UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TALITA DE FRANCESCO CALHEIROS

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas
Poliméricas com Cafeína**

Versão original da dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/07/2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TALITA DE FRANCESCO CALHEIROS

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas
Poliméricas com Cafeína**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química.*

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof. Dr. Denise Freitas Siqueira Petri.

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

C152s Caheiros, Talita de Francesco
 Síntese e Caracterização de Nanopartículas
 Poliméricas com Cafeína / Talita de Francesco
 Caheiros. - São Paulo, 2019.
 102 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Petri, Denise Freitas Siqueira

1. Polimerização em emulsão. 2. Cafeína. 3.
Estabilidade coloidal. 4. Atividade Fungicida. 5.
Filmes poliméricas. I. T. II. Petri, Denise Freitas
Siqueira, orientador.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus familiares por estarem sempre do meu lado me apoiando mesmo quando discordaram de algumas decisões. Principalmente, minha mãe Carla Simone, por sempre acreditar que eu podia mais a minha vida inteira e ao meu irmão, Giovanni, que mesmo com todas as brigas eu sempre soube que estaria ali para tudo que eu precisasse. Obrigada por serem meus pilares e meus exemplos.

À professora Denise Petri pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, por acreditar no meu trabalho e pela orientação ao longo dos últimos meses.

À professora Susana Córdoba por confiar no meu trabalho e me escrever cartas de recomendações. Aos professores da banca de qualificação, Dr. Yoshio Kawano, Dr. Márcia Temperini e ao Dr. Luís Henrique Catalani pelas discussões, observações e aprovação no exame. À Profa. Dra. Ana Maria Carmona-Ribeiro pela contribuição e apoio nos ensaios microbiológicos.

Aos meus colegas de laboratório por me acolherem no grupo de braços abertos, pelas conversas e distrações nos dias de estresse, por toda a discussão científica durante os seminários e entre um café e outro.

Agradeço especialmente à Emilli Frachini por sempre me ouvir e ser meu ombro amigo em tempos difíceis. À Laise Furtado por me aconselhar e ajudar com os problemas no meu projeto, sempre dizendo que as coisas dariam certo em momentos de ansiedade. À Luciene, por agregar conhecimento e ajudar com as últimas análises do meu projeto. À Stephanie Novaes por me fazer acreditar que tudo ia dar certo e a confiar mais em mim mesma. Obrigada pela força tarefa. À técnica do laboratório, Geórgia, por manter o ambiente organizado e, também por sempre estar presente nas apresentações e conversas. Agradeço também aos outros membros, Karina Hilamatu e Ícaro Francescato, por estarem presentes nos seminários, ajudarem nas discussões e a melhorar meu trabalho.

Aos outros amigos do Instituto de Química, por me apresentarem melhor a USP, além de ajudar nas disciplinas e a tornar as monitorias mais legais.

Agradeço à minha amiga Lorraine Oliveira, por me acolher em uma cidade que eu mal conhecia e ser a melhor companheira de casa nesse último ano. Pela parceria de sempre e pelos conselhos e amizade que eu levarei por toda a vida.

Aos técnicos da Central Analítica da USP por darem apoio nas análises, em especial à Vânia Bueno e à Michele Rocha pelo treinamento e ajuda com o Malvern.

Aos professores da Unicamp que me ajudaram na formação e no conhecimento necessário para chegar até aqui. Além dos meus colegas de graduação, que após esses anos todos ainda estão presentes na minha vida. Agradeço também àqueles que não estão mais presentes na minha vida, mas de alguma forma foram importantes para eu trilhar o meu caminho e não desistir.

Ao Instituto de Química por proporcionar toda a infraestrutura necessária para a realização do meu projeto e um excelente ambiente acadêmico. Aos funcionários, principalmente da secretaria da Pós-Graduação, Milton e Vanderlei pela ajuda e sempre me auxiliarem para resolver os problemas referentes à pós.

Ao CNPEM/LNNano, especialmente ao Jefferson Bettini, pela oportunidade de aprendizado na técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM-24370).

Ao CNPq pelo apoio financeiro (processo 132550/2018-0).

“Knowing is not enough, we must apply. Willing is not enough, we must do.”

Goethe

RESUMO

Calheiros, T.F. **Síntese e caracterização de nanopartículas poliméricas decoradas com cafeína**. 2019. 103p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho consiste na síntese de nanopartículas poliméricas, de poliestireno (PS) e poli (metacrilato de metila) (PMMA) decoradas com cafeína, através de um processo de polimerização em emulsão utilizando-se dois tipos de surfactantes, um catiônico e outro aniônico, e cafeína. As soluções de surfactante com e sem cafeína foram caracterizadas por análises de tensão superficial e condutividade. As dispersões poliméricas foram caracterizadas por espalhamento de luz dinâmico, medidas de potencial- ζ e de estabilidade coloidal. Os polímeros foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracional no infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além disso, foram realizadas sínteses dos mesmos polímeros na ausência de surfactante com e sem cafeína, para melhor compreensão de sua influência no meio. Essas sínteses foram caracterizadas por espalhamento de luz, DSC, FTIR-ATR e TEM. Filmes obtidos a partir das dispersões poliméricas foram analisados quanto ao brilho e quanto a ação da cafeína contra *Candida albicans*. De modo geral, a presença da cafeína não influenciou a morfologia ou a estabilidade coloidal das nanopartículas poliméricas. Porém, o sistema CTAB/cafeína e partículas de PMMA, sintetizadas no mesmo, mostraram comportamento e características diferenciadas. Medidas de condutividade e tensão superficial evidenciaram interações entre cafeína e CTAB. Bandas características de cafeína foram observadas em espectros de FTIR-ATR obtidos para partículas dialisadas de PMMA/CTAB/cafeína. A temperatura de transição vítrea (T_g) determinada para PMMA/CTAB/cafeína foi 12 °C menor que a T_g determinada para PMMA/CTAB. Estes resultados indicam interações específicas entre CTAB e cafeína do tipo cátion- π . Em dispersões e em filmes, a cafeína mostrou forte potencial fungicida. A cafeína se mostrou capaz de mudar o arranjo das partículas nos filmes deixando-os mais homogêneos e com maior brilho. Portanto, a cafeína se mostrou um aditivo muito

interessante para síntese de dispersões poliméricas e para formação de revestimentos que requerem alto brilho e propriedade fungicida.

Palavras-chave: Cafeína, polimerização em emulsão, estabilidade coloidal, atividade fungicida, poli(metacrilato de metila), poliestireno.

ABSTRACT

Calheiros, T. F. **Synthesis and characterization of polymeric nanoparticles decorated with caffeine**. 2019. 103p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work focuses on the synthesis of polystyrene (PS) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) nanoparticles decorated with caffeine, through an emulsion polymerization process, using cationic and anionic surfactants and caffeine. Surfactant solutions with and without caffeine were characterized by surface tension and conductivity analysis. Dispersions were characterized by colloidal stability and light scattering for obtaining zeta-potential, mean particle diameter and molar mass. Polymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) for obtaining glass transition temperature (T_g), infrared spectroscopy (FTIR-ATR), atomic force microscopy (AFM) and transmission electronic microscopy (TEM). Also, synthesis of the same polymers without surfactants, in the absence and in the presence of caffeine, were performed, for better understanding its influence in the system. These syntheses were characterized by light scattering, DSC, FTIR-ATR and TEM. Finally, polymeric films were made in order to evaluate their brightness and fungicidal effect of caffeine. In general, the presence of caffeine did not influence the morphology or colloidal stability of polymer nanoparticles. However, the CTAB/caffeine system and PMMA particles, synthesized therein, showed particular behavior and characteristics. Conductivity and surface tension measurements showed interactions between caffeine and CTAB. Caffeine characteristic bands were observed in FTIR-ATR spectra obtained for dialysed PMMA/CTAB/caffeine particles. The glass transition temperature (T_g) determined for PMMA/CTAB/caffeine was 12 °C lower than the T_g determined for PMMA/CTAB. These results indicated cation- π interactions between CTAB and caffeine. In dispersions and films, caffeine showed strong fungicidal potential. The caffeine was able to change the arrangement of the particles in the films, making them more homogeneous and with greater gloss. Therefore, caffeine has proved to be a very interesting additive for the synthesis of polymer dispersions and for the formation of coatings that require high gloss and fungicidal properties.

Keywords: Caffeine, polymers, emulsion polymerization, colloidal stability, fungicidal activity, poly(methyl methacrylate), polystyrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rota sintética da cafeína.....	23
Figura 2 – Classificação de polímeros.....	25
Figura 3 – Polimerização do metacrilato de metila em PMMA.....	27
Figura 4 – Polimerização do estireno em PS. Adaptada da referência.....	27
Figura 5 – Intervalos de uma polimerização em emulsão, em que I, R* e M representam iniciador, radicais e monômeros, respectivamente.....	29
Figura 6 – Variação da taxa de polimerização em cada intervalo da reação	30
Figura 7 – Representação da estrutura química do persulfato de potássio. Adaptada da referência.....	34
Figura 8 – Representação das estruturas químicas do (a) AIBN e do (b) peróxido de benzoíla.....	35
Figura 9 – Estruturas químicas dos tensoativos (a) dodecil sulfato de sódio, SDS, (b) brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB e (c) Tween 20®.....	36
Figura 10 – Formação de micelas de um surfactante em meio aquoso. Adaptado da referência.....	37
Figura 11 – Domínio coloidal em escala com tamanhos de partículas e pigmentos.....	38
Figura 12 – Possíveis processos que ocorrem em sistemas coloidais, que levam à instabilidade.....	40
Figura 13 – Representação da dupla camada dielétrica do modelo de Gouy-Chapman (a) e decaimento do potencial com a distância (b).....	41
Figura 14 – Curva de energia potencial total (V) em função da distância entre as partículas. Adaptada da referência.....	43
Figura 15 – Sistema utilizado para a síntese de nanopartículas poliméricas.	44
Figura 16 – Polimerizações sem surfactantes em (a) 0,1 g L ⁻¹ (b) 1,0 g L ⁻¹ e (c) 10 g L ⁻¹ de cafeína.....	45
Figura 17 – Representação da diálise.....	45

Figura 18 – (a) Tensiômetro Krüss K100 utilizado nas medidas de tensão superficial e (b) Condutímetro Digimed utilizado nas medidas de condutividade.....	46
Figura 19 – Comportamento das forças resultantes das moléculas na superfície de um líquido que causam a tensão superficial. Adaptada da referência.....	47
Figura 20 – Método do anel de Nouy utilizado para medida de tensão superficial. O Ângulo de contato entre o líquido e o anel de Pt é considerado 0° . Adaptada da referência.....	48
Figura 21 – Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão do laser causado pelo movimento da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de laser incidente.....	54
Figura 22 – Fotografia de um microscópio eletrônico de transmissão semelhante ao utilizado neste trabalho.....	54
Figura 23 – Incidência de radiação com ângulo (ϕ_{inc}) e refletida a partir de (a) superfície lisa e (b) superfície rugosa. (c) Elipsômetro utilizado para fazer as medidas de refletância.....	56
Figura 24 – Tensão superficial da água em função da concentração de cafeína.	57
Figura 25 – Valores médios de tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração do CTAB na ausência (a) e na presença de 5 g L^{-1} de cafeína (b), a $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. As linhas vermelhas representam ajustes lineares na faixa de concentração anterior à CMC; as equações correspondentes estão apresentadas abaixo dos gráficos, assim como o R^2	58
Figura 26 – Valores médio de tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração de SDS na ausência (a) e na presença de 5 g L^{-1} de cafeína (b), a $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. As linhas vermelhas representam ajustes lineares na faixa de concentração anterior à CMC; as equações correspondentes estão apresentadas, assim como os valores de R^2	58
Figura 27 – Condutividade em função das concentrações de tensoativos na presença e na ausência de cafeína medidas a $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$	60

Figura 28 – Valores médios de taxa de conversão obtidos para as sínteses de PS e PMMA realizadas com CTAB ou SDS, na presença e ausência de cafeína.

.....62

Figura 29 – Estabilidade coloidal das dispersões de PMMA/CTAB (a) logo após adição de 0,1 M de NaCl e (b) após as 4 horas, PMMA/CTAB/café (c) logo após adição de 0,1 M de NaCl e (d) após 4 horas, PS/CTAB (e) logo após adição de 0,1 M de NaCl e (f) após 4 horas e PS/CTAB/café (g) após 4 horas de análise e (h) após 20 horas decantando.....66

Figura 30 – Dispersões sintetizadas com SDS após 4 horas de adição de solução NaCl 0,10 mol L⁻¹, (a) PMMA (b) PMMA/café (c) PS e (d) PS/café.....67

Figura 31 – Dispersões sintetizadas com CTAB, sem diálise, após diferentes tempos de estocagem em armário, (a) PS, (b) PS/café, (c) PMMA, (d) PMMA/café, após 8 meses e (e) PMMA/café, (f) PMMA, (g) PS e (h) PS/café após 10 meses.

.....67

Figura 32 – Dispersões sintetizadas com SDS, sem diálise, após diferentes tempos de estocagem em armário, (a) PS/café, (b) PS, (c) PMMA/café, (d) PMMA, após 7 meses e (e) PS, (f) PS/café (g) PMMA/café e (h) PMMA após 10 meses.

.....68

Figura 33– Espectros no Infravermelho para as amostras de PS obtidas após a diálise das dispersões. As linhas pontilhadas representam as bandas características do PS e as setas indicam as bandas características da cafeína. (a) região espectral de 600 a 4000 cm⁻¹ e (b) região do espectro de 1000 a 1800 cm⁻¹.....69

Figura 34 – Espectros no Infravermelho para as amostras de PMMA obtidas após a diálise das dispersões. As linhas pontilhadas representam as bandas características do PMMA e as setas indicam as bandas características da cafeína. (a) região espectral de 600 a 4000 cm⁻¹ e (b) região dos espectros de 1000 a 1800 cm⁻¹.....70

Figura 35 – Imagens de AFM para amostras de PS/SDS sintetizadas na presença de cafeína, sem diálise, com janelas de varredura de 5 μm x 5 μm à esquerda e de 1 μm x 1 μm à direita.....	72
Figura 36 – Imagens de AFM para a amostra de PS/SDS sintetizadas na ausência de cafeína com janelas de varredura de 5 μm x 5 μm à esquerda e de 1 μm x 1 μm à direita.....	72
Figura 37 – Imagens de AFM para a amostra de PS/SDS sintetizadas na presença de cafeína, após a diálise, com janelas de varredura de 5 μm x 5 μm à esquerda e de 1 μm x 1 μm à direita.....	73
Figura 38 – Imagens de AFM para as amostras de PS/CTAB sintetizadas na presença (esquerda) e na ausência (direita) de cafeína, antes da diálise, com janelas de varredura de 5 μm x 5 μm	73
Figura 39 – Imagens de AFM para as para as amostras de PMMA (a) com SDS e cafeína, antes da diálise, (b) SDS na ausência de cafeína e (c) com cafeína adicionada após a reação com CTAB, janelas de varredura de 5 μm x 5 μm	74
Figura 40 – Imagens de TEM para as amostras de PS/CTAB sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.....	75
Figura 41 – Imagens de TEM para as amostras de PS/SDS sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.....	75
Figura 42 – Imagens de TEM para as amostras de PMMA/CTAB sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.....	76
Figura 43 – Imagens de TEM para as amostras de PMMA/SDS sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.....	76
Figura 44 – Dispersões sintetizadas na ausência de surfactante, sem diálise (a) PS (b) PS/café (c) PMMA e (d) PMMA/café, após uma semana de estocagem em armário, protegidas da luz.....	79
Figura 45 – Espectros no Infravermelho para as amostras de PS sem surfactante, obtidos após a diálise das dispersões.....	80

Figura 46 – Espectros no Infravermelho para as amostras de PMMA sem surfactante, obtidos após a diálise das dispersões.....	80
Figura 47 – Imagens de TEM para a amostra de PS sintetizada na ausência de surfactante.....	81
Figura 48 – Imagens de TEM para a amostra de PS sintetizada na ausência de surfactante e na presença de cafeína.....	81
Figura 49 – Imagens de TEM para a amostra de PMMA sintetizada na ausência de surfactante.....	82
Figura 50 – Imagens de TEM para a amostra de PMMA sintetizada na ausência de surfactante e na presença de cafeína.....	82
Figura 51 – Teste de viabilidade celular para filmes de PMMA/SDS, PMMA/CTAB, PMMA/SDS/café, PMMA/CTAB/café, na presença de cafeína 1,5 g/L (C+), e controle (C-).....	85
Figura 52 – Filmes poliméricos formados (a) na presença de 5 g L ⁻¹ de cafeína e (b) na ausência de cafeína.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Monômeros tipicamente utilizados em uma polimerização em emulsão, estruturas químicas correspondentes e temperatura de transição vítrea (T_g) característica dos polímeros formados.....	33
Tabela 2. Valores de CMC (mmol L^{-1}), Γ (número de moléculas por m^2) e A (nm^2) calculados a partir dos ajustes lineares (Figuras 25 e 26) e equações 15 e 16 para os tensoativos CTAB e SDS, na ausência e presença de cafeína (caf).	59
Tabela 3. Resultados de CMC, condutividade na CMC e coeficiente de dissociação por condutimetria para as soluções de tensoativos com e sem cafeína.....	62
Tabela 4. Valores médios de potencial- ζ para as partículas de PS e PMMA após a diálise, diâmetro médio de partícula (d) e índice de polidispersidade (PDI) sintetizadas na presença de cafeína.....	63
Tabela 5. Resultados de temperatura de transição vítrea para as amostras de PS e PMMA na presença e ausência de cafeína, massa molar média ponderal ($\overline{M}_w$), densidade numérica de partículas (N_p) para as dispersões dialisadas.....	64
Tabela 6. Atribuições das bandas observadas nos espectros de FTIT-ATR das amostras de PS.....	70
Tabela 7. Atribuições das bandas observadas nos espectros de FTIT-ATR das amostras de PMMA.....	71
Tabela 8. Resultados de diâmetro médio de partículas (~ 15) obtidos manualmente através das imagens de TEM.....	77
Tabela 9. Valores médios de potencial- ζ , diâmetro médio de partícula (d) e índice de polidispersidade (PDI) para as partículas de PS e PMMA, após a diálise, sintetizadas na presença de cafeína e na ausência de surfactante.	78

Tabela 10. Resultados de temperatura de transição vítrea para as amostras de PS e PMMA na presença e ausência de cafeína, massa molar média ponderal ($\overline{M}_w$), densidade de partículas (N_p) e valores de conversão para as sínteses obtidos após a diálise.....78

Tabela 11. Resultados de diâmetro médio para as nanopartículas sintetizadas na ausência de surfactante obtidos através do TEM e do DLS, assim como a polidispersidade.....83

Tabela 12. Filmes formados nas placas de Si/SiO₂, assim como a porcentagem (%) de reflectância obtido em cada amostra.....84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
A₂	Segundo coeficiente virial
AFM	Microscopia de força atômica
AIBN	Azoisobisbutironitrila
C	Concentração
<i>C. Albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
d	Diâmetro médio de partícula
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
f	Eficiência do iniciador
F	Força
	Infravermelho com transformada de Fourier - modo
FTIR-ATR	refletância total atenuada
G(τ)	Função de auto-correlação
I	Iniciador
K	Constante óptica
k	Constante da mola
k_B	Constante de Boltzmann
k_c	Constante de combinação
k_d	Constante de dissociação
k_i	Constante de iniciação
k_p	Constante de propagação
KPS	Persulfato de potássio
k_t	Constante de desproporcionamento
M	Monômero
M•	Oligoradicaís e radicaís
$\overline{M}_w$	Massa molar média ponderal
N	Número de partículas

$\bar{n}$	Número médio de radicais em cada partícula
$\tilde{n}_0$	Índice de refração do solvente
N_A	Constante de Avogadro
N_p	Densidade numérica de partículas
PDI	Polidispersidade
P_m	Cadeia de polímeros com m unidades
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
P_n	Cadeia de polímeros com n unidades
P_n^*	Radicais com n unidade repetitivas
PS	Poliestireno
PSD	Fotodetector sensível à posição
$P(\theta)$	Fator forma dependente do ângulo
R	Constante dos gases ideais
r	Raio da esfera
R^*	Radicais
r_{anel}	Raio do anel
R_i	Taxa de iniciação
R_p	Taxa de polimerização
R_θ	Razão Rayleigh de intensidade de luz espalhada
S_1	Inclinação da reta antes da CMC
S_2	Inclinação da reta depois da CMC
SDS	Dodecil sulfato de sódio
T	Temperatura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
u	Mobilidade eletroforética
W	Trabalho
x	Distância
α_{cmc}	Grau de dissociação do contra-íon
β	Fator de correção do anel de Du Nouy
γ	Tensão superficial
Γ	Concentração superficial em excesso

ϵ	Constante dielétrica do solvente
ϵ_0	Permissividade no vácuo
ζ	Potencial- ζ
η	Viscosidade
λ	Comprimento de onda
λ_0	Comprimento de onda da luz no vácuo
τ	Tempo de correlação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Cafeína	23
1.2	Polímeros.....	25
1.3	Polimerização em emulsão	27
1.4	Processos de polimerização em emulsão	31
1.4.1	Monômeros	32
1.4.2	Iniciadores.....	34
1.4.3	Surfactantes	35
1.4.4	Outros Reagentes.....	37
1.5	Estabilidade Coloidal	38
2	OBJETIVOS	43
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	43
3.1	Materiais e reagentes.....	43
3.2	Síntese das nanopartículas poliméricas	43
3.3	Caracterização das soluções de surfactante e cafeína	46
3.4	Técnicas de caracterização das dispersões poliméricas	48
3.4.1	Espalhamento de luz	48
3.4.2	Estabilidade coloidal	51
3.5	Técnicas de caracterização das nanopartículas poliméricas	52
3.5.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	52
3.5.2	Espectroscopia vibracional no infravermelho	52
3.5.3	Microscopia de força atômica (AFM)	52
3.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	54
3.6	Medida de brilho dos filmes poliméricos	55
3.7	Ensaio microbiológico.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Caracterização das soluções de cafeína.....	57
4.1.1	Tensão superficial	57
4.1.2	Condutividade iônica	60
4.2	Caracterização das dispersões poliméricas sintetizadas na presença de tensoativos	62
4.2.1	Estabilidade Coloidal	65
4.2.2	Espectroscopia vibracional no Infravermelho	68

4.2.3	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	72
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	74
4.3	Caracterização das nanopartículas poliméricas sintetizadas na ausência de tensoativos.....	77
4.3.1	Espalhamento de luz	77
4.3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC), massa molar e densidade de partículas	78
4.3.3	Espectroscopia vibracional no Infravermelho	79
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	81
4.4	Caracterização dos filmes	83
4.5	Ensaio microbiológicos.....	84
5	CONCLUSÕES	85
6	PERSPECTIVAS	86
7	REFERÊNCIAS	87
8	ANEXOS.....	91
	SÚMULA CURRICULAR	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cafeína

A cafeína, ou 1,3,7-trimetilxantina, foi extraída do café e isolada pela primeira vez em 1819 pelo químico alemão Friedlieb Ferdinand Runge a pedido de Johann Wolfgang von Goethe e foi chamada de “Kaffeebase”, a base do café¹. Muitos estudos começaram a ser feitos sobre a cafeína e sua estrutura química determinada por Emil Fischer e Lorenz Ach em 1898 através da sua rota sintética completa a partir da dimetil ureia e do ácido malônico, como ilustra a Figura 1².

Figura 1 – Rota sintética da cafeína².

Atualmente, estima-se que a cafeína seja consumida por mais de 80% da população mundial, fazendo com que ela seja o psicoestimulante mais consumido, estando presente na história por milhares de anos em alimentos e bebidas ingerida no dia a dia, como refrigerantes, café, chá, chocolate, entre outros. Apesar do corpo humano metabolizar esse alcaloide de maneira eficiente, entre 0,5 e 10% é excretada, principalmente pela urina, como consequência, ela vem se tornando uma crescente preocupação como poluente emergente, se tornando um indicador de poluição antropogênica em ambientes aquáticos urbanos^{3,4}. A ingestão de altas doses de cafeína pode causar problemas gastrointestinais, tremores, dores de cabeça e insônia, além de problemas de ansiedade e distúrbios cardíacos como arritmia, palpitações e potencialmente, hipertensão. A cafeína estimula o sistema nervoso central aumentando a respiração, a broncodilatação, a diurese e o estado de alerta. Está

presente em remédios anti-inflamatórios e para enxaqueca. A sua combinação com outras drogas pode apresentar efeitos benéficos como a diminuição de peso, em conjunto com a efedrina^{5,6}.

Em emulsões, a cafeína é utilizada principalmente na área farmacêutica em sistemas de *drug delivery* e cosméticos. Alguns estudos foram feitos sobre a influência da formulação e da mudança de surfactante na liberação controlada da cafeína. Pascale Clément e colaboradores⁷ utilizaram emulsões concentradas de óleo em água com três diferentes membranas sintéticas, polisulfona, celulose e silicone mostrando diferentes comportamentos na liberação e no coeficiente de partição da cafeína, atribuindo essa diferença em termos de afinidade com a membrana. Existem ainda, estudos *in vitro* sobre a permeação da cafeína incorporada em nanoemulsões preparadas com surfactantes^{8,9} para amostras de pele. O grande interesse da incorporação de cafeína em cosméticos vem dos efeitos benéficos observados¹⁰. As propriedades antioxidantes da cafeína têm ganhado grande destaque. Por exemplo, a cafeína estimula a degradação de gorduras durante a lipólise, porque ela inibe a atividade da enzima fosfodiesterase¹¹. Entretanto, o grande desafio é o transporte de cafeína da superfície da pele para seu o interior, pois (i) a estrutura da pele favorece a saída de substâncias, mas não a entrada de substâncias, e (ii) como a cafeína é uma molécula muito hidrofílica, ela tende a ficar na superfície da pele, já que as camadas interiores da pele são mais hidrofóbicas¹².

Alguns efeitos antibióticos e fungicidas da cafeína já foram observados, apesar de não se saber ao certo o seu mecanismo de funcionamento. Raut e colaboradores¹³ mostraram propriedades fungicidas da cafeína contra a *Candida albicans*, mesmo em linhagens resistentes a drogas comuns. O estudo mostrou que 25 mmol L⁻¹ da cafeína é suficiente para reduzir a adesão do fungo em biofilmes em 30%, comparado com o fluconazol, característica importante para prevenir o crescimento e infecções pela *Candida albicans*. Nessa mesma concentração, a cafeína se mostrou eficiente na proteção do pinheiro-silvestre contra diversos tipos de fungos dos gêneros *Aspergillus*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, entre outros, retardando o seu crescimento na madeira¹⁴. Há ainda, estudos que relacionam a cafeína com a inibição do crescimento de algumas

bactérias Gram negativas como a *Escherichia coli* e *Pseudomonas fluorescens*, assim como a prevenção de cáries através da inibição da *Streptococcus mutans*^{15,16}.

Andreeva e colaboradores estudaram a performance de “beads” de poliestireno como fase estacionária cromatográfica para extração de cafeína e teofilina; eluentes polares foram eficientes para dessorção da cafeína, enquanto que acetonitrila foi menos eficiente na dessorção da cafeína¹⁷. Porém, não há estudos sobre as específicas interações desse alcaloide com diferentes surfactantes e polímeros, nem efeitos de sua adição em processos de polimerização em emulsão.

1.2 Polímeros

A palavra polímero é originada do grego poli (muitos) e meros (unidades de repetição). Assim, um polímero é uma grande molécula, ou uma macromolécula, composta por dezenas de milhares de unidades de repetição, denominadas monômeros, ligados covalentemente. A maioria das propriedades físicas dos polímeros são dependentes da sua massa molar, ou seja, da quantidade de monômeros em cada cadeia. Como as cadeias são de diferentes tamanhos, um polímero possui uma faixa de massa molar e não apenas um único valor. Dessa maneira, as propriedades dos polímeros podem variar muito, mesmo quando os monômeros são da mesma identidade química¹⁸. Geralmente são classificados de acordo com a Figura 2¹⁹.

Figura 2 – Classificação de polímeros¹⁹.

Elastômeros são aqueles que possuem cadeias flexíveis ligadas entre si e que, quando deformados, são capazes de voltar a sua forma original assim que o esforço é cessado. O maior exemplo dessa classe de polímeros é a borracha vulcanizada. Termoplásticos são facilmente moldáveis, pois eles fluem com o aumento da temperatura, por isso são os mais importantes comercialmente. Eles podem ser divididos em semi-cristalinos, quando parte das cadeias formam estruturas organizadas chamadas de lamelas ou, amorfos, quando suas cadeias não são capazes de cristalizar. Já os polímeros termorrígidos não fluem com o aumento da temperatura, pois ao contrário dos elastômeros, possuem um número muito maior de cadeias ligadas entre si, como por exemplo, as resinas epóxi.

A síntese de um polímero depende da reatividade do monômero, pois, nem todas as moléculas são capazes de gerar uma macromolécula. Para isso, o monômero deve ser capaz de se combinar com outros para ocorrer a reação de polimerização. As moléculas devem ter, no mínimo, dois grupos funcionais reativos, ou seja, ser bifuncional, como por exemplo um diácido ou um diálcool, ou possuir ligações duplas reativas¹⁹. No primeiro caso, a reação pode se dar por uma policondensação, em que há a perda de uma molécula de baixa massa molar, como H_2O ou HCl , ou por adição, em que há somente a soma das moléculas, sem liberação de sub-produtos. Já no segundo caso, a polimerização é chamada radicalar, pois a síntese do polímero se dá via radicais que são formados por um iniciador e quebram a ligação dupla. A reação ocorre em três etapas distintas, a iniciação, a propagação e a terminação.

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero proveniente do monômero metacrilato de metila (MMA), ou 2-metilprop-2-enoato de metila, Figura 3. Foi descoberto nos anos de 1930 pelos cientistas britânicos Rowland Hill e John Crawford. É um polímero termoplástico amorfo, pois a presença do grupo CH_3 impede o seu empacotamento e, conseqüente organização das cadeias. Devido à sua alta resistência ao impacto, leveza e transparência é comumente utilizado como substituto do vidro. Porém, possui inúmeras aplicações que vão desde a biomedicina, em aplicações de moldes biocompatíveis e *drug delivery* até a nanotecnologia, passando pela indústria de tintas e revestimento²⁰.

Figura 3 – Polimerização do metacrilato de metila em PMMA²⁰.

Assim como o PMMA, o poliestireno (PS) é um termoplástico amorfo, resultado da polimerização do estireno, Figura 4. É um polímero de baixa polaridade e alta estabilidade por ressonância durante a reação devido à presença do anel aromático. Sua maior aplicação é na fabricação da borracha sintética, um elastômero formado por um copolímero de estireno e butadieno. Mas, também é utilizado na fabricação de isopor, embalagens, além de compor o ABS (copolímero formado de acrilonitrila, butadieno e estireno)²¹.

Figura 4 – Polimerização do estireno em PS. Adaptada da referência²¹.

1.3 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é muito conhecida nos dias de hoje, principalmente na indústria de tintas e na fabricação de borracha sintética. Porém, é um método relativamente novo, tendo sido divulgado pela primeira vez, com o uso de emulsificantes, em 1927 nas patentes alemãs de Dinsmore, Luther e Heuck²², na tentativa de sintetizar a borracha natural. É um processo que ocorre por polimerização radicalar, envolvendo três etapas mostradas no Esquema 1: (i) iniciação, que envolve a formação de radicais, (ii) propagação

com o crescimento da cadeia polimérica e (iii) terminação, que pode acontecer por desproporcionamento ou combinação de radicais²³.

Esquema 1. Mecanismo de polimerização radicalar, em que as constantes cinéticas de dissociação, iniciação, propagação, de combinação e de desproporcionamento, respectivamente, k_d , k_i , k_p , k_c e k_t . I , R^* , M , P_n^* representam os iniciadores, radical, monômero, radicais com n unidades monoméricas, respectivamente. P_n e P_m representam os polímeros finais com n e m monômeros, respectivamente.

A Figura 5 ilustra um sistema típico de uma polimerização em emulsão, composto por gotas de monômeros estabilizadas por surfactante, micelas, iniciadores e radicais livres. A concentração de monômeros na fase aquosa depende da sua constante de partição água/óleo. Os radicais livres reagem com os monômeros na fase aquosa até formarem oligoradicaís (Intervalo I). Assim, devido ao aumento da hidrofobicidade, a estabilidade e a solubilidade na fase aquosa diminuem e, conseqüentemente, esses oligoradicaís migram para o núcleo hidrofóbico das micelas.

Após a iniciação, ocorre a propagação (Intervalo II da Figura 5), etapa responsável pelo aumento da cadeia polimérica através de sucessivas adições de monômeros, criando radicais com alta taxa de crescimento. Essa segunda fase é regida pela constante de propagação k_p , comumente na ordem de 10^2 a $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para muitos monômeros²⁴. Nesta fase; o número de partículas

permanece constante, pois as gotas agem como um estoque de monômeros, que se difundem através da fase contínua para dentro das micelas, que servem como sítios de propagação das cadeias.

Figura 5 – Intervalos de uma polimerização em emulsão, em que I, R* e M representam iniciador, radicais e monômeros, respectivamente. Adaptada da referência²⁵.

Na terminação (Intervalo III da Figura 5) os reservatórios de monômeros estão esgotados e a taxa de conversão de monômero a polímero cai, até cessar com o término da polimerização²⁶. Os modos mais comuns em que isso acontece são: a combinação e o desproporcionamento. No primeiro caso, duas cadeias radicais se juntam e formam uma única cadeia grande, resultando em um arranjo cabeça-cabeça. Já no desproporcionamento, um hidrogênio é transferido de um centro radical para outro, o que resulta em uma cadeia insaturada e uma saturada. Ambas reações são mostradas no Esquema 2.

Esquema 2. Mecanismos de terminação de uma polimerização radicalar.

Os intervalos I, II e III da Figura 5 podem ser representados graficamente, de acordo com a taxa de polimerização, como mostrado na Figura 6. No primeiro intervalo, a taxa de polimerização aumenta com a nucleação das partículas, que cessa no intervalo II, em que a taxa de polimerização é constante devido aos reservatórios de monômeros. Já no intervalo III devido a desaparecimento desses reservatórios, a taxa de polimerização diminui e, somente as partículas de látex estão presentes no sistema²⁷.

Figura 6 – Variação da taxa de polimerização em cada intervalo da reação. Adaptada da referência²⁶.

A polimerização em emulsão ocorre em um sistema heterogêneo, que torna a sua cinética mais complexa, uma vez que a nucleação, o crescimento e estabilização de partículas são controlados tanto pelo mecanismo da polimerização radicalar, como por várias características do sistema coloidal. A primeira tentativa de descrever os fenômenos envolvidos teve o seu início em 1945 por William Harkins²⁸. A teoria se preocupava em descrever o local onde aconteciam as reações e qual era o papel do surfactante. Harkins concluiu que os monômeros formam gotas e se difundem através da fase contínua para os núcleos das micelas, principal local em que ocorre a iniciação. A área interfacial em que o surfactante está adsorvido aumenta à medida que as partículas poliméricas crescem nos núcleos das micelas. A nucleação cessa quando a propagação ocorre continuamente dentro das partículas. Porém, o mecanismo detalhado era um pouco indefinido e não se sabia como o iniciador começava a reação dentro da micela, uma vez que o primeiro artigo a propor um mecanismo inequívoco saiu somente em 1988, publicado por Adams e colaboradores²⁷. A partir daí, assumiu-se que a iniciação começa na fase aquosa e quem se difunde para dentro das partículas são os oligoradicaís²².

A pioneira teoria cinética em polimerização em emulsão e, também, a mais importante e aceita até hoje foi proposta por Smith-Ewart em 1948²⁹, Equação 1. Ela foi baseada no trabalho de Harkins, que havia discutido previamente o local da reação e a função das várias fases presentes de maneira qualitativa. A teoria de Harkins prevê que pouca ou nenhuma polimerização

ocorre nas gotas de monômeros, isso porque, em comparação com o número de micelas, a quantidade dessas gotas é ínfima. Porém, em 1973, na tentativa de se sintetizar PVC em partículas maiores, Ugelstad e colaboradores³⁰ mostraram que sistemas em que as gotas de monômeros podem ser pequenas e numerosas, com a ajuda de um álcool graxo, elas são capazes de competir pela absorção de radicais, agindo como um local de iniciação para a formação do polímero.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M]_p \bar{n} \frac{N}{N_A} \quad (1)$$

onde R_p é a taxa de polimerização, M é a quantidade de monômeros, $\bar{n}$ é o número médio de radicais em cada partícula, N é o número de partículas e N_A , a constante de Avogadro.

1.4 Processos de polimerização em emulsão

Dispersões coloidais obtidas por polimerização em emulsão geralmente são compostas por partículas com diâmetro na faixa de 50 a 500 nm, apresentam altas taxas de conversão e geram cadeias com alta massa molar. Isso porque, a fase contínua aquosa não permite um aumento abrupto na viscosidade do sistema e é excelente condutora de calor, devido à alta capacidade calorífica da água, fazendo com que a reação ocorra com bom controle da temperatura. Além disso, a distribuição dos radicais livres em diferentes partículas reduz a probabilidade da terminação. Como a água é o solvente utilizado, há redução de riscos ambientais e à saúde por não utilizar solventes orgânicos voláteis. Porém, esse tipo de polimerização também apresenta desvantagens quando comparada à polimerização convencional. A remoção dos aditivos utilizados na emulsão, como resíduos de surfactantes, é dificultada, assim eles permanecem no produto e podem acarretarem mudança nas propriedades do polímero final. O processo de remoção de água também pode aumentar o custo e a energia gasta na produção. E, por fim, os mecanismos de reação são ainda de difícil compreensão e controle devido ao sistema heterogêneo composto de duas fases imiscíveis entre si²⁷.

Uma polimerização em emulsão é um processo complexo e heterogêneo que pode envolver inúmeros reagentes. Tipicamente a reação envolve monômero, surfactante e iniciador, mas outros reagentes podem ser adicionados

dependendo da aplicação final. A reação pode ser feita em três processos distintos: polimerização em batelada (*batch*), semi-batelada (*semi batch*) e de modo contínuo. A reação em *batch*, comumente empregada em laboratório, todos os reagentes são adicionados de uma vez em um recipiente até a reação se completar. Devido à natureza exotérmica da reação de polimerização, esse método é difícil ser empregado em processos de larga escala.

No processo de *semi batch*, os reagentes são adicionados aos poucos ao longo da reação, o que permite controlar tanto o calor liberado, assim como as propriedades do látex formado, como a distribuição de tamanho das partículas, composição de uma copolimerização ou a porcentagem de sólidos que interfere diretamente nas propriedades reológicas do produto. Esse método é muito empregado na fabricação de adesivos e revestimentos. Já o processo contínuo, empregado na produção da borracha de estireno-butadieno, além dos reagentes adicionados, os produtos também vão sendo retirados ao longo da reação, se aproximando de uma condição estacionária. Esse processo tem as vantagens de baixo custo, qualidade consistente do látex, transferência de calor eficiente e redução de problemas com coagulação de partículas, além de possuir variedade na hora de combinar os diferentes tipos de reatores. Porém, tem menos flexibilidade de operação que o sistema de *semi batch*, causando menor controle das características do produto²³.

1.4.1 Monômeros

Os monômeros comumente empregados na polimerização em emulsão, mostrados na Tabela 1, têm pouca solubilidade em água e possuem um grupo vinílico do tipo $\text{CH}_2=\text{CHX}$ que permite a reação radicalar. A escolha dos monômeros se dá pela aplicação desejada, pois cada polímero tem propriedades únicas, evidenciadas pelas diferentes temperaturas de transição vítrea, que determina as características do polímero na temperatura de aplicação, como resistência mecânica e viscosidade.

Tabela 1. Monômeros tipicamente utilizados em uma polimerização em emulsão, estruturas químicas correspondentes e temperatura de transição vítrea (T_g) característica dos polímeros formados.

Monômero	Estrutura ²⁷	T_g (°C) ³¹
Estireno		100
Butadieno		-12* -105**
Metacrilato de metila		105
Ácido Acrílico		101
Acrilamida (emulsão inversa)		165
Acrilato de Metila		10
Acrilato de Butila		-54
2-cloro-1,3-butadieno (Cloropreno)		-36
Tetrafluoroetileno		119
Acetato de Vinila		34
Cloreto de Vinila		83

*(1,2-butadieno)

** (1,4-butadieno)

1.4.2 Iniciadores

Iniciadores são compostos formadores de radicais, responsáveis pela etapa da iniciação da polimerização radicalar, através da reação mostrada no Esquema 3, em que R^* representa um radical. A taxa de iniciação (R_i) é dada pela equação 2, em que f é a eficiência do iniciador, k_d é a constante de decomposição e $[I]$, a sua concentração. A eficiência de um iniciador é muito complexa e depende da propagação na fase aquosa, da eficiência de absorção e saída dos radicais das partículas, dos fenômenos de transferência e da terminação em fase aquosa³².

Esquema 3. Dissociação do iniciador.

Os iniciadores mais utilizados em polimerização em emulsão são aqueles que sofrem cisão homolítica e formação de radicais em temperaturas entre 50° e 100°, geralmente possuindo grupos peróxidos (-O-O-) ou azo (-N=N-). Eles podem ser solúveis em água ou na fase orgânica.

Os iniciadores solúveis em água mais comuns são os persulfatos de sódio, de amônio ou de potássio (Figura 7), que liberam os radicais de sulfato, SO_4^- , em temperaturas acima de 50 °C. Eles reagem com os monômeros na fase aquosa, formando oligômeros que, após atingir um tamanho crítico insolúvel, migram para dentro das micelas, onde ocorre a propagação.

Figura 7 – Representação da estrutura química do persulfato de potássio. Adaptada da referência³³.

Muitas vezes, o grupo sulfato é indesejado, pois não são removidos pela diálise, uma vez que aderem às superfícies das partículas por ligações químicas. Nesses casos, podem ser utilizados compostos não iônicos que são solúveis na

fase orgânica. Os mais comuns são o peróxido de benzoíla e o azoisobutironitrila (AIBN), mostrados na Figura 8.

Figura 8 – Representação das estruturas químicas do (a) AIBN e do (b) peróxido de benzoíla³³.

Iniciadores térmicos apresentam a desvantagem de uma taxa de formação de radicais relativamente lenta, que às vezes não é suficiente para reduzir a concentração de monômeros residuais requeridas para comercialização. Nesses casos, pode-se utilizar iniciadores que geram radicais através de reações redox que além de gerar radicais em taxas mais rápidas, não requer temperaturas elevadas para a reação ocorrer, geralmente abaixo de 50 °C e diminuem o tempo de indução da propagação, o que é uma vantagem em grandes escalas. Como agentes oxidantes podem ser utilizados persulfatos e peróxidos e como redutores, normalmente são utilizados o ácido ascórbico, metabissulfito de sódio, tetrametileno diamina, entre outros³⁴.

Podem ser ainda, utilizados fotoiniciadores que formam radicais OH• e H• com radiação gama. Eles praticamente não dependem da temperatura do sistema e, como é possível ligar e desligar a radiação a qualquer momento produzindo radicais de forma pulsada, pode-se estudar o tempo de crescimento do polímero e obter parâmetros cinéticos da reação. Porém, este tipo de polimerização é dificultada pela turbidez das dispersões coloidais^{35,22}.

1.4.3 Surfactantes

Os surfactantes recebem esse nome, pois são substâncias ativas na superfície do líquido em contato com o ar. São moléculas anfifílicas que possuem caudas hidrofóbicas, solúvel em fase orgânica e cabeças polares, hidrofílicas, solúvel na fase aquosa. As caudas são constituídas, geralmente, de hidrocarbonetos e a parte polar pode ser (i) aniônica, quando formada por grupos fosfatos, sulfonatos ou sulfatos, como o SDS, representado na Figura 9a, (ii)

catiônica, quando formada por sal de amônio quaternário, como o CTAB, representado na Figura 9b, ou (iii) neutra, quando formada por grupos polares etoxilados, como por exemplo, o comercialmente produzido, Tween20®, representado na Figura 9c.

Figura 9 – Estruturas químicas dos tensoativos (a) dodecil sulfato de sódio, SDS, (b) brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB e (c) Tween 20®³⁶.

Os tensoativos aniônicos representam a maior parte desse grupo de moléculas, sendo também o mais utilizado pela indústria, principalmente cosmética na produção de sabonetes, shampoos e detergentes. Os catiônicos são utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos por possuírem uma melhor adesão em sólidos. Devido à presença de carga em sua estrutura química, ambos são sensíveis a mudanças de pH ou força iônica do meio. Já os tensoativos não iônicos não são fortemente influenciados pela presença de eletrólitos, porém são bastante dependentes da temperatura, sendo que a sua solubilidade diminui com o aquecimento, uma vez que as interações com a água não são tão fortes como em substâncias carregadas. Existe ainda uma quarta classe de surfactantes, os anfóteros que possuem as duas cargas, porém não são tão utilizados devido ao seu alto custo, mas podem ser encontrados em produtos que visam diminuir a irritabilidade ocular³⁶.

Uma das principais características de um surfactante é a capacidade de auto-associar em micelas, a partir de uma determinada concentração, chamada de concentração micelar crítica (CMC), que depende da estrutura química do surfactante. As micelas são formadas devido ao efeito “hidrofóbico”. O processo de micelização é dirigido pelo ganho entrópico oriundo da liberação das moléculas de água de hidratação das caudas hidrofóbicas, que são liberadas para o meio quando a auto-associação ocorre. As estruturas auto-associadas

apresentam as caudas hidrofóbicas voltadas para o interior das micelas a fim de diminuir as interações com o meio aquoso, e expõem as cabeças hidrofílicas para o meio aquoso, em uma estrutura tridimensional representada na Figura 10. A formação de micelas no seio da solução ocorre concomitantemente com a formação de uma monocamada na interface líquido-ar.

Figura 10 – Formação de micelas de um surfactante em meio aquoso. Adaptada da referência³⁶.

1.4.4 Outros Reagentes

Os reagentes adicionados na polimerização em emulsão são escolhidos dependendo principalmente da sua aplicação e da estrutura química do polímero, pois alguns desses aditivos devem ter interagir no sistema. Alguns iniciadores contêm o grupo sulfato que interage com a água formando HSO_4^- , alterando a eficiência na formação de radicais por consequência da diminuição do pH do meio. Nesse caso, a reação pode ser feita em soluções tampão para prevenir e controlar essas alterações. Da mesma forma, eletrólitos também podem ser adicionados para controlar a força iônica do meio e a hidrólise do surfactante. Agentes de transferência de cadeia também são adicionados frequentemente para diminuir a massa molar do polímero final.

Aditivos como bactericidas, fungicidas e antioxidantes também podem fazer parte da síntese de materiais que ficarão expostos ao meio ambiente são

vulneráveis às mudanças climáticas e a ação de fungos e bactérias e precisam ser protegidos. Nesse caso, pode-se ainda adicionar absorventes de luz ultravioleta que absorve a radiação e emite a energia em forma de calor, protegendo o polímero contra a degradação por quebra de ligações da radiação solar.

Modificadores reológicos são outros aditivos comuns a síntese de polimerização em emulsão, pois muitas de suas formulações, como as tintas, requerem uma viscosidade específica para aplicação. Isso pode ser feito através da adição de polímeros solúveis em água, que aumentam a viscosidade da fase aquosa ou interagem com a superfície das partículas fazendo com que elas fiquem mais próximas entre si³³.

1.5 Estabilidade Coloidal

Um sistema coloidal é aquele que possui pelo menos dois componentes, sendo uma fase dispersa com dimensões de 1 nm a 1 µm em uma fase contínua, mostrado na Figura 11. Seu nome vem do grego “kola” devido à sua aparência branca parecida com a cola, que antigamente acreditava-se que era constituída de apenas uma fase. Uma das principais características do sistema coloidal é possuir uma grande área superficial devido ao pequeno tamanho das partículas dispersas. Isso faz com que o sistema tenha características únicas, possuindo diversas aplicações que vão desde a indústria alimentícia e farmacêutica até a indústria de materiais e nanotecnologia³⁷.

Figura 11 – Domínio coloidal em escala com tamanhos de partículas e pigmentos³⁷.

Outra importante característica desses sistemas é a capacidade de causar espalhamento de luz (efeito Tyndall), as partículas coloidais têm dimensões menores ou semelhantes ao comprimento de onda da luz visível, o que faz com que elas interajam com a luz, causando espalhamento em todas as direções, o que resulta na turbidez das dispersões. Como esse espalhamento depende da forma e do tamanho da partícula, ele é muito utilizado em técnicas de análises que utilizam dessa propriedade afim de se determinar o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas no sistema. Quanto maior a partícula, mais intenso será o fenômeno de espalhamento de luz³⁸.

Para compreender melhor a ciência de coloides, é crucial estudar os tipos de forças intermoleculares e interpartículas que atuam no sistema. Elas determinam a estabilidade do sistema. As forças de van der Waals, por serem atrativas, são a principal causa de agregação das partículas e afetam o comportamento dos sistemas coloidais. A magnitude relativa dessas interações depende da natureza das partículas e da distância entre elas. Portanto, as interações podem ser escritas como a energia potencial (V) em função da distância (r), equação 3, em que o sinal negativo representa atração³⁷.

$$F(r) = - \frac{dV(r)}{dr} \quad (3)$$

As interações de van der Waals são de curta distância ($F(r) \propto 1/r^6$) e podem ser classificadas em três tipos: dipolo permanente-dipolo permanente (Keesom), dipolo-permanente-dipolo induzido (Debye) e dipolo induzido-dipolo induzido (London). Sendo que essa última, por não depender de nenhum tipo de polaridade ou carga induzida, está sempre presente, sendo a causa da instabilidade de sistemas coloidais³⁹. A estabilidade coloidal está relacionada à agregação das partículas, que pode se dar a partir de (i) floculação seguida de coagulação e sedimentação ou (ii) de sedimentação, floculação e coagulação, como ilustra a Figura 12.

Figura 12 – Possíveis processos que ocorrem em sistemas coloidais, que levam à instabilidade.

Para haver estabilidade é preciso que haja uma força repulsiva de maior intensidade que as atrativas, mantendo as partículas afastadas umas das outras na solução. A maioria das partículas adquirem carga quando em contato com um solvente polar, devido às dissociações de grupos na superfície, ou pela adsorção e dissolução de íons pela presença do próprio solvente. No caso das partículas poliméricas, a carga é proveniente, principalmente, da cabeça polar dos surfactantes iônicos. O modelo da dupla camada elétrica, desenvolvida por Gouy e Chapman, representado na Figura 13a, mostra o comportamento dessas cargas dividido em duas regiões, uma camada interna envolvendo íons adsorvidos com carga oposta à da superfície, chamada camada de Stern e uma camada mais externa, a camada difusa, composta de contra íons e co-íons pontuais que, se movimentam aleatoriamente, e seguem a distribuição de Boltzmann. No modelo, a superfície é considerada plana, de tamanho finito e igualmente carregada. Essa distribuição de cargas, desde o interior da solução até a superfície da partícula, gera uma diferença de potencial. Quanto maior for a diferença de potencial, maior será o potencial repulsivo e, portanto, maior será a estabilidade coloidal³⁸. O potencial decai com a distância interpartícula, de maneira linear até a camada de Stern e depois, de maneira exponencial, Figura 13b.

Figura 13 – Representação da dupla camada dielétrica do modelo de Gouy-Chapman (a) e decaimento do potencial com a distância (b)³⁷.

Para superfícies altamente carregadas ou grande distância interpartículas, existe uma forte repulsão e à medida que essa distância diminui ou quando o potencial se aproxima de zero, as forças de atração do tipo van der Waals se tornam mais intensas, causando a agregação das partículas. O balanço entre as forças de atração e repulsão é a base da teoria DLVO, chamada assim, pois foi desenvolvida de maneira independente pelos cientistas Derjaguin, Landau, Verwey e Overbek na década de 40 e expressa o potencial total (V) como a simples soma entre o potencial repulsivo (V_R) e o potencial atrativo (V_A), Equação 4. A dependência de V , V_R e V_A com a distância interpartículas está representada na Figura 14.

$$V = V_R + V_A \quad (4)$$

Figura 14 – Curva de energia potencial total (V) em função da distância entre as partículas. Adaptada da referência³⁷.

A estabilidade coloidal depende das condições do meio, como pH e concentração de eletrólitos, que influenciam o tamanho da dupla camada elétrica e da morfologia da partícula. Com o aumento da força iônica do meio ($V_R(2)$), a espessura da camada elétrica diminui, conseqüentemente as partículas se aproximam com maior facilidade e coagulam. A Figura 11 mostra duas situações, uma em que a repulsão predomina fazendo com que o sistema seja estável em todas as distâncias interpartículas (curva $V(1)$) e uma segunda em que as forças repulsivas são mais fracas (curva $V(2)$). Nesse caso, é possível observar um mínimo secundário, em que as partículas se encontram muito próximas umas das outras, porém, se trata de uma floculação reversível em que elas voltam a se separar com a agitação do sistema. Se as partículas forem grandes suficiente, esse efeito é facilmente observado. Com a aproximação das partículas, através de um potencial baixo em que a repulsão é mínima, o sistema atinge a concentração de coagulação crítica (CCC), em que o sistema se desestabiliza com a coagulação das partículas. Abaixo dessa concentração, as interações são puramente atrativas em todas as distâncias⁴⁰.

2 OBJETIVOS

- (i) Sintetizar e caracterizar nanopartículas poliméricas de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS), utilizando dois surfactantes iônicos, na ausência e presença de cafeína através de polimerização em emulsão e;
- (ii) avaliar a formação de filmes finos a partir das dispersões poliméricas obtidas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Para as polimerizações em emulsão foram utilizados como monômeros MMA (M55909, M 100,12 g mol⁻¹) da Sigma-Aldrich e estireno (132790025, M 104,15 g mol⁻¹) da Acros Organics, os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB, dodecil sulfato de sódio, SDS, e a cafeína (W222402, M 194,19 g mol⁻¹) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Os iniciadores Azoisobisbutironitrila, AIBN, foi gentilmente cedido pela Produquímica e o persulfato de potássio, KPS (P3649.01.AE, M 270,32 g mol⁻¹) adquirido da Labsynth Ltda. Para os testes de estabilidade coloidal, foi utilizado NaCl fornecido pela Labsynth Ltda., Brasil. Tetrahydrofurano (THF, 01T1008.01.BJ, M 72,11 g mol⁻¹) utilizado nas medidas de massa molar adquirido da Labsynth Ltda. Para o ensaio biológico foram utilizadas culturas de *Candida albicans* ATCC (American Type Culture Collection) 90028, placas de Müller-Hinton Ágar (MHA, 70191) e solução de D-glucose (G8270) obtidos da Sigma-Aldrich.

3.2 Síntese das nanopartículas poliméricas

As partículas foram sintetizadas em um balão de três bocas contendo agitador mecânico, condensador e balão com nitrogênio em uma chapa de aquecimento com termopar, como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Sistema utilizado para a síntese de nanopartículas poliméricas.

No balão foram adicionados 140 mL de solução surfactante em água destilada, nas concentrações de 10 mmol L^{-1} no caso do SDS e 1 mmol L^{-1} para o CTAB, ambas acima da CMC. O sistema é purgado com N_2 e aquecido até 80°C , para garantir grande quantidade de radicais livres e promover a rápida conversão de monômero a polímero. Após atingir essa temperatura, foi adicionado 0,5g de iniciador (AIBN) dissolvido em 10 mL de monômero. A reação prossegue por duas horas em temperatura constante sob agitação mecânica de 500 rpm e atmosfera de N_2 provida pelo balão. Quando a reação envolve cafeína, a mesma é adicionada no início, antes de começar o aquecimento, em concentração de 5 g L^{-1} , o que corresponde a aproximadamente 7,5% da concentração de monômero no meio reacional. Esse valor corresponde a aproximadamente 25 mmol L^{-1} , em que já foi observada a ação fungicida da cafeína. Para as dispersões sintetizadas na ausência de surfactante, foi utilizado o mesmo sistema. Porém, o meio dispersante era composto somente de água destilada e o iniciador utilizado foi o KPS, adicionado diretamente na água, ao

invés do AIBN e a concentração de cafeína foi de 1 g L^{-1} que corresponde a 1,5% da concentração de monômeros no meio reacional. A Figura 16 mostra que a polimerização sem surfactante é dificultada em concentrações muito altas de cafeína (10 g L^{-1}). Em polimerizações com concentração muito baixa de cafeína ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), restava muito monômero sem reagir. Por essa razão, para os estudos preliminares das dispersões sem surfactante, a concentração de cafeína foi estabelecida em $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

Figura 16 – Polimerizações sem surfactantes em (a) $0,1 \text{ g L}^{-1}$ (b) $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) 10 g L^{-1} de cafeína.

Após a síntese, as dispersões foram dialisadas, como mostra a Figura 17, em membrana de celulose de 14.000 MW da Viskase Corporation. A diálise foi acompanhada por medidas de condutividade do meio externo à membrana. Quando esta atingiu aproximadamente $5 \mu\text{S cm}^{-1}$, a diálise foi finalizada.

Figura 17 – Representação da diálise.

Fonte: Adaptado de www.comis.med.uvm.edu, acessado em 09/03/2018.

3.3 Caracterização das soluções de surfactante e cafeína

As soluções contendo os surfactantes, CTAB e SDS, foram caracterizados por tensiometria pelo método do anel de Du Nouy, utilizando o tensiômetro Krüss K100, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ para determinar os valores da concentração micelar crítica (CMC), além de calcular a área da cabeça polar e a quantidade de moléculas em excesso na superfície. Foram feitas, também, medidas de condutividade dos tensoativos com e sem cafeína afim de determinar a sua influência na auto-associação dos tensoativos. A condutividade dessas soluções também foi avaliada, utilizando o condutímetro DM-32 da Digimed para determinar o grau de dissociação de contra-íons, α_{cmc} e a CMC. Ambos mostrados na Figura 18.

Figura 18 – (a) Tensiômetro Krüss K100 utilizado nas medidas de tensão superficial e (b) Condutímetro Digimed utilizado nas medidas de condutividade.

A tensão superficial, γ , é definida como o trabalho (W) requerido para aumentar a área superficial em uma certa quantidade, em um processo isotérmico e reversível, por isso, sua unidade é dada, geralmente, em N m^{-1} ⁴¹:

$$\gamma = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_T \quad (5)$$

A Figura 19 mostra que as moléculas no interior sofrem forças atrativas em todas as direções fazendo com que a resultante seja zero. Porém, as moléculas na superfície, possuem uma resultante que tende a puxá-las para baixo a fim de diminuir a área de interface líquido-ar, ou seja, na forma esférica, pois não há um equilíbrio de forças com as moléculas vizinhas. Quanto mais forte as interações intermoleculares de uma substância, maior será a tensão superficial. Por exemplo, a $20 ^\circ\text{C}$, os valores de tensão superficial do mercúrio,

que possui ligações metálicas, da água, que apresenta ligações de hidrogênio e do hexano, que apresenta somente interações de van der Waals, são 485 mN m⁻¹tem, 72,8 mN m⁻¹ e 18 mN m⁻¹ ³⁷, respectivamente.

Figura 19 – Comportamento das forças resultantes das moléculas na superfície de um líquido que causam a tensão superficial. Adaptada da referência³⁶.

Quando um tensoativo é adicionado em água, ele se estrutura na interface líquido-ar de modo que a cabeça polar interaja com a água e a cauda hidrofóbica fique voltada para cima, interagindo com o ar. Como essas interações são do tipo van der Waals, bem mais fracas que as ligações de hidrogênio da água, a tensão superficial é diminuída até atingir um valor praticamente constante, que corresponde à saturação da superfície. Nesta situação, ocorre a formação de micelas na solução, as quais estão em equilíbrio dinâmico com a monocamada na interface líquido-ar e os monômeros livres de tensoativo, não alterando a tensão superficial. A concentração de tensoativo na qual esta situação prevalece é denominada de concentração micelar crítica (CMC).

Existem vários métodos para medir a tensão superficial de um líquido como o da placa de Wilhelmy, da ascensão capilar, da estalagmometria, da pressão máxima da bolha, ou ainda da gota pendente. Neste estudo, foi utilizado o método do anel de Nouy, publicado em 1919⁴², Figura 20. A força necessária para separar o anel do líquido é medida por:

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi r_{anel}} \quad (6)$$

Em que r_{anel} é o raio do anel, F a força medida para puxar o anel da superfície e β , o fator de correção, tabelado, que depende das dimensões do anel e da natureza da superfície³⁸.

Figura 20 – Método do anel de Nouy utilizado para medida de tensão superficial. O Ângulo de contato entre o líquido e o anel de Pt é considerado 0°. Adaptada da referência³⁸.

A razão entre os coeficientes angulares das retas de um gráfico de condutividade em função da concentração e tensoativo fornece uma estimativa do grau de dissociação do contra-íon, α_{mic} , dado pela equação 7, onde S_2 é a quantidade de contra-íons que está fazendo par iônico com as cargas das cabeças carregadas do tensoativo e S_1 é a quantidade de contra-íons livres em solução. Essa é uma aproximação pois as contribuições dos monômeros e das micelas não são consideradas.

$$\alpha_{mic} = \frac{S_2}{S_1} \quad (7)$$

Em que, S_1 e S_2 são determinados a partir dos coeficientes angulares das retas antes e após a CMC, respectivamente.

3.4 Técnicas de caracterização das dispersões poliméricas

3.4.1 Espalhamento de luz

Para as medidas de potencial- ζ e diâmetro médio de partículas, as dispersões foram diluídas setenta e cinco vezes e caracterizadas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) utilizando-se o Zetasizer Nano ZS90 da Malvern.

O espalhamento de luz dinâmico (do inglês Dynamic Light Scattering, DLS) relaciona o tamanho das partículas com o movimento Browniano, causando pelo choque com as moléculas do solvente. As flutuações de densidade e de índice de refração resultantes do movimento Browniano das

partículas podem ser correlacionadas para um dado período de tempo, através da função de auto-correlação, G , da luz espalhada em função do tempo de correlação, τ , que se transforma em uma exponencial no caso de amostras monodispersas⁴³:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (8)$$

Partículas pequenas apresentam maior frequência de flutuações, ou seja, menor tempo de relaxação, enquanto partículas grandes apresentam menor frequência, ou maior tempo de relaxação. O tempo de relaxação é extraído da função de auto-correlação e está diretamente relacionado com o coeficiente de difusão (D) das partículas. A equação de Stokes-Einstein para esferas rígidas relaciona D com o diâmetro hidrodinâmico $d(H)$:

$$d(H) = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (9)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η a viscosidade do meio.

O diâmetro obtido por essa técnica é referente aquele de uma esfera, que tem o mesmo coeficiente translacional, ou seja, se a partícula a qual se deseja descobrir o valor do diâmetro se afasta muito da forma de uma esfera, essa técnica pode não ser ideal. Além disso, como esse coeficiente está relacionado a difusão da partícula no meio, ele também depende também da estrutura da superfície da partícula e da força iônica do meio⁴³.

O valor do potencial- ζ está diretamente relacionado com a carga da superfície e com o potencial repulsivo (V_R). O potencial- ζ pode ser determinado através da medição da mobilidade eletroforética (u), que relaciona a velocidade de deslocamento das partículas sob uma diferença de potencial elétrico, num meio de viscosidade (η), através da equação de Smoluchowski⁴⁴:

$$\zeta = \frac{u\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (10)$$

Em que u é dada na unidade $m^2 V^{-1} s^{-1}$, ε é a constante dielétrica do solvente e ε_0 é a permissividade no vácuo.

O potencial- ζ é utilizado para entender melhor a estabilidade dos sistemas coloidais, sendo um indicativo da magnitude das forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas. Quanto maior for o valor do potencial- ζ , maior será a repulsão eletrostática entre as partículas, conseqüentemente, maior a estabilidade do sistema. A energia térmica de qualquer sistema pode ser calculada por $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Portanto, a 298 K (temperatura ambiente), a energia térmica será de $4,11 \times 10^{-21} \text{ J}$, que convertida para unidade de elétron-volt resulta em $2,57 \times 10^{-2} \text{ V}$ ou 25,7 mV. Este seria o valor limite para desestabilizar o sistema a 298 K. Por esta razão, há uma regra prática que diz que dispersões coloidais devem ter potencial- ζ maior que |30 mV| para garantir estabilidade coloidal, ou seja, para valores menores que este, só a agitação térmica já será suficiente para provocar agregação devido às forças de van der Waals.

Para as medidas de massa molar foram preparadas cinco soluções de cada amostra em THF nas concentrações de 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mg L⁻¹, que foram colocadas em cubetas de quartzo, e analisadas através do espalhamento de luz com o Zetasizer Nano SZ90. Os valores de dn/dC utilizados foram 0,185 para o PS e 0,008 para o PMMA.

A massa molar média ponderal, $\overline{M}_w$, foi obtida através de medidas de espalhamento de luz a 90° e λ de 632,8 nm. Os gráficos referentes às amostras podem ser observados nos Anexos 7, 8 e 11. A análise é feita utilizando-se a relação de Rayleigh que descreve a intensidade de luz espalhada por uma partícula em solução, equação 11.

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{\overline{M}_w} + 2CA_2 \right) \frac{1}{P(\theta)} \quad (11)$$

onde K é uma constante óptica definida pela equação 12, C é a concentração em mg L⁻¹, R_θ é a razão Rayleigh de intensidade de luz espalhada em um dado ângulo, $\overline{M}_w$, A_2 é o segundo coeficiente virial, $1/P(\theta)$ é o fator forma dependente do ângulo, o qual se aproxima de 1 para casos de partículas pequenas em que o espalhamento é isotrópico.

$$K = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\tilde{n}_0 \frac{d\tilde{n}}{dC} \right)^2 \quad (12)$$

onde N_A é o número de Avogadro, λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo, $\tilde{n}_0$ é o índice de refração do solvente e $\frac{d\tilde{n}}{dc}$ é o índice de refração dependente do solvente e do soluto⁴⁵.

O resultado é um gráfico de $KC/R_0P(\theta)$ em função da concentração do analito. A inclinação dessa reta é dada por duas vezes o segundo coeficiente virial (A_2), termo que indica a interação do polímero com o solvente. Quanto maior o coeficiente, maior a interação polímero-solvente. Já o intercepto é dado pelo inverso da massa molar, em $g\ mol^{-1}$.

A densidade numérica de partículas por volume (N_p) é calculada utilizando-se o valor do diâmetro obtido por DLS, a densidade do polímero e a equação do volume de uma esfera dada pela equação 13, em que r é o raio. Para isso, foi colocado 1,0 mL da dispersão sobre placa de Petri, que foi deixada em estufa a 60 °C até massa constante. Já a taxa de conversão, é calculada pela massa final obtida. Como não é possível distinguir exatamente a massa na cafeína, as dispersões sintetizadas em sua presença não apresentam um valor confiável de conversão, mas ainda assim, próximos daqueles obtidos para as sínteses sem cafeína correspondentes.

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (13)$$

3.4.2 Estabilidade coloidal

A estabilidade coloidal das dispersões poliméricas foi analisada na presença de NaCl nas concentrações de 0,010 mol L⁻¹, 0,1 mol L⁻¹, e 1,0 mol L⁻¹. Para as dispersões sintetizadas com o CTAB, as análises foram feitas com N_p igual a 1×10^{11} partículas mL⁻¹ e para aquelas com SDS, o N_p foi de 5×10^{12} partículas mL⁻¹. Isso foi necessário porque as partículas sintetizadas com o surfactante aniônico são muito menores que as sintetizadas com o surfactante catiônico, necessitando uma maior quantidade para as dispersões apresentassem transmitâncias iniciais próximas umas das outras. Para este estudo, foram tiradas fotografias das dispersões após 4 horas e 20 horas.

3.5 Técnicas de caracterização das nanopartículas poliméricas

3.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi feita utilizando-se o equipamento Q10 da TA Instruments disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A análise foi feita com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 150 °C, a fim de verificar a temperatura de transição vítrea (T_g) para os polímeros obtidos nas sínteses.

3.5.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho

As partículas foram secas e o polímero resultante foi analisado por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier no modo reflectância total (FTIR-ATR), no equipamento Perkin Elmer Frontier com cristal de seleneto de Zinco (ZnSe) disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.5.3 Microscopia de força atômica (AFM)

As mesmas soluções utilizadas no espalhamento de luz foram pingadas sobre lâminas de Si/SiO₂ e, após secagem, foram analisadas por microscopia de força atômica, AFM (Pico SPM-LE Molecular Imaging) com janelas de varredura de 5,0 µm x 5,0 µm e 1,0 µm x 1,0 µm.

A base da Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) é a medida das forças entre uma sonda e a superfície da amostra estudada. A varredura é feita por meio de uma ponta piramidal (~100 Å de diâmetro e de comprimento de µm) que está localizada na extremidade livre do cantiléver (~100 a 200 µm de comprimento). O conjunto cantiléver-ponta geralmente usado é composto por nitreto de silício, mas dependendo do tipo de análise realizado pode-se usar pontas recobertas por outros materiais, como por exemplo W₂C, ouro ou mesmo monocamadas orgânicas ou proteínas. Forças repulsivas ou atrativas entre ponta e amostra fazem com que o cantiléver seja repellido ou atraído pela superfície da amostra. Um fotodetector mede a deflexão do laser causado pelo movimento do cantiléver durante a varredura, permitindo assim a geração da imagem topográfica da superfície da amostra em um computador (Figura 21). A aproximação entre ponta-amostra é feita pelo scanner. Este pode mover a sonda sobre a amostra ou mover a amostra sob a

sonda. O sistema de varredura de um microscópio de AFM é sensível a distâncias extremamente pequenas e isto é possível graças ao uso de cerâmicas piezoelétricas, as quais geram a movimentação necessária (nas direções x, y e z) para a obtenção de imagens tridimensionais. Estes sistemas também são usados para levar a amostra até o cantiléver ou vice-versa. As dimensões varridas podem variar desde alguns Ângstrons até centenas de micra nos eixos x e y e no eixo vertical z de décimos de Angstrom a alguns micra⁴⁶.

O estudo da dinâmica do cantilever pode ser feito por analogia a lei de Hooke, equação 14, sendo que a constante é determinada pelo material do qual a sonda é feita, que interfere na sensibilidade da medida.

$$F = -kx \quad (14)$$

Um laser é incidido na parte de trás do cantilever, Figura 16, que quando sofre deflexões causadas pela topografia da amostra do cantilever causa uma mudança de ângulo no feixe refletido que é percebida por um fotodetector sensível à posição (PSD). Esse fotodetector possui quatro zonas e, quando há um deslocamento do cantilever um deles detecta mais luz que o outro, produzindo um sinal proporcional à essa deflexão que depende da força da interação entre a amostra e a ponta. Essa deflexão causa uma mudança na oscilação do cantilever e essa modificação na trajetória do laser é captada pelo detector e o perfil topográfico é traçado. O equipamento fica dentro de uma câmara acústica protegido de qualquer som ou vibração que possa interferir na obtenção da imagem.

Figura 21 – Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão do laser causado pelo movimento da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de laser incidente⁴⁶.

3.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as dispersões foram diluídas cinco vezes, gotejadas em grade de Cobre 200 MESH com filme de Formvar/Carbono da KOCH Electron Microscopy LTDA. Foi utilizado o microscópio Jeol JEM 2100 disponível no LNNano, em Campinas, Figura 22.

Figura 22 – Fotografia de um microscópio eletrônico de transmissão semelhante ao utilizado neste trabalho.

O microscópio eletrônico de transmissão utiliza uma fonte de emissão de elétrons, conhecida como canhão de elétrons, neste caso, um filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6). Esse canhão emite elétrons a alta tensão ($\sim 200\text{kV}$) por emissão termiônica, passando tipicamente por três lentes condensadoras eletromagnéticas independentes. Quando esse feixe de alta energia atinge a amostra, são produzidas diferentes interações (espalhamentos elásticos e inelásticos) que são analisados por detectores instalados na coluna do microscópio. Por fim, uma imagem é produzida através de uma câmera com dispositivo de carga acoplada (CCD)^{47,48}.

3.6 Medida de brilho dos filmes poliméricos

A definição de brilho considera a luz refletida a partir da superfície, a qual depende da rugosidade e dos ângulos de incidência (ϕ_{inc}) e refletido (ϕ_{ref}). Para medir a refletância da luz $\phi_{\text{inc}} = \phi_{\text{ref}}$, como mostra a Figura 23a. Se a superfície for muito rugosa, a luz espalhará em todas as direções (Figura 23b) e a intensidade de luz refletida diminuirá consideravelmente. Há equipamentos específicos para este tipo de medida. Por exemplo, para tintas as medidas seguem a norma DIN EN ISO 2813⁴⁹, onde a luz refletida é medida a 20° , 60° e 85° , para caracterizar superfícies com alto brilho, semi-foscas e foscas, respectivamente. As dispersões poliméricas obtidas na ausência e presença de cafeína foram gotejadas sobre lâminas de Si/SiO_2 , que são altamente refletoras, e colocadas para secar em estufa por 2h a 50°C e por 30 min a 120°C . As medidas de luz refletida foram realizadas no elipsômetro DRE EL02XL (DRE GmbH, Alemenha), Figura 23c, com laser He-Ne ($632,8\text{ nm}$) de potência incidente de $1,21\text{ mW}$ e nos ϕ_{inc} e ϕ_{ref} de 50° , 60° e 80° , não foi possível medir em ângulos menores. A refletância em % foi determinada a partir da leitura da potência de luz refletida que chegou no diodo de quatro quadrantes em relação à incidente.

Figura 23 – Incidência de radiação com ângulo (ϕ_{inc}) e refletida a partir de (a) superfície lisa e (b) superfície rugosa. (c) Elipsômetro utilizado para fazer as medidas de refletância.

3.7 Ensaio microbiológico

A colônia de *C. albicans* ATCC (American Type Culture Collection) 90028 foi reativada em placas de Müller-Hinton Ágar, ficando incubados a 37 °C por 24h. Em seguida, colônias isoladas do fungo foram transferidas para o meio isotônico, solução D-glucose 0,264 M, o ajuste da concentração foi feito em 625 nm de aproximadamente 10^8 UFC mL⁻¹ de acordo com a escala de McFarland 0,5. As propriedades antifúngicas foram avaliadas utilizando o método de contagem das unidades formadoras de colônia (UFC) após 30 min e 48h de interação entre os filmes poliméricos e a suspensão de microrganismo. Os filmes poliméricos para esse experimento foram obtidos por casting em lamínulas de vidro partindo de filmes obtidos das dispersões de PMMA/CTAB e PMMA/CTAB/caf, diluídas duas vezes, a secagem foi realizada em duas etapas para obter um filme mais homogêneo, primeiramente foi deixado 1h a 50 °C, em seguida, 20 min a 120 °C. Em seguida, 60 µL da suspensão foi colocada na superfície do filme a temperatura ambiente (25 ± 1 °C) e mantido em uma câmara úmida para evitar a secagem da suspensão de microorganismo. Após o tempo de interação estipulado, as lamínulas com os microrganismos foram transferidas para tubos Falcons, foram realizadas sucessivas diluições para serem plaqueadas em MHA, as placas foram incubadas a 37 °C por ~ 24h e então foi realizada a contagem das colônias formadas e os dados foram expressos em log (UFC mL⁻¹). O controle negativo foi realizado nas lamínulas de vidro puras e controle positivo foi feito com a solução de cafeína 1,5 g L⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das soluções de cafeína

As soluções de tensoativos na ausência e na presença de cafeína na concentração de 5 g L^{-1} foram avaliadas, assim como, a tensão superficial da água pura em função da concentração de cafeína.

4.1.1 Tensão superficial

Primeiramente, foi medida a tensão superficial de soluções aquosas em função da concentração de cafeína. A tensão superficial da água pura foi determinada como sendo $73 \pm 4 \text{ mN m}^{-1}$ em 21°C e, à medida em que a cafeína foi adicionada, esse valor decresceu em dez unidades de maneira não-linear, para aproximadamente $63 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$ em 20 g L^{-1} , máxima solubilidade da cafeína em água nessa temperatura, como mostra a Figura 24. Essa diminuição da tensão superficial pode estar associada com a orientação dos grupos metila na estrutura da cafeína, que se posicionam na interface líquido-ar.

Figura 24 – Tensão superficial da água em função da concentração de cafeína.

Em seguida, foram feitas soluções de diferentes concentrações dos tensoativos na ausência e na presença da cafeína 5 g L^{-1} . As Figuras 25 e 26 mostram a variação da tensão superficial (γ) em função do logaritmo neperiano da concentração de CTAB e SDS, respectivamente, sem cafeína e com cafeína,

assim como o ajuste linear para a inclinação inicial da curva (até a CMC). As medidas foram realizadas na temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Figura 25 – Valores médios de tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração do CTAB na ausência (a) e na presença de 5 g L^{-1} de cafeína (b), a $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$. As linhas vermelhas representam ajustes lineares na faixa de concentração anterior à CMC; as equações correspondentes estão apresentadas abaixo dos gráficos, assim como o R^2 .

Figura 26 – Valores médio de tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração de SDS na ausência (a) e na presença de 5 g L^{-1} cafeína (b), a $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$. As linhas vermelhas representam ajustes lineares na faixa de concentração anterior à CMC; as equações correspondentes estão apresentadas, assim como os valores de R^2 .

A equação da isoterma de Gibbs permite calcular a concentração superficial em excesso, Γ (expressa em mol/m²), na interface líquido-ar e a área ocupada por cada molécula de tensoativo:

$$\Gamma = - (RT)^{-1} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) \quad (15)$$

onde R é a constante dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura em K e $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}$ é dado pela inclinação (slope) das retas.

A partir da multiplicação do valor de Γ pelo número de Avogadro é possível estimar o número de moléculas por área. A área ocupada pela cabeça polar do tensoativo na interface líquido-ar pode ser estimada através do inverso de Γ ³⁹..

$$A = 1/\Gamma \quad (16)$$

A Tabela 2 mostra os valores de CMC, Γ (número de moléculas por área) e A calculados a partir dos ajustes lineares (Figuras 21 e 22) e equações 15 e 16.

Tabela 2. Valores de CMC (mmol L⁻¹), Γ (número de moléculas por m²) e A (nm²) calculados a partir dos ajustes lineares (Figuras 25 e 26) e equações 15 e 16 para os tensoativos CTAB e SDS, na ausência e presença de cafeína (caf).

	CTAB		SDS	
	Sem caf	Com caf	Sem caf	Com cafeína
Γ (moléculas m ⁻²)	2,0x10 ¹⁸	1,4x10 ¹⁸	1,8x10 ¹⁸	1,6x10 ¹⁸
CMC (mmol L ⁻¹)	1,0	1,0	8,0	8,0
Área (nm ²)	0,51	0,69	0,54	0,60

Aproximando a estrutura da cabeça polar do surfactante para um disco, com área igual a πr^2 , onde r seria a distância interatômica, é possível estimar a área teórica. No caso do CTAB, o comprimento de ligação C-N é 1,47 Å, levando ao valor de 6,79 Å² de área teórica, que é quase 8 vezes menor que o valor determinado na Tabela 2 (51 Å²). No caso do SDS, o comprimento teórico da ligação S=O é de 1,42 Å, fazendo com que a área teórica seja de 6,33 Å², o que seria quase 9 vezes menor que a área estimada na Tabela 2 (54 Å²). Essa diferença ocorre, pois, o valor teórico foi calculado pelo comprimento de ligação não considera a camada de hidratação das cabeças polares, nem a presença de contra-íons. Os valores calculados pelas isotermas de Gibbs, de CMC e do

tamanho da cabeça polar para cada surfactante, estão coerentes com aqueles encontrados por Nakahara e colaboradores⁵⁰. Para o CTAB, a CMC foi de 0,98 mmol L⁻¹ e área de 0,55 nm², já para o SDS esses valores foram de 8,21 mmol L⁻¹ e 0,54 nm², respectivamente.

O resultado mais interessante se refere ao valor de área estimado para o sistema CTAB na presença de cafeína, que foi 36% maior do que o valor determinado para CTAB puro, evidenciando uma possível interação cátion- π entre a cabeça catiônica do CTAB e elétrons π do anel aromático da cafeína. Nos sistemas de SDS, a presença da cafeína aumentou em 10% a área da cabeça, o que está dentro do erro experimental.

4.1.2 Condutividade iônica

Foram feitas medidas de condutividade com as mesmas soluções de CTAB e SDS, na presença e ausência de cafeína. Os tensoativos possuem os contra-íons Br⁻ e Na⁺, respectivamente, que causam um aumento na condutividade com o aumento da concentração de surfactante, como mostra a Figura 27. Porém, após a CMC, ocorre a formação de micelas que, por ser um agregado, não se move tão rapidamente com os monômeros ou os contra-íons. Sendo assim, a condutividade já não aumenta tanto e, conseqüentemente, a inclinação da reta diminui após esse ponto.

Figura 27 – Condutividade em função das concentrações de tensoativos na presença e na ausência de cafeína medidas a (23 ± 1) °C.

A técnica de condutometria é sensível à difusão dos íons e, como o sódio tem uma mobilidade maior que o brometo em água, a sua condutividade também é maior. Ao contrário da tensão superficial, que só mede forças na interface líquido-ar, a condutividade analisa o seio da solução e é um bom método para se determinar a CMC de tensoativos iônicos. Para tais medidas, os gráficos da Figura 26 foram separados para a obtenção da equação de cada reta, ver Anexos 1 e 2.

As inclinações das retas antes (S_1) e após (S_2) a CMC são diferentes, isso porque as micelas formadas são estruturas organizadas maiores que os monômeros livres, portanto, as micelas têm mobilidade menor que os monômeros. A razão entre os coeficientes angulares das retas, fornece uma estimativa do grau de dissociação do contra-íon, α_{mic} . Os resultados são mostrados na Tabela 3. Os valores de α_{mic} estão coerentes com os valores da literatura de 0,39 para o SDS⁵¹ e 0,22 para o CTAB⁵².

Tabela 3. Resultados de CMC, condutividade na CMC e coeficiente de dissociação por condutometria para as soluções de tensoativos com e sem cafeína.

	SDS		CTAB	
	sem caf	com caf	sem caf	com caf
CMC (mmol L⁻¹)	6,8	6,8	1,0	1,0
Condutividade na CMC (μS cm⁻¹)	509	520	115	119
α_{mic}	0,361	0,364	0,212	0,234

Os valores de CMC determinados por tensão superficial e condutometria foram semelhantes. Os valores de α_{mic} determinados para CTAB na ausência e presença de cafeína indicam que na presença de cafeína, mais íons brometo são liberados para o meio, indicando uma possível troca de brometo por cafeína e corroborando com o aumento de área da cabeça catiônica na presença de cafeína (Tabela 2). No sistema de SDS não foi observado nenhum efeito devido à presença de cafeína.

4.2 Caracterização das dispersões poliméricas sintetizadas na presença de tensoativos

A Figura 28 apresenta as taxas de conversão obtidas para as sínteses de PS e PMMA realizadas com CTAB ou SDS, na presença e ausência de cafeína. As taxas de conversão de MMA em PMMA variaram de 75% a 97 %, enquanto as taxas de conversão de estireno em PS variaram de 52 % a 74 %. A reatividade do monômero MMA é maior do que a reatividade do monômero de S⁵³, explicando o maior rendimento das polimerizações de MMA. Na presença de SDS, a conversão do estireno foi mais favorecida do que na presença de CTAB. O efeito da presença da cafeína não pôde ser avaliado porque a determinação da taxa de conversão se deu por secagem e gravimetria. Por exemplo, no caso de PS-caf em SDS a conversão de estireno foi 97,4%. Esse valor certamente está superestimado porque além do polímero temos uma certa quantidade de cafeína, que secou junto com o polímero e aumentou a massa.

Figura 28 – Valores médios de taxa de conversão obtidos para as sínteses de PS e PMMA realizadas com CTAB ou SDS, na presença e ausência de cafeína.

A Tabela 4 apresenta os valores de diâmetro médio (d) e índice de polidispersidade (PDI) determinados antes e depois da diálise para partículas de PS e PMMA sintetizadas na ausência e presença de cafeína e os valores médios de potencial- ζ determinados para as partículas de PS e PMMA somente após a diálise. Os resultados de potencial- ζ , negativos para as partículas com SDS e positivos para o CTAB, são coerentes com o tipo de cabeça polar de cada tensoativo, sendo o primeiro aniônico e o segundo catiônico. Todos os valores ficaram próximos ou acima de 40 mV, em módulo. Dessa maneira, é possível

afirmar que todas as dispersões devem apresentar boa estabilidade coloidal e que a presença da cafeína não influenciou o valor do potencial- ζ .

A polidispersidade (PDI) é um indicativo da distribuição de tamanho das partículas. Quanto mais estreita for a distribuição, mais uniforme é a dispersão, menor é a variação de tamanho entre as partículas, e menor o valor de PDI. Os valores de PDI na Tabela 4 mostram que a distribuição de tamanho das partículas é homogênea (análises nos Anexo 3 e 4), uma vez que a polidispersidade é baixa em todos os casos. Com relação ao diâmetro médio, particularmente as partículas de CTAB que foram sintetizadas na presença de cafeína, possuem diâmetro médio e polidispersidade maior antes da diálise. Esses fatores são indícios de que a cafeína pode estar presente entre as partículas, interagindo com o CTAB. Após a diálise, o excesso de cafeína sai devido à sua alta solubilidade em água.

Tabela 4. Valores médios de potencial- ζ para as partículas de PS e PMMA após a diálise, diâmetro médio de partícula (d) e índice de polidispersidade (PDI) sintetizadas na presença de cafeína.

	Potencial- ζ	pH	d (nm) antes da diálise	PDI	d (nm) após a diálise	PDI
Amostras com CTAB						
PS	43,3 $\pm$ 0,3	5,4	133,7 $\pm$ 1,6	0,07	133,9 $\pm$ 0,7	0,05
PS/café	51,8 $\pm$ 0,6	5,1	142,2 $\pm$ 1,2	0,09	136,8 $\pm$ 1,4	0,04
PMMA	41,5 $\pm$ 0,5	4,7	125,1 $\pm$ 0,8	0,03	123,5 $\pm$ 1,0	0,01
PMMA/café	43,2 $\pm$ 0,7	5,4	160,3 $\pm$ 1,1	0,22	125,6 $\pm$ 0,4	0,03
Amostras com SDS						
PS	- 42,3 $\pm$ 0,1	4,6	87,5 $\pm$ 0,4	0,03	87,4 $\pm$ 0,4	0,02
PS/café	- 40,5 $\pm$ 0,2	5,0	89,1 $\pm$ 0,3	0,03	87,3 $\pm$ 0,5	0,04
PMMA	- 41,8 $\pm$ 0,7	4,9	80,2 $\pm$ 0,2	0,04	82,3 $\pm$ 0,2	0,04
PMMA/café	- 38,6 $\pm$ 0,5	5,7	83,1 $\pm$ 0,8	0,02	82,4 $\pm$ 0,4	0,03

Outro fato evidenciado pela Tabela 4 está na diferença do tamanho das partículas sintetizadas com os diferentes surfactantes. As partículas geradas na presença de CTAB foram maiores, indicando que a entrada de monômeros, radicais e oligoradicaís para o interior hidrofóbico da micela foi mais favorecido que nas sínteses realizadas com SDS. Essa hipótese está sustentada no fato que as sínteses com CTAB geraram maior densidade numérica de partículas (Np), como mostra a Tabela 4, e taxas de conversão monômero/polímero

menores que àquelas sintetizadas com SDS, como mostra a Figura 28. No caso do SDS, os valores de N_p chegam a ser uma ordem de grandeza maiores que aqueles observados para as dispersões produzidas em CTAB. Aparentemente em SDS, há um maior número de sítios nucleantes, onde as cadeias se propagam para gerar as partículas poliméricas menores, do que em CTAB.

Tabela 5. Resultados de temperatura de transição vítrea (T_g) para as amostras de PS e PMMA, sintetizadas com CTAB e SDS, na presença e ausência de cafeína, massa molar média ponderal ($\overline{M}_w$) e densidade numérica de partículas (N_p) para as dispersões dialisadas.

	T_g (°C)	$\overline{M}_w$ (kg mol ⁻¹)	N_p (partículas mL ⁻¹)
Amostras com CTAB			
PS	101	107	$1,3 \times 10^{13}$
PS/café	94	66	$2,4 \times 10^{13}$
PMMA	114	581	$4,5 \times 10^{13}$
PMMA/café	102	651	$4,4 \times 10^{13}$
Amostras com SDS			
PS	104	57	$1,2 \times 10^{14}$
PS/café	96	84	$1,3 \times 10^{14}$
PMMA	100	418	$1,6 \times 10^{14}$
PMMA/café	99	436	$1,9 \times 10^{14}$

A temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero é definida como valor médio de uma faixa de temperatura, acima da qual as cadeias poliméricas adquirem movimentos rotacionais e translacionais. Abaixo dessa temperatura, o polímero é classificado como duro, rígido e quebradiço e não tem energia suficiente para permitir mudanças conformacionais em suas cadeias¹⁸. Como os dois polímeros em questão são vítreos, ou seja, não possuem uma parte cristalina, essa é a única transição térmica característica observada no DSC. Os valores de T_g obtidos para todas as amostras podem ser observados na Tabela 5. Os termogramas estão disponíveis nos Anexos 5 e 6 e as curvas para obtenção para a massa molar nos Anexos 7 e 8.

As temperaturas de transição vítrea obtidas para os polímeros secos estão condizentes com aquelas da literatura mostradas na Tabela 1, de 100 °C para o PS e 105 °C para o PMMA. Nota-se que na presença de cafeína os valores de T_g diminuíram de 7 °C a 13 °C, com exceção da amostra de PMMA

sintetizada com SDS. A diminuição de T_g poderia ser interpretada como uma ação plastificante da cafeína sobre os polímeros sintetizados.

A massa molar de um polímero em uma reação radicalar é definida pela taxa de terminação. Os valores de $\overline{M}_w$ apresentados na Tabela 5 mostram que a massa molar para o PMMA é maior que para o PS. Isso ocorre porque, o PMMA não sofre uma terminação instantânea. Em uma polimerização em emulsão os radicais de PMMA saem de dentro de uma partícula e são “re-adsorvidas” por outra, mais facilmente do que sofrem terminação. Sendo assim, a quantidade de radicais livres em uma partícula cai rapidamente, fazendo com que a terminação seja lenta e ocorra somente entre cadeias mais longas²⁷. Além disso, a reatividade do monômero MMA é maior do que a reatividade do monômero de S⁵³, o que causou maior rendimento das polimerizações de MMA (Figura 28).

4.2.1 Estabilidade Coloidal

A estabilidade coloidal foi realizada para todas as amostras antes da diálise na presença de NaCl nas concentrações de 0,010 mol L⁻¹, 0,10 mol L⁻¹, e 1,0 mol L⁻¹. Em NaCl 0,010 mol L⁻¹ não foi observada agregação em nenhuma das dispersões. Já em NaCl 1,0 mol L⁻¹ todas dispersões poliméricas sintetizadas em CTAB agregaram. As dispersões foram fotografadas logo após a adição de 0,10 mol L⁻¹ de NaCl e após 4 horas de ensaio, como mostra a Figura 29. No caso das dispersões de PMMA, na presença e ausência de cafeína, após 4 h o meio se tornou límpido, apareceram agregados aderidos à superfície da cubeta e agregados sedimentaram no fundo da cubeta (Figuras 28b e 28d). Já as dispersões de PS não apresentaram variações significativas de transmitância ao longo das 4 horas de análise, nem mudanças visuais perceptíveis (Figuras 28 f). Por isso foi deixada uma amostra decantando por 20 horas e a diferença da aglomeração das partículas pode ser observada no zoom da Figura 28h.

As dispersões sintetizadas em SDS apresentaram estabilidade em 0,10 mol L⁻¹ de NaCl após 4 h, como mostra a Figura 30. A maior estabilidade observada em comparação com as dispersões sintetizadas em CTAB se deve ao menor tamanho médio de partículas, uma vez que os valores de potencial- ζ são próximos em módulo.

Figura 29 – Estabilidade coloidal das dispersões de PMMA/CTAB (a) logo após adição de 0,1 M de NaCl e (b) após as 4 horas, PMMA/CTAB/café (c) logo após adição de 0,1 M de NaCl e (d) após 4 horas, PS/CTAB (e) logo após adição de 0,1 M de NaCl e (f) após 4 horas e PS/CTAB/café (g) após 4 horas de análise e (h) após 20 horas decantando.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

Figura 30 – Dispersões sintetizadas com SDS após 4 horas de adição de solução NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, (a) PMMA (b) PMMA/café (c) PS e (d) PS/café.

Todas as dispersões sintetizadas mostraram alta estabilidade de estocagem mesmo após meses, como mostradas na Figura 31 e 32. As amostras ficaram guardadas em armário, protegidas da luz e sem diálise.

Figura 31 – Dispersões sintetizadas com CTAB, sem diálise, após diferentes tempos de estocagem em armário, (a) PS, (b) PS/café, (c) PMMA, (d) PMMA/café, após 8 meses e (e) PMMA/café, (f) PMMA, (g) PS e (h) PS/café após 10 meses.

Figura 32 – Dispersões sintetizadas com SDS, sem diálise, após diferentes tempos de estocagem em armário, (a) PS/caf, (b) PS, (c) PMMA/caf, (d) PMMA, após 7 meses e (e) PS, (f) PS/caf (g) PMMA/caf e (h) PMMA após 10 meses.

4.2.2 Espectroscopia vibracional no Infravermelho

As Figuras 33 e 34 mostram os espectros de FTIR-ATR obtidos para os polímeros de PS e PMMA, respectivamente, assim como para a cafeína pura. As Tabelas 6 e 7 mostram as atribuições referentes às bandas dos espectros^{54,55}. É interessante notar que somente as amostras de PS e PMMA que foram sintetizadas na presença de cafeína apresentaram bandas em $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=C), 1643 cm^{-1} (estiramento assimétrico C=O) e 1693 cm^{-1} (estiramento simétrico de C=O) indicadas por setas nos espectros), as quais são típicas da cafeína⁵⁶. A estrutura da cafeína, PMMA e PS estão evidenciadas na Figura 1, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 6. Atribuições das bandas observadas nos espectros de FTIT-ATR das amostras de PS.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
695	Deformação do anel fora do plano
755	Rocking do anel com H
1450	Dobramento angular CH_2
1495	Estiramento do anel aromático
1545	Estiramento $\text{C}=\text{C}$ da cafeína
1655	Estiramento assimétrico $\text{C}=\text{O}$ da cafeína
1693	Estiramento simétrico $\text{C}=\text{O}$ da cafeína
2850	Estiramento simétrico CH_2
2926	Estiramento assimétrico CH_2
3025	Estiramento $\text{C}-\text{H}$ do anel aromático

Figura 34 – Espectros no Infravermelho para as amostras de PMMA obtidas após a diálise das dispersões. As linhas pontilhadas representam as bandas características do PMMA e as setas indicam as bandas características da cafeína. (a) região espectral de 600 a 4000 cm^{-1} e (b) região dos espectros de 1000 a 1800 cm^{-1} .

Tabela 7. Atribuições das bandas observadas nos espectros de FTIT-ATR das amostras de PMMA.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
759	Rotação CH ₂
992	Estiramento C-O-C
1146	Estiramento C-O
1240	Estiramento C-O
1446	Deformação O-CH ₃
1543	Estiramento C=C cafeína
1650	Estiramento C=O da cafeína
1730	Estiramento C=O
2953	Estiramento CH ₃ éster
2995	Estiramento CH ₃ carbono α

Através dos resultados de espectroscopia no infravermelho mostrado acima, é possível afirmar que, mesmo após a realização da diálise, a cafeína ainda está presente nas partículas poliméricas. Este resultado corrobora com as diminuições dos valores de T_g apresentadas na Tabela 5.

4.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As Figuras 35 a 39 são imagens de AFM realizadas no modo de contato intermitente, no ar, para gotas de dispersão polimérica, que foram secas em temperatura ambiente sobre placas de Si/SiO₂.

Figura 35 – Imagens de AFM para amostras de PS/SDS sintetizadas na presença de cafeína, sem diálise, com janelas de varredura de 5 μm x 5 μm à esquerda e de 1 μm x 1 μm à direita.

Figura 36 – Imagens de AFM para a amostra de PS/SDS sintetizadas na ausência de cafeína com janelas de varredura de 5 μm x 5 μm à esquerda e de 1 μm x 1 μm à direita.

As imagens na Figura 35 mostram uma organização maior para o filme formado com cafeína, além de mostrar partículas de PS sobre um grande cristal de cafeína. Porém, após a diálise, a cafeína provavelmente sai do sistema e com ela a organização do filme. A Figura 37 mostra imagens da mesma amostra da Imagem 35, após a diálise, ou seja, quando a maior parte da cafeína é retirada do sistema, devido a sua alta solubilidade em água. Sendo assim, é possível

observar que o filme fica mais semelhante aquele sintetizado, sem cristais de cafeína e com menor organização.

Figura 37 – Imagens de AFM para a amostra de PS/SDS sintetizadas na presença de cafeína, após a diálise, com janelas de varredura de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ à esquerda e de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ à direita.

Figura 38 – Imagens de AFM para as amostras de PS/CTAB sintetizadas na presença (esquerda) e na ausência (direita) de cafeína, antes da diálise, com janelas de varredura de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Figura 39 – Imagens de AFM para as amostras de PMMA (a) com SDS e cafeína, antes da diálise, (b) SDS na ausência de cafeína e (c) com cafeína adicionada após a reação com CTAB, janelas de varredura de 5 μm x 5 μm .

As imagens de AFM mostram um agrupamento maior das nanopartículas poliméricas ao redor dos cristais de cafeína, tanto para as dispersões sintetizadas com SDS ou com CTAB. Durante a secagem, os cristais arrastam as partículas, fazendo com que elas fiquem mais próximas entre si, aumentando a organização no filme formado. Porém, é difícil atribuir essa maior organização somente à presença de cafeína, pois existem outros fatores envolvidos, como o efeito de secagem do filme e o surfactante utilizado. Como foi observado pelo espalhamento de luz, as partículas com SDS são menores, o que pode facilitar a sua agregação e a organização na hora da formação do filme.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Foram obtidas imagens de TEM de todas as dispersões sem diálise. Uma vez que as grades de cobre utilizadas para as análises possuem diâmetro de 200 mesh (aproximadamente 75 μm), não foi possível observar cristais de cafeína, pois eles apresentam tamanho da ordem de mm. Os resultados podem ser observados nas Figuras 40 a 43.

Figura 40 – Imagens de TEM para as amostras de PS/CTAB sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.

(a)

(b)

Figura 41 – Imagens de TEM para as amostras de PS/SDS sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.

(a)

(b)

Figura 42 – Imagens de TEM para as amostras de PMMA/CTAB sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.

Figura 43 – Imagens de TEM para as amostras de PMMA/SDS sintetizadas na (a) ausência e (b) na presença de cafeína.

As imagens de TEM apresentadas nas Figuras 40 a 43 são semelhantes entre si e mostram que, as nanopartículas sintetizadas com cafeína não apresentaram diferença de morfologia em relação àquelas sintetizadas sem cafeína. Os aglomerados formados são partículas que coagularam devido à secagem do filme na grade. Além disso, é possível observar que as amostras são bastante monodispersas, como previamente comprovado pelo DLS. A Tabela 8 mostra os resultados de tamanho obtidos manualmente pelas imagens de TEM, o que explica a discrepância entre os valores, que foram obtidos um a um. Os diâmetros são menores que aqueles obtidos por espalhamento de luz, o

que é esperado, já que na solução, as nanopartículas apresentam uma camada de hidratação e contra-íons. Outro fator corroborado pela microscopia é que, as nanopartículas com CTAB são maiores que aquelas com SDS, mostrando que o surfactante catiônico de fato nucleia menos que o aniônico durante a polimerização, apresentando maior facilidade de entrada dos oligômeros.

Tabela 8. Resultados de diâmetro médio de partículas (~15) obtidos manualmente através das imagens de TEM.

	d_{TEM} (nm)
Amostras de PS	
PS/CTAB	90,3 ± 7,5
PS/CTAB/caf	127 ± 16
PS/SDS	73,8 ± 9,2
PS/SDS/caf	73,0 ± 6,8
Amostras de PMMA	
PMMA/CTAB	106 ± 12
PMMA/CTAB/caf	87 ± 10
PMMA/SDS	53 ± 10
PMMA/SDS/caf	62,5 ± 7,4

4.3 Caracterização das nanopartículas poliméricas sintetizadas na ausência de tensoativos

4.3.1 Espalhamento de luz

Os valores de potencial- ζ e diâmetro médio de partículas (Anexo 9) são mostrados na Tabela 9. Os resultados de potencial são negativos, pois, ao contrário das dispersões anteriores em que foi utilizado o AIBN, um iniciador solúvel na fase orgânica, essas amostras sem surfactante foram sintetizadas na presença de KPS, Figura 7. Esse iniciador apresenta grupos sulfato que permanecem nas cadeias poliméricas e são responsáveis pela carga negativa.

Tabela 9. Valores médios de potencial- ζ , diâmetro médio de partícula (d) e índice de polidispersidade (PDI) para as partículas de PS e PMMA, após a diálise, sintetizadas na presença de cafeína e na ausência de surfactante.

Amostras sem surfactante	Potencial- ζ	d (nm) após a diálise	PDI
PS	-35,3 $\pm$ 0,4	511 $\pm$ 23	0,182
PS/caf	-32,9 $\pm$ 0,7	481 $\pm$ 20	0,186
PMMA	-35,7 $\pm$ 0,3	268,4 $\pm$ 0,5	0,036
PMMA/caf	-30,5 $\pm$ 0,2	308,8 $\pm$ 2,3	0,045

4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC), massa molar e densidade de partículas

As amostras sintetizadas na ausência de surfactante foram secas e, através da massa do polímero obtido foram feitos os cálculos de densidade de partículas (N_p) e conversão da mesma maneira que foi feito para as amostras com tensoativo. As temperaturas de transição vítrea desses materiais também foram avaliadas, assim como suas massas molares. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados de temperatura de transição vítrea para as amostras de PS e PMMA na presença e ausência de cafeína, massa molar média ponderal ($\overline{M}_w$), densidade de partículas (N_p) e valores de conversão para as sínteses obtidos após a diálise.

Amostras sem surfactante	T_g (°C)	Massa molar média ponderal, $\overline{M}_w$ (kg mol ⁻¹)	N_p (partículas mL ⁻¹)	Conversão (%)
PS	95	134	3,4 x 10 ¹¹	45,3
PS/caf	101	322	5,1 x 10 ¹¹	56,9
PMMA	112	1470	1,5 x 10 ¹²	31,3
PMMA/caf	115	401	1,2 x 10 ¹²	39,4

As temperaturas de transição vítrea obtidas foram coerentes com as obtidas anteriormente e com as da literatura mostradas na Tabela 1. As curvas de DSC podem ser vistas no Anexo 10. As massas molares obtidas (Anexo 11) para o PMMA foram maiores, o que novamente pode ser explicado pela maior facilidade de difusão dos seus oligoradicaís e maior solubilidade em água do que o estireno. A densidade de partículas para o PS foi duas ordens de grandeza menor que aquela obtida para o PS sintetizado na presença de surfactante e o PMMA uma ordem de grandeza. Essa diferença é explicada pelo maior tamanho

das partículas mostradas na Tabela 13. Isso porque, a função do surfactante é estabilizar as gotas de monômeros hidrofóbicas, o que favorece a formação de partículas menores. Nos casos das dispersões sem o surfactante não há nada que estabilize a energia interfacial entre as duas fases do sistema, fazendo com que as partículas cresçam mais. A presença da cafeína, por mais que baixe a tensão superficial da água como observado na Figura 20, não é suficiente para estabilizar o sistema tão bem como um surfactante. Dessa maneira, a estabilidade coloidal do sistema é muito baixa, mesmo o potencial- ζ sendo maior que 30 mV, em módulo, e as dispersões separaram fase em um intervalo de uma semana, Figura 44. Por essa razão, não foram feitos testes de estabilidade coloidal.

Figura 44 – Dispersões sintetizadas na ausência de surfactante, sem diálise (a) PS (b) PS/caf (c) PMMA e (d) PMMA/caf, após uma semana de estocagem em armário, protegidas da luz.

4.3.3 Espectroscopia vibracional no Infravermelho

As Figuras 45 e 46 mostram os espectros de FTIR-ATR obtidos para os polímeros de PS e PMMA, respectivamente, assim como para a cafeína pura. Diferentemente das nanopartículas sintetizadas na presença dos surfactantes, os espectros das amostras sem tensoativo não apresentam bandas específicas referentes à cafeína, o que mostra que a sua alta solubilidade em água faz com que ela saia do meio através da diálise, já que os espectros foram obtidos após esse processo.

Figura 45 – Espectros no Infravermelho para as amostras de PS sem surfactante, obtidos após a diálise das dispersões.

Figura 46 – Espectros no Infravermelho para as amostras de PMMA sem surfactante, obtidos após a diálise das dispersões.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para as análises de microscopia de transmissão eletrônica, as amostras sem surfactante foram preparadas do mesmo modo que as anteriores. As imagens podem ser observadas nas Figuras 47 a 50 abaixo.

Figura 47 – Imagens de TEM para a amostra de PS sintetizada na ausência de surfactante.

Figura 48 – Imagens de TEM para a amostra de PS sintetizada na ausência de surfactante e na presença de cafeína.

Figura 49 – Imagens de TEM para a amostra de PMMA sintetizada na ausência de surfactante.

Figura 50 – Imagens de TEM para a amostra de PMMA sintetizada na ausência de surfactante e na presença de cafeína.

Os resultados obtidos manualmente pelo TEM confirmam aqueles obtidos pelo DLS. Como é possível observar pela Tabela 11, o diâmetro médio das partículas de PS é maior que para o PMMA, além de possuírem também uma maior polidispersidade. Este efeito do tipo de polímero no tamanho médio de partícula pode ser devido ao ângulo de contato de água em PS ($90 \pm 2^\circ$) que é maior que o ângulo de contato de água em PMMA ($65 \pm 2^\circ$).

Tabela 11. Resultados de diâmetro médio para as nanopartículas sintetizadas na ausência de surfactante obtidos através do TEM e do DLS, assim como a polidispersidade.

Amostras sem surfactante	d (nm) _{TEM}	d (nm) _{DLS}	PDI _{DLS}
PS	416 ± 224	511 ± 23	0,182
PS/caf	502 ± 159	481 ± 20	0,186
PMMA	242 ± 14	268,4 ± 0,5	0,036
PMMA/caf	246 ± 26	308,8 ± 2,3	0,045

4.4 Caracterização dos filmes

Foram formados filmes das dispersões de PS e PMMA sintetizados com CTAB, na presença e na ausência de cafeína, em placas de Si/SiO₂. As fotos dos filmes e as medidas de refletância correspondentes estão mostrados na Tabela 12. Os filmes feitos com cafeína se mostraram mais reprodutíveis e homogêneos, além de possuir um maior brilho em comparação com as respectivas amostras na ausência de cafeína. É possível observar que, independente do ângulo em que foi realizada a análise, os filmes de PS apresentam um brilho maior devido ao seu maior índice de refração de 1,58, comparado a 1,48 do PMMA⁵⁷. Os filmes de PS e PMMA mostraram maior brilho no ângulo de 80°, que caracteriza as tintas foscas.

Tabela 12. Filmes formados nas placas de Si/SiO₂, assim como a porcentagem (%) de refletância obtido em cada amostra.

Amostra	Filmes	Refletância 50°	Refletância 60°	Refletância 80°
PS		25 ± 2	27 ± 3	28 ± 3
PS/café		28 ± 3	29 ± 3	37 ± 4
PMMA		-	4,7 ± 0,5	17 ± 2
PMMA/café		-	8,3 ± 0,8	20 ± 2

4.5 Ensaios microbiológicos

O experimento de viabilidade celular foi realizado com os filmes das dispersões, sem diálise, em lamínulas de vidro interagindo com 60 µL da suspensão de microrganismo com um tempo de interação de 1h. Como observado na Figura 51 a síntese com o CTAB com e sem cafeína (Caf) apresenta propriedade fungicida, enquanto a síntese com SDS com e sem cafeína não apresentou efeito relevante contra a *Candida albicans*. Isso porque, o CTAB apresenta uma carga positiva no nitrogênio, o que o torna um agente biocida, ao contrário do surfactante aniônico. Além disso, a concentração de

caféina, nesse caso, foi muito pequena para fazer algum efeito. Para efeito de comparação, o mesmo ensaio foi realizado diretamente com a dispersão (sem diluição) de PMMA sem surfactante e com caféina na concentração de 5 g L^{-1} . Após 1 h de contato com a dispersão houve uma redução de 99,7% da população inicial de *Candida albicans*, comprovando o efeito fungicida da caféina.

Figura 51 – Teste de viabilidade celular para filmes de PMMA/SDS, PMMA/CTAB, PMMA/SDS/café, PMMA/CTAB/café, na presença de caféina 1,5 g/L (C+), e controle (C-).

5 CONCLUSÕES

Por que é interessante colocar caféina nos sistemas de polimerização em emulsão? Este trabalho mostrou que a presença da caféina no sistema não afeta a estabilidade coloidal, o potencial- ζ ou a morfologia das partículas. Porém, as medidas tensão superficial e de condutividade indicaram interações favoráveis do tipo cátion- π entre caféina e CTAB em água. Espectros de FTIR confirmaram a presença da caféina particularmente nas dispersões sintetizadas com CTAB. A presença da caféina interferiu nas propriedades finais do polímero, podendo agir como um plastificante, diminuindo a T_g . Caféina se mostrou um interessante aditivo fungicida para dispersões poliméricas porque em concentrações maiores que 5 g L^{-1} reduziu a população inicial de *C. albicans* em 99,7%.

A cafeína mostrou capacidade de organização das partículas durante a secagem, como observado por AFM, e aumentou o brilho dos filmes em todas as amostras e ângulos medidos pela elipsometria. Nos filmes poliméricos também apresentou ação fungicida contra *C. albicans*.

6 PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram sintetizadas dispersões poliméricas na ausência e na presença de cafeína, com ou sem surfactante. Os resultados mostraram que a cafeína melhora a homogeneidade do filme e modifica o seu brilho, que é mostrado na Figura 52, em que sua concentração em 5 g L^{-1} é capaz de mudar a cor do filme polimérico. A cafeína, ainda apresenta uma ação fungicida contra a *Candida albicans* a partir dessa concentração. Portanto, outras concentrações de cafeína podem ser exploradas para analisar as características dos filmes, como brilho, resistência mecânica. Além de testar a sua ação fungicida contra outros tipos de fungos, ou ainda bactérias para verificar a viabilidade de se substituir bactericidas e fungicidas em filmes de revestimento e tintas por cafeína.

Figura 52 – Filmes poliméricos formados (a) na presença de 5 g L^{-1} de cafeína e (b) na ausência de cafeína.

7 REFERÊNCIAS

1. Oestreich-Janzen, S. *Caffeine: Characterization and Properties*. **Encyclopedia of Food and Health**. 2016. doi:10.1016/B978-0-12-384947-2.00098-2
2. Kunz, H. Emil Fischer – Unequalled Classicist , Master of Organic Chemistry Research , and Inspired Trailblazer of Biological Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 41, n. 23, p. 4439-4451, 2002.
3. Willson, C. The clinical toxicology of caffeine: A review and case study. **Toxicology Reports**. v.5, p.1140-1152, 2018. doi:10.1016/j.toxrep.2018.11.002
4. Ferreira, A.P.; De Lourdes, C.; Da Cunha, N. Anthropic pollution in aquatic environment: Development of a caffeine indicator. **International journal of environmental health research**. v.15, n.4, p. 303–311, 2005.
5. Smith, A. Effects of caffeine on human behavior. **Food and chemical toxicology** v. 40, n.9, p. 1243–1255, 2002.
6. Nurminen, M.; Niittynen, L.; Korpela, R.; Vapaatalo, H. Coffee, caffeine and blood pressure : a critical review. **European journal of clinical nutrition**, v.53, n.11, p.831, 1999
7. Clement, P.; Marty, J. Influence of three synthetic membranes on the release of caffeine from concentrated W / O emulsions. **Journal of controlled release**, v.66, n.2-3, p.243-254, 2000
8. Shakeel, F.; Ramadan, W. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Transdermal delivery of anticancer drug caffeine from water-in-oil nanoemulsions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 75, n. 1, p. 356-362, 2010.
9. Abd, E., Namjoshi, S.; Mohammed, Y. H.; Roberts, M. S.; Grice, J. E. Synergistic Skin Penetration Enhancer and Nanoemulsion Formulations Promote the Human Epidermal Permeation of Caffeine and Naproxen. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.105, n.1, p. 212–220, 2016.
10. Luo, L.; Lane, M. E. Topical and transdermal delivery of caffeine. **International Journal of Pharmaceutics**, v.490, n.1-2, p.155-164, 2015
11. Herman, A.; Herman, A. P. Caffeine ' s Mechanisms of Action and its cosmetic use. **Skin Pharmacology and physiology**, v.26, n.1, p. 8–14, 2013.
12. Rodrigues, F.; Alves, A. C.; Nunes, C.; Sarmiento, B.; Amaral, M. H.; Reis, S.; Oliveira, M. B. P. Permeation of topically applied caffeine from a food by—product in cosmetic formulations: is nanoscale in vitro approach an option. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 513, n. 1-2, p. 496-503, 2016, 2016
13. Raut, J. S.; Chauhan, N. M.; Shinde, R. B.; Karuppayil, S. M. Inhibition of planktonic and biofilm growth of *Candida albicans* reveals novel antifungal activity of caffeine. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 7, n. 13, p.

777-782, 2013.

14. Kwa, P.; Cofta, G.; Nowak, P. B. Resistance of fungal growth on Scots pine treated with caffeine. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.132, p. **132**, 178–184, 2018
15. Ferrazzano, G. F.; Amato, I.; Ingenito, A.; Natale, A.; & Pollio, A. Fitoterapia Anti-cariogenic effects of polyphenols from plant stimulant beverages (cocoa , coffee , tea). **Fitoterapia**, v.80, n.5, p. 255–262, 2009.
16. Almeida, A. A. P.; Naghetini, C. C.; Santos, V. R.; Antonio, A. G.; Farah, A.; Glória, M. B. A. Influence of natural coffee compounds, coffee extracts and increased levels of caffeine on the inhibition of Streptococcus mutans. **Food Research International**, v. 49, n.1, p. 459–461, 2012.
17. Andreeva, E. Y.; Dmitrienko, S. G.; Zolotov, Y. A. Sorption of Caffeine and Theophylline on Hypercrosslinked Polystyrene. **Moscow University Chemistry Bulletin**, v. 65, n. 1, p. 38-41, 2010.
18. Canevarolo, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artiliber editora, São Paulo, p. 110-115, 2002.
19. Young, Robert J.; Lovell, Peter A. **Introduction to polymers**. CRC press, 2011.
20. Ali, U.; Karim, K. J. B. A.; & Buang, N. A. A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678-705, 2015.
21. Scheirs, J.; Priddy, D. **Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers**. John Wiley & Sons, 2003.
22. Van Herk, A. M. (Ed.). **Chemistry and technology of emulsion polymerisation**. John Wiley & Sons, 2013.
23. Chern, C.-S. **Principles and applications of emulsion polymerization**. John Wiley & Sons, 2008
24. Odian, G. **Principles of polymerization**. John Wiley & Sons, 2004
25. Thickett, S. C.; Gilbert, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, v. 48, n. 24, p. 6965-6991, 2007.
26. Chern, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.
27. Gilbert, R. G. **Emulsion polymerization: a mechanistic approach**. Academic Pr, 1995.
28. Harkins, W. D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 9, p. 381-382, 1945.
29. Smith, W. V.; Ewart, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. **The journal of chemical physics**, v. 16, n. 6, p. 592-599, 1948.
30. Ugelstad, J.; El-Aasser, M. S; Vanderhoff, J. W. Emulsion polymerization:

- Initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 11, n. 8, p. 503-513, 1973.
31. Bandrup, J. (Ed.). **Polymer handbook**. New York: Wiley, 1999.
 32. Capek, I. On the role of oil-soluble initiators in the radical polymerization of micellar systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 2, p. 295-334, 2001.
 33. Lovell, Peter A.; El-Aasser, Mohamed S. (Ed.). **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. Wiley, 1997.
 34. Asua, M.; Leiza, J. R.; Kohut-svelko, N.; Pirri, R. Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 2917-2927, 2009.
 35. Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Robert, G. Kinetics of emulsion polymerization of methyl methacrylate. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 22, n. 11, p. 3225-3253, 1984.
 36. Daltin, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher. 2011.
 37. Kontogeorgis, G.; Sören, K. **Introduction to applied colloid and surface chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2016.
 38. Shaw, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry (colloid and surface engineering)**. Oxford Butterworth-Heinemann, 1992
 39. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded**. CRC press, 1997.
 40. Israelachvili, J. N. **Intermolecular and surface forces**. Academic press, 2011.
 41. Martínez-Balbuena, L.; Arteaga-Jimenez, A.; Hernández-Zapata, E.; Marquez-Beltran, C. Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants. **Advances in colloid and interface science**, v. 247, p. 178-184, 2017.
 42. Du Nouy, P. L. A new apparatus for measuring surface tension. **The Journal of general physiology**, v. 1, n. 5, p. 521, 1919
 43. INSTRUMENTS, Malvern. Dynamic light scattering: an introduction in 30 minutes. **Technical Note Malvern, MRK656-01**, p. 1-8, 2012.
 44. POTENTIAL, Zeta. A complete course in 5 minutes. **Zeta-Meter Inc**, v. 5, 2012.
 45. Molecular weight measurements with the Zetasizer Nano system. 2012
 46. Herrmann, P. S.; Silva, M. A. P.; Bernardes, F. R.; Job, A. E.; Colnago, L. A.; Frommer, J. E. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 97, p. 51-61, 1997.

47. Canevarolo, S. V. et al. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, 2004.
48. Egerton, R. F. **Physical principles of electron microscopy**. New York: Springer, 2005.
49. Goldschmidt, A.; Streitberger, H. J. **BASF Handbook on Basics of Coating Technology**, Vincentz Network: Germany, p 345-401. ISBN 973-3-86630-903-6, 2007.
50. Nakahara, H.; Shibata, O.; Moroi, Y. Examination of surface adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 29, p. 9077-9086, 2011..
51. Georges, J.; Chen, J. Micellization study of sodium dodecyl sulfate in water and microemulsion systems by conductivity and counterion-activity measurements. **Journal of colloid and interface science**, v. 113, n. 1, p. 143-153, 1986.
52. Sepulveda, L.; Cortés, J. Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 24, p. 5322-5324, 1985.
53. Meyer, V. E. Reactivity ratios of styrene and methyl methacrylate at 90° C. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 5, n. 6, p. 1289-1296, 1967.
54. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 11, p. 546, 1962.
55. Mark, J. E. (Ed.). **Physical properties of polymers handbook**. New York: Springer, 2007.
56. Gunasekaran, S.; Sankari, G.; Ponnusamy, S. Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives—theophylline, caffeine and theobromine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 1-2, p. 117-127, 2005
57. Siqueira, D. F.; Schubert, D. W.; Erb, V.; Stamm, M.; Amato, J. P. Interface thickness of the incompatible polymer system PS/PnBMA as measured by neutron reflectometry and ellipsometry. **Colloid and Polymer Science**, v. 273, n. 11, p. 1041-1048, 1995

8 ANEXOS

Anexo 1 – Condutividade em função da concentração de CTAB (a) na ausência e (b) na presença de cafeína 5 g L⁻¹.

Antes da CMC
 $y = 111,2x + 2,70$
 $R^2 = 0,9987$

Depois da CMC
 $y = 23,54x + 91,60$
 $R^2 = 0,9994$

Antes da CMC
 $y = 111,4x + 3,34$
 $R^2 = 0,9988$

Depois da CMC
 $y = 26,0x + 92,04$
 $R^2 = 0,9983$

Anexo 2 – Condutividade em função da concentração de SDS (a) na ausência e (b) na presença de cafeína 5 g L⁻¹.

Antes da CMC
 $y = 74,6x + 1,38$
 $R^2 = 0,9990$

Depois da CMC
 $y = 26,9x + 326,41$
 $R^2 = 0,9993$

Antes da CMC
 $y = 75,8x + 1,91$
 $R^2 = 0,9991$

Depois da CMC
 $y = 27,6x + 331,46$
 $R^2 = 0,9991$

Anexo 3 – Gráficos de intensidade em função do diâmetro médio das nanopartículas de (a) PMMA/CTAB (b) PMMA/CTAB/café (c) PS/CTAB e (d) PS/CTAB/café.

(a)

(b)

(c)

(d)

Anexo 4 – Gráficos de intensidade em função do diâmetro médio das nanopartículas de (a) PMMA/SDS (b) PMMA/SDS/caf (c) PS/SDS e (d) PS/SDS/caf.

(a)

(b)

(c)

(d)

Anexo 5 – Curvas do segundo aquecimento do DSC para as nanopartículas de (a) PS/CTAB (b) PS/CTAB/caf (c) PMMA/CTAB e (d) PMMA/CTAB/caf.

Anexo 6 – Curvas do segundo aquecimento do DSC para as nanopartículas de (a) PMMA/SDS (b) PMMA/SDS/caf (c) PS/SDS e (d) PS/SDS/caf.

Anexo 7 – Gráficos de espalhamento de luz para obtenção de $\bar{M}_w$ das nanopartículas de (a) PS/CTAB (b) PS/CTAB/caf (c) PMMA/CTAB e (d) PMMA/CTAB/caf.

Molecular Weight (kDa): $107 \pm 26,2$ Correlation Coefficient (R^2): 0,828
 A_2 (mL mol/g²): $6,75e-4 \pm 1,78e-4$

Molecular Weight (kDa): $65,8 \pm 20,2$ Correlation Coefficient (R^2): 0,733
 A_2 (mL mol/g²): $0,00113 \pm 3,95e-4$

Molecular Weight (kDa): $581 \pm 83,7$ Correlation Coefficient (R^2): 0,996
 A_2 (mL mol/g²): $4,30e-4 \pm 1,66e-5$

Molecular Weight (kDa): 651 ± 231 Correlation Coefficient (R^2): 0,976
 A_2 (mL mol/g²): $5,45e-4 \pm 4,93e-5$

Anexo 8 – Gráficos de espalhamento de luz para obtenção de $\bar{M}_w$ das nanopartículas de (a) PS/SDS (b) PS/SDS/caf (c) PMMA/SDS e (d) PMMA/SDS/caf.

Molecular Weight (kDa): $57,0 \pm 3,10$ Correlation Coefficient (R^2): 0,991
 A_2 (mL mol/g²): $0,00106 \pm 5,78e-5$

Molecular Weight (kDa): $84,2 \pm 23,5$ Correlation Coefficient (R^2): 0,871
 A_2 (mL mol/g²): $0,00122 \pm 2,70e-4$

Molecular Weight (kDa): $418 \pm 80,4$ Correlation Coefficient (R^2): 0,967
 A_2 (mL mol/g²): $3,11e-4 \pm 3,32e-5$

Molecular Weight (kDa): $436 \pm 68,8$ Correlation Coefficient (R^2): 0,987
 A_2 (mL mol/g²): $3,69e-4 \pm 2,48e-5$

Anexo 9 – Gráficos de intensidade em função do diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas na ausência de surfactante de (a) PS (b) PS/caf (c) PMMA e (d) PMMAcaf.

Anexo 10 – Curvas do segundo aquecimento do DSC para as nanopartículas sintetizadas na ausência de surfactante de (a) PMMA (b) PMMA/café (c) PS e (d) PS/café.

Anexo 11 – Gráficos de espalhamento de luz para obtenção de $\bar{M}_w$ das nanopartículas sintetizadas na ausência de surfactante de (a) PS (b) PS/caf (c) PMMA e (d) PMMA/caf.

Molecular Weight (kDa): $134 \pm 23,0$ Correlation Coefficient (R^2): 0,003
 A_2 (mL.mol/g²): $8,27e-6 \pm 8,60e-5$

Molecular Weight (kDa): 1470 ± 265 Correlation Coefficient (R^2): 0,843
 A_2 (mL.mol/g²): $3,44e-5 \pm 8,56e-6$

Molecular Weight (kDa): $322 \pm 37,8$ Correlation Coefficient (R^2): 0,994
 A_2 (mL.mol/g²): $5,43e-4 \pm 2,39e-5$

Molecular Weight (kDa): $401 \pm 50,4$ Correlation Coefficient (R^2): 0,583
 A_2 (mL.mol/g²): $-4,16e-5 \pm 2,03e-5$

SÚMULA CURRICULAR

- **DADOS PESSOAIS**

Nome: Talita de Francesco Calheiros

Data de nascimento: 05/10/1990

- **FORMAÇÃO**

Ensino médio: Colégio Anglo Campinas, Unidade Castelo. 2008

Graduação em Química Bacharelado com Atribuições Tecnológicas:
Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo. 2016

- **COMPLEMENTAR**

Ciências sem Fronteiras: University of Hull, Reino Unido. 2013.

- **PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS CIENTÍFICAS**

6º Encontro de Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces. São Pedro – São Paulo. 2018.