UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Tatiana Batista

**Fotopolimerização de Estirenosulfonato de sódio em suspensão
de argila. Caracterização do sistema reacional e dos compósitos
obtidos**

Tese apresentada ao Instituto de
química de São Carlos para a obtenção
do título de doutor em Ciências (Físico-
Química)

Orientador: Prof. Dr Miguel Guillermo Neumann

São Carlos

2010

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.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 18 /11/2010

Tatiana Batista

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Batista, Tatiana

Fotopolimerização de estirenosulfonato de sódio em suspensão de argila. Caracterização do sistema reacional e dos compósitos obtidos. / Tatiana Batista. -- São Carlos, IQSC, 2010.

111 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2010.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

1. Fotopolimerização. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

*Aos meus pais, por tudo que representam para mim
e pelo incentivo de sempre
Ao meu querido irmão Leonardo
Ao Douglas, meu amor, pela importante participação
na realização desta tese, e em especial
por todo o seu carinho e amor*

Agradecimentos

Ao Prof. Miguel G. Neumann pela orientação e oportunidade de trabalho no Grupo de Fotoquímica que tanto contribuíram para minha formação profissional.

A Prof. Dra. Carla S. Cavalheiro por estar sempre presente.

A Prof. Dra. Ana Maria Oliveira Brett pelas análises de AFM e contribuição na discussão dos resultados.

Ao Prof. Dr. Aldo Craievich pela colaboração e discussões sobre espalhamento a baixo ângulo.

Ao Dr. Mário de Oliveira Neto pela contribuição na realização das medidas de espalhamento a baixo ângulo e discussões sobre os resultados.

Ao grupo de bioquímica, pelo uso do liofilizador, em especial a Virginia pela disposição em ajudar e pela amizade.

Aos colegas do grupo de Fotoquímica pela convivência diária, principalmente a Josy Osajima por auxiliar em alguns experimentos e pela amizade.

Aos funcionários do IQSC, em especial a Márcia, Celinha, Silvia e a Andréa pela amizade.

Aos amigos que fiz durante o doutorado em São Carlos.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao LNLS, pela realização das medidas de SAXS.

Aos meus pais, pois tudo que sou devo a eles,

Ao Douglas, por todas as discussões, pela sua participação em cada etapa do meu doutorado, e especialmente pelo carinho e apoio em todos os momentos.

À DEUS

“O essencial é invisível aos olhos”

Antoine de Saint – Exupéry

Resumo

Nanocompósitos de poliestirenosulfonato de sódio (PSSNa)/Laponita e PSSNa/SYn-1 foram obtidos através da polimerização do estirenosulfonato de sódio (ESS) fotoiniciada pelo corante safranina O. As interações entre fotoiniciador, monômero e partículas de argila foram caracterizadas por técnicas fotoquímicas, UV vis, fluorescência e fotólise por pulso de laser. A argila Laponita RD altera o comportamento espectral do corante em função da concentração de ESS no meio, sendo que na presença da argila SYn-1 o comportamento continua sendo o mesmo que o observado em solução aquosa. Resultados de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) mostram um aumento do raio de giro das partículas sugerindo uma interação entre as moléculas de monômero e partículas de Laponita RD. A conversão de polimerização de PSSNa em água e em suspensão de argila foi acompanhada por gravimetria e foi observado um aumento de conversão em função da concentração de Laponita RD. Neste caso a porcentagem de conversão aumentou de 11 % em meio aquoso para 39 % em suspensão de Laponita. No caso da argila SYn-1 houve uma redução da porcentagem de polimerização com o aumento da concentração da SYn-1. A combinação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas possibilitou propor que a maior porcentagem de polimerização do ESS em suspensão de Laponita se deve a uma maior concentração local de monômero nas proximidades da partícula de argila. O mesmo efeito não foi observado na suspensão de SYn-1, pois esta argila apresenta uma capacidade de adsorção consideravelmente menor que a Laponita, além disso a Laponita apresenta-se completamente dispersa em meio aquoso, resultando em uma área superficial muito maior. Os compósitos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (AFM), espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). A técnica de DLS indicou que ocorre uma diminuição do raio hidrodinâmico para as soluções de PSSNa/Laponita com o aumento de porcentagem de Laponita no compósito. As análises dos difratogramas aliadas às imagens de AFM indicaram que existem agregados de Laponita no compósito e que a quantidade desses agregados aumenta com o aumento da porcentagem de argila.

Palavras-Chave: fotopolimerização, argila, poliestirenosulfonato de sódio.

Abstract

In this work nanocomposites of sodium poly(styrenesulfonate) (PSSNa)/Laponite and PSSNa/SYn-1 were obtained by polymerization of sodium styrenesulfonate (ESS) photoinitiated by safranin O. The interactions between, monomer and clay particles were characterized by UV-vis spectroscopy, fluorescence and flash photolysis. Adding laponite to the solution promotes changes in the spectral behavior of the dye as a function of monomer concentration. However, in presence of SYn-1 the spectral behavior of the dye was the same when compared with aqueous media. Small angle X ray scattering indicated an increase of radius of gyration of the laponite particles, suggesting an interaction between monomer and clay. The percentage of conversion of ESS polymerization in aqueous media and clay suspension was studied by gravimetric technique. The yield of the reaction increases with the laponite loading from 11 % to 39% in aqueous media and laponite suspension, respectively. In the case of SYn-1 there was a reduction of polymerization yield as a function of SYn-1 loading. The polymerization of ESS in laponite suspension shows a higher conversion percentage due to the higher local concentration of monomer around clay particles. This effect was not observed in SYn-1 suspension, because this clay has a lower adsorption capacity than Laponite. In addition, Laponite has a complete dispersion in aqueous media resulting in a higher specific surface area than SYn-1. The composites obtained were characterized by X ray diffraction (DRX), atomic force microscopy (AFM) and SAXS. DLS indicated a decrease of the hydrodynamic radio of PSSNa/Laponite particles when increasing Laponite loading. The analysis of diffractograms and AFM images indicated the presence of Laponite aggregates in the composite and its increase with clay loading.

Keywords: photopolimerization, clay, sodium poly(styrenesulfonate)

Lista de Figuras

Figura 1:	Diagrama de Jablonski representando os processos fotofísicos mais importantes. As transições radiativas e não radiativas são indicadas pelas setas retas e onduladas, respectivamente.	17
Figura 2:	Representação esquemática dos tipos de compósitos classificados de acordo com o grau de dispersão da argila na matriz polimérica.	24
Figura 3:	Esquema representativo dos argilominerais, (a) Laponita RD, (b) montimorilonita e (c) haloisita.	26
Figura 4:	(a) Espectros de absorção UV vis da Safranina em solução aquosa em diferentes concentrações. (b) Intervalo usado para o cálculo da absortividade molar.	37
Figura 5:	(a) Espectros de emissão do ESS em função de sua concentração em solução aquosa, $\lambda_{exc} = 255$ nm e (b) espectros de absorção UV vis do ESS em diferentes concentrações.	42
Figura 6:	(a) Espectros de absorção da Safranina na ausência e na presença de ESS em diferentes concentrações (b) Espectros de intensidade de fluorescência da Safranina na ausência e na presença de ESS em diferentes concentrações em solução aquosa. Vide Figura 10 a variação da intensidade de emissão em função da concentração de ESS.	46
Figura 7:	Espectros de emissão do ESS em presença de argilas (a) suspensão de Laponita RD ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e (b) suspensão de SYn-1 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). $\lambda_{exc} = 255$ nm.	48
Figura 8:	Espectros de absorção do estirenoissulfato de sódio em presença das argilas (a) Laponita RD ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e (b) SYn-1 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$).	49
Figura 9:	(a) Espectros de absorção UV vis da Safranina na ausência e na presença de ESS, (b) Espectros de emissão de fluorescência da Safranina na ausência e na presença de ESS. Ambos em suspensão de Laponita RD $0,5 \text{ g L}^{-1}$.	52
Figura 10:	(a) Espectros de absorção UV vis de Safranina na ausência e na presença de ESS, (b) Espectros de emissão de fluorescência de Safranina na ausência e na presença de ESS. Ambos em suspensão de SYn-1 $0,5 \text{ g L}^{-1}$.	54

Figura 11:	Intensidade de emissão de fluorescência de Safranina 1×10^{-5} M (570 nm) em função da concentração de ESS, $\lambda_{exc} = 520$ nm, em meio aquoso, em Laponita RD ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e em SYn-1 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$).	55
Figura 12:	(a) Espectro de absorção do transiente de safranina em água em atmosfera de N_2 , (b) Decaimento do transiente de safranina em água, medido em 805 nm em atmosfera de N_2 .	56
Figura 13:	Decaimento do transiente de safranina em meio aquoso para diferentes concentrações de ESS, em 805 nm em N_2 .	58
Figura 14:	Decaimento do transiente de safranina em ESS 0,5 M com diferentes concentrações de SYn-1, em 805 nm em N_2 .	60
Figura 15:	Decaimento do transiente de safranina em ESS 0,5 M com diferentes concentrações de Laponita, em 805 nm em N_2 .	61
Figura 16:	Porcentagem de conversão para a polimerização do ESS (0,5 M) fotoiniciada por Safranina (1×10^{-5} M), em solução aquosa e na presença de 1, 10, 20% em massa de Laponita RD.	64
Figura 17:	Porcentagem de conversão para a polimerização do ESS (0,5 M) fotoiniciada por Safranina (1×10^{-5} M), em solução aquosa e na presença de 1, 10, 20% em massa de SYn-1.	68
Figura 18:	Imagem dos tubos de ensaio irradiados por 360 minutos contendo A: solução aquosa de safranina (1×10^{-5} M) e B. Safranina (1×10^{-5} M) em suspensão de Laponita RD.	70
Figura 19:	Espectros de absorção da Safranina 1×10^{-5} M em (a) solução aquosa, (b) suspensão de Laponita RD $0,25 \text{ g L}^{-1}$, (c) suspensão de Laponita RD $0,5 \text{ g L}^{-1}$, (d) suspensão de Laponita RD 2 g L^{-1} , (e) suspensão de Laponita RD 6 g L^{-1} e (f) suspensão de Laponita RD 12 g L^{-1} , durante a irradiação.	71
Figura 20:	Mudança de absorção máxima (520 nm) da Safranina durante a irradiação em presença de diferentes concentrações de Laponita RD.	72
Figura 21:	Mudança de absorção máxima da Safranina (520 nm) durante a irradiação em presença de diferentes concentrações de SYn-1.	73
Figura 22:	Absorbância em 530 nm do sobrenadante das amostras de safranina (1×10^{-5} M) e ESS (0,5 M) em suspensão de Laponita RD, SYn-1 e haloisita (2 g L^{-1}).	75
Figura 23:	Imagem dos tubos de centrifuga após centrifugação. As	75

amostras permaneceram por 1 hora no banho sob agitação. A: Laponita RD, B: SYn-1 e C: Halosita.

Figura 24:	Diâmetro efetivo obtido por DLS para os compósitos de PSSNa e Laponita em função da porcentagem de argila presente.	78
Figura 25:	Difratograma da argila Laponita RD, PSSNa e PSSNa/Laponita RD 10 %.	80
Figura 26:	Difratograma da argila SYn-1, PSSNa e PSSNa/SYn-1 10 %.	81
Figura 27:	Imagens de AFM obtidas para a) PSSNa e (b-d) PSSNa/Laponita, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10 %. As imagens foram coletadas em ar, escala z: 1,1 nm.	83
Figura 28:	(a) Imagem de AFM da superfície da mica modificada com PSSNa/Laponita 2 %, a partir de uma solução aquosa 0,5 g L ⁻¹ de PSSNa/Laponita 2%. (b) Análise realizada através da linha em branco na imagem (a). A imagem foi obtida em ar, escala z: 1,1 nm.	84
Figura 29:	Esquema simplificado de um sistema de espalhamento a baixo ângulo.	85
Figura 30:	Curva de SAXS da solução de Laponita RD em diferentes concentrações. As intensidades das curvas estão em unidades absolutas. A concentração de Laponita está expressa em g L ⁻¹ .	88
Figura 31:	Gráfico de Guinier aplicado às curvas de espalhamento da Laponita. Em detalhe a direita podem ser observadas as concentrações das soluções em g L ⁻¹ .	88
Figura 32:	Raio de giro da Laponita em função da sua concentração em diferentes meios.	90
Figura 33:	Gráfico de C/I versus C utilizando no calculo de peso molecular e segundo coeficiente do virial.	91
Figura 34:	Curva de SAXS da solução de PSSNa em diferentes concentrações. As intensidades das curvas foram normalizadas pela concentração equivalente (I(q)/C). Intensidade em escala relativa.	94
Figura 35:	Relação entre a distância entre os macro-íons e a concentração de PSSNa.	97
Figura 36:	Curvas de espalhamento do PSSNa comercial (M _w = 70000), PSSNa comercial (M _w = 100000) e PSSNa fotoquímico (M _w = 100000). Intensidade de espalhamento em unidades	98

relativas.

- Figura 37:** Curvas de espalhamento do PSSNa em NaCl 0,5M. Intensidade em escala relativa. 98
- Figura 38:** SAXS das soluções do compósito (a) PSSNa/Laponita com diferentes porcentagens de argila e (b) PSSNa/SYn-1 10%. Em detalhe estão apresentados os gráficos de Guinier. 101
- Figura 39:** (a) Curvas de espalhamento do compósito PSSNa/Laponita 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido via polimerização in situ e do compósito PSSNa+Laponita 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido pela adição da argila ao polímero e do polímero PSSNa (5 g L^{-1}). (b) Curvas de espalhamento do compósito PSSNa/SYn 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido via polimerização in situ, dos compósitos PSSNa+Syn 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido pela adição da argila ao polímero e do polímero PSSNa (5 g L^{-1}). 102
- Figura 40:** Esquema dos processos envolvidos no sistema safranina/ESS/Laponita. 104

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Reagentes utilizados	29
Tabela 2-	Tempo de vida de triplete de safranina na presença e na ausência de ESS em água, em N ₂ e em ar.	59
Tabela 3-	Tempo de vida de triplete de safranina em ESS 0,5 M, em suspensões de Laponita RD e SYn-1 nas atmosferas de N ₂ e ar.	62
Tabela 4-	Tempo de vida de triplete de safranina na presença e na ausência de ESS em Laponita 0,5 g L ⁻¹ , em N ₂ e em ar.	63
Tabela 5-	Porcentagem de consumo de Safranina na presença de diferentes concentrações de Laponita RD.	73
Tabela 6-	Porcentagem de adsorção do corante pelas argilas Laponita, SYn-1 e haloisita em função do tempo de preparo da amostra.	76
Tabela 7-	Valores de R _g e segundo coeficiente do virial aparente calculados para a Laponita em diferentes meios. A concentração de safranina utilizada foi 1 x 10 ⁻⁵ M.	89
Tabela 8-	Valores das distancias entre os macro-íons obtidos pela lei de Bragg.	94
Tabela 9-	Valores de R _g obtidos para os compósitos de PSSNa/Laponita em NaCl 0,5 M.	102

Sumário

Resumo	4
Abstract	5
Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	11
1. Introdução	14
1.1 Polímeros	14
1.2 Fotopolimerização	15
1.3 Fotoquímica de corantes	17
1.3.1 Cinética de processos fotofísicos bimoleculares	18
1.4 Compósitos	22
1.5 Argila	25
2. Objetivos	28
3. Materiais e Métodos	29
3.1 Materiais utilizados	29
3.2 Equipamentos utilizados	30
3.3 Técnicas instrumentais usadas	31
3.3.1 Espectroscopia de absorção UV – visível	31
3.3.2 Fluorimetria estacionária	31
3.3.3 Técnica de fotólise por pulso de laser	32
3.3.4 Difração de Raios x	32
3.3.5 Espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS)	33
3.3.5.1 Determinação da intensidade de espalhamento em unidade absoluta	34
3.3.6 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	36
3.3.7 AFM	36
3.4 Procedimentos experimentais	37
3.4.1 Preparação do homopolímero de estirenosulfonato de sódio (ESS) por polimerização fotoiniciada por Safranina O	37

3.4.2 Preparação do Compósito de poliestirenosulfonato /argila por polimerização fotoiniciada por Safranina	39
4. Resultados e Discussão	40
4.1. Estudo do corante e do monômero em solução aquosa	40
4.1.1 Estudo do corante em solução aquosa	40
4.1.2 Interação monômero-monômero no estado fundamental	41
4.1.3 Interação corante-monômero nos estados fundamental e excitado	44
4.2 Estudo do corante e monômero em suspensão das argilas Laponita RD e SYn-1	47
4.2.1 Caracterização do monômero	47
4.2.2 Interação corante – monômero em suspensão de Laponita RD e SYn-1	49
4.3. Estudo das reações elementares de Safranina em água	55
4.3.1 Estudo dos transientes da Safranina em ESS	57
4.3.2 Estudo dos transientes da Safranina em suspensão de argila	60
4.4 Cinética de polimerização	63
4.5 Estudo do descoloramento do corante.	69
4.6 Estudo da adsorção do corante nas partículas de argila.	74
4.7 Caracterização do PSSNa e dos compósitos de PSSNa/argila.	77
4.7.1 Caracterização dos compósitos por medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz	78
4.7.2 Caracterização dos compósitos por DRX	78
4.7.3. Caracterização dos compósitos por AFM	81
4.7.4 Caracterização do sistema reacional e dos compósitos por SAXS	84
4.7.4.1 Caracterização do sistema reacional por SAXS	87
4.7.4.2 Análise das curvas de PSSNa	92
4.7.4.3 Análise das curvas de SAXS para os compósitos	99
5. Considerações finais	103
5. Conclusões	106
6. Referências	107

1. Introdução

No presente trabalho será apresentada a preparação dos compósitos de PSSNa/argila obtidos através da fotopolimerização *in situ* do ESS em suspensão das argilas SYN-1 e Laponita RD iniciada pelo corante safranina O. O entendimento da interação entre argila, monômero e fotoiniciador é importante para a compreensão da cinética de polimerização e também é determinante nas propriedades dos compósitos obtidos.

1.1 Polímeros

Polímero é uma macromolécula composto por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição.¹

Quando um polímero é gerado pela repetição de um eletrólito ou apresenta em sua estrutura grupamentos ionizáveis no meio onde se encontra, recebe a denominação de polieletrólito e se caracteriza por apresentar propriedades tanto de macromolécula quanto de eletrólito. Em solventes polares como a água, esses grupos podem se dissociar deixando uma carga no polímero e contra-íons em solução. A propriedade mais interessante destes sistemas é sua solubilidade em meio aquoso, ainda quando a cadeia é hidrofóbica, como o poliestirenosulfonato de sódio. Assim, muitos estudos físico-químicos desses sistemas estão concentrados nos fenômenos observados em solução aquosa. A

presença de cargas na cadeia polimérica promove interações intra- e intermoleculares, influenciando as propriedades termodinâmicas e dinâmicas das soluções de polieletrólitos^{2,3}.

Outra característica importante dos polieletrólitos é sua tendência de formar agregados com espécies carregadas. Este processo de agregação freqüentemente resulta em estruturas coloidais altamente organizadas, que são a base de um grande número de aplicações.

Algumas das espécies que podem formar agregados com os polieletrólitos são contra-íons inorgânicos de baixa massa molar, corantes orgânicos com grupos iônicos, surfactantes iônicos, partículas coloidais e superfícies sólidas.

A interação entre polieletrólitos e moléculas de corante com cargas opostas ocorre tanto através de forças intermoleculares como de forças eletrostáticas. Os fenômenos de agregação são geralmente acompanhados por mudanças no máximo de absorção na região do UV vis.^{2,3}

1.2 Fotopolimerização

Polímeros vinílicos como o poliestirenosulfonato de sódio são geralmente preparados por um procedimento no qual polímeros neutros obtidos por polimerização térmica são submetidos a uma reação de sulfonação, utilizando uma solução concentrada do ácido correspondente⁴. Este método permite a obtenção de bons rendimentos do polieletrólito, no entanto, não há controle da quantidade de grupos sulfonatos introduzidos em cada anel aromático e da posição da substituição. Uma rota alternativa partindo do estirenosulfonato de

sódio pode ser realizada tanto por via térmica quanto por via fotoquímica, sendo esta última na presença de um sensibilizador adequado^{5,6}.

Na polimerização fotoquímica, os radicais responsáveis pela iniciação são obtidos através da absorção de luz ultravioleta (UV) ou visível. Após a absorção de luz, essas espécies assumem configurações eletrônicas que os tornam melhores oxidantes ou redutores. Desta forma se obtém um sistema iniciador contendo um par doador/aceptor de elétrons, sendo esta a etapa precursora à formação dos radicais livres que iniciam a polimerização⁷.

O processo de iniciação da reação de polimerização por meio da luz denomina-se fotoiniciação. A produção de radicais livres pode ocorrer por duas maneiras distintas.

- 1) Processo unimolecular: consiste na produção direta de radicais livres resultando da cisão homolítica do iniciador fotoquímico.
- 2) Processo bimolecular: o iniciador excitado reage com um co-iniciador, espécie que abstrai ou doa um elétron ao iniciador excitado, levando à formação de radicais livres que desencadeiam a polimerização.

A grande vantagem da polimerização fotoiniciada, é que a reação só ocorre na presença da luz, o que permite um controle espacial destas reações, sendo esta uma característica muito importante do ponto de vista tecnológico.

1.3 Fotoquímica de corantes

Os processos fotofísicos de excitação (absorção de luz) e desexcitação (radiativa ou não radiativa) de moléculas podem ser visualizados no diagrama de Jablonski, mostrado na Figura 1⁸.

A maioria das moléculas apresenta um estado fundamental eletrônico singlete (S_0), que se caracteriza por apresentar dois elétrons emparelhados em cada orbital. Após a absorção do fóton são formados estados singlete excitados (S_1 ou S_2). Neste processo, um dos elétrons é deslocado a um orbital de maior energia, sendo que os spins continuam emparelhados⁸.

Figura 1: Diagrama de Jablonski representando os processos fotofísicos mais importantes. As transições radiativas e não radiativas são indicadas pelas setas retas e onduladas, respectivamente⁹

Os estados eletrônicos mais energéticos formados sofrem rapidamente relaxação vibracional (VR) ou conversão interna (IC) voltando ao primeiro estado singlete excitado. A partir deste estado a molécula pode retornar ao estado

fundamental por desexcitação radiativa através da emissão de fluorescência ($h\nu_f$) ou não radiativa através de conversão interna. Através de um cruzamento intersistema singlete-triplete (ISC – ST) a molécula pode passar ainda ao estado triplete (T_1). Nos estados triplete os spins dos elétrons estão desemparelhados¹⁰.

A formação do triplete através da absorção direta de um fóton por uma molécula é proibida por spin. Os estados de triplete de maior energia (T_2) podem ser formados quando uma molécula em seu estado triplete de menor energia (T_1) absorve um novo fóton (absorção triplete - triplete), sendo este o princípio envolvido na técnica de fotólise por pulso de laser. A desexcitação desse estado por ocorrer por duas vias, uma radiativa pela emissão de fosforescência ($h\nu_p$) e outra não radiativa pelo cruzamento triplete – singlete (ISC – TS).

Alguns desses processos fotofísicos são muito rápidos e nem todos são permitidos. A presença de estados tripletes depende do valor do rendimento quântico de sua formação (ϕ_t) e está relacionado diretamente com a constante de velocidade do cruzamento intersistemas singlete – triplete (k_{ISC}) e com o tempo de vida de fluorescência (τ_f) de acordo com a equação 1¹¹:

$$k_{ISC} = \frac{\phi_f}{\tau_f} \quad (1)$$

1.3.1 Cinética de processos fotofísicos bimoleculares

Algumas substâncias quando adicionadas a uma solução fluorescente são capazes de reduzir a intensidade de fluorescência drasticamente por um processo conhecido como supressão de fluorescência. O tempo de fluorescência é em geral, da ordem de 10^{-6} a 10^{-11} s. Reações rápidas deste tipo podem ser

investigadas facilmente medindo a diminuição da intensidade de fluorescência em função da concentração de supressor. O esquema 1 mostra as reações que descrevem o processo de supressão, onde M representa a molécula excitada que fluoresce e Q representa o supressor.¹²

Esquema 1. Processos de uma molécula excitada no estado singlete.¹²

A eficiência de uma reação fotoquímica é expressa por meio do rendimento quântico de uma reação, que é definido como:

$$\phi_{\text{reação}} = \frac{n^{\circ} \text{ de moléculas decompostas ou formadas}}{n^{\circ} \text{ de quanta de radiação absorvida}} \quad (2)$$

O rendimento quântico de fluorescência na ausência e na presença de supressor é expresso pelas equações 3 e 4, respectivamente:

$$\phi_F^0 = \frac{k_F}{k_F + k_D} \quad (3)$$

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_D + k_q [Q]} \quad (4)$$

Rearranjando as equações acima, tem-se que a relação entre os rendimentos quânticos de fluorescência, ϕ_F^0/ϕ_F , na ausência e na presença de um supressor é dada por:

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F} = \frac{k_F + k_D + k_q[Q]}{k_F + k_D} = 1 + \frac{k_q[Q]}{k_F + k_D} = 1 + \tau_F k_q [Q] \quad (5)$$

Onde τ_F é o tempo de vida do estado excitado na ausência de supressor. Se ϕ_F^0/ϕ_F é graficado em função da concentração de supressor $[Q]$ a inclinação da reta corresponderá a $k_q\tau_F$. A equação 6 é conhecida como a equação de Stern-Volmer, onde o K_{sv} é a constante de Stern-Volmer.

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F} = 1 + \tau_F k_q [Q] = 1 + K_{sv} [Q] \quad (6)$$

Para muitos sistemas k_q é da ordem de $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, próximo da constante de velocidade de reações controladas por difusão (k_{dif}). Em alguns casos, isto sugere que a supressão é tão rápida que a etapa determinante da velocidade seja a difusão das moléculas para formação do complexo ($M^* \cdots Q$):

A constante de supressão do complexo é k_q . Em condições de estado estacionário:

$$k_{dif}[M^*][Q] = [(M^* \cdots Q)](k_q + k_{-1}) \quad (8)$$

$$k_q[(M^* \cdots Q)] = \frac{k_q k_{dif}}{k_q + k_{-1}} [M^*][Q] = k_{q(obs)} [M][Q] \quad (9)$$

A constante de supressão observada é:

$$k_q(obs) = \frac{k_q k_{dif}}{k_q + k_{-1}} \quad (10)$$

Se $k_q \gg k_{-1}$, então $k_q(obs) \approx k_{dif}$ e a velocidade de supressão dependerá da viscosidade do solvente. Quando $k_q \ll k_{-1}$, então $k_q(obs) \approx k_{dif}/k_{-1} = k_q K$, onde K é a constante de equilíbrio para a formação do complexo e $k_q(obs)$ será independente da viscosidade do solvente. Finalmente, se k_q e k_{-1} forem da mesma ordem, então $k_q(obs)$ será menor que k_{dif} .¹³

Medidas dos tempos de vida, estudos da variação das constantes de supressão com a temperatura e viscosidade e a dependência com o coeficiente de difusão do meio podem diferenciar entre supressão estática e dinâmica.

Na supressão estática o tempo de vida das substâncias fluorescentes se mantém constante em todo intervalo de concentração, uma vez que o complexo é formado no estado fundamental. Por outro lado, na supressão dinâmica, o processo de supressão ocorre via difusão das moléculas; o aumento da temperatura aumentará o coeficiente de difusão e a constante de supressão de fluorescência, k_q , proporcional a T/η aumentará, onde η é a viscosidade do meio. Da mesma forma, se um dado solvente é muito viscoso, a difusão das moléculas é dificultada e o processo de supressão é diminuído.

1.4 Compósitos

Compósitos são materiais heterogêneos, multifásicos compostos por uma fase continua (matriz) e uma descontinua (componente estrutural, reforço ou carga) A matriz é responsável por formar uma estrutura na qual o reforço está unido e protegido dos agentes externos, também pela transparência e distribuição da carga aplicada ao reforço. Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos na qual a carga tem ao menos uma dimensão nanométrica (1 -100 nm).¹⁴

Os polímeros são matrizes comumente usadas na preparação de compósitos, devido às suas propriedades, facilidade de manuseio e baixo custo, podendo ser preenchidos com diferentes cargas inorgânicas, naturais ou sintéticas¹⁵.

A significativa melhora das propriedades de polímeros após a adição de argila, com relação aos polímeros puros levou ao desenvolvimento de muitos materiais compósitos de polímero – argila. Enquanto o desenvolvimento de nanocompósitos esfoliados tem sido muito investigado, o entendimento fundamental da interferência da argila na cinética da reação nos compósitos de polímero/argila formados *in situ* não tem recebido muita atenção.

O progresso no desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros/argila iniciou-se em 1960 com a obtenção do nanocompósito de Nylon 6/argila pelo “Toyota Central Research Laboratories”¹⁶. O nanocompósito nylon 6/argila exibiu uma melhora substancial nas propriedades físicas em relação ao polímero puro de nylon 6. Geralmente é observada uma melhora considerável nas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de polímeros em relação aos materiais de partida,

além disso, outras propriedades também melhoram, como: flamabilidade reduzida, permeabilidade reduzida a gases, maior resistência a solventes entre outras¹⁷.

A obtenção e determinação de propriedades físico-químicas de complexos de argila e polímero são de grande importância tanto para as pesquisas puras quanto aplicadas¹⁸.

Os compósitos de argila em matriz de polímero podem ser preparados por diversas rotas: intercalação de monômeros nas partículas de argila e subsequente polimerização (*in situ*); intercalação do polímero pelo método em solução, empregado para polímeros solúveis em água e a intercalação do polímero por fusão (melt method)¹⁷.

No caso da intercalação direta do polímero na argila, surfactantes de amônio quaternário são utilizados para modificar a superfície da argila e favorecer sua dispersão no meio. A adsorção dos surfactantes na região interlamelar promove o aumento da distância entre as lamelas, facilitando a intercalação de moléculas de polímero¹⁹. No caso das polimerizações *in situ*, a presença de surfactantes pode modificar o ambiente da polimerização através de interações com o monômero, alterando potencialmente o comportamento da polimerização e conseqüentemente as propriedades dos nanocompósitos²⁰. Surfactantes vinílicos podem ser usados para controlar as propriedades finais do material obtido, pois também podem sofrer reação de polimerização.

Podem ser obtidos três graus de dispersão da argila na matriz de polímero, de acordo com o qual os compósitos podem ser classificados em: convencional (microcompósitos), nos quais o polímero não penetra na região interlamelar; nanocompósito esfoliado (ou delaminado), em que as lamelas individuais da argila

estão dispersas individualmente na matriz polimérica; nanocompósitos intercalados, nos quais o polímero é inserido na estrutura interlamelar, devido ao inchamento regular dos espaços entre as lamelas²¹. A Figura 2 mostra esquematicamente os três tipos de compósitos¹⁵.

Figura 2: Representação esquemática dos tipos de compósitos classificados de acordo com o grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

São relatados na literatura diversos exemplos de nanocompósitos polímero-argila preparados por polimerização fotoiniciada *in situ*: Poliacrilamida/MMT²², poliacrilatos/MMT²³, poli(N-vinilcarbazol)/MMT²⁴, poli(éter)/MMT e epóxi/MMT²⁵.

Alguns trabalhos relatam alteração na cinética de polimerização em função de nanodomínios organizados^{26,27,28}. Por exemplo, a polimerização em domínios organizados de cristais líquidos (LC) liotrópicos e termotrópicos acontece com diferentes cinéticas, dependentes da morfologia do LC^{26,27}.

A organização das partículas de argila induz também mudanças similares no comportamento da polimerização que pode influenciar as propriedades dos nanocompósitos. Além disso, a grande área superficial das partículas de argila altera a dinâmica de polimerização a partir da interação entre os constituintes do sistema reacional. Tem sido observado que a presença desse tipo de domínio aumenta a velocidade da reação. Para a polimerização *in situ*, como no caso da

fotopolimerização, a compreensão dessas interações é de suma importância no desenho apropriado de nanocompósitos de polímero – argila²⁸.

1.5 Argilas

As argilas apresentam uma série de propriedades interessantes que justificam sua aplicação na obtenção de compósitos. As melhoras nas propriedades do material obtido após a incorporação de pequena quantidade de argila vêm sendo atribuídas às interações polímero-argila baseadas principalmente nas dimensões em nanoescala das partículas de argila²⁹.

No presente trabalho foi utilizada uma argila sintética, a Laponita RD, que se apresenta em forma de discos com 25 nm de diâmetro e 1 nm de espessura. A superfície do cristal tem carga negativa e sua capacidade de troca catiônica (CTC) está em torno de 70 –100 mmol/100g, enquanto que sua lateral apresenta carga positiva, pequena e localizada gerada pela adsorção de grupos hidrofílicos onde termina a estrutura do cristal. Os íons de sódio estão dispersos em uma região difusa em ambos os lados do cristal de Laponita, essa região é conhecida como dupla camada elétrica. Também foi utilizada também a argila SYn-1, uma montmorilonita sintética que se caracteriza por formar tactóides em solução aquosa. Suas partículas apresentam aproximadamente 1µm de largura e a altura depende do número de tactóides formados. A haloisita também é um argilomineral sintético que se apresenta na forma de nanotubos, apresentando comprimento de 0,5 a 1 µm, diâmetro interno de 25 nm e diâmetro externo de 50 nm. A Figura 3 apresenta de forma esquemática esses argilominerais.

Figura 3: Esquema representativo dos argilominerais, (a) Laponita RD, (b) montmorilonita e (c) imagem obtida por transmissão eletrônica da haloisita.

Ramsay e colaboradores³⁰ investigaram a estrutura da partícula de Laponita em solução aquosa à baixa força iônica (1 mM) por espalhamento estático (SLS) e dinâmico de luz (DLS) e espalhamento a baixo ângulo de nêutrons (SANS). O peso molecular médio, M_m , foi de 710 Kg mol^{-1} e o raio hidrodinâmico, R_H , foi de 11 nm, que indica qualitativamente o diâmetro de discos circulares de aproximadamente 30 nm de largura e 1 nm de espessura. Por microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas imagens da Laponita dispersa sob mica, foi verificado que as partículas estavam dispersas individualmente apresentando forma de uma elipse com altura de 1 nm e maior distância lateral de 23,5 nm. Esses parâmetros estruturais foram simulados e comparados com dados obtidos experimentalmente por SANS e mostraram boa correlação entre si³¹.

As argilas em geral apresentam densidade superficial de carga negativa, contrabalançada por cátions trocáveis presentes nas regiões interlamelares. Essas folhas são mantidas unidas por interações iônicas com separações na ordem das distâncias de van der Waals. Em solução aquosa, ocorre a hidratação desses cátions interlamelares, aumentando a distância entre as lamelas. Outras

moléculas presentes no meio podem ser então adsorvidas nessas regiões. Podem ser obtidos diferentes graus de esfoliação das partículas de argila. A Laponita RD tem a propriedade de se apresentar completamente esfoliada no meio aquoso, o que facilita sua interação com outras moléculas presentes no meio. Essa característica aliada ao pequeno tamanho dos tactóides é responsável pela grande área superficial apresentada pelas partículas de Laponita.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos de argila em matriz de poliestirenosulfonato de sódio, utilizando-se a técnica de polimerização *in situ* e fotoiniciada pelo corante safranina O.

Para atingir este objetivo e propor um mecanismo para a polimerização em meio microheterogeneo, foi realizado um estudo fotoquímico do sistema reacional, utilizando técnicas como UV vis, fluorescência e fotólise por pulso de laser, além da caracterização estrutural através da técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo, a qual permitiu obter dados referentes a interação entre os componentes do sistema reacional.

Os compósitos obtidos foram caracterizados por várias técnicas como difração de raios X (DRX), espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia de força atômica (AFM) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

O corante safranina e o monômero ESS foram utilizados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura (Miliq®). Os solventes orgânicos utilizados foram todos de grau HPLC. As argilas Laponita RD, SYn-1 e haloisita são sintéticas e livres de contaminantes, sendo utilizadas como recebidas. A Tabela 1 apresenta os principais reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 1- Reagentes utilizados

Reagente	Estrutura	PM (mol g ⁻¹)	Procedência
Safranina		350,85	Aldrich
Estirenosulfonato de sódio (ESS)		206,2	Aldrich
Laponita RD	$\text{Si}_8[\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4}\text{O}_{24,0}]^{-0,6}\text{Na}_{0,6}^{+0,6}$	-	Southern Clay
SYn-1	-	-	Southern Clay
haloisita	-	-	Southern Clay

3.2 Equipamentos utilizados

Os principais equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Espectrofluorímetro Hitachi F – 4500
- Espectrofotômetro UV-2550 Shimadzu.
- Liofilizador Edwards – Freeze Dryer Modula
- Câmara de irradiação contínua TECNAL TE-383.
- pHmetro digital Denver Instruments UB-10 acoplado a um eletrodo de Ag/AgCl, previamente calibrado usando tampões de pH 4,0 e 7,0 a temperatura ambiente.
- DRX Enraf-Nonius Kappa CCD diffractometer (Cu, radiation $\lambda = 0.154$ nm), 50 kV, 100 mA.
- Linha de SAXS II Laboratório Nacional de Luz Sincontron (LNLS)
- AFM PicoSPM Agilent technologies.
- Sistema de Fotólise por Pulso de Laser (luz Chem, LFP112). Laser de Nd-YAG, (Brilliant B 10Hz, 850mJ em 1064nm, Quantel) com sistema de reflectância difusa;
- Laser Light Scattering System Brookhaven Inst. Cop, Laser de NdYAG ($\lambda = 532$ nm, 50mW) BI 200 SM Research Goniometer System (modo DLS e SLS: correlação e medidas de intensidade), BI 9000AT digital autocorrelator and Photon Counter)

3.3 Técnicas instrumentais usadas

3.3.1 Espectroscopia de absorção UV – visível

A espectroscopia de absorção no ultravioleta - visível (UV vis) consiste em irradiar com luz ultravioleta ou visível uma molécula (que contenha cromóforos), induzindo transições eletrônicas. Quando a molécula absorve uma quantidade apropriada de energia um dos elétrons é excitado do estado fundamental para um orbital de maior energia

Uma banda de absorção se caracteriza pela sua posição e intensidade. A posição corresponde ao comprimento de onda da radiação, cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica.

3.3.2 Fluorimetria estacionária

O esquema de funcionamento de um fluorímetro usado em medidas de fluorescência é semelhante ao funcionamento de um espectrofotômetro de absorção UV vis, sendo que a diferença está relacionada com a excitação da amostra e com a coleta de emissão da luz. É utilizada uma lâmpada de xenônio, sendo os feixes de irradiação incidentes perpendiculares. As medidas de emissão de fluorescência usando esta técnica permitem obter informações a respeito das moléculas excitadas e suas vizinhanças, e das velocidades das reações dos estados excitados na presença de outros compostos. Esses estudos são feitos pela análise do espectro de fluorescência do sistema em estudo.

3.3.3 Técnica de fotólise por pulso de laser

A técnica de fotólise por pulso de laser consiste em um método para estudo de espécies transientes (tripletes e radicais), com tempos de vida curtos, geralmente menores que 1×10^{-3} segundos.

A radiação laser é altamente eficiente na produção destas espécies, pois além de apresentar elevada intensidade (10^{20} fótons), possui a vantagem sobre outras fontes de luz convencionais, como sua monocromaticidade.

Esta ferramenta pode ser considerada como uma técnica de espectrofotometria de absorção triplete – triplete, que consiste basicamente em duas etapas: 1) a produção de um número razoável de moléculas no estado triplete de menor energia (T_1); 2) a detecção espectroscópica da concentração de tripletes por absorção de luz que leva ao estado (T_2).

A etapa 1 envolve a luz do laser que excita uma população razoável de moléculas da amostra, que por cruzamento entre sistemas (ICS) gera espécies no triplete T_1 . Na etapa 2, antes que estas moléculas voltem ao estado fundamental, uma segunda fonte de luz é utilizada para gerar espécies no segundo estado triplete T_2 pela absorção de um fóton.

3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios x é uma técnica muito importante na caracterização de materiais. A sua principal aplicação é na determinação de estruturas cristalinas em termos das posições atômicas, as quais permitem conhecer as configurações espaciais das moléculas. No presente trabalho a técnica de DRX foi utilizada com

objetivo de determinar a distância interlamelar das argilas nos compósitos, determinando assim o grau de dispersão da argila. Para isso foi utilizado um difractômetro Enraf-Nonius Kappa CCD (radiação de cobre, $\lambda = 0,154$ nm).

3.3.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), na linha de luz D02A- SAXS 2. Foi utilizado um detector bidimensional (MarCCD), temperatura de 25 °C e comprimento de onda, $\lambda = 0,1488$ nm. As medidas em solução contendo ESS foram realizadas com comprimento de onda de 0,1248 nm, de forma a reduzir os efeitos de absorção desta molécula, devido às altas concentrações de enxofre³². Foi observado em experimentos anteriores que os raios x de comprimento de onda de 0,1488 nm induziam a rápida polimerização do ESS, inviabilizando a obtenção de parâmetros estruturais do meio antes da polimerização.

As amostras em estado sólido foram suportadas em fitas de kapton. Foram realizadas medidas de espalhamento somente da fita, denominada como branco. As curvas de espalhamento dos sólidos e do branco foram coletadas por 10 segundos. Para as amostras em solução foi utilizado o mesmo porta amostra porém com janelas de mica, sendo a distância entre as micas de 1mm mantida constante em todos os experimentos. As análises sistemáticas dos dados foram realizadas normalizando as curvas pela intensidade do feixe incidente e multiplicando pela absorção da amostra. O espalhamento da amostra foi subtraído da curva de espalhamento do branco.

As curvas de espalhamento das soluções das amostras e do branco, neste caso a água, foram coletadas em 2 etapas de 300 segundos para monitoramento

dos danos causados pela radiação à amostra, além da estabilidade do feixe. A análise sistemática dos dados foi realizada normalizando-os pela intensidade do feixe incidente e multiplicando-os pela absorção da amostra. Os dados de intensidade em escala relativa foram convertidos para intensidade absoluta.

3.3.5.1 Determinação da intensidade em escala absoluta

A determinação da intensidade de espalhamento em unidades absolutas é importante, por exemplo, na determinação do peso molecular de partículas³³. Basicamente existem duas formas de obtenção da intensidade em escala absoluta. O primeiro consiste em um método direto que envolve a atenuação mecânica do feixe direto por um disco rotatório ou por uma fenda móvel. O segundo é um método indireto utilizando um padrão. A água é um padrão de calibração adequado, pois seu espalhamento é independente do ângulo. A vantagem essencial é que o espalhamento da água depende apenas das propriedades físicas da sua compressibilidade isotérmica³⁴. A intensidade absoluta é expressa em unidades de cm^{-1} .

No presente trabalho a água foi escolhida como padrão para determinação da intensidade absoluta. Inicialmente foi calculada a intensidade de espalhamento da água $I_{\text{água}}$ utilizando-se a equação 11³⁵:

$$I_{\text{água}}(q) = \frac{J_{\text{água}} \cdot \text{Abs}_{\text{água}}}{\text{Int}_{\text{água}}} - \frac{J_{\text{vazio}} \cdot 1}{\text{Int}_{\text{vazio}}} \quad (11)$$

Sendo, $J_{\text{água}}$ e J_{vazio} a curva de espalhamento obtida para a água e para o vazio, respectivamente, $\text{Abs}_{\text{água}}$ a absorvância da água (denominada atenuação da amostra) e $\text{Int}_{\text{água}}$ e $\text{Int}_{\text{vazio}}$ a intensidade transmitida da água e do vazio,

respectivamente. O valor da atenuação (absorção) do vazio corresponde a 1. A curva do vazio contem essencialmente o espalhamento das janelas de mica e das fendas do equipamento (parasita), sendo que essas contribuições são descontadas do espalhamento da amostra conforme a equação 11.

A seção de choque da água é definida pela equação 12:

$$\frac{d \Sigma}{d \Omega} = \frac{d \sigma}{d \Omega} \frac{1}{V} \quad (12)$$

Onde, $\frac{d \sigma}{d \Omega}$ é a seção de choque de espalhamento diferencial associada ao volume V irradiado pelo feixe incidente.

Para líquidos a seção de choque de espalhamento por unidade de volume, é dependente somente da compressibilidade isotérmica da amostra, dada por:

$$\frac{d \Sigma}{d \Omega} = r_e^2 p^2 k T \xi(T) \quad (13)$$

Onde, p é a densidade eletrônica do líquido, r_e é o raio clássico do elétron, T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann, e ξ é a compressibilidade isotérmica na temperatura T . Para a água os valores de ξ estão tabelados, e para a temperatura de 25°C, a seção de choque da água vale $1,632 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Uma vez que a seção de choque de espalhamento da água $d \Sigma / d \Omega_{\text{agua}}$ em unidades absolutas é conhecida, a seção de choque de espalhamento da amostra $d \Sigma / d \Omega_{\text{amostra}}$, na mesma unidade, pode ser determinada comparando-se sua intensidade $I'_{(\text{amostra})(q)}$, medida em unidades arbitrárias com a intensidade espalhada pela água $I'_{(\text{água})(q)}$, medida nas mesmas condições experimentais. Se

$\langle I_{\text{agua}}(q) \rangle = \int_{q_i}^{q_f} I_{\text{agua}}(q) / (q_f - q_i)$ é o valor médio da intensidade espalhada pela água,

considerando o intervalo $\Delta q = (q_f - q_i)$, medida em unidades arbitrárias, então a seção de choque de espalhamento por unidade de volume associada a amostra será dada por:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{amostra}(q) = \frac{I_{amostra}(q)}{\langle I_{agua}(q) \rangle} \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega}_{agua} \quad (14)$$

Assim, multiplicando-se as curvas de espalhamento das amostras em intensidade relativa por $1,632 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ e dividindo as curvas pelo valor médio do espalhamento da água obtido nas mesmas condições experimentais da amostra, obtemos as curvas de espalhamento em unidades absolutas (cm^{-1}).

3.3.6 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As medidas de espalhamento dinâmico de luz foram realizadas em um sistema da Brookhaven Instruments composto por um goniômetro BI – 200SM, autocorrelador digital BI-9000AT com 400 canais de dados e uma fonte de radiação de laser Nd:YAG (Uniphase) operando no comprimento de onda de 532 nm e 125 mW. O ângulo de espalhamento utilizado para as medidas foi de 90° . As amostras foram mantidas em banho termostático a 25°C .

3.3.7 Microscopia de força atômica (AFM)

As análises de AFM foram realizadas em equipamento modelo PicoSPM. Todos os experimentos foram realizados com um scanner CS AFM S na região de 6 μm em x-y e 2 μm em z. Para as análises nas seções foi utilizado o software

PicoScan, versão 5.3.3. As medidas de rugosidade foram feitas em toda a área scaneada de 1000 nm x 1000 nm. A rugosidade média quadrada (r.m.s) representa o desvio das alturas da imagem topográfica e foi calculada pela equação:

$$r.m.s. \text{ rugosidade média} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{selecionada} (z_i - z_{média})^2} \quad (15)$$

onde z_i é o valor da altura no ponto i da imagem, n é o número de pontos na imagem e $z_{average}$ é a altura média calculada pela equação:

$$z_{médio} = \frac{1}{n} \sum_{selecionada} z_i \quad (16)$$

3.4 Procedimentos experimentais

3.4.1 Preparação do homopolímero de estirenosulfonato de sódio (ESS) por polimerização fotoiniciada por Safranina O

As reações de polimerização foram realizadas em tubos de vidro de borossilicato (altura 19,5 cm e diâmetro 1,0 cm) fechados por septo de borracha contendo 15 mL de solução com concentração de corante fixa ($1,0 \times 10^{-5}$ M) e ESS 0,5 M. Todas as soluções de ESS foram preparadas pouco antes do uso. As irradiações foram realizadas em uma câmara de irradiação provida de controle de temperatura e carrossel giratório para dezesseis tubos. Como fonte de irradiação foram utilizadas dezesseis lâmpadas fluorescentes tubulares, $\lambda \geq 350$ nm, de 6 W cada, marca Xelux (comprimento 22,5 cm e diâmetro 1,6 cm). O controle de

temperatura garante que a polimerização ocorra exclusivamente por via fotoquímica.

Após a irradiação, os polímeros obtidos foram precipitados em excesso de acetona (não solvente), e lavados por diversas vezes com o mesmo solvente. Em seguida, os polímeros foram purificados por diálise em água destilada por aproximadamente 15 dias, usando membrana de celulose capazes de reter pesos moleculares acima de $14000 \text{ kg mol}^{-1}$. A diálise foi interrompida quando o solvente fora da membrana deixou de apresentar emissão de fluorescência a 290 – 450 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$), correspondente à emissão do ESS. Após a purificação o polímero foi seco por liofilização usando um Freeze Dryer Modula da Edwards para evitar possíveis degradações com o aumento da temperatura.

Todas as polimerizações foram acompanhadas usando brancos consistentes em um tubo contendo monômero na ausência do corante e um tubo que não foi irradiado. Verificou-se que não havia reação no escuro e nem na ausência do iniciador.

A porcentagem de conversão em massa (% conv.) foi determinada usando a equação 17.

$$\% \text{ conv} = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad (17)$$

sendo, m_t a massa total de partida dos monômeros vinílicos e m_p a massa de polímero obtida.

3.4.2 Preparação do Compósito de poliestirenosulfonato /argila por polimerização fotoiniciada por Safranina

Os compósitos de polímero/argila foram obtidos conforme procedimento descrito anteriormente (secção 3.4.1). Utilizou-se a argila Laponita RD e a SYn-1 nas porcentagens: 2,0; 5,0; 7,0 e 10 % m/m em relação à massa do monômero.

Para este propósito, preparou-se uma suspensão estoque de argila na concentração desejada. O procedimento para o preparo dessa suspensão estoque consiste em adicionar a massa adequada da argila em um volume definido e deixar sob agitação por um período de 12 horas. Após a dispersão da argila foi adicionado o fotoiniciador Safranina O na concentração 1×10^{-5} M e o monômero (0,5 M). Sabe-se que argilas apresentam uma densidade de carga superficial negativa, desta forma haverá uma significativa interação coulômbica elétrica entre a argila e a Safranina O, que é um corante catiônico. Os procedimentos para a obtenção dos compósitos assim como a purificação e o cálculo da porcentagem de conversão foram descritos em 3.4.1

4. Resultados e Discussão

4.1. Estudo do corante e do monômero em solução aquosa

Foi estudado o comportamento espectral do monômero, ESS e do corante, SfH^+ , utilizando-se técnicas de absorção UV vis e fluorescência. Este estudo é importante para a compreensão dos processos envolvidos na reação de polimerização.

4.1.1 Estudo do corante em solução aquosa

O comportamento espectral da Safranina em solução aquosa foi estudado por espectrofotometria de absorção UV vis. O coeficiente de absorvidade molar da solução de Safranina foi determinado na absorção máxima do corante em 520 nm.

Figura 4: (a) Espectros de absorção UV vis da Safranina em solução aquosa em diferentes concentrações. (b) Intervalo usado para o cálculo da absorvidade molar.

A partir do inserto da Figura 4b foi calculado o coeficiente de absortividade molar ε , usando

$$A = \log(I_0 / I) = \varepsilon \ell c \quad (18)$$

Sendo, I_0 a intensidade da luz incidente; I , a intensidade da luz transmitida; A , a absorbância; c , a concentração molar e ℓ o caminho óptico. Rearranjando a equação 19, obtém-se:

$$\varepsilon = \log(I_0 / I) = A / \ell c \quad (19)$$

O valor obtido para o coeficiente de absortividade molar da Safranina em solução aquosa foi $4,37 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 520 nm.

4.1.2 Interação monômero-monômero no estado fundamental

Sabe-se que o espectro de emissão e de absorção do ESS é dependente de sua concentração^{36,5}. Este fato é ilustrado pelos espectros de emissão de fluorescência do ESS em solução aquosa, Figura 5a. Pode-se observar que para concentrações de ESS menores que 0,01 M, o espectro de emissão apresenta um pico em 307 nm, atribuído à emissão da espécie monomérica. Aumentando a concentração, a intensidade da emissão em 307 nm diminui e o máximo se desloca para o vermelho. Em concentrações acima de 0,1 M surge um novo pico em 410 nm, que é atribuído à emissão dos agregados⁵. Essa dependência entre os espectros e a concentração de ESS é atribuída à formação de agregados de ESS.

O espectro de absorção de UV vis do ESS, Figura 5b apresenta uma banda com elevada absorção na região de 225 a 300 nm com máximo em 255 nm. Essas soluções obedecem à lei de Lambert – Beer para o intervalo de concentração de 1×10^{-5} a 4×10^{-5} M, e o valor do coeficiente de absorvância obtido foi de $2,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Acima deste intervalo de concentração a relação entre absorvância e concentração de ESS apresenta um desvio negativo que se deve a interação entre as moléculas de ESS.

Figura 5: (a) Espectros de emissão do ESS em função de sua concentração em solução aquosa, $\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$ e (b) espectros de absorção UV vis do ESS em diferentes concentrações.

A agregação das moléculas de ESS é atribuída a interações hidrotópicas⁵. É conhecido que compostos sulfonados e aromáticos apresentam a propriedade de solubilizar compostos hidrofóbicos em solução a partir de uma determinada concentração. Este fenômeno é conhecido por hidrotropia e os microambientes hidrofóbicos são provenientes da agregação dessas moléculas geralmente anfifílicas, podendo ser cátions, anions ou moléculas neutras. As propriedades dos hidrotópos são observadas apenas acima de uma concentração mínima, conhecida como concentração hidrotópica mínima (MHC, minimum hydrotrope concentration). Para concentrações menores que a MHC, não ocorre formação dos agregados e em concentrações a partir da MHC essas moléculas estão organizadas de forma a solubilizar compostos hidrofóbicos.

Em estudo anterior³⁷, a hidrofobicidade presente nos clusters de ESS foi avaliada usando pireno como sonda fluorescente. A resposta da sonda com relação ao ambiente está relacionada com a relação entre as intensidades de emissão dos picos I (371 nm) e III (382 nm). Foi observado que a razão I_1/I_3 sofre inflexão na faixa de concentração de ESS de 0,05 a 0,1 M em meio aquoso, indicando que o efeito hidrotópico aparece neste intervalo de concentração. Observou-se também que a diminuição da razão I_1/I_3 obtida é menor que a esperada para micelas clássicas ($I_1/I_3 \sim 1,3$), sendo obtidos valores em torno de 0,6 indicando microambientes hidrofóbicos similares aos existentes em solventes orgânicos.

4.1.3 Interação corante-monômero nos estados fundamental e excitado

A maioria dos corantes catiônicos, incluindo a Safranina, se caracteriza pela formação de agregados em solução aquosa³⁸. Em solução aquosa diluída ($\sim 10^{-5}$ M), a Safranina apresenta uma banda de absorção em 520 nm. O aumento da concentração do corante em solução promove a diminuição da intensidade desta banda de absorção e o seu deslocamento no espectro, correspondentes à formação de dímeros e agregados maiores. As interações do tipo corante/corante envolvem forças atrativas do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio intermoleculares, ligações de hidrogênio com o solvente, interações hidrofóbicas de dispersão e interações de elétrons π ³⁹. Entretanto, as interações entre moléculas de corante carregado podem ser desfavorecidas pela força repulsiva gerada pela interação eletrostática. O balanço entre as forças atrativas e repulsivas é um fator determinante para a associação dessas espécies em solução.

A presença de espécies com cargas opostas em solução, como nos polieletrólitos, induz a agregação das moléculas de corante, mesmo em pequenas concentrações. A formação de pares iônicos diminui a repulsão eletrostática entre as moléculas de corante, favorecendo a interação entre as mesmas. Além disso, o aumento da força iônica devido à adição do polieletrólito contribui para a agregação do corante, reduzindo a interação eletrostática entre as moléculas^{40,41}. Foi verificado que baixas concentrações de PSSNa induzem a agregação do corante, no entanto em excesso de PSSNa promove a desagregação das moléculas de corante.⁴²

As alterações nos espectros de absorção da Safranina em função da concentração de monômero de ESS estão ilustradas na Figura 6a.

A adição de ESS à solução de safranina, induz a agregação do corante, que é atribuída principalmente à interação eletrostática entre os monômeros carregados negativamente e o corante catiônico, promovendo o deslocamento do pico para comprimentos de onda menores, como observado na Figura 6a. Para concentrações de ESS em torno de 3×10^{-3} M o máximo de absorção está localizado em 504 nm, para concentrações maiores, a intensidade da banda de absorção aumenta e o máximo se desloca para o vermelho. O comportamento espectral observado pode ser atribuído à formação de um complexo entre os reagentes no estado fundamental.

Para concentrações em torno de 0,8 M o máximo está em 533 nm. Esta banda de absorção é atribuída aos monômeros de corante nos microambientes de ESS. A desagregação do corante é devida a sua redistribuição nos agregados de ESS. Para concentrações ainda maiores de ESS, a carga positiva do corante induz a agregação dos monômeros de ESS, similar ao comportamento observado na formação de agregados de surfactantes induzida pela presença do corante Laranja de Acridina⁴³.

(a)

(b)

Figura 6: (a) Espectros de absorção da Safranina na ausência e na presença de ESS em diferentes concentrações (b) Espectros de intensidade de fluorescência da Safranina na ausência e na presença de ESS em diferentes concentrações em solução aquosa. Vide Figura 10 a variação da intensidade de emissão em função da concentração de ESS.

A emissão de fluorescência da Safranina na presença de estirenosulfonato de sódio coincide com o comportamento observado nos espectros de absorção. A Figura 6b apresenta os espectros de emissão de fluorescência da Safranina em diferentes concentrações de ESS. A fluorescência da safranina em função das adições de ESS apresenta um comportamento

anormal da supressão. Pode-se observar que pequenas concentrações de ESS (0,001 e 0,005 M) causam a diminuição da intensidade de fluorescência da Safranina. Acima de 0,01 M observa-se um aumento considerável da sua emissão, sendo que não são observadas variações no comprimento de onda.

A intensidade de emissão de fluorescência da Safranina diminui em baixas concentrações de ESS devido à formação do par $[SfH^+ \cdots ESS^-]_0$, que é suprimido pela agregação do corante. Acima da concentração de 0,01 M de ESS, a intensidade de emissão começa a aumentar, assumindo valores maiores que os observados na ausência de ESS. Desta forma, este fato não pode ser atribuído a emissão dos agregados de corante e nem a emissão do monômero de corante, acredita-se que este aumento seja decorrente da emissão do complexo Safranina/monômero, formado pela redistribuição do corante em altas concentrações de estirenosulfonato de sódio.

4.2 Estudo do corante e do monômero em suspensão das argilas Laponita RD e SYn-1

4.2.1 Caracterização do monômero

O comportamento espectral do ESS em suspensão das argilas Laponita RD e SYn-1 foi estudado por UV vis e por fluorescência com o objetivo de investigar o mecanismo de polimerização na presença dessas argilas.

Figura 7: Espectros de emissão do ESS em presença de argilas (a) suspensão de Laponita RD ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e (b) suspensão de SYn-1 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). $\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$

Comparando os espectros de emissão do ESS em solução aquosa (Figura 5(a)) com os espectros obtidos em suspensão de Laponita RD e de SYn-1, Figura 7 (a) e (b), se observa que a interação entre as moléculas de monômero de ESS não é afetada pela presença da argila.

A Figura 8(a) e (b) apresenta os espectros de absorção do ESS em suspensão de Laponita e em suspensão de SYn-1, respectivamente. Na região de concentração analisada, a variação da absorbância com a concentração apresenta uma relação linear, sendo aplicável a Lei de Lambert-Beer. Os coeficientes de extinção molar calculados para o ESS foram de $2,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $2,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a SYn-1 e Laponita RD, respectivamente. Esses valores encontrados para o ESS em suspensão das argilas são muito próximos ao valor obtido para o ESS em solução aquosa, indicando que a presença da argila não altera o estado fundamental do ESS.

(a)

(b)

Figura 8: Espectros de absorção do estirenosulfonato de sódio em presença de argilas (a) Laponita RD (0,5 g L⁻¹) e (b) SYn-1 (0,5 g L⁻¹).

4.2.2 Interação corante – monômero em suspensão de Laponita RD e SYn-1

O comportamento espectral da Safranina na presença de diferentes concentrações de ESS é alterado pela adição de Laponita RD ao sistema, conforme mostrado na Figura 9a. Na ausência de ESS, o espectro de absorção da Safranina em suspensão de argila apresenta uma banda de absorção em 528

nm, atribuída aos monômeros de corante adsorvidos na superfície das partículas de argila⁴⁴.

É bem conhecido que corantes catiônicos em solução aquosa apresentam efeito metacromático em função da sua concentração. Este efeito é caracterizado por um desvio da lei de Lambert-Beer acompanhada de uma diminuição na intensidade de absorção do monômero e o surgimento de uma ou mais bandas novas com o aumento da concentração. As novas bandas são atribuídas à formação de dímeros ou agregados maiores do corante, e a localização dessas bandas no espectro de absorção depende da natureza desses agregados e das interações com os elétrons π do cátion.

Agregados face-a-face, chamados agregados H resultam em repulsão eletrostática dos dipolos e num aumento na energia de excitação. A absorção, no entanto, passa a ocorrer em comprimentos de onda menores. Agregados cabeça-cauda, chamados agregados J apresentam efeito oposto, ocorre atração entre os dipolos resultando numa diminuição da energia de excitação, resultando em um deslocamento da absorbância para comprimentos de onda maiores. Este mesmo efeito metacromático ocorre na presença de polieletrólitos, zeólitas⁴⁵ e silicatos lamelares^{46,47}.

Através de um estudo sobre o comportamento espectral do corante TBO (azul de toluidina) em suspensão de Laponita RD foi verificado que em concentração do corante abaixo da CTC da argila ocorria a desagregação do corante acompanhada de um deslocamento da banda atribuída ao monômero para o vermelho. Este deslocamento se deve à presença de um ambiente fortemente polar⁴⁸. Este mesmo comportamento é observado no espectro de absorção da safranina em suspensão de Laponita RD. Na concentração de 0,5 g

L^{-1} de Laponita RD, a concentração de safranina corresponde a aproximadamente 3 % da CTC da Laponita (70 mmol g^{-1}), indicando que praticamente todo o corante está adsorvido e se encontra na forma monomérica.

Após adicionar ESS ao sistema, o máximo de absorção não apresenta deslocamento, sugerindo que a interação entre a superfície da argila e moléculas de corante é predominante com relação à interação ESS - corante.

A Figura 9b mostra o espectro de emissão de fluorescência da Safranina para diferentes concentrações de ESS em suspensão de Laponita RD. Observa-se que em suspensão de Laponita a variação da concentração de ESS não altera a intensidade de emissão da Safranina, assim como não eram observadas variações na absorbância da Safranina em suspensão de Laponita para diferentes concentrações de ESS. Novamente, este fato ilustra que a interação corante-argila predomina sobre a interação corante-monômero.

Conforme pode ser observado na Figura 10a, o comportamento espectral da Safranina em função da concentração de ESS em dispersão da argila SYn-1 e em solução aquosa são muito semelhantes. Este comportamento é atribuído a ausência de interação entre os componentes do sistema reacional. Na ausência de ESS, observa-se que a safranina em presença de SYn-1 apresenta uma banda de absorção larga com um máximo em 504 nm, indicando que o corante encontra-se agregado. Este deslocamento para o azul é indicativo de um ambiente com características hidrofóbicas. A argila SYn-1 além de apresentar uma CTC menor que a Laponita, apresenta uma menor capacidade de dispersão em água tendendo a formar tactóides, o que reduz a área superficial disponível para a adsorção do corante. Moléculas menores como, o azul de metileno (MB), apresentam um comportamento espectral que é função do tempo, pois ocorre um

processo de migração das moléculas de corante para as regiões interlamelares da partícula de argila.

(a)

(b)

Figura 9: (a) Espectros de absorção UV vis da Safranina na ausência e na presença de ESS, (b) Espectros de emissão de fluorescência da Safranina na ausência e na presença de ESS. Ambos em suspensão de Laponita RD $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

No caso da safranina este processo de migração não é tão pronunciado, porque a estrutura da molécula causa impedimento estérico que dificulta a sua adsorção na região interlamelar, restando maior concentração de safranina na

fase aquosa, justificando assim a dependência do espectro de absorção da safranina e a concentração de ESS.

A Figura 10b mostra o espectro de emissão de fluorescência da safranina em função da concentração de ESS, em suspensão de SYn-1. As alterações espectrais são semelhantes as observadas em meio aquoso, confirmando assim os resultados de UV vis.

Comparando a variação da intensidade de emissão de safranina em função da concentração de ESS em meio aquoso e nas suspensões de argila, Figura 11, se verifica que no caso da argila Laponita RD não são observadas as alterações espectrais que ocorrem em solução aquosa e em suspensão da argila SYn-1, indicando a ocorrência de uma forte interação entre as moléculas de corante com as partículas de Laponita.

(a)

(b)

Figura 10: a) Espectros de absorção UV vis de Safranina na ausência e na presença de ESS, (b) Espectros de emissão de fluorescência de Safranina na ausência e na presença de ESS. Ambos em suspensão de SYn-1 0,5 g L⁻¹.

Figura 11: Intensidade de emissão de fluorescência de Safranina 1×10^{-5} M (570 nm) em função da concentração de ESS, $\lambda_{\text{exc}} = 520$ nm, em meio aquoso, em Laponita RD ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e em SYN-1 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$).

4.3. Estudo das reações elementares de safranina em água

Os estudos das reações elementares individuais que ocorrem no sistema reacional ajudam no entendimento das reações envolvidas no processo global da polimerização fotoiniciada por safranina. A técnica de fotólise por pulso de laser é uma excelente ferramenta que permite a caracterização de intermediários de tempo vida na ordem de μs e reações de supressão de espécies transientes. Essa técnica envolve a medida dos estados excitados da amostra após a sua geração por um pulso intenso de radiação. A monitoração das mudanças é feita usando a absorção dos transientes.

Para a safranina são encontrados transientes com máximos de absorção em 820 nm correspondente a espécie $^3\text{SfH}^+$, e em 680 nm e 390 nm correspondente a espécie $^3\text{SFH}_2^{2+}$. O espectro não pode ser caracterizado no

intervalo de 450 a 600 nm porque o estado fundamental absorve fortemente neste intervalo.

O transiente de safranina em água foi investigado em dois meios, em nitrogênio e ar. A concentração usada de safranina em água foi de 1×10^{-6} M, que corresponde a uma absorção de 0,3 na região de excitação do laser (532 nm).

A Figura 12(a) mostra o espectro de absorção do triplete de safranina em solução aquosa e em atmosfera de nitrogênio e seu decaimento monitorado em 805 nm (b).

Figura 12: (a) Espectro de absorção do transiente de safranina em água em atmosfera de N₂, (b) Decaimento do transiente de safranina em água, medido em 805 nm em atmosfera de N₂.

Todos os decaimentos na região de 805 nm foram de primeira ordem. O tempo de vida do estado triplete de safranina em água foi de 65 μs em atmosfera inerte e de 1,8 μs em ar.

4.3.1 Estudo dos transientes da safranina em ESS

Os decaimentos do transiente de safranina em água na presença de estirenosulfonato de sódio foram investigados em atmosfera de nitrogênio e em ar. A concentração usada de safranina em água foi de 1×10^{-6} M, que corresponde a uma absorção de 0,3 na região de excitação do laser (532 nm). Todos os decaimentos do tripleto foram monitorados em 805 nm (região de absorção T-T) e estão apresentados nas Figuras 13 (a-h).

(a) [ESS] = 0,05 M

(b) [ESS] = 0,1 M

(c) [ESS] = 0,15 M

(d) [ESS] = 0,2 M

Figura 13: Decaimento do transiente de safranina em meio aquoso para diferentes concentrações de ESS, em 805 nm em N_2 .

Os dados de tempo de vida do transiente da safranina em função da concentração de ESS estão apresentados na Tabela 2.

O decaimento do estado triplete da safranina em solução desoxigenada e na ausência de ESS é de 65 μs , e diminuiu para 31 μs na concentração de ESS de 0,05 M. Em solução aerada e na presença de ESS o tempo de vida aumenta de 1,8 μs para em média 7 μs . (Tabela 2). Este aumento no tempo de vida de triplete do corante com o aumento da concentração do ESS sugere a formação de microambientes. Como a safranina se incorpora nestes microambientes, dificulta

a supressão por oxigênio. Continuando as adições de ESS, observa-se um aumento do tempo de vida do triplete. A mudança do ambiente também pode afetar o tempo de vida de triplete. Resultados semelhantes foram encontrados para o corante QTX na presença de PSSNa⁴⁹.

Tabela 2- Tempo de vida de triplete de safranina na presença e na ausência de ESS em água, em N₂ e em ar.

[ESS]/M	Atmosfera	
	N ₂	ar
	$\tau/\mu\text{s}$	$\tau/\mu\text{s}$
0	65 (± 1)	1,80 (± 0.02)
0,05	31 (± 1)	7,50 (± 0.02)
0,1	35 (± 1)	7,10 (± 0.02)
0,2	36 (± 1)	7,90 (± 0.02)
0,3	41 (± 1)	8,10 (± 0.02)
0,5	57 (± 1)	7,80 (± 0.02)
0,6	40 (± 1)	8,30 (± 0.02)
0,7	24 (± 1)	7,60 (± 0.02)

4.3.2 Estudo dos transientes da safranina em suspensão de argila

Os decaimentos obtidos para a safranina em ESS 0,5 M, variando a concentração de SYn-1 e de Laponita estão apresentados na Figura 14(a – d) e 15 (a – d), respectivamente.

Figura 14: Decaimento do transiente de safranina em ESS 0,5 M com diferentes concentrações de SYn-1, em 805 nm em N₂.

Figura 15: Decaimento do transiente de safranina em ESS 0,5 M com diferentes concentrações de Laponita, em 805 nm em N_2 .

A Tabela 3 apresenta os valores de tempo de vida do transiente da safranina em meio de ESS 0,5 M em função da concentração de argila Laponita RD e SYn-1.

Tabela 3- Tempo de vida de triplete de safranina em ESS 0,5 M, em suspensões de Laponita RD e SYn-1 nas atmosferas de N₂ e ar.

Atmosfera	Laponita RD		SYn-1	
	N ₂	ar	N ₂	ar
	$\tau/\mu\text{s}$	$\tau/\mu\text{s}$	$\tau/\mu\text{s}$	$\tau/\mu\text{s}$
[argila]/g L ⁻¹				
0,05	41 (± 1)	7,10 (± 0.02)	55 (± 1)	7,30 (± 0.02)
0,1	40 (± 1)	7,30 (± 0.02)	44 (± 1)	7,40 (± 0.02)
0,25	52 (± 1)	6,90 (± 0.02)	38 (± 1)	7,10 (± 0.02)
0,5	58 (± 1)	7,30 (± 0.02)	41 (± 1)	6,80 (± 0.02)

O tempo de vida de triplete da safranina em meio aquoso e na presença de ESS 0,5 M foi de 57 μs (Tabela 2), a adição de SYn-1 causou uma diminuição no tempo de vida, o qual tende a diminuir com o aumento da concentração de SYn-1. Por outro lado, em Laponita, observa-se inicialmente uma redução considerável do tempo de vida de 57 μs para 41 μs , porém o aumento da concentração de argila causa o aumento do tempo de vida do corante, até que para a concentração de 0,5 g L⁻¹, o tempo de vida passa a ser de 58 μs , muito próximo ao tempo de vida do corante em ESS 0,5 M e ausência de argila.

Foi estudado então, o efeito da adição de ESS à safranina em suspensão de Laponita RD, mantendo-se fixa a concentração da argila em 0,5 g L⁻¹. Os valores dos tempos de vida do triplete da safranina em Laponita RD 0,5 g L⁻¹ em função da concentração de ESS estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Tempo de vida de triplete de safranina na presença e na ausência de ESS em Laponita 0,5 g L⁻¹, em N₂ e em ar.

[ESS]/M	Atmosfera	
	N ₂	ar
	$\tau/\mu\text{s}$	$\tau/\mu\text{s}$
0	48,5 (± 1)	2,30 (± 0.02)
0,01	31,6 (± 1)	7,30 (± 0.02)
0,02	32 (± 1)	7,10 (± 0.02)
0,15	39,2 (± 1)	7,00 (± 0.02)
0,2	41 (± 1)	6,80 (± 0.02)
0,3	53,8 (± 1)	8,10 (± 0.02)
0,5	58 (± 1)	7,70 (± 0.02)
0,8	63 (± 1)	7,50 (± 0.02)

O tempo de vida do estado triplete da safranina em suspensão de Laponita RD é de 48,5 μs , a adição de ESS 0,01 M causa a redução deste tempo para 31,6 μs , conforme a concentração de ESS aumenta observa-se um tempo de vida da safranina um pouco maior que o observado em água.

4.4 Cinética de polimerização

As concentrações de ESS e corante utilizadas no presente trabalho foram escolhidas com base em resultados de trabalhos desenvolvidos anteriormente no grupo^{5,6}.

A irradiação de soluções concentradas de ESS na presença de safranina leva à polimerização do monômero. Em estudos anteriores verificou-se que a presença de um co-iniciador inibe o processo de polimerização⁵ apesar de ser conhecido que co-iniciadores como as aminas favorecem a polimerização. No entanto, no caso da reação entre ESS e safranina a diferença entre os potenciais

de oxidação e redução são suficientes para que ocorra uma transferência de elétrons eficiente, gerando a espécie semi-reduzida do corante e um radical iniciador localizado no monômero. O ESS possui potencial de oxidação de 1,57 eV, este valor é baixo o suficiente para que ocorra a transferência de elétron para o estado excitado da safranina formando o radical iniciador. No caso do MMA (metilmetacrilato), o potencial de oxidação é de 3,07 eV, inviabilizando a transferência de elétrons diretamente para o corante, sendo necessário o uso de aminas como co-iniciadores. Também foi verificado que a polimerização não ocorre na ausência do corante.

De acordo com estudos realizados anteriormente, a trietanolamina funciona como inibidor da polimerização, sendo observada redução da ordem de 89% para concentrações de amina maiores de 0,01 M⁵⁰.

Para a polimerização do ESS em meio aquoso foi observado que em concentrações baixas de ESS a fotopolimerização é pouco eficiente. Este fato pode ser justificado considerando os experimentos de caracterização do sistema reacional no estado fundamental. De acordo com esses resultados, para baixas concentrações de ESS a excitação irá ocorrer em uma molécula de corante situada em um par iônico ou em um pequeno microdomínio de ESS. A separação de cargas no estado singlete não é eficiente na formação de radicais livres. Conseqüentemente, as espécies no estado singlete serão desativadas ao seu estado fundamental através da retrotransferência de elétrons, conforme representado no esquema 2. Na presença de amina ou oxigênio, a supressão será ainda mais rápida³⁷.

Esquema 2: Mecanismo da desativação das espécies.

No entanto, a adição de grandes quantidades de ESS irá formar microdomínios que irão proteger o corante excitado da supressão por oxigênio e assegurar um maior tempo de vida. Por isso, é possível a formação da espécie semi-reduzida ($\text{SfH}^\bullet$) que iniciará a polimerização através da adição a uma molécula de ESS vizinha, conforme representado no esquema 3. Por este motivo, escolheu-se trabalhar com a concentração 0,5 M de ESS.

Esquema 3: Mecanismo da iniciação da fotopolimerização do ESS.

A propagação da polimerização ocorre pela adição de um radical ao monômero vizinho. Os polímeros obtidos desta forma são coloridos, indicando que as espécies semi-reduzidas do corante se incorporaram no polímero no processo de iniciação da polimerização. Também é observado um progressivo descoloramento da solução, indicando o consumo do corante durante o processo de fotopolimerização.

Foi verificado que a reação de polimerização apresenta a mesma porcentagem de conversão tanto na ausência como na presença de oxigênio, sugerindo que as reações envolvidas no processo de fotoiniciação ocorrem entre as espécies no estado singlete excitado, pois o oxigênio suprime eficientemente os estados tripletes, por este motivo as reações foram estudadas na presença de oxigênio.

Há estudos que indicam alterações na cinética de polimerização quando se adiciona argila ao sistema. A alteração é dependente do grau de interação entre o monômero e as partículas de argila^{26,27,28}. Sabe-se que a argila Laponita

apresenta grande tendência em dispersar completamente em solução aquosa, o que em princípio, favoreceria a interação com o monômero. No entanto, é consenso na literatura que a Laponita apresenta carga superficial negativa, assim como o monômero em questão. Acredita-se que a carga do corante usado como iniciador possa mediar esta interação, aumentando a concentração local de monômero próximo às partículas de Laponita.

As soluções aquosas de ESS contendo o fotoiniciador Safranina, na ausência e na presença de Laponita RD foram irradiadas conforme descrito nas seções 3.4.1 e 3.4.2. O grau de conversão de polimerização em função da concentração de argila no sistema, mostrado na Figura 16, foi determinado pela técnica de gravimetria. Após 21 horas de irradiação na ausência de argila, obteve-se uma porcentagem de conversão de 11 %. Após a adição de 20 % de argila, a porcentagem de conversão para o mesmo tempo de irradiação aumentou para 39 %.

Figura 16. Porcentagem de conversão para a polimerização do ESS (0,5 M) fotoiniciada por Safranina (1×10^{-5} M), em solução aquosa e na presença de 1, 10, 20% em massa de Laponita RD.

A polimerização fotoiniciada do ESS em solução aquosa usando diferentes corantes catiônicos e aniônicos como iniciadores (safranina e eosina) tem sido estudada em vários trabalhos anteriores^{5,6}. Foi observado que o caráter hidrofóbico do ESS, que tende a formar agregados em concentrações acima de 0,1 M, é um fator importante no processo de polimerização. Dois fatores devem ser considerados quando se trata da polimerização do ESS em solução aquosa. Um deles está relacionado à propriedade hidrotrópica do monômero, que quando em elevadas concentrações forma agregados promovendo uma melhor solubilização do iniciador. Além disso, a agregação induzida do fotoiniciador reduz o rendimento da fotoiniciação radicalar devido à supressão dos estados excitados do corante.

O corante se mostra menos suscetível aos efeitos de variação da concentração de ESS, quando adsorvido em Laponita, conforme observado nos espectros de UV vis e de fluorescência apresentados na Figura 9. Ou seja, a presença da argila inibe a agregação do iniciador aumentando a produção de radicais, e conseqüentemente a conversão de polimerização, como mostrado na Figura 16.

O pequeno tamanho dos tactóides da argila e seu alto grau de esfoliação produzem uma grande área superficial, permitindo uma distribuição mais homogênea das moléculas de corante. A argila Laponita RD apresenta vantagem em relação às argilas naturais, devido ao pequeno tamanho dos tactóides e alta área superficial (70 e $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente)¹⁸, promovendo fotopolimerizações mais eficientes.

É interessante ressaltar que embora ocorra um maior espalhamento da luz em função do aumento de concentração de Laponita, ainda assim se observa uma maior porcentagem de conversão da polimerização. Em um estudo envolvendo a fotopolimerização de monômero vinílicos iniciada por safranina na presença de sais de ônio, também foi observado um aumento da intensidade de luz espalhada, no entanto o rendimento de polimerização foi maior⁵¹. Este fato indica que existem fatores determinantes da velocidade de polimerização diferentes da intensidade de luz absorvida.

A cinética de polimerização foi acompanhada também na presença da argila SYn-1. (Figura 17). Neste caso, o aumento da porcentagem de conversão é bem pequeno e só é observado nas menores concentrações de argila. Para a concentração de 20 % de SYn-1 ocorre uma inibição da polimerização.

Figura 17. Porcentagem de conversão para a polimerização do ESS (0,5 M) fotoiniciada por Safranina (1x10⁻⁵ M), em solução aquosa e na presença de 1, 10, 20% em massa de SYn-1.

As polimerizações em suspensão de argila apresentaram o mesmo rendimento tanto em atmosfera de ar como de N₂. Além disso, os compósitos obtidos apresentaram coloração avermelhada após a purificação por diálise, indicando que o radical semi-reduzindo da safranina iniciou a polimerização.

4.5 Estudo do descoloramento do corante.

Os homopolímeros e compósitos foram analisados por UV vis após a etapa de purificação com o objetivo de estimar a concentração de safranina presente em cada um deles. Para o polímero de PSSNa, o valor obtido para a concentração de safranina foi de 10^{-7} M e para os compósitos de Laponita e SYn-1 este valor foi da ordem de 10^{-6} M. No entanto, a análise do tipo de interação entre o corante e polímero, ligado ou adsorvido, apresenta dificuldades experimentais. A ausência de corante fora das membranas de diálises pode ser interpretada como um indício da ligação entre o corante e o polímero, no entanto, como a interação entre a safranina e os sítios carregados dos polieletrólitos é muito forte, no caso em que há excesso de polímero o efeito pode ser similar.

Foi observado que para os sistemas reacionais contendo a argila o consumo de corante foi consideravelmente mais lento que nas reações na ausência de argila. Em vista destas observações, estudou-se o descoloramento do corante em solução aquosa e em diferentes concentrações da Laponita RD. A Figura 18 apresenta a imagem dos tubos de ensaio após 360 minutos de irradiação.

A amostra contendo o corante em solução aquosa e em suspensões de Laponita em diferentes concentrações foi irradiada por 360 minutos. Alíquotas em

determinados tempos foram analisadas por UV vis, acompanhando-se a diminuição da banda correspondente a absorção da safranina em 520 nm. Os espectros de absorção UV vis são apresentados na Figura 19.

Figura 18: Imagem dos tubos de ensaio irradiados por 360 minutos contendo A: solução aquosa de safranina (1×10^{-5} M) e B. Safranina (1×10^{-5} M) em suspensão de Laponita RD.

A Figura 19 apresenta os espectros obtidos em função do tempo de irradiação. Nas Figuras 19a a 19f é possível notar que em geral ocorre diminuição da banda de absorção em 520 nm após 360 minutos de irradiação. Verificou-se que o aumento da concentração de argila promoveu uma nítida redução do processo de descoloramento.

O consumo de Safranina em função do tempo de irradiação foi monitorado pela diminuição da banda de absorção em 520 nm (solução aquosa) e 527 nm (suspensão de argila) e está mostrado na Figura 20.

Figura 19: Espectros de absorção da Safranina 1×10^{-5} M em (a) solução aquosa, (b) suspensão de Laponita RD $0,25 \text{ g L}^{-1}$, (c) suspensão de Laponita RD $0,5 \text{ g L}^{-1}$, (d) suspensão de Laponita RD 2 g L^{-1} , (e) suspensão de Laponita RD 6 g L^{-1} e (f) suspensão de Laponita RD 12 g L^{-1} , durante a irradiação.

Figura 20: Mudança de absorção máxima (520 nm) da Safranina durante a irradiação em presença de diferentes concentrações de Laponita RD.

A porcentagem de consumo de corante foi calculada através da equação 20, considerando a banda do máximo de absorção (520 nm, na ausência da argila e 527 nm em suspensão de argila), após irradiação por 360 minutos.

$$\% \text{ de consumo} = \frac{A(\text{inicial}) - A(\text{final})}{A(\text{inicial})} \times 100 \quad (20)$$

Os valores obtidos referente ao consumo da Safranina calculados a partir da equação 20 estão apresentados na Tabela 5.

O consumo do corante na suspensão de SYn-1 foi monitorado pela diminuição da banda de absorção em 530 nm. A Figura 21 apresenta a relação entre a absorbância no tempo t e a absorbância no tempo zero.

Figura 21: Mudança de absorção máxima da Safranina (520 nm) durante a irradiação em presença de diferentes concentrações de SYN-1.

Tabela 5- Porcentagem de consumo de Safranina na presença de diferentes concentrações de Laponita RD e SYN-1.

[argila] g L ⁻¹	% de consumo (360 minutos)	
	Laponita RD	SYN-1
0	80,9	80,9
0,25	30,3	30,6
0,5	39,3	35,4
2,0	41,1	31,3
6,0	41	27,3
12,0	27,1	18,5

Após adicionar pequenas quantidades de argila no sistema, o consumo de Safranina foi reduzido pelo menos à metade, após 360 minutos de irradiação, sendo a maior redução foi obtida para a concentração de 12 g L⁻¹.

É bem conhecido que a interação entre argilominerais e corantes catiônicos causa mudanças significativas nas propriedades ópticas, espectrais e químicas dos cromóforos⁵². Essas mudanças são atribuídas à formação de estruturas

supramoleculares dos corantes catiônicos chamadas de agregados moleculares. Numerosos experimentos indicam que a agregação molecular do corante é controlada pela carga superficial das partículas de argila^{53,54,55}.

O consumo do corante é inibido em ambas as suspensões de argila. No entanto, o aumento da porcentagem de polimerização só é observado na presença de Laponita RD. É importante ressaltar que a turbidez da suspensão de SYn-1 é significativamente maior que da Laponita RD que devido a sua capacidade de se dispersar totalmente em meio aquoso forma uma dispersão mais transparente.

4.6 Estudo da adsorção do corante nas partículas de argila.

Com objetivo de compreender o efeito da argila na conversão foi estudada a adsorção do corante nas partículas de Laponita RD, SYn-1 e Halosita.

Safranina na concentração de 1×10^{-5} M foi adicionada à suspensão das argilas (2 g L^{-1}). As amostras foram colocadas em um banho térmico a 25°C com agitação e em tempos determinados foram retiradas as amostras. Estas foram centrifugadas e o sobrenadante foi analisado por UV vis. Os gráficos obtidos para o valor da absorbância em 520 nm em função do tempo de preparo da amostra estão apresentados na Figura 22.

Figura 22: Absorbância em 530 nm do sobrenadante das amostras de safranina ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) e ESS (0,5 M) em suspensão de Laponita RD, SYn-1 e haloisita (2 g L^{-1})

A Figura 22 mostra que a capacidade de adsorção do corante pela argila Laponita RD é significativamente maior que a adsorção apresentada pela SYn-1, enquanto que a argila haloisita praticamente não adsorveu a safranina, conforme ilustrado na foto da Figura 23, obtida após a centrifugação da amostra. A Tabela 6 indica a porcentagem de corante adsorvido pelas argilas em função do tempo.

Figura 23: Imagem dos tubos de centrifuga após centrifugação. As amostras permaneceram por 1 hora no banho sob agitação. A: Laponita RD, B: SYn-1 e C: Haloisita.

Tabela 6 Porcentagem de adsorção do corante pelas argilas Laponita, SYn-1 e haloisita em função do tempo de preparo da amostra.

Porcentagem de adsorção (%)			
Argila (2 g L ⁻¹)	Laponita	SYn-1	Haloisita
Tempo (horas)			
0	0	0	0
1	98,25	44,7	1,48
3	97,75	47,36	5
24	98	48,4	15
60	98,25	43,42	8,3

De acordo com os dados da Tabela 6, 98 % da safranina é adsorvida pela Laponita RD durante a primeira hora em que amostra foi preparada e permaneceu no banho sob agitação. Para a SYn-1, 44 % do corante é adsorvido também em 1 hora, sendo que durante o período de tempo analisado não houve aumento da porcentagem de adsorção do corante pelas partículas de SYn-1. Por outro lado, a adsorção do corante pela haloisita foi praticamente insignificante para o mesmo intervalo de tempo (1,48 %), após 60 horas esta quantidade aumenta para 8 %.

Estes resultados são condizentes com as capacidades de adsorção dos três argilominerais estudados. A Laponita conforme discutido anteriormente se apresenta totalmente dispersa no meio aquoso, o que resulta em uma área superficial muito grande disponível para adsorção das moléculas de corante. A área superficial da Laponita é 348 m² g⁻¹, enquanto que da SYn-1 é 71 m² g⁻¹ ¹⁸, e ao contrário da Laponita tende a formar tactóides em suspensão aquosa, resultando assim em uma menor área superficial disponível para adsorção. A Haloisita possui baixa capacidade de dispersão em água, não sendo passível de

entumecimento. Além disso, sua estrutura tubular restringe o número de sítios disponíveis para adsorção.

A capacidade de adsorção do PSSNa e ESS na superfície de uma argila aniônica do tipo hidrotalcita foi estudada por Mostafa e colaboradores⁵⁶. A adsorção do PSSNa foi descrita por uma isoterma de Freundlich do tipo S enquanto que a adsorção do ESS é do tipo de Langmuir. Experimentos de ^1H e ^{13}C CP MAS NMR confirmaram uma forte interação entre o monômero e a superfície da argila. Foi verificado que a capacidade de adsorção do monômero foi maior que a do polímero, os valores obtidos foram de 2,76 e 0,64 mmol g⁻¹, respectivamente.

4.7 Caracterização do PSSNa e dos compósitos de PSSNa/argila.

4.7.1 Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz

Foram realizadas medidas de DLS das amostras de compósitos. Os diâmetros médios obtidos para as suspensões dos compósitos com diferentes concentrações estão apresentados na Figura 24.

Figura 24: Diâmetro efetivo obtido por DLS para os compósitos de PSSNa e Laponita em função da porcentagem de argila presente.

A presença da argila na mistura reacional promove a redução do tamanho das partículas do compósito. O diâmetro efetivo das partículas diminui de 370 nm no caso do polímero PSSNa, para aproximadamente 80 nm, no caso do compósito de PSSNa/Laponita com 10 % de argila. A diminuição do diâmetro efetivo reflete um tamanho de cadeia menor com o aumento da concentração de argila, compatível com o aumento da concentração de sítios iniciadores da reação de polimerização,

4.7.2 Caracterização dos compósitos por DRX

Geralmente, o estado de dispersão e esfoliação das nanopartículas de argila na matriz polimérica é estabelecido por difração de raios X (DRX) ou microscopia eletrônica de transmissão (MET). Devido ao menor custo e facilidade

de acesso, XRD é a técnica mais comumente utilizada para estudar a estrutura de nanocompósitos. Monitorando a posição, o formato e a intensidade das reflexões basais das lamelas dos silicatos distribuídos, pode ser determinada a estrutura do compósito. Por exemplo, em um nanocompósito esfoliado, a separação entre as lamelas é tal que não se observam picos de difração correspondente à distância interbasal. Por outro lado, nos compósitos intercalados, a distância entre as lamelas é tal que se observa uma nova reflexão basal, correspondente à espesura da região interlamelar. Em alguns casos a análise conjunta de dados de XRD e SAXS fornece uma caracterização satisfatória da estrutura dos compósitos estudados.

A difração de raios X foi usada com o objetivo de identificar as estruturas intercaladas e determinar o espaço interbasal das partículas de argila. A distância interbasal (ou interlamelar) foi calculada usando a equação de Bragg, equação 21

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (21)$$

sendo λ o comprimento de onda do raio X, d a distância interlamelar e θ o ângulo da radiação incidente. A Figura 25 mostra os difratogramas obtidos para a argila Laponita RD, para o poliestirenosulfonato de sódio e para o compósito de PSSNa/Laponita 10 %. O difratograma obtido para Laponita RD apresenta um pico em $2\theta = 6,18^\circ$, que corresponde a uma distância interlamelar de 1,43 nm. O polímero apresenta dois picos, um em $2\theta = 4,98^\circ$ e outro em $2\theta = 17,3^\circ$.

O difratograma obtido para o compósito apresenta-se muito semelhante ao do polímero. O pico em $2\theta = 6,18^\circ$, atribuído à distância interlamelar da partícula de argila, não é observado, indicando que as partículas de argila se encontram dispersas no material. Observa-se um pico na região de aproximadamente 20°

que também é observado no DRX da argila, sugerindo que houve incorporação da argila na matriz polimérica. A ausência do pico na região de $6,18^\circ$ não é suficiente para afirmar que as partículas de argila se encontram esfoliadas, sendo necessárias medidas na região do SAXS para confirmar o grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

Figura 25: Difratograma da argila Laponita RD, PSSNa e PSSNa/Laponita RD 10 %.

Figura 26: Difratoograma da argila SYn-1, PSSNa e PSSNa/SYn-110 %.

A Figura 26 apresenta o difratograma obtido para a argila SYn-1, para o compósito de PSSNa com esta argila e para o PSSNa. Observamos que a SYn-1 apresenta o pico correspondente a distância interbassal em $2\theta = 7,84^\circ$, correspondendo a uma distância interbassal de 1,12 nm. A curva do compósito de PSSNa/SYn-1 apresenta grande semelhança com a curva do PSSNa, exceto pela presença de um pico em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, que também pode ser atribuído à argila.

4.7.3. Caracterização dos compósitos por AFM

A estrutura e propriedades dos filmes dos nanocompósitos de PSSNa/Laponita dependem da sua morfologia e das interações polímero – argila. A técnica de AFM pode fornecer informações sobre a rugosidade do filme e o

tamanho das partículas. A característica morfológica dos nanocompósitos de PSSNa/Laponita foram investigadas por AFM sob superfície de mica.

As características morfológicas do polímero PSSNa foram primeiramente estudadas, e os resultados obtidos são fundamentais para explicar as características dos compósitos. As imagens de AFM mostram a formação de filmes muito finos com apenas alguns pequenos poros com menos de 1,5 nm de profundidade (Figura 27(a)), provavelmente não suficientemente profundos para atingir a substrato de mica recoberto. A rugosidade média por área (r.m.s.) na amostra da Figura 27 (a) foi de 0,2 nm.

A incorporação de Laponita ao PSSNa não alterou a morfologia da estrutura do polímero, porém a imagem obtida por AFM mostra a formação de agregados de argila na matriz polimérica (Figuras 27 b – d). AFM de alta resolução da amostra de PSSNa/Laponita 2 % revela a morfologia da matriz polimérica e apenas alguns poucos agregados de Laponita com diferentes tamanhos, apresentando 1 – 6 nm de altura e 25 – 60 nm de diâmetro (Figura 27 b), sugerindo a proximidade dos discos de Laponita. Esporadicamente, são visualizadas partículas de laponita de aproximadamente 1 nm de altura e 25 nm de diâmetro, conforme indicado por setas na Figura 26b. A incorporação de argila na matriz polimérica causa o aumento da rugosidade da superfície. A rugosidade média por área (r.m.s.) de uma imagem de 1000 nm x 1000 nm (Figura 27b) foi de 0,3 nm. Aumentando a porcentagem de argila para 7 % (Figura 27c), e 10 % (Figura 27d), observa-se aumento do número e tamanho dos agregados, passando a apresentar 8 nm de altura e 100 nm de largura. Observou-se também um aumento da rugosidade (r.m.s.) para 0,4 nm.

A Figura 28 é uma representação de como é efetuado o tratamento das imagens para se obter o tamanho e altura das partículas.

Figura 27. Imagens de AFM obtidas para a) PSSNa e (b-d) PSSNa/Laponita, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10 %. As imagens foram coletadas em ar, escala z: 1,1 nm.

Figura 28: (a) Imagem de AFM da superfície da mica modificada com PSSNa/Laponita 2 %, a partir de uma solução aquosa $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de PSSNa/Laponita 2%. (b) Análise realizada através da linha em branco na imagem (a). A imagem foi obtida em ar, escala z: 1,1 nm.

4.7.4 Caracterização do sistema reacional e dos compósitos por SAXS

A técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS) é uma ferramenta importante e bem estabelecida no estudo de estrutura e interações entre sistemas nanométricos, em especial sistemas coloidais. A quantidade de informação que pode ser obtida por um experimento de espalhamento depende do grau de ordem supramolecular da amostra: no caso de soluções diluídas de macromoléculas, parâmetros como forma, raio de giro e massa molecular das

partículas podem ser obtidos, ao passo que para fibras altamente ordenadas podem ser obtidos modelos estruturais de alta resolução.

Uma descrição esquemática do espalhamento de raios x a baixo ângulo é ilustrada na Figura 29. Um feixe monocromático com comprimento de onda λ incide sobre a amostra, sendo uma fração deste espalhada em diferentes direções. A baixos ângulos o espalhamento inelástico pode ser desprezado, considerando-se que toda a intensidade como espalhamento elástico. A intensidade espalhada em função do ângulo é coletada por um detector colocado a uma distância específica da amostra, a qual é mantida em vácuo a fim de se evitar espalhamento e absorção pelo ar.

Figura 29: Esquema simplificado de um sistema de espalhamento a baixo ângulo.

A intensidade coletada é geralmente expressa em função do momento de transferência ou vetor espalhamento (q), definido como a diferença entre o vetor espalhado (K_s) e o vetor incidente (K_i) (Figura 31). Seu módulo é definido como⁵⁷:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (22)$$

Sendo λ o comprimento de onda, $\vec{K}$ e $\vec{K}_0$ respectivamente, os vetores na direção dos feixes espalhado e incidente, 2θ , o ângulo de espalhamento e $\vec{q}$ o vetor espalhamento.

Sistemas isotrópicos produzem curvas de intensidade de espalhamento que dependem somente do módulo de q . No caso de um sistema isotrópico composto de partículas idênticas em um meio de densidade eletrônica constante a intensidade de espalhamento pode ser aproximada pelo produto⁵⁸:

$$I(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (23)$$

Onde N é o número de partículas, $\Delta\rho$ reflete a diferença de densidade eletrônica da amostra, $P(q)$ é o fator de forma e $S(q)$ o fator de estrutura. $P(q)$ é uma função obtida pela forma da partícula, sendo no caso mais simples (para uma esfera) dada por:

$$P(q) = \left(\frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \cdot 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (24)$$

O fator de estrutura $S(q)$ é uma função relacionada a orientação média das partículas, refletindo as correlações espaciais de curto alcance entre estas. Para o caso de um sistema suficientemente diluído, $S(q)$ pode ser aproximado por 1, sendo a equação (23) reduzida a:

$$I(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \quad (25)$$

:

4.7.4.1 Caracterização do sistema reacional por SAXS

Suspensões de Laponita RD foram analisadas na faixa de concentração de 0,25 a 12 g L⁻¹. As curvas de intensidade de espalhamento em intensidade absoluta estão apresentadas na Figura 30.

A análise feita na região a maiores q_s (região de Porod) apresenta decaimento do tipo q^{-2} , indicando que as partículas de Laponita consistem de partículas achatadas (flat), com superfície lisa.

Através de um gráfico de $\ln(I(q))$ versus q^2 (Guinier) obteve-se o raio de giro (R_g) para as partículas de laponita em diferentes concentrações (Figura 31). O raio de giro foi calculado através da aproximação de Guinier⁵⁹:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (26)$$

O raio de giro (R_g) determinado pela relação de Guinier geralmente não necessita de uma análise prévia do formato e estrutura interna das partículas investigadas, desde que os ângulos em questão sejam suficientemente pequenos para que a aproximação da função de espalhamento real seja razoável.

Com o aumento da concentração geralmente é observado um aumento da interação entre as partículas, ocasionando uma diminuição do raio de giro com o aumento da concentração. A fim de eliminar essa interação, extrapola-se o valor do raio de giro para concentração 0, sendo esse valor mostrado na tabela 7.

Figura 30: Curva de SAXS da solução de Laponita RD em diferentes concentrações. As intensidades das curvas estão em unidades absolutas. A concentração de Laponita está expressa em g L^{-1} .

Figura 31: Gráfico de Guinier aplicado as curvas de espalhamento da Laponita. Em detalhe a direita podem ser observadas as concentrações das soluções em g L^{-1} .

Tabela 7- Valores de R_g , segundo coeficiente do virial aparente calculados para a Laponita em diferentes meios. A concentração de safranina utilizada foi 1×10^{-5} M.

Meio solvente	R_g (nm)	A_2 (cm ³ g ⁻¹ mol) aparente
água	12,2	8.61×10^{-4}
NaCl (0,5 M)	14,3	3.71×10^{-4}
ESS (0,5 M)	16,5	1.23×10^{-7}
ESS (0,5 M)/Safranina(1×10^{-5} M)	16,7	1.19×10^{-4}

O mesmo tratamento utilizado para a determinação do raio de giro da Laponita RD em água foi realizado para a Laponita RD em meio de NaCl 0,5 M, em ESS 0.5 M, e em ESS e safranina 1×10^{-5} M.

A Figura 32 apresenta os valores de raio de giro para a Laponita em diferentes meios em função da concentração de ESS. Observa-se dois conjuntos de dados. Um representando a Laponita em meio aquoso e em NaCl e outro compreendendo a Laponita em meio de ESS na presença e ausência de safranina. O raio de giro da partícula de Laponita é maior nos meios contendo ESS. O valor do raio de giro obtido para a Laponita em água de 12,2 nm é condizente com os valores apresentados na literatura⁶⁰. A presença de sal promove a agregação das partículas de argila, caracterizada pelo aumento do raio de giro (14,3 nm). Porém, o aumento do raio de giro é mais significativo em meio de ESS (16,5 nm), indicando que o monômero não causa apenas efeito de força iônica no meio, mas causa interações muito mais pronunciadas. Essas interações são melhor compreendidas pelo valor do segundo coeficiente do virial obtido.

Figura 32: Raio de giro da Laponita em função da sua concentração em diferentes meios.

A partir das curvas de espalhamento em unidades absolutas determinou-se o segundo coeficiente do virial aparente ($A_{2\text{aparente}}$) (Tabela 7) para as amostras através da equação^{61, Error! Bookmark not defined.,59}.

$$\frac{C}{I_0} = \frac{1}{kM} + \frac{2A_2C}{k} \quad (27)$$

derivada da teoria de Zimm, Flory e Bueche^{Error! Bookmark not defined.}. I_0 é a intensidade em escala absoluta extrapolada para $q=0$, C é a concentração, M é a massa molecular e k é definido por:

$$k = \frac{\Delta p_m^2}{Na} \quad (28)$$

Onde N_a é o número de Avogadro e Δp_m^2 é a diferença de densidade eletrônica entre as partículas de Laponita e o solvente (água).

O coeficiente do virial foi calculado pela equação 27 graficando-se C/l_0 versus C (Figura 33). Os valores apresentados são considerados como valores aparentes devido a complexidade do sistema estudado. No entanto, para efeito de comparação entre os diferentes sistemas os valores refletem a mudança de interação entre a Laponita e o meio, de forma que estes podem ser utilizados.

Figura 33: Gráfico de C/l_0 versus C utilizando no calculo de peso molecular e segundo coeficiente do virial.

Em meio aquoso o segundo coeficiente do virial calculado para a Laponita foi de $8,61 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$, em NaCl o valor decresce para $3,71 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$, sendo que a diminuição mais significativa foi em meio de ESS ($1,23 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$). O coeficiente do virial positivo indica que existe uma interação atrativa entre as partículas e o solvente. O baixo valor de A_2 obtido para a Laponita em meio de ESS é condizente com os valores de raio de giro obtidos, indicando que há uma diminuição da estabilidade da Laponita em suspensão (agregação), quando comparado com a água.

Estudou-se também a suspensão de Laponita em ESS na presença de safranina 1×10^{-5} M, pois este é o sistema usado nas reações de polimerização que apresentou maiores alterações na cinética de polimerização em função da presença da argila. As partículas de Laponita em meio de ESS na presença de safranina apresentam o mesmo raio de giro que o encontrado na ausência de corante. O A_2 aparente neste caso apresenta um valor intermediário ao obtido em água e em ESS, indicando uma maior afinidade entre os agregados formados e o solvente na presença de corante sem induzir a um aumento da agregação do sistema. Esses dados reforçam os resultados obtidos na caracterização fotoquímica do sistema, confirmando que a maior porcentagem de conversão obtida na presença de Laponita está relacionada com uma maior interação entre os componentes do sistema reacional.

4.7.4.2 Análise das curvas de PSSNa

Foi realizada a caracterização do perfil de espalhamento do PSSNa obtido por preparação fotoquímica, na qual soluções aquosas de PSSNa (peso molecular $1.000.000 \text{ kg mol}^{-1}$ determinado por cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC) foram analisadas por SAXS em diferentes concentrações.

A Figura 34 apresenta as curvas de SAXS do PSSNa normalizadas pela concentração. Pode-se observar um pico de correlação que é atribuído a correlação espacial entre os segmentos do poliíon promovidos pela intensa interação eletrostática entre eles⁶². O aumento da concentração do polímero promove o deslocamento do pico para valores de q maiores e a intensidade normalizada pela concentração de polímero diminui. A diminuição no máximo da

intensidade normalizada é devida ao aumento da força iônica com o aumento da concentração do polímero⁶³.

As curvas de espalhamento para sistemas de partículas muito concentradas ou com forte correlação entre as partículas apresentam picos que tendem a se deslocar para maiores valores de q com o aumento da concentração. Geralmente a análise do resultado das medidas de espalhamento de sistemas com correlação espacial é muito complexa, principalmente quando não se conhece as funções de espalhamento da partícula $I_1(q)$ e o fator de estrutura $S(q)$ em separado⁵⁸. Uma das dificuldades é atribuir a origem do pico. Em casos específicos, para partículas homogêneas, o formato do pico está correlacionado com o fator de estrutura. Uma análise semiquantitativa permite obter o parâmetro, d_s , correspondente a distância média que é dado por⁵⁸:

$$d_s = 2\pi / q_{\max} \quad (29)$$

Sendo, $q_{\max}$ o valor correspondente ao máximo de intensidade do pico. A equação 29 não é exata para sistemas desorganizados, pois neste caso a distância média depende do arranjo ao redor de cada partícula. No entanto, esta equação pode ser usada como uma estimativa semiquantitativa para caracterizar os sistemas⁵⁸.

As distâncias entre os macro-íons (d_s) foram determinadas usando a equação 29. Os valores estão apresentados na Tabela 8.

Figura 34: Curva de SAXS da solução de PSSNa em diferentes concentrações. As intensidades das curvas foram normalizadas pela concentração equivalente ($I(q)/C$). Intensidade em escala relativa.

Tabela 8- Valores das distâncias entre os macro-íons obtidos usando a equação de Bragg.

[PSSNa] (g L ⁻¹)	$q_{\max}$ (nm ⁻¹)	d_s (nm)
2,5	0,16	39,3
5	0,24	26,2
7,5	0,26	24,1
10	0,31	20,3
12,5	0,33	19,6
15	0,47	13,6
17,5	0,47	13,6
20	0,49	12,8
22,5	0,49	12,8
25	0,49	12,8
27,5	0,50	12,5
30	0,57	11,0

O comportamento dos polieletrólitos em função da posição do pico e sua concentração é bem definido. Kaji e colaboradores⁶⁴ determinaram a existência

de três regimes: diluído, semidiluído e concentrado para os polieletrólitos. Esses regimes estão também presentes nos sistemas de polímeros sem carga. No entanto, interações intermoleculares e intersegmentais causam mudanças significativas na concentração limite entre os regimes.

Além disso, essas interações induzem certa ordem nesses sistemas. No mesmo trabalho, a dependência entre q e a concentração do polieletrólito foi analisada por SAXS e foram obtidas as dependências para os três regimes: diluído, $q_{\max} \sim c^{1/3}$, semidiluído, $q_{\max} \sim c^{1/2}$ e o concentrado, $q_{\max} \sim c^{1/4}$. Essas relações também foram obtidas por outros autores^{64,65,66,67}. Em todos esses estudos o PSSNa utilizado era proveniente de fontes comerciais e seu peso molecular era de aproximadamente $70000 \text{ kg mol}^{-1}$. No presente trabalho estudou-se o PSSNa sintético obtido por fotopolimerização do monômero estirenosulfonato de sódio (ESS). A metodologia empregada na síntese dos polímeros afeta significativamente as propriedades do polímero, sendo este o principal motivo da diferença entre os resultados obtidos anteriormente e este trabalho. O PSSNa comercial é obtido pela reação de sulfonação do poliestireno, enquanto que, nesse estudo o monômero sulfonado (ESS) foi empregado para se obter o PSSNa, o que garante que o polímero obtido esteja homogeneamente sulfonado. Além disso, o PSSNa fotoquímico apresenta peso molecular consideravelmente maior que o PSSNa usado nos trabalhos reportados.

A origem do pico de correlação observado nas curvas de SAXS ainda não foi estabelecida na literatura. É bem conhecido que as curvas de espalhamento na ausência de sal apresentam um pico, cuja posição depende da concentração do polieletrólito e da sua densidade de carga⁶⁸. Para tentar explicar a ocorrência deste pico foram propostos vários modelos. Como, por exemplo, um modelo

cilíndrico assumindo a existência de um arranjo paralelo entre os poli-íons⁶³. De Genes e colaboradores⁶⁹ sugeriram um modelo isotrópico assumindo cadeias parcialmente flexíveis e orientadas aleatoriamente. Outro estudo propõe que o máximo nas curvas de espalhamento é atribuído a um arranjo tridimensional das cadeias poliméricas⁷⁰.

Foi observado que a posição de máxima intensidade de espalhamento é influenciada pelo peso molecular do polímero. Ocorre um deslocamento para valores de q menores com o aumento do peso molecular^{70,62}, indicando uma provável validade de teoria das cadeias organizadas. As distâncias entre as cadeias de polietrólitos foram calculadas considerando a teoria das estruturas organizadas, no entanto, os valores obtidos foram muito maiores em relação aos valores obtidos experimentalmente. Para explicar este resultado, propôs-se um modelo supondo uma estrutura com dois estados, no qual, regiões organizadas coexistem com regiões desorganizadas, provavelmente, estas estruturas são causadas por interações atrativas entre os poli-íons^{70,63}.

A Figura 35 apresenta o gráfico de $q_{\max}$ como função da concentração de PSSNa. Nessa Figura é possível observar duas transições nos regimes de concentração. A primeira transição ocorre por volta de 12,5 e 15 g L⁻¹ e é atribuída à transição semidiluído – concentrado. A região do regime semidiluído segue a relação $q_{\max} \sim C^{1/2}$ e o regime concentrado obedece a relação $q_{\max} \sim C^{1/4}$. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Nishida e colaboradores⁷¹, exceto pelo intervalo de concentração. A concentração utilizada no presente trabalho é significativamente menor que a concentração usada por Nishida. Essa diferença pode ser atribuída à diferença de peso molecular do PSSNa usado no presente no trabalho e o usado por Nishida.

Figura 35: Relação entre a distância entre os macro-íons e a concentração de PSSNa.

Foram realizadas medidas de espalhamento dos PSSNa disponíveis comercialmente com objetivo de comparar o perfil da curva de espalhamento entre os polímeros comerciais e o fotoquímico sintetizado neste trabalho.

A Figura 36 apresenta as curvas de espalhamento dos polímeros comerciais (peso molecular de 70000 e 1000000 kg mol⁻¹) e do fotoquímico ambos na concentração de 5 g L⁻¹. Esta Figura confirma que o polímero obtido via fotoquímica é consideravelmente diferente dos polímeros comerciais. O principal fator responsável por esta diferença está relacionado ao grau de sulfonação, sabe-se que os polímeros comerciais são copolímeros de estirenosulfonato e estireno.

Figura 36: Curvas de espalhamento do PSSNa comercial ($M_w = 70000$), PSSNa comercial ($M_w = 100000$) e PSSNa fotoquímico ($M_w = 100000$). Intensidade de espalhamento em unidades relativas.

Amostras de PSSNa na presença de NaCl 0,5M também foram analisadas. As curvas de espalhamento estão apresentadas na Figura 37. Verifica-se que o pico de correlação não é mais observado, confirmando que o pico existente nas curvas de espalhamento do PSSNa na ausência de sal é devido às interações eletrostáticas dominantes no sistema. Após a adição de NaCl as cargas do PSSNa são blindadas e as interações eletrostáticas se tornam insignificantes.

Figura 37: Curvas de espalhamento do PSSNa em NaCl 0,5M. Intensidade em escala relativa.

A relação de Guinier^{Error! Bookmark not defined.} foi aplicada para determinar o raio de giro nas curvas de espalhamento. O valor obtido para o PSS em NaCl foi de aproximadamente 10 nm.

4.7.4.3 Análise das curvas de SAXS para os compósitos

A Figura 38 apresenta os espalhamentos obtidos para os compósitos com diferentes porcentagens de Laponita e SYn-1. Todas as amostras estão na concentração de 5 g L⁻¹. No caso dos compósitos de PSSNa/Laponita verifica-se que o espalhamento da argila é superior ao espalhamento do polímero. Portanto, quanto maior a porcentagem de argila no compósito menos nítido se torna o pico do polímero. Pode-se verificar também que tanto o polímero puro como os compósitos de PSSNa/Laponita RD e PSSNa/SYn-1 apresentam um decaimento de tipo q^{-2} , condizente com o apresentado para cadeias em bons solventes ou com o próprio decaimento da Laponita, que também é q^{-2} .

Figura 38: SAXS das soluções do compósito (a) PSSNa/LAP com diferentes porcentagens de argila e (b) PSSNa/SYn-1 10%. Em detalhe estão apresentados os gráficos de Guinier.

Foram realizadas análises por SAXS dos compósitos obtidos pela adição de argila no PSSNa fotoquímico, com objetivo de comparar o perfil da curva de espalhamento dos compósitos obtidos via polimerização *in situ*. Na Figura 39 estão apresentas essas curvas.

(a)

(b)

Figura 39: (a) Curvas de espalhamento do compósito PSSNa/Laponita 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido via polimerização *in situ* e do compósito PSSNa+Laponita 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido pela adição da argila ao polímero e do polímero PSSNa (5 g L^{-1}). (b) Curvas de espalhamento do compósito PSSNa/SYn 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido via polimerização *in situ*, dos compósitos PSSNa+SYn 10 % m/m (5 g L^{-1}), obtido pela adição da argila ao polímero e do polímero PSSNa (5 g L^{-1}).

Conforme se pode observar, a presença da argila no material suprime o pico do polímero tanto nos compósitos de PSSNa/Laponita como nos compósitos de PSSNa/SYn-1. Para os compósitos de SYn-1 são observados 3 picos e há um deslocamento na posição desses picos com relação ao compósito obtido via polimerização *in situ* (PSSNa/SYn) e ao compósito obtido via mistura (PSSNa + SYn). Verifica-se que o PSSNa/SYn apresenta picos em menores valores de q em

relação ao PSSNa + SYn-1 indicando que as distâncias de correlação são maiores no PSSNa/SYn.

Para a Laponita (Figura 38 (a)) não se observa uma variação significativa da posição do pico em função do método de obtenção do compósito. Considerando-se que as suspensões de argila não apresentam pico de correlação na faixa de q analisada, este pico pode ser atribuído à correlação existente entre as cadeias de PSSNa.

Foi aplicada a relação de Guinier para as curvas de espalhamento dos compósitos de PSSNa/Laponita em NaCl. Os dados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Valores de R_g obtidos para os compósitos de PSSNa/Laponita em NaCl 0,5 M.

[PSSNa/Laponita] (g.L ⁻¹)	R_g (nm)
2,0	16,3
1,75	15,1
1,5	16,0
1,25	15,5
1,0	15,7
0,75	14,1
0,5	14,4
0,25	14,0

O aumento da concentração do compósito ocasiona um aumento do raio de giro, oposto ao geralmente observado. Ao passo que uma diminuição do raio de giro corresponderia a um aumento da interação entre as partículas (fator de estrutura), acredita-se que no presente sistema as interações entre as cadeias de polímero e as partículas de Laponita são aditivas, ocasionando o efeito observado.

5. Considerações finais

O monômero estirenosulfonato de sódio foi irradiado na presença do corante Safranina e de diferentes porcentagens de argila Laponita RD e SYn-1.

A presença de Laponita no meio reacional promove o aumento da conversão de polimerização, sugerindo que a interação entre as moléculas de corante e a superfície da argila promove o crescimento da cadeia polimérica ao redor dessas partículas. Este fato é confirmado pelo tamanho das partículas, determinado por DLS, que diminui de aproximadamente 400 nm na ausência de argila para 80 nm na presença 10 % de Laponita.

Os espectros de absorção e de emissão de fluorescência do corante SfH^+ na presença do monômero ESS em suspensão de Laponita diferem consideravelmente dos espectros obtido em solução aquosa. O corante interage preferencialmente com a superfície da argila e se torna menos sensível aos microdomínios formados pelos monômeros de ESS, intermediando a interação argila – monômero antes da polimerização. Foi observado também um aumento do tempo de vida de tripleto do transiente da safranina em função da concentração de Laponita.

Em vista dos resultados obtidos foi proposto um esquema para o sistema safranina/ESS/Laponita explicando o processo de polimerização, Figura 40.

O esquema proposto consiste na representação da dispersão das partículas de Laponita em meio aquoso. Estão representadas as densidades de carga negativa na superfície e densidade de carga positiva nas arestas. Conforme discutido as partículas de Laponita RD se caracterizam por dispersarem completamente em meio aquoso. Após a adição de safranina à suspensão de

Laponita ocorre rápida adsorção das moléculas de corante nas superfícies das partículas de argila. A adição de ESS ao meio promove uma agregação entre as partículas de argila. O monômero de ESS apresenta carga negativa interagindo preferencialmente com as laterais das partículas. Esta interação entre as partículas de argila é confirmada pelos coeficientes do virial obtido por SAXS para a Laponita em diferentes meios. Na presença de ESS o coeficiente do virial obtido foi da ordem $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$ enquanto que em água obteve-se o valor de $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$, refletindo que as cargas superficiais da argila repelem o ESS. Esse efeito é diminuído pela adição de safranina, que possui carga positiva e aumenta a concentração local de monômeros ao redor da argila. Isto é ilustrado pelo valor obtido para o coeficiente do virial neste meio, $1,19 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$.

Figura 40: Esquema dos processos envolvidos no sistema safranina/ESS/Laponita.

Os compósitos obtidos foram caracterizados por DRX, AFM e SAXS. Os resultados obtidos por DRX dos compósitos de PSSNa/Laponita não permitem concluir a respeito da esfoliação da argila na matriz polimérica. Análises de AFM indicam que a presença de ilhas de argila na matriz polimérica. Foram identificados agregados apresentando 1 – 6 nm de altura e 25 –60 nm de diâmetro. A quantidade desses agregados tornou-se maior com o aumento da concentração de Laponita.

Foram realizadas medidas de SAXS da Laponita em água, em ESS , em NaCl e em ESS na presença de safranina, visando obter informações a respeito da interação entre esses componentes. Foi observado um maior valor de R_g das partículas de Laponita na presença de ESS e safranina, confirmando a interação destes com as partículas de argila.

No caso da fotopolimerização em suspensão de SYn-1 não foi observado aumento do rendimento da conversão. Os espectros de absorção e emissão de fluorescência da safranina em suspensão de SYn-1 apresentam o mesmo comportamento quando em solução aquosa. Os tempos de vida de tripleto do transiente da safranina também não foram alterados. Em vista desses resultados se pode concluir que não há uma interação significativa entre os monômeros e as partículas de argila SYn-1.

A interação observada nos sistemas contendo Laponita RD é devida a sua elevada área superficial decorrente de uma maior esfoliação em meio aquoso. A SYn-1 tende a formar agregados em solução aquosa, resultando assim em uma área superficial significativamente menor em relação a Laponita.

6. Conclusões

No presente trabalho foi estudado o efeito da interação entre partículas de argila e os componentes do meio reacional na obtenção dos compósitos de PSS/argila. Foram utilizadas três argilas com características diferentes: Laponita, uma nanopartícula que não forma tactóides em meio aquoso; haloisita, um nanotubo e a SYn-1, que forma grandes tactóides em meio aquoso. Observou-se que a presença de laponita aumentou a porcentagem de conversão da reação de polimerização, devido a uma maior interação entre as partículas desta argila e os componentes do meio reacional. Para as argilas SYn-1 e haloisita não foram observadas melhoras na conversão de polimerização. Os compósitos obtidos foram caracterizados por DRX, AFM e SAXS, sendo que os resultados de DRX e SAXS não permitiram confirmar se as partículas de argila estariam esfoliadas no material. Por AFM foram observadas agregados de laponita dispersos na matriz polimérica, as quais se tornam mais freqüentes e maiores com o aumento da porcentagem de argila no material, indicando uma incompleta dispersão da argila na matriz polimérica.

6. Referências Bibliográficas

-
- 1 CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros** – um curso básico para tecnologia e engenheiro. Arttliber, São Paulo, 2006, 280 p.
 - 2 DAUTZEMBERG, H.; JAEGER, W.; KOTZ, J.; PHILIPP, B.; SEIDEL, C. H.; STSCHERBINA, C. **Polyelectrolytes**: formation, characterization and applications, New York: Hanser Publishers, 1994. 343 p.
 - 3 HARA, M. **Polyelectrolytes**: Science and technology. New York: Marcel Dekker, 1992. 399 p.
 - 4 DUDA, A., PENCZEK, S. In: KROSCWITZ, T. T. (Ed.). Encyclopedia of polymer science and engineering, 2 ed. New York: Wiley-Interscience, 1989. v. 16, p. 332
 - 5 NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; MACIEL, H. M. The effect of monomer aggregation in the photopolymerization of styrenesulfonate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2939-2944, 2001.
 - 6 NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; MACIEL, H. M. The photopolymerization of styrenesulfoante initiated by dyes. The effect of monomer aggregation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, p. 15-21, 2005
 - 7 ALLEN, N. S. **Developments in polymer photochemistry**, London: Applied Science Ltd, v. 3, 1989, 237 p.
 - 8 RABEK, J. F. **Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers**: Theory and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1987. 756 p.
 - 9 MACHADO, D.S. Estudos **do meio reacional da síntese de polianilina e poli-o-toluidina**. 2007.84f. Dissertação (Mestrado Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007
 - 10 WAYNE, R. P. **Principles and applications of photochemistry**. New York: Oxford University Press, 1988. 268 p.
 - 11 GUILBERT, A.; BAGGOT, J. **Essentials of Molecular Photochemistry**. Oxford: Blackwell Scientific, 1991, 538 p.
 - 12 ALLEN, N. S.; MCKELLER, J. F. **Photochemistry of dye and pigmented polymers**. London: Applied Science Publishers, 1980. 284 p.
 - 13 KLESSINGER, M.; MICHL, J. **Excited states and photochemistry of organic molecules**. Weinheim: VHC, 1995. 537 p.
 - 14 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, Edgard Blucher, São Paulo, 1999, 191p.
 - 15 QUTUBUDDIN, S.; FU, X. **Nano surface chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 653.

-
- 16 KOJIMA, Y.; FUKUMORI, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T. One-Pot Synthesis Of Nylon-6 Clay Hybrid. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, v. 31, p. 1755–1758, 1993.
- 17 CLOIS, E.; GARY, W. Physical properties of polymer/clay nanocomposites. **Current options in solid state & materials science**, v. 10, p. 73–80, 2006
- 18 CARRADO, A. K. Synthetic organo- and polymer–clays: preparation, characterization, and materials applications. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 1-23, 2000.
- 19 PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. New York: Wiley. 2000. 349 p. (Wiley Series in Polymer Science)
- 20 ADOM, K.; GUYMON, C. A. Photopolymerization kinetics of poly(acrylate) – clay composites using polymerizable surfactants. **Polymer**, v. 49, p. 2636–2643, 2008
- 21 BOURBIGOT, S.; VANDERHART, D. L.; GILMAN, J.; AWAD, W.; DAVIS, R.; MORGAN, L.; LES A.; WILKIE, C. Investigation of nanodispersion in polystyrene–montmorillonite nanocomposites by solid-state NMR. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 3188-3213, 2003.
- 22 YEH, J. M.; LIOU, S. J.; CHANG, Y. W., Polyacrylamide-clay nanocomposite materials prepared by photopolymerization with acrylamide as an intercalating agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3489–3496, 2004.
- 23 KELLER, L.; DECKER, C.; ZAHOUILY, K.; BENFARHI, S.; LE MEINS, J. M.; MIEHE-BRENDLE, J. Synthesis of polymer nanocomposites by UV-curing of organoclay–acrylic resins. **Polymer**, v. 45, p. 7437–7447, 2004.
- 24 YU, Y. H.; LIN, C. Y.; YEH, J. M. Poly(N-vinylcarbazole)-clay nanocomposite materials prepared by photoinitiated polymerization with triarylsulfonium salt initiator. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1904–1912, 2004
- 25 BENFARHI, S.; DECKER, C.; KELLER, L.; ZAHOUILY, K. Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 493–501, 2004.
- 26 CLAPPER, J. D.; GUYMOM, C. A. Compatibilization of Immiscible Polymer Networks through Photopolymerization in a Lyotropic Liquid Crystal. **Advanced Materials**, v. 18, p. 1575-1580, 2006.
- 27 CLAPPER, J. D.; GUYMOM, C. A. Physical behavior of cross-linked PEG hydrogels photopolymerized within nanostructured lyotropic liquid crystalline templates. **Macromolecules**, v. 40, p. 1101-1107, 2007.
- 28 ADOM, K.; GUYMON, C. A. Photopolymerization kinetics of poly(acrylate) – clay composites using polymerizable surfactants. **Polymer**, v. 49, p. 2636–2643, 2008
- 29 CLOIS, E., BEALL, G. W. Physical properties of polymer/clay nanocomposites. **Current Opinion in Solid State & Material Science**, v. 10, p. 73-80, 2006.

-
- 30 RAMSAY, J. D. F.; LINDNER, P. Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, p. 4207–4214, 1993.
- 31 BALNOIS, E.; DURAND-VIDAL, S.; LEVITZ, P. Probing the morphology of laponite clay colloids by atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 19, p. 6633–6637, 2003.
- 32 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. London: Addison-Wesley, 1967. p. 512-513.
- 33 WIGNALL, G. D. Advances of absolute calibration in small angle X-ray and neutron scattering studies of polymers and colloids. Disponível em: <http://www.small-angle.ac.uk/fdr/1996/html/pdf/print/21.pdf>. Acesso em: 19 maio 2010.
- 34 ORTHABER, D.; BERGMANN, A.; GLATER, O. Saxe experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard. **Applied Crystallography**, v. 33, p. 218-225, 2000
- 35 KELLERMANN, G. **Nanoagregados em matrizes vítreas**. 2004, 124f. Tese (Doutorado em física) – Departamento de Física, Unicamp, Campinas, 2004.
- 36 BALASUBRAMANIAN, D.; SRINIVAS, V.; GAIKAR, V. G.; SHARMA, M. M. Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry**. v. 93, p. 3865-3870, 1989.
- 37 VELANI, H. M. M. **Polimerização foto iniciada de monômeros vinílicos carregados**. 2005. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 38 NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; OLIVEIRA, V. A. Formation of mixed dimers in solutions of basic dyes. **Journal of the Chemical Society - Faraday Transaction**. v. 86, p. 3551-3555, 1990.
- 39 SHUBERT, M.; LEVINE, A. A potentiometric, pH and polarographic investigation of the complex ions of Zinc(II). **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, p. 4194-4197, 1955
- 40 MANNING, G. S. The molecular theory of polyelectrolyte solution with applications to the electrostatic properties of polynucleotides. **Quarterly Review of Biophysics**, v. 11, p. 179-246, 1978
- 41 MANNING, G. S. Limiting laws and counterions condensation in polyelectrolyte solution and mixtures of counterions, species selectivity, and valence selectivity. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 6654-6661, 1994
- 42 VOLLOSLADA, I. M., GONZÁLES, F., ARIAS, L., VILLATOROM, J. M., UGARTE, S. H., NISHIDE, H. Control of C.I basic violet 10 aggregation in aqueous solution by the use of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Dyes and Pigments**, v. 82, p. 401-408, 2009.

-
- 43 NEUMANN, M. G.; GEHLEN, M. H. The interaction of cationic dyes with anionic surfactants in the premicellar region. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 135, p. 209-217, 1990
- 44 GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Time-dependent spectrophotometric study of the and neutral red on montmorillonite and hectorite interaction of basic dyes with clays. 1. Methylene Blue. **Langmuir**, v. 10 p. 3749–3753, 1994.
- 45 CALZAFERRI, C.; GFELLER, N. Thionine in the Cage of Zeolite L. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 3428-3435, 1992.
- 46 BUDJAK, J. IVI, N.; FUJITA, T. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. **Clay Minerals**, v. 37, p. 121-133, 2002.
- 47 BUDJAK, J.; KOMANDEL, P. Interaction of methylene blue with reduced charge montmorillonit. **Journal Physical Chemistry B**, v. 101, p. 9065-9068, 1997.
- 48 YUREKLI, K.; CONLEY, E.; KRISHNAMOORTI, R. Effect of laponita and a nonionic polymer on the absorption character of cationic dye solution. **Langmuir**, v. 21, p. 5825-5830, 2005
- 49 OSAJIMA, J. A. **Degradação de poliestirenosulfonato de sódio fotossensibilizada pelo corante QTX**. 2009, 120 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 50 NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; MACIEL, H. M.; GOI, B. E. In: Photochemistry and UV curing. Kerala: New Trends, 2006. p. 311-320.
- 51 GOMEZ, M. L.; PREVITALI, C. M.; MONTEJANO, H. Phenylonium salts as third component of the photoinitiator system safranin O/triethanolamine: A comparative study in aqueous media. **Polymer**, v. 48, p. 2355-2361, 2007.
- 52 BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 58-73, 2006
- 53 KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, J. Preparation and properties of reduced-charge smectites-a review. **Clays Clay Minerals**. v. 53, p. 313–334, 2005
- 54 OGAWA, M.; KURODA, K. Photofunctions of intercalation compounds. **Chemical Review**. v. 95, p. 399–438, 1995
- 55 SHICHI, T.; TAKAGI, K. Clay minerals as photochemical reaction fields. **Journal of Photochemical and Photobiology, C - Photochemistry Review**, v. C1, p. 113–130, 2000
- 56 MOUJAHID, EI M.; INACIO, J.; BESSE, J. P.; LEROUX, F. Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides, **Microsporous and Mesoporous Materials**, v. 57, p. 37-46, 2003
- 57 NARAYANAN, T. Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. In: BORSALI, R.; PECORA, R. (Ed.). **Soft matter characterization**. New York: Springer, 2008. p. 899-952.

-
- 58 CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions. a review. **Materials Research**, v. 5, p. 1-11, 2002
- 59 GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small angle X-ray scattering**. London: Academic Press, 1982. 515 p.
- 60 AVERY G.; RAMSAY, J. D. F. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions, **Journal Colloid Interface Science**, v. 109, p. 448-454, 1986
- 61 BARONE, G.; SAYERS, Z.; SVERGUN, D.; KOCH, M. A syncontron radiation X-ray scattering study of aqueous solution of native DNA. **Journal Syncontron radiation**, v. 6, p. 1031-1034, 1999
- 62 ISE, N.; OKUBO, T.; KUNUGI, S.; MATSUOKA, H.; YAMAMOTO, K.; ISHII, Y. Ordered strucutre in diluted solutions of sodium polystyrenesulfonates as studied by small angle x-ray scattering. **Journal of chemical Physical**, v. 7, p. 3294-3306, 1984
- 63 PLESTIL, J.; OSTANEVICH, Y. M.; HLAVATÁ, D.; DUSEK, K. Small angle scattering by polyelectrolyte solutions: Interpretation of molecular weight dependence of the scattering peak position. **Polymer**, v. 27, p.925-930, 1986
- 64 KAJI, K.; URAKAWA, H.; KANAYANA, T.; KITAMARY, R. Phase diagram of polyelectrolyte solutions. **Journal Physics France**, v. 49, p. 993-1000, 1988
- 65 KOYAMA, R. Small-angle scattering of polyelectrolyte solutions. **Macromolecules**, v. 17, p. 1594-1598, 1984.
- 66 KOYAMA, R. Small-angle scattering of polyelectrolyte solutions. **Macromolecules**, v. 19, p. 178-182, 1985.
- 67 NISHIDA, K.; KAJI, K.; KANAYA, T. High concentration crossover of polyeletrolyte solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, p. 8671-8677, 2001.
- 68 NIERLICH, M.; WILLIAMS, C. E.; BOUÉ, F.; COTTON, J. P.; DAOUD, M.; FARNOUX, B.; JANNINK, G. Small angle neutron scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte. **Le Journal de Physique**, v. 40, p. 701-704, 1979
- 69 DE GENNES, P. G.; PINCUS, P.; VELASCO, R. M. Remarks on polyelectrolytes conformation. **Le journal of Physique**, v. 37, p. 1461-1473, 1976
- 70 ISE, N.; OKUBO, T.; YAMAMOTO, K.; KAWAI, H.; HASHIMOTO, T.; FUJIMURA, M.; HIRAGI, Y. Ordered structure in diluted solution of ionic biopolymers. Small angle X-ray scattering study of sodium polyacrilate solution. **Journal American Chemical Society**, v. 102, p. 7901-7906, 1980
- 71 NISHIDA, K.; URAKAWA H.; KAJI, K.; GABRYS, B.; HIGGINS, J. S. Electrostatic persistence length of NaPSS polyelectrolytes determined by a zero average contrast SANS technique. **Polymer**, v. 38, p. 6083-6085, 1997.