# CAPITULO 5

# Conclusões e Sugestões

## 5.1 Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que tanto a polimerização livre de emulsificante quanto a fotopolimerização, junto à seleção adequada de condições e parâmetros do processo, são alternativas adequadas, flexíveis e viáveis para a síntese de nanopartículas com morfologia do tipo núcleo-casca. Os critérios termodinâmicos são úteis para antever condições mais viáveis para a formação da morfologia casca-núcleo, mas a obtenção desta na prática depende também de fatores cinéticos relacionados à forma de condução do processo de polimerização. A avaliação das morfologias produzidas sob diferentes condições foi possível através do uso de diferentes técnicas analíticas capazes de medir as características de interesse.

A seguir são sumariadas as principais conclusões obtidas em cada etapa do presente estudo:

*Primeira etapa: Avaliação de parâmetros cinéticos que controlam a morfologia núcleo-casca.*

Diferentes fatores cinéticos que controlam a morfologia da partícula foram estudados sob a preparação de sementes quanto o seu revestimento. Na preparação de semente foram avaliadas a temperatura do processo, a concentração de iniciador, a concentração de monômero e o uso de agentes modificadores de superfície (AA, NaCl, EGDM, SSA) e reticulantes (EGDM). Os resultados mostraram que cada um destes parâmetros tem influência sobre o tamanho da partícula, distribuição de tamanho, estabilidade do látex e taxa de polimerização. Neste sentido, as condições adotadas para a preparação de sementes foram: a temperatura do processo de homopolimerização de PS para 80ºC e uma relação R= [SSA/EGDM] igual a 0,05 (co-monômero SSA 0,01% e reticulante EDGM 0,2%), para um teor de sólidos na emulsão de aprox. 10% e 0,15% de iniciador em relação

à massa total. Estas condições se mostraram como uma alternativa adequada para manter a estabilidade do látex, reduzir o tamanho da partícula, ter um sistema altamente monodisperso com alta taxa de polimerização e, além disso, garantir o ancoramento da superfície da partícula a maneira de evitar a difusão do monômero de revestimento para dentro da semente que poderia inverter a morfologia. No processo de revestimento, os fatores estudados e adotados foram o regime de alimentação semi batelada, concentração de monômero igual a 75% de saturação de monômero MMA, condições de avidez para a alimentação de monômero e 70°C para a temperatura do processo, a qual foi definida após uma avaliação dos resultados das medidas de $T_g$ das sementes de PS.

Estabelecidos os parâmetros e condições do processo, tanto para preparação de sementes quanto o seu revestimento, avaliaram-se a eficiência de dois sistemas experimentais na obtenção de partículas com morfologia do tipo núcleo-casca, a polimerização livre de emulsificante e a fotopolimerização. Para tal, quatro sementes foram preparadas em condições diferentes e as quatro foram revestidas em ambos os sistemas experimentais. Embora, a comparação das morfologias resultantes de ambos os sistemas, observadas através das micrografias MET, mostraram que as morfologias da partícula final em todos os casos estudados, não são unicamente do tipo núcleo-casca, destaca-se o revestimento da semente de PS, preparada unicamente com a relação R, através da fotopolimerização, RR5 (FP18), na qual se observa a formação de uma estrutura núcleo-casca mais definida. Este resultado indica que tanto o uso da relação R na preparação das sementes quanto o revestimento através da fotopolimerização são alternativas viáveis na preparação deste tipo de partículas. Por sua vez, as micrografias MEV mostraram superfícies amorfas e rugosas para algumas partículas finais, particularmente, nos casos em que o revestimento ocorreu sobre sementes copoliméricas de PS-PMMA preparadas sem emulsificante, mas com a relação R, isto para ambos os sistemas. A rugosidade foi também observada na amostra RR3 que foi preparada com sementes de PS e com emulsificante. Por outro lado, as medidas do tamanho de partículas e distribuição de tamanho na etapa de revestimento através de DLS mostraram para ambos os sistemas experimentais o crescimento das partículas sementes e uma distribuição estreita ao final do processo. Este resultado sugeriu de forma indireta que o revestimento das partículas sementes em ambos os sistemas experimentais teve lugar, porém o baixo crescimento apresentado por algumas indicaram que o

revestimento não foi tão uniforme quanto o esperado para todos os casos estudados. Por outro lado, a estabilidade dos látices, medida através do potencial Zeta, mostrou que para a maioria dos casos estudados nos dois sistemas experimentais foram alcançados valores dentro da faixa considerada de estabilidade moderada, porém com melhores resultados para os látices resultantes da fotopolimerização.

*Segunda etapa: Caracterização das partículas núcleo-casca*

As diferentes técnicas utilizadas para a caracterização tanto das partículas sementes quanto das revestidas permitiram, em seu conjunto, estudar o processo de síntese de nanopartículas com morfologia núcleo-casca. Destaca-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para identificação de morfologias de diferentes tipos de estruturas em dimensões pequenas; no entanto, a observação de materiais com estruturas do tipo núcleo-casca requer a preparação de amostras com técnicas adequadas para MET para evitar a alteração da estrutura e da morfologia da partícula em estudo. Por outro lado, a técnica de espalhamento dinâmico de luz se mostrou como uma técnica rápida, bastante prática e confiável para medição de tamanhos e obtenção de distribuições de tamanho das partículas sementes quanto das revestidas. Neste último caso, considera-se como uma técnica indireta que permite avaliar a eficiência de revestimento das partículas sementes. Enquanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) encontra sua principal aplicação na observação de morfologias das partículas formadas sem que estas tenham passado por nenhum tratamento que possibilite alteração da partícula obtida. Neste caso se faz complementar à MET, pois sua limitação se encontra na observação unicamente da estrutura externa da partícula, sem a possibilidade de observar o interior da mesma.

A técnica calorimétrica, DSC, permitiu avaliar as temperaturas de transição vítrea das partículas obtidas, sementes e revestidas. As medidas de $T_g$ das sementes serviram para decidir sobre a temperatura do processo para o segundo estágio de revestimento, sendo adotado um valor mais baixo do que o valor médio de $T_g$ das sementes, 80°C, isto para evitar amolecimento da partícula e em conseqüência difusão da casca na semente e vice-versa. Além disso, estes resultados indicaram que agentes modificadores de superfície adicionados na preparação de sementes incrementam sua $T_g$ em aproximadamente 15°C para os

casos estudados, sendo que esta medida para as partículas revestidas indicam uma miscibilidade parcial entre os polímeros da semente e do revestimento.

O uso tentativo de MFA neste projeto permitiu observar algumas características morfológicas das partículas revestidas; estas micrografias revelaram a formação de micro domínios no interior de algumas partículas revestidas. Isto representa uma vantagem em relação à MEV, pois elas não permitem ver tais detalhes de superfície. Porém, a técnica MFA permite a realização de medidas de outras características e propriedades de superfície de partículas em escalas nanométricas, para tal é recomendável o estudo mais direcionado nesta aplicação.

*Terceira etapa: Monitoramento do processo*

As técnicas gravimétricas, cromatográficas e espectroscópicas permitiram acompanhar o processo de polimerização em dois estágios, preparação de sementes e revestimento respectivamente, e também para acompanhar o processo nos dois sistemas experimentais estudados. Através destas técnicas é possível avaliar a conversão de monômero e taxa de polimerização. Os resultados tanto da gravimetria e da cromatografia mostraram que altas conversões e alta taxa de polimerização foram atingidas em todos os casos estudados, com destaque para as conversões de monômero de quase 100% após 50 minutos de reação para as emulsões preparadas com emulsificante. Nos sistemas livre de emulsificante e com a relação R, a conversão de 90% de monômero é atingida após 150 minutos de reação. Este mesmo comportamento pode ser observado para os casos da fotopolimerização, porém nas melhores condições, esta alta conversão pode ser atingida após os 50 minutos de reação. Por sua vez, o acompanhamento do processo por Raman e NIR também mostraram caracteristicamente os picos espectrais que destacam o consumo do monômero e formação de polímeros. Além disso, neste projeto aproveitaram-se as vantagens destas técnicas espectroscópicas para avaliar alguma correlação entre os espectros coletados da reação em tempo real com alguma característica da partícula que permita identificar sua morfologia. Nesse sentido, definiu-se o tamanho médio da partícula como característica indireta a ser avaliada. Modelos de calibração usando espectros NIR e Raman para acompanhar o crescimento da partícula semente foram elaborados considerando um teor de sólidos de até 20% para todas as reações estudadas. Os resultados

experimentais indicaram que na faixa espectral entre 9000 e 14000 $cm^{-1}$, para o caso dos espectros NIR, e entre 600 e 200 $cm^{-1}$ para os espectros Raman, a intensidade dos espectros é incrementada o que é atribuído ao espalhamento da luz incidente sobre as partículas em crescimento. Assim, os modelos de calibração NIR e Raman apresentaram bons resultados para o monitoramento em linha e em tempo real do tamanho das partículas. No presente estudo, este acompanhamento foi testado apenas durante o primeiro estágio da polimerização (formação das sementes).

*Quarta etapa: Avaliação de parâmetros termodinâmicos que controlam a morfologia núcleo-casca.*

Através de três abordagens termodinâmicas foi possível predizer o tipo de morfologia a se esperar ao final do processo de revestimento das sementes preparadas para os dois sistemas experimentais proposto. A primeira abordagem calcula a energia livre de *Gibbs* de superfície das sementes, estes resultados indicaram a possibilidade de obter partículas com morfologia do tipo núcleo-casca ao final do processo. A segunda abordagem que estuda as diferentes tensões interfaciais envolvidas na preparação deste tipo de partículas mostrou que é possível a coexistência de partículas com várias morfologias, tais como núcleo-casca, núcleo-casca invertido e hemisféricas. A terceira abordagem que relaciona a tensão interfacial com a polaridade de superfície mostrou que existe maior tendência de formar partículas com morfologia do tipo núcleo-casca. Os resultados das três abordagens foram comparados com as micrografias das partículas obtidas ao final do revestimento com ambos os sistemas experimentais, comprovando-se que nem todas foram concordantes com os resultados da predição termodinâmica, assim demonstra-se que o fator termodinâmico para controlar a morfologia de partículas não é a única que determina qual será o tipo de morfologia da partícula ao final do processo.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuação de trabalhos nesta linha de pesquisa sobre preparação de partículas estruturadas com morfologias do tipo núcleo-casca, apresentam-se a

seguir algumas sugestões quanto à realização de vários tipos de testes relacionados à síntese e à caracterização.

Em relação à síntese, sugere-se a preparação de partículas com morfologia núcleo-casca utilizando outros polímeros com características similares aos utilizados neste trabalho, e também com características diferentes (por exemplo: biopolímeros) visando a validação de algumas condições do processo estudados, tais como regime, temperatura do processo, uso da relação R=[SSA/EGDM], e sob a proposta dos dois sistemas experimentais. Por outro lado, devido à importância da estabilidade de uma emulsão, sugerem-se também estudos para melhorar a faixa de estabilidade das emulsões para preparação deste tipo de partículas através de uso de alguns agentes modificadores de superfície tais como co-monômeros.

Em relação à caracterização, sugere-se a realização de um estudo mais completo de várias técnicas analíticas visando o aproveitamento das funcionalidades e potencialidades de cada uma. Por exemplo: a calorimetria exploratória diferencial (modulado) para avaliar os diferentes fenômenos térmicos das partículas formadas e outras características que podem correlacionar o comportamento da partícula na formação de um tipo de morfologia, assim como miscibilidade e composição dos polímeros. Recomenda-se também o estudo mais completo sobre as técnicas de MALDI-TOF e de GPC acoplada a detectores de espalhamento de luz, viscosímetro e detectores de concentração, para medição da distribuição de peso molecular e também para obter informação sobre a estrutura molecular dos polímeros e com isso, permitir avaliar como esta estrutura pode afetar a formação da morfologia do tipo núcleo-casca.

Devido à importância das características de superfícies deste tipo de partículas, recomenda-se o uso da MFA para o estudo mais completo desta caracterização, e para o entendimento da formação de partículas com morfologia do tipo núcleo-casca, aproveitando-se da versatilidade da técnica na medição de superfícies em escalas nanométricas.

Assim também, as técnicas espectroscópicas através da elaboração de modelos de calibração tem se mostrado como uma alternativa viável para o estudo

de formação de morfologias ainda de forma indireta e preliminar, mostrado neste trabalho com a correlação dos espectros com o tamanho das partículas sementes. Para tal, sugere-se a continuação do estudo deste monitoramento em linha para avaliar o crescimento das partículas revestidas do segundo estágio. Isto precisará do estabelecimento de correlação (calibração) que inclua partículas com esta morfologia.

Finalmente, o uso do reator fotoquímico precisa ser mais bem explorado, através de uma avaliação mais completa de seu desempenho para o processo de polimerização, uma vez que sua utilização no presente estudo se deu ainda de forma preliminar e em situações relativamente restritas.