

## SÍNTESE DE ESFERAS DE LÁTEX NA AUSÊNCIA DE N<sub>2</sub> E SUA APLICAÇÃO PARA FORMAÇÃO DE FILMES EM SUBSTRATOS METÁLICOS

Antony Ernesto dos Santos Silva<sup>1\*</sup>, Anthony Maik Correia da Silva<sup>2</sup>, Alan John Duarte de Freitas<sup>3</sup>, Johnnatan Duarte de Freitas<sup>3</sup>, Phabyanno Rodrigues Lima<sup>3</sup>, Jonas dos Santos Sousa<sup>3</sup>, Djalma de Albuquerque Barros Filho<sup>4</sup>

1. Discente de graduação em Licenciatura de Química – IFAL- Maceió. Bolsista PIBIC do IFAL- Maceió.

2. Discente do curso técnico integrado em Edificações. Bolsista PIBITI do IFAL- Maceió.

3. Professor de graduação em Licenciatura de Química – IFAL- Maceió.

4. Professor de graduação em Licenciatura de Física – IFAL- Maceió/ Orientador.

### Resumo:

A nanociência tem colaborado efetivamente no desenvolvimento de novos materiais autoestruturados. Entre estes materiais, tem se destacado as esferas de látex pela sua capacidade de se auto arranjarem em estruturas cristalinas definidas com o potencial de formar nano compósitos com as mais diferentes composições. A síntese destas partículas realiza-se geralmente por meio da polimerização do monômero estireno através de um iniciador persulfato de potássio dissolvido em meio aquoso. Este processo é realizado por meio de surfactantes que permitem a dissolução do estireno em água. Neste trabalho, esferas de látex foram sintetizadas sem o auxílio de surfactantes. Os resultados experimentais obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que as esferas tem forte afinidade em formar filmes densos quando depositadas em substratos metálicos o que pode ser posteriormente aplicado para a geração de moldes para células solares e sensores.

**Autorização legal:** Não há necessidade de autorização legal por não se tratar de pesquisa com riscos à vida de animais.

**Palavras-chave:** Polimerização; Nanosíntese; Modelagem química;

**Apoio financeiro:** Este trabalho teve o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil (Número do Processo: 487978/2013-7/CNPq).

### Introdução:

Há dois tipos de composições para partículas esféricas que tem sido amplamente relatada na literatura: sílica e látex. A geração de partículas esféricas com tamanho determinado tem sido também objeto de pesquisa devido à sua aplicação no campo de cristais fotônicos (KURDYUKOV et al., 2014; TROFIMOVA et al., 2013), sensores (HASHIMOTO et al., 2008; SAITO et al., 2014) e células solares (GRANDIDIER et al., 2011). As esferas podem ser sintetizadas em diferentes tamanhos na escala nanométrica e suportam condições de alta temperatura e pressão o que as tornam ideais para a preparação de materiais semicondutores. As esferas de sílica foram originalmente obtidas pelo método de Stöber (STÖBER, FINK e BOHN, 1968) baseado na hidrólise e condensação do tetraetilortossilicato na presença de etanol e amônia.

As partículas esféricas de polímeros, por sua vez, são de fácil obtenção e formam arranjos autoestruturados bem definidos. Existem relatos na literatura do uso de partículas poliméricas para a fabricação de células solares (YANG et al., 2008) e biosensores (UZUN e TURNER, 2016) baseadas na sua capacidade de formar auto arranjos estruturados na escala de tamanho necessária para aquela aplicação. O poliestireno tem sido um dos polímeros mais utilizados na preparação destes nano materiais desde o trabalho original de Holland et al. (1998, 1999). Pode-se a partir deste trabalho obter óxidos porosos de Si, Ti, Zr, Al, W, Fe, Sb, e uma mistura de Zr/Y numa reação de um único passo com esferas de poliestireno. Utilizaram-se técnicas convencionais de formação de arranjos autoestruturados como centrifugação, sedimentação e evaporação controlada de solvente (ECS).

Neste trabalho, discute-se a formação de partículas esféricas de látex em meio aquoso sem a presença de nitrogênio no interior de um recipiente cilíndrico. Realizaram-se 11 sínteses nas quais se variaram três parâmetros: temperatura, rotação e concentração dos reagentes. As esferas foram dispersas em água, espalhadas em substrato metálico, evaporadas ao ambiente formando um filme cuja superfície foi analisada por MEV. Observa-se que há uma forte tendência de aglomeração destas partículas particularmente quando são depositadas em substratos metálicos. Isto se deve ao fato de não haver restrição ao espalhamento da dispersão das esferas de látex como ocorre na técnica ECS convencional bem como um forte aumento do seu potencial de superfície decorrente da ausência de N<sub>2</sub> durante a síntese.

**Metodologia:**

A síntese de esferas de poliestireno foi realizada de acordo com os procedimentos descritos por Holland et al. (1999). No entanto, algumas modificações foram introduzidas referentes à geometria do recipiente e as condições da síntese. Utilizou-se um frasco de vidro comercial de baixo custo (< R\$10,00) e uma tampa de poliacetato com três entradas para termômetro, condensador e retirada ou entrada de líquidos. Há também mais uma entrada central para a haste do agitador e duas válvulas para entrada e saída de gases. Este frasco foi colocado sobre um agitador e aquecedor magnético GEHAKA (Modelo AA-2050) e fixado pela haste do agitador mecânico digital AM-20. Utilizaram-se os seguintes reagentes para a síntese das esferas de látex: a ) – monômero estireno; b ) – persulfato de Potássio ; c ) – água Mili – Q. Todas as sínteses foram realizadas com variações nos seguintes parâmetros: temperatura, rotação da dispersão e concentração do iniciador ou monômero como mostra a Tabela 1. No total, realizaram-se 11 sínteses rotuladas com letras do alfabeto.

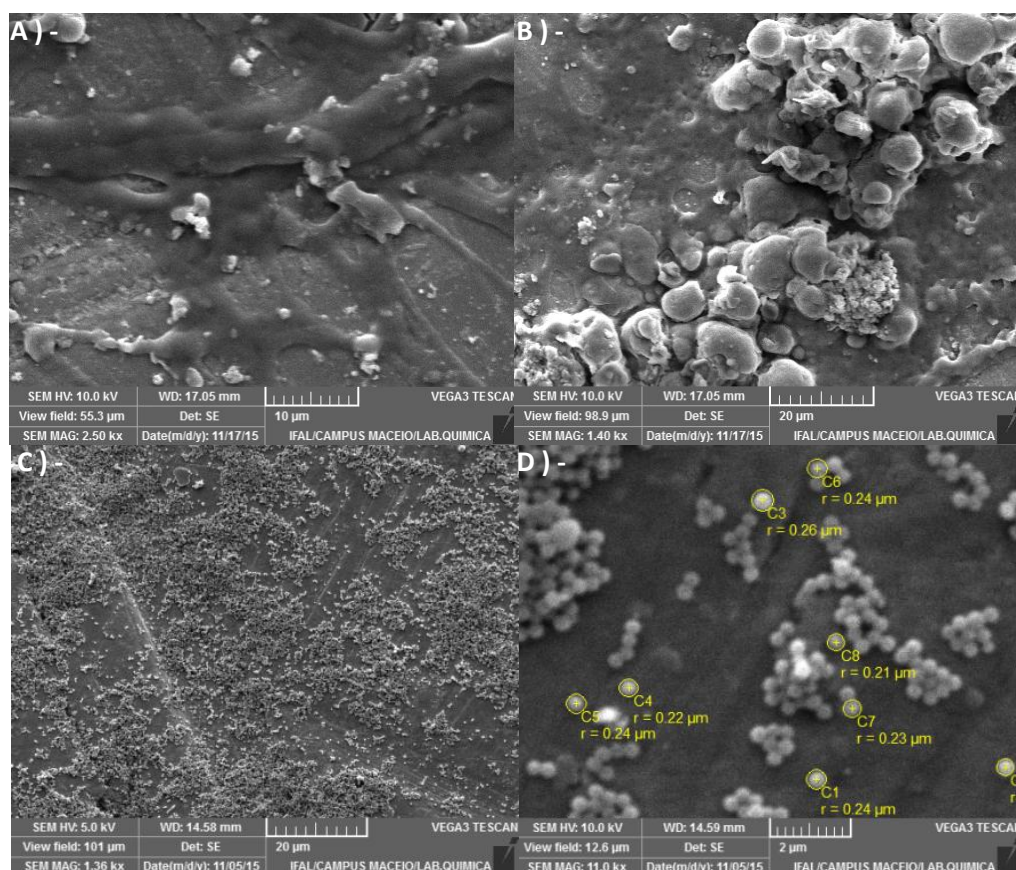
A síntese iniciava-se com a introdução de 900 mL de água Mili-Q no recipiente cuja temperatura era fixada através de um termopar interligado ao aquecedor e agitador magnético. Uma vez atingida a temperatura desejada, inseria-se o volume pré-determinado de estireno com água em agitação constante. A síntese realizava-se sem a injeção de N<sub>2</sub>, embora o recipiente permanecesse isolado do ambiente pela tampa de teflon. Observou-se em quase todas as sínteses que a dispersão assumia uma coloração branca o que é característico da dispersão da luz pelas partículas coloidais e indicava a formação de uma larga cadeia polimérica do estireno. Durante 1 hora era introduzida uma solução aquosa de persulfato de potássio cuja concentração era própria de cada síntese. Após duas horas, removia-se uma alíquota da dispersão para análise por MEV da cinética de crescimento das partículas coloidais da dispersão. O término da síntese ocorria após quatro horas do seu início. A dispersão permanecia em repouso e resfriando a temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, a dispersão era filtrada em papel de filtro comum para evitar a formação de aglomerados e armazenada na geladeira. A dispersão foi diluída em água numa concentração de 10% V/V<sub>0</sub> espalhada em um substrato metálico correspondente ao porta-amostra do microscópio de varredura. A dispersão foi seca a temperatura ambiente formando um filme denso. O porta amostra foi metalizado e a superfície do filme caracterizada no microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA 3LMU.

**Tabela 1 – Variação de parâmetros para a síntese das esferas de látex.**

SÍNTESE	TEMPERATURA (°C)	AGITAÇÃO (RPM)	CONCENTRAÇÃO DO INICIADOR (g/100mL)	VOLUME DO ESTIRENO (mL)
A	80	600	0,9655	75
B	70	300	0.331	50
C	90	900	1.6	100
D	70	300	1.6	100
E	80	600	0.9655	75
F	90	900	0.331	50
G	80	600	0.9655	75
H	90	300	0.331	100
I	90	300	1.6	50
J	70	900	0.331	100
K	70	900	1.6	50

**Resultados e Discussão:**

A caracterização por microscopia eletrônica dos filmes depositados em substratos metálicos mostrou que há recobrimento da superfície por evaporação de solvente. Nota-se que os filmes da síntese A são compactos e irregularidades no recobrimento com regiões não planas ao longo do substrato (Figura 01A). Em algumas regiões, nota-se que há uma visível deformação das esferas de látex como ilustra a Figura 01B. A formação de filmes compactos para a síntese A está associada a uma forte tendência de agregação das esferas que ocasionam a sua deformação. Tal tendência deve-se principalmente a um aumento da sua carga superficial devido às condições da síntese. A Figura 01C mostra a caracterização por MEV do filme gerado em substrato metálico referente à síntese B. Nota-se que há uma maior dispersão das esferas ao longo do substrato de modo que elas podem ser facilmente distinguidas em determinadas regiões. Uma análise mais detalhada da morfologia das esferas na Figura 01D permite estimar o diâmetro médio das esferas de látex como  $\phi = 0,47 \pm 0,06\mu\text{m}$ . As partículas tendem a se agregar em algumas regiões, porém, a forma esférica é preservada bem como o tamanho das esferas se mantém constante ao longo de todo o substrato.



**Figura 01** – Caracterização por MEV do filme gerado em substrato metálico por evaporação controlada de solvente: (A) – superfície compacta com trincas (síntese A); (B) – deformação das esferas de látex presentes em algumas regiões do filme (síntese A); (C) – dispersão das esferas de látex ao longo do substrato (síntese B); (D) – análise do tamanho das esferas de látex (síntese B).

### Conclusões:

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível sintetizar esferas de látex na ausência de nitrogênio. As dispersões obtidas são opacas em sua maioria e estáveis por um longo período de tempo (> 6 meses). A caracterização por MEV mostrou que a natureza do substrato influencia na topografia do filme gerado por evaporação controlada de solvente. No caso da síntese A, observou-se a formação de um filme compacto no substrato metálico devido ao fato de não haver restrição ao espalhamento da dispersão das esferas de látex e ao aumento do seu potencial de superficial decorrente da ausência de  $N_2$  durante a síntese. No entanto, a síntese B apresenta esferas isoladas com diâmetro menor do que 500nm. Tal fato foi associado a uma menor concentração de esferas de látex decorrente de uma menor quantidade de estireno durante a síntese.

### Referências bibliográficas

GRANDIDIER, J. et al. Light Absorption Enhancement in Thin-Film Solar Cells Using Whispering Gallery Modes in Dielectric Nanospheres. **Adv. Mater.**, v.23, n.10, p.1272-1276. 2011.

HASHIMOTO, M. et al. Preparation and gas sensor application of ceramic particles with submicron-size spherical macropores. **Sensor Letters**, v.6, n.6, p.887-890. 2008.

HOLLAND, B. T. et al. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. **Science** (Washington, DC, United States), v.281, n.5376, p.538-540. 1998.

HOLLAND, B. T. et al. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. **Chem. Mater.**, v.11, n.3, p.795-805. 1999.

KURDYUKOV, D. A. et al. Photonic crystals and glasses from monodisperse spherical mesoporous silica particles filled with nickel. **Phys. Solid State+**, v.56, n.5, p.1033-1038. 2014.

SAITO, N. et al. Solvothermal synthesis of ZnO spherical particles and VOC sensor application. Nippon Ceramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/ **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v.122, n.1426, p.488-491. 2014.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

TROFIMOVA, E. Y. et al. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: Fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films. **Nanotechnology**, v.24, n.15. 2013.

UZUN, L. E A. P. F. TURNER. Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential. **Biosens. Bioelectron.**, v.76, p.131-144. 2016.

YANG, S. C. et al. Hollow TiO<sub>2</sub> hemispheres obtained by colloidal templating for application in dye-sensitized solar cells. **Adv. Mater.**, v.20, n.5, p.1059-1064. 2008.