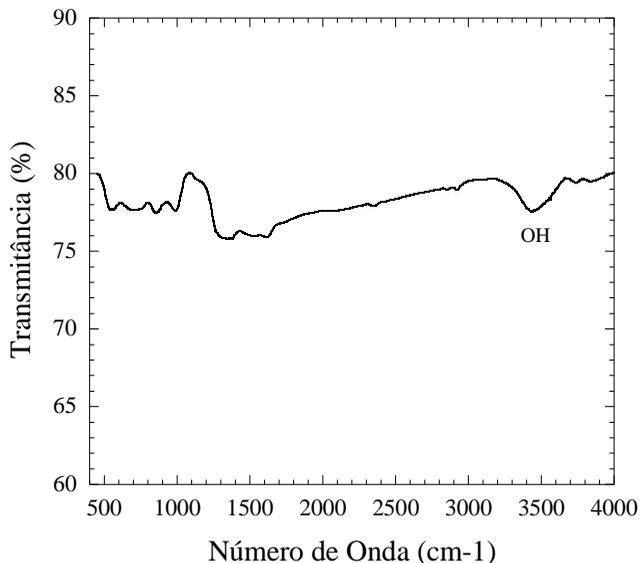


Figura 3.7 – Espectro de infravermelho da amostra de níquel puro.

Tabela 3.2 – Bandas de absorção do espectro de FTIR das nanopartículas de níquel puro.

Número de onda γ (cm ⁻¹)	Bandas de Absorção Relatadas Literatura (<i>SILVERSTEIN et al., 1963</i>)	γ Ni (cm ⁻¹)
3440	Def. axial simétrico O-H	3442,0
2926	Def. axial assimétrico CH ₂	2913,0
2853	Def. axial simétrico CH ₂	2847,8
1627	Def. axial assimétrico O-H	1624,2
1342	Def. angular no plano CH ₂	1367,7
	C-H	992
	C-H	854,6
721	Def. angular assimétrico CH ₂	702,9
600 ^b	Composto Orgânico-Metal	539,2

^a SILVERSTEIN *et al.*, (1963), ^b RAMOS (2006).

Ainda com relação ao espectro do infravermelho do níquel, foi observada a presença de outras bandas que indicam a presença de grupos C-H, correspondentes aos grupos alcanos. Entretanto, a

intensidade dos picos é aparentemente baixa, o que pode indicar somente a presença de contaminantes na superfície das partículas. Ramos (2006) tem reportado que bandas de absorção no infravermelho, características de um composto orgânico-metálico, ocorrem na região de baixa frequência. Esta banda ocorreu em 539 cm^{-1} para o níquel analisado.

3.3.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO

3.3.3.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Com o objetivo de avaliar as variações de massa que ocorrem no níquel puro (Ni) em um processo de aquecimento controlado, foi utilizada a técnica termogravimétrica.

Na Figura 3.8 podem ser observadas as variações de massa sofridas pela amostra (perda ou ganho), em função da temperatura e do tempo.

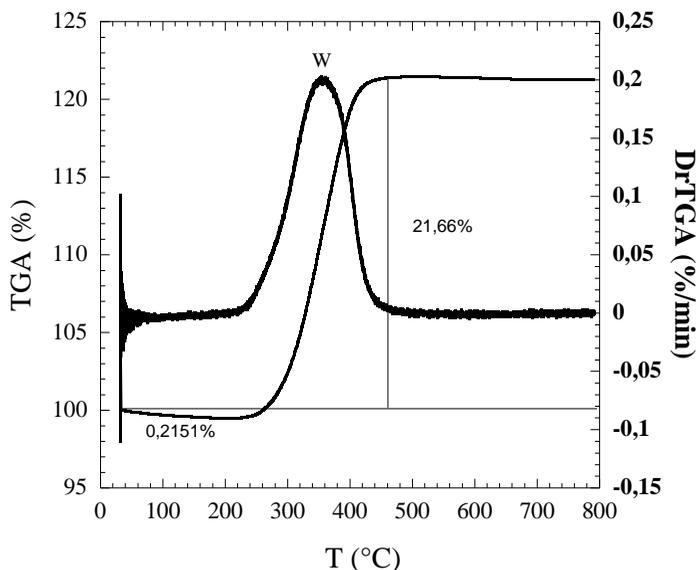


Figura 3.8 – Termogravimetria e termogravimetria derivativa do Ni.

Como pode ser observado na curva termogravimétrica para as nanopartículas de níquel a amostra sofreu uma perda de massa de

aproximadamente 0,2% entre a temperatura 0 a 240°C, atribuída a perda de moléculas de água fisicamente absorvidas na superfície das partículas. Em seguida, foi observado um ganho de massa, que não é real, de aproximadamente 22% a partir da temperatura de 240°C até um máximo de 480°C. O ponto W, resultante da termogravimetria derivativa, apresenta um pico na temperatura de 350°C, na qual também ocorre um falso ganho de massa da amostra. Este ganho de massa pode estar associado a uma transição de fase magnética e a temperatura em que isso acontece é denominada como ponto de Curie. Quando a temperatura de uma amostra ferromagnética é elevada, chega-se a um ponto em que a agitação térmica quebra toda a ordenação magnética, ou seja, os momentos magnéticos passam a orientar-se aleatoriamente, e a amostra deixa de ser ferromagnética passando a ser paramagnética (FERREIRA, 2009). O valor do ponto de Curie para o níquel é de 354°C (FERREIRA, 2009), o qual coincide com a temperatura na qual houve o ganho de massa. Visto que o níquel apresenta caráter magnético, há a possibilidade de este ter alterado o sensor da balança, que é constituído por um ímã. Isso fez com que o sensor detectasse um ganho de massa que não existe.

3.3.4 MAGNETIZAÇÃO DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

As propriedades magnéticas das nanopartículas de níquel foram obtidas a partir de curvas de magnetização realizadas a temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) para campos máximos de 2T. Das curvas de histerese são obtidos os valores da magnetização de saturação, campos coercivos, magnetização remanente e campos de saturação.

A Figura 3.9 apresenta a curva de magnetização das nanopartículas de níquel puro. Analisando a curva de magnetização foi possível observar que as nanopartículas apresentam-se saturadas para um campo aplicado em torno de 2000 Oe. Comportamento este que é semelhante ao que ocorre com o níquel *bulk*, que apresenta saturação em campo de aproximadamente 1600 Oe. Para materiais na fase ferromagnética o comportamento característico é de apresentar saturação até 4000 Oe, podendo ser atribuído ao fato de cada nanopartícula se comportar como um único domínio magnético (WU *et al.*, 2003). No regime superparamagnético não ocorre saturação magnética do material devido à oscilação que ocorre com os dipolos magnéticos deste, não permitindo que os domínios se alinhem (KNOBEL, 2005). A distribuição de tamanhos das NPs de níquel puro

pode ser vista na Figura 3.3, as NPs apresentam um diâmetro médio numérico de 33 nm, com índice de polidispersão 1,50. Esta distribuição de tamanhos sugere a presença (com menor intensidade) de nanopartículas magnéticas com monodomínio (> 20 nm) e (com maior intensidade) de nanopartículas magnéticas com multi-domínios (≥ 20 nm) por apresentarem esta distribuição de tamanhos. O diâmetro crítico reportado para o monodomínio para o Ni face centrada é de 22,6 nm (PIROTA, 2009). Portanto, sugere-se que o sistema é formado predominantemente por partículas que possuam características ferromagnéticas (FM) com multi-domínios, e, com uma menor contribuição, de partículas superparamagnéticas com diâmetro menor que 20 nm.

Analisando com mais detalhe a região de histerese na Figura 3.9 (b), foi possível evidenciar que a curva de magnetização apresenta um laço de histerese e valor de magnetização remanente. A presença de coercividade e remanência diferentes de zero indica que existe um momento magnético residual na amostra, este comportamento estaria a principio de acordo com o esperado para um amostra que apresenta uma fração de mono-domínios e multi-domínios. Entretanto, devido à proximidade entre as nanopartículas mono-domínios, possivelmente ocorrem acoplamentos dipolo-dipolo entre partículas (ou seja, existe a possibilidade de interações entre os domínios de partículas vizinhas), o que também deve ser considerado (COUTO, 2006).

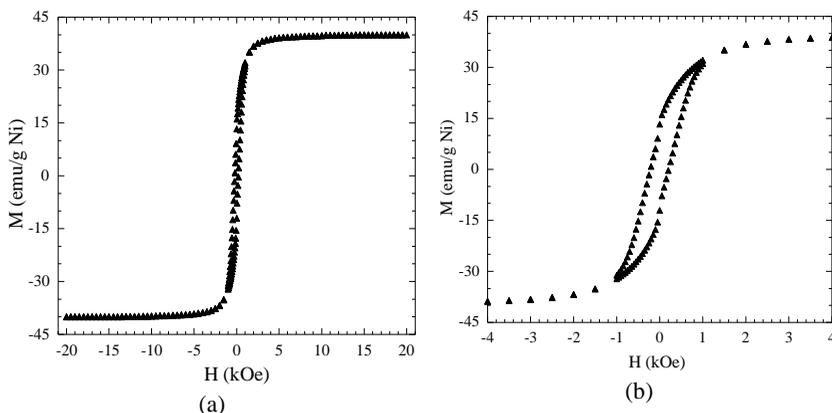


Figura 3.9 – Curva magnetização das NPs níquel puras (a) campo magnético de 20 kOe (b) campo magnético com maior escala (de 4 kOe).

A magnetização de saturação do níquel utilizado neste trabalho foi 40 emu/g Ni a um campo magnético de 20 kOe, como pode ser visto na Tabela 3.3. Este valor é menor que o reportado para o níquel *bulk*, que possui valor de 55 emu/g (MENEZES, 2010).

Tabela 3.3 – Propriedades magnéticas das NPs de níquel.

	M_s (emu/g Ni)	M_r (emu/g Ni)	H_c (kOe)
Níquel puro	40	12,6	0,212

Este resultado pode ser atribuído à fina camada de óxido de níquel presente nas partículas de níquel, conforme apresentado na Figura 3.4, no difratograma de DRX do níquel puro. O espectro de XPS corrobora com este resultado, pois mostra claramente a presença do óxido na superfície das NPs (Figura 3.6). Além disso, de acordo com Nunes (2007), alguns autores tem relatado que a diminuição dos valores de M_s se deve a processos que ocorrem na superfície das partículas. Tais processos são relacionados a um alinhamento desordenado de spins presentes na superfície das partículas, induzido por uma coordenação reduzida ou por quebras de ligações químicas na superfície envolvendo esses spins. Este processo é mais pronunciado em nanopartículas, pois a razão entre a quantidade de átomos na superfície e a quantidade de átomos no interior dos sólidos torna-se maior quando o tamanho das partículas diminui. A origem desta desordem é ainda controversa, porém alguns autores tem associado este comportamento à presença de vacâncias, ligações rompidas e a anisotropia com intensidade e direção definida para cada sítio na superfície das partículas (FERRARI, 2009).

3.3.5 MEDIDA PH

A amostra de níquel foi dispersa em água destilada e o resultado do pH foi dependente da concentração de metal adicionado. Para uma concentração de 0,02 g/mL de níquel em relação água destilada o pH obtido foi 7, e para concentrações entre 0,2 e 1,5 g/mL o pH permaneceu próximo 8,4.

3.3.5.1 Efeito do pH na Estabilidade das NPs de Níquel em Água

O efeito do pH na estabilidade das Nps de níquel em água pode ser observado na Figura 3.10 (a). Foi possível verificar que logo após a dispersão do níquel em diferentes valores de pH a dispersão era estável.

Entretanto, após 48 horas da dispersão a amostra com pH 1,7 sofreu completa digestão ácida do sólido metálico em sais de níquel, como pode ser visto na Figura 3.10 (b).

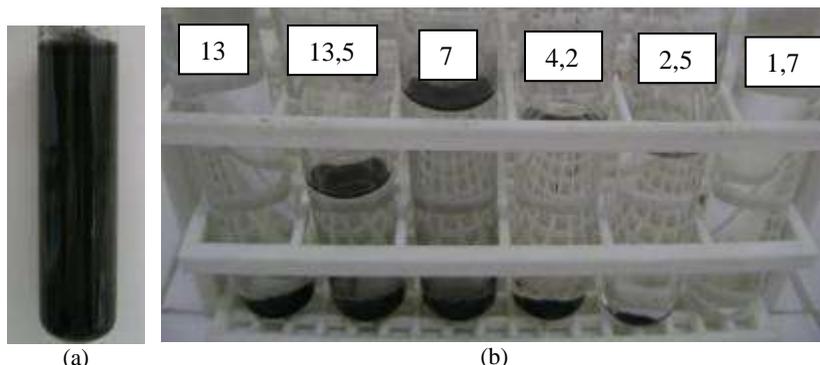


Figura 3.10 – Partículas de níquel dispersas em água destilada em diferentes valores de pH: (a) tempo zero, b) 48 horas depois.

3.3.6 POTENCIAL ZETA

A determinação do potencial zeta fornece informações importantes a respeito do comportamento da superfície de sólidos em função do meio dispersante. A Figura 3.11 apresenta os valores de potencial zeta obtidos para as partículas de níquel em diferentes valores de pH. Neste sentido pode ser visto que o potencial zeta das nanopartículas diminui gradativamente com o aumento do pH e o ponto de carga zero, obtido para partículas de níquel foi aproximadamente 10,5. Este valor está de acordo com os valores da literatura, Xiang *et al.* (2002) reportou que as nanopartículas de óxido de níquel possuem valores de potencial zeta variando entre 25 mV para pH 8 e -14 mV para pH 13,8 e ponto de carga zero em pH 10,6. O potencial zero de carga de uma partícula refere-se ao valor de pH no qual o potencial na Camada de Stern é nulo (SHAW, 1975). De acordo com alguns autores a variação do potencial zeta em função do pH para alguns óxidos pode ser explicada em termos de reações químicas envolvendo grupos hidroxilas na superfície das partículas. A presença de grupos hidroxilas na superfície do níquel pode estar relacionada à polarização natural das moléculas de água na presença de uma superfície carregada.

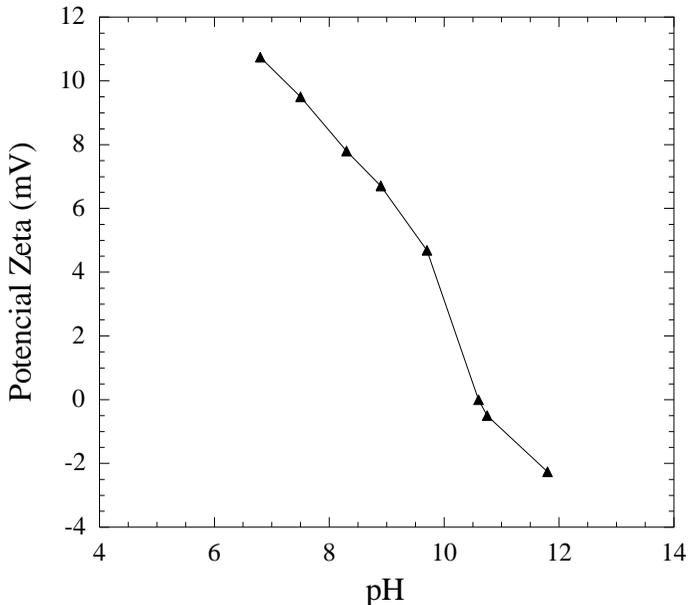
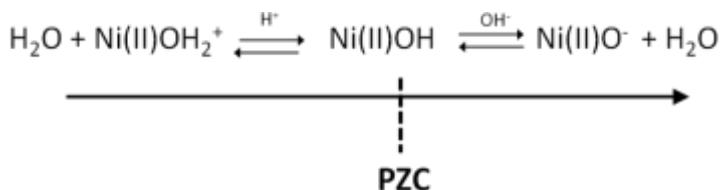


Figura 3.11 – Potencial zeta em função do pH para nanopartículas de níquel.

Segundo, Bourgeat-Lami (2006) a maioria das partículas inorgânicas e mais particularmente as partículas de óxidos metálicos, desenvolvem uma mudança na superfície em solução aquosa. Os óxidos são anfotéricos e sua mudança de superfície é dependente do pH. A facilidade com que os prótons são adicionados ou removidos da superfície (acidez do grupo MOH) depende da natureza do metal. O pH em que a carga de superfície muda de positivo para negativo é chamado o ponto de carga zero (PZC). A superfície da carga é positiva quando $\text{pH} < \text{PZC}$ e a superfície da carga é negativa quando $\text{pH} > \text{PZC}$, isso quer dizer em PZC menor que pH 7 superfície é ácida e PZC maior que pH 7 superfície é básica. Íons de prótons e hidroxilas são adsorvidos na superfície do óxido e são protonados e desprotonados do metal (BOURGEAT-LAMI, 2006).

O autor sugere que as reações que ocorrem na superfície das partículas metálicas em função do pH devam ser expressas como:



Equação 3.4

Como esta representado na Equação 3.4, quando o pH é ácido, a superfície das partículas de níquel sofre reações de protonação com íons H^+ , formando espécie do tipo $\sim\text{Ni(II)OH}_2^+$. Dessa forma, quando essas espécies são dominantes no meio, o potencial zeta das partículas assume valores positivos. Conforme o pH aumenta, os valores de potencial zeta vão diminuindo gradativamente, em virtude do surgimento de espécies $\sim\text{Ni(II)OH}$, que são predominantes nas proximidades do PZC. Por sua vez, quando o pH é alcalino, a superfície das partículas níquel torna-se rica em espécies $\sim\text{Ni(II)O}^-$, o que justifica os valores negativos de potencial zeta.

Por isso o PZC das NPs de níquel é de 10,5, o que significa que, em meio aquoso, o óxido de níquel que recobre as partículas de níquel metálico fica protonado.

3.4 CONCLUSÃO

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

Na análise de composição química e da natureza de superfície foi constatado que as nanopartículas de níquel metálico tem estrutura cúbica de face centrada (fcc) e apresentam-se oxidadas em toda a sua superfície. A presença de grupos hidroxila na superfície do níquel foi confirmada pela espectroscopia de absorção de infravermelho, devido à polarização natural das moléculas de água na presença de uma superfície carregada, NiO. Através da análise microestrutural foi possível verificar que as nanopartículas são esféricas e tendem a se aglomerar devido à forte atração magnética e em função da grande área superficial das mesmas. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de níquel obtido foi de 33 nm. Portanto, sugere-se que o sistema é formado

predominantemente por partículas que possuam características ferromagnéticas (FM) com multi-domínios, e, com uma menor contribuição, de partículas superparamagnéticas com diâmetro menor que 20 nm. A saturação de magnetização do níquel utilizado neste trabalho foi de 40 emu/g a um campo magnético de 20 kOe.

CAPÍTULO IV

“A paixão aumenta em função dos obstáculos que se lhe opõe.”

William Shakespeare

4 ENCAPSULAÇÃO DO NÍQUEL PELA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será estudada a encapsulação das nanopartículas de níquel através da polimerização em miniemulsão. A superfície do níquel mostrou ser hidrofílica, uma vez que apresenta uma camada de óxido em toda sua superfície. A presença de grupos hidroxila na superfície do níquel foi confirmada pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Isto é confirmado durante os testes de caracterização devido à polarização natural das moléculas de água na presença de uma superfície carregada (NiO). A encapsulação eficiente deste sólido inorgânico dentro de uma matriz polimérica, utilizando o processo de polimerização em miniemulsão, requer, inicialmente, que o mesmo permaneça estável dentro das gotas de monômero. Isto é possível através do uso de um agente compatibilizante, o qual propicia maior afinidade entre a carga inorgânica (hidrofílica) e as gotas de monômero que a contém. Outra forma de compatibilização é por tratamento ou modificação química da superfície das partículas de forma a torná-las hidrofóbicas e, assim, possuem afinidade com a fase orgânica.

Para tanto, a dispersão das partículas de níquel foi realizada com diferentes tipos de compatibilizantes por meio da adsorção/interação de moléculas orgânicas na superfície das partículas inorgânicas (ácido oléico, AO) ou pela ligação de moléculas orgânicas na superfície do sólido inorgânico por intermédio de ligações covalentes (trimetoxisilano propil metacrilato, MPS). O MPS foi selecionado por possuir uma estrutura que apresenta afinidade com as fases orgânica e inorgânica, promovendo assim uma maior interação e estabilidade entre as duas fases (BOURGEAT-LAMI *et al.*, 2005 e WEN *et al.*, 2008).

O objetivo desta etapa do trabalho é a investigação das condições requeridas para promover uma boa dispersão das nanopartículas de níquel (Ni) no monômero, uma vez que esta condição é um pré-requisito

para acomodá-las dentro das gotas da miniemulsão e subsequente encapsulação. Reações de polimerização foram realizadas utilizando dois tipos diferentes de compatibilizantes de carga e foram analisados a eficácia de encapsulação e o tamanho médio das partículas do látex final.

Na rota de síntese em que o AO foi utilizado como compatibilizante, foi avaliado o efeito do iniciador, monômero e do co-estabilizador polimérico na estabilidade da dispersão. A distribuição e o tamanho médio das gotas e das partículas produzidas, bem como a encapsulação do níquel, também foram avaliadas.

Quando o MPS foi utilizado como compatibilizante, foi avaliado o efeito do iniciador na encapsulação das nanopartículas, sendo utilizado o estireno como monômero. A distribuição e tamanho médio das gotas e das partículas produzidas também foram avaliados.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia utilizada neste trabalho este item foi dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve descrição dos reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores, enquanto a segunda seção aborda a metodologia utilizada para a encapsulação das nanopartículas de níquel estabilizadas com ácido oléico através da polimerização em miniemulsão. A terceira seção descreve os procedimentos experimentais adotados para encapsulação das nanopartículas níquel funcionalizadas com MPS através da polimerização em miniemulsão. Finalmente, a quarta seção apresenta as técnicas utilizadas para a caracterização do látex magnético.

Para realizar as polimerizações em miniemulsão os monômeros utilizados neste trabalho foram estireno (St) e metacrilato de metila (MMA). As nanopartículas (NPs) de níquel (Ni) utilizadas no trabalho foram fornecidas pela NaBond Technologies Co, com grau de pureza 99,9% de pureza. De acordo com o *Material Safety Data Sheet* – MSDS do fornecedor do material, o tamanho médio de partícula é de 20 nm com uma distribuição de tamanhos entre 0 - 50 nm. O ácido oléico (AO) fornecido pela empresa Vetec Química, com grau de pureza superior a 99%, foi utilizado como agente compatibilizante da carga inorgânica. O trimetoxisilano propil metacrilato (MPS) foi utilizado na modificação da superfície da carga inorgânica, fornecido pela empresa Sigma-Aldrich com grau de pureza superior a 99%. Hexadecano (HD) fornecido pela Vetec Química, com grau de pureza superior a 99%, foi utilizado como

co-estabilizador. Polivinilpirrolidona (PVP) fornecido pela Sigma-Aldrich, com massa molar aproximadamente igual a $40.000 \text{ g.mol}^{-1}$ foi utilizado como estabilizador polimérico. O poliestireno (PS) fornecido pela Innova S.A, com massa molar ponderal média $175.000 \text{ g.mol}^{-1}$, poli(metacrilato de metila) PMMA, com massa molar ponderal média $711.734 \text{ g.mol}^{-1}$, foram utilizados como co-estabilizadores poliméricos. O surfatante utilizado foi o lauril sulfato de sódio (SLS), ultra puro, fornecido pela Vetec Química. O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) foi utilizado agente tamponante, fornecido pela Nuclear Química Ltda. Os iniciadores 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN, 98% puro) e persulfato de potássio (KPS, 99% puro), foram fornecidos pela Vetec Química. Para terminar a reação instantaneamente, uma solução contendo 1% de hidroquinona (Nuclear) foi utilizada. Todos os reagentes foram utilizados como fornecidos e a água utilizada como meio contínuo foi destilada.

A encapsulação das NPs de Ni pela técnica de polimerização é realizada em duas etapas. Inicialmente as partículas de níquel, que apresentam natureza hidrofílica, passam por uma modificação química de superfície. Isto ocorre preferencialmente por meio da adsorção de uma molécula orgânica/estabilizante na sua superfície, normalmente ácidos alquílicos de cadeia longa. Após esta etapa, as NPs de Ni recobertas com ácido alquílico apresentam caráter hidrofóbico e podem ser diretamente dispersas no monômero. Posteriormente esta mistura é miniemulsificada na fase aquosa com emprego do surfatante SLS, o qual estabiliza as gotículas de monômero.

4.2.1 PREPARO DAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL COM ÁCIDO OLÉICO

Para a hidrofobização das NPs de Ni com AO, o complexo AO/Ni foi preparado utilizando 28% de AO em relação à massa total de Ni. A formulação utilizada no preparo do níquel hidrofóbico está listada na Tabela 4.1. Inicialmente as NPs de Ni foram dispersas por 60 minutos em água destilada, contendo 10% de acetona, com auxílio de um banho de ultrassom (Unique, MaxiClean Modelo 750). O AO é hidrofóbico e insolúvel em água, portanto a acetona é utilizada como co-solvente. Em seguida foi realizada a sonificação com ultrassom acoplado a uma ponteira (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) por 10 minutos com uma intensidade de 70%. Após a dispersão a mistura foi aquecida a 80°C e o pH foi ajustado para 11 com uma solução 1M de NaOH e, posteriormente, adicionado o AO, e o pH

foi novamente reajustado para 11. A mistura permaneceu sob agitação mecânica vigorosa (600 rpm) por 1 hora. Em seguida o pH foi ajustado para 2 com um solução 0,5M de HCl. Nesta etapa o íon oleato de sódio, solúvel na água, passou para ácido oléico, que é insolúvel em água, e houve a precipitação do complexo Ni/AO. Posteriormente foi realizada a lavagem com água destilada até que o pH atingisse a neutralidade. O complexo foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e armazenado em recipiente fechado.

Tabela 4.1 – Formulação utilizada no preparo do Ni com AO.

Ni (g)	H ₂ O (g)	Acetona (g)	AO (g)
10,0	178,0	17,8	2,8

Para avaliar a eficácia da hidrofobização das nanopartículas de níquel foi realizada análise termogravimétrica. A análise de perda de massa orgânica na amostra de níquel recoberta com AO foi realizada para determinar a porcentagem do composto orgânico ligado ao metal.

Foi realizada análise de microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a distribuição do tamanho de partícula e a morfologia das NPs de Ni/AO. O tamanho médio foi medido através da análise das imagens do MET pelo programa SizeMeter® e o índice de polidispersão (PDI) foi calculado a partir do diâmetro médio numérico e do diâmetro médio mássico.

4.2.2 PREPARO DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO UTILIZANDO Ni/AO

A Tabela 4.2 apresenta a formulação das reações de polimerização em miniemulsão sem a adição da carga inorgânica.

Tabela 4.2 – Formulações utilizadas para as reações de polimerização sem a adição da carga inorgânica (branco).

Reagentes (g)	Reações			
	B 94	B 108	B 107	B 109
<i>Fase Aquosa</i>				
H ₂ O	63	63	63	63
SLS	0,07 ^a	0,07 ^a	0,07 ^a	0,07 ^a
NaHCO ₃	0,01	0,01	0,01	0,01
PVP	0,70 ^b	0,70 ^b	0,70 ^b	0,70 ^b
<i>Fase Orgânica</i>				
MMA		6,65		6,65
St	6,65		6,65	
PS	0,35 ^c	0,35 ^c	0,35 ^c	0,35 ^c
HD	1,40 ^d	1,40 ^d	1,40 ^d	1,40 ^d
<i>Iniciador</i>				
AIBN			0,200 ^e	0,200 ^e
KPS	0,200 ^e	0,200 ^e		

^a 10% p/p, ^b 10% p/p, ^d 20% p/p, baseado no monômero e PS.

^c 5% p/p, ^e 3% p/p baseado no monômero.

As formulações utilizadas nas reações de polimerização do metacrilato de metila e do estireno com NPs de Ni, em que o iniciador hidrossolúvel (KPS) é utilizado, estão listadas na Tabela 4.3. Para avaliar a estabilidade das NPs de Ni recobertas com AO no meio reacional foram testados diferentes tipos de co-estabilizadores poliméricos no processo de encapsulação: o poliestireno (PS, Mw 175.000 g.mol⁻¹) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA, Mw 711.734 g.mol⁻¹). Desta forma, foi possível averiguar a influência dos mesmos na eficácia da nucleação da gota e na encapsulação das NPs de Ni/AO.

Tabela 4.3 – Formulações utilizadas nas polymerizações em miniemulsão com diferentes tipos de co-estabilizadores poliméricos para a encapsulação do Ni/AO.

Reagentes (g)	Reações			
	Látex 46	Látex 63	Látex 91	Látex 100
<i>Fase Aquosa</i>				
H ₂ O	63,00	63,00	63,00	63,00
SLS	0,07 ^a	0,07 ^a	0,07 ^a	0,07 ^a
NaHCO ₃	0,01	0,01	0,01	0,01
PVP	0,70 ^b	0,70 ^b	0,70 ^b	0,70 ^b
<i>Fase Orgânica</i>				
Ni/AO	0,60 ^c	0,60 ^c	0,60 ^c	0,60 ^c
St	6,65			
MMA		6,65	6,65	6,825
PS	0,35 ^d	0,35 ^d		
PMMA			0,35 ^d	0,175 ^g
HD	1,40 ^e	1,40 ^e	1,40 ^e	1,40 ^e
<i>Iniciador</i>				
KPS	0,200 ^f	0,200 ^f	0,200 ^f	0,205 ^f

^a 1% p/p, ^b 10% p/p, ^c 20% p/p, baseado no monômero e PS.

^c 9,1% p/p, ^d 5% p/p, ^f 3% p/p, ^g 2,6% p/p baseado no monômero.

A Tabela 4.4 apresenta a formulação das reações de polymerização em miniemulsão do estireno utilizando os iniciadores organossolúvel e hidrossolúvel. Nestas duas reações de polymerização foi utilizado como co-estabilizador polimérico o PS.

Tabela 4.4 – Formulações utilizadas nas reações de polimerizações do estireno em miniemulsão para encapsulação do Ni/AO.

Reagentes (g)	Reações	
	Látex 46	Látex 72
<i>Fase Aquosa</i>		
H ₂ O	63,00	63,00
SLS	0,07 ^a	0,07 ^a
NaHCO ₃	0,01	0,01
PVP	0,70 ^b	0,70 ^b
<i>Fase Orgânica</i>		
Ni/AO	0,60 ^c	0,60 ^c
St	6,65	6,65
PS	0,35 ^d	0,35 ^d
HD	1,40 ^e	1,40 ^e
<i>Iniciador</i>		
AIBN		0,200 ^f
KPS	0,200 ^f	

^a 1% p/p, ^b 10% p/p, ^c 20% p/p, baseado no monômero e PS.

^c 9,1 % p/p, ^d 5% p/p, ^f 3% p/p baseado no monômero.

Em seguida foram realizadas reações de polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila utilizando os iniciadores organossolúvel e hidrossolúvel. Formulações utilizadas estão listadas na Tabela 4.5. Em todas estas reações de polimerização foi utilizado como co-estabilizador polimérico o PS. Foi testada uma concentração maior de carga inorgânica no processo de encapsulação do Ni/AO.

Tabela 4.5 – Formulações utilizadas nas reações de polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão para encapsulação do Ni/AO.

Reagentes (g)	Reações		
	Látex 64	Látex 88	Látex 104
<i>Fase Aquosa</i>			
H ₂ O	63,00	63,00	63,00
SLS	0,07 ^a	0,07 ^a	0,07 ^a
NaHCO ₃	0,01	0,01	0,01
PVP	0,70 ^b	0,70 ^b	0,70 ^b
<i>Fase Orgânica</i>			
Ni/AO	0,60 ^c	0,60 ^c	1,05 ^h
MMA	6,65	6,65	6,65
PS	0,35 ^d	0,35 ^d	0,35 ^d
HD	1,40 ^e	1,40 ^e	1,40 ^e
<i>Iniciador</i>			
AIBN	0,266 ^f		
KPS		0,200 ^g	0,200 ^g

^a 1% p/p, ^b 10% p/p, ^c 20% p/p, baseado no monômero e PS.

^c 9,1% p/p, ^d 5 %p/p, ^e 3% p/p, ^f 4% p/p, ^h 15,8%p/p, baseado no monômero.

O procedimento experimental para o preparo da miniemulsão utilizado no processo de encapsulação do Ni/AO está apresentado na Figura 4.1. Para a formação da miniemulsão as fases orgânica e aquosa foram preparadas separadamente e então combinadas através da agitação mecânica. A fase aquosa, constituída da mistura do surfatante (SLS), estabilizador polimérico (PVP 40), bicarbonato de sódio (NaHCO₃), iniciador (KPS), quando utilizado iniciador hidrossolúvel, e água destilada, foi preparada através de agitação magnética por 10 min. Inicialmente o co-estabilizador polimérico PVP 40 foi dissolvido na água destilada através de agitação magnética por 24 horas sob temperatura constante de 80°C. O poliestireno foi inicialmente dissolvido no monômero através de agitação magnética por 2 horas a temperatura constante de 50°C. Após a total dissolução do PS, o Ni/AO foi adicionado sob dispersão em um banho de ultrassom (Unique, MaxiClean Modelo 750) por 30 minutos. Em seguida foi realizada a sonificação por ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) por 10 minutos com intensidade de 70% e ciclo 40%, em banho de gelo. Após esta etapa foi adicionado o hidrófobo (HD) e o iniciador (AIBN), quando utilizado iniciador organossolúvel, sob agitação mecânica a 500 rpm por 15 minutos. A miniemulsão foi formada pela agitação mecânica (1250 rpm) das fases aquosa e orgânica

por 30 minutos, seguido de 6 minutos de sonificação com 40% de intensidade. Para evitar um aumento de temperatura do meio durante a sonificação foi utilizado um banho criostático a 20°C com circulação de água na camisa do reator utilizado para esta etapa do processo.

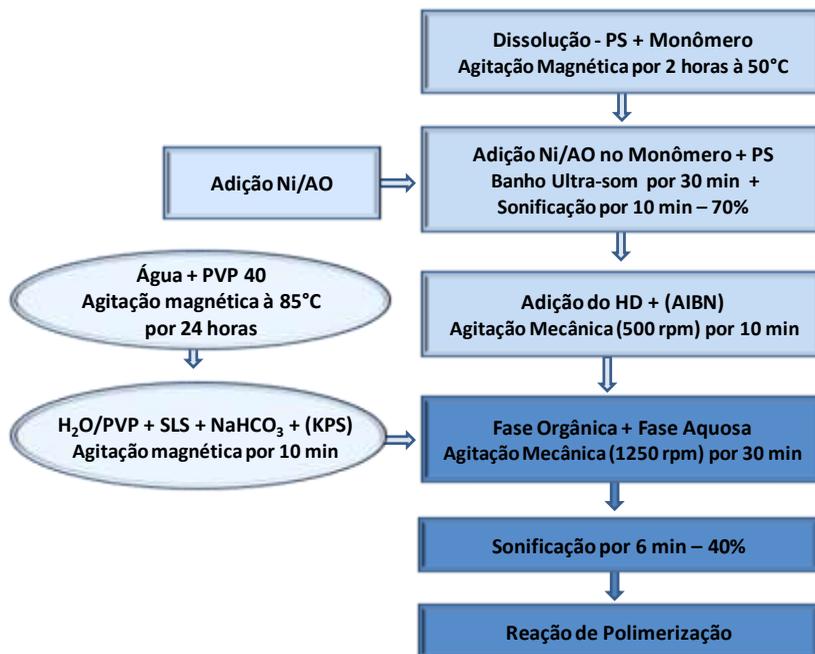


Figura 4.1 – Procedimento experimental das reações de polimerização em miniemulsão para encapsulação do Ni/AO.

Após o procedimento de preparo da miniemulsão, o conteúdo foi inserido em balão de vidro com capacidade 150 mL, o qual possui três entradas para as conexões necessárias, como a haste do agitador, condensador, injeção de nitrogênio. Com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio, nitrogênio é injetado durante 30 minutos antes de iniciar a reação a partir de um capilar no meio. Nesta etapa do processo, o meio reacional está, à temperatura ambiente, sob agitação. A agitação do meio reacional é feita por um impelidor de teflon tipo hélice, acoplado a um agitador mecânico modelo RW 20 digital, marca IKA®, que foi operado com rotação igual 150 rpm. O início da reação é marcado pelo aumento da temperatura no meio reacional. Para tanto, o balão de vidro é inserido em banho óleo acoplado a uma placa de

aquecimento e agitação magnética modelo C-MAG HS7, marca IKA. A temperatura do meio reacional pode ser acompanhada através do sistema de aquisição de dados do sinal de um termopar tipo J imerso no banho de óleo. As reações foram realizadas durante 4 horas com temperatura do meio reacional de 66°C. A metodologia e a formulação utilizadas seguiram as do trabalho de Lu *et al.* (2006), envolvendo a encapsulação da magnetita.

Na polimerização em miniemulsão sem carga inorgânica, Ni, o procedimento de preparo foi o mesmo, não tendo sido utilizada a etapa de dispersão das NPs de Ni na fase dispersa.

A encapsulação das NPs de níquel funcionalizadas com MPS através da técnica de polimerização em miniemulsão foi realizada em duas etapas. Inicialmente as NPs de Ni, que apresentam natureza hidrofílica, passam por uma modificação química de superfície, que consiste na ligação de moléculas orgânicas, como o MPS, na superfície do sólido inorgânico, por intermédio de ligações covalentes. Após esta etapa, as partículas de níquel funcionalizadas com MPS apresentam caráter hidrofóbico, podendo ser diretamente dispersas no monômero. Posteriormente esta mistura é miniemulsificada na fase aquosa, com o emprego do surfatante SLS, o qual estabiliza as gotículas de monômero.

4.2.3 NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL FUNCIONALIZADAS COM TRIMETOXISILANO PROPIL METACRILATO (MPS)

Para encapsular as NPs de Ni foi determinada uma metodologia que utiliza basicamente três etapas: ativação das nanopartículas, modificação superficial com a funcionalização do Ni e a encapsulação da carga.

Inicialmente é necessário tornar a superfície das NPs de Ni propícia à interação com o agente compatibilizante. Uma vez que a superfície do níquel mostrou-se hidrofílica, apresentando uma camada de óxido em toda a sua superfície, foi necessário realizar procedimento de limpeza com ácido clorídrico para a retirada desta camada e para a criação de hidroxilas na superfície destas, posteriormente necessárias para interação com o MPS (RECVUSA *et al.*, 2004), conforme mecanismos apresentados a seguir:

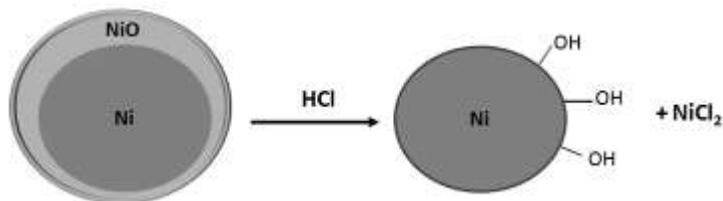


Figura 4.2 - Esquema da reação entre partícula inorgânica e ácido clorídrico (DONG *et al.*, 2008).

Para a ativação da superfície das NPs de Ni com ácido clorídrico foi adotada a metodologia descrita por Dong *et al.* (2008). A formulação utilizada no preparo foi de 1,0 g de níquel para 33,33 g de solução 0,5M de HCl. Inicialmente, as NPs de níquel foram dispersas em uma solução de ácido clorídrico de 0,5 M por 30 min, com auxílio do banho de ultrassom (Unique, MaxiClean Modelo 750). Em seguida foi realizada a sonificação com ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) por dois minutos com uma intensidade de 70%. Após a dispersão, as NPs de Ni foram separadas através da sedimentação das mesmas com auxílio do ímã. Posteriormente foi realizada a lavagem com água destilada até que o pH atingisse a neutralidade, resultando em NPs de Ni ativadas com grupos hidroxila na sua superfície.

Como pode ser observado na Figura 4.3, o MPS possui uma estrutura capaz de reagir tanto com grupos hidroxila presentes na superfície do Ni, quanto com os radicais ou cadeias poliméricas em crescimento.

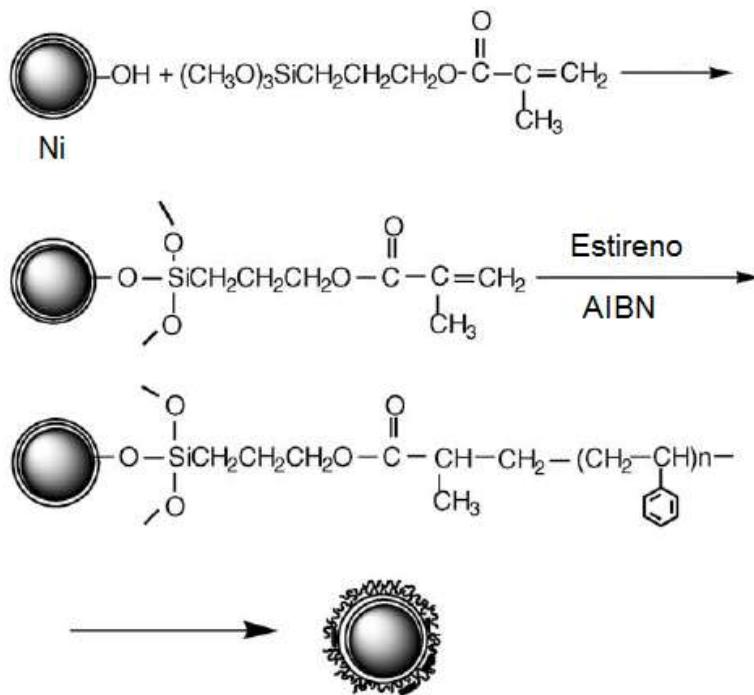


Figura 4.3 – Esquema da reação entre o as NPs de Ni e o MPS seguida da reação polimerização do estireno com iniciador AIBN.

A formulação utilizada na reação de funcionalização do níquel está listada na Tabela 4.6. Primeiramente uma mistura de etanol e MPS foi preparada através da agitação magnética por 10 minutos. Em seguida as NPs de níquel ativadas foram redispersas na solução de etanol/MPS, preparada previamente, por ultrassom (Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) por dois minutos com uma intensidade de 70%, em banho de gelo. O conteúdo foi transferido para um reator com capacidade 100 mL e a mistura foi aquecida até 50°C, sob agitação mecânica constante de 300 rpm. Após atingir a temperatura de reação o sistema permaneceu sob agitação por uma hora. Posteriormente foi resfriado à temperatura ambiente, mantendo a agitação de 300 rpm. Em seguida esta dispersão foi utilizada como fase orgânica à qual o monômero foi adicionado.

Tabela 4.6– Formulação utilizada no preparo do Ni funcionalizadas com MPS.

Ni (g)	Etanol (g)	MPS (g)
1,0	16,30	0,4

Foi realizada a análise termogravimétrica da amostra de níquel funcionalizado com MPS para determinar a porcentagem do composto orgânico ligado ao metal.

4.2.4 PREPARO DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO UTILIZANDO NPS DE NÍQUEL FUNCIONALIZADAS COM MPS

A Tabela 4.7 apresenta a formulação das reações de polimerização em miniemulsão sem a adição da carga inorgânica.

Tabela 4.7 – Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão sem adição carga inorgânica, branco.

Reagentes (g)	Reações
L 101	
<i>Fase Aquosa</i>	
H ₂ O	100
SLS	0,15 ^a
NaHCO ₃	0,10
<i>Fase Orgânica</i>	
St	7,5
AO	0,30 ^b
HD	0,30 ^b
EtOH	16,30
MPS	0,40
<i>Iniciador</i>	
KPS	0,188 ^c

^a 2% p/p, ^b 4% p/p, ^c 2,5% p/p baseado no monômero.

A Tabela 4.8 apresenta as formulações das reações de polimerização em miniemulsão com adição das NPs de Ni modificadas com MPS.

Tabela 4.8– Formulações utilizadas para as reações de polimerização em miniemulsão do estireno para encapsulação das NPs de Ni/MPS.

Reagentes (g)	Reações	
	L 62	L 74
<i>Fase Aquosa</i>		
H ₂ O	100	100
SLS	0,15 ^a	0,15
NaHCO ₃	0,10	0,10
<i>Fase Orgânica</i>		
St	7,5	7,5
AO	0,30 ^b	0,30 ^b
HD	0,30 ^b	0,30 ^b
EtOH	16,30	16,30
MPS	0,40	0,40
Ni	1,00 ^c	1,00 ^c
<i>Iniciador</i>		
KPS	0,188 ^d	
AIBN		0,188 ^d

^a 2% p/p, ^b 4% p/p, ^c 13,3% p/p, ^d 2,5% p/p baseado no monômero.

O procedimento experimental para o preparo da miniemulsão utilizado no processo de encapsulação das NPs de níquel funcionalizadas com MPS está apresentado na Figura 4.4. Para a formação da miniemulsão, as fases óleo e aquosa foram preparadas separadamente e então combinadas sob da agitação mecânica. A fase aquosa, constituída da mistura do surfatante (SLS), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e também de água destilada, foi preparada através da agitação magnética por 10 minutos. A fase orgânica, composta pelo monômero estireno e pelo hidrófobo hexadecano e ácido oléico, foi preparada pela agitação magnética por 10 minutos. Em seguida a fase orgânica foi misturada às NPs de níquel modificadas com MPS dispersas em etanol, preparadas previamente na etapa de funcionalização, por agitação mecânica (400 rpm) por 10 minutos. A mistura foi sonificada por ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) durante 10 minutos com intensidade de 70% e ciclo 40%. Para evitar um aumento de temperatura do meio durante a sonificação foi utilizado um banho criostático a 20°C com circulação de água na camisa do reator utilizado para esta etapa do processo. Após esta etapa foi adicionado o iniciador (AIBN) sob agitação mecânica a 400 rpm por 10 minutos. Esta etapa é realizada quando um iniciador organossolúvel é utilizado. A miniemulsão foi

formada pela agitação mecânica (400 rpm) das fases aquosa e orgânica por uma hora, seguida de 6 minutos de sonificação com 70% de intensidade. Nesta etapa do processo foi utilizado novamente o banho criostático a 20°C com circulação de água na camisa. Quando utilizado o iniciador hidrossolúvel (KPS), este foi dissolvido em uma alíquota de água destilada sob agitação magnética por 30 minutos e adicionado à miniemulsão após o preparo desta.

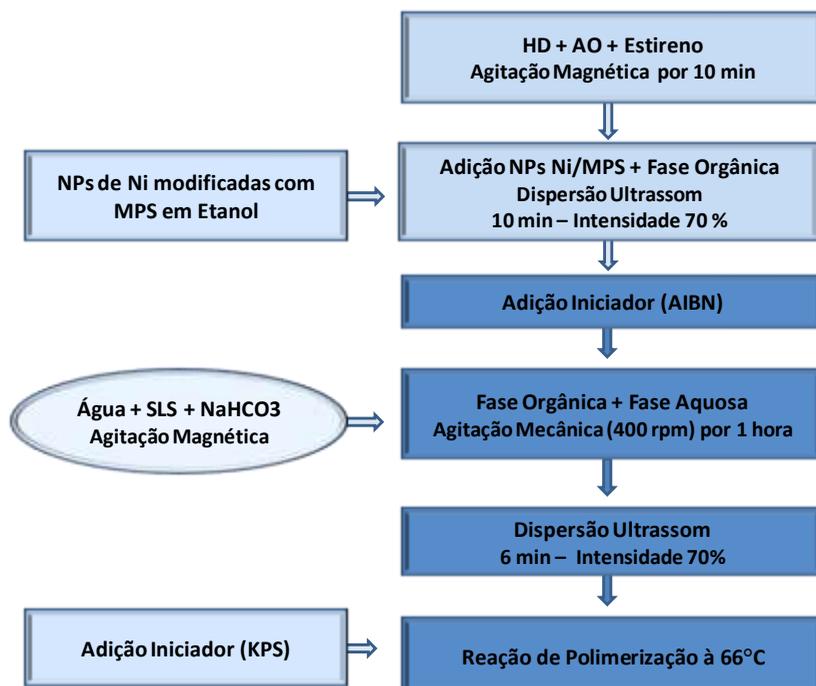


Figura 4.4 – Procedimento experimental das reações de polimerização em miniemulsão para encapsulação do Ni/MPS.

Após o procedimento de preparo da miniemulsão, o conteúdo foi inserido em um balão de 150 mL, tal qual para os experimentos realizados com AO. As reações foram realizadas durante 4 horas com temperatura do meio reacional de 66°C. A metodologia e formulação utilizadas foram semelhantes às utilizadas no trabalho de COSTOYAS *et al.* (2008), o qual trata da encapsulação da nanopartículas de sílica.

Na polimerização em miniemulsão sem adição de carga inorgânica (Ni), o procedimento de preparo foi o mesmo, não tendo sido utilizada a etapa de dispersão das nanopartículas de níquel na fase dispersa.

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX

Com a finalidade de estudar o processo de encapsulação das NPs de Ni, assim como as características do polímero formado, análises quantitativas e qualitativas foram realizadas. A metodologia adotada em cada uma dessas análises está descrita a seguir:

4.2.5.1 Conversão por Gravimetria

A conversão do monômero foi medida por gravimetria, a qual consiste da razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra látex em estufa (com ventilação forçada a 65°C). Para calcular a massa do polímero é necessário subtrair a massa de hidroquinona sólida adicionada para cessar a reação e a fração de sólidos não poliméricos (surfatante, compatibilizante de carga, co-estabilizador, carga inorgânica e iniciador) presentes no resíduo seco.

4.2.5.2 Morfologia das Nanopartículas Poliméricas

Para análise de morfologia das partículas poliméricas foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET - JEOL JEM 1011) e por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (JEOL JSM-6701F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG), ambos alocados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para a análise da amostra de látex polimérico por MET foi necessária a diluição da amostra, de modo a facilitar a observação das partículas sem haver sobreposição das mesmas. A diluição utilizada foi de 1 mL de amostra de látex para 10 ml de água destilada. Após a diluição, a amostra foi depositada em uma grade de cobre de 200 mesh e 3,05 mm de diâmetro recoberta por um filme de carbono no caso do polímero PMMA.

Para expor a amostra à análise por MEV-FEG, a mesma foi previamente diluída para proteger a identidade do látex. A diluição deve ser suficiente para evitar a proximidade das nanopartículas. Para tanto 1 mL da amostra de látex foi diluída em 20 mL de água destilada. Após esta etapa a solução diluída foi gotejada sobre o *stub* apropriado ao equipamento, seguida de secagem por 24 horas a temperatura ambiente e recoberta por uma fina camada de ouro para observação em microscópio.

4.2.5.3 Tamanho Médio das Partículas

O tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado por Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dinamic Light Scattering – DSL*), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series – Malvern Instruments. Para realizar esta análise, 1 mL das amostras, retiradas periodicamente, foram diluídas em 10 mL de água saturada com 1% em massa de monômero para evitar que o monômero seja transferido da fase dispersa para a fase contínua.

Outra metodologia também foi utilizada para determinar o tamanho de partícula utilizando as micrografias obtidas no MET. Esta metodologia apresenta-se descrita no item 3.2.3.

4.2.5.4 Composição Química (FTIR)

O procedimento utilizado na análise FTIR encontra-se descrito no item 3.2.2.4.

4.2.5.5 Análise Termogravimétrica (TG)

O procedimento utilizado nesta análise encontra-se descrito no item 3.2.4.

4.2.5.6 Magnetização de Amostra Vibrante

O procedimento utilizado nesta análise encontra-se descrito no item 3.2.5.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 NANOPARTÍCULAS NÍQUEL COM ÁCIDO OLÉICO

Com objetivo de avaliar a eficácia da hidrofobização das NPs de Ni foi realizada análise de TGA. Na Figura 4.5 foi possível observar as variações de massa sofridas pela amostra (perda ou ganho) em função da temperatura e do tempo.

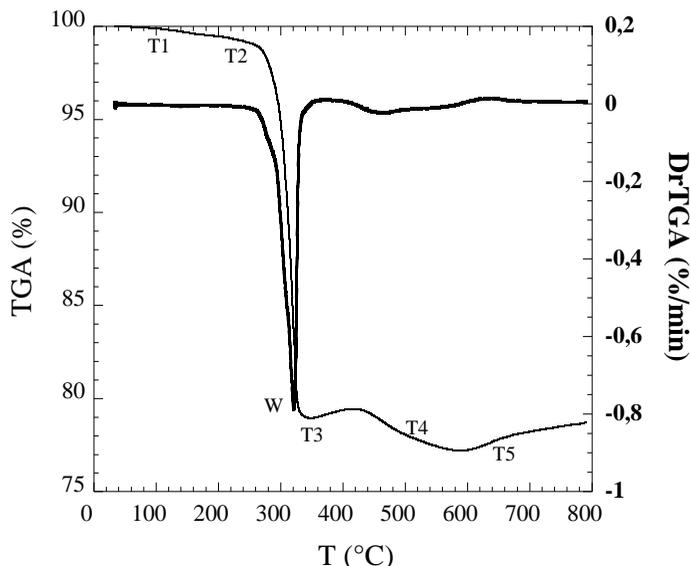


Figura 4.5 – Termogravimetria e termogravimetria derivativa da amostra Ni/AO

Analisando o termograma do níquel recoberto com AO, observa-se que:

T1 – Temperatura na qual as variações acumuladas na massa do Ni/AO totalizam um valor capaz de ser detectado pela balança. Neste ponto iniciou-se o processo de decomposição térmica com a liberação do componente mais volátil. Pelas características desta temperatura de decomposição térmica, de 80°C a 260°C, o componente volátil característico nestas condições é água, podendo estar no interior das partículas ou na forma de água cristalina. A perda de massa ocorrida devida à volatilização da água é de 1%.

T2 – Em seguida inicia-se o processo de uma nova decomposição térmica do material em aproximadamente 260°C, o qual finaliza em 345°C. Trata-se da liberação do AO da amostra, o qual apresenta ponto de ebulição em torno de 286°C. A perda de massa corresponde a 19,8% de AO, que estaria recobrando as NPs de níquel.

T3 – Entre as temperaturas de 345°C e 524,69°C ocorre um ganho de massa, que não é real, seguido de uma perda de massa de aproximadamente, 1,5%. Este ganho de massa, também observado nas NPs de Ni puro no Capítulo 3, pode ter ocorrido devido à proximidade do ponto de Curie do níquel (355°C).

T4 – Perda massa da amostra de 0,06%, provavelmente oriunda dos resíduos presentes na amostra. De acordo com os dados da ficha técnica das NPs de Ni fornecidas pela NaBond Technologies Co, existe 0,1% de impurezas de compostos metálicos no material.

T5 – Na temperatura T5 há liberação total do AO e a amostra está pura, e é termicamente estável. Vale acrescentar que a perda de massa, correspondente aos pontos T4 e T5 é igual a 1,6% (1,5% em T4 e 0,1% em T5) da massa total da amostra.

O ponto W, ponto mínimo da termogravimetria derivada, se encontra na temperatura de 320°C, na qual ocorre a maior perda de massa da amostra. Esta perda de massa ocorreu pela liberação do componente volátil AO. Desta forma a amostra era constituída aproximadamente 19,8% de AO e 78,7% resíduo níquel puro. Este resultado está coerente com a porcentagem de AO adicionado no preparo das NPs de Ni/AO que foi de 28% p/p baseado no Ni.

A Figura 4.6 apresenta a micrografia e a distribuição do tamanho de partícula referentes a uma alíquota do ferrofluido em pH básico, obtido no preparo das NPs de Ni/AO hidrofóbico. Observa-se um máximo na distribuição do tamanho de NPs de Ni em torno de 33 nm, com índice de polidispersão de 1,41.

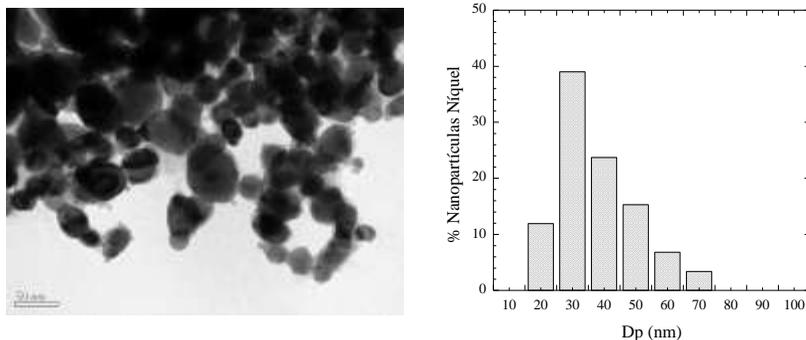


Figura 4.6 – Morfologia e distribuição do tamanho das NPs de Ni/AO dispersas em pH básico, obtidas por MET.

Os espectros de espectroscopia no infravermelho das NPs de Ni puro e das NPs de Ni recobertas com AO estão apresentados na Figura 4.7 (a). Para o Ni puro foram observadas bandas de absorção moderada relacionadas à absorção de grupos hidroxila, as quais ocorrem em 3442 cm^{-1} (deformação axial simétrica) e $1624,2\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial assimétrica), conforme apresentado na Tabela 4.9. Isto indica que a superfície apresenta grupos hidroxila provenientes, provavelmente, de moléculas de água adsorvidas na superfície hidrofílica das mesmas, (NUNES, 2007).

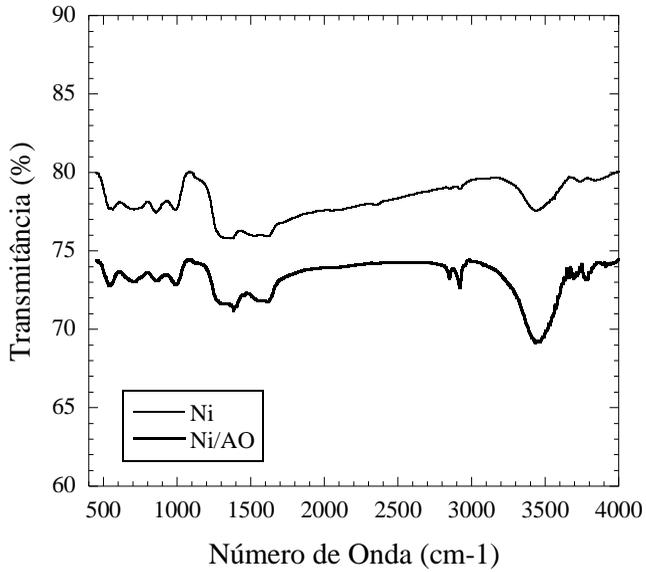
Para efeitos de comparação, um espectro de FTIR para o AO puro também foi obtido, Figura 4.7 (b), pela técnica de pastilhas de KBr. Uma banda de baixa intensidade foi observada no espectro do AO em torno de 3442 atribuída à deformação axial do grupo O-H associado a outros grupos polares através de ligação de hidrogênio intra intermoleculares (SILVERSTEIN *et al.*, 1963). A presença das bandas em 2913 e $2847,8\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo CH_2 . Os grupos carboxílicos de ácido são responsáveis pelas bandas observadas em 1712 cm^{-1} (deformação axial de ligação C=O) e em $1246,6\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial da ligação C-O).

Observando o espectro para o Ni/AO as bandas de absorção fracas relacionadas à adsorção de grupos hidroxila ocorrem em $3427,5\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial simétrica). Para o níquel recoberto com ácido oléico as bandas de absorção referentes às deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo CH_2 deslocaram-se para o 2913 e $2847,8\text{ cm}^{-1}$. É interessante ressaltar que a banda de deformação axial do grupo carbonila, que ocorreu em $1712,4\text{ cm}^{-1}$ para o ácido oléico puro, não foi observado no espectro desta amostra. A ausência deste pico

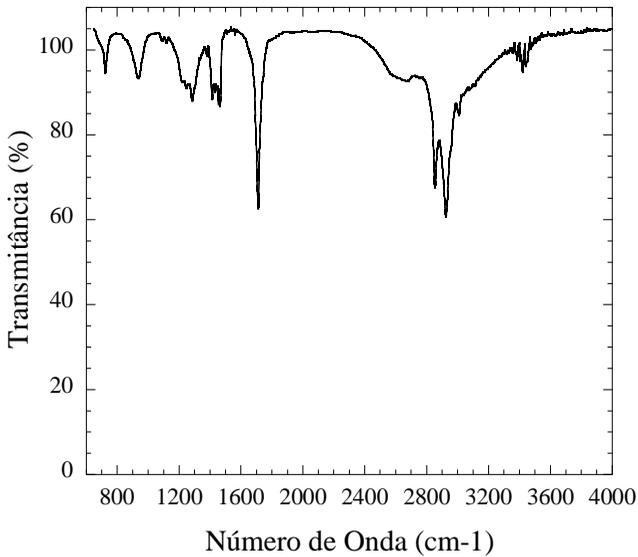
indica que não há moléculas de ácido oléico livres nas NPs de Ni/AO, o que indica que o grupo carbonila pode ter interagido com íons Ni^{+2} na superfície das partículas de níquel. Comprovou-se que o níquel possui uma camada de óxido de níquel na sua superfície, como foi evidenciado na caracterização química e de superfície pelas análises de DRX e XPS, apresentadas no Capítulo 3. Por outro lado, houve o surgimento de duas novas bandas em 1606,1 e 1387,1 cm^{-1} . Na literatura, estas bandas tem sido relatadas como bandas relacionadas, respectivamente, à deformação axial assimétrica e simétrica de íons carboxilato (COO^-), (SILVERSTEIN *et al.*, 1963). Os íons carboxilato foram formados porque o AO foi adicionado em valores altos de pH (pH=11). Quando o AO é adicionado em solução básica de hidróxido de amônio ocorre a formação de oleato de amônio, o que se deve à reação de neutralização entre o ácido e a base (NUNES, 2007). Desta forma, era esperado que uma banda em torno de 2700-2200 cm^{-1} , atribuída à absorção do íon amônio, fosse observada (SILVERSTEIN *et al.*, 1963). Entretanto, nenhuma banda nesta região está presente nos espectros, o que reforça a idéia de que os íons carboxilatos estão interagindo com o níquel. De acordo com a literatura, as posições destas bandas no espectro no infravermelho são relacionadas à forma que os íons carboxilatos estão ligados a metais, através da diferença $\Delta\nu$ entre os números de onda da deformação axial assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_{s}) (REN *et al.*, 2001; NUNES, 2007). Assim sendo, as seguintes situações são possíveis:

- i. Quando $\Delta\nu$ encontra-se entre 200-320 cm^{-1} , tem-se uma interação do tipo monodentada;
- ii. Quando $\Delta\nu$ encontra-se entre 140-190 cm^{-1} , a interação é do tipo bidentada (ponte), e;
- iii. Quando $\Delta\nu$ possui valores maiores que 140 cm^{-1} , interação do tipo bidentada (quelado).

O valor $\Delta\nu$ obtido pelas posições das bandas nos espectros foi 224 cm^{-1} (ν_{as} 1606,1; ν_{s} 1382,1). Desta forma, de acordo com os resultados obtidos, a possível interação entre os íons caboxilatos do ácido oléico e os íons Ni^{+2} , provenientes da camada de óxido de níquel (NiO) presente na superfície das NPs de Ni, é monodentada. No qual os átomos de oxigênio estão coordenados aos íons metálicos na superfície da partícula.



(a)



(b)

Figura 4.7 – Espectro de FTIR (a) das NPs de Ni puro e recobertas com AO e (b) do AO puro.

Tabela 4.9 – Bandas observadas nos espectros das NPs de Ni puro, do Ni/AO e AO puro.

Número de onda γ (cm^{-1}) ^a	Bandas de Absorção Relatadas Literatura (<i>SILVERSTEIN et al., 1963</i>)	γ Ni (cm^{-1})	γ Ni/AO (cm^{-1})	γ AO (cm^{-1})
3440	Def. axial simétrico O-H	3442,0	3427,5	3442,1
2926	Def. axial assimétrico CH ₂	2913,0	2913,0	2925,5
2853	Def. axial simétrico CH ₂	2847,8	2847,8	2854,6
1712	Def. axial C=O			1712,4
1627	Def. axial assimétrico O-H	1624,2	-	-
1650-1550	Def. axial assimétrica do íon carboxilato (COO ⁻)		1606,1	
1467	Def. angular simétrica CH ₂			1463,4
1450	Def. angular assimétrica CH ₃			1455,6
1378	Def. angular simétrica CH ₃			1378,4
1342 ^b	Def. angular no plano CH ₂	1367,7		
1385-1400	Def. axial simétrica do íon carboxilato (COO ⁻)		1382,1	
1285	Def. axial C-O			1285,4
1246	Def. axial C-O			1246,6
	C-H	992	988,3	
939	Def. angular O-H fora plano			937,4
721	Def. angular assimétrico CH ₂	702,9	717,3	723,2
600 ^b	C. Orgânico-Metal	539,2	537,7	

^a SILVERSTEIN *et al.* (1963), ^b RAMOS (2006).

4.3.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO E DE METACRILATO DE METILA EM MINIEMULSÃO SEM A ADIÇÃO DAS NPS DE NI (REAÇÕES BRANCAS)

Inicialmente foi realizada uma série de reações de homopolimerização de estireno e de MMA em miniemulsão sem a adição das NPs de Ni (reações brancas).

Foi avaliado o efeito de diferentes tipos de co-estabilizadores poliméricos no processo de encapsulação das nanopartículas de Ni/AO. No processo de polimerização em miniemulsão, para garantir a preservação da identidade das nanogotas, co-estabilizadores e surfatantes são aplicados com o objetivo de minimizar ou retardar, respectivamente, a degradação difusional e a coalescência. Entretanto, a preservação da identidade das nanogotas só é conquistada quando ocorre a nucleação das gotas, um fator primordial. Neste caso o lauril sulfato de

sódio (SLS) foi utilizado como surfatante para prevenir a coalescência das gotas e sua concentração foi mantida constante. Para minimizar a degradação difusional foi utilizado o hidrófobo hexadecano na concentração de 21% p/p, baseado no monômero. De acordo com a literatura, se cada gota contiver certa concentração de um composto hidrofóbico (HD), a difusão entre as gotas ocorrerá limitadamente (FONTENOT *et al.*, 1993). No processo de encapsulação da magnetita, como relatado por Lu *et al.* (2006), foi observada uma melhora na incorporação da magnetita, bem como a produção de látex com estreita distribuição de tamanhos de partícula quando foi utilizada alta concentração de HD. Neste caso a concentração de HD utilizada na síntese de nanopartículas poliméricas magnéticas (20% p/p) foi bem maior que a utilizada na miniemulsão convencional sem a incorporação de partículas inorgânicas (1 a 4% p/p). Por isso nas reações realizadas neste trabalho foi utilizada uma concentração relativamente elevada de hexadecano. Adicionalmente, também foi utilizado um co-estabilizador polimérico (PS), pois a eficácia da nucleação das gotas nas polimerizações em miniemulsão pode ser aumentada através da adição de uma certa quantidade de polímero na fase monomérica antes da formação da miniemulsão. Esta estratégia é utilizada com o objetivo de representar inicialmente partículas de polímero com baixa conversão, (MILLER, 1994). Segundo El-Aasser e Sudol (2004), o polímero adicionado atua de forma a garantir a existência de todas as gotas, não permitindo o desaparecimento das mesmas por difusão do monômero, aumentando desta forma a eficiência da nucleação das gotas.

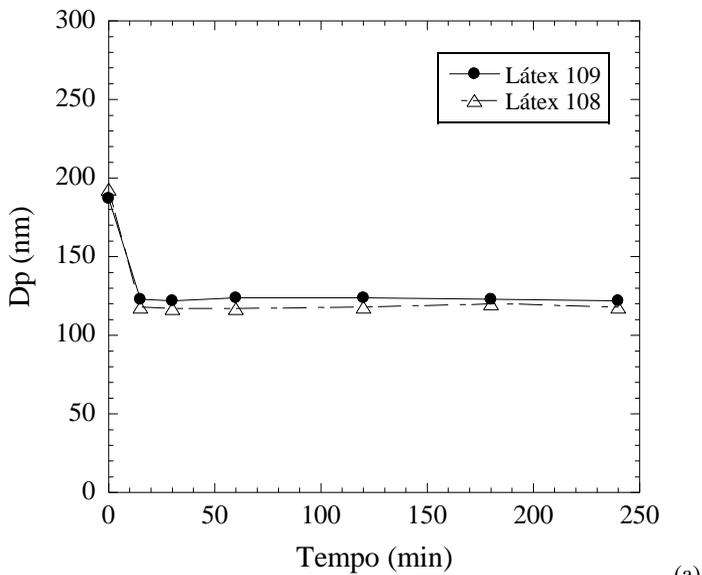
A Tabela 4.10 apresenta o tamanho médio das partículas e a conversão das reações de polimerização em miniemulsão sem adição da carga inorgânica. As reações brancas foram realizadas utilizando como co-estabilizador polimérico o PS.

Tabela 4.10 – Tamanho médio das partículas e a conversão das reações de polimerização em miniemulsão sem adição NPs de Ni.

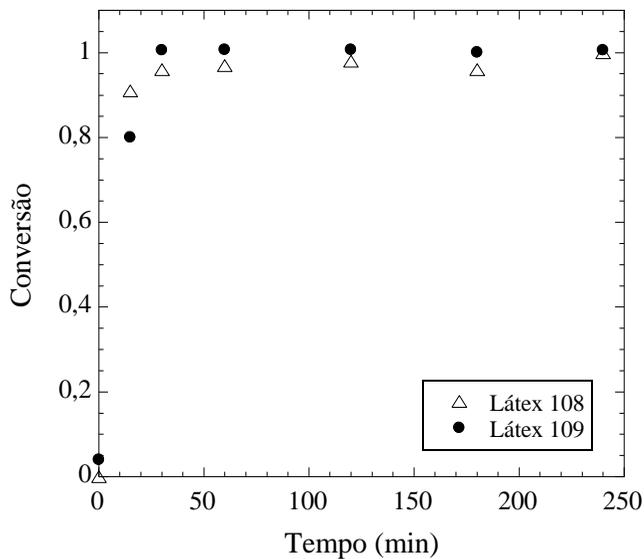
Látex	Monômero	Iniciador	Dp _c (nm)	Dp _p (nm)	X (%)
B 94	St	KPS	191	105	100
B 108	MMA	KPS	193	118	100
B 107	St	AIBN	202	115	94
B 109	MMA	AIBN	187	122	100

Na reação de polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, utilizando o iniciador organossolúvel (AIBN), a conversão obtida foi de 100% em aproximadamente 30 minutos. A concentração

de iniciador utilizada foi 19,23 mM para o AIBN e 11,68 mM para o KPS. A Figura 4.8 (b) apresenta evolução das conversões dos látices 108 e 109. Foi possível observar uma semelhança na evolução da conversão para ambos iniciadores utilizados (KPS e AIBN). O diâmetro médio das partículas do polímero foi semelhante para os dois tipos de iniciador testados. Houve redução do diâmetro médio da gota para o diâmetro das partículas de polímero para ambos os iniciadores. Isto se deve em parte a contração volumétrica das partículas durante a polimerização, conseqüentemente, resultado de uma maior densidade do polímero comparada com a do monômero. Outra possibilidade é a redução do tamanho das gotas exageradamente grandes, as quais provavelmente atuam como reservatório de monômero e decrescem de tamanho até atingir um tamanho “estável” (DA COSTA, 2010). Segundo Casey (2009), quando gotas iniciais da miniemulsão são maiores e com distribuição mais larga que as partículas finais do polímero, é possível que, além das gotas polimerizadas, existam gotas maiores que atuam como reservatório de monômero para os sítios de reação, fornecendo monômero via difusão. Finalmente, esta redução de tamanhos também pode ser devido a nucleação de novas partículas de polímero pelo mecanismo de nucleação homogênea. Entretanto, a nucleação homogênea de partículas é pouco provável na polimerização de monômeros com solubilidade baixa na fase aquosa, como estireno, com iniciadores organossolúveis, como o AIBN, usado na reação B 107.



(a)



(b)

Figura 4.8 – Evoluções do diâmetro médio das partículas (a) e das conversões nas reações (b) de polimerização do poli(metacrilato de metila) utilizando como iniciador o KPS (látex 108) e AIBN (látex 109).

Na reação de polimerização em miniemulsão do estireno em que foi utilizado o iniciador hidrossolúvel (KPS), a conversão obtida foi de 100% em aproximadamente 120 minutos de reação. A concentração de iniciador utilizada foi 19,23 mM para o AIBN e 11,68 mM para o KPS. É possível observar que a taxa de reação foi maior quando o iniciador KPS foi utilizado, apesar da maior concentração de AIBN, como pode ser visto na Figura 4.9 (b). Foi observada uma redução do diâmetro da gota para o diâmetro da partícula do polímero poliestireno sendo este semelhante ao detectado para o poli(metacrilato de metila).

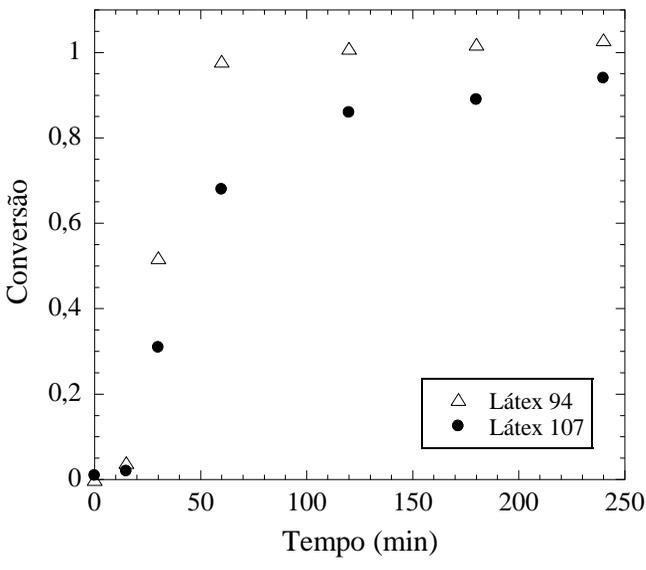
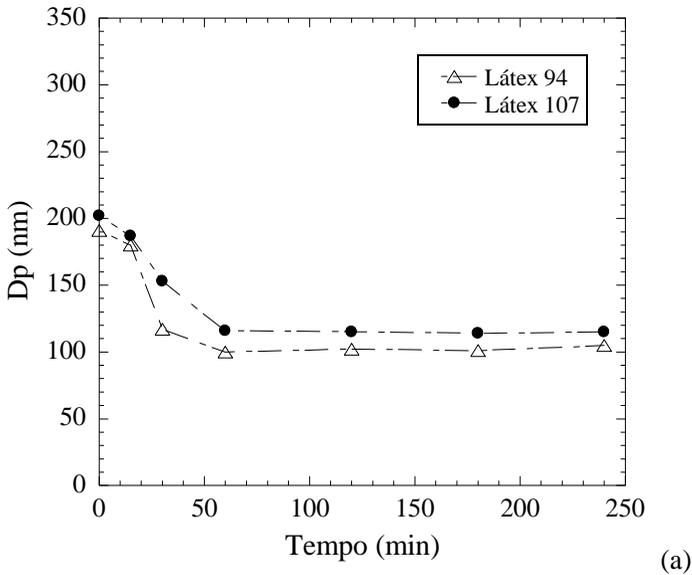
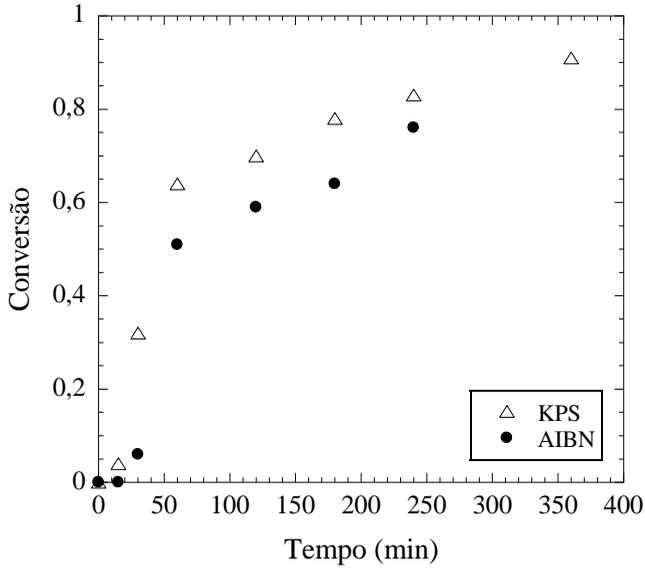


Figura 4.9 - Evoluções do diâmetro médio das partículas e das conversões nas reações de polimerização do poliestireno utilizando como iniciador o KPS (látex 94) e AIBN (látex 107).

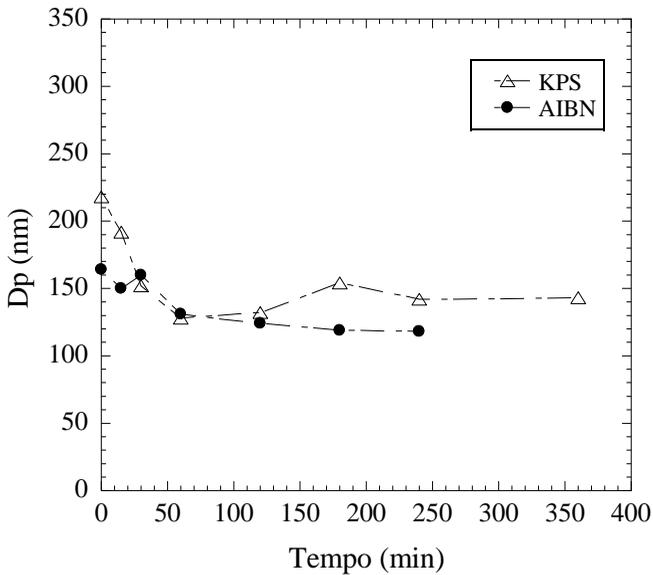
4.3.3 ENCAPSULAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL COM ÁCIDO OLÉICO

4.3.3.1 Reações de Polimerização de Estireno

As reações de polimerização em miniemulsão para a encapsulação do Ni/AO foram realizadas com o monômero estireno, utilizando diferentes tipos de iniciador: hidrossolúvel (KPS) e organossolúvel (AIBN). A Figura 4.10 (a) e (b) mostra a evolução das conversões ao longo das reações de polimerização do estireno utilizando diferentes iniciadores (KPS e AIBN) na encapsulação das NPs de Ni/AO. A concentração de iniciador utilizada foi 19,23 mM para o AIBN e 11,68 mM para o KPS. Como pode ser observado, a reação que utiliza KPS como iniciador foi mais rápida, apesar do uso de uma maior concentração de AIBN (reação 72). Segundo reportado na literatura, o valor da constante cinética de decomposição do KPS é de $2,25 \times 10^{-5}$ (1/s) e para o AIBN é de $4,72 \times 10^{-5}$ (1/s) (GILBERT, 2005; BRANDRUP *et al.*, 1999). Neste caso o iniciador AIBN foi utilizado em uma concentração molar maior e apresenta coeficiente de decomposição praticamente duas vezes maior do que o KPS, porém resultou em uma taxa de reação menor, indicando uma redução na eficiência do iniciador. Isto pode ter ocorrido devido à menor eficiência dos iniciadores organossolúveis nas reações de polimerização em miniemulsão devido à maior probabilidade de dois radicais iniciadores se encontrarem dentro das gotas sub-micrométricas.



(a)



(b)

Figura 4.10 – Evoluções das conversões (a) e do diâmetro médio de partículas (b) nas reações de polimerização do estireno usando diferentes tipos de iniciadores.

Da mesma forma, assim como as reações sem as NPs de Ni (reações brancas) apresentadas na Tabela 4.10, nas reações 46 e 72 também pode ser observada uma redução no diâmetro médio das gotas iniciais de monômero para o diâmetro médio final das partículas de polímero. Conforme mencionado, isto se deve em parte a contração volumétrica das partículas durante a polimerização, conseqüentemente, resultando em uma maior densidade do polímero comparada com a do monômero. Adicionalmente, isto também pode ser um indicativo da existência inicial de gotas grandes das quais o monômero se difunde para as gotas menores onde ocorre a polimerização e/ou da formação de partículas de polímero puro pelo mecanismo de nucleação homogênea. Quando ocorre a nucleação de novas partículas as NPs de Ni estabilizadas com AO não serão difundidas juntamente com o monômero e iniciador, ficando nas gotas pré-existentes. Como pode ser visto na Figura 4.11 (a) e (b) a morfologia predominante foi a de partículas puras de poliestireno. Para este conjunto de partículas a distribuição de tamanho foi estreita, com alguns aglomerados de partículas com diâmetros relativamente grandes. Nesta reação não foi observada a incorporação das NPs de Ni/AO. Este resultado é um indicativo da baixa afinidade entre o polímero PS e as NPs de Ni recobertas com ácido oléico.

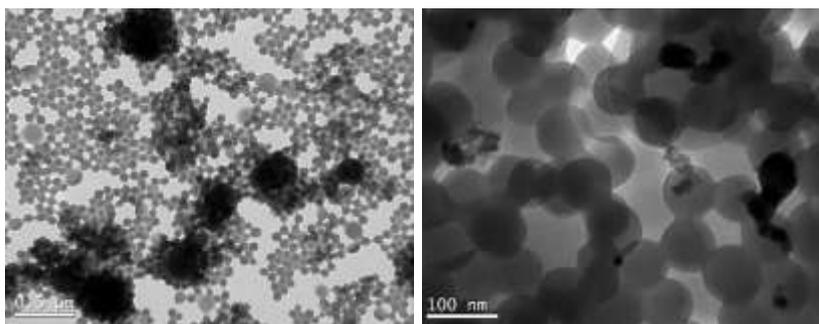


Figura 4.11 – Imagem de MET das partículas do látex 46, polimerização de estireno com KPS como iniciador.

Ao final da reação de polimerização do estireno utilizando AIBN (látex 72) houve separação de fases. O polímero puro ficou separado das NPs de Ni/AO que precipitaram. Neste caso não foi realizada a análise de MET.

A partir destes resultados foi possível evidenciar que a encapsulação das NPs de Ni/AO na matriz de poliestireno não foi

possível com nenhum dos dois sistemas de iniciação avaliados, organossolúvel (AIBN) e hidrossolúvel (KPS).

4.3.3.2 Reações de Polimerização do Metacrilato de Metila

As reações de polimerização em miniemulsão para a encapsulação do Ni/AO apresentadas na Tabela 4.11 foram realizadas com o monômero metacrilato de metila, utilizando o iniciador hidrossolúvel, KPS. Neste conjunto de experimentos foram testados diferentes tipos de co-estabilizador polimérico (PS ou PMMA). Na Tabela 4.11 pode ser observado o tamanho médio das partículas de látex e a conversão das reações com diferentes tipos de co-estabilizador polimérico.

Tabela 4.11 – Tamanho médio de partícula e a conversão das reações de polimerização de MMA em miniemulsão com KPS como iniciador, utilizando diferentes tipos de co-estabilizador polimérico e com adição das NPs de Ni/AO.

Látex	Co-estabilizador Polimérico	(%p/p) ^a	Monômero	Dp _g (nm)	Dp _p (nm)
63	PS	5	MMA	249	204
91	PMMA	5	MMA	210	93
100	PMMA	2,56	MMA	204	105

^a baseado no monômero.

A adição de PS como co-estabilizador polimérico (látex 63) na reação de polimerização do metacrilato de metila resultou em uma boa estabilidade coloidal. A Figura 4.12 (a), (b) e (c) apresenta a morfologia do látex 63, em que é possível observar a existência de duas distintas populações de partículas. Partículas puras de PMMA apresentaram um diâmetro médio numérico (Dp_n) 59,8 nm, valor obtido através da análise da imagem do MET pelo programa SizeMeter®. Para as partículas de PMMA que incorporaram as NPs de Ni recobertas com AO o diâmetro médio numérico foi de 198 nm. A distribuição média de partícula pode ser observada na Figura 4.12 (d). Pelo fato do látex apresentar duas populações distintas de partículas, uma de partículas maiores com NPs de Ni/AO e outra de partículas menores sem NPs de Ni/AO, supõe-se que, além da nucleação das gotas, também ocorreu a nucleação de novas partículas de PMMA puro.

Em síntese, este sistema apresentou nanopartículas de PMMA/Ni, demonstrando que foi possível encapsular as NPs de Ni/AO. Um fator

que pode ter favorecido a encapsulação do níquel foi o aumento da viscosidade do meio orgânico, o qual auxiliou a dispersão e a estabilidade das NPs de Ni/AO até o momento de início da polimerização. Porém, este sistema apresenta uma distribuição larga de tamanhos de partícula, possivelmente, devido à nucleação homogênea e as partículas formadas por este mecanismo de nucleação não contém NPs de Ni/AO.

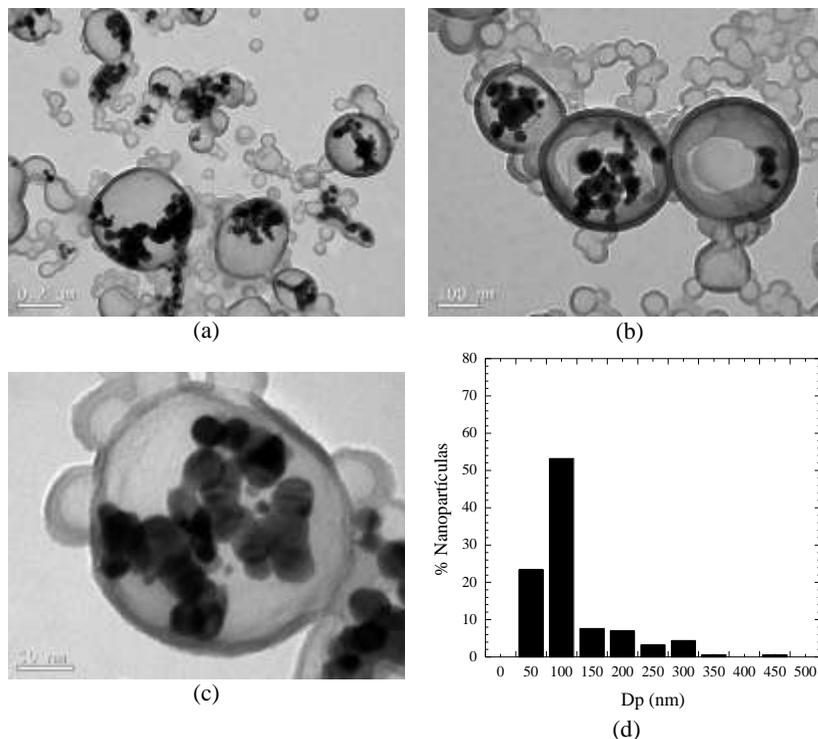


Figura 4.12 – Imagem de MET (a), (b) e (c) e distribuição do tamanho de partículas (d) das partículas do látex 63 (polimerização de MMA com KPS como iniciador e PS como co-estabilizador polimérico).

Nas reações de polimerização do metacrilato de metila, em que foi utilizado PMMA como co-estabilizador (látices 91 e 100), foi possível observar a presença de um sólido sedimentado após a etapa de sonificação, provavelmente oriundo da separação de fases do PMMA do restante da miniemulsão. Este fato provavelmente pode ser atribuído a elevada massa molar ponderal média do PMMA utilizado, $M_w =$

712.000 g.mol⁻¹, dificultando a sua solubilização no monômero e a dispersão da fase orgânica na fase aquosa devido à elevada viscosidade da fase orgânica. Estas dificuldades persistiram após a redução da porcentagem de PMMA na reação 100. Nos dois casos houve redução do tamanho médio de partícula, em torno de 100 nm, apresentando duas fases distintas: partículas de PMMA puras e níquel precipitado. Por isso, para os látices 91 e 100 não foi realizada a análise de MET. No caso do látex 63 a massa molar ponderal média do polímero PS utilizado foi de 175.000 g.mol⁻¹, quatro vezes menor que a do PMMA. Isto mostra que um polímero com massa molar menor favorece a dissolução no monômero e promove estabilidade na miniemulsão.

Em seguida foram realizadas reações de polimerização de MMA em miniemulsão usando diferentes tipos de iniciadores. Os tamanhos médios e a conversão das reações do poli(metacrilato de metila) na encapsulação das nanopartículas de Ni/AO, utilizando iniciador hidrossolúvel, látices 63 e 88 (réplica), e organossolúvel (látex 64), estão apresentados na Tabela 4.12. Em todas as reações de polimerização foi utilizado como co-estabilizador polimérico o PS. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da utilização de uma maior concentração de carga inorgânica no processo de encapsulação do Ni/AO no látex 104 com KPS como iniciador.

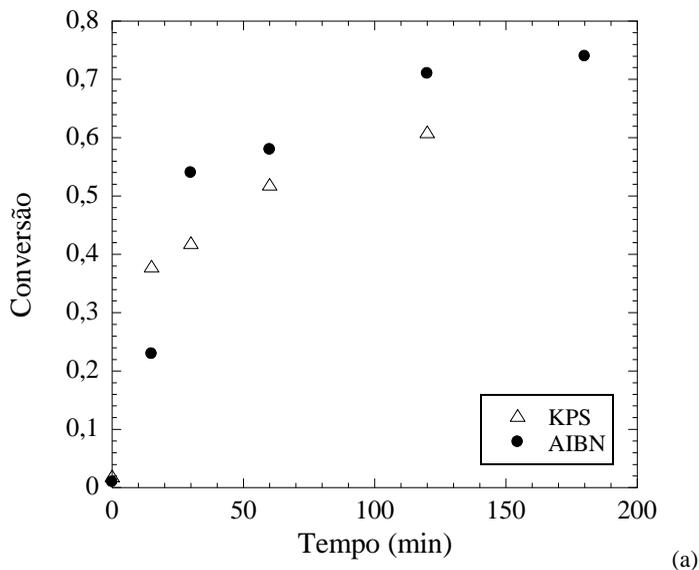
Tabela 4.12 – Tamanho médio de partícula e a conversão das reações de polimerização de MMA em miniemulsão com PS como co-estabilizador polimérico, utilizando diferentes tipos de iniciador e com adição das NPs de Ni/AO.

Látex	Iniciador	Iniciador (%) ^a	Ni/AO (%wt) ^a	Dp _g (nm)	Dp _p (nm)	Dp _n (nm) ^b
88	KPS	3	9,1	242	235	
63	KPS	3	9,1	249	204	89
64	AIBN	4	9,1	172	113	121
104	KPS	3	15,8	200	167	

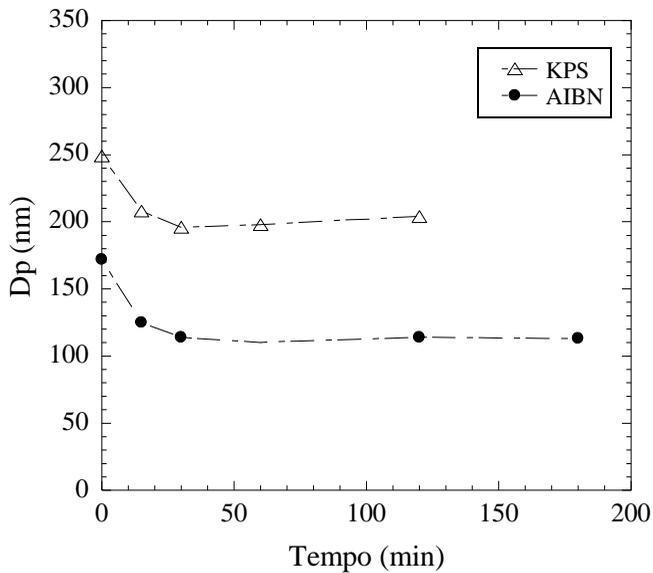
^a baseado no monômero, ^b análise de imagem do MET pelo programa SizeMeter®.

Para avaliar o efeito dos diferentes tipos de iniciadores na encapsulação das NPs de Ni/AO, a Figura 4.13 (a) apresenta a comparação entre as reações de polimerização do MMA em que foi utilizado iniciador organossolúvel e hidrossolúvel. A concentração de iniciador utilizada foi 25,71 mM para o AIBN e 11,68 mM para o KPS. É possível observar semelhança na evolução da conversão para ambos os casos, apesar da maior concentração de AIBN. Nesta figura também

pode ser observado que a velocidade de reação nas reações 63 e 64 com adição das NPs de Ni/AO foi muito menor que nas respectivas reações brancas (95 e 108), apresentadas na Figura 4.8 (b). Este resultado pode ser atribuído a algum tipo de reação paralela dos radicais livres com o ácido oléico, visto que este dispõe de insaturações com as quais os radicais podem reagir formando radicais que, possivelmente, apresentam menor reatividade, resultando na redução da velocidade de reação. Para a mesma formulação, diferindo apenas nos tipos de iniciadores, foi observada uma diferença no diâmetro das gotas e das partículas de polímero do látex.



(a)



(b)

Figura 4.13 – Evolução das conversões (a) e do diâmetro médio das partículas de polímero (b) nas reações de polimerização do metacrilato de metila - efeito do tipo de iniciador do KPS (látex 63) e AIBN (látex 64).

As micrografias das nanopartículas de PMMA sintetizadas com o uso do iniciador KPS (látex 88), podem ser vistas na Figura 4.14. Este sistema apresentou nanopartículas de PMMA/Ni, mostrando que foi possível encapsular as NPs de Ni/AO e resultando em um diâmetro médio numérico (D_{p_n}) de 256 nm. Porém, assim como na reação 63, o sistema apresentou uma distribuição larga de tamanhos de partícula devido à nucleação homogênea. As partículas formadas por este mecanismo de nucleação não contém NPs de Ni/AO.

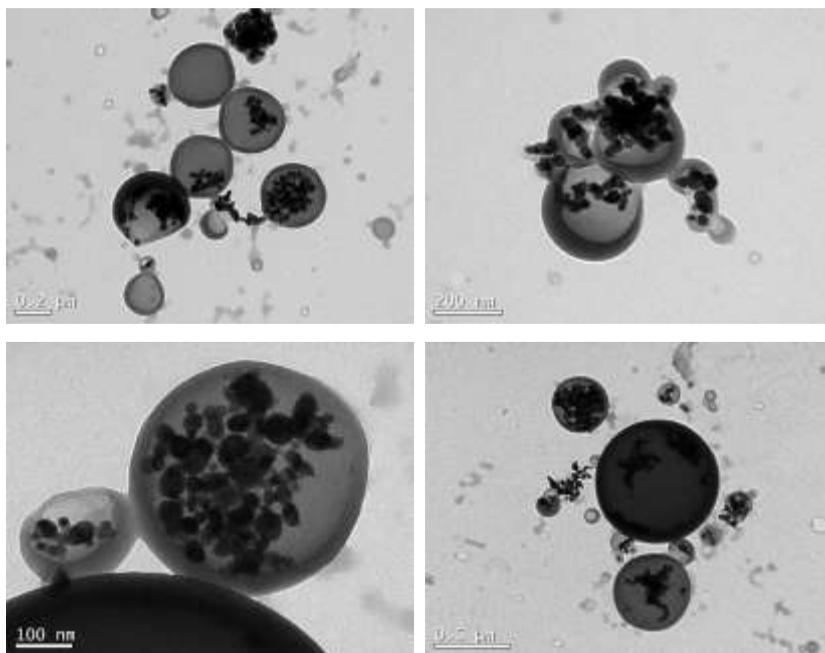


Figura 4.14 – Morfologia das partículas do poli(metacrilato de metila) resultante da adição das nanopartículas de Ni/AO utilizando KPS como iniciador (látex 88).

Quando foi utilizado o AIBN como iniciador, Figura 4.15, foi constatada a possibilidade de encapsular as NPs de Ni na matriz de PMMA, assim como foram observadas partículas de PMMA puro. Quando comparado ao sistema que utilizou KPS, como iniciador, pode-se constatar que, em um número bem menor, as NPs de Ni foram encapsuladas. Neste sistema o diâmetro médio numérico de partícula (D_{p_n}) de PMMA/Ni foi de aproximadamente 128,7 nm e o das partículas de polímero puro ficou em torno de 79,8. O tamanho de

partícula foi medido através da análise de imagem do MET pelo programa SizeMeter®. Pode ser observado que, mesmo com a redução do diâmetro da gota para o da partícula, a distribuição de tamanho de partícula é estreita quando o AIBN é utilizado, como pode ser visto na Figura 4.16.

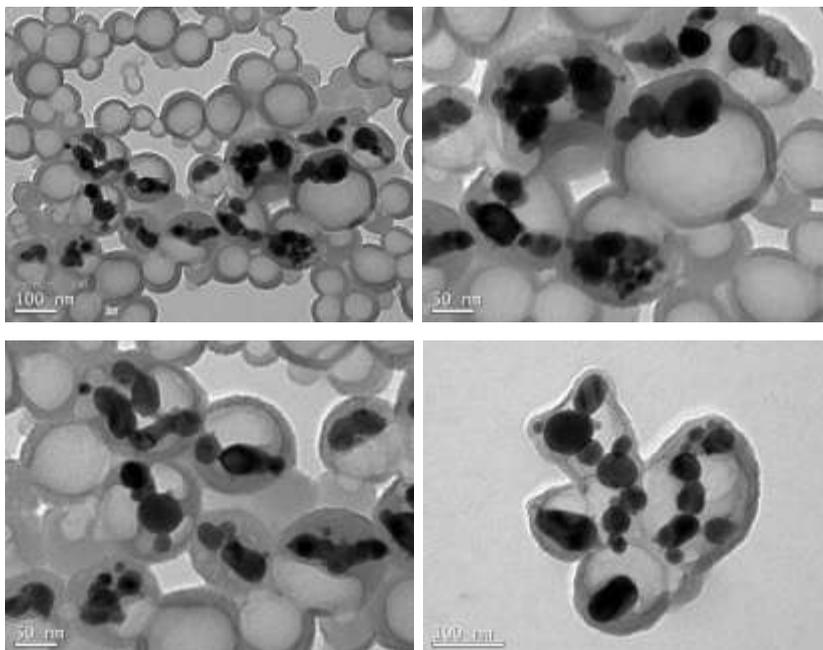


Figura 4.15 – Morfologia das partículas do poli(metacrilato de metila) resultante da adição das nanopartículas de Ni/AO utilizando AIBN como iniciador (látex 64).

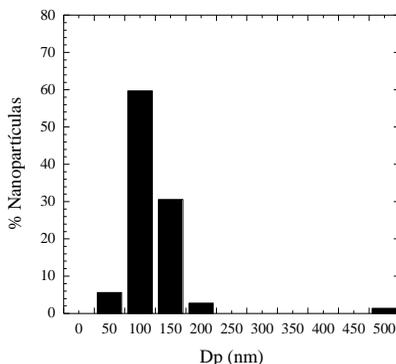


Figura 4.16 - Distribuição do tamanho de partículas do PMMA resultante da adição das nanopartículas de Ni/AO utilizando AIBN como iniciador (látex 64).

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de encapsulação de concentrações maiores que 9,1% p/p das nanopartículas de Ni/AO em relação ao monômero, a reação de polimerização foi realizada com um percentual maior do sólido inorgânico, de 15,8% p/p. A Figura 4.17 apresenta a morfologia das partículas de PMMA resultantes da adição de 15,8% p/p das NPs de Ni/AO, utilizando KPS como iniciador. Como pode ser observado, há partículas de PMMA com NPs de Ni no seu interior e/ou superfície. O aumento da quantidade de carga resultou em partículas com formato indefinido e com aumento do conteúdo de níquel em cada partícula isolada de PMMA, e também NPs de Ni na superfície.

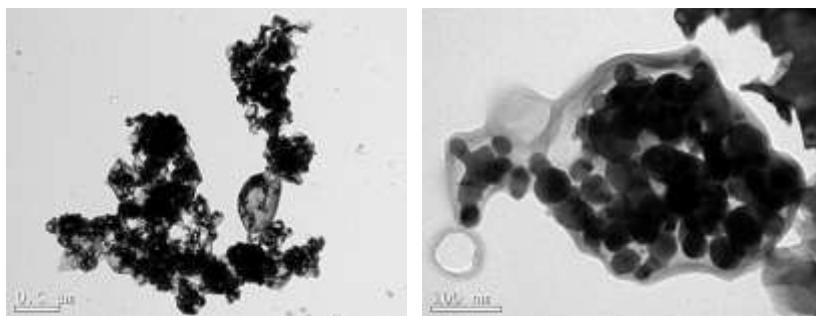


Figura 4.17 - Morfologia das partículas do poli(metacrilato de metila) resultante da adição de 15,8% p/p das nanopartículas de Ni/AO utilizando KPS como iniciador (látex 104).

4.3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Devido à sua simplicidade e praticidade, a espectroscopia de absorção no infravermelho é a técnica mais comumente utilizada para a identificação e caracterização de polímeros. Esta análise foi realizada para o látex 63 que, de acordo com as imagens de MET, apresentou incorporação das NPs de Ni/AO e sua respectiva reação branca. Neste âmbito, a Figura 4.18 mostra os espectros de FTIR para as partículas de PMMA puro (látex 108) e com a adição das NPs de Ni/AO (látex 63), utilizando KPS como iniciador.

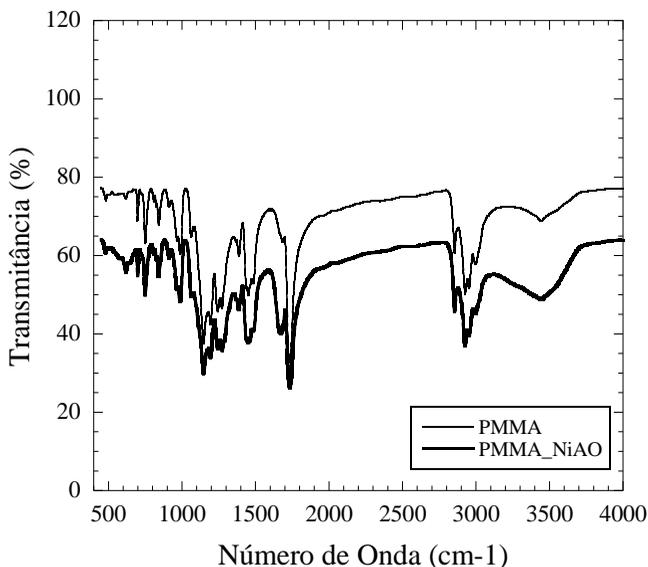


Figura 4.18 – Espectro de infravermelho para as partículas poli(metacrilato de metila) puro (látex 108) e com a adição das NPs de Ni (látex 63).

As bandas encontradas nos espectros são bandas de absorção características de polímeros acrílicos e estão apresentadas na Tabela 4.13. A absorção dos grupos metilênicos das cadeias poliméricas resultou nas bandas de intensidade moderada observadas em torno de 2920 e 2927 cm^{-1} (deformação axial assimétrica), respectivamente, para os látices 63 e 108, e de 2847 e 2855 cm^{-1} (deformação axial simétrica),

respectivamente para os látices 63 e 108. A vibração de deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos metila ocorreu em número de onda de, aproximadamente, 2992 cm^{-1} e (63 e 108) 2949 cm^{-1} (108), respectivamente. A absorção de grupos carbonilas foi responsável pela observação de duas bandas presentes em 1732 e 1270 cm^{-1} . A primeira banda de intensidade forte é consequência da deformação axial da ligação C=O, enquanto a segunda é atribuída à deformação axial da ligação C–O. A banda em 1064 cm^{-1} provém da deformação da ligação O–C–C dos grupamentos éster presentes no polímero. Foi possível também identificar bandas de absorção no infravermelho, que tem sido reportada na literatura, características de um composto orgânico-metalúico que ocorrem na região de baixa frequência (RAMOS 2006). Esta banda ocorreu em $616,2\text{ cm}^{-1}$ para o látex 63, o qual continha nanopartículas de níquel em sua composição.

Tabela 4.13 – Bandas de absorção características do PMMA e PMMA com incorporação Ni/AO obtido em polimerização miniemulsão.

Número de onda γ (cm^{-1}) ^a	Bandas de Absorção Relatadas Literatura (SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 1963)	γ (cm^{-1}) Látex 108	γ (cm^{-1}) Látex 63
3440	Def. áxil simétrica O-H	3442,0	3434,7
2998	Def. axial assimétrica CH ₃	2992,7	2992,7
2952	Def. axial simétrica CH ₃	2949,2	
2931	Def. axial assimétrica CH ₂	2927,5	2920,2
2851	Def. axial simétrica CH ₂	2847,8	2855,0
1732	Def. axial C=O	1732,6	1732,6
1483	Def. angular simétrico CH ₂	1483,3	1671,2
1448	Def. angular assimétrico CH ₃	1450,8	1450,8
1388	Def. angular simétrico CH ₃	1385,7	1385,7
1270	Deformação axial C–O	1273,7	1270,1
		1241,2	1241,2
		1194,2	1190,6
		1143,7	1147,3
1062	(O–C–C) Grupo éster	1064,2	1064,2
		984,7	984,7
			908,8
		840,2	840,2
750	Def. angular assimétrico CH ₂	749,8	749,8
		699,3	699,3
600 ^b	C. Orgânico - Metal		616,2

^a SILVERSTEIN *et al.* (1963), ^b RAMOS, (2006).

4.3.3.4 Propriedades Magnéticas

O níquel metálico apresenta propriedades magnéticas. O comportamento de materiais com estas propriedades frente a um campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. O dipolo magnético é responsável pelas características magnéticas do material e tem sua origem no momento angular orbital e no spin dos elétrons (POOLE, 2003). Os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas estão alinhados paralelamente em uma só direção e, na inexistência de histerese, tanto a magnetização residual (M_r) quanto o campo coercivo (H_c) são nulos (GUIMARÃES, 2000).

Para avaliar os efeitos da encapsulação nas propriedades magnéticas das NPs, foram analisadas NPs de Ni puro, NPs de Ni recobertas com AO e encapsuladas via reação de polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão, usando diferentes tipos de iniciador.

A magnetização de saturação (M_s) do níquel utilizado neste trabalho foi de 40 emu/g. Supõe-se que a causa da redução da M_s em 27,2%, visto que a M_s *bulk* é de 55 emu/g (MENEZES, 2010), seja devida à presença da camada de óxido de níquel na superfície das NPs de Ni, a qual foi evidenciada nas análises de DRX e XPS, apresentadas no Capítulo 3. A magnetização encontrada para as NPs de níquel recobertas com AO foi menor que a obtida para o níquel puro, conforme dados da Tabela 4.14. Esta redução pode estar relacionada aos processos de oxidação da superfície do níquel, que pode ocorrer no procedimento de preparo das NPs de Ni/AO.

Tabela 4.14 – Propriedades magnéticas das partículas PMMA/Ni, obtidas através de polimerização de MMA em miniemulsão.

Látex	Ni (g) ^a	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
Ni	100	40,0	12,60	0,212
Ni_AO	0,72	33,53	10,70	0,245
88	0,439	28,72	9,89	0,214
64	0,468	17,88	7,35	0,260

^a Valores teóricos (g).

A Figura 4.19 (a) apresenta a curva de magnetização das NPs de níquel puras e NPs de níquel recobertas com AO. Analisando com maior detalhe a região de histerese, na Figura 4.19 (b), foi possível observar

que as curvas para as amostras apresentam pouca histerese e valor de magnetização remanente. A micrografia das NPs de níquel recobertas com AO obtida por MET (Figura 4.6) mostra agregados de partículas de forma irregular, isoladas e com diâmetro numérico médio de 33 nm e índice de polidispersão 1,41. Esta distribuição de tamanhos (20-70 nm) sugere a formação de nanopartículas magnéticas com monodomínios e multi-domínios. Sabe-se que a amostra é composta predominantemente por partículas com diâmetro maior que 20 nm. Estas partículas possuem características ferromagnéticas (FM) e com uma menor contribuição de partículas superparamagnéticas, com diâmetro menor que 20 nm. Estas poderiam estar contribuindo com a fase superparamagnética. O diâmetro crítico encontrado reportado para o monodomínio para o Ni de face centrada é de 22,6 nm (PIROTA, 2009).

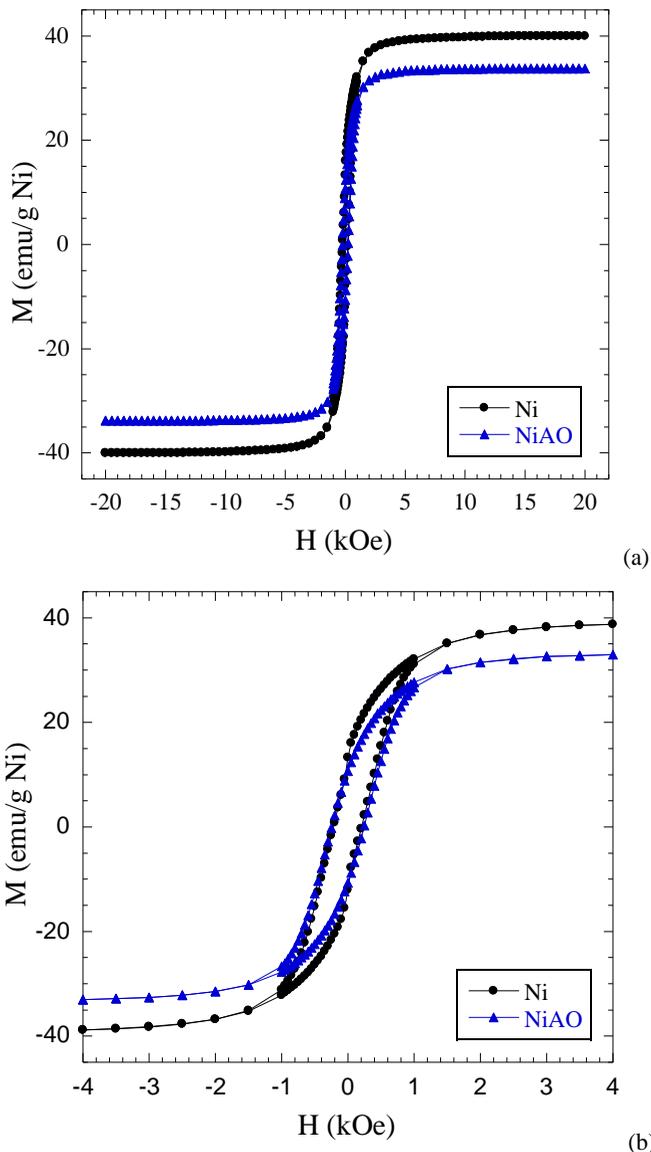


Figura 4.19 – Curvas de magnetização para NPs de níquel e NPs de níquel recobertas com ácido oléico, (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe).

A Figura 4.20 (a) apresenta a comparação entre as NPs de níquel recobertas com ácido oléico e do látex de PMMA/Ni 88 (réplica do látex 63). O látex 88 apresentou redução da magnetização de saturação, em relação ao níquel recoberto com AO, para 28,72 emu/g Ni, demonstrando que o material tem partículas predominantemente ferromagnéticas. As partículas magnéticas de poli(metacrilato de metila) apresentaram magnetização de saturação igual a 71,8% da M_s do níquel puro. Esta redução pode estar relacionada aos processos de oxidação da superfície do níquel, que pode ter ocorrido devido ao uso do iniciador KPS, o qual produz fragmentos de iniciador oxidante. Resultados semelhantes foram obtidos por Landfester *et al.* (2003) para partículas de magnetita/poliestireno. Para este caso, a magnetização de saturação foi de 53 emu/g magnetita, que corresponde a cerca de 60% da M_s da magnetita pura. Segundo a autora isto significa que, durante o processo de polimerização, existe a possibilidade de parte da magnetita se converter em Fe_2O_3 devido à presença de fragmentos de um iniciador oxidante (KPS).

Analisando com mais detalhe a região da histerese na Figura 4.20 (b) também é possível observar que a curva para amostra de Ni/AO, que apresentam diâmetro numérico médio de 33 nm, e do látex 88 apresentam um laço de histerese e valor de magnetização remanente significativo. Este é um comportamento característico de um material com partículas predominantemente ferromagnéticas com multi-domínios.

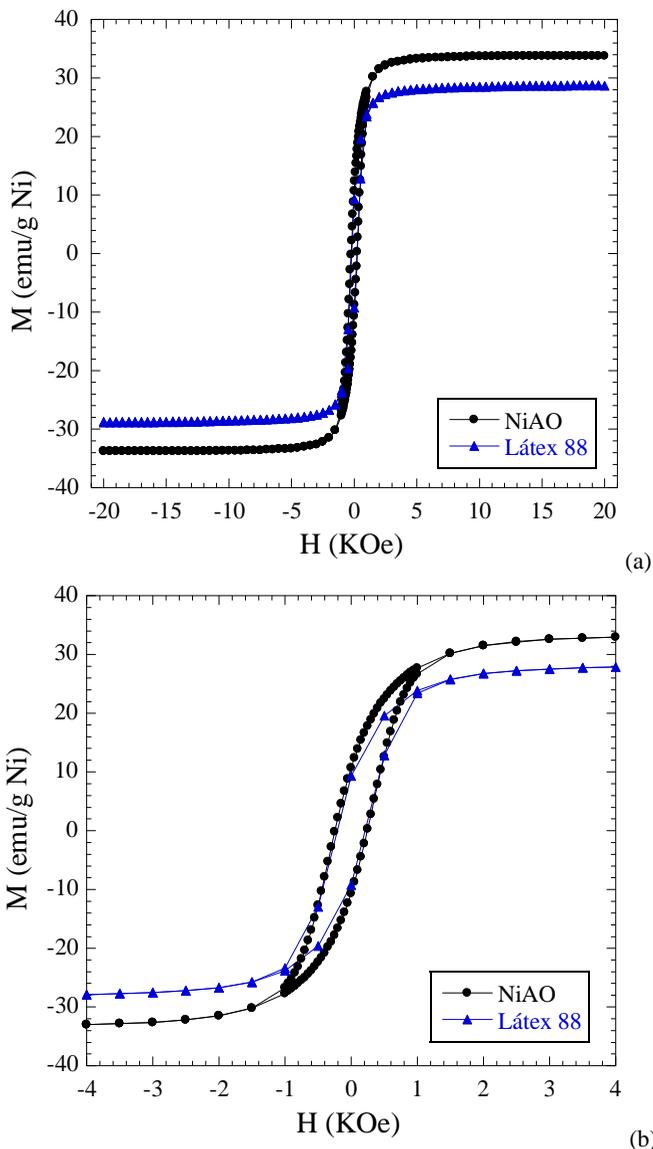
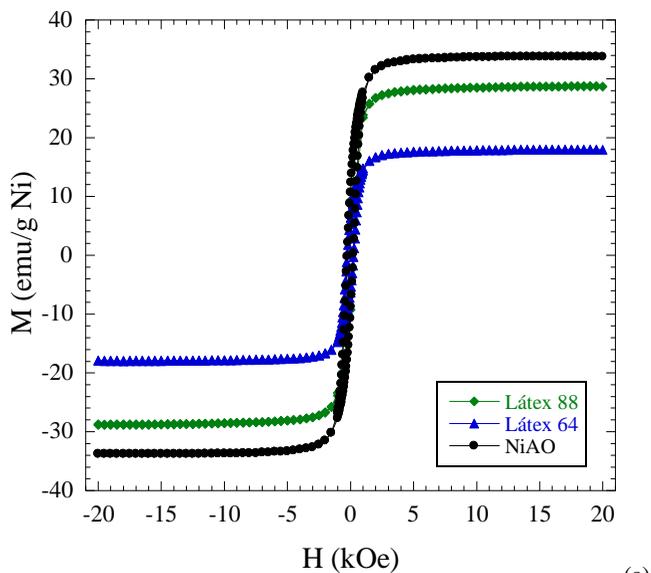
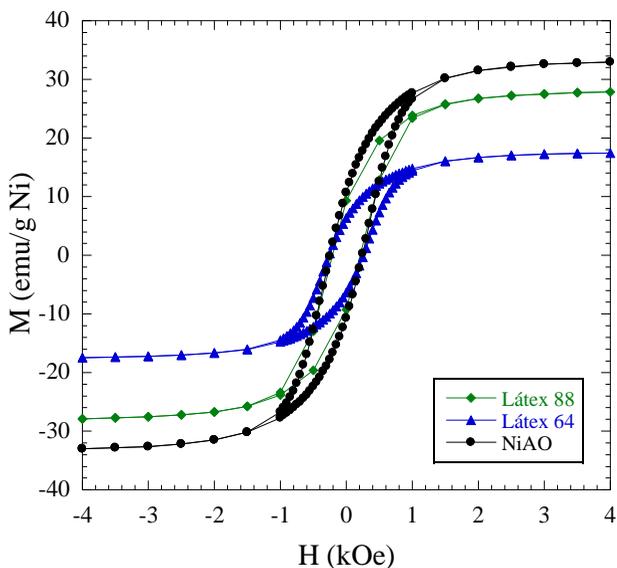


Figura 4.20 – Curvas de magnetização para NPs de níquel recobertas com ácido oléico em comparação com PMMA/Ni (látex 88), (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe).

A Figura 4.21 apresenta uma comparação entre as curvas de magnetização, realizadas em temperatura ambiente, para os látices de poli(metacrilato de metila)/níquel utilizando diferentes tipos de iniciadores para o látex 88 (KPS) e para o látex 64 (AIBN). Isto indica uma curva típica para um material com partículas predominantemente ferromagnéticas.



(a)



(b)

Figura 4.21 – Curvas de magnetização do poli(metacrilato de metila) com incorporação de NPs de níquel no látex 88 e no látex 64. (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe).

Conforme observado na Tabela 4.14, todos os látices apresentam propriedades predominantemente ferromagnéticas. A magnetização de saturação foi maior para o látex que utilizou o iniciador hidrossolúvel (KPS), o que pode estar relacionado com o aumento da quantidade de níquel incorporado na matriz de poli(metacrilato de metila).

4.3.4 NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL FUNCIONALIZADAS COM TRIMETOXISILANO PROPIL METACRILATO (MPS)

A Figura 4.22 apresenta a análise termogravimétrica e a termogravimetria derivativa da NPs de níquel funcionalizadas com MPS.

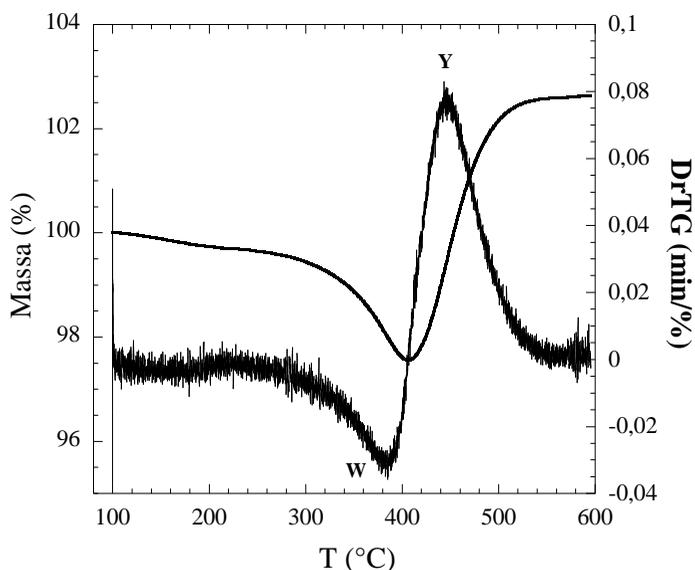


Figura 4.22 –Termogravimetria e termogravimetria derivada da amostra Ni funcionalizado com MPS.

Analisando o termograma resultante da análise das NPs de Ni funcionalizadas com MPS, observa-se que:

Inicialmente, houve uma pequena perda de massa de 0,6% à temperatura de 150°C, atribuída à perda de moléculas de água adsorvidas na superfície das NPs de Ni.

Em seguida foi observada uma nova perda de massa, que inicia em 260°C e finaliza em torno de 400°C. O ponto W, resultante da DTG,

apresenta um pico na temperatura de 380°C, que corresponde à perda de 3,4 % em massa. Supõe-se que esta perda é referente à decomposição das moléculas do MPS, visto que o ponto de ebulição do MPS é de 290°C.

Após esta etapa ocorre o ganho de massa, que não é real, de aproximadamente 6,5% a partir da temperatura de 400°C até um máximo de 600°C. O ponto Y, resultante da DTG, apresenta um pico na temperatura de 445°C, na qual ocorre um falso ganho de massa da amostra. Este ganho de massa foi semelhante ao observado na análise de TGA para o níquel puro (Figura 3.8). E este ganho de massa foi associado a uma transição de fase magnética e a temperatura em que isso acontece é denominada ponto de Curie. O valor do ponto de Curie para o níquel é de 354°C (FERREIRA, 2009) o qual coincide com a temperatura na qual houve o ganho de massa, apresentando apenas um ligeiro deslocamento no valor. Visto que o níquel apresenta caráter magnético, há a possibilidade de este ter alterado o sensor da balança, que é constituído por um ímã. Isso fez com que o sensor detectasse um ganho de massa que não existe.

Como observado na Figura 4.22, a perda e o ganho de massa podem estar sobrepostos na curva termogravimétrica, impossibilitando a determinação da quantidade de MPS presente nesta amostra.

4.3.5 ENCAPSULAÇÃO DAS NPs DE NÍQUEL FUNCIONALIZADAS COM MPS ATRAVÉS POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Nesta etapa do trabalho as partículas do polímero foram sintetizadas através da polimerização em miniemulsão direta na presença das NPs de Ni, com superfície quimicamente modificada com trimetoxisilano propil metacrilato (MPS) e ácido oléico (AO), de modo a promover interações favoráveis com as macromoléculas em crescimento através da hidrofobização do mesmo.

Segundo Reculosa *et al.* (2004), a presença de hidroxilas na NPs de Ni é importante para substituir a metila, presente no grupo silanol do MPS, pela partícula inorgânica, promovendo assim a ancoragem da carga no MPS. Além disso, o MPS possui em uma de suas extremidades uma insaturação do tipo H₂C=C com a qual o radical polimérico em crescimento durante a polimerização via radicais livres pode reagir, promovendo então a ligação entre polímero e carga.

Por outro lado, para tornar a superfície das NPs de Ni mais hidrofóbica, além de utilizar MPS, outros compostos podem ser adicionados ao sistema, como o ácido oléico (AO). O AO foi utilizado

com sucesso na encapsulação das partículas de magnetita (LU *et al.*, 2004; LU *et al.*, 2006) e na encapsulação da sílica (COSTOYAS *et al.*, 2008). No caso das NPs de Ni/MPS, o AO pode se ligar ao grupo silanol presente na superfície das partículas inorgânicas, por uma única ligação de hidrogênio, e as duplas ligações podem polimerizar com o monômero vinílico (DING *et al.*, 2004).

As reações de polimerização em miniemulsão para a encapsulação das NPs de níquel modificadas com MPS e AO foram realizadas com o monômero estireno, utilizando diferentes tipos de iniciador: o hidrossolúvel (KPS) e o organossolúvel (AIBN).

A Tabela 4.15 apresenta o tamanho médio das gotas de monômero e das partículas de polímero e a conversão das reações de incorporação de NPs de níquel funcionalizadas com MPS, através da polimerização em miniemulsão do estireno. Em todas as reações foi mantida constante a concentração de 2% do surfatante SLS em relação ao monômero. O hexadecano (HD) foi utilizado como hidrófobo na concentração de 4% em relação ao monômero.

Tabela 4.15 – Tamanho médio das partículas e conversão das reações de polimerização em miniemulsão do estireno.

Látex	Ni (g)	Iniciador	Dp _p (nm)	Dp _p (nm)	Dp _n (nm) ^a	X (%)
101	0	KPS	204	106		100
62	1	KPS	150	128	104	95
74	1	AIBN	184	127		100

^a análise de imagem do MET pelo programa SizeMeter®.

A encapsulação das NPs de níquel funcionalizadas com MPS e AO através da polimerização do estireno (látex 62) apresentou uma pequena redução no diâmetro médio da gota para o da partícula de polímero, que pode ser atribuída à contração volumétrica. O diâmetro médio final das partículas de polímero foi semelhante ao de quando foi utilizado o iniciador AIBN, em torno de 128 nm. O látex 74, no qual foi utilizado iniciador AIBN, apresentou uma redução maior do diâmetro da gota para o diâmetro da partícula de polímero. O diâmetro inicial da partícula foi maior quando o KPS foi utilizado, que pode ser consequência da estabilização adicional obtida pela presença de íons do persulfato de potássio em meio aquoso. A concentração de iniciador utilizada foi de 12,12 mM para o AIBN e 7,36 mM para o KPS. A velocidade de reação, quando utilizado o iniciador hidrossolúvel, foi maior quando comparada ao iniciador organossolúvel, apesar da maior concentração de AIBN (Figura 4.23). Isto indica uma redução na

eficiência do iniciador organossolúvel na reação de polimerização em miniemulsão devido à maior probabilidade de dois radicais iniciadores se encontrarem dentro das gotas sub-micrométricas.

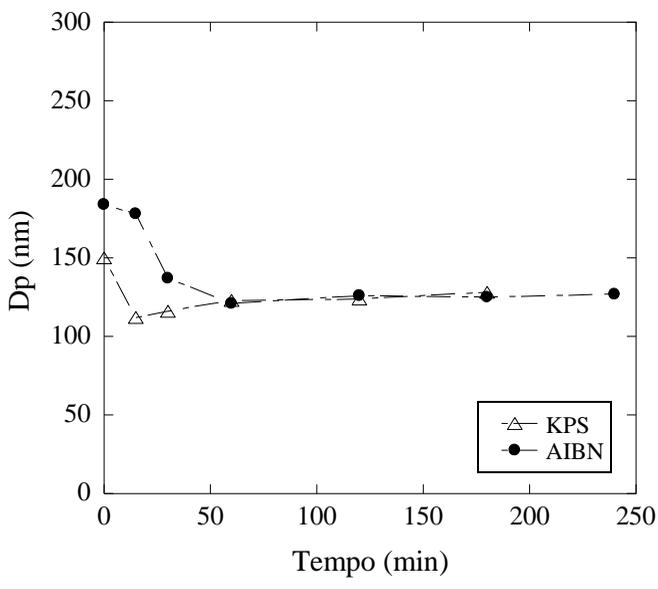
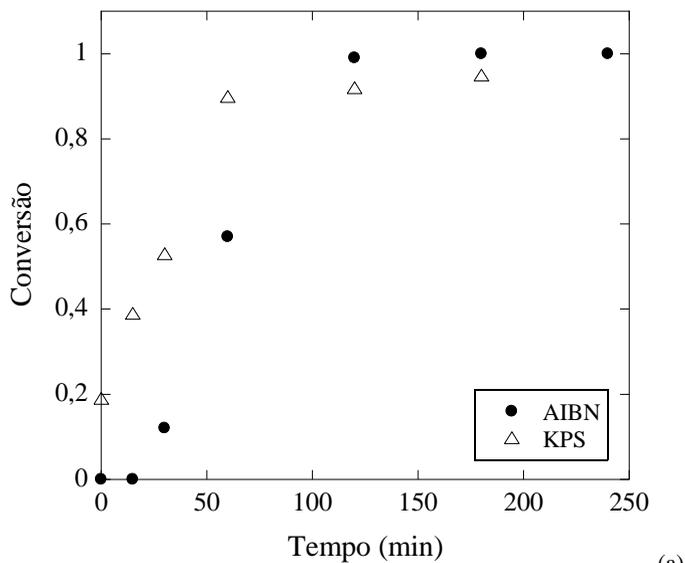


Figura 4.23 - Evolução das conversões (a) e do diâmetro médio das partículas de polímero (b) nas reações de polimerização do estireno - efeito do tipo de iniciador do KPS (látex 62) e AIBN (látex 74).

A Figura 4.24 apresenta a morfologia do látex de poliestireno, para o qual foi utilizado o iniciador organossolúvel (AIBN). Foi possível observar um grande número de partículas de poliestireno puras e, em número bem menor, partículas de PS com NPs de Ni no seu interior e/ou superfície. Este resultado é obtido, provavelmente, devido à menor taxa de reação e inibição inicial da reação com AIBN, como pode ser visto na evolução da curva de conversão (Figura 4.23).

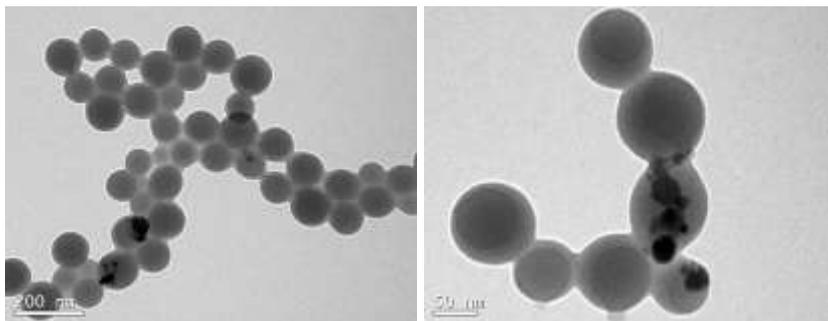


Figura 4.24 – Micrografias das nanopartículas do poliestireno com NPs de Ni/MPS utilizando o iniciador AIBN (látex 74), obtida por MET.

Por outro lado a reação de polimerização do estireno utilizando KPS apresentou uma maior taxa de reação. Isto permitiu que NPs de níquel ficassem presas no interior das partículas de poliestireno, impedindo-as de serem expulsas e, assim, resultando em um alta porcentagem de partículas híbridas de PS/Ni. A Figura 4.25 apresenta a morfologia casca-núcleo, mono e multinúcleos, das nanopartículas híbridas e algumas partículas de PS puras. As NPs de níquel podem ser identificadas como pontos mais escuros no interior das partículas de PS. Outro fator que pode ter auxiliado na encapsulação das NPs de Ni/MPS quando foi usado o iniciador hidrossolúvel (KPS) é o fato deste tornar as cadeias poliméricas um pouco menos hidrofóbicas, o que facilita a sua localização na superfície das partículas e, conseqüentemente, favorece a encapsulação das NPs de Ni/MPS. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de PS/Ni foi de aproximadamente 126 nm e das partículas de PS puro foi de 90 nm. O tamanho de partícula foi medido através da análise de imagem de MET pelo programa de SizeMeter®. O diâmetro numérico médio de partículas do látex 62 foi de 104 nm em um sistema monodisperso, como pode ser visto na distribuição de tamanho de partícula na Figura 4.26.

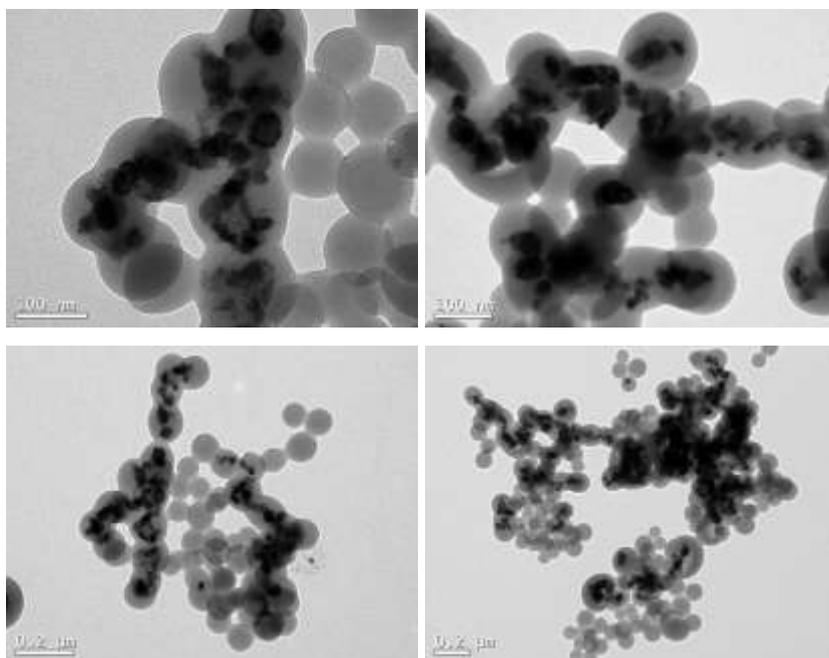


Figura 4.25 – Morfologia das nanopartículas do poliestireno com NPs de Ni/MPS utilizando o iniciador KPS (látex 62), obtidas MET.

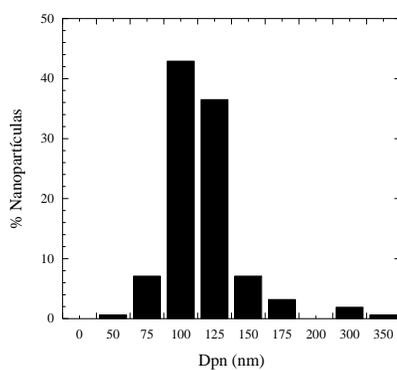


Figura 4.26 – Distribuição do tamanho de partículas poliestireno do látex 62.

4.3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.27 apresenta o espectro de FTIR do poliestireno puro (látex 101) e com a adição das NPs de níquel funcionalizadas com MPS (látex 62). A Tabela 4.16 apresenta sumariamente as bandas de absorção e respectivos números de onda referentes aos espectros apresentados na Figura 4.27. As bandas de absorção características do polímero foram observadas em aproximadamente 700 cm^{-1} que corresponde ao dobramento do anel aromático (anel benzeno) e outro em 753 cm^{-1} deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel. Os números de onda 1451 , 1490 e 1599 cm^{-1} são picos característicos da deformação axial da ligação C-C do anel aromático. Um pico em 1729 cm^{-1} corresponde à absorção do grupo C=O do MPS. Na reação branca do poliestireno foi utilizado MPS, portanto o pico esteve presente neste látex.

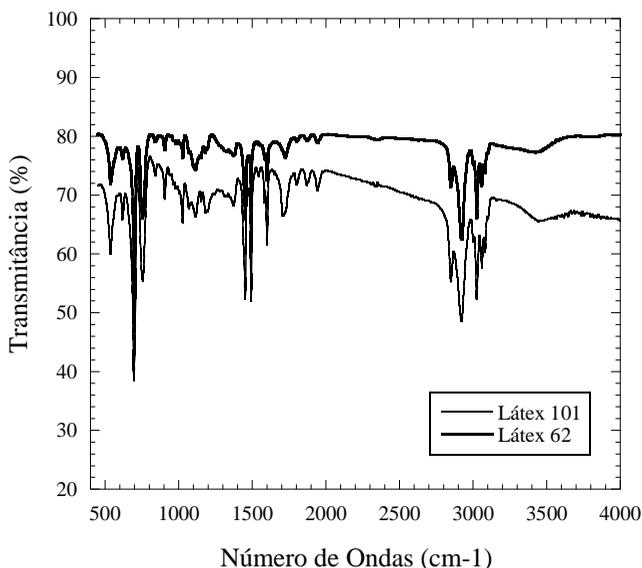


Figura 4.27 - Espectro de infravermelho para as partículas poliestireno puro (látex 101) e com a adição das NPs níquel funcionalizadas com MPS (látex 62).

Tabela 4.16 - Bandas observadas nos espectros dos látices 101 e 62.

Número de Onda γ (cm-1) ^a	Bandas de absorção relatadas na literatura (<i>SILVERSTEIN et al., 1963</i>)	γ (cm-1) Látex 101	γ (cm-1) Látex 62
3440	Def. axial simétrico O-H		3445
3000-3100	Def. axial de C-H do aromático		3057,97
3000-3100	Def. axial de C-H do aromático	3021,74	3021,74
2931	Def. axial assimétrica CH ₂	2920,29	2920,29
2851	Def. axial simétrica CH ₂	2847,83	2847,83
1732	Def. axial C=O	1729,02	1729,02
1600	Def. axial C-C do anel	1598,95	1598,95
1495	Def. axial C-C do anel	1490,82	1490,55
1466	Def. axial C-C do anel	1450,81	1450,81
1022	Def. angular no plano C-H	1111,48	1107,57
1054	Def. angular no plano C-H	1024,46	1024,47
741	Def. angular fora do plano C-H do anel	753,49	753,49
700	Dobramento anel aromático	695,69	699,30

^a SILVERSTEIN *et al.* (1963).

4.3.5.2 Propriedades Magnéticas

Para avaliar os efeitos da encapsulação nas propriedades magnéticas das NPS, foram analisadas NPs de Ni puro, NPs de Ni modificadas encapsuladas através da reação de polimerização do estireno em miniemulsão direta (látex 62).

A magnetização de saturação (M_s) do níquel utilizado neste trabalho foi de 40 emu/g. A magnetização encontrada para as NPs de Ni modificadas com MPS foi semelhante à obtida para o níquel puro, conforme dados da Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Propriedades magnéticas das partículas PS/Ni, utilizando MPS como compatibilizante de carga, obtidos através polimerização em miniemulsão direta.

Amostra	Ni (g) ^a	M_s (emu/g Ni)	M_r (emu/g Ni)	H_c (kOe)
Ni	100	40,0	12,60	0,212
Ni_MPS	71,4	37,8	12,20	0,199
Látex 62	10,4	34,1	8,90	0,208

^a Valores teóricos.

A Figura 4.28 (a) apresenta a curva de magnetização das NPs de níquel puras, NPs de níquel modificadas com MPS e para o PS/Ni (látex 62). Analisando com maior detalhe a região de histerese, na Figura 4.28 (b), foi possível observar que as curvas para as amostras apresentam pouca histerese e valor de magnetização remanente. Como discutido anteriormente sabe-se que a amostra é composta predominantemente por partículas com diâmetro maior que 20 nm, estas partículas possuem características ferromagnéticas (FM) e com uma menor contribuição de partículas superparamagnéticas, com diâmetro menor que 20 nm. Estas poderiam estar contribuindo com a fase superparamagnética. Isto indica uma curva típica para um material com partículas predominantemente ferromagnéticas.

O látex 62 apresentou redução da magnetização de saturação, em relação ao níquel modificado com MPS, para 34,1 emu/g Ni, mostrando que o material tem partículas predominantemente ferromagnéticas. As partículas magnéticas poliestireno apresentaram magnetização de saturação igual a 85,25% da M_s do níquel puro. Para o caso do poliestireno/Ni, é possível que tenha ocorrido a formação de óxido de níquel na superfície das partículas, durante o processo de polimerização via radicais livres, o qual poderia produzir fragmentos do iniciador oxidante (KPS). E deste modo o valor da magnetização de saturação foi um pouco menor para PS/Ni.

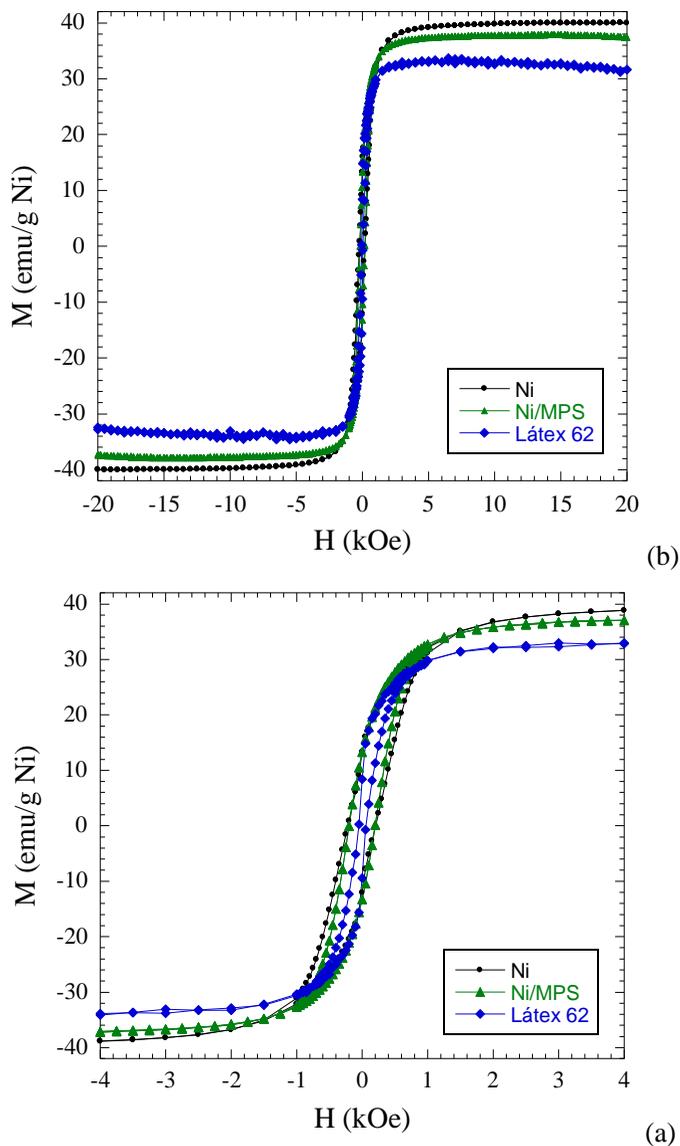


Figura 4.28 - Curvas de magnetização para NPs de Ni, NPs de Ni modificadas com MPS e para o látex 62, (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe).

Em relação às partículas poliméricas do látex sintetizado, utilizando KPS, foi possível observar que as partículas poliméricas PS/Ni apresentam propriedades ferromagnéticas. Estes resultados corroboram com os obtidos a partir das micrografias de MET, as quais apresentam as NPs de níquel encapsuladas no poliestireno, através da polimerização em miniemulsão.

4.3.6 CONCLUSÕES GERAIS

A encapsulação das NPs de níquel recobertas com ácido oléico através da polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão mostrou ser efetiva quando foi utilizado o co-estabilizador polimérico PS, o qual possui massa molar 175.000 g/mol. Neste sistema foi possível avaliar o efeito do tipo de iniciador no processo de encapsulação. Quando o iniciador hidrossolúvel (KPS) foi utilizado, duas distintas populações de partículas foram observadas. Partículas de PMMA puro (D_{p_n} 59 nm) e partículas com incorporação de NPs de níquel (PMMA/Ni) com diâmetro numérico médio (D_{p_n}) de 198 nm.

No sistema em que foi utilizado AIBN como iniciador foi constatada a possibilidade de encapsular as NPs de Ni na matriz de PMMA, assim como foram observadas partículas de PMMA puro. Quando comparado ao sistema que utilizou KPS como iniciador, pode-se constatar que, em um número bem menor, as NPs de Ni foram encapsuladas. Neste sistema o diâmetro médio numérico de partícula (D_{p_n}) de PMMA/Ni foi de aproximadamente 128,7 nm e o das partículas de polímero puro ficou em torno de 79,8 nm. Pode ser observado que, mesmo com a redução do diâmetro da gota para o da partícula, a distribuição de tamanho de partícula é estreita quando o AIBN é utilizado.

A partir destes resultados foi possível evidenciar que a encapsulação das NPs de Ni/AO na matriz de poliestireno não foi possível com nenhum dos dois sistemas de iniciação avaliados, organossolúvel (AIBN) e hidrossolúvel (KPS).

Medidas de magnetização de amostra vibrante revelam que as partículas de PMMA/Ni apresentam propriedades predominantemente ferromagnéticas. O látex sintetizado com NPs de Ni recobertas com AO, através de polimerização em miniemulsão do monômero MMA, utilizando KPS como iniciador apresentou M_s igual a 28,72 emu/g Ni. No caso do iniciador AIBN, a M_s foi de 17,88 emu/g Ni. A magnetização de saturação foi maior para o látex que utilizou o iniciador

hidrossolúvel (KPS), o que pode estar relacionado com o aumento da quantidade de Ni incorporado na matriz de poli(metacrilato de metila).

A encapsulação das NPs de níquel modificadas com MPS e AO através da polimerização do poliestireno em miniemulsão mostrou ser efetiva quando foi utilizado o iniciador hidrossolúvel KPS. A reação de polimerização do estireno utilizando KPS apresentou uma maior taxa de reação. Isto permitiu que as NPs de níquel ficassem presas no interior das partículas de poliestireno, impedindo-as de serem expulsas e, assim, resultando em um alta porcentagem de partículas híbridas de PS/Ni. Outro fator que pode ter auxiliado na encapsulação das NPs de Ni/MPS quando foi usado o iniciador hidrossolúvel (KPS) e o fato deste tornar as cadeias poliméricas um pouco menos hidrofóbicas facilitando a sua localização na superfície das partículas e, conseqüentemente, favorecendo a encapsulação das NPs de Ni/MPS. Foi observada uma morfologia casca-núcleo, mono e multinúcleos, das partículas híbridas e algumas partículas de PS puras. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de PS/Ni foi de aproximadamente 126 nm e das partículas de PS puro foi de 90 nm.

Na reação de polimerização em miniemulsão para a encapsulação das NPs de níquel modificadas com MPS e AO, no qual foi utilizado o iniciador organossolúvel (AIBN) foi possível observar um grande número partículas de poliestireno puras. E em número bem menor, NPs de níquel encapsuladas na matriz. Este resultado é, provavelmente, obtido devido à menor taxa de reação e inibição inicial da reação com AIBN.

O látex 62, sintetizado com NPS de Ni modificadas com MPS, apresentou magnetização de saturação de 34,1 emu/g Ni, que é menor que o obtido para o níquel modificado com MPS. É possível que tenha ocorrido a formação de óxido de níquel na superfície das partículas, durante o processo de polimerização via radicais livres, o qual poderia produzir fragmentos do iniciador oxidante (KPS). Este valor indica que o material tem partículas predominantemente ferromagnéticas.

Comparando as M_s para os diferentes tipos de compatibilizantes de carga utilizados, observa-se que o látex de PMMA sintetizado com NPs de Ni recobertas com AO, utilizando KPS como iniciador, apresentou M_s igual a 28,72 emu/g Ni. Enquanto, para o látex de PS sintetizado com NPs de Ni modifícas com MPS, utilizando KPS como iniciador, apresentou 34,1 emu/g Ni.

CAPÍTULO V

"Imaginar é mais importante que saber, pois o conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o universo."

Albert Einstein

5 ENCAPSULAÇÃO DE NPs DE NÍQUEL PELA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO INVERSA

5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta a encapsulação das nanopartículas de níquel em uma matriz de poliacrilamida através da polimerização em miniemulsão inversa. A polimerização ocorre nas nanogotas hidrofílicas, e idealmente, não haverá transporte de massa entre as gotas, as quais atuam como nanorreatores. Desta forma, a miniemulsão inversa apresenta as mesmas características típicas da miniemulsão convencional, por exemplo, a possibilidade da nucleação das gotas contendo partículas inorgânicas hidrofílicas previamente dispersas na fase dispersa polar. Estas são vantagens que tornam o uso da técnica favorável à encapsulação de partículas inorgânicas.

Como na polimerização em miniemulsão inversa a fase dispersa é composta por solvente polar, a carga pode ser diretamente dispersa nesta fase, uma vez que a superfície das nanopartículas de níquel se mostrou hidrofílica durante os testes de caracterização. Para permitir a dispersão na fase polar e impedir a agregação de partículas utiliza-se um estabilizador de carga, formando um colóide estável e uma melhor suspensão das nanopartículas níquel.

Deste modo a dispersão das partículas de níquel em meio disperso polar foi realizada utilizando diferentes tipos de estabilizadores de carga sob o uso de ultrassom para quebrar os agregados das nanopartículas de Ni. Em uma segunda etapa foram também avaliados diferentes meios dispersos polares, visando a obter uma dispersão coloidal estável.

Na miniemulsão inversa sais hidrofílicos são amplamente utilizados como co-estabilizador (lipóforo) para melhorar a estabilidade das nanogotas, evitando assim a degradação difusional. Os sais de sódio tem sido predominantemente utilizados nestes sistemas. Mas, comparando os sais de sódio aos sais de metais de transição, estes apresentam maiores vantagens e outras aplicações, podendo também ser melhor dissolvidos ou dissociados em meios polares (CAO *et al.*, 2010).

Neste trabalho foram utilizados dois cátions de metais de transição (Zn^{+2} , Ni^{+2}), dois cátions de metais alcalinos (Na^+ , Li^+) e um ânion (NO_3^-) como lipóforos.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia utilizada neste trabalho este item foi dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve descrição dos reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores. Enquanto a segunda e a terceira seções abordam os procedimentos experimentais adotados, respectivamente, para o estudo da dispersão das NPs de níquel e para encapsulação das nanopartículas níquel utilizando Brij 76 como estabilizador de carga através da técnica de miniemulsão inversa. Finalmente, a quarta descreve as técnicas utilizadas para a caracterização do látex magnético.

5.2.1 REAGENTES

O monômero utilizado nas polimerizações em miniemulsão inversa foi a acrilamida (AAM, Aldrich), a qual foi recristalizada com clorofórmio e seca a vácuo. As nanopartículas de níquel (Ni) utilizadas no trabalho foram fornecidas pela NaBond Technologies Co, com grau de pureza 99,9%. De acordo com a MSDS do fornecedor do material, o tamanho de partículas é de 20 nm com uma distribuição de tamanhos entre 0 -50 nm. Poli(óxido etileno) éter estearílico (10) (Brij 76, Aldrich), álcool secundário etoxilado com 11 etoxilas e com 50 etoxilas (Lutensol AT 11 e Lutensol AT 50, BASF), monooleato de sorbitan etoxilado com 20 etoxilas (Tween 80, Oxiteno) e lauril sulfato de sódio (SDS, Sigma-Aldrich) foram utilizados como estabilizador da carga inorgânica.

Cloreto de sódio (NaCl, Aldrich, 98%), nitrato de sódio ($NaNO_3$, Aldrich, 99%), nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Fluka, 99,0%), nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Strem Chemicals, 99,0%), nitrato de lítio ($LiNO_3$, Fluka, 99,0%) e cloreto de lítio ($LiCl$, Fluka, 99,0%) foram usados como lipóforos. O surfatante utilizado foi o poli(etileno-co-butileno)-b-poli(óxido de etileno) (KLE 89, HLB=4,9), com peso molecular de $5330g \cdot mol^{-1}$. O KLE 89 foi sintetizado através da polimerização aniônica, conforme procedimento descrito por Thomas *et al.* (2003).

O iniciador 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN, 98%) foi fornecido pela Aldrich, sendo recristalizado com metanol e seco à

vácuo. Como meio disperso polar foi utilizado água, dimetilsulfóxido (DMSO, Aldrich) ou etanol (EtOH, Aldrich). Isopar M (ExxonMobil), uma mistura de hidrocarbonetos isoparafínicos sintéticos, foi utilizado como fase contínua apolar.

5.2.2 ESTUDO DA DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS NÍQUEL EM MEIO POLAR

A formulação utilizada para avaliar a dispersão das nanopartículas de níquel (Ni) na fase dispersa polar está listada na Tabela 5.1.

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

Meio Polar (g)	Estabilizador (g)	Ni (g)
6	0,126	0,3

Foram avaliados diferentes tipos de estabilizador de carga inorgânica em três diferentes tipos de meio polar, o qual será utilizado posteriormente como fase dispersa no preparo da miniemulsão, conforme mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Diferentes tipos de estabilizador de carga inorgânica em meio polar.

Experimento	Fase Polar	Estabilizador
1	Água	SLS
2	Etanol	SLS
3	DMSO	SLS
4	Água	Lutensol AT 50
5	Etanol	Lutensol AT 50
6	DMSO	Lutensol AT 50
7	Água	Lutensol AT 11
8	Etanol	Lutensol AT 11
9	DMSO	Lutensol AT 11
10	Água	Tween 80
11	Etanol	Tween 80
12	DMSO	Tween 80
13	Água	Brij 76
14	Etanol	Brij 76
15	DMSO	Brij 76

As fórmulas moleculares e os valores de HLB dos estabilizadores de carga avaliados são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Características dos diferentes estabilizadores de carga.

Estabilizante de Carga	HLB	Fórmula Molecular
SDS	40	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
Lutensol AT 50	18	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{50}$
Lutensol AT 11	13	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}$
Tween 80	15	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{S}_{26}$
Brij 76	12,4	$\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{O}_{21}$

O estabilizador de carga inicialmente foi dissolvido no seu respectivo meio polar através de agitação magnética por 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida as nanopartículas de níquel foram adicionadas a esta solução, composta por meio polar e estabilizador de carga, a qual foi sonificada por ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 400 W) por 15 minutos com intensidade de 70% e ciclo de 40%, em banho de gelo.

A estabilidade de cada uma das dispersões foi acompanhada por 24 horas. Fotografias foram tiradas com o objetivo de observar visualmente a estabilidade promovida por cada estabilizador.

5.2.3 ENCAPSULAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL ESTABILIZADAS VIA POLIMERIZAÇÃO INVERSA

Na encapsulação das NPs de níquel pela técnica de polimerização em miniemulsão inversa é necessário que a carga inorgânica esteja dispersa na fase polar com o uso de um estabilizador de carga, formando assim um colóide estável. Para definir estes parâmetros foi realizado o estudo da estabilidade das NPs de níquel em meio polar. O melhor resultado foi obtido quando utilizado o estabilizador Brij 76 em meio polar DMSO, promovendo uma boa estabilização das NPs, portanto as reações serão realizadas com este estabilizador. No item 5.3.1 serão apresentados detalhadamente os resultados obtidos.

O estabilizador permite a dispersão na fase polar e impede a agregação das partículas, formando um colóide estável e melhor suspensão da nanopartículas níquel. Para o preparo da miniemulsão inversa, a dispersão das NPs de níquel em meio polar é misturada com

solvente orgânico apolar, como fase contínua, utilizando KLE 89 como surfatante.

As formulações utilizadas nas reações apresentam-se listadas na Tabela 5.4, Tabela 5.5, Tabela 5.6 e Tabela 5.7.

Tabela 5.4 – Formulações das reações de polimerização em miniemulsão inversa utilizando como lipófilo o nitrato de níquel hexahidratado para a encapsulação do níquel estabilizado com Brij 76.

Reagentes (g)	Reações		
	AR 26	AR 24	AR 28
<i>Fase Contínua</i>			
Isopar M	40,236	39,881	40,236
KLE 89	0,30	0,30	0,30
<i>Fase Dispersa</i>			
DMSO	6,00	6,00	6,00
Ni		0,30	0,30
AAM	3,00	3,00	3,00
Brij 76	0,126	0,068	0,126
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,708	0,708	0,708
<i>Iniciador</i>			
AIBN	0,120	0,240	0,240
Tolueno	2,400	3,600	3,600

Tabela 5.5 – Formulações das reações de polimerização em miniemulsão inversa utilizando como lipófilo o nitrato de zinco hexahidratado para a encapsulação do níquel estabilizado com Brij 76.

Reagentes (g)	Reações				
	AR 17	AR 23	AR 18	AR 20	AR 21
<i>Fase Contínua</i>					
Isopar M	38,422	40,236	40,236	40,136	42,364
KLE 89	0,30	0,30	0,30	0,40	0,30
<i>Fase Dispersa</i>					
DMSO	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Ni			0,30	0,30	0,30
AAM	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Brij 76		0,126	0,126	0,126	0,126
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,678	0,708	0,708	0,708	1,244
<i>Iniciador</i>					
AIBN	0,060	0,120	0,180	0,180	0,240
Tolueno	1,200	2,400	3,600	2,400	3,600

Tabela 5.6 – Formulações das reações de polimerização miniemulsão inversa utilizando como lipófilo o nitrato de sódio para a encapsulação do níquel estabilizado com Brij 76.

Reagentes (g)	Reações	
	AR 27	AR 25
<i>Fase Contínua</i>		
Isopar M	40,236	40,236
KLE 89	0,30	0,30
<i>Fase Dispersa</i>		
DMSO	6,00	6,00
Ni		0,30
AAM	3,00	3,00
Brij 76	0,126	0,126
NaNO ₃	0,708	0,708
<i>Iniciador</i>		
AIBN	0,120	0,120
Tolueno	2,400	2,400

Tabela 5.7 - Formulações das reações de polimerização miniemulsão em inversa para a encapsulação de maior teor de níquel.

Reagentes (g)	Reações	
	AR 29	AR 31
<i>Fase Contínua</i>		
Isopar M	44,059	39,120
KLE 89	0,30	0,30
<i>Fase Dispersa</i>		
DMSO	6,00	6,00
Ni	0,60	0,60
AAM	3,00	3,00
Brij 76	0,252	0,252
LiNO ₃	1,244	0
<i>Iniciador</i>		
AIBN	0,180	0,180
Tolueno	2,800	2,400

O procedimento experimental para o preparo da miniemulsão inversa está apresentado na Figura 5.1. Para a formação da miniemulsão inversa, a fase dispersa polar e a fase contínua apolar foram preparadas separadamente. A fase contínua apolar foi preparada a partir da dissolução do surfatante copolímero de bloco aniônico KLE 89 em Isopar M através da agitação magnética por 30 minutos sob temperatura

constante de 60°C. Para o preparo da fase dispersa polar, primeiramente, o estabilizador de carga Brij 76 foi dissolvido no DMSO através da agitação magnética por 15 minutos. Após total dissolução do Brij 76, as nanopartículas de níquel foram dispersas por ultrassom (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500, 450 W) por 15 minutos com intensidade de 70% e ciclo de 40% em banho de gelo. Após esta etapa foi adicionado à mistura o monômero acrilamida e o respectivo lipóforo selecionado e sonificado por mais 2 minutos. A miniemulsão inversa foi formada pela dispersão com ultrassom (Sonic Dismembrator Model 500, 450W) das fases polar e orgânica por 4 minutos, com 90% de intensidade, em banho de gelo.

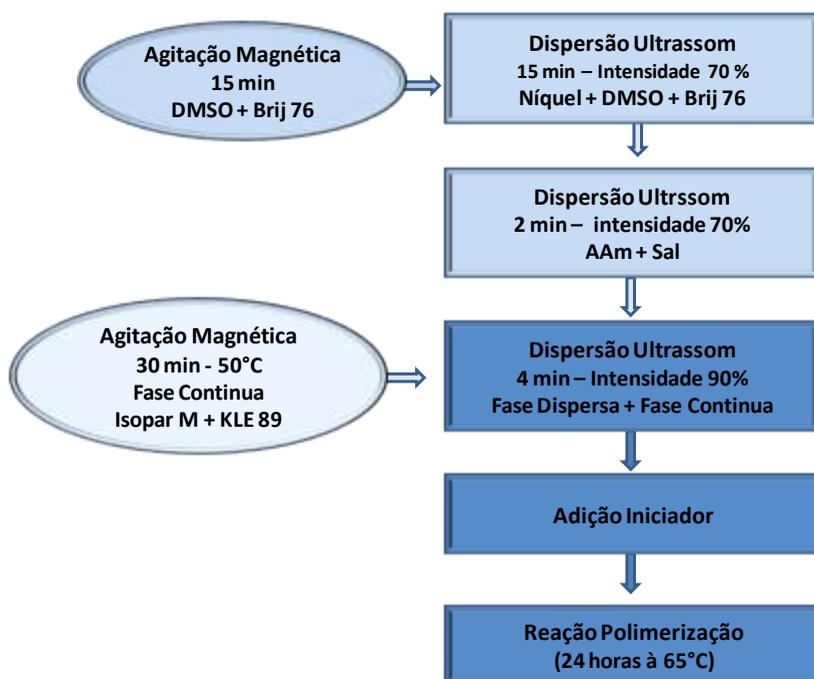


Figura 5.1 – Procedimento experimental para o preparo da miniemulsão inversa utilizado na polimerização da acrilamida.

Após o procedimento de preparo da miniemulsão, o conteúdo foi inserido em balão de vidro com capacidade de 150 mL, o qual possui três entradas para as conexões necessárias, como a haste do agitador, condensador e injeção de nitrogênio. Com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio, argônio foi injetado durante 30 minutos

antes de iniciar a reação a partir de um capilar inserido no meio reacional. Nesta etapa o iniciador AIBN dissolvido em tolueno foi adicionado à miniemulsão. A agitação do meio reacional é feita por um impelidor de vidro tipo rosca acoplado a um agitador mecânico modelo RW 20 digital, marca IKA®, o qual foi operado com rotação igual a 150 rpm. A reação foi iniciada com o aumento da temperatura no meio reacional. Para tanto o balão vidro é inserido em banho óleo acoplado a uma placa de aquecimento e agitação magnética modelo C-MAG HS7, da marca IKA. A temperatura do meio reacional pode ser acompanhada através do sistema de aquisição de dados do sinal de um termopar tipo J imerso no banho de óleo. As reações foram realizadas durante 24 horas mantendo a temperatura do banho de óleo constante a 65°C.

Na polimerização em miniemulsão inversa sem adição de carga inorgânica, Ni, o procedimento de preparo foi o mesmo, não tendo sido utilizada a etapa de dispersão das nanopartículas de níquel na fase dispersa.

5.2.4 CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX

Com a finalidade de estudar o processo de encapsulação das nanopartículas de níquel, assim como as características do polímero formado, análises quantitativas e qualitativas foram necessárias. A metodologia adotada em cada uma dessas análises está descrita a seguir.

5.2.4.1 Conversão obtida por Gravimetria

A conversão do monômero foi medida por gravimetria, a qual consiste da razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco. O mesmo foi obtido da seguinte forma: em aproximadamente 1 mL de látex foi adicionada acetona em excesso e, após a precipitação da poli(acrilamida), a mistura foi filtrada a vácuo e o resíduo foi seco em estufa até peso constante (com ventilação forçada a 75°C). Para calcular a massa do polímero é necessário subtrair a fração de sólidos não poliméricos (surfatante, estabilizador de carga, lipóforo, carga inorgânica e iniciador) presentes no resíduo seco.

5.2.4.2 Morfologia das Nanopartículas

Para avaliação da morfologia das partículas poliméricas, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET – Philips EM 400) operando em 80 kV, alocado no Laboratório de Microscopia da Universidade de Ulm (Alemanha), e por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (JEOL JSM-6701F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG), alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

A diluição utilizada para a análise de MET foi de 1 mL látex para 10 ml de Isopar M. Após a diluição, a amostra foi depositada em uma grade de cobre de 200 mesh e 3,05 mm de diâmetro, seguida de uma secagem em estufa a vácuo a uma temperatura de 30°C.

Para expor a amostra à análise por MEV-FEG, a mesma foi previamente diluída. Para tanto 1 mL do látex foi diluído em 20 mL de octano. Após esta etapa, a solução diluída foi gotejada sobre o *stub* apropriado ao equipamento, seguida de uma secagem por 12 horas a temperatura 60°C e recoberta por uma fina camada de ouro para observação em microscópio.

5.2.4.3 Tamanho de Partícula e Índice de Polidispersão

O procedimento utilizado para a determinação do tamanho de partícula e índice de polidispersão encontra-se descrito no item 3.2.3.

5.2.4.4 Composição Química (EDS)

O procedimento utilizado na análise EDS encontra-se descrito no item 3.3.2.2.

5.2.4.5 Análise Termogravimétrica (TG)

O procedimento utilizado nesta análise encontra-se descrito no item 3.2.4.

5.2.4.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (MVA)

O procedimento utilizado nesta análise encontra-se descrito no item 3.2.5.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1 ESTUDO DA DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS NÍQUEL EM MEIO POLAR

Os estabilizadores Lutensol AT 11, Lutensol AT 50, Tween 80 e SDS não provocaram estabilidade esperada em nenhum dos três meios polares água, etanol e DMSO avaliados. Em todos os casos após a sonificação houve sedimentação instantânea do níquel.

Por outro lado o estabilizador Brij 76 promoveu boa estabilidade das NPs de níquel no solvente DMSO, não sendo visualmente observada qualquer sedimentação das partículas, como pode ser observado na Figura 5.2 imediatamente após a dispersão e 24 horas depois.

O dimetilsulfóxido, DMSO, é uma molécula com ligações covalentes e apresenta caráter polar e aprótico (não pode doar ligações de hidrogênio). É bom para dissolver íons, mas carece de hidrogênio ácido (Handbook of Chemistry and Physics, 1992-1993). Este tipo de solventes geralmente tem altas constantes dielétricas e altas polaridades. Levando em consideração que o solvente DMSO possui a maior viscosidade e maior momento dipolar quando comparado com os outros dois solventes testados, como apresentado na Tabela 5.8, isto pode ter favorecido a formação de uma colóide estável das NPs de níquel neste meio.

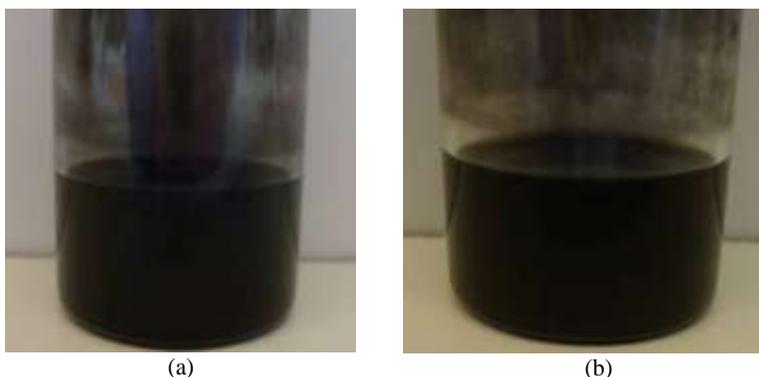


Figura 5.2 – Amostra resultante da dispersão das nanopartículas de Ni em DMSO utilizando estabilizador Brij 76 (a) imediatamente após a dispersão por sonificação e (b) 24 após a dispersão.

Tabela 5.8 - Características dos solventes polares.

Compostos	Fórmula Molecular	Viscosidade (cP) 20°C	Densidade (g/cm ³)	Momento Dipolar
Água	H ₂ O	1,000	1,000	1,85D
Etanol	C ₂ H ₆ O	1,200	0,789	1,69D
Dimetilsulfóxido	C ₂ H ₆ OS	1,996	1,1004	3,96 D

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, 1992-1993.

A Figura 5.3 apresenta uma micrografia e a distribuição do tamanho de partícula referente a uma alíquota das NPs de Ni dispersas em DMSO utilizando Brij 76 como estabilizador. O tamanho médio numérico das nanopartículas de níquel obtido foi de 41 nm com índice de polidispersão de 1,66. Este valor é semelhante ao encontrado para as NPs de níquel sem adição do estabilizador Brij 76, que foi de 33 nm com PDI 1,50.

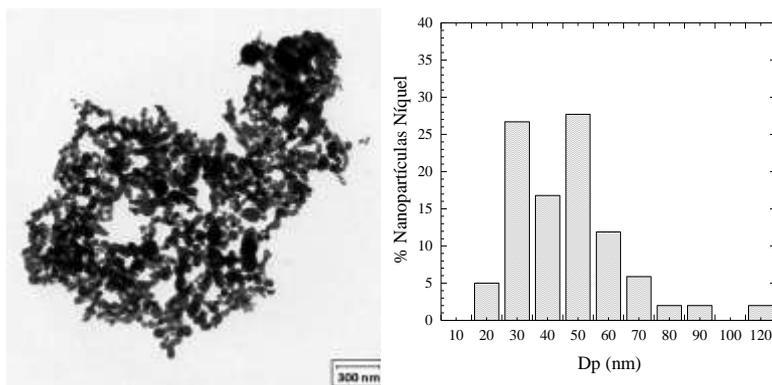


Figura 5.3 – Morfologia (MET) e distribuição do tamanho das NPs de níquel dispersas em DMSO utilizando Brij 76 como estabilizador.

Com objetivo de determinar a porcentagem do composto orgânico que recobre o metal foi realizada análise de TGA. Na Figura 5.4 foi possível observar as variações de massa sofridas pela amostra (perda ou ganho), em função da temperatura e do tempo.

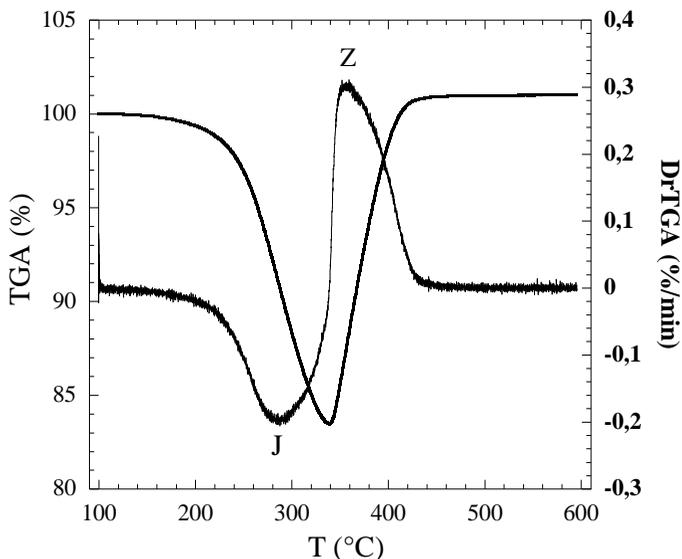


Figura 5.4 – Termogravimetria e termogravimetria derivativa da amostra NPs de níquel estabilizadas com Brij 76.

A análise termogravimétrica dessas partículas revelou que a degradação do Brij 76, poli(óxido etileno) éter estearílico (10), ocorreu entre 150 - 340°C e que a percentagem na amostra foi de 12,5%. O ponto J, resultante da termogravimetria derivativa, apresenta um pico na temperatura de 290°C. Em seguida foi observado um ganho de massa de aproximadamente 13,5% a partir da temperatura de 340°C até um máximo de 455°C. O ponto Z, resultante da termogravimetria derivativa, apresenta um pico na temperatura de 360°C na qual ocorre um ganho de massa da amostra. Este ganho de massa foi semelhante ao observado na análise de TGA para o níquel puro. A Figura 5.5 apresenta a comparação para os dois casos. Este ganho de massa foi associado uma transição de fase magnética e a temperatura em que isso acontece é denominada como ponto de Curie. O valor do ponto de Curie para o níquel é de 354°C (FERREIRA, 2009), o qual coincide com a temperatura na qual houve o ganho de massa, apresentando apenas um ligeiro deslocamento no valor. Visto que o níquel apresenta caráter magnético, há a possibilidade de este ter alterado o sensor da balança, que é constituído por um ímã. Isso fez com que o sensor detectasse um ganho de massa que não existe.

O ganho de massa para o níquel puro inicia à temperatura de 200°C até um máximo de 480°C e, na Figura 5.5, para o níquel estabilizado com Brij 76 a degradação do estabilizador inicia a 150°C, neste caso a perda e o ganho de massa podem estar sobrepostos na curva termogravimétrica, impossibilitando a determinação da quantidade de Brij 76 presente nesta amostra.

Logo, assumindo que não restou nenhum resíduo de Brij 76 após a degradação, sem considerar o ganho de massa que só ocorre em temperatura acima de 350°C, a quantidade de níquel na amostra foi de 87,50% em massa. Levando em consideração a quantidade adicionada de Brij 76, que foi de 29,6% (Tabela 5.1), conclui-se que praticamente metade da quantidade de Brij 76 adicionado foi adsorvido pela superfície das partículas de níquel. O solvente DMSO foi apenas evaporado, não havendo, então, outro tipo de separação prévia antes da análise.

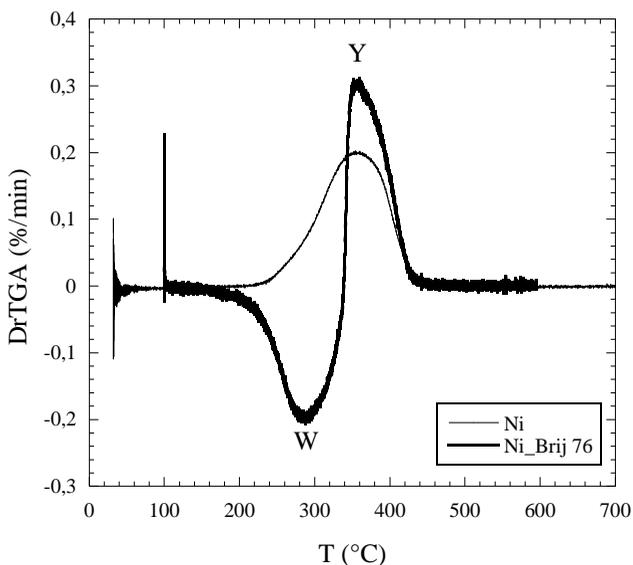


Figura 5.5 – Termogravimetria derivativa da amostra NPs de níquel puro e estabilizadas com Brij 76.

5.3.2 ENCAPSULAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL ESTABILIZADAS COM BRIJ 76 VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO INVERSA

Segundo Capek *et al.* (2010), os surfatantes utilizados na miniemulsão inversa para minimizar coalescência das gotas (fase polar) são, na grande maioria, surfatantes não iônicos hidrofóbicos, com HLB entre 4 e 6. Como agente de pressão osmótica ou agente que evita a degradação difusional (lipóforo) normalmente é utilizado um sal altamente hidrofílico ou um eletrólito de baixo peso molecular, como o NaCl, NaOH, Na₂SO₄ e MgSO₄. O papel do lipóforo na miniemulsão inversa é de suprimir a difusão molecular, ou assim a chamada degradação de Ostwald, pelo aumento da pressão osmótica para manter a estabilidade das gotas durante a polimerização. Além de criar uma pressão osmótica nas gotículas, os sais hidrofílicos, na miniemulsão inversa, podem influenciar nas propriedades interfaciais das fases dispersa e contínua e interagir com outros compostos da fase dispersa incluindo o monômero, surfatante, entre outros (CAO *et al.*, 2010). Portanto a dissociação dos sais em função da natureza do sal e da mistura orgânica também desempenha um papel importante nas propriedades da partícula e na estabilidade coloidal. Deste modo é importante investigar a dependência do tamanho de partícula e polidispersão com o tipo, a quantidade de sal e a influência na encapsulação das nanopartículas de níquel.

Neste trabalho foram avaliados diferentes tipos de lipóforos a fim de averiguar a influência na estabilidade e na morfologia do látex magnético. O sal NaCl, normalmente utilizado como lipóforo, não apresentou boa dissolução no sistema DMSO/AAm utilizado. Neste caso outros sais foram avaliados como agente de pressão osmótica. Todos os sais hidrofílicos utilizados neste trabalho são facilmente dissolvidos na solução e, portanto, espera-se que o sal esteja distribuído homogeneamente nas gotículas.

Para avaliar a estabilidade da miniemulsão inversa, sem a adição de carga inorgânica, foram testados diferentes tipos de sais: dois cátions de metal de transição (Zn⁺², Ni⁺²), um cátion de metal alcalino (Na⁺) e um ânion (NO₃⁻), como pode ser visto na Tabela 5.9. A conversão do monômero em polímero das reações foi medida por gravimetria e em todos os casos situaram-se acima de 90% de conversão. Dentre as reações realizadas com Brij 76, a polimerização que utilizou o sal Ni(NO₃)₂·6H₂O (AR 26) apresentou o menor diâmetro médio numérico das partículas com o maior índice de polidispersão (PDI 1,37). No

sistema AR 23, no qual foi utilizado o sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ pode-se observar um aumento considerável no diâmetro médio numérico das partículas para 302 nm e uma redução da polidispersidade (PDI 1,20). O mesmo foi observado para o sal $NaNO_3$ (AR 27), que apresentou diâmetro médio numérico de 439 nm com o menor índice de polidispersão (PDI 1,03). As distribuições de tamanhos das partículas (DTP) da poli(acrilamida), referentes às reações AR 17, AR 23, AR 26 e AR 27, estão apresentadas na Figura 5.6.

Apesar de o valor do índice de polidispersão ($PDI = M_w/M_n$) da reação AR 26 ($PDI = 1,37$) ser maior que o da reação AR 23 ($PDI = 1,20$), pelos histogramas de distribuição de tamanhos de partículas (Figura 5.6), observa-se que a DTP da reação AR 26 é mais estreita do que da reação AR 23. No látex AR 26 o PDI (M_w/M_n) foi maior devido à grande população de partículas pequenas, reduzindo o valor de D_p numérico (denominador) e, conseqüentemente, resultando em um valor elevado de PDI.

A concentração molar do lipófilo $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ utilizada nas reações AR 26 (5,44mol %) e AR 23 (5,34mol %), foram semelhantes. O menor diâmetro foi obtido quando foi utilizado o nitrato de níquel como lipófilo (AR 26). Por estes resultados, é razoável supor que a capacidade de dissolução dos sais de nitrato na mistura de DMSO, água de hidratação e AAm decrescem da ordem de $Ni(NO_3)_2 > Zn(NO_3)_2$. O aumento da concentração dos íons nas gotículas favorece a supressão da difusão molecular. Portanto as gotas contendo $Ni(NO_3)_2$ apresentaram uma ligeira melhora na estabilidade em comparação com as gotículas contendo $Zn(NO_3)_2$. A força iônica de uma solução é dada pela:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde C_i e Z_i são, respectivamente, a concentração molar e a valência do íon i .

Por isso quando os sais de níquel ($Ni(NO_3)_2$) e de zinco ($Zn(NO_3)_2$) foram substituídos pelo sal de sódio ($NaNO_3$) na reação AR 27 a concentração de sal foi três vezes maior do que as dos outros sais utilizados para resultar na mesma força iônica. O aumento no diâmetro foi considerável e houve uma redução da polidispersão ($PDI = 1,03$).

Tabela 5.9 - Tamanho médio das partículas de látex utilizando diferentes tipos de lipóforos na estabilização da miniemulsão.

Látex	Tipo de Lipóforo	Lipóforo (% mol) ^a	Brij 76 (% p/p) ^b	Dp _n (nm)	Dp _w (nm)	PDI
AR 17	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5,34	0	204	236	1,16
AR 23	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5,34	44	302	363	1,20
AR 26	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5,44	44	214	293	1,37
AR 27	NaNO ₃	16,48	44	439	453	1,03

^a Baseado no monômero, ^b Baseado no níquel.

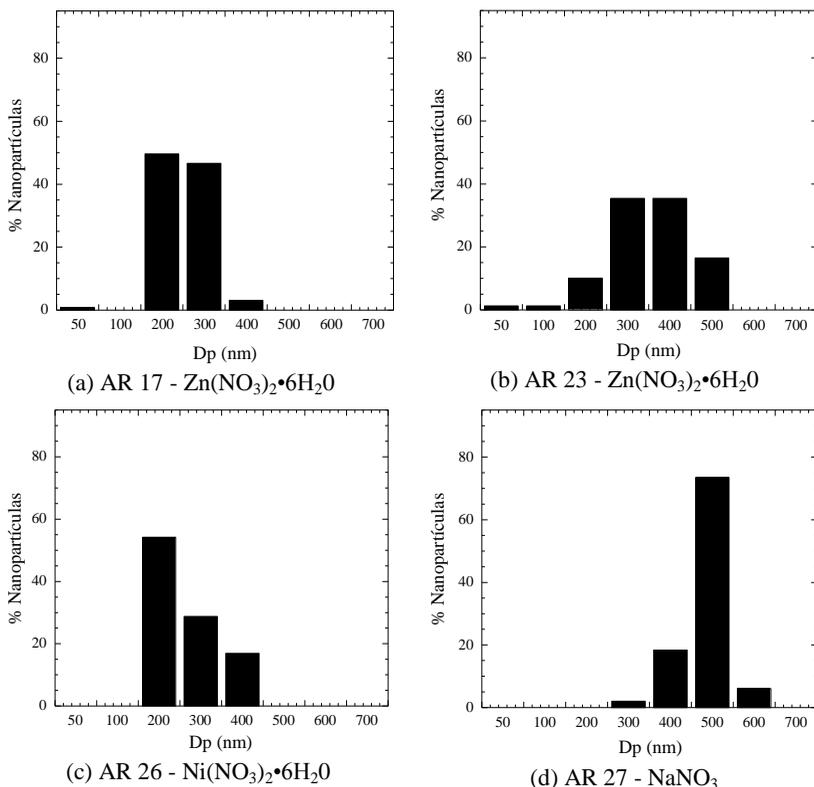


Figura 5.6 – Distribuição numérica do tamanhos das nanopartículas das reações AR 17 (a), AR 23 (b), AR 26 (c) e AR 27 (d).

A estabilidade da miniemulsão e a distribuição do tamanho de partículas dependem das variáveis do processo de polimerização, como o tipo e concentração de surfatante e lipóforo utilizados. Variáveis que influenciam a morfologia da partícula e distribuição do tamanho de

partícula são o tipo e o teor de sal, tipo de iniciador e fração molar entre monômero/co-solvente (AAM/DMSO). A encapsulação depende de uma dispersão coloidal estável das nanopartículas magnéticas suspensas em um líquido polar, em que a acrilamida e o sal sejam solúveis.

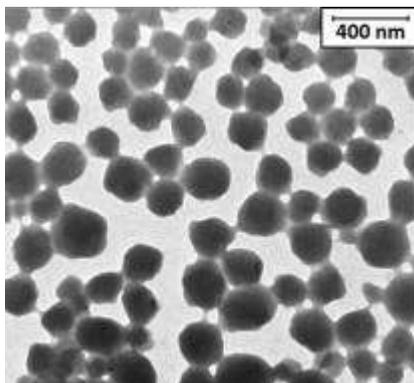
A Tabela 5.10 apresenta as características do látex que utiliza como lipófilo o nitrato de níquel hexahidratado. Na reação padrão, sem a adição das nanopartículas de níquel, o diâmetro médio numérico de partícula (Dp_n) foi de 214 nm. Como pode ser visto, a morfologia das partículas do látex padrão avaliada por MET, na Figura 5.7 (a) apresentam uma distribuição de tamanho estreita, Figura 5.6 (c). No entanto, quando a carga inorgânica foi utilizada, na reação AR 28, em que foi mantida a mesma concentração de Brij 76, houve um aumento do diâmetro médio da partícula, devido aos tamanhos relativamente grandes das partículas de níquel que levam a um aumento das gotículas/partículas de polímero.

Tabela 5.10 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando como lipófilo o nitrato de níquel hexahidratado.

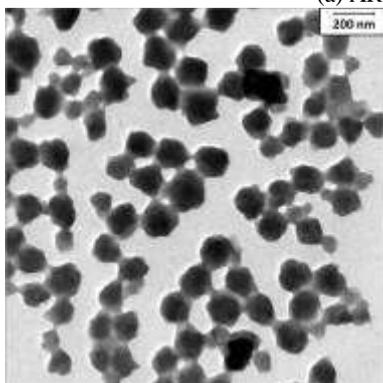
Látex	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (% mol) ^a	Ni (% p/p) ^a	Brij 76 (% p/p) ^b	Dp _n (nm)	Dp _w (nm)	PDI
AR 26	5,44	0	44	214	293	1,37
AR 24	5,44	10	22	141	158	1,12
AR 28	5,44	10	44	419	485	1,16

^a Baseado no monômero, ^b Baseado no níquel.

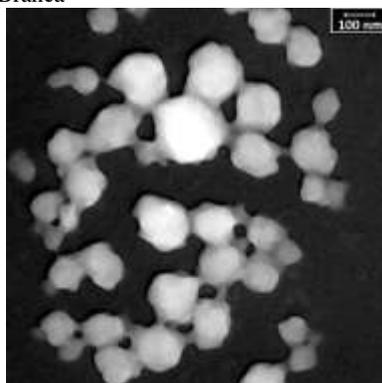
O estabilizador de carga Brij 76 foi utilizado em duas diferentes concentrações em relação à carga de níquel. A morfologia das partículas de látex resultante da adição 22% p/p de Brij 76 (AR 24) foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Como pode ser visto na Figura 5.7 (b) as partículas apresentam uma morfologia de framboesa (*raspberry-like morphology*). A Figura 5.7 (c) apresenta o negativo da micrografia do MET, na qual as nanopartículas de níquel podem ser identificadas na matriz de poliacrilamida por serem pontos mais claros devida à maior densidade do metal em relação ao polímero. O tamanho médio dessas partículas foi medido através da análise da imagem pelo programa SizeMeter® e resultou em um diâmetro médio numérico (Dp_n) de 141 nm, e em estreita distribuição de tamanhos, como pode ser visto na Figura 5.8 (a).



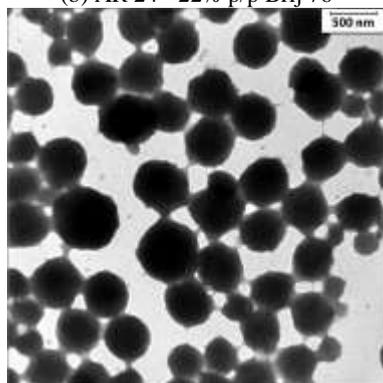
(a) AR 26 Branca



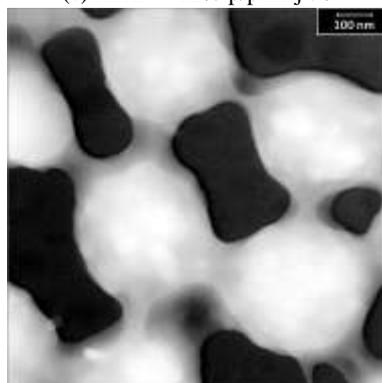
(b) AR 24 - 22% p/p Brij 76



(c) AR 24 - 22% p/p Brij 76



(d) AR 28 - 44% p/p Brij 76



(e) AR 28 - 44% p/p Brij 76

Figura 5.7 – Micrografias obtidas por MET dos látex AR 26 (a), AR 24 (b, c) e AR 28 (d, e), utilizando como lipófilo o nitrato de níquel hexahidratado.

Com o aumento da concentração do Brij 76 para 44% p/p em relação ao níquel, AR 28, há um aumento do diâmetro médio numérico para 419 nm, Figura 5.7 (d) e (e), e da distribuição de tamanhos de partículas, como pode se visto na Figura 5.8 (b). O aumento do tamanho com o aumento da concentração do estabilizador de carga pode ter ocorrido pelo eventual deslocamento das moléculas do KLE 89 da interface do DMSO/tolueno, o que pode ter levado a uma diminuição da estabilidade da dispersão/miniemulsão.

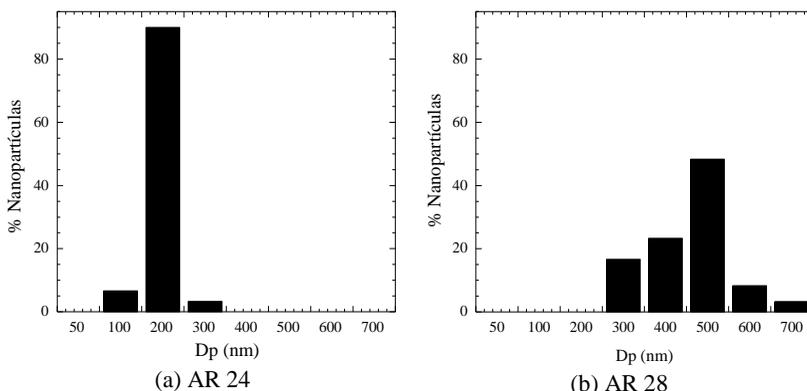


Figura 5.8 – Distribuição numérica do tamanhos das nanopartículas das reações AR 24 (a) e AR 28 (b).

A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) realizada na amostra AR 24, Figura 5.9, mostrou a presença do níquel (o pico de identificação fica na região do espectro de 0,937 keV). A composição qualitativa e semi-quantitativa do látex apresenta 13,5% em peso do elemento níquel. Levando em consideração a porcentagem de níquel adicionado que foi de 10,6% p/p (ver Tabela 5.4). Esse resultado experimental obtido foi próximo ao teórico. Vale acrescentar que a análise de EDS foi realizada apenas sobre cada uma das partículas em particular, desta forma as partículas de níquel livres não foram levadas em conta na análise pontual.

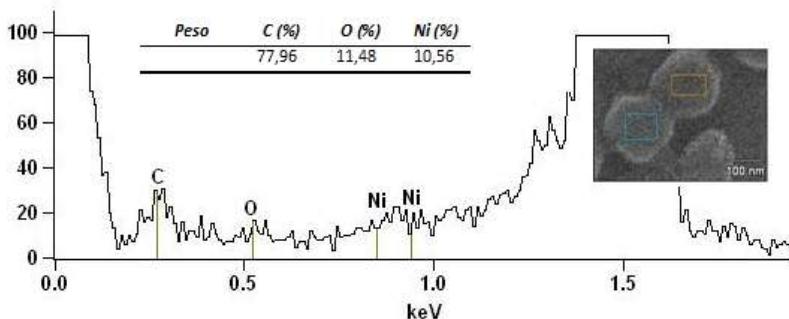


Figura 5.9 – Espectro de EDS do látex de poliacrilamida com a adição de 10,6% p/p do Ni estabilizado com 22% p/p de Brij 76, AR 24.

O EDS para a amostra do látex AR 28 apresenta semelhança ao do látex AR 24, conforme apresentando nos resultados de porcentagem de Ni na Tabela 5.11. O EDS da amostra do látex AR 28 apresenta a composição qualitativa e semi-quantitativa do látex, o qual apresenta 9,9% em peso do elemento níquel. Se for considerado que a porcentagem de níquel adicionado que foi de 9,6% p/p, esse resultado experimental obtido também foi próximo ao teórico.

Tabela 5.11 – Porcentagem de níquel no látex de poliacrilamida a partir da análise EDS.

Látex	Ni (%p/p) ^a Teórico	Ni (% p/p) ^a EDS
AR 24	10,6	10,9
AR 28	9,6	9,9

^a Baseado nos sólidos totais.

Com isso pode-se afirmar que para as duas quantidades de Brij 76 utilizadas foi possível encapsular nanopartículas de níquel em poliacrilamida com diferentes diâmetros médios de partículas.

A Figura 5.10 apresenta micrografias obtidas por MEV-FEG das reações AR 24 e AR 28, que confirmam a morfologia de framboesa verificada na análise de MET.

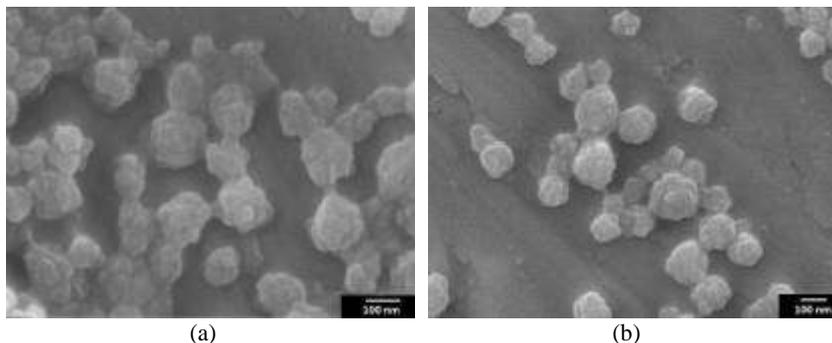


Figura 5.10 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos látex AR 24 (a) e AR 28 (b), utilizando como lipóforo o nitrato de níquel hexahidratado.

Em seguida foi verificada a estabilidade da miniemulsão e a morfologia das partículas utilizando o nitrato de zinco como co-estabilizador. Foram realizadas reações padrão sem Ni, com e sem estabilizador de carga Brij 76, a fim de averiguar a estabilidade coloidal e a morfologia das partículas do látex. O látex AR 17, sem adição do Brij 76 e sem níquel, apresentou diâmetro médio de partícula de 202 nm e DTP estreita, Figura 5.6 (a). Quando o estabilizador de carga foi adicionado à reação AR 23 houve um aumento no tamanho de partícula para 302 nm (Tabela 5.12), apresentando também um aumento no índice de polidispersão, como pode ser visto na Figura 5.6 (b). Este resultado está de acordo com a suposição feita anteriormente de que o estabilizador de carga Brij 76 (surfatante HLB alto) tem influência na estabilidade da miniemulsão, deslocando as moléculas de surfatante KLE 89 da interface DMSO/tolueno. Também para este lipóforo as partículas de poliacrilamida tem forma de framboesa, como pode ser observado na Figura 5.11.

Tabela 5.12 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado.

Látex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (% mol) ^a	Ni (% p/p) ^a	KLE 89 (% p/p) ^a	Brij 76 (% p/p) ^b	Dp _n (nm)	Dp _w (nm)	PDI
AR 17	5,34	0	10	0	202	236	1,16
AR 23	5,34	0	10	44	302	363	1,20
AR 18	5,34	10	10	44	299	450	1,51
AR 21	9,10	10	10	44	386	456	1,18
AR 20	5,34	10	13	44	357	498	1,39

^a Baseado no monômero, ^b Baseado no níquel.

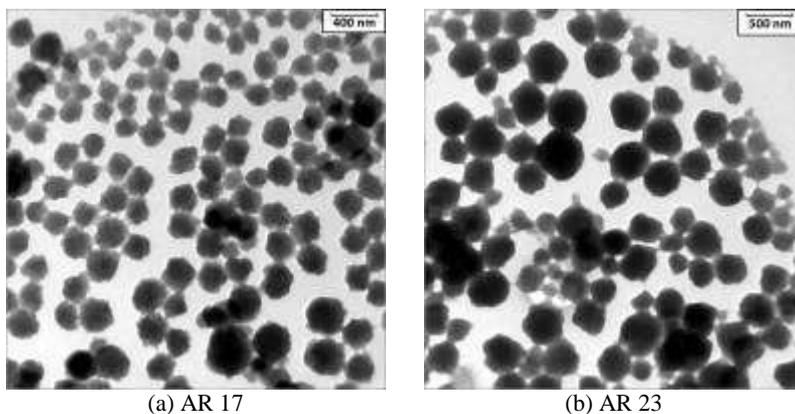


Figura 5.11 – Micrografia obtida por MET do látex AR 17 (a) e AR 23 (b), utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado e sem adição da carga inorgânica.

Com a adição de 10% p/p de níquel na miniemulsão inversa, utilizando o nitrato de zinco hexahidratado no látex AR 18, houve um ligeiro aumento do diâmetro médio de partícula e no PDI, Figura 5.12 (a). O negativo da imagem de MET da amostra pode ser observada na Figura 5.12 (b). Nota-se que as partículas apresentam pontos mais claros no seu interior identificados como nanopartículas de níquel.

Para averiguar a influência da concentração do lipóforo na encapsulação da carga inorgânica foi utilizado praticamente o dobro da quantidade de sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ na reação AR 21. O diâmetro médio numérico foi maior para a concentração 9,10% mol em relação ao monômero e a DTP foi ligeiramente mais estreita, Figura 5.13 (b). Segundo Cao *et al.* (2010), as propriedades do surfatante poli(etileno-co-butileno)-b-poli(óxido de etileno), P(E/b)-PEO, podem mudar com a quantidade de sal utilizada. Além disso, de acordo com os resultados de Alexandridis e Holzwarth (2007), a influência do sal sobre o ponto de nuvem (*cloud points*) de compostos com cadeia PEO se torna mais significativo com a quantidade de sal. Portanto a falta de controle da distribuição do tamanho de partícula em um sistema com alto teor de sal pode ser devida a mudança das propriedades do surfatante.

A Figura 5.12 (c) e (d) apresenta a morfologia das partículas do látex AR 21. É possível observar que as nanopartículas de níquel foram encapsuladas pela poliacrilamida.

No trabalho de Cao *et al.* (2010) foi utilizado o sal $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, como lipóforo na polimerização em miniemulsão

inversa da HEMA, em diferentes concentrações entre 0,5 mol % à 9 mol % de HEMA. Foi observado que o tamanho de partícula e índice de polidispersão dependem fortemente da quantidade de sal utilizado. E que com o aumento do teor de sal o diâmetro aumentou até um máximo, depois diminuiu a um valor constante de 100 nm com índice de polidispersão estreito. Este fato pode ser atribuído a criação efetiva uma pressão osmótica para neutralizar a pressão de Laplace, com um teor de 4,1 mol % de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em relação ao HEMA.

Na reação AR 20 houve um aumento na concentração de surfatante KLE 89 utilizado para estabilizar a dispersão das gotas no Isopar M. Foi possível observar um aumento no diâmetro das partículas e na polidispersão do sistema quando comparado ao AR 18. Com o acréscimo do teor de surfatante KLE 89 na miniemulsão é esperado que o diâmetro de partícula diminua, mas isso não ocorreu. Isto pode ter ocorrido devido à baixa estabilização da dispersão e/ou a encapsulação de um elevado percentual de agregados de NPs de níquel.

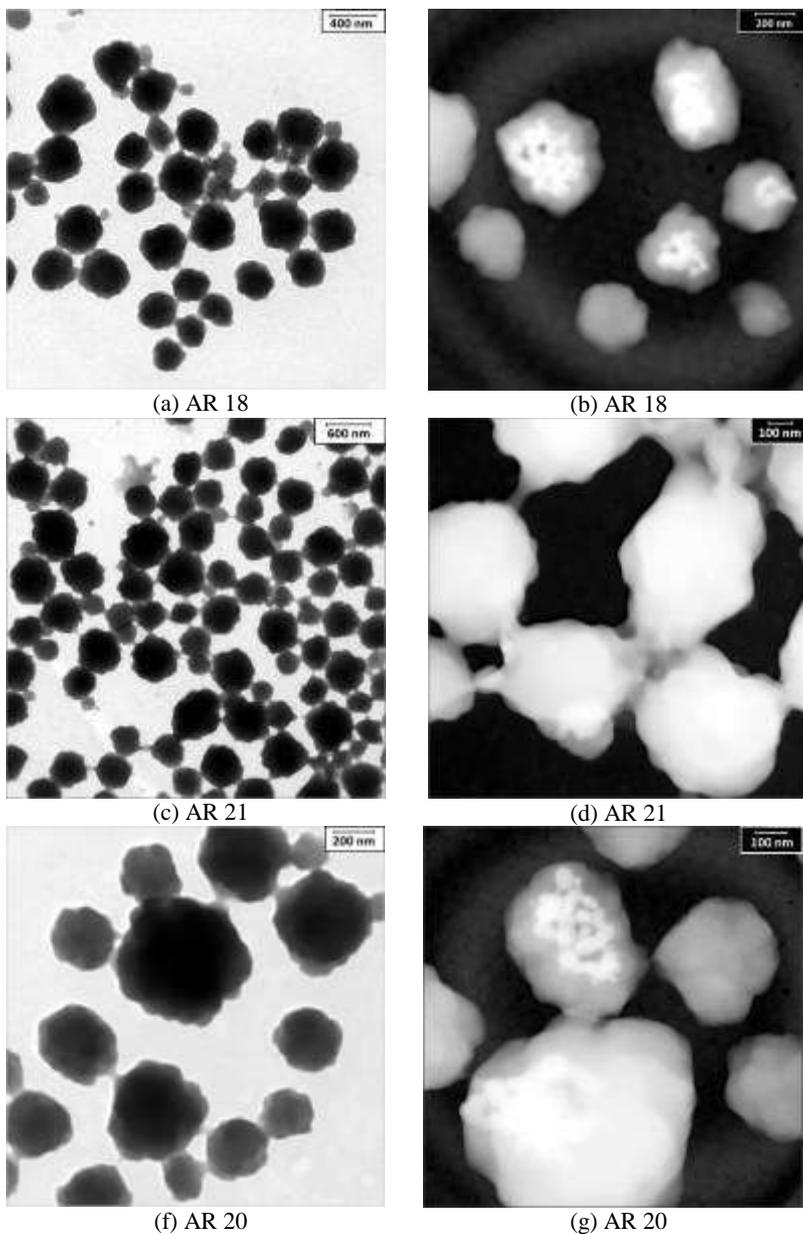


Figura 5.12 – Micrografia obtida por MET do látex AR 18 (a, b), AR 21 (c, d) e AR 20 (e) e (f) utilizando como lipóforo o nitrato de zinco hexahidratado.

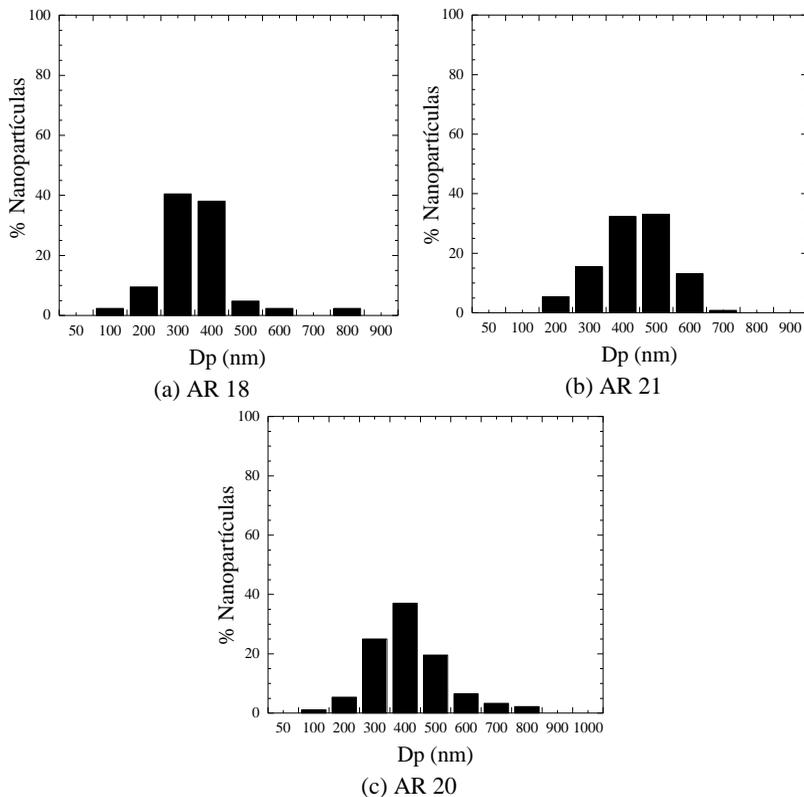


Figura 5.13 - Distribuição numérica do tamanhos das nanopartículas das reações AR 18 (a), AR 21 (b) e AR 20 (c).

Na reação AR 27 foi utilizado o NaNO_3 como lipófilo, sem a adição das NPs de níquel para avaliar a estabilidade da miniemulsão, segundo apresentado na Tabela 5.13. O diâmetro médio numérico foi de 439 nm em um sistema monodisperso (PDI 1,03), como pode ser visto na Figura 5.6 (d). A morfologia das partículas de poliacrilamida pode ser observada na Figura 5.14.

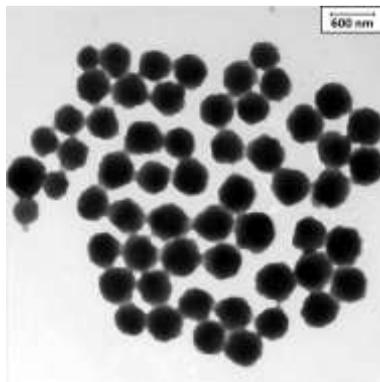
Tabela 5.13 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando como lipóforo o nitrato de sódio.

Látex	NaNO ₃ (% mol) ^a	Ni (%op/p) ^a	Brij 76 (%op/p) ^b	Dp _n (nm)	Dp _w (nm)	PDI
AR 27	16,48	0	44	439	454	1,03
AR 25	16,48	10	44	508	1105	2,03

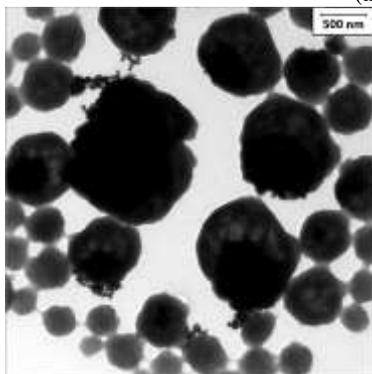
^a Baseado no monômero, ^b Baseado no níquel.

Com a adição da carga inorgânica, na reação AR 25, é possível observar na Tabela 5.13 que o diâmetro médio numérico foi 508 nm e o sistema apresentou-se polidisperso (PDI 2,03). Na Figura 5.14 (b) e (c) é possível verificar, na morfologia do látex AR 25, tanto partículas pequenas de PAAm puras quanto nanopartículas de níquel encapsuladas pela poliácridamida, o qual também é observado na superfície do polímero. Esta reação apresentou um comportamento distinto do observado na Figura 5.7 (d) e na Figura 5.12 (a), quando sais de níquel e zinco foram utilizados como lipóforo (AR 28 e AR 18, respectivamente). O deslocamento das NPs de níquel para a superfície das partículas de PAAm no látex AR 25 pode, eventualmente, ser atribuído à elevada concentração de NaNO₃ usada nesta reação.

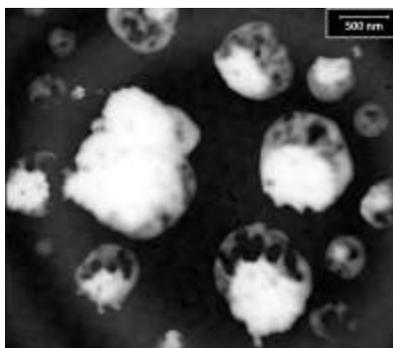
Na miniemulsão inversa a distribuição do tamanho de partícula é sensível à variação da quantidade de sal utilizado. O sal NaNO₃ foi utilizado na concentração 16,48% mol em relação ao monômero mas, como pode ser visto na Figura 5.14 (b), a distribuição do tamanho de partícula é larga (2,03) e o diâmetro médio numérico é de 508 nm no látex AR 25 com NPs níquel. Nas partículas com diâmetro grande podem ser vistas as nanopartículas de níquel encapsuladas pelo polímero poliácridamida e na sua superfície.



(a) AR 27



(b) AR 25



(c) AR 25

Figura 5.14 - Micrografia obtida por MET do látex AR 27 (a), AR 25 (b), (c) utilizando como lipóforo nitrato de sódio.

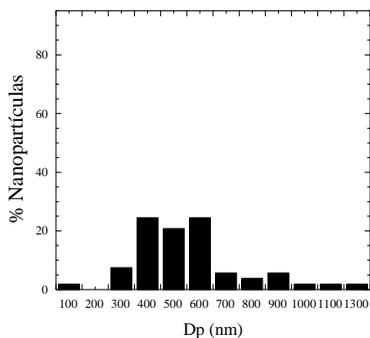


Figura 5.15 – Distribuição numérica do tamanhos das NPs da reação AR 25.

Em síntese, nas polymerizações sem a adição das NPs de níquel, foi possível observar uma tendência de que as gotas contendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ apresentem uma ligeira melhora na estabilidade em comparação às gotículas contendo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. A concentração utilizada de NaNO_3 foi três vezes maior do que as dos outros sais testados e o aumento no diâmetro foi considerável, mas houve uma redução da polidispersão ($\text{PDI} = 1,03$).

Nas polymerizações, com a adição das NPs de níquel, quando foi utilizado como lipóforo que $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obteve-se o menor diâmetro médio numérico de partícula (311 nm) com índice de polidispersão 1,58. Conforme a Figura 5.12 (a) e (b) observa-se número pequeno de partículas com tamanho pequeno, provavelmente oriundas da nucleação homogênea e partículas de níquel encapsuladas na matriz de poliácridamida com DTP larga. Em seguida foi testado o lipóforo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que resultou em diâmetro médio numérico de 419 nm e índice de polidispersão de 1,16. Foi possível observar a incorporação do Ni na matriz poliácridamida com uma distribuição de tamanhos ligeiramente mais estreita, na Figura 5.7 (d) e (e), que apresenta a morfologia do látex. Nestes dois casos a concentração utilizada do lipóforo foi semelhante. A Figura 5.14 (b) e (c) apresenta sistema polidisperso ($\text{PDI} 2,03$), tanto partículas pequenas de PAAm puras quanto nanopartículas de níquel encapsuladas pela poliácridamida, o qual também é observado na superfície do polímero.

Com a finalidade de avaliar o efeito da adição de 20% p/p de NPs de níquel na reação de polymerização da acrílamida em miniemulsão, o experimento AR 29 foi realizado utilizando o sal de nitrato de lítio como lipóforo. Como pode ser notado na Tabela 5.14, o diâmetro médio numérico das partículas foi de 211 nm em um sistema polidisperso, Figura 5.16 (a) e (b). Pode-se observar um número elevado de pequenas partículas, provavelmente polímero puro, e algumas partículas com diâmetro maior em que se evidencia a presença de níquel no seu interior.

Tabela 5.14 – Tamanho médio das partículas de látex utilizando diferentes tipos de lipóforos e porcentagem de níquel.

Látex	Tipo de Lipóforo	Lipóforo (% mol) ^a	Brij 76 (%p/p) ^b	Dp_n (nm)	Dp_w (nm)	DPI
AR 29	LiNO_3	29,61	44	211	271	1,28
AR 31		0	44	335	1167	3,48

^a Baseado no monômero, ^b Baseado no níquel.

Para avaliar a estabilidade da miniemulsão sem a adição do sal, que atua como lipóforo, foi realizada a reação AR 31. A reação de miniemulsão apresentou instabilidade durante a polimerização, apresentando grandes aglomerados de partículas precipitadas. O diâmetro médio numérico foi 335 nm com amplo índice de polidispersão (3,48). Na Figura 5.16 (e) e (d) pode-se notar a presença de um elevado número de pequenas partículas de polímero, provavelmente oriundas da nucleação homogênea, visto que neste caso o lipóforo não foi utilizado. Neste caso a formação de novas partículas pela difusão do monômero acarretaria na síntese de partículas puras de poliácrlamida.

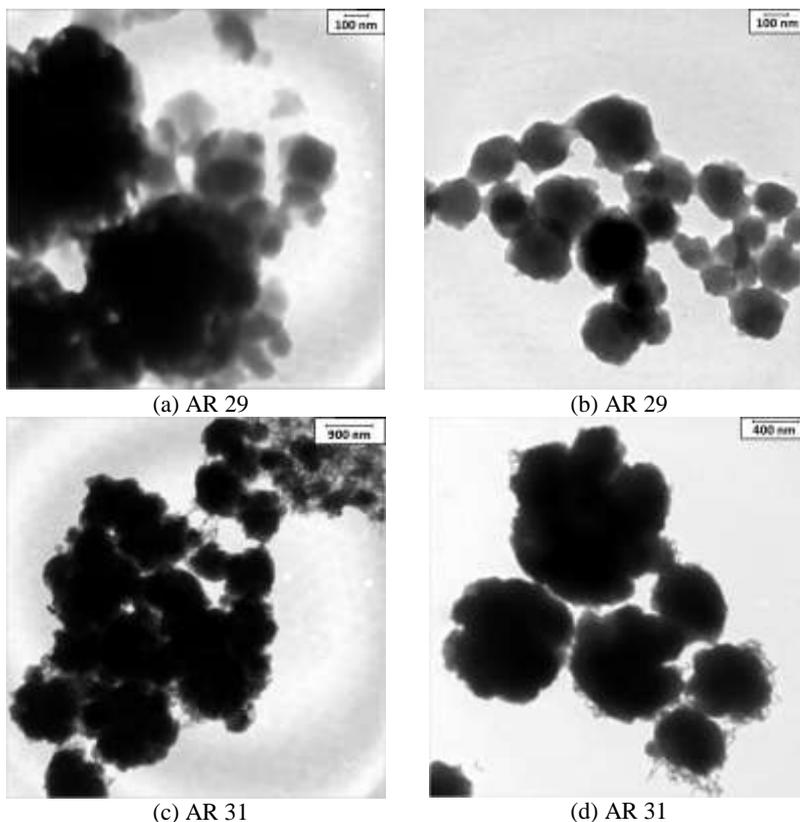


Figura 5.16 - Micrografias obtidas por MET do látex AR 29 (a, b) com LiNO_3 lipóforo, AR 31 (c, d) sem a adição do lipóforo ambas com adição 20% p/p de NPs de Ni.

5.3.2.1 Propriedades Magnéticas dos Látex de PAAm/Ni

Para avaliar os efeitos da encapsulação nas propriedades magnéticas das NPS, foram analisadas NPs de Ni puro, NPs de Ni estabilizadas com Brij 76 e encapsuladas via reação de polimerização da acrilamida em miniemulsão inversa, usando diferentes tipos de lipófilos. A magnetização de saturação (M_s) do níquel utilizado neste trabalho foi de 40 emu/g. Supõe-se que a causa da redução da M_s em 27,2%, visto que a M_s *bulk* é de 55 emu/g (MENEZES, 2010), seja a presença da camada de óxido de níquel presente na superfície do níquel, a qual foi evidenciada nas análises de DRX e XPS. A magnetização encontrada para as NPs de níquel estabilizadas com Brij 76 foi semelhante à obtida para o níquel puro, conforme dados da Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Propriedades magnéticas das partículas PAAm/Ni, obtidos através polimerização em miniemulsão inversa.

Amostra	Ni (%p/p) ^a	M_s (emu/g Ni)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
Ni	100	40,00	12,60	0,212
Ni_Brij 76	70,42	39,30	12,53	0,254
AR 24	6,52	21,68	6,63	0,249
AR 18	6,61	37,15	11,40	0,252
AR 25	6,59	27,15	8,48	0,249
AR 21	5,55	34,00	9,96	0,234

^a Valores teóricos.

A Figura 5.17 (a) apresenta a curva de magnetização das NPs de níquel puras e NPs de níquel estabilizadas com Brij 76. Analisando com maior detalhe a região de histerese, na Figura 5.17 (b), foi possível observar que as curvas para as amostras apresentam pouca histerese e valor de magnetização remanente. A micrografia das NPs de níquel estabilizadas com Brij 76 obtida por MET (Figura 5.3) mostra agregados de partículas de forma irregular, isoladas e com diâmetro médio numérico de 41 nm. Esta distribuição de tamanhos (20-120 nm) sugere a formação de nanopartículas magnéticas com monodomínios e multidomínios. Sabe-se que a amostra é composta predominantemente por partículas com diâmetro maior que 20 nm, estas partículas possuem características ferromagnéticas (FM) e com uma menor contribuição de partículas superparamagnéticas, com diâmetro menor que 20 nm. Estas poderiam estar contribuindo com a fase superparamagnética.

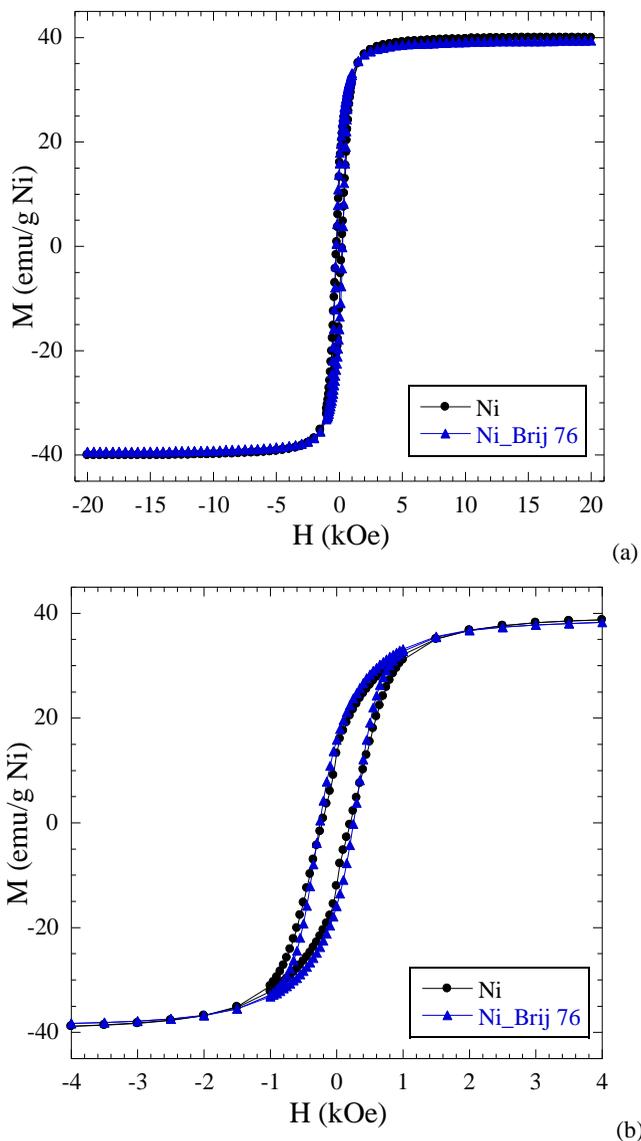


Figura 5.17 – Curvas de magnetização para NPs de níquel e NPs de níquel estabilizadas com Brij 76, (a) campo magnético de 20 kOe e (b) campo magnético em maior escala (4 kOe).

A Figura 5.18 (a) apresenta comparação entre as NPs de níquel estabilizadas com Brij 76 e do látex poliacrilamida/Ni, AR 24. O látex AR 24 apresentou redução da magnetização de saturação, em relação ao Níquel estabilizado, para 21,68 emu/g Ni, demonstrando que o material é composto por partículas predominantemente ferromagnéticas. As partículas magnéticas de poliacrilamida apresentaram magnetização de saturação igual a 54,8% da M_s do níquel puro. Resultados semelhantes foram obtidos por Landfester *et al.* (2003) para partículas de magnetita/poliestireno. Para este caso a magnetização de saturação foi de 53 emu/g magnetita, que corresponde a cerca de 60% da M_s da magnetita pura. Segundo a autora isto significa que, durante o processo de polimerização, existe a possibilidade de parte da magnetita se converter em Fe_2O_3 devido à presença de fragmentos de um iniciador oxidante.

Ampliando a região da histerese na Figura 5.18 (b) é possível observar também que a curva para amostra de Ni/Brij 76 e do látex AR 24 apresentam um laço de histerese e valor de magnetização remanescente significativo, sendo este um comportamento característico de um material com partículas predominantemente ferromagnéticas com multi-domínios. Visto que NPs de níquel, estabilizadas com Brij 76, são adicionadas ao processo de encapsulação e possuem diâmetro médio numérico de 41 nm (Figura 5.6).

Um comportamento semelhante foi observado para todos os valores de magnetização remanente e coercividade, referentes aos látices analisados. Foi possível perceber também que o valor de magnetização remanente e campo coercivo são menores para os látices de poliacrilamida, indicando que as partículas estão mais isoladas, fazendo com que a influência do domínio de uma partícula sobre o domínio de outra seja menor (COUTO, 2006).

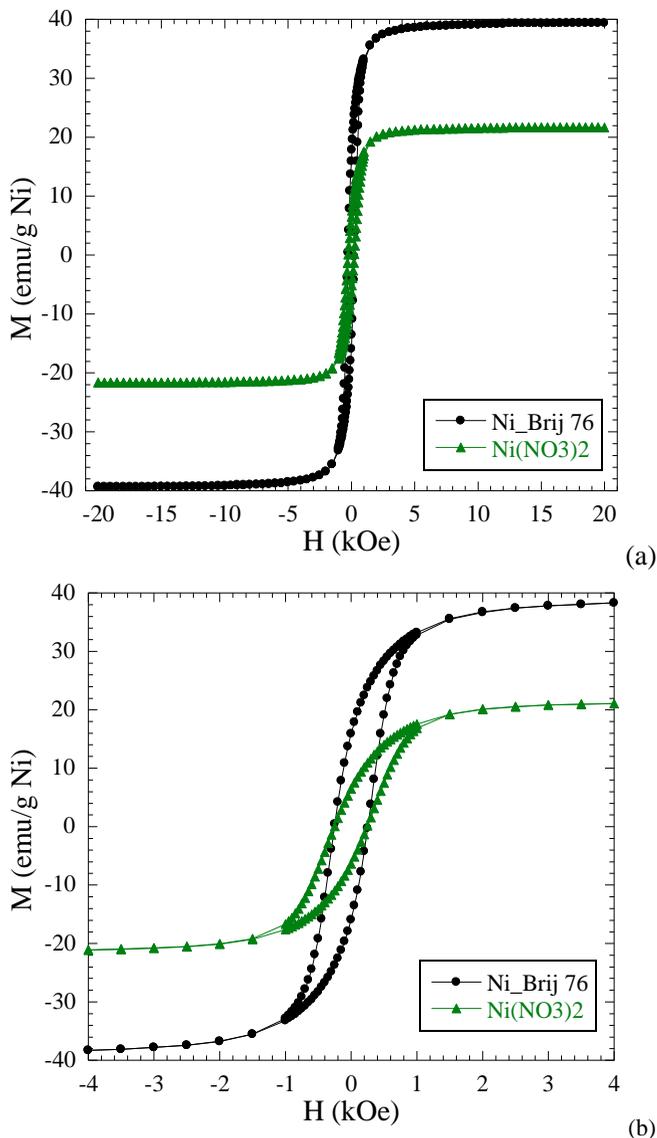


Figura 5.18 – Curva de magnetização da NPs de níquel estabilizadas com Brij 76 em comparação com o látex poliacrilamida AR 24, quando foi utilizado Ni(NO₃)₂, (a) campo magnético 20 kOe (b) campo magnético com maior escala 4 kOe.

A Figura 5.19 apresenta uma comparação entre as curvas de magnetização, realizadas em temperatura ambiente, para os látices de poliacrilamida/níquel utilizando diferentes tipos de lipofóbos (AR 18, AR 25, AR 24). Isto indica uma curva típica de um material com partículas predominantemente ferromagnéticas.

Conforme pode ser visto na Tabela 5.15 todos os látices apresentam propriedades magnéticas. A magnetização de saturação foi maior para o látex que utilizou a concentração de 5,34 % mol do lipóforo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o que pode estar relacionado ao aumento da quantidade de níquel incorporado na matriz de poliacrilamida. Em seguida, utilizando a concentração 16,48% mol do lipóforo NaNO_3 , a magnetização de saturação foi de 27,15 emu/g Ni. Logo, quando a concentração do lipóforo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi de 5,44% mol e reduzida a concentração utilizada de Brij 76 na estabilização do Ni em DMSO, foi obtido o menor valor de M_s . Este resultado pode estar ligado a uma menor estabilização das NPs no sistema, ocasionando uma redução na encapsulação.

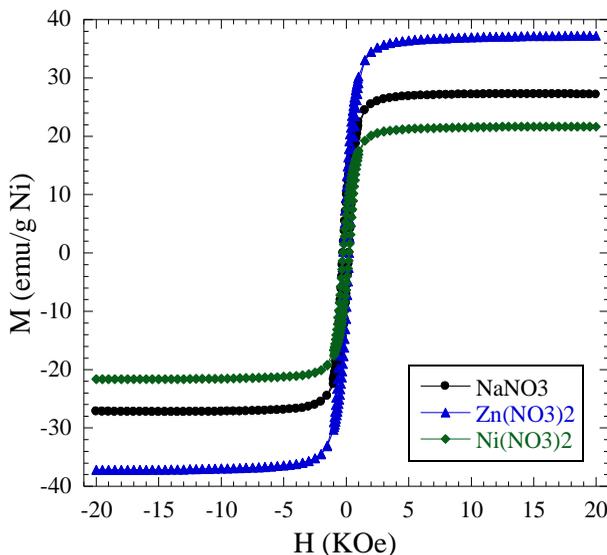


Figura 5.19 – Curvas magnetização das reações, AR 24 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, AR 25 (NaNO_3) e AR 18 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

A Figura 5.20 apresenta as curvas de magnetização, a temperatura ambiente, para diferentes concentrações do lipóforo

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizado para encapsular NPs níquel na matriz de poliacrilamida, via polimerização em miniemulsão. A magnetização de saturação foi ligeiramente maior para a menor concentração de sal, o que pode estar relacionado à incorporação do níquel na matriz de poliacrilamida.

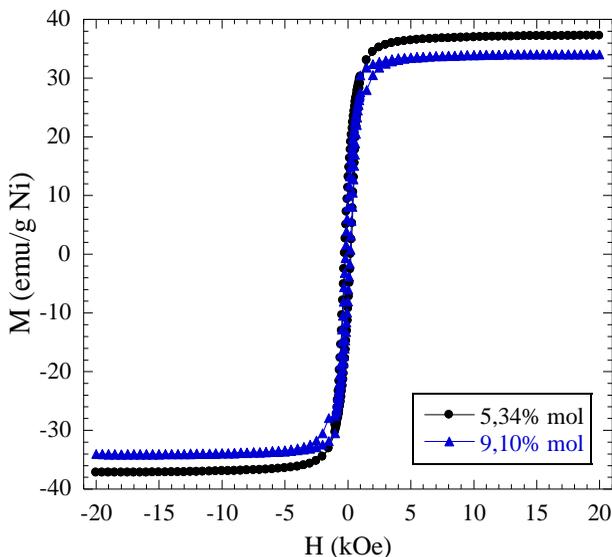


Figura 5.20 - Curvas magnetização das reações PAAm/Ni utilizando o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações, AR 18 (5,35% mol) e AR 21 (9,10% mol).

Em relação às partículas poliméricas dos látices sintetizados, foi possível observar que todas apresentam propriedades ferromagnéticas. Estes resultados corroboram com os obtidos a partir das micrografias de MET, as quais apresentam as NPs níquel encapsuladas por poliacrilamida.

5.3.3 CONCLUSÕES

Em síntese, quando foi utilizado como lipófilo o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sem ou com a adição Ni, o diâmetro médio numérico de partícula foi semelhante, cerca de 302 e 311 nm, respectivamente. A encapsulação das NPs de níquel neste sistema foi possível, com uma distribuição de tamanhos larga e uma população de partículas com diâmetro pequeno

também foi observado. Quando foi utilizado praticamente o dobro do sal de nitrato de zinco, o diâmetro médio numérico foi maior e a DTP foi ligeiramente mais estreita. As partículas de PAAm/Ni apresentam morfologia de framboesa. Os látices sintetizados, utilizando o sal de nitrato de zinco, apresentaram propriedades predominantemente ferromagnéticas.

No caso do lipófilo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o diâmetro de partícula praticamente dobrou quando o níquel foi adicionado, porém ocorreu aumento da polidispersão. Foi possível observar a incorporação do níquel na matriz da poliácridamida para as diferentes concentrações de Brij 76 utilizadas. Quando a menor concentração de Brij 76 foi utilizada a magnetização saturação foi em torno de 21,68 emu/g Ni, apresentando um perfil característico de material preferencialmente FM.

Para o lipófilo NaNO_3 a adição do Ni acarretou em um ligeiro aumento diâmetro de partícula e na distribuição do tamanho de partícula. Neste sistema, foram observadas tanto partículas pequenas de PAAm puras quanto nanopartículas de níquel encapsuladas pela poliácridamida, o qual também é observado na superfície do polímero. A magnetização de saturação foi de 27,15 emu/g Ni para o látex.

6 CONCLUSÕES

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

Na análise da composição química e da natureza da superfície foi constatado que as NPs de níquel metálico tem estrutura cúbica de face centrada (fcc) e apresentam-se oxidadas em toda a sua superfície. A presença de grupos hidroxila na superfície do níquel foi confirmada pela espectroscopia de absorção de infravermelho, devido à polarização natural das moléculas de água na presença de uma superfície carregada, NiO. Através da análise microestrutural foi possível verificar que as nanopartículas são esféricas e tendem a se aglomerar devido à forte atração magnética e em função da grande área superficial das mesmas. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de níquel obtido foi de 33 nm. Portanto, sugere-se que o sistema é formado predominantemente por partículas que possuam características ferromagnéticas (FM) com multi-domínios, e, com uma menor contribuição, de partículas superparamagnéticas com diâmetro menor que 20 nm.

A encapsulação das NPs de níquel recobertas com ácido oléico através da polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão mostrou ser efetiva quando foi utilizado o co-estabilizador polimérico PS, o qual possui massa molar 175.000 g/mol. Quando o iniciador hidrossolúvel (KPS) foi utilizado, duas distintas populações de partículas foram observadas. Partículas de PMMA puro (D_{p_n} 59 nm) e partículas com incorporação de NPs de níquel (PMMA/Ni) com diâmetro numérico médio (D_{p_n}) de 198 nm. No sistema em que foi utilizado AIBN como iniciador foi constatada a possibilidade de encapsular as NPs de Ni na matriz de PMMA, assim como foram observadas partículas de PMMA puro. Neste sistema o diâmetro médio numérico de partícula (D_{p_n}) de PMMA/Ni foi de aproximadamente 128,7 nm e o das partículas de polímero puro ficou em torno de 79,8 nm. Pode ser observado que, mesmo com a redução do diâmetro da gota para o da partícula, a distribuição de tamanho de partícula é estreita quando o AIBN é utilizado. Medidas de magnetização de amostra vibrante revelam que as partículas de PMMA/Ni apresentam propriedades predominantemente ferromagnéticas.

A encapsulação das NPs de níquel modificadas com MPS e AO através da polimerização do poliestireno em miniemulsão mostrou ser efetiva quando foi utilizado o iniciador hidrossolúvel KPS. A reação de polimerização do estireno utilizando KPS apresentou uma maior taxa de reação. Isto permitiu que as NPs de níquel ficassem presas no interior das partículas de poliestireno, impedindo-as de serem expulsas e, assim, resultando em um alta porcentagem de partículas híbridas de PS/Ni. Foi observada uma morfologia casca-núcleo, mono e multinúcleos, das partículas híbridas e algumas partículas de PS puras. O diâmetro médio numérico das nanopartículas de PS/Ni foi de aproximadamente 126 nm e das partículas de PS puro foi de 90 nm. Este látex apresenta comportamento característico de um material com partículas predominantemente ferromagnéticas. Na reação de polimerização em miniemulsão para a encapsulação das NPs de níquel modificadas com MPS e AO, no qual foi utilizado o iniciador organossolúvel (AIBN) foi possível observar um grande número partículas de poliestireno puras. E em número bem menor, NPs de níquel encapsuladas na matriz. Este resultado é, provavelmente, obtido devido à menor taxa de reação e inibição inicial da reação com AIBN.

As nanopartículas de poliacrilamida/níquel foram sintetizadas através da polimerização em miniemulsão inversa utilizando nitrato de níquel, de zinco e de sódio como lipófilos. A encapsulação das NPs de níquel foi possível, quando utilizado o nitrato de zinco como lipófilo, com um diâmetro numérico médio de 311 nm e com distribuição de tamanhos larga. Quando foi utilizado praticamente o dobro do sal de nitrato de zinco, o diâmetro médio numérico foi maior e a DTP foi mais estreita. As partículas de PAAm/Ni apresentam morfologia de framboesa. No caso do lipófilo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o diâmetro de partícula praticamente dobrou quando o níquel foi adicionado, porém ocorreu aumento da polidispersão. Foi possível observar a incorporação do níquel na matriz da poliacrilamida para as diferentes concentrações de Brij 76 utilizadas. Para o lipófilo NaNO_3 a adição do Ni acarretou em um ligeiro aumento diâmetro de partícula e na distribuição do tamanho de partícula. Neste sistema, foram observadas tanto partículas pequenas de PAAm puras quanto nanopartículas de níquel encapsuladas pela poliacrilamida, o qual também é observado na superfície do polímero. As curvas de magnetização da PAAm/Ni mostram que a magnetização de saturação é ligeiramente inferior ao das NPs de níquel puro.

CAPÍTULO VII

7 Referencias Bibliográficas

AIZPURUA, I.; BARANDIARAN, M. J.; Comparison Between Conventional Emulsion and Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Continuous Stirred Tank Reactor. **Polymer**, v. 40, p. 4105 – 4115, 1999.

ALEXANDRIDIS, P.; HOLZWARH, J. F.; Differential Scanning Calorimetry Investigation of the Effect of Salts on Aqueous Solution Properties of an Amphiphilic Block Copolymer (Ploxamer). **Langmuir**, v.13, p. 6074 – 6082, 1997.

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

AMORIM, A. M.; FRANZOI, A. C; PIRES, A. T.; BERTOLINO, R. J.; Complexos Formados entre Poliacrilamida (PAA), Polivinilpirrolidona (PVP) e a Sais de Cu (II): Propriedades Térmicas e Espectroscópicas. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais**, Foz do Iguaçu - PR, 2006.

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

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K.; Polyreactions in Miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 689 – 757, 2002.

ASUA, J. M.; Miniemulsion Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283 – 1346, 2002.

AUTRAN, C.; CAL, J. C.; ASUA, J. M.; Miniemulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators. **Macromolecules**, v. 40, n. 17, p. 6233 – 6238, 2007.

BARARI, M.; FARIDI-MAJIDI, R.; MADANI, M.; SHARIFI-SANJANI, N.; OGHABIAN, M. A.; Preparation of Nanocapsules via Emulsifier-Free Miniemulsion Polymerization. **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 9, p. 4348 – 4352, 2009.

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

BOURGEAT-LAMI, E.; Water-Borne Organic/Inorganic Hybrids and Nanocomposites. **Emulsion Polymerization Processes Course**, Donostia-San Sebastián, 2006.

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

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

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

BUCHHOLZ, F. L., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. **In: Elvers HSB, Schulz G, editors.** Weinheim, Germany, p. 143 – 156, 1992.

BULTE, J. W. M.; BROOKS, R. A.; MOSKOWITZ, B. M. Relaxometry, magnetometry, and EPR evidence for three magnetic phases in the MR contrast agent MION-46L. **J Magn and Magn Mater**, v. 194, pp. 217 – 223, 1999.

CAO, Z., WANG, Z., HERRMANN, C., LANDFESTER, K., ZIENER, U.; Synthesis of Narrowly Size-Distribution Metal Salt/Poly(HEMA)

Hybrid Particles in Inverse Miniemulsion: Versatility and Mechanism, **Langmuir**, v. 26 (33), p. 18008 – 18015, 2010.

CAO, Z., ZIENER, U., LANFESTER, K.; Synthesis of Narrowly Size-Distribution Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide) Nanocapsules in Inverse Miniemulsion, **Macromolecules**, v. 4, p. 6353 – 6360, 2010.

CAPEK, I.; On Inverse Miniemulsion Polymerization of Conventional Water-Soluble Monomers, **Advances in Colloid and Interface Science**, 2010, v. 156, p 35 – 61.

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

CARIS, C. H. M.; HERK, A. M. V.; LOUISSA, P. M.; GERMAN, A. L. Polymerization of MMA at the Surface of Inorganic Submicron Particles. **Br. Polym. J.**, v. 21, p. 133 – 140, 1989.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO P. N.; LONGO, E. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dispersas em Matriz Mesoporosa de SiO₂. **Química Nova**, v. 25, p. 935 – 942, 2002.

CHANG, H.-C., LIN, Y-Y., CHERN, C.-S., LIN, S.-Y.; Determination of Critical Micelle Concentration of Macroemulsions and Miniemulsion, **Langmuir**, v. 14, p. 6632 – 6638, 1998.

CHEN, M.; LIU, J.P.; SUN, S.H.; One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, 8394 – 8395, 2004.

CHEN, R.; MACLAUGHLIN, S.; BOTTON, G.; ZHU, S.; Preparation of Ni-g-polymer core-shell nanoparticles by surface-initiated atom transfer radical polymerization. **Polymer**, v. 50, p. 4293 – 4298, 2009.

CHEN, Y.; QIAN, Z.; ZHANG, Z.; Novel preparation of magnetita/polystyrene composite via inverse emulsion polymerization.

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 312, p. 209 – 213, 2008.

CHOU Y.J.; EL-AASSER, M. S. VANDERHOFF J.W.; Mechanism of Emulsification of Styrene Using Hexadecyltrimethylammonium Bromide-cetyl Alcohol Mixture. **Journal. Dispers. Sci. Technol.**, v. 1, p. 129 – 150, 1980.

COSTOYAS, A.; RAMOS, J.; FORCADA, J; Encapsulation of Silica Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, p. 935 – 948, 2009.

COUTO, G. G.; Nanopartículas de Níquel: Síntese, Caracterização e Propriedades e Estudo de sua Utilização como Catalisadores na Obtenção de Nanotubos de Carbono. 2006. **Tese de Doutorado** – Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2006.

COUTO, G. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 461–468, 2007.

CSETNEKI, I.; KABAIFAIX, M., SZILAGYI, A.; KVACS, A.L.; NEMETH, Z.; ZRINYI, M.; Preparation of magnetic polystyrene latex via the miniemulsion polymerization technique. **J Polym Sci Part A: Polym Chem**, v. 42, p. 4802 – 4808, 2004.

CRESPY, D.; LANDFESTER, K.; Synthesis of polyvinylpyrrolidone/silver nanoparticles hybrid latex in non-aqueous miniemulsion at high temperature. **Polymer**, v. 50, pp.1616 – 1620, 2009.

CULLITY, B.D.; Introduction to magnetic materials. **Addison Wesley Publishing Company**, 1972.

DA COSTA, L. A.; Encapsulação de Nanopartículas de Fosfato de Alumínio Pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão. 2010. **Tese de Doutorado** – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2010.

DE PAOLI, M. A, **Degradação e Estabilização Polímeros. 2ª versão on-line**. Ed. Chemkeys, Editada por João Carlos de Andrade, 2008.

DING, X.; ZHAO, J.; LIU, Y.; ZHANG, H.; WANG, Z.; Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene via Surface Grafting and in situ Emulsion Polymerization. **Mater Letters**, v. 58, p. 3126 – 3130, 2004.

DONG, X. L.; ZHANG, X. F.; HUANG, H.; ZUO, F.; Enhanced Microwave Absorption in Ni/polyaniline Nanocomposites by dual Dielectric Relaxations. **Appl. Phys. Lett**, v. 92, p. 013127 (1-3), 2008.

DU, H.; CAO, Y.; BAI, Y. ; ZHANG, P.; QIAN, X.; WANG, D.; LI, T.; TANG, X. Photovoltaic Properties of Polymer/Fe₂O₃/Polymer Heterostructured Microspheres. **J. Phys. Chem. B.**, v. 102, p. 2329 – 2332, 1998.

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.

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

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

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

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

ESTEVES, A. C.; TIMMONS A. B.; TRINDADE T. Nanocomposites de Matriz Polimérica: Estratégia de Síntese de Material Híbridos. **Quim. Nova**, v. 27, 5, p. 789-806, 2004.

FARINATO, R. S; HUANG S-Y; Fundamentals to practice. **In: Farinato RS, Dubin P, editors.** New York: Wiley; 1999. p. 3–50.

FARAH A., A.; ALVAREZ-PUEBLA, R., A.; FENNIRI, H. Chemically stable silver nanoparticle-crosslinked polymer microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 572 – 576, 2008.

FERREIRA, R. C. de C. **Motores e Balança de Curie com outros Materiais**, Universidade Federal de Campinas Instituto de Física, UNICAMP-IFI.

FERREIRA, R. V. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita, 2009. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, MG, 2009.

FONTENOT, K.; SCHORK, F. J.; Sensitivities of Droplet Size and Stability in Monomeric Emulsions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, n. 2, p. 373 – 385, 1993.

FUCHS, A.V.; WILL, G. D.; Photo-initiated Miniemulsion Polymerization as a Route to the Synthesis of Gold Nanoparticle Encapsulated Latexes. **Polymer**, v. 51, p. 2119 – 2124, 2010.

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

GHAZALY, H. M.; DANIELS, E. S.; DIMONIE, V. L.; KLEIN, A.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion Copolymerization of n-Butyl Methacrylate with Crosslinking Monomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, pp. 1721 – 1730, 2001.

GILBERT, R. G. Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach, **Academic Press: San Diego**, 1995.

GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; HARRIS, R. J.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P.; WUTHENOW, M.; HILTON, D.; PHILIPS, S. H.; Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem Mater.* v. 12, p. 1866 – 1873, 2000.

GOOCH, J. W.; DONG, H.; SCHORK, F. J.; Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 105 – 114, 2000.

GRUTTNER, C.; TELLER, J. New types of Silica-fortified Magnetic Nanoparticles as Tools for Molecular Biology Applications. **J Magn and Magn Mater**, v. 194, p. 8 – 15, 1999.

GRIFFIN, W.C.; Classification of Surface-Active Agents by 'HLB', **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 1, 1949.

GUIMARÃES, A. P., Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares, **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, p. 382-386, 2000.

GRUTTNER, C.; TELLER, J.; New Types of Silica-Fortified magnetic nanoparticles as tools for molecular biology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, p. 8 – 15, 1999.

GRUKTTNER, C.; TELLER, J.; SCHUKTT, W.; **In: Hakfeli U editor. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. New York: Plenum Press**, p. 53, 1997.

HANSEN, F. K.; UGELSTAD, J.; Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. IV. Nucleation in Monomer Droplets, **Journal of Polymer Science**, v. 17, p. 3069 – 3082, 1979.

HATCH, G. P.; STELTER, R. E., Magnetic Design Considerations for Devices and Particles used for Biological High-gradient Magnetic Separation (HGMS) Systems. **Journal od Magnetism and Magentic Materials**, v. 225, n. 1-2, p. 262-276, 2001.

Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edition., CRC Press, Ann Arbor, Michigan, 1992-1993.

HONG, R. Y.; FENG, B.; LIU, G.; WANG. S.; LI, H.Z ; DING, J.M.; ZHENG, Y.; WEI, D.G.; Preparation and Characterization of Fe₃O₄/Polystyrene Composite Particles via Inverse Emulsion Polymerization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 612–618, 2009.

HUANG, X.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; ANDERSON, C. D.; EL-AASSER, M. S.; Stability in Styrene/HD Miniemulsions Containing a RAFT agent, **Macromolecules**, v. 39, n. 20, p. 6944 – 6950, 2006.

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.

HSIUE, G. H; LIU, Y. L.; LIAO, H. H. J.; Flame-retardant Epoxy Resins: An Approach from Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites. **Polym. Sci.**, v. 39, p. 986, 2001.

HWANG, J. H.; DRAVID, V. P.; TENG, M. H.; HOST, J. J.; ELLIOTT, B. R.; JOHNSON, D. L.; MASON, T. O.; Magnetic Properties of Graphitically Encapsulated Nickel Nanocrystals. **J. Mater. Res.**, v. 12, 1076, 1997.

ISHIZU, K.; TSUBAKI, K.; MORI, A.; UCHIDA, S.; Architecture of Nanostructured Polymers. **Prog. Polym. Sci.**, 2003.

KATSIKAS, L.; Thermogravimetric characterization of poly(methyl methacrylate) photopolymerised by colloid cadmium sulphide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 49, n. 1, p.317-323, 1997.

KICKELBICK, G.; Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks Into Organic Polymers on a Nanoscale. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28, p. 83, 2003.

KNOBEL, M.; Aplicações do Magnetismo, **Ciência Hoje**, v. 36, p. 18-26, 2005.

KNOBEL, M.; Os superpoderes dos nanomagnetos. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 159, p. 32-38, 2000.

KOBITSKAYA, E.; Synthesis of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in Inverse Miniemulsion. 2008. **Tese de Doutorado** – Ulm University, Ulm, 2008.

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

JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; SCHIRRA, H.; SCHIESTEL, T.; SCHMIDT, H.; FELIX, R.; Differential Endocytosis of Dextran and Silan-coated Magnetite Nanoparticles and the Effect of Intracellular Hyperthermia on Human Mammary Carcinoma Cells in Vitro. **J. Magn and Magn Mater**, v. 194, pp. 185 – 196, 1999.

LANDFESTER, K.; Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. **Annu. Rev. Matter. Res.**, v. 36, p. 231 – 279, 2006.

LANDFESTER, K.; Preparation of Polymer and Hybrid Colloids by Miniemulsion for Biomedical Applications. **Colloidal Polymers – Synthesis and Characterization**, Chapter 9, 2003.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M.; Formulation and Stability Mechanisms of Polymerization Miniemulsions. **Macromolecules**, v. 32, p. 5222 – 5228, 1999.

LANDFESTER, K.; RAMÍREZ, L.; Encapsulation Magnetite Particles for Biomedical Application. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 15, p. S1345 – S1361, 2003.

LEGRAND, J.; TALEB, A.; GOTA, S.; GUITTET, M. J.; PETIT, C.; Synthesis and XPS Characterization of Nickel Boride Nanoparticles. **Langmuir**, v.18, p. 4131– 4137, 2002.

LELU, S.; NOVAT, C.; GRAILLAT, C.; GUYOT, A.; BOURGEAT-LAMI, E. Encapsulation of an organic phthalocyanine blue pigment into polystyrene latex particles using a miniemulsion polymerization process. **Polymer International**, v. 52, p. 542 – 547, 2003.

LIABLE, R.; HAMAN, K.; KRENKLER, H.; Vergleich Von Verschieden Hergestellten, Nicht Alternierend Aufgebauten Styrol-maleinsäureanhydrid-Copolymeren. **Angew. Makromol. Chemie**, v. 33, p. 101, 1973.

LU, S.; FORCADA J.; Preparation and Characterization of Magnetic Polymeric Composite Particles by Miniemulsion Polymerization.

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 44, pp. 4187 – 4203, 2006.

LU, S.; QU, R.; FORCADA, F.; Preparation of Magnetic Polymeric Composite Nanoparticles by Seeded emulsion polymerization. **Materials Letter**, v. 63, p. 770 – 772, 2009.

LU, S.; RAMOS, J.; FORCADA, J.; Self-Stabilized Magnetic Polymeric Composite Nanoparticles by Emulsifier-Free Miniemulsion Polymerization. **J. Langmuir**, v. 26, p. 12893–12900, 2007.

LUCAS, E.; OLIVEIRA, C. M. F.; ROGER, P. S.; Estudo da Degradação Térmica de Copolímeros Graftizados de Poli(metacrilato de metila) e Poli(óxido etileno-*b*-óxido de propileno). **Polímero: Ciência e Tecnologia**, p. 28 – 33, 1993.

LUO, Y.; ZHOU, X.; Nanoencapsulation of Hydrophobic Compound by a Miniemulsion Polymerization Process. **Journal of Polymer Science**, v. 42, pp. 2145 – 2154, 2004.

MA, J.W.; SMITH, J.A.; CUNNINGHAM, M.F.; MCAULEY, K.; GEORGES, M. K.; KEOSHKERIAN, B.; Living Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion. Part 1: Model Studies of Alkoxyamine Initiated Systems. **Chemical Engineering Science**, v. 58, pp. 1163 – 1176, 2003.

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

MAHDAVIAN, A. R.; SEHRI, Y.; SALEHI-MOBARAKEH, H.; Nanocomposite Particles with Core-shell Morphology II. An Investigation into the Affecting Parameters on Preparation of Fe₃O₄-Poly (butyl acrylate-styrene) Particles via Miniemulsion Polymerization. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2482–2488, 2008.

MENEZES, J. C. A.; Obtenção de Nanopartículas de Níquel via Processo Aquoso e sua Aplicação na Metalização de Fibras Naturais, 2010. **Tese de Doutorado** – Universidade Federal de Sergipe – UFS, São Cristóvão, SE, 2010.

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

MILLER, C. M.; BLYTHE, P. J.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S.; Effect of the Presence of Polymer in Miniemulsion Droplets on the Kinetics of Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, p. 2365 – 2376, 1994.

MILTENYI, S.; MULLER, W.; WEICHEL, W.; RADBRUCH, A. High Gradient magnetic Cell Separation with MACS. **Cytometry**, v. 11, p. 231 – 238, 1990.

MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R. B.; RABELO, D.; LIMA, E. C. D.; Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template: A Model System for Mass-Loading Control. **Chem. Mater.**, p. 2485-2487, 2003.

NIKHIL, N. R.; CHEN, Y.; PENG X.; Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach. **Chem. Mater.**, v 16, 20, p. 3931-3935, 2004.

NUNES, J. S.; Encapsulação de Nanopartículas de Magnetita em Matriz de Poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) por Processo de Polimerização em Miniemulsão, 2007. **Tese de Doutorado** – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, 2007.

NUNES, J. S.; de VASCONCELOS, C. L.; DANTAS, T. N. C.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C.; Preparation of Acrylic Latexes with Dispersed Magnetite Nanoparticles. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, p. 769–774, 2008.

ORIAKHI, C. O.; Polymer Nanocomposition Approach to Advanced Materials. **J. Chem. Educ.**, v. 77, p. 1138, 2000.

OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. Z.; A New Conception on the Toughness of Nylon 6/silica Nanocomposite Prepared via *in situ* Polymerization. **Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.**, 1998.

PARK, S-J; KIM, K-S; Influence of Hydrophobe on the Release Behavior of Vinyl Acetate Miniemulsion Polymerization. **Colloids and Surfaces B**, v. 46, p. 52 – 56, 2005.

PIROTA, K. R.; Introdução ao nanomagnetismo. **VII Escola de Magnetismo Jorge André Swieca**, Natal, RN, 2009.

POOLE, C. P. Jr.; OWENS, F. J.; Introduction to nanotechnology, **Wiley –Interscience**, 2003.

POZNYAK, S. K.; GOLUBEV, A.; KULAK, A. I.; Correlation Between Surface Properties and Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity of In₂O₃ Nanocrystalline Films and Powders. **Surf. Sci.**, v. 454, p. 396, 2000.

RAJAGOPALAN, R.; HIEMENZ, P. C., Principles of Colloid and Surface Chemistry, **3^a ed. Marcel Dekker, Inc.**, 1997.

RAJESHWAR, K.; TACCONI, N. R.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. **Chem. Mater.**, v.13, p. 2765, 2001.

RAMOS, J. M. T. Z.; Estudo Espectroscópico Vibracional de Complexos de Ni(II) com os Aminoácidos Serina, Glicina e Ácido Guanidoacético. **Dissertação Mestrado** - Universidade Federal Fluminense – UFF NITERÓI, RJ, 2006.

RAMIREZ, L. P.; LANDFESTER, K.; Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Processes. **Macromol Chem Phys**, v. 204, p. 22 – 31, 2003.

RECLUSA, S; MINGOTAUD, C.; BOURGEAT-LAMI, E.; DUGUET, E.; RAVAINÉ, S.; Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites. *Nano Lett.*, v. 4, n° 9, p.1677 – 1682, 2004.

REIMERS, J.L., SCHORK, F.J.; Predominant Droplet Nucleation in Emulsion Polymerization. **J Appl Polym Sci.**, v. 60, p. 251 – 262, 1996.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J.; Robust Nucleation in Polymer-Stabilized Miniemulsion Polymerization. **J Appl Polym Sci**, v. 59, p. 1833 – 1844, 1996.

REN, Y.; IIMURA, K.-I.; KATO, T.; Structure of Barium Stearate Films at the Air/water Interface Investigated by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy and π -A isotherms. **Langmuir**, v. 17, p. 2688 – 2693, 2001.

REZENDE, S. M.; **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Recife, PE, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

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

RUCKENSTEIN, E., PARK, S.; Encapsulation of Solid Particles by the Concentrated Emulsion Polymerization Method. **Polymer**, v. 31, p. 175, 1990.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K.; Miniemulsion Polymerization. **Adv. Polym. Sci.**, v. 175, p. 129 – 255, 2005.

SERTCHOOK, H.; AVNIR, D.; Submicron Silica/Polystyrene Composite Particles Prepared by a One-Step Sol–Gel Process. **Chem. Mater.**, v. 15, pp. 1690 – 1694, 2003.

SCHNABEL, W.; **Polymer Degradation: Principles and Practical Application**, Ney York: Hansers Publishers, 1981.

SHAW, D.J.; **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. 1ª edição, São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Capítulo 3, 5ª edição, Ed. Guanabara Koogan, 1994.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E.; Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **J Colloid Interface Sci**, v. 26, p. 62 – 69, 1968.

SUN, S.H.; ANDERS, S.; THOMSON, T.; BAGLIN, J.E.E., TONEY, M.F.; HAMANN, H.F.; MURRAY, C.B.; TERRIS, B.D.; Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 5419 – 5425, 2003.

TEO, B. M.; PRESCOTT, S. W.; ASHOKKUMAR, M.; GRIESER, F. Ultrasound Initiated Miniemulsion Polymerization of Methacrylate Monomers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.15, p. 89 – 94, 2008.

TERRIL, N.; CROWLEY, T.; GILL, M.; ARMES, S. Small-angle X-ray Scattering Studies on Colloidal Dispersions of Polyaniline-silica Nanocomposites. **Langmuir**, 9, p. 2093, 1993.

THOMAS, A.; SCHLAAD, H.; SMARSLY, B.; ANTONIETTI, M.; Replication of Lyotropic Block Copolymer Mesophases into Porous Silica by Nanocasting: Learning about Finer Details of Polymer Self-Assembly. **Langmuir**, v. 19, p. 4455 – 4459, 2003.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M.; Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. **Langmuir**, v. 17, p. 908 – 918, 2001.

TIARKS F., LANDFESTER, K., ANTONIETTI M.; Encapsulation of Carbon Black by Miniemulsion Polymerization. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 202 p. 51– 60, 2001.

TRINDADE, T.; ESTEVES, A. C. C.; Synthetic Studies on II/VI Semiconductor Quantum dots. **Curr. Opin. Solid State Mater. Chem.**, v. 6, p. 347, 2002.

TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N.L.; Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. **Chem Mater** 13, p. 3843-3858, 2001.

TSAVALAS, J. G.; GOOCH, J. W.; SCHORK, F. J.; Water-based Crosslinkable Coatings via Miniemulsion Polymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Unsaturated Polyester Resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 916 – 927, 2000.

WEN, X.; LI, M.; PI, P.; CHEN, J.; YANG, Z.; Study of the Physicochemical properties of Silica Powder and the Stability of Organicinorganic Hybrid emulsion in the Presence of Ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 327, p. 103, 2008.

WU, S.-H, CHEN, D.-H.; Synthesis and Characterization of Nickel Nanoparticles by Hydrazine Reduction in Rthylene Glycol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, 282 – 286, 2003.

WU, X. Q.; SCHORK, F. J.; GOOCH, J. W.; Hybrid Miniemulsion Polymerization of Acrylic/alkyd Systems and Characterization of the Resulting Polymers. **J Polym Sci Pol Chem**, v. 37, p. 4159 – 4168, 1999.

XIANG, L.; DENG, X.Y.; JIN, Y.; Experimental study on synthesis of NiO nano-particles. **Scripta Materialia** 4, p. 219 – 224, 2002.

XU, P.; HAN, X.; WANG, C.; ZHOU, D.; LV, Z.; WEN, A.; WANG, X.; ZHANG B.; Synthesis of Electromagnetic Functionalized Nickel/Polypyrrole Core/Shell Composites, **J. Phys. Chem. B**, v. 112, 34, p. 10443 – 10448, 2008.

XU, Z.Z.; WANG, C. C.; YANG, W. L.; DENG, Y. H.; FU, S. K.; Encapsulação de Nanopartículas Magnéticas de óxido de ferro com Poliacrilamida através de Polimerização em Miniemulsão Inversa. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 277, p. 136 – 143, 2004.

ZHANG, J.J.; GAO, G.; ZHANG, M.; ZHANG, D.; WANG, C.L.; ZHAO D.C.; LIU, F.Q.; ZnO/PS Core-shell Hybrid Microspheres prepared with miniemulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 78 – 84, 2006.

ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C.; A. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. **Chem. Mater.**, 2001.