

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE
CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE SAIS INORGÂNICOS
UTILIZANDO POLÍMEROS LINEARES COMO MODIFICADORES
DE CRISTALIZAÇÃO**

Sara Elisa Facchinetto

SANTA MARIA, 2017

Sara Elisa Facchinetto

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE
CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE SAIS INORGÂNICOS
UTILIZANDO POLÍMEROS LINEARES COMO MODIFICADORES
DE CRISTALIZAÇÃO**

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Maria (RS), como
requisito para a obtenção do grau de MESTRE
EM QUÍMICA.**

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Schmidt

Co-Orientador: Profa. Dr. Cristiano Giacomelli

SANTA MARIA, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A
DISSERTAÇÃO:

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE
CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE SAIS INORGÂNICOS
UTILIZANDO POLÍMEROS LINEARES COMO MODIFICADORES
DE CRISTALIZAÇÃO**

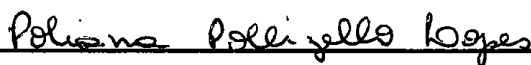
ELABORADA POR

SARA ELISA FACCHINETTO

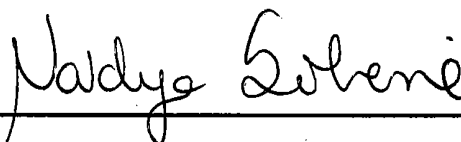
COMISSÃO EXAMINADORA



Profa. Dra. Vanessa Schmidt – UFSM - Orientadora – UFSM



Profa. Dr. Poliana Pollizello Lopes - UFSM



Profa. Dr. Nadya Pesce da Silveira - UFGRS

Santa Maria, 2017

Agradecimentos

Agradeço a Deus, não só pela vida que me destes, mas acima de tudo pela proteção e amparo em todos os momentos.

Aos meus pais, que abdicaram de tantos sonhos em favor dos meus, que mesmo com todas as dificuldades me ensinaram os maiores valores do ser humano, o caráter e a bondade. Obrigado por serem minha força, meu porto seguro e a certeza de que tudo sempre valerá a pena. À minha irmã Larissa, obrigado pela honra de poder dividir a vida contigo e saber que jamais estarei sozinha.

Aos meus avós Lucy e Alivino (*in memoriam*), Josefina e Itelvino, obrigado por serem meus maiores exemplos de força e perseverança e por me esperarem sempre com o melhor abraço.

Ao meu namorado Alexandre por todo cuidado, carinho e compreensão nesta etapa. Sem teu apoio com toda certeza não teria chegado até aqui. Obrigado por me permitir ser tão feliz ao teu lado e obrigado pela segunda família que me destes, Marcelo, Solange e Gabi.

Aos professores, Vanessa Schimdt Giacomelli e Cristiano Giacomelli pela orientação, paciência, amizade e principalmente por dividir seus conhecimentos com todos nós.

Aos professores Poliana Pollizello Lopes e Nadya Pesce da Silveira meu enorme agradecimento por dispor de seu tempo para participar da banca e pelas importantes colaborações para confecção deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LPC, por todos os momentos que passamos juntos, obrigado pela ajuda, pelas risadas e pela troca de conhecimento: Augusto, Paulo, Tanize, Suelen, Jean e Gabrielly.

Aos colegas do LMI, pelos momentos de descontração, em especial, ao Bryan e ao Rafa que desprenderam parte do seu tempo para me ajudar.

Aos melhores amigos que a vida poderia ter me dado, Camila, Bruna, Paulo César, Ellen, Guybson, Ana Cristina, Felipe, em especial à Lupi, obrigado por me acompanhar desde o início desta caminhada e por ter tanta paciência comigo.

A minha amiga Rosângela, por todo carinho e cuidado. Obrigado por estar comigo desde o primeiro dia da graduação e sem falar das nossas conversas.

A minha dinda Neiva, por sempre acreditar em mim e ser minha segunda mãe. Obrigado por tudo.

E a todas as pessoas que, mesmo não mencionadas aqui, fizeram parte da minha caminhada.

E por fim, mas não menos importante, agradeço à UFSM, a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

A meu avô Alivino, que mesmo não estando fisicamente presente, me ensina a cada dia que a vida não é curta, ela é longa... Longa o suficiente para recomeçar... Recomeçar sempre que necessário.

Resumo

Título: Síntese de partículas submicrométricas de carbonato de cálcio a partir de sais inorgânicos utilizando polímeros lineares como modificadores de cristalização

Autor: Sara Elisa Facchinetto

Orientador: Vanessa Schmidt

No presente trabalho, que se refere à síntese de partículas submicrométricas de carbonato de cálcio usando uma abordagem mais simples da mistura de soluções de cloreto de cálcio e carbonato de amônio, precursores inorgânicos na presença de modificadores de cristalização. A cristalização típica de CaCO_3 em grandes cristais de calcita com morfologia romboédrica os quais sofreram alteração para partículas pequenas (abaixo de 0,8 μm) e uniformes de vaterita se deu após a adição de pequenas quantidades (0,01 a 2,00 mg/ml) do homopolímero aniônico poli (estirenosulfonado de sódio) (PSS). A temperatura da reação deve ser preferencialmente mantida em torno de 25 °C. O aquecimento induz a formação de uma fase hidratada instável, que é rapidamente convertida para a estrutura mais estável, porém, com um aumento de tamanho da partícula.

Em contrapartida, com a utilização de poli (ácido acrílico) (PAA), produziu-se grandes esferas formadas por um conjunto de agregados policristalinos de calcita sob as mesmas condições experimentais. O crescimento de cristais em um ambiente pré-organizado criado pela distribuição seletiva dos íons de Ca^{II} na corona de poliestireno-*b*-poli (ácido acrílico) (PS-*b*-PAA), formando micelas esféricas do tipo núcleo- corona revelou um fraco controle do tamanho e da morfologia.

Portanto, o homopolímero aniônico PSS pode ser aplicado à síntese de partículas submicrométricas de CaCO_3 a partir de soluções de sais inorgânicos, tal método apresenta-se mais barato e sustentável tendo liberação de CO_2 de forma controlada. Sistemas representativos de partículas de polímero@ CaCO_3 foram utilizados para preparar os compósitos à base de Poli (Caprolactona) (PCL), onde o comportamento reológico foi analisado por reologia oscilatória.

Palavras-chave: nanocompósitos, policaprolactona, partículas de carbonato de cálcio, modificadores de cristalização.

Abstract

Title: Synthesis of submicrometer calcium carbonate particles from inorganic salts using linear polymers as crystallization modifiers

Author: Sara Elisa Facchinetto

Academic Advisor: Vanessa Schmidt

In this work, we report the synthesis of submicrometer calcium carbonate particles using the simplest approach of mixing solutions of calcium chloride and ammonium carbonate inorganic precursors in presence of crystallization modifiers. The typical crystallization of CaCO₃ into large calcite crystals with rhombohedral morphology changed to very small (down to 0.8 μm) uniform spherical vaterite particles upon addition of small amounts (0.01 to 2.00 mg/mL) of the anionic homopolymer poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS). The reaction temperature must be preferably kept low around 25 °C. Heating induces the formation of an unstable hydrated phase, which is quickly converted back to the most stable structure, however with some broadening in the particle size distribution.

In contrast, large spheres made of a collection of calcite polycrystallite aggregates formed in presence of poly(acrylic acid) (PAA) under otherwise the same experimental conditions. Crystal growth in a preorganized environment created by selective distribution of Ca(II) ions onto the shell of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) core-shell spherical micelles revealed a rather poor control of size and morphology. Therefore, PSS anionic homopolymer can be applied to the synthesis of submicrometer CaCO₃ particles from solutions of inorganic salts, which is a much cheaper and sustainable method than controlled CO₂ gas production and diffusion. Representative polymer@CaCO₃ particle systems were used to prepare PCL-based composites, of which the rheological behavior was accessed by oscillatory rheology.

Keywords: Nanocomposites, polycaprolactone, calcium carbonate particles, crystallization modifiers.

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1 Introdução	17
1.2 Objetivos	19
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1. Nanotecnologia	22
2.2 Copolímeros em bloco	25
2.3. Auto-organização e nanoestruturas de copolímeros em bloco	25
2.3.1 Dissolução Direta	28
2.3.2 Auto-organização induzida por estímulos	29
2.4 Compósitos em matriz polimérica	30
2.5 Nanocompósitos poliméricos	33
2.6 Carbonato de cálcio como carga em nanocompósitos	36
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1. Materiais	39
3.1.1. Reagentes e solventes	39
Tabela 1 - Nomenclatura dos polímeros utilizados.....	40
3.2. Métodos	40
3.2.1. Preparação das soluções micelares	41
3.2.2. Síntese de partículas de polímero @ CaCO ₃	41
3.2.3. Incorporação do PCC revestido por copolímero em bloco em matrizes poliméricas	41
3.2.3.1. Espectroscopia FT- IR (Infravermelho).....	43
3.2.3.2. Análise Térmica	43
3.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.2.3.4. Reologia	43
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Caracterização dos materiais obtidos	46
4.2. Efeitos causados pelo PSS.....	47
4.3. Efeitos causados pela temperatura	49
Tabela 2. Resultados da análise termogravimétrica do polímero PSS, CaCO ₃ precipitado e partículas PSS@CaCO ₃	52
4.4. Efeitos causados pelo PAA.....	53
4.5. Compósitos poliméricos	62
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	64

5.1 Conclusões	65
5.2 Perspectivas	66
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

Lista de Tabelas

Tabela 1- Nomenclatura dos polímeros utilizados.....	40
Tabela 2- Resultados da análise termogravimétrica do polímero PSS, CaCO ₃ precipitado e partículas PSS@CaCO ₃	52

Lista de Figuras

Figura 1. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de carbonato de cálcio precipitado obtidos na ausência (a) e na presença de polímeros hidrofílicos (b - d) ¹²	18
Figura 2. Imagem de átomos de silício aumentada 20 milhões de vezes através do microscópio de varredura por tunelamento (acima) e imagem da manipulação de átomos metálicos em uma superfície metálica pelos cientistas da IBM ²⁰	23
Figura 3 – Esquema representativo para os métodos de obtenção dos nanomateriais: (A) método <i>bottom-up</i> , (B) método <i>top-down</i> ²²	24
Figura 4- Estruturas mais comuns oriundas da auto-organização dos copolímeros em bloco (Adaptado da referência ²⁹)	26
Figura 5- Arranjo das moléculas de um copolímero anfifílico, onde (A) interface água-ar e (B) micela esférica	27
Figura 6- Representação das possíveis conformações micelares de copolímeros (a) dibloco AB e tricloco ABA e (b) tribloco BAB, onde A é o bloco hidrofílico e B o bloco hidrofóbico (Adaptado da referência ³³)	28
Figura 7- Esquema de dissolução direta	29
Figura 8- Polímeros aniônicos responsivos ao pH: a) poli (ácido acrílico); b) poli (ácido metacrílico); c) poli(ácido2-etil acrílico); d) poli (ácido 2-propil acrílico) (Adaptado da referência ³⁷)	30
Figura 9- Classificação dos materiais compósitos de forma hierárquica	32
Figura 10- Representação ilustrativa das possíveis geometrias das nanopartículas	34
Figura 11- Estratégias de síntese de nanocompósitos	35
Figura 12- Etapas envolvidas no desenvolvimento do trabalho	42

Figura 13- Partículas de CaCO_3 precipitado a partir de soluções não contendo aditivo (a) e partículas de PSS@CaCO_3 crescido na presença de 0,05(b), 0,10 (c) e 2,00 mg/mL de PSS (d). Condições experimentais $[\text{Ca}^{+2}] : [\text{CO}_3^{2-}] = 3:1$ 46

Figura 14- Espectros de infravermelho do polímero PSS puro e partículas de CaCO_3 precipitadas na ausência e na presença de PSS a 2,00 mg/mL, como indicado acima..... 47

Figura 15- Análise de MEV das partículas de PSS@CaCO_3 preparadas na presença de 2,00 mg/mL de PSS, recolhidas imediatamente após a temperatura da solução atingir 80°C (a) e depois de 140 min a 80°C (b)..... 50

Figura 16- Espectros de infravermelho (FTIR) partículas de PSS@CaCO_3 preparadas na presença de 2,00 mg / mL de PSS e recuperadas em três fases diferentes: imediatamente após a síntese a 25°C , quando a temperatura da solução atingiu 80°C e após 140 min a 80°C , como indicado acima.....50

Figura 17- Análise termogravimétrica do polímero PSS e das partículas PSS@CaCO_3 coletadas em três fases diferentes durante a síntese: imediatamente após a síntese a 25°C , quando a temperatura da solução atingiu 80°C e após 140 min a 80°C , tal como indicado..... 51

Figura 18- Análise de MEV das partículas de PAA@CaCO_3 precipitadas a partir de soluções que continham 0,05 (a), 0,10 (b) e 2,00 mg/mL de PAA (c).54

Figura 19- Espectros de infravermelho das partículas de polímero $@\text{CaCO}_3$ precipitado a partir de soluções de cristalização contendo 0,10 mg /mL de PSS, PAA e $\text{PS-}b\text{-PAA}$, como indicado..... 56

Figura 20- Imagens de MEV das partículas de $\text{PS-}b\text{-PAA@CaCO}_3$ precipitadas a partir de soluções contendo 0,05 (a) e (b) 0,10 mg /mL de $\text{PS-}b\text{-PAA}$ 57

Figura 21- Imagem de MEV de partículas de CaCO_3 precipitado a partir de soluções não contendo aditivo com auxílio do ultrassom.....58

Figura 22- Análise de MEV das partículas de PSS@CaCO_3 preparadas na presença de 0,10 mg/mL de PSS.....59

Figura 23- Análise de MEV das partículas de PAA@CaCO_3 preparadas na presença de 0,10 mg/mL de PAA.....60

Figura 24- Espectros de infravermelho (a) e padrões de Raio-X em pó (b) dos sistemas contendo PAA, PSS (0,10 mg/mL em ambos os casos) e apenas partículas de CaCO_3 precipitadas como indicado.....	61
Figura 25- Imagem de MEV do compósito PS@CaCO ₃ /PCL (4% PS@CaCO ₃) (a) e relação de correspondência entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento em comparação com PCL puro (b).....	62
Figura 26- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo CaCO_3 precipitado sem aditivos.....	74
Figura 27- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO ₃ a 25°C.....	74
Figura 28- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO ₃ a 80°C.....	75
Figura 29- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO ₃ a 80°C por 140 min.....	75
Figura 30- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo PAA@CaCO ₃	76
Figura 31- Padrões de Raio-X de Pó contendo o sistema PS-b-PAA@CaCO ₃	76
Figura 32- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo CaCO_3 precipitado sem aditivos utilizando ultrassom.....	77
Figura 33- Padrões de Raio-X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO ₃ a 25°C utilizando o ultrassom.....	77
Figura 34- Padrões de Raio-X de pó para o sistema contendo PAA@CaCO ₃ utilizando o ultrassom.....	78

Lista de Abreviaturas

PCC- Carbonato de cálcio precipitado

DHBC- copolímeros em bloco duplamente hidrofílicos

PS-*b*-PAA - (poliestireno)-*b*-poli (ácido acrílico)

PS- poliestireno

PAA- poli (ácido acrílico)

PCL- poli (caprolactona)

Tg- Transição vítrea

TGA- Termogravimetria

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX- difração de raios-X

DSC- Calorimetria exploratória diferencial

MO- Microscopia ótica

ATRP - Atom transfer radical polymerization

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Durante todo o processo de desenvolvimento da sociedade a ciência caminhou e caminha lado a lado. Desta forma, cada vez mais a busca por processos industriais que fossem rápidos e que tivessem bons rendimentos foi sendo aprimorada. Até por volta do século XIX todos ou a grande maioria dos materiais disponíveis para fabricação de utensílios e artefatos provinham de fontes naturais. O que não era proveniente dos recursos naturais, era fabricado por meio de reações simples, tais como a fabricação do vidro e das ligas metálicas (bronze, cobre)¹.

Com o aumento da demanda destes produtos manufaturados inúmeras foram as técnicas industriais que passaram a ser desenvolvidas. Um destes produtos que ganhou destaque no âmbito mundial foi o plástico. Derivado do petróleo, matéria prima que alavancou o desenvolvimento de uma grande parte da ciência, é um material formado de grandes cadeias moleculares chamadas polímeros, que, por sua vez, são formadas por moléculas menores, os monômeros.

Atualmente o mercado mundial de materiais poliméricos e compósitos tem sido dominado pelos derivados do petróleo. Fato este que se deve principalmente às excelentes propriedades mecânicas, baixo peso, baixo custo, fácil processabilidade e excelente barreira à umidade desta classe de materiais²⁻⁸. No entanto, tais materiais frequentemente requerem reforço das propriedades mecânicas quando utilizados, por exemplo, na indústria automobilística e construção civil⁹.

Sendo assim, cargas inorgânicas, como o carbonato de cálcio, tem sido utilizadas com sucesso na forma de aditivos em termoplásticos (em especial o PVC) com o objetivo de reduzir a proporção de resina polimérica e, conseqüentemente, ampliar a competitividade mediante a redução do custo de produção. Apesar deste composto inorgânico muitas vezes produzir resultados contrários ao esperado em termos de desempenho, a razão desempenho/custo ainda apresenta-se atrativa.

Por mais que possam existir alguns resultados negativos, a manipulação inteligente do carbonato de cálcio permite a produção de partículas com

tamanho micro- ou nanométrico. Normalmente denominado carbonato de cálcio precipitado (PCC), este aditivo apresenta funções com alta relevância, auxiliando, por exemplo, na processabilidade de polímeros, bem como no aumento da resistência ao impacto, molhabilidade, entre outros aspectos.

Além das aplicações na Indústria o carbonato de cálcio é amplamente estudado devido a sua ampla ocorrência na natureza, como por exemplo, em mármore, conchas, cascas de ovo, bem como na composição óssea de esqueletos da grande maioria dos animais ¹⁰.

Tanto a forma, como o tamanho do PCC formado são ditados na fase de nucleação e crescimento que ocorrem durante o processo de preparação das partículas. Segundo alguns autores, a adição de homopolímeros ou copolímeros em bloco, no processo de formação destas nanopartículas é capaz de induzir preferências quanto à forma e morfologia das partículas formadas, conforme ilustrado na Figura 1 ^{10,11}.

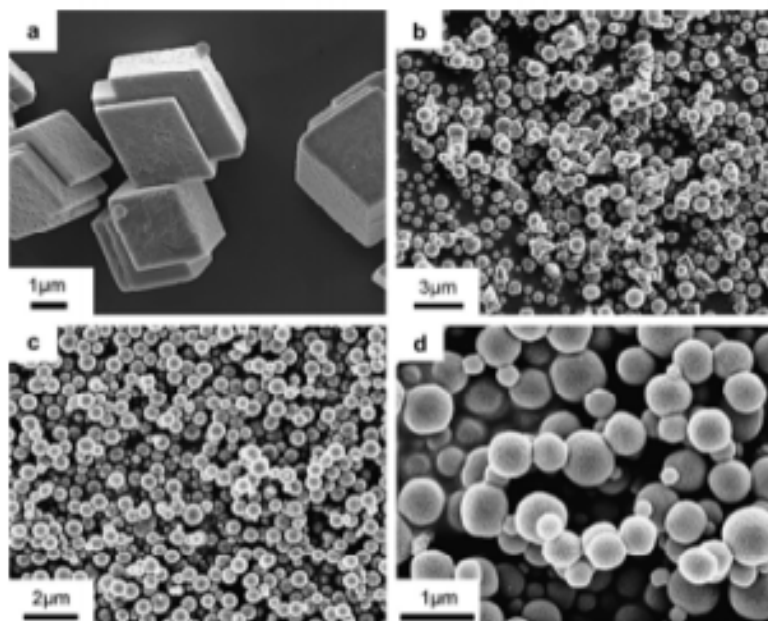


Figura 1. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de carbonato de cálcio precipitado obtidos na ausência (a) e na presença de polímeros hidrofílicos (b - d) ¹².

Inúmeros são os estudos que mencionam o uso de copolímeros em bloco duplamente hidrofílicos (DHBC) para este processo ^{10,11}, entretanto, o uso de copolímeros contendo blocos hidrofóbicos é limitado e as nanopartículas

resultantes apresentam tamanhos micrométricos, não alcançando a real finalidade da formação de nanopartículas¹³.

A presença destas macromoléculas anfifílicas (compostas por partes hidrofóbicas e hidrofílicas) na interface PCC/meio de dispersão pode contribuir significativamente para o aumento da estabilidade das nanopartículas, e, sobretudo, facilitar a dispersão das nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas orgânicas mediante o controle e manipulação das interações intermoleculares. Os copolímeros em bloco atuam como compatibilizantes entre os componentes inorgânicos polares (partículas de carbonato de cálcio) e orgânicos apolares (matriz polimérica), pois são constituídos de dois blocos distintos conectados por uma ligação covalente.

Sendo assim, este estudo tem como foco o conceito de engenharia macromolecular (síntese planejada de copolímeros em bloco anfifílicos), sendo esta uma estratégia para o desenvolvimento de materiais poliméricos compósitos constituídos por nanopartículas inorgânicas, as quais são revestidas por copolímeros em bloco anfifílicos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal estabelecer estratégias para a preparação de carbonato de cálcio precipitado (PCC) em escala nanométrica (20 nm – 1 µm) utilizando copolímeros em bloco anfifílicos, principalmente PS-*b*-PAA (poliestireno)-*b*-poli (ácido acrílico), como agente indutor de forma, tamanho e controlador de interações intermoleculares.

A presença de tais macromoléculas como revestimento das nanopartículas inorgânicas será avaliada frente à estabilidade e dispersão destes sistemas para utilização na forma de *fillers* ou aditivos em materiais poliméricos, poliestireno (PS), poli (ácido acrílico) (PAA), visando apontar melhor desempenho no que se refere às propriedades reológicas, processabilidade, resistência ao impacto, controle de dureza, elasticidade e molhabilidade para posterior aplicação.

As metas específicas desta investigação compreendem, portanto:

- Desenvolver, adaptar, e/ou modificar métodos de síntese para fabricação de sistemas coloidais base de sais inorgânicos e copolímeros em bloco anfífilos com tamanho de partícula nanométrico;
- Determinar as características físico-químicas das partículas:
 - Microestrutura e cristalinidade (difração de raios-X - DRX, calorimetria exploratória diferencial - DSC, espalhamento de luz);
 - Forma e tamanho (Microscopia ótica - MO, microscopia eletrônica de Varredura – MEV, difração de raios-X – DRX (largura dos picos);
 - Eficiência de incorporação dos copolímeros e estabilidade térmica - TGA;
- Propriedades de superfície e efeito dos revestimentos de copolímeros nas propriedades de interface das partículas (ângulo de contato, molhabilidade);
- Pesquisar a influência dos métodos de obtenção sobre suas características, e criar metodologias para manipulá-las;
- Apontar os sistemas de matriz (oligômeros ou polímeros, sintéticos ou naturais, de baixo ou alto peso molecular, incluindo formas derivatizadas) a serem utilizados na produção de compósitos em função das características químicas da matriz e do revestimento do PCC;
- Determinar as propriedades reológicas (respostas e regimes visco-elásticos, módulo de perda e armazenamento) dos fluidos fundidos;
- Determinar as propriedades dos materiais obtidos:
 - Microestrutura e cristalinidade (DRX e DSC);
 - Morfologia e dispersão (MO e MEV);
 - Estabilidade térmica (TGA);
 - Absorção e retenção de umidade (variação de massa e volume);
 - Propriedades mecânicas e de elasticidade (Medidas de Reologia e Ensaio de Tração)

Sendo assim, este trabalho contribuirá para a produção de conhecimento científico e o desenvolvimento de novas estratégias para a preparação de materiais com propriedades diferenciadas.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Nanotecnologia

Uma gama de materiais, polímeros, compósitos, biomateriais entre outros fazem parte da área de estudo da nanotecnologia. Os quais estão, portanto, estruturados em escala nanométrica de modo a formar os chamados blocos de construção (*building blocks*), como os clusters, nanopartículas e nanotubos. Sendo assim, pode-se afirmar que a produção e aplicação destes materiais constituem os objetivos centrais da nanotecnologia, constituindo um marco para a revolução científica ^{14,15}.

Assim como muitas ciências, a nanotecnologia surgiu para aprimorar o atendimento às necessidades humanas e comerciais, visto que o desenvolvimento industrial estava aumentando a cada instante. Foi a partir das técnicas de miniaturização que esta ciência, teve, digamos seu início. Desta forma, a nanotecnologia é definida, de uma maneira geral, como a habilidade de manipulação átomo por átomo em uma escala compreendida entre 0,1 e 100nm, dando origem a estruturas maiores com nova organização estrutural e propriedades antes inexistentes ¹⁶.

O desenvolvimento da nanotecnologia vem sendo classificado como antigo ou recente. Antigo no que se refere à produção de artefatos, nos quais suas características são oriundas da presença das nanopartículas, porém estes materiais eram produzidos sem esse conhecimento. Um dos exemplos mais conhecidos é o dos vitrais das igrejas da Idade Média, onde a coloração vermelha era resultado da presença de nanopartículas de ouro em solução coloidal. Já a nanotecnologia recente, refere-se ao desenvolvimento de aparelhos como o microscópio de varredura por tunelamento, a descoberta dos fulerenos e a produção dos nanotubos de carbono, fatos estes reportados para o início dos anos 80 ¹⁷.

O ponto de transição entre a antiga e a recente nanotecnologia foi um dos estudos do físico Richard Feynman, na década de 60. Ele sugeriu que as leis da Física autorizariam a manipulação controlada de átomos e moléculas individualmente, dando origem a materiais totalmente inéditos ^{18,19}. A Figura 2 mostra as primeiras imagens obtidas por um microscópio de varredura por tunelamento de átomos de silício e a manipulação individual de átomos sobre uma superfície metálica ²⁰.

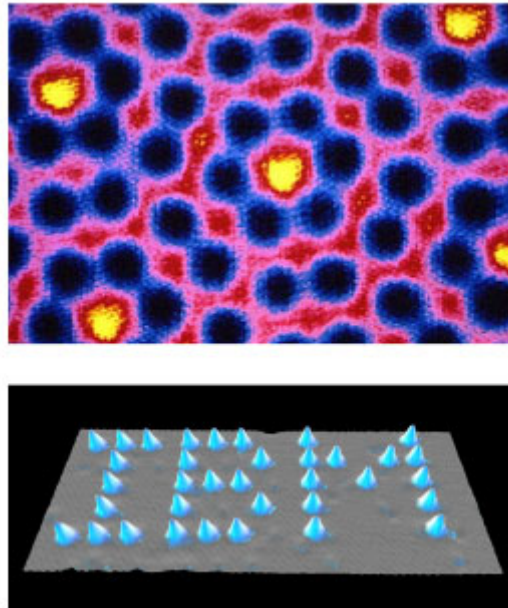


Figura 2. Imagem de átomos de silício aumentada 20 milhões de vezes através do microscópio de varredura por tunelamento (acima) e imagem da manipulação de átomos metálicos em uma superfície metálica pelos cientistas da IBM ²⁰.

Uma das características mais marcantes da nanotecnologia é sua multidisciplinariedade, pois ela é resultado da união de áreas como a engenharia, física, química, farmácia e medicina, as quais antes se mostravam isoladas entre si. Assim, inúmeros problemas científicos gerados nas interfaces desta ciência podem ser resolvidos utilizando os materiais que são gerados por esta tecnologia. De uma maneira geral, a nanotecnologia apresenta alguns benefícios, dentre eles estão: controle e otimização das características desejáveis, desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais, produtos computacionais com maior capacidade de armazenamento.

A dimensionalidade dos nanomateriais faz com que estes tenham propriedades distintas das propriedades das moléculas e dos átomos cristalinos típicos. Essas características únicas são oriundas dos efeitos do tamanho das partículas, uma vez que a diminuição deste faz com que a área superficial aumente. Além disso, ocorre uma mudança nas distâncias interatômicas das espécies que formam as nanopartículas, bem como mudanças estruturais na parte eletrônica destas espécies ¹⁹.

Outro aspecto que torna a nanotecnologia especial enquanto ciência é a forma que os nanomateriais são construídos. O método *bottom-up* inicialmente descrito por Feynman consiste no crescimento de nanomateriais átomo por átomo, molécula por molécula até que o tamanho desejado seja alcançado. Já no método *top-down* o material de partida está em escala maior e é manipulado até que se tenha a formação nanoestruturas do tamanho desejado ²¹, como pode ser visualizado na Figura 3 ²².

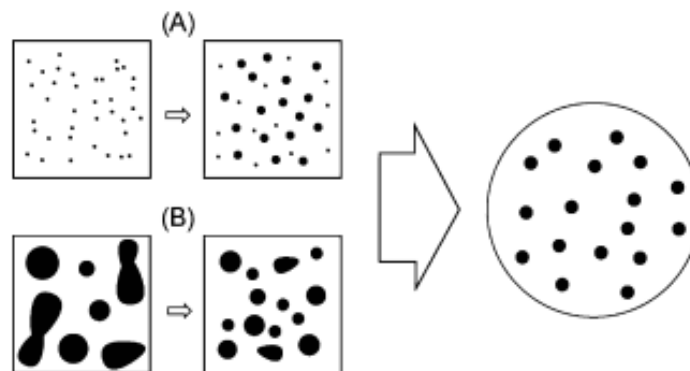


Figura 3 – Esquema representativo para os métodos de obtenção dos nanomateriais: (A) método *bottom-up*, (B) método *top-down* ²².

Levando em consideração o grande desenvolvimento dos métodos já mencionados acima, assim como algumas técnicas de melhoramento dos materiais fabricados, os nanocompósitos recebem hoje um olhar especial no que se refere ao avanço tecnológico e científico desta área. Relatos apontam que os primeiros nanocompósitos foram produzidos ao se adicionar nanopartículas no estágio inicial de polimerização. A partir de então, a busca da compreensão dos mecanismos de degradação, cinética e o comportamento destes materiais frente à adição de nanopartículas nas matrizes poliméricas tornou-se de suma importância, para que se possa obter materiais com características superiores aos compósitos convencionais ²³.

2.2 Copolímeros em bloco

Polímeros são substâncias de alta massa molecular formados por unidades repetitivas, os monômeros. Suas propriedades são oriundas do tamanho, forma tridimensional e em alguns casos à assimetria. Além disso, essas propriedades são definidas pela forma como os monômeros são reunidos, fato este que promove a versatilidade dos polímeros sintéticos, não diferente à reatividade química dos polímeros depende da química de suas unidades monoméricas²⁴. A fim de classificação os polímeros são divididos conforme a quantidade de monômeros que os formam, apenas uma unidade monomérica (homopolímeros), duas ou mais unidades monoméricas (copolímeros). Os copolímeros são então classificados em quatro classes: em bloco, alternado, estatístico e enxertado²⁵. Já os copolímeros em bloco são subdivididos de acordo com o número de blocos que os formam e a maneira como estes estão dispostos, copolímeros com dois blocos são denominados diblocos, com três blocos são conhecidos como triblocos e assim de forma consecutiva²⁶.

Quando se trata de copolímeros em bloco, os polímeros anfífilos recebem um olhar especial. Isso porque estes exibem concomitantemente, segmentos apolares (hidrofóbicos) e polares (hidrofílicos). Estes segmentos unidos covalentemente, darão origem a um material com as características dos monômeros que o formaram, apresentando inúmeras propriedades distintas e pronunciadas as quais serão úteis no que diz respeito à aplicabilidade em inúmeras áreas para o desenvolvimento científico e tecnológico²⁶.

2.3. Auto-organização e nanoestruturas de copolímeros em bloco

Os copolímeros em bloco têm recebido grande atenção nos últimos anos, pois sua utilização para aplicações nanotecnológicas vem crescendo cada vez mais.

Tendo em vista que a estrutura dos copolímeros em bloco depende da ligação covalente, a mesma é responsável por amenizar a forte tendência que os blocos formadores destes materiais têm em se separar, pois é sabido que unidades quimicamente distintas não são compatíveis. Essa minimização das forças repulsivas acaba dando origem as estruturas auto-organizadas dos

copolímeros em bloco. Tanto o volume, arquitetura e o tamanho irão ditar as características destas nanoestruturas formadas²⁷.

Algumas destas características foram estudadas por Förster e Platenberg²⁸ que apresentaram as estruturas mais comuns que podem ser formadas pelos copolímeros em bloco, dentre elas estão, micelas esféricas e cilíndricas, vesículas, esferas cheias (FCC, BCC), superfícies mínimas (giróide, superfície F, superfície P) entre outras, as quais algumas podem ser visualizadas na Figura 4²⁹ a seguir.

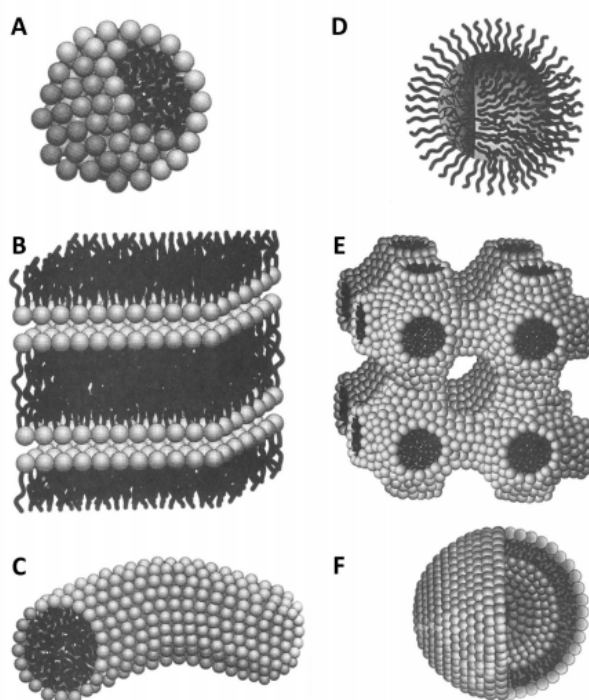


Figura 4 - Estruturas mais comuns oriundas da auto-organização dos copolímeros em bloco onde, (A) micela esférica; (B) bicamadas planares; (C) micela cilíndrica; (D) micela invertida; (E) estrutura cúbica; (F) vesícula (Adaptado da referência²⁹).

Um dos processos mais abrangentes para a formação de estruturas auto-organizadas é a micelização, processo que se dá quando um copolímero em bloco anfifílico entra em contato com o meio aquoso ou um solvente seletivo para apenas uma das unidades monoméricas, dessa forma tais substâncias tendem a se concentrar nas interfaces por adsorção, uma vez que ocorre a minimização das interações desfavoráveis entre os blocos. Levando em consideração a diminuição das forças de repulsão, outros mecanismos

podem diminuir a energia livre de Gibbs, dentre eles estão a cristalização e a precipitação, o que acarreta na separação de fases, além disso, a formação de agregados moleculares e micelas também auxiliam nessa diminuição da energia geral do sistema. Em relação às energias envolvidas, as micelas são consideradas termodinamicamente estáveis, uma vez que há um aumento da entropia e uma diminuição da energia livre de Gibbs.

Essa minimização das interações dá origem a duas estruturas: a corona micelar (formada pelo bloco solúvel no solvente, parte externa da estrutura micelar) e o núcleo (formado pelo bloco insolúvel, parte interna da estrutura micelar). Um exemplo deste processo pode ser visualizado na Figura 5³⁰, onde a formação de uma micela com corona hidrofílica e núcleo hidrofóbico foi realizada a partir da auto-organização de um copolímero anfifílico dibloco^{31,32}.

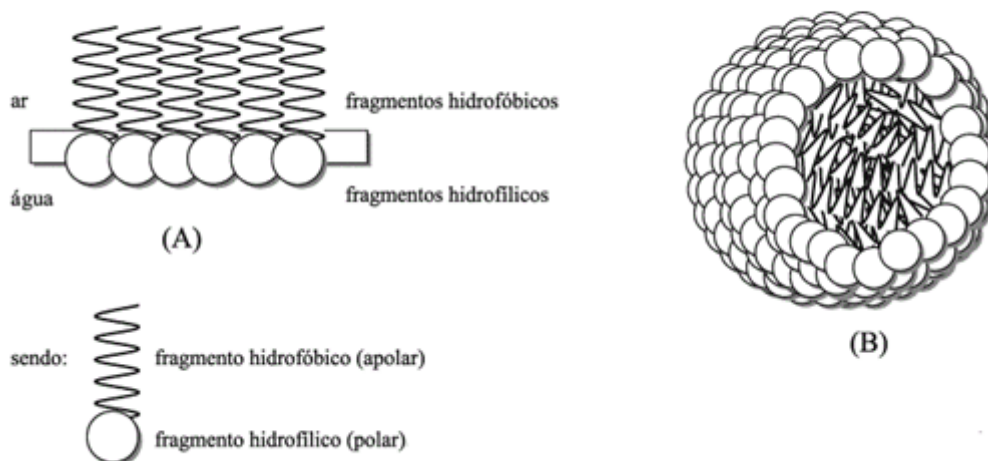


Figura 5 – Arranjo das moléculas de um copolímero anfifílico, onde (A) interface água-ar e (B) micela esférica.

Inúmeros são os métodos utilizados para a produção de materiais auto-organizados, os mais utilizados são dissolução direta, dissolução indireta (diálise), auto-organização induzida por estímulos, emulsão; e reidratação de filmes finos. Assim sendo, a produção destes materiais com tamanho nanométricos não segue apenas um único método. Todo processo irá depender da característica desejada do material, levando-se sempre em consideração o controle cinético e termodinâmico do mecanismo de

automontagem^{31,32}. A Figura 6³³ mostra algumas possíveis conformações micelares dos copolímeros em bloco.

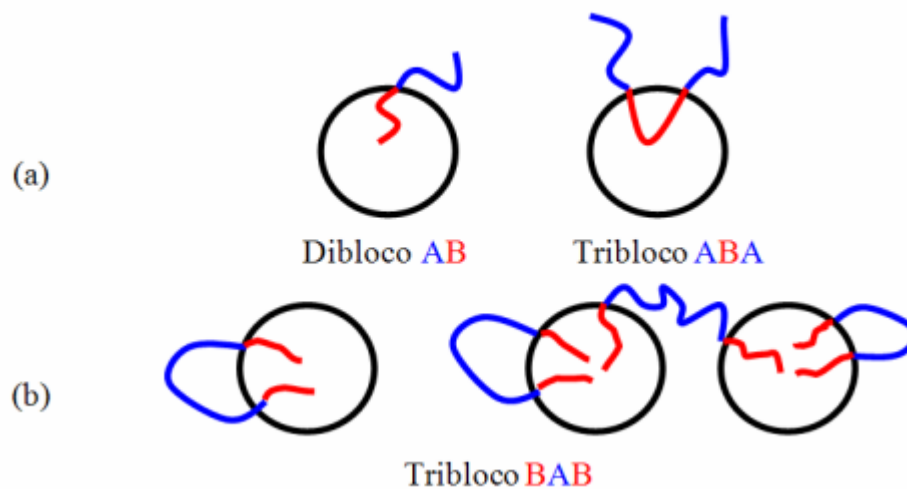


Figura 6. Representação das possíveis conformações micelares de copolímeros (a) dibloco AB e tribloco ABA e (b) tribloco BAB, onde A é o bloco hidrofílico e B o bloco hidrofóbico (Adaptado da referência³³).

Neste trabalho, utilizou-se para estudo de copolímeros em bloco anfifílicos em solução, dois métodos, a dissolução direta e a auto-organização induzida por estímulos (variação de pH, temperatura).

2.3.1 Dissolução Direta

Estruturas auto-organizadas podem ser obtidas através da dissolução direta, à qual consiste simplesmente em dissolver uma determinada quantidade de copolímero em bloco anfifílico em um solvente em que pelo menos um dos segmentos seja parcialmente solúvel, Figura 7³⁴.

A dissolução direta é um método utilizado quando o copolímero for parcialmente hidrossolúvel, onde com agitação permanente ocorre a formação das estruturas micelares. Vale ressaltar que as micelas só irão ser formadas quando o equilíbrio termodinâmico for atingido. Além da temperatura, tipo de solvente, a formação destas estruturas micelares depende principalmente do tamanho das cadeias formadoras do copolímero anfifílico, bem como do peso molecular e da temperatura de transição vítrea (T_g).

Um dos exemplos mais utilizados desta dependência dos parâmetros citados acima é a formação de micelas na forma de estrelas, onde a fração dos

blocos formadores da corona se mostra superior à fração dos blocos que formam o núcleo (bloco hidrofóbico) ($R_{\text{corona}} \gg R_{\text{núcleo}}$). Por exemplo, o diâmetro hidrodinâmico ($2RH$) das micelas originadas a partir de auto-montagem de poliestireno₂₁-*b*-poli (ácido acrílico)₇₇ (PS₂₁-*b*-PAA₇₇; Tg (PS₂₁) = 55 °C, usando DSC) atinge um valor estável após 4 horas de agitação a 90 °C³⁵, à proporção que à temperatura ambiente o tamanho e a distribuição de partículas não apresentam tal estabilidade³⁶.

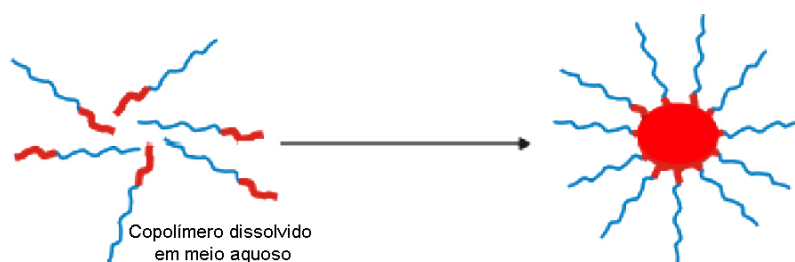


Figura 7- Esquema de dissolução direta.

2.3.2 Auto-organização induzida por estímulos

Macromoléculas as quais tem a capacidade de responder a estímulos podem ser auto-organizadas através de mudanças nas propriedades físicas (temperatura, solvente, luz) e químicas (pH, reagentes). Dessa forma, algumas das macromoléculas utilizadas neste trabalho são responsivas a estímulos e foram adaptadas para suas finalidades variando-se o pH.^{31,32}

Os poliácidos são um exemplo de polímeros os quais são responsivos ao pH, dentre eles está o PAA e o PSS. A principal característica destas classes de polímeros é que estes possuem grupos ácidos (-COOH, SO₃H) nas cadeias poliméricas, que são desprotonados quando o pH fica acima do pKa, gerando dessa forma poliânions e quando o pH do meio fica abaixo do pKa, os grupos ácidos são protonados³⁷.

A maioria dos polímeros aniônicos sensitivos ao pH é baseada no poli (ácido acrílico) (PAA) ou seus derivados, os quais estão ilustrados na Figura 8.

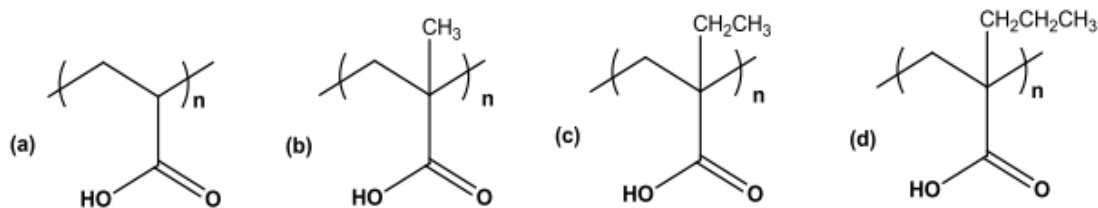


Figura 8- Polímeros aniônicos responsivos ao pH: a) poli (ácido acrílico); b) poli (ácido metacrílico); c) poli (ácido 2- etil acrílico); d) poli (ácido 2-propil acrílico) (Adaptado da referência ³⁷).

2.4 Ultrassom

Um aumento da cinética da precipitação do carbonato de cálcio é possível se adicionada energia ao sistema. Essa energia pode ser oriunda do ultrassom. Este tem a capacidade de controlar as fases de precipitação e cristalização, também conhecidos neste caso como sonocristalização⁷⁸.

Na sonocristalização ocorre a cavitação e a transmissão acústica, que são geralmente os responsáveis pelos efeitos positivos do uso de altas velocidades para formação do PCC. Em relação à transmissão acústica esta produz um relevante efeito de agitação, causando uma diminuição da espessura de difusão líquido-sólido⁷⁹. Já a cavitação gera pequenas bolhas que ao implodirem pela diferença da pressão originam ondas de choque que incidem sobre a superfície da partícula, fazendo assim, com que ocorram colisões entre estas partículas a altas velocidades, transformando a morfologia e o tamanho das mesmas⁸⁰.

2.5 Compósitos em matriz polimérica

A combinação de diferentes propriedades as quais não podem ser encontradas em materiais convencionais como, por exemplo, baixa densidade e alta resistência mecânica em um mesmo material se torna um grande desafio no que diz respeito às tecnologias emergentes. Assim, com o desenvolvimento dos materiais compósitos ou misturas poliméricas para atender essa demanda do mercado se obteve uma ampliação das combinações das propriedades dos materiais³⁸.

A fim de definição, um material compósito é aquele formado por no mínimo duas fases, sendo que uma delas é denominada contínua (matriz) e a

outra denominada dispersa (elemento de reforço) ³⁸. A adesão de um componente a outro está relacionada ao estabelecimento de interações, as quais podem ser, ligações de hidrogênio e covalentes, forças de van der Waals e interações de caráter eletrostático. O que define a natureza destas interações é a afinidade química entre a matriz e a fase dispersa, esta afinidade é ligeiramente prejudicada pelo fato que a fase dispersa se apresenta geralmente como hidrofílica e a matriz como hidrofóbica. No entanto, a modificação química da superfície de um dos componentes que formam o compósito vem sendo utilizada com o intuito de melhorar a compatibilidade entre as duas fases. Essa modificação é resultado da presença de agentes de derivatização, os quais inserem grupos na superfície capazes de interagir com a outra fase ³⁹.

Um compósito pode ser classificado como, polimérico, metálico ou cerâmico, conforme o material formador da matriz. Já em relação ao elemento de reforço, os compósitos podem ser classificados como, compósito reforçado por partículas, por fibras ou estrutural. De forma mais especificada pode-se nomear algumas funções tanto do elemento matriz como dos elementos de reforço. Cabe a matriz a função de proteger o material contra a abrasão e os efeitos ambientais, bem como manter a orientação das fibras, distribuindo uniformemente as tensões do material compósito. Já aos elementos de reforço ficam designadas as funções de aumentar a resistência, dureza e tenacidade (resistência ao impacto) de todo material.

Em termos tecnológicos os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa é uma fibra, uma vez que uma alta rigidez e resistência são desejadas. Sendo assim pode-se afirmar que as propriedades mecânicas destes materiais ganham maior destaque, porém a busca por outras propriedades também se mostra importantes, como a resistência às condições externas (temperatura) ⁴⁰. A Figura 9 ilustra a classificação dos materiais

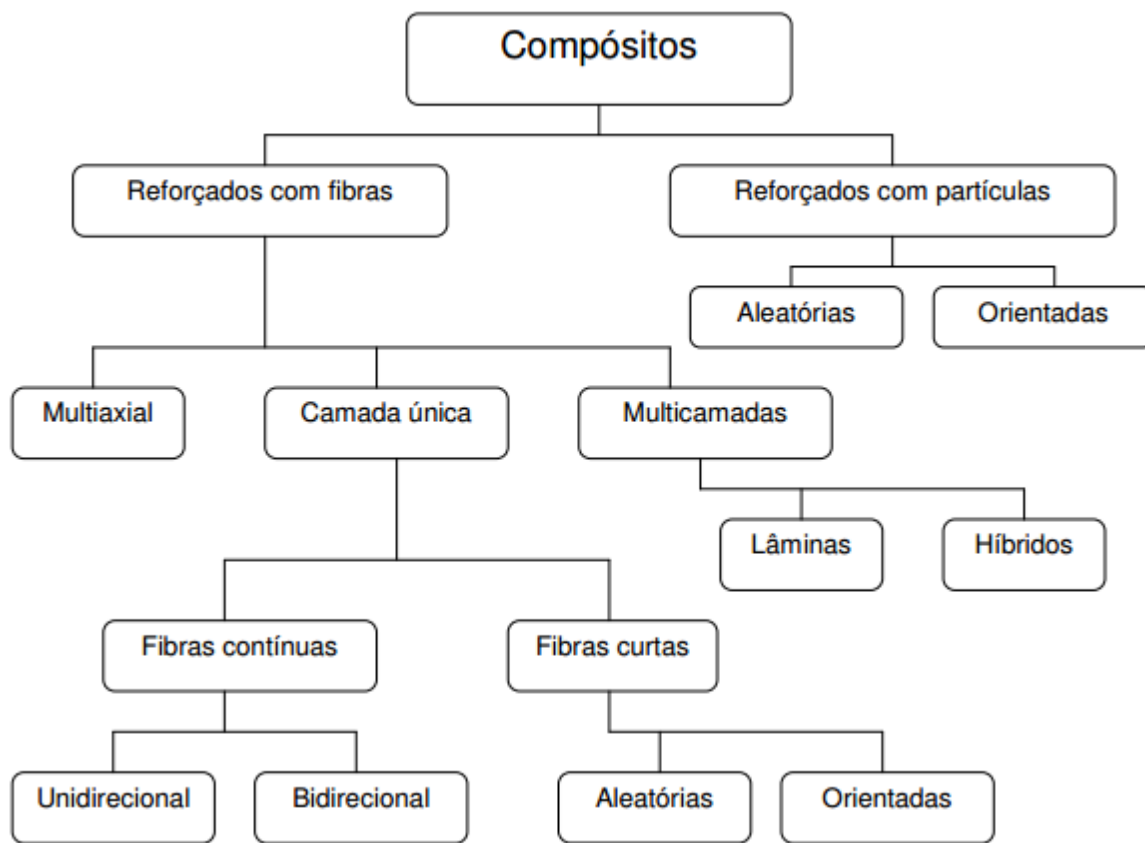


Figura 9. Classificação dos materiais compósitos de forma hierárquica

Levando em consideração todas as características dos compósitos já mencionadas acima, o uso destes materiais vem crescendo cada vez mais, isso porque inúmeras características mecânicas e físicas de materiais convencionais podem ser modificadas, dentre estas estão o aumento da dureza, resistência e tenacidade, bem redução da permeabilidade de líquidos ou gases e a redução dos custos ²³.

Uma grande parte dos polímeros não é utilizada comercialmente logo após as reações de síntese, isso porque o mercado para estes materiais tem certas exigências. Desta forma, inúmeros são os processos que necessitam do uso de aditivos, de modo a melhorar ou aperfeiçoar as propriedades ou comportamento destes materiais, para que o polímero possa se tornar mais flexível, resistente, barato e estável termodinamicamente ³². Estes materiais formados pela mistura de polímero e aditivos, os quais geralmente são materiais inorgânicos, dão origem aos compósitos em matriz polimérica. Onde

como a própria denominação já determina, o material polimérico forma a fase contínua e o material inorgânico forma a fase dispersa ²³.

A fase dispersa, formada pelos aditivos ou cargas é praticamente inerte, onde quando adicionadas aos polímeros reduzem o custo e melhoram as propriedades físicas. Os aditivos podem ser classificados de duas maneiras, cargas e reforços. As cargas são na sua maioria particuladas e não alteram de forma significativa as propriedades mecânicas do produto. Já os elementos de reforço são geralmente fibrosos e alteram algumas propriedades, como por exemplo, as mecânicas. Os aditivos utilizados normalmente na indústria de polímeros são: argilas, silicatos, talcos e carbonatos ³².

2.6 Nanocompósitos poliméricos

Concomitante à produção de compósitos poliméricos, a tecnologia de incorporar cargas inorgânicas em dimensões nanométricas (nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono) aos polímeros ganhou considerável atenção, uma vez que a utilização destas partículas favoreceu a melhoria e o surgimento de novas propriedades as quais não são apresentadas pelos materiais convencionais.

Assim definem-se os nanocompósitos poliméricos como sendo materiais em nanoescala, em que pelo menos um dos componentes tem uma dimensão menor do que 100 nm, geralmente representado pelas cargas inorgânicas. As nanopartículas, na maioria das vezes, exercem efeitos consideráveis nas propriedades dos compósitos, mesmo quando utilizadas em teores muito baixos e estas podem ser classificadas conforme a geometria, em particulada, tubular e lamelar, como ilustrado na Figura 10.

O aumento das propriedades mecânicas nos nanocompósitos pode ser explicado pela elevada área superficial, oriunda da presença das nanopartículas e como consequência há um aumento das interações entre os aditivos e a matriz polimérica. Estas interações irão variar conforme o tipo de polímero, nanopartícula e método de síntese que venha a ser utilizado ⁴².

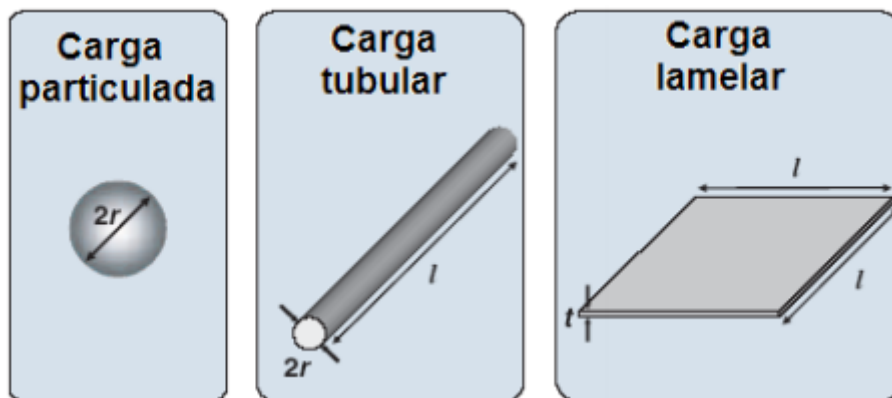


Figura 10. Representação ilustrativa das possíveis geometrias das nanopartículas

Os nanocompósitos que contêm material inorgânico como elementos de reforço, podem ser classificados em três categorias, as quais levam em consideração a maneira e a quantidade de partícula que estão dispersas na matriz. Quando as três dimensões da partícula estão em nanoescala o material inorgânico apresenta-se como esfera, um exemplo são as partículas de sílica. Já quando o material apresenta duas dimensões em escala nanométrica este se apresenta na forma de nanotubos de carbono. E por fim, quando há apenas uma dimensão em nanoescala os materiais são do tipo silicatos em camadas ou aluminosilicatos ⁴³.

Tendo em vista a semelhança das propriedades entre os nanocompósitos e os compósitos convencionais, porém se utilizando uma quantidade bem menor de carga em se tratando de nanocompósitos, inúmeras das técnicas de obtenção de compósitos poliméricos com alto custo de produção vem sendo evitadas, fato este que proporcionou um crescimento na pesquisa dos nanocompósitos ²³, principalmente no que diz respeito à inserção de cargas inorgânicas, como as nanopartículas de carbonato de cálcio (CaCO_3), dióxido de silício (SiO_2) e sulfato de bário (BaSO_4) ⁴⁴.

Quando se trata da preparação destes nanocompósitos em matriz polimérica, ainda não existe uma classificação evidente para os diferentes materiais híbridos e os métodos de síntese ⁴⁵. No entanto, uma das classificações que tem sido aceita está baseada no tipo das ligações que são estabelecidas entre a matriz e as nanopartículas. Para a Classe I ficam designadas as interações fracas entre os componentes, como as ligações de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Já na Classe

II estão presentes os componentes que apresentam interações fortes na interface, como por exemplo, as ligações covalentes ⁴⁶. Além das interações entre a matriz e as nanopartículas, elas também ocorrem entre os aditivos, gerando desta maneira aglomerações, que não são desejadas, porém se torna muito difícil de evitar, uma vez que a área superficial é elevada e o número de pontos disponíveis para interações aumenta ⁴⁷.

Desta forma, a preparação dos nanocompósitos em matriz polimérica pode ocorrer por três métodos diferentes, buscando sempre uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes as quais estão ilustradas na Figura 11 ⁴⁸.

I) Mistura simples dos componentes, mistura no estado fundido ou mistura dispersiva;

II) A síntese das nanopartículas *in situ* e;

III) A polimerização da matriz *in situ*.

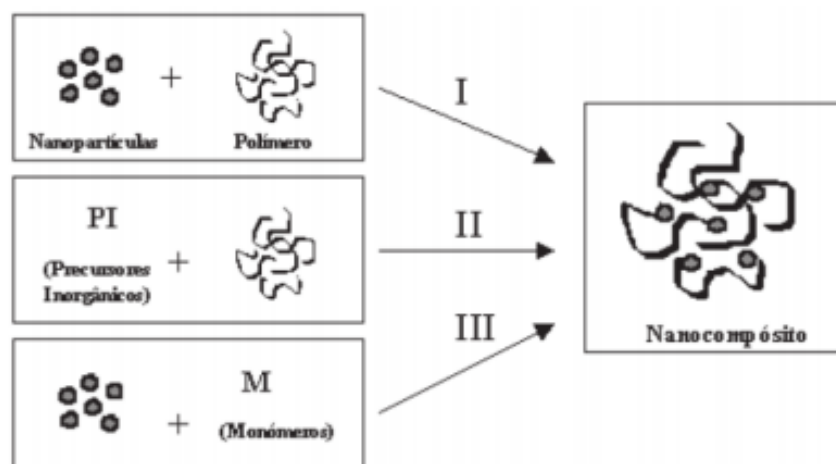


Figura 11. Estratégias de síntese de nanocompósitos

Levando em consideração todas as características promissoras dos nanocompósitos com partículas dispersas em diversas matrizes poliméricas, a aplicabilidade destes está ainda no início e algumas questões fundamentais, principalmente no que se refere aos métodos de produção precisam ser respondidas para que as propriedades e o comportamento destes materiais venham a ser controlados com maior facilidade ⁴³.

2.7 Carbonato de cálcio como carga em nanocompósitos

Na indústria dos termoplásticos o carbonato de cálcio (CaCO_3) é uma das cargas inorgânicas mais utilizadas. O uso deste aditivo já mencionado anteriormente faz com que o custo de produção seja reduzido. Contudo, o CaCO_3 quando em escala micrométrica apresenta uma baixa interação com a matriz polimérica, não sendo portanto muito eficaz no que diz respeito às propriedades dos materiais. Desta forma, estudos vêm sendo realizados para modificar o tamanho destas partículas e conseqüentemente aumentar a interação com a matriz ⁴⁹.

Partículas nano ou micrométricas de carbonato de cálcio podem ser sintetizadas por uma ampla variedade de métodos, dentre eles estão, difusão controlada de gás, sistemas coloidais/microemulsão, síntese hidrotérmica, entre outras. Já uma abordagem mais acessível consiste na precipitação das partículas de CaCO_3 a partir de soluções contendo sais inorgânicos, tais como fontes de cálcio (II) e íons carbonato. Neste caso, a precipitação do carbonato de cálcio compreende um conjunto complexo de processos de nucleação e crescimento dos cristais, o qual mostra uma alta sensibilidade ao ambiente químico ⁵⁰.

Os materiais de carbonato de cálcio podem vir a apresentar diversos arranjos atômicos, os quais podem ser subdivididos da seguinte forma:

- Três polimorfos cristalinos - calcita, vaterita e aragonita
- Duas formas hidratadas metaestáveis - monohidroxicalcita e carbonato de cálcio hexahidratado
- Uma fase amorfa instável

Estes arranjos podem ser controlados devido a adição de modificadores de cristalização, incluem-se nesta categoria íons metálicos, surfactantes ⁵¹, biopolímeros ^{52, 55-57} e polímeros sintéticos ^{52-53, 54,58-64}. Assim, pode-se inferir que a fase de cristalização controlada é um ponto crítico em se tratando da síntese destes materiais.

Em relação à interação, esta se apresenta intensa entre CaCO_3 em escala nanométrica e polímeros, principalmente, devido ao fato das nanopartículas de carbonato de cálcio possuírem uma forma esférica, o que acarreta em uma melhor interação entre o polímero e a carga, uma vez que há um maior recobrimento destas partículas pelo polímero. Outra característica

favorável ao carbonato de cálcio é o fato dele ser hidrofóbico, o que melhora a sua interação com polímeros apolares ⁵⁹.

Ainda levando em consideração a fase de cristalização das partículas de carbonato de cálcio e utilizando os conhecimentos acerca da interação entre estas partículas e os polímeros, estes foram utilizados para modificar a cristalização e, conseqüentemente encontrou-se uma aplicação na indústria, os inibidores de calcário em caldeiras e tubulações de água. Uma característica comum destes polímeros sintéticos já testados para o controle da cristalização do carbonato de cálcio está no fato destes serem aniônicos (ou conter segmentos aniônicos), como por exemplo, poli (estireno sulfonato) ^{54, 64, 65}, e poli (ácido acrílico) ^{58, 59,66-68} e serem capazes de interagir com os íons de cálcio (II) e com os cristais da própria superfície.

A precipitação do carbonato de cálcio na presença de modificadores poliméricos de cristalização é diferente do crescimento convencional íon por íon, frequentemente se inicia com a formação de pequenas partículas de carbonato de cálcio amorfo (ACC), o qual pode ser rapidamente convertido em estruturas mais estáveis, como a calcita e vaterita ⁶⁵. Uma interação mais específica com os grupos funcionais ligados aos polímeros gera uma estabilização destas partículas, retardando desta forma o processo de crescimento. Sendo assim, elas podem agregar-se e dar origem a novas e diferenciadas morfologias, incluindo esferas ocas, discos, entre outros, dependendo das condições experimentais.

Como dito anteriormente, o carbonato de cálcio nanoparticulado, em especial precipitado, tem ganhado grande espaço em pesquisas e nas indústrias, por principalmente melhorar o desempenho no que se refere às propriedades reológicas, processabilidade, resistência ao impacto, controle de dureza, elasticidade e molhabilidade para posterior aplicação.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes e solventes

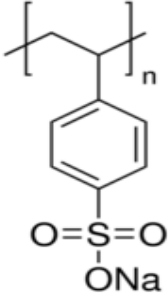
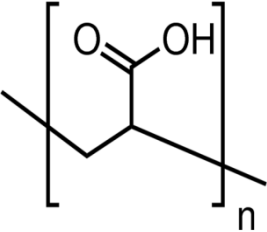
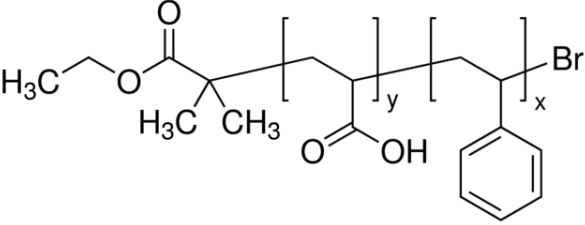
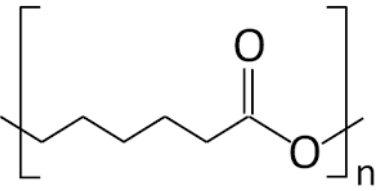
Os polímeros utilizados neste trabalho são comerciais ou foram sintetizados pelo método RAFT (do inglês *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*), o qual é reportado na literatura ⁶⁹.

Os polímeros adquiridos comercialmente da Sigma Aldrich foram poli (4-estirenosulfonado de sódio) (PSS, Mw=70.000 g/mol), poli (caprolactona) (PCL, Mw=14.000 g/mol) e poliestireno-*b*-poli(ácido acrílico) (PS₆₀-*b*- PAA₃₀, Mw= 8400g/mol), utilizados como recebidos, sem prévia purificação. Já o poli (ácido acrílico) (PAA, Mw= 7200g/mol) foi obtido depois da hidrólise do poli (acrilato de terc-butil), que foi sintetizado pelo método RAFT.

Os demais reagentes (cloreto de cálcio (CaCl₂), nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃), foram adquiridos também da Sigma Aldrich e não sofreram nenhuma preparação prévia, bem como o clorofórmio (CHCl₃) que foi adquirido da Vetec, a água utilizada foi do tipo Milli-Q[®].

Na Tabela 1 estão representadas as estruturas dos polímeros utilizados com suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 1 - Nomenclatura dos polímeros utilizados.

Nº	Nomenclatura	Estrutura
1	poli(4- estirenosulfonado de sódio) (PSS)	
2	poli (ácido acrílico) (PAA)	
3	poliestireno- <i>b</i> - poli(ácido acrílico) (PS ₆₀ - <i>b</i> - PAA ₃₀)	
4	poli (caprolactona) (PCL)	

3.2. Métodos

Os métodos neste trabalho englobam a preparação das soluções micelares, síntese de partículas de polímero@CaCO₃, incorporação do PCC revestido por copolímero em bloco em matrizes poliméricas e a caracterização dos materiais obtidos, pelas técnicas que serão descritas posteriormente.

3.2.1. Preparação das soluções micelares

Sabe-se que o método de preparação de amostras é um parâmetro determinante que controla o mecanismo (cinética e termodinâmica) de formação das nanoestruturas poliméricas auto-organizadas¹³. Uma vez que se trata de um processo *bottom-up*, diversos fatores experimentais (concentração, temperatura, aditivos, etc.) podem afetar o empacotamento dos blocos elementares, e por consequência as propriedades estruturais dos objetos. Assim, como descrito anteriormente, dois métodos foram os mais utilizados para a preparação das soluções micelares dos polímeros envolvidos, micelas do polímero PS₆₀-*b*-PAA₃₀ foram produzidas por dissolução direta e as micelas do polímeros PAA e PSS foram produzidas por auto-organização induzida por estímulos, no caso o pH das soluções foi elevado para 7.

3.2.2. Síntese de partículas de polímero @ CaCO₃

Em um experimento típico cloreto de cálcio foi adicionado a uma solução aquosa preparada anteriormente contendo os polímeros 1,2 e 3 da Tabela 1 preparados como descrito anteriormente.

As soluções resultantes continham 0,1 M de CaCl₂ e polímero a diferentes concentrações, as quais serão especificadas posteriormente. A esta solução 0,1 M de (NH₄)₂CO₃ foi adicionado gota a gota. Manteve-se a temperatura constante a 25 °C, utilizando um recipiente de parede dupla. Quando indicado aumentou-se a temperatura para 80 °C, após a adição do (NH₄)₂CO₃ foi e mantida constante por 140 minutos. A solução final foi centrifugada a 12.000 rpm com duração de 2 horas, o precipitado foi lavado com água e em seguida com etanol durante este processo. Por fim, as amostras dos sólidos foram secas em uma estufa a 75 °C durante 24 horas.

3.2.3. Incorporação do PCC revestido por copolímero em bloco em matrizes poliméricas

O PCC com revestimento macromolecular foi incorporado por mistura mecânica às matrizes poliméricas por evaporação de solvente (*solvent-casting*). Filmes foram fabricados com poli (caprolactona) (PCL) dissolvido em clorofórmio, após adicionou-se as partículas de polímero @CaCO₃. A solução resultante foi mantida sob agitação durante 3 dias e após ocorreu a evaporação

do solvente e a formação do filme, que foi avaliado por reologia, como será descrito em seguida.

A Figura 12 ilustra as etapas anteriormente descritas; Etapa 1: preparação de cargas inorgânicas com tamanho de partícula nanométrico revestidas por copolímeros em bloco anfifílicos. Etapa 2: preparação de materiais compósitos contendo as partículas preparadas na etapa 1.

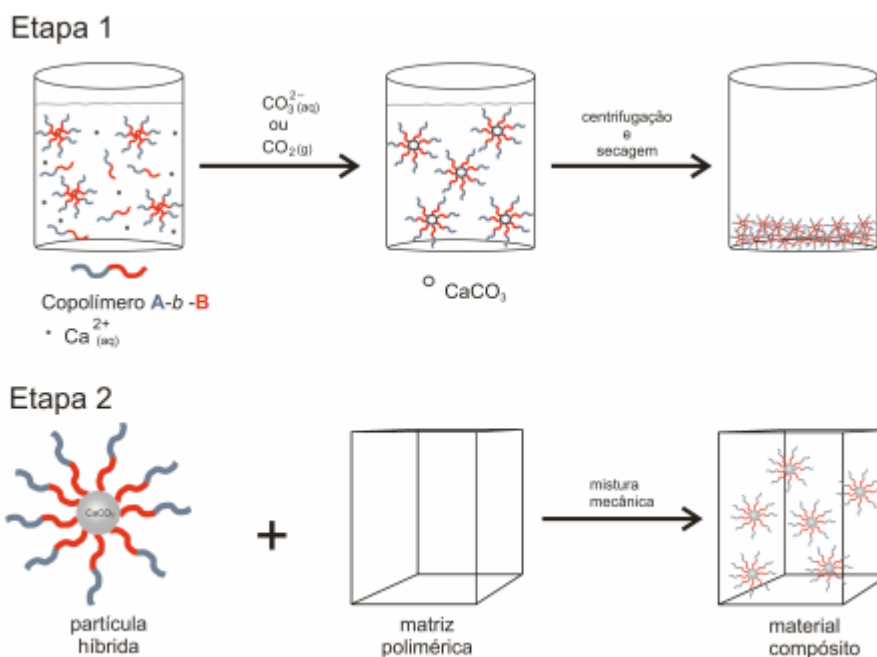


Figura 12. Etapas envolvidas no desenvolvimento do trabalho

3.2.3. Síntese de partículas de polímero @ CaCO_3 utilizando ultrassom

Neste experimento, semelhante ao descrito acima, a adição do cloreto de cálcio à solução aquosa com o homopolímero, se deu no aparelho de ultrassom, o qual operou a 3400 rpm durante todo o processo, que teve ao total 60 minutos (contados desde o início da adição do cloreto de cálcio).

As soluções resultantes continham 0,1 M de CaCl_2 e polímero a 0.10 mg/mL. A esta solução 0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ foi adicionado gota a gota e após seu término aguardou-se o tempo indicado restante para completar 1 hora. A temperatura do experimento foi ambiente, por volta de 25°C . A solução final foi então centrifugada a 12.000 rpm com duração de 2 horas, o precipitado foi lavado com água e em seguida com etanol durante este processo. Por fim, as amostras dos sólidos foram secas em uma estufa a 75°C durante 24 horas.

3.2.3.1. Espectroscopia FT- IR (Infravermelho)

Pastilhas de KBr foram preparadas utilizando cerca de 2-3 mg de partículas de polímero @CaCO₃. Espectros foram registrados utilizando espectrômetro Bruker Tensor-27 com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.3.2. Análise Térmica

Ensaio de TGA foram realizados utilizando um aparelho TA Instruments Q5000, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 700°C. O fluxo de nitrogênio foi mantido em 50 cm³min⁻¹ durante a análise.

3.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O material particulado foi depositado em um porta amostras cobertos com fita adesiva dupla face de carbono. Retirou-se o excesso do material que não ficou aderido à fita adesiva. Posteriormente, as partículas restantes foram revestidas por íons de ouro. As imagens de MEV foram adquiridas utilizando um microscópio M6360 JEOL 55, a 20 Kv de voltagem de aceleração.

3.2.3.4. Reologia

Ensaio reológicos foram realizados em um reômetro de tensão controlada (TA Instrumentos AR-G2), equipado com uma câmara de teste ambiental (do inglês *environmental test chamber* ETC). A ETC foi equipada com placas paralelas geométricas e um kit de acessórios padrão apropriado para termoplásticos e borrachas. O compósito foi colocado entre as placas e manteve-se a uma temperatura de 100°C durante 15 minutos. Posteriormente, a lacuna entre as placas foi fechada para 100 µm, usando o modo de compressão de amostra exponencial. A câmara ETC foi então aberta, e o excesso de amostra foi cortado usando uma ferramenta de ponta plana, enquanto o rolamento foi bloqueado para impedir a rotação.

Inicialmente, uma amplitude de deformação de 5% foi aplicada em todos os testes dinâmicos para assegurar que a deformação estava dentro do regime viscoelástico linear. A região viscoelástica linear foi determinada por uma varredura de tensão de 0,1 a 5% realizada a uma frequência de 1 Hz a 100 °C.

Varreduras de frequência foram executadas a 100 °C durante um intervalo de 0,06-628 rad/s. A magnitude das propriedades viscoelásticas são, o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G''). Estes são determinado pela estrutura molecular do polímero.

3.2.3.5. Raio-X em pó

Os dados de difração de raios X em pó (PXRD) foram recolhidos num difratometro Bruker D8 Advance com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) utilizando um absorvedor de níquel para filtrar a radiação K β com um detector LYNXEYE XE 1-D. A faixa de medida foi de 20° a 60° 2 θ com um tamanho de passo de 0,02 graus e um tempo de exposição de 500 ms por passo. Os gráficos dos dados foram analisados usando o software Microsoft Excel.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos materiais obtidos

Inúmeros foram os testes realizados para se provar que a presença de um polímero pode alterar a morfologia das partículas de carbonato de cálcio inorgânico precipitado, conforme pode ser ilustrado na Figura 13. Onde a imagem de MEV de CaCO_3 obtido na ausência de PSS (Figura 13 (a)), revelou a formação de grandes cristais com morfologia romboédrica, como já era esperado nestas condições experimentais⁵³.

Em contrapartida, as partículas menores com morfologia esférica foram obtidas quando a precipitação ocorreu na presença de PSS. À medida que a concentração de homopolímero aumentou (Figura 13 (b) a 13 (d)), as partículas precipitadas preservaram a sua morfologia, porém o tamanho diminuiu significativamente para um intervalo sub-micrométrico (cerca de 4 a 0,8 μm). Fato que pode ser explicado por um maior recobrimento da superfície da partícula pelo homopolímero, o qual acaba “compactando” a esfera de CaCO_3 . A uniformidade na forma e na dimensão das estruturas esféricas é uma característica marcante de tais amostras, tal como pode ser demonstrado na Figura 13 (d).

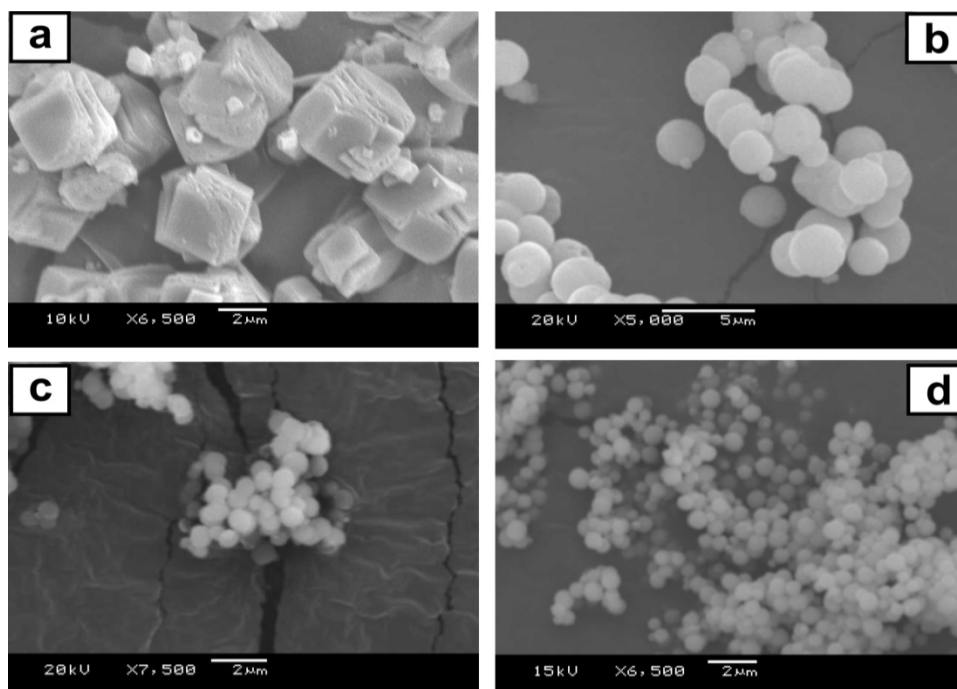
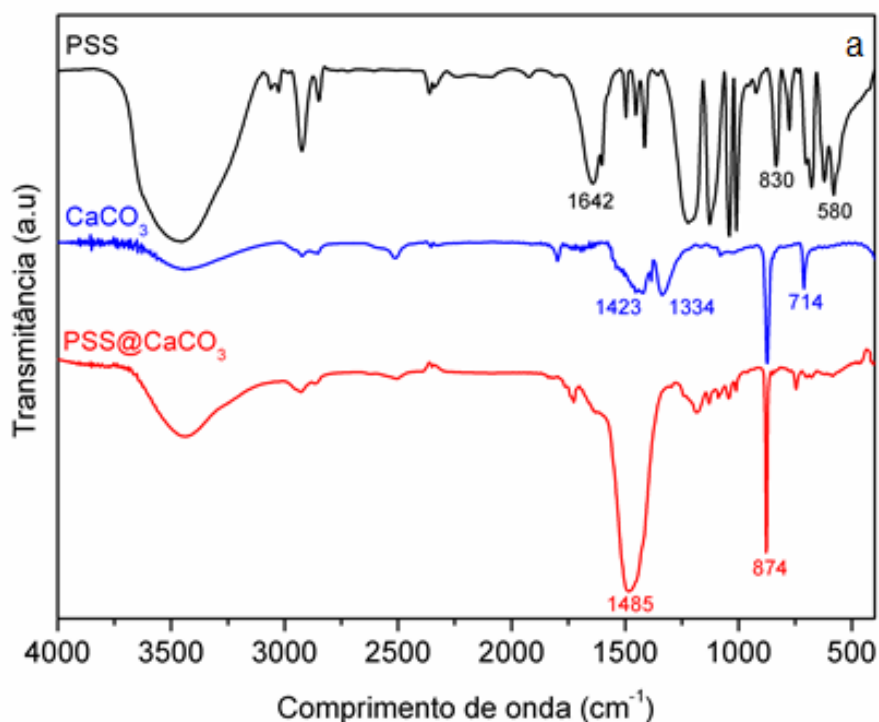


Figura 13. Partículas de CaCO_3 precipitado a partir de soluções não contendo aditivo (a), e partículas de PSS@CaCO_3 crescido na presença de 0,05 (b), 0,10 (c) e 2,00 mg/mL de PSS (d). Condições experimentais: $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{CO}_3^{2-}] = 3:1$.

4.2. Efeitos causados pelo PSS

A fim de se obter maiores informações do efeito causado por este polímero aniônico na modulação da estrutura cristalina do CaCO_3 , esta foi determinada por espectroscopia de infravermelho (FT-IR)⁷⁰⁻⁷³ e difração de Raio X em pó, onde os resultados são mostrados na Figura 14. A banda de absorção em 714 cm^{-1} é característica de um polimorfo romboédrico mais estável, a calcita, a qual não foi observada quando o CaCO_3 foi precipitado na presença do PSS. Por outro lado, a fase da vaterita é estabilizada sob tais condições experimentais, e pode ser caracterizada pela banda de absorção de 745 cm^{-1} ⁴¹.

A adição de PSS modificou a interação entre as partículas em desenvolvimento^{60,73} e, levando em consideração as mudanças na estrutura cristalina das partículas de CaCO_3 de calcita para vaterita, os efeitos de concentração do polímero foram limitados às variações de diâmetro das partículas. Ou seja, mudanças estruturais não foram identificadas no polímero dentre a gama de concentrações utilizadas neste trabalho.



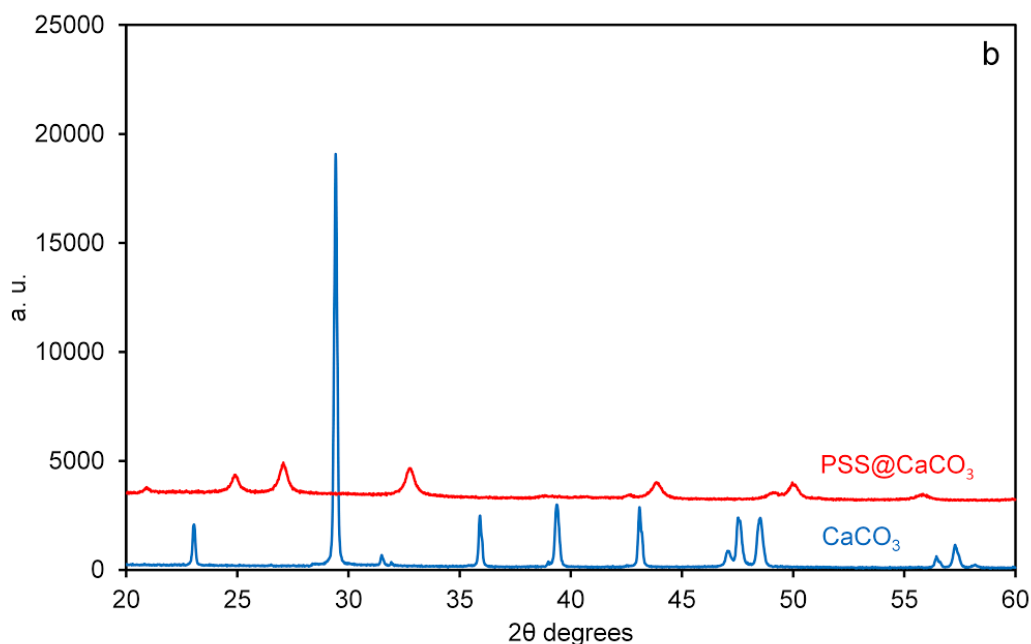


Figura 14. Espectros de infravermelho(a) e padrões de Raio X em pó (b), do polímero PSS puro e partículas de CaCO_3 precipitadas na ausência e na presença de PSS a 2,00 mg/mL, como indicado

A formação de partículas esféricas de vaterita, $[\text{Ca}]:[\text{PSS}]$ razão (3:1) com $[\text{Ca}] = 33 \text{ mM}$ e a concentração de polímero elevada é, de fato, favorecida sobre a formação de agregados policristalinos de calcita, como descrito pela literatura⁴³. Além disso, verificou-se que as partículas de vaterita apresentavam um diâmetro relativamente pequeno. As partículas sintetizadas exibiram diâmetros entre 0,8 a 4 μm , que são notavelmente menores do que as partículas sintetizadas por Kulak e colaboradores⁵⁰ utilizando copolímeros em bloco anfífilos, poli (óxido de etileno)-*b*-poli (estirenosulfonado de sódio), as quais apresentaram um diâmetro de 20 μm . Tal característica de tamanho reduzido do diâmetro das partículas aumenta em até duas vezes a área superficial destas. O que torna estes materiais atraentes para aplicações na tecnologia de nanocompósitos.

Já Cölfen e Antonietti⁷⁴ em um de seus estudos relataram a formação de pequenas partículas, com tamanhos dentro de poucos micrômetros, utilizando um polímero com uma arquitetura mais sofisticada, o qual apresentava dois blocos hidrofílicos e grupos fosfatados, tais características foram capazes de controlar a fase de cristalização das micropartículas precipitadas a partir de soluções concentradas de íons Ca^{+2} .

A redução do tamanho das partículas de CaCO_3 para menos de $0,8 \mu\text{m}$ pode ser explicada pelo aumento da concentração do polímero. Tal fato está relacionado com a extensão de adsorção do polieletrólito aniônico na superfície do cálcio. Onde a cobertura da superfície por adsorção aumenta com o aumento da concentração do polímero, fazendo com que inúmeros sítios essenciais para a incorporação de novos solutos na rede cristalina fiquem obstruídos, favorecendo, portanto, a diminuição do crescimento do cristal ⁷³.

4.3. Efeitos causados pela temperatura

Além de aditivos, tais como copolímeros em bloco, a temperatura pode igualmente desempenhar um papel significativo no controle da estrutura de carbonato de cálcio ^{61, 75,76}.

Dessa forma, avaliou-se o efeito da temperatura sobre a morfologia das partículas de CaCO_3 , após a adição de íons CO_3^{-2} na solução contendo íons Ca^{+2} , variando-se a temperatura de 25 a 80°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ velocidade de aquecimento).

A análise de MEV das amostras de CaCO_3 coletadas a partir das soluções de cristalização contendo PSS e após aquecimento a 80°C (Figura 15 (a)), revelou que várias partículas perderam sua morfologia esférica inicial. A morfologia das partículas mostrou-se notoriamente heterogênea, em comparação com as partículas recuperadas do meio de síntese a 25°C (Figura 13(d)).

A fim de se obter maiores informações, realizou-se uma análise de infravermelho (FTIR) das partículas de CaCO_3 quando submetidas à uma temperatura de 80°C (Figura 16). Tal análise mostrou uma característica peculiar, a formação de uma fase hidratada de $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que pode ser comprovada pela perda de água (Figura 17) ou pela banda de absorção em 580cm^{-1} ⁴⁹. Desta maneira pode-se concluir que as moléculas de água estão ligadas na estrutura inorgânica, uma vez que a intensidade da banda característica das moléculas de água livre é de 3500cm^{-1} , a qual não pode se correlacionar com a intensidade de absorção a 580cm^{-1} .

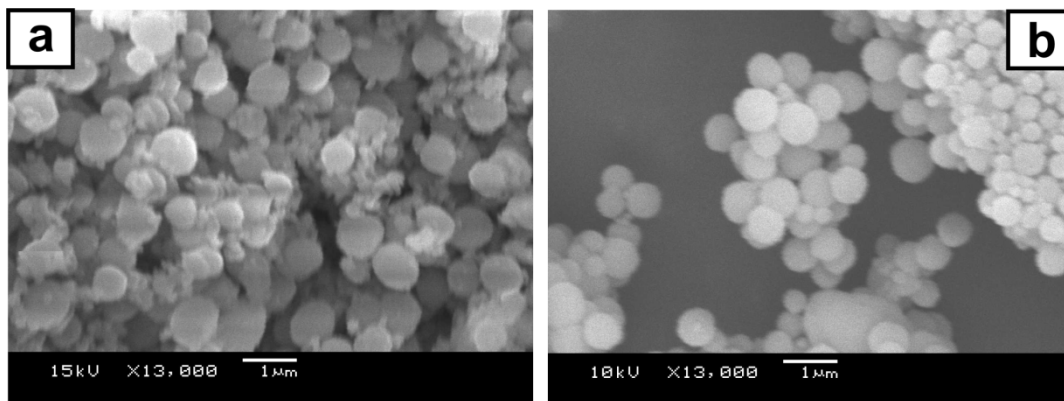


Figura 15. Análise de MEV das partículas de PSS@CaCO₃ preparadas na presença de 2,00 mg / mL de PSS, recolhidas imediatamente após a temperatura da solução atingir 80 °C (a), e depois de 140 min a 80 °C (b).

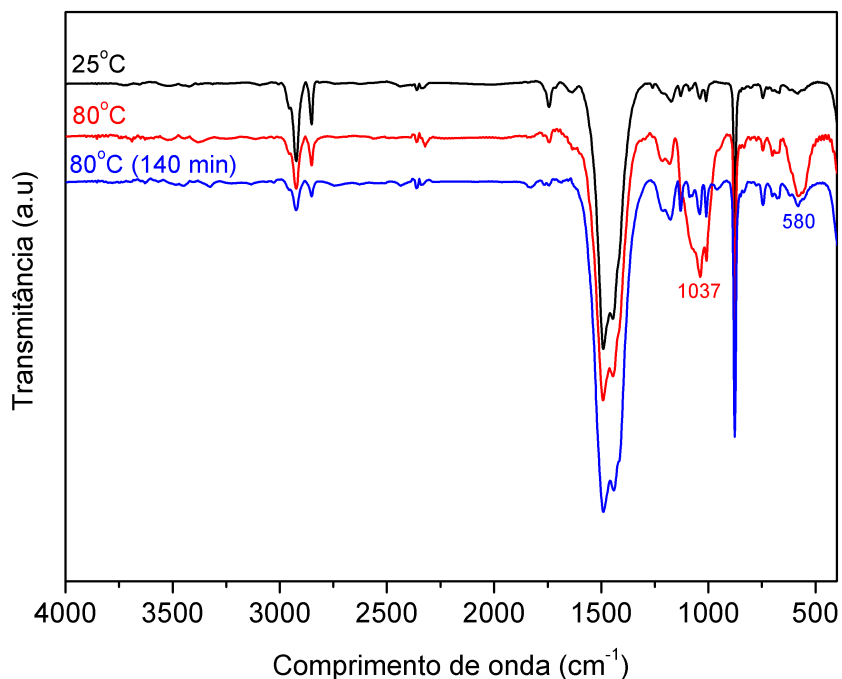


Figura 16. Espectros de infravermelho (FTIR) partículas de PSS@CaCO₃ preparadas na presença de 2,00 mg / mL de PSS e recuperadas em três fases diferentes: imediatamente após a síntese a 25 °C, quando a temperatura da solução atingiu 80 °C e após 140 min a 80 °C, como indicado acima.

A análise termogravimétrica (Figura 17 e Tabela 2) confirmou um aumento significativo no teor de água perdido mediante a elevação da temperatura da solução de cristalização, onde a perda de água era de 5% em peso a 25°C e passou para 14% em peso a 80°C. A diferença em termos de

teor de água pode ser visualizada no primeiro processo de perda de massa, o qual se dá abaixo de 200°C.

A estrutura de CaCO_3 hidratada foi identificada logo após o aumento da temperatura para 80 °C, porém esta estrutura apresentou pouca estabilidade. No entanto, as partículas que haviam perdido a forma esférica quando aquecidas, acabaram recuperando a antiga morfologia quando a mistura reacional foi mantida a 80 °C durante 140 min. Esta transição é favorecida pela baixa estabilidade das fases cristalinas das estruturas de $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em condições normais⁷⁷. Tal processo é também acompanhado por uma diminuição no diâmetro médio de partícula de 0,8 para 0,5 μm , como os resultados da Figura 15 revelam.

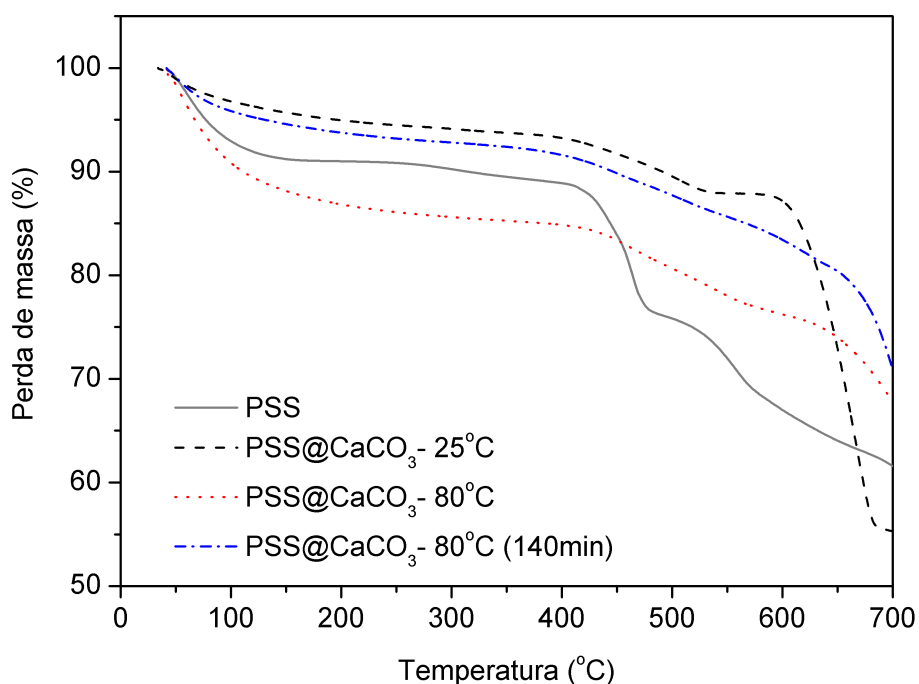


Figura 17. Análise termogravimétrica do polímero PSS e das partículas PSS@CaCO_3 coletadas em três fases diferentes durante a síntese: imediatamente após a síntese a 25 °C, quando a temperatura da solução atingiu 80 °C e após 140 min a 80 °C, tal como indicado.

Tabela 2. Resultados da análise termogravimétrica do polímero PSS, CaCO₃ precipitado e partículas PSS@CaCO₃.

Amostra	Ti (°C)	Tf (°C)	Peso perdido (%)	Perda de peso relacionado a
CaCO ₃	180	480	3	H ₂ O
	480	700	25	CaCO ₃
PSS	25	145	9	H ₂ O
	220	480	15	PSS
	480	700	15	CaCO ₃
PSS@CaCO ₃ (25°C)	25	220	5	H ₂ O
	375	559	6	PSS
	559	700	33	CaCO ₃ + PSS
PSS@CaCO ₃ (80°C)	25	290	14	H ₂ O
	372	598	8	PSS
	598	700	9	CaCO ₃ + PSS
PSS@CaCO ₃ (80°C- 140 min)	25	214	//7	H ₂ O
	338	547	7	PSS
	547	700	10	CaCO ₃ + PSS

4.4. Efeitos causados pelo PAA

A fase em que o carbonato de cálcio se encontra, bem como a morfologia das partículas estão estreitamente relacionadas com a interação entre o polímero e o precursor amorfo para o desenvolvimento das partículas tal característica pode ser demonstrada pelos resultados obtidos na presença de PAA e PS-*b*-PAA. Desta forma, verificou-se que quando o polímero PSS foi substituído pelo PAA, ocorreu a formação de um policristalino maior e partículas esféricas (Figura 18), sob as mesmas condições experimentais ([Ca]: [S] razão (3:1) com [Ca] = 33 mM e alta concentração de polímero).

Estas partículas consistem predominantemente em microesferas formadas basicamente por um conjunto de agregados policristalinos de calcita (Figura 18 (c)), embora as amostras fossem bastante heterogêneas a uma concentração de polímero baixa (Figura 18 (a-b)). Esta observação está de acordo com o conhecimento anterior sobre a estabilidade da estrutura da calcita com agregados policristalinos ser mais estável do que as microesferas regulares sob as condições especificadas ⁵⁰. A estrutura da calcita foi confirmada pelo aparecimento das bandas de absorção típicas no infravermelho (já mencionadas anteriormente) no espectro de uma amostra de PAA@CaCO₃ como mostrado na Figura 19 (a), bem como no padrão de Raio-X correspondente como mostra a figura 19 (b).

Curiosamente, observa-se a presença de orifícios em quase todas as partículas das amostras sintetizadas utilizando PAA como um modificador na solução de cristalização, tal fato pode ser visualizado na Figura 18. A formação destes orifícios nas partículas de calcita foi previamente relatada por Loges e colaboradores ⁶⁰. Nesse estudo, no entanto, as partículas foram cultivadas sobre monocamadas automontadas e a formação de orifícios foi atribuída à aderência das partículas sobre a superfície, sendo que o movimento posterior das monocamadas fazia com que a posição original não fosse mantida gerando a quebra da parte exterior da superfície. Entretanto, as amostras que foram analisadas para desenvolvimento deste trabalho não apresentaram esta série de eventos (aderência à superfície com ruptura de alguns pontos gerando orifícios).

Já Cai e colaboradores⁵⁴ relataram a formação de nanoesferas ocas de vaterita formadas por partículas sólidas e amorfas de carbonato de cálcio sob o controle de PSS e água. Utilizando o protocolo experimental relatado pelos autores, não se observou orifícios nas partículas de vaterita preparadas em presença de PSS.

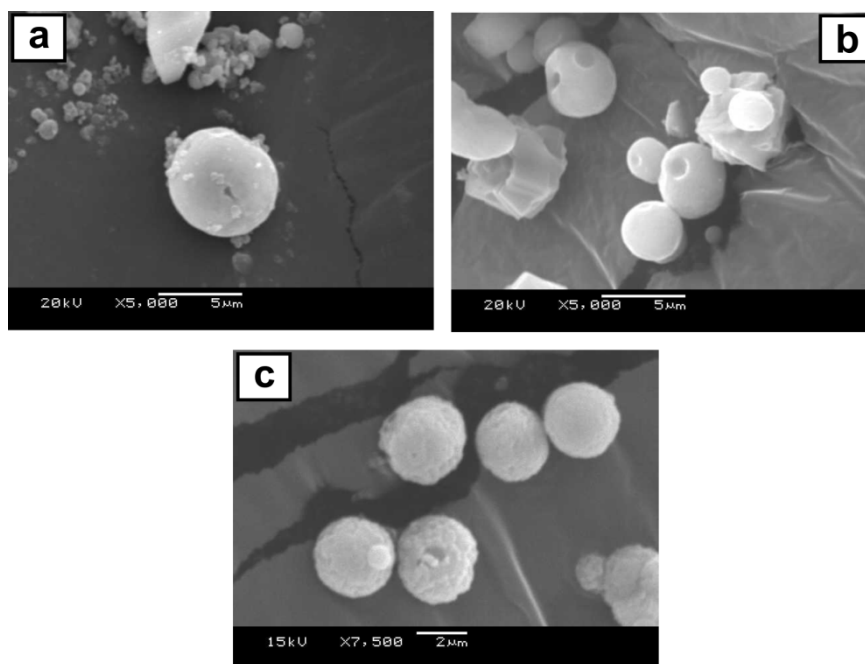


Figura 18. Análise de MEV das partículas de PAA @CaCO₃ precipitadas a partir de soluções que continham 0,05 (a), 0,10 (b) e 2,00 mg/mL de PAA (c).

Os orifícios evidenciados no presente estudo na presença de PAA são atribuídos a uma combinação de dois efeitos: i) local (no local de formação) da redissolução do carbonato de cálcio precipitado, e ii) fluxo osmótico. O primeiro efeito é consequência dos locais de alta concentração de PAA que se desenvolvem no interior das partículas durante a precipitação. A dissociação dos complexos de Ca^{II}/PAA é um dos passos que antecedem a precipitação do sólido, gerando desta forma um aumento local da concentração de PAA (liberado para o meio e consequente aumento da concentração).

Sob tais condições, o carbonato de cálcio recém-precipitado pode ser redissolvido por um processo controlado pelo deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de complexos Ca^{II}/PAA em certos pontos das partículas, o que acaba resultando em um orifício que servirá como uma espécie de válvula de escape para a elevada concentração de PAA no interior da partícula⁵⁴. Tal

processo também é favorecido pelo desequilíbrio na pressão osmótica, que se dá a partir da combinação de alterações de fluxo e osmolaridade. O mesmo não pode ser visualizado na presença de PSS devido à sua fraca interação com cátions Ca^{+2} , quando comparado com o PAA.

A fim de testar a hipótese de controlar a morfologia das partículas de carbonato de cálcio pela interação de Ca^{II} e segmentos de PAA em um volume que caracteriza algum grau de pré-organização, utilizou-se uma solução aquosa do copolímero linear em bloco PS-*b*-PAA, o qual tem a capacidade de se auto montar em micelas esféricas do tipo núcleo-corona com diâmetro de 25 nm. O PAA constitui a corona micelar, que também é o local onde se localizam os íons Ca^{II} , sendo assim a interação Ca(II)/PAA torna-se largamente favorável. Apesar de uma brusca mudança na distribuição dos íons Ca^{II} em solução, os resultados revelam um controle fraco do tamanho e morfologia das partículas de PS-*b*-PAA@ CaCO_3 (Figura 20). Podendo-se visualizar que cristais grandes com morfologia romboédrica são abundantes entre partículas esféricas polidispersas em qualquer concentração do polímero entre 0,01 -2,0 mg/mL. Análises de infravermelho (Figura 19) confirmaram que as amostras são compostos de calcita (banda de absorção típica em 714 cm^{-1}) e vaterita (banda de absorção típica em 745 cm^{-1}). Os resultados do Raio-X de pó ratificam esta informação, Figura 19 (b), indicando a formação das fases calcita e vaterita (padrões das mesmas encontram-se em Anexos).

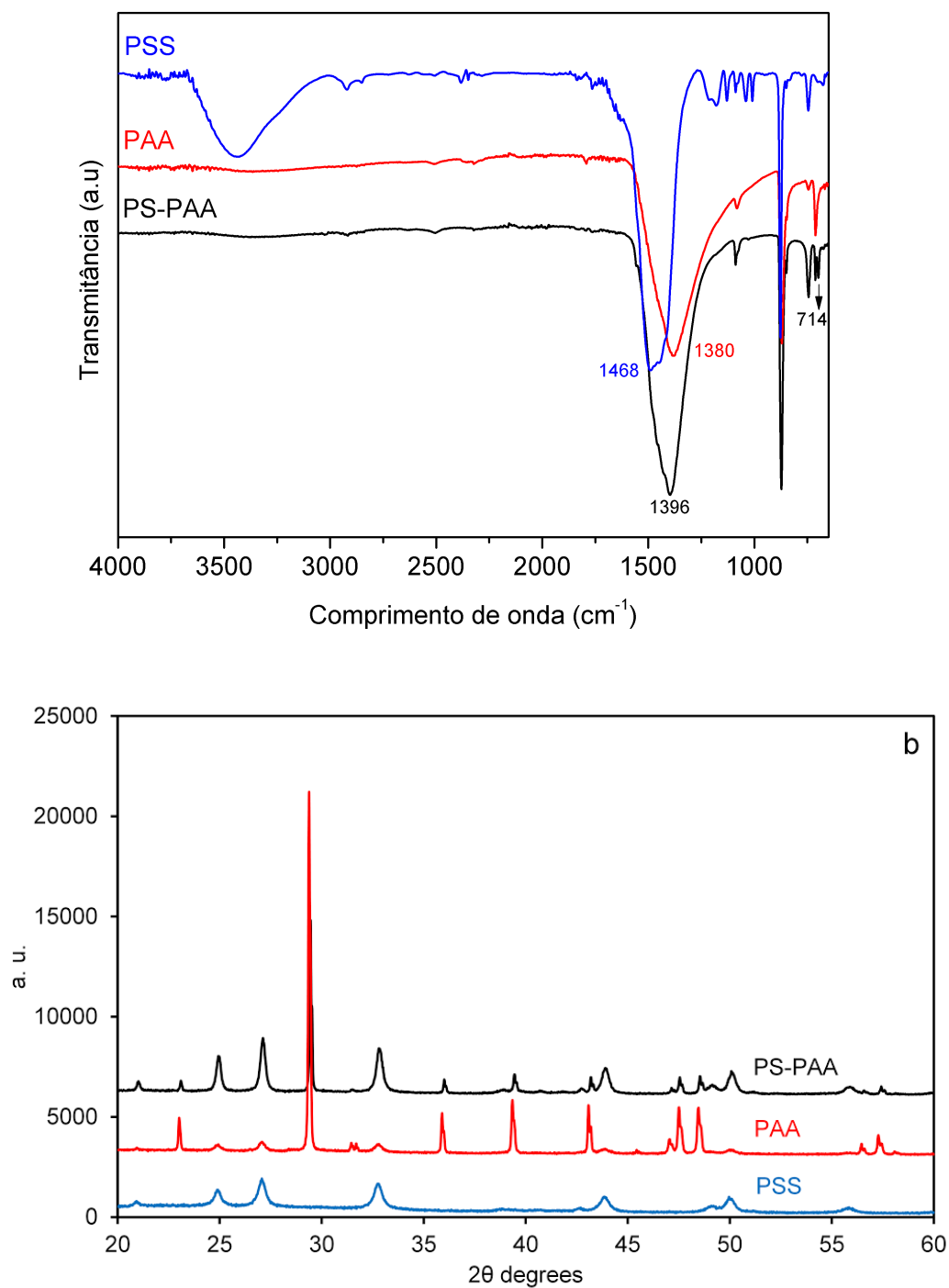


Figura 19. Espectros de infravermelho(a) e padrões de Raio X em pó (b) para @ CaCO₃ precipitado a partir de soluções de cristalização contendo 0,10 mg /mL de PSS, PAA e PS-*b*-PAA, como indicado ⁸¹.

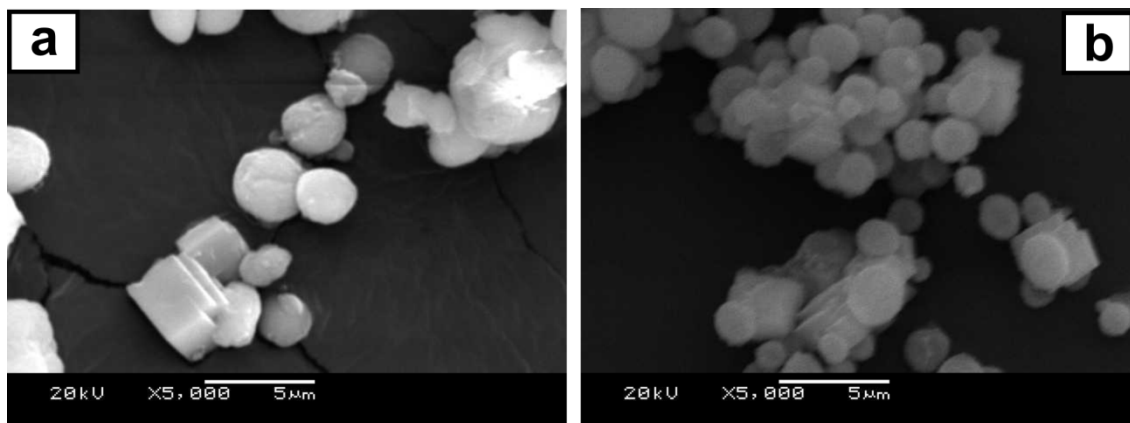


Figura 20. Imagens de MEV das partículas de PS-*b*-PAA@CaCO₃ precipitadas a partir de soluções contendo 0,05 (a) e (b) 0,10 mg/mL de PS-*b*-PAA.

4.5. Efeitos do ultrassom

O ultrassom, assim como as demais variáveis já descritas neste trabalho, pode auxiliar no controle dos processos de cristalização, também conhecida como sonocristalização. Desta forma, a preparação destas partículas com o auxílio deste aparelho foi de suma importância, para que os resultados a seguir fossem obtidos.

Quando analisado separadamente o CaCO₃ precipitado sem nenhum aditivo polimérico, pode-se observar como mostrado na Figura 21 que o mesmo manteve a estrutura romboédrica, muito semelhante com a descrita na Figura 13(a), porém com uma diminuição de tamanho e maior aglomeração de partículas. Fato este que corrobora as explicações dadas por Romuald Babou-Kammoe e colaboradores. Onde em experimentos típicos, os mesmos obtiveram uma diminuição de tamanho nas PCCs com o aumento da velocidade de agitação durante a fase de nucleação⁸³.

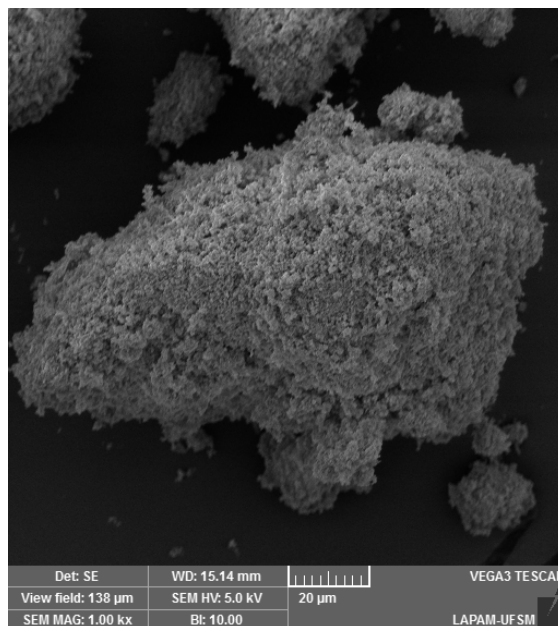


Figura 21. Imagem de MEV de partículas de CaCO_3 precipitado a partir de soluções não contendo aditivo com auxílio do ultrassom.

A fim de se testar a influência do ultrassom na morfologia final das nanopartículas, os sistemas de PSS@CaCO_3 e PAA@CaCO_3 também testados sob essa variável.

Em relação ao sistema de PSS@CaCO_3 , como descrito anteriormente, o polímero PSS induz a formação da vaterita, uma das fases do carbonato, como indicado na Figura.. O mesmo ocorreu quando os ensaios foram realizados no ultrassom, como poder ser visto na imagem de MEV, a qual revelou a formação de nanopartículas esféricas, com tamanhos entre 5 e 10 μm (Figura 22). Dados estes confirmados pela Difração de Raio-X e Espectroscopia de Infravermelho presentes na Figura 24.

A grande variação do tamanho destas partículas é atribuída ao fato de que o aumento da velocidade de agitação faz com que o processo de nucleação também seja mais rápido, fazendo com que o número de sítios de nucleação aumente, possibilitando a diminuição das nanopartículas. Além disso, o processo de cavitação também pode ser o responsável por essa diminuição de tamanho. Onde o aumento da velocidade de agitação das moléculas faz com que a pressão diminua, dando origem a bolhas. Estas

quando implodem são capazes de romper as partículas, fazendo com que as mesmas diminuam.

Já as partículas com maiores dimensões são formadas após a diminuição da velocidade de agitação, fazendo com que a saturação do meio diminua, formando menos sítios de nucleação, assim estas partículas passam a se aglomerar, resultando em PCCs maiores ⁸³.

A fim de se testar este sistema nas mesmas condições de temperatura, já descritas neste trabalho, o mesmo foi submetido a um aumento de temperatura que passou dos 25 °C para 80 °C. Entretanto, não se observou a formação do PCC, ocorrendo, portanto, um aumento da solubilidade. Fato este que não está relacionado ao K_{ps} intrínseco do CaCO_3 , uma vez que este diminui com o aumento da temperatura, diminuindo da mesma forma a solubilidade, levando à precipitação ⁸⁴.

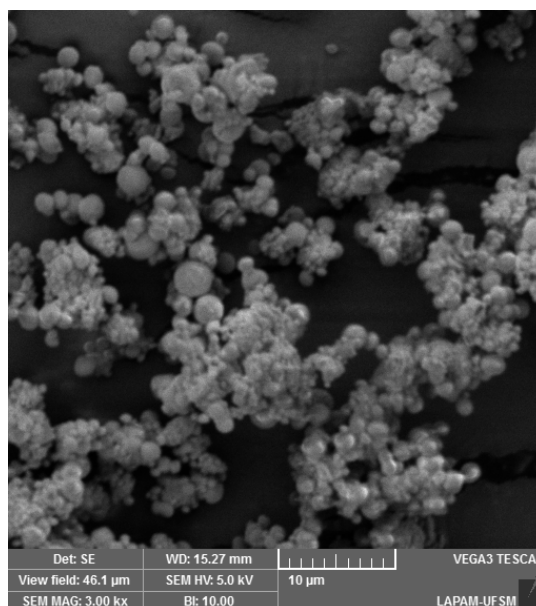


Figura 22. Análise de MEV das partículas de PSS@CaCO_3 preparadas na presença de 0,10 mg / mL de PSS.

O efeito mais pronunciado da sonocristalização foi do sistema PAA@CaCO_3 , como pode ser analisado na Figura 24(b), onde quando comparados os padrões de Raio-X, percebe-se a mudança das fases do PCC, que passou de calcita (Figura 19) para vaterita. Bem como o aparecimento da banda de absorção em 745 cm^{-1} determinada por espectroscopia de infravermelho, Figura 24(a). Confirmando desta forma, que a diminuição do

tamanho das partículas pode estar relacionada com o aumento da taxa de agitação⁸². A imagem de MEV (Figura 23) aponta uma morfologia uniforme, com pouca variação de tamanho ratificando a notável diminuição do tamanho das partículas.

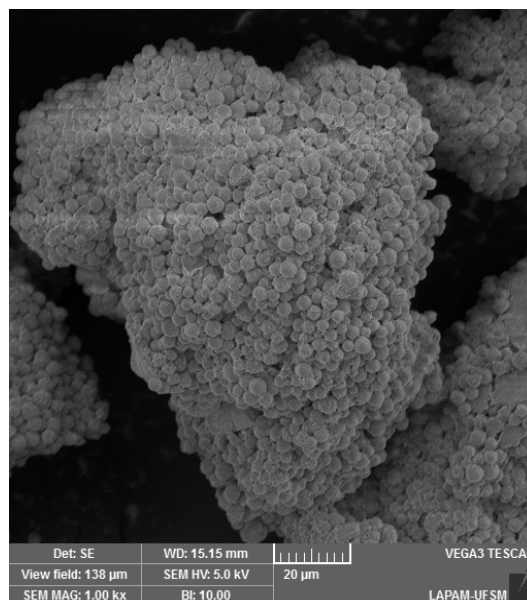


Figura 23. Análise de MEV das partículas de PAA@CaCO₃ preparadas na presença de 0,10 mg / mL de PAA.

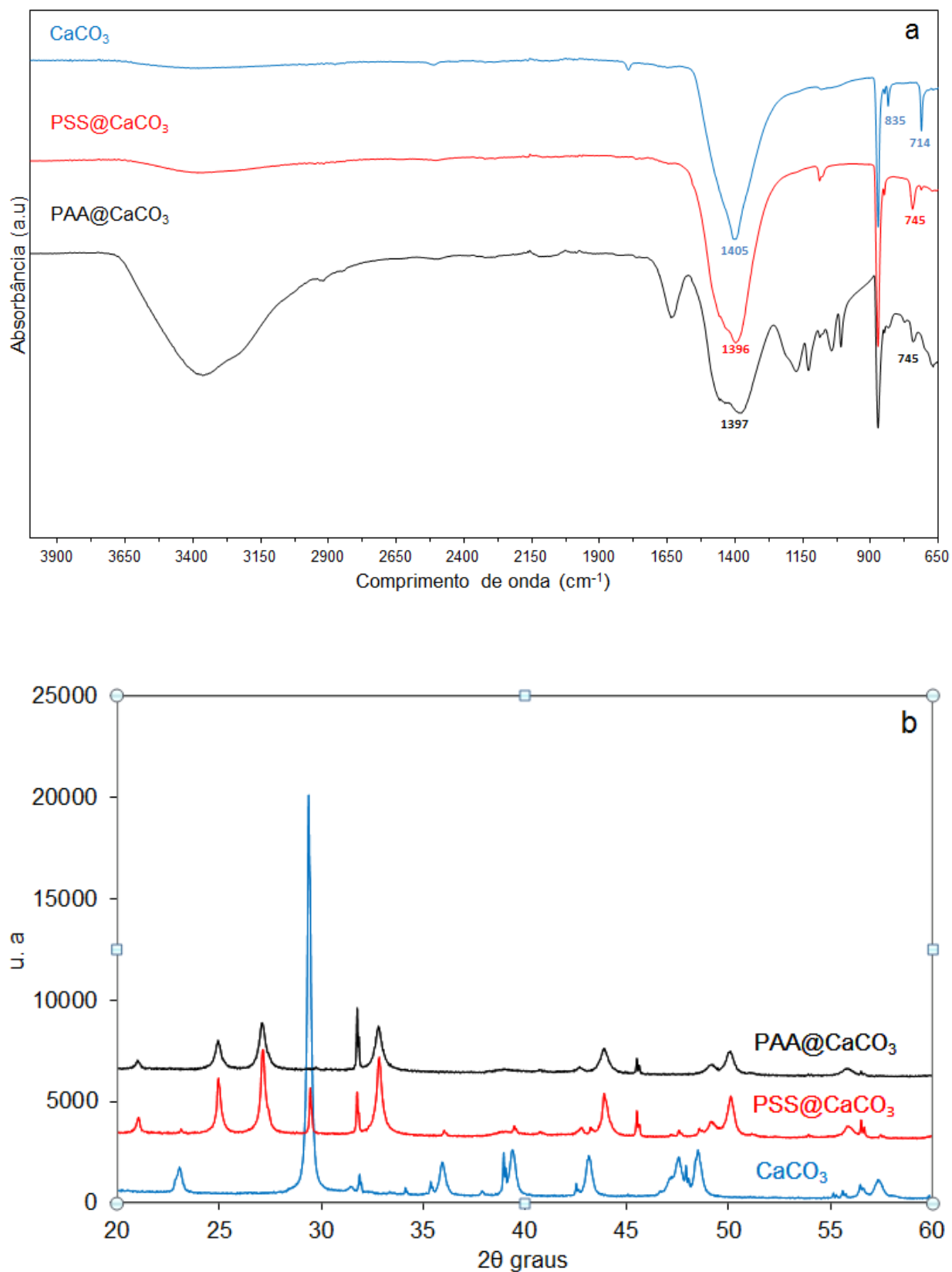
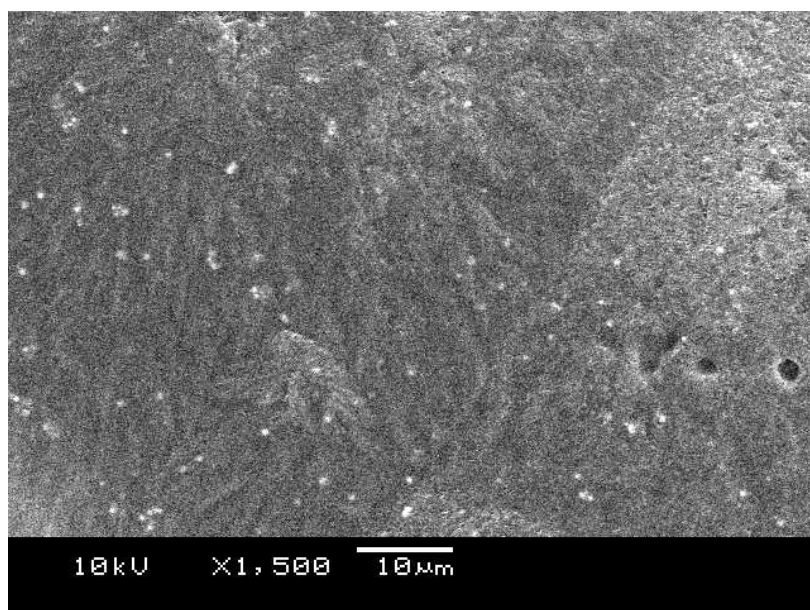


Figura 24. Espectros de infravermelho (a) e padrões de Rai-X em pó (b), dos sistemas contendo PAA, PSS (0,10 mg/mL em ambos os casos) e apenas partículas de CaCO_3 precipitadas como indicado.

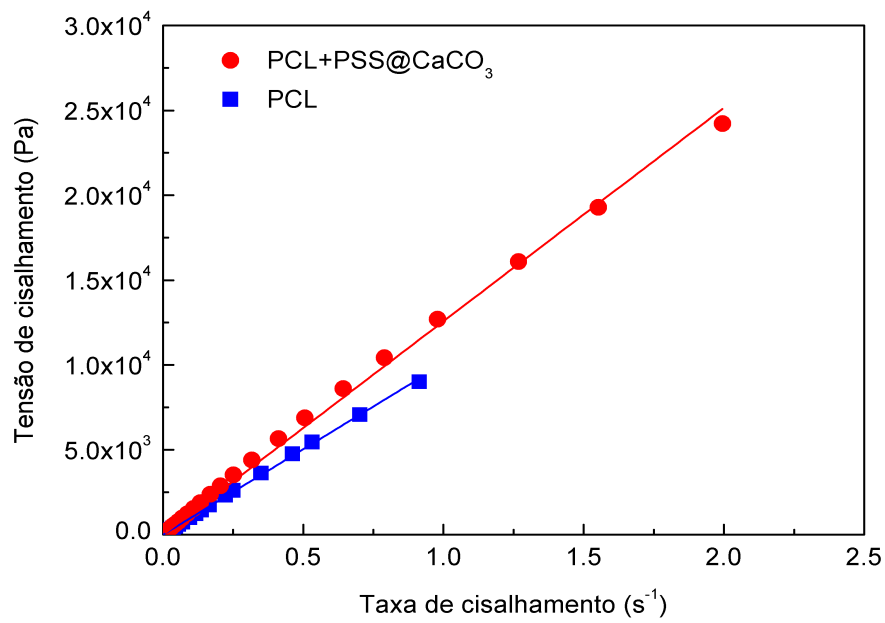
4.5. Compósitos poliméricos

Sistemas representativos de partículas de polímero@CaCO₃ descritos anteriormente foram utilizados para preparar compósitos com PCL, onde o comportamento reológico foi analisado por reologia oscilatória.

Enquanto a dispersão eficaz das partículas em matrizes poliméricas continua sendo altamente instigada, imagens de MEV demonstraram uma boa dispersão das partículas em uma concentração de 4% de polímero@CaCO₃ em matriz de PCL. Tais características podem ser evidenciadas na Figura 26(a), onde a Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o compósito de 4% PSS@CaCO₃/PCL. Além disso, as propriedades mecânicas foram avaliadas por reologia no estado fundido, sendo possível concluir que as partículas bem dispersas nesta amostra ocasionaram um aumento de 30 % na viscosidade e na tensão de cisalhamento da matriz polimérica (de 10,2 kPa.s para 13,5 kPa.s), como mostra a Figura 26 (b).



(a)



(b)

Figura 25. Imagem de MEV do compósito PSS@CaCO₃/PCL (4% PSS@CaCO₃) (a) e relação de correspondência entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento em comparação com PCL puro (b).

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Um dos pontos mais fortes de interesse na produção de partículas pequenas de carbonato de cálcio é a possibilidade de produzir diversos materiais com grande área de superfície. Assim, levando em consideração os objetivos traçados para a realização deste trabalho, pode-se concluir que:

- Partículas submicrométricas podem ser sintetizadas a partir de sais inorgânicos simples utilizando homopolímeros como modificadores de cristalização, não tendo a necessidade de gerar CO_2 *in situ*.
- Quantidades pequenas do homopolímero PSS foram utilizadas e demonstrando que é possível controlar a morfologia das estruturas formadas.
- A fase cristalina de carbonato de cálcio caracterizada como vaterita foi estabilizada pelo polímero PSS.
- Além de induzirem a forma e o tamanho das partículas inorgânicas, as cadeias macromoleculares se adsorvem na superfície das partículas inorgânicas favorecendo compatibilização das mesmas com matrizes poliméricas.
- O aquecimento deve ser evitado para que se impeça a ampliação da distribuição do tamanho das partículas no que se refere ao mecanismo que envolve a formação de uma fase instável.
- Um ambiente pré-organizado criado pela distribuição seletiva dos íons Ca^{II} na corona formada pelo copolímero PS-*b*-PAA revelou um controle fraco no tamanho e na morfologia do cristal.
- No que se refere ao uso do ultrassom, este se apresentou como um bom indutor da forma e da diminuição do tamanho das partículas.
- Os compósitos poliméricos PSS@CaCO₃/PCL apresentaram como o esperado uma mudança na viscosidade e na tensão de cisalhamento da matriz polimérica, em cerca de 30%.

5.2 Perspectivas

Visando a continuidade deste trabalho, algumas perspectivas podem ser mencionadas:

- Buscar a utilização de novos copolímeros em bloco, a fim de testar sua influência no controle da morfologia e tamanho das nanopartículas;
- Determinar os efeitos dos revestimentos de copolímeros nas propriedades de interface das partículas (ângulo de contato, molhabilidade);
- Otimizar o uso do ultrassom, para que o mesmo possa ser avaliado em todas as etapas da formação dos PCC.
- Buscar a aplicação destes materiais na indústria, principalmente a brasileira de termoplásticos, a qual contém um problema bem pontual, a incorporação de cargas em matrizes hidrofóbicas.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hobbawm, Eric John Earnest. *A Era das Revoluções: Europa 1789-1848*. 19. ed. tradução: Maria Tereza Lopes Teixeira e Marcos Penchel. São Paulo: Paz e Terra S/A, **2005**.
2. Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Advanced Materials* **2007**, 19, 1309.
3. Rippel, M. M.; Galembeck, F. J. *Braz. Chem. Soc.* 2009, 20, 1024.
4. Laza, A. L.; Jaber, M.; Miehé-Brendlé, J.; Demais, H.; Le Deit, H.; Delmotte, L.; Vidal, L. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 3207.
5. Flieger, M.; Kantorova, M.; Prell, A.; Rezanka, T.; Votruba, J. *Folia Microbiologica* **2003**, 48, 27.
6. Schmidt, V.; Giacomelli, C.; Calabria, L.; Nascimento Filho, I. *Blendas poliméricas biodegradáveis e processo de liberação controlada de princípios ativos*. PI 0900962-0, **2009**.
7. Gómez-Martínez, D.; Partal, P.; Martínez, I.; Gallegos, C. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 1828.
8. Berlowitz-Tarrant, L.; Tukumom, T.; Shivkumar, S. *Algal Plastics*. US 2008/317936, **1994**.
9. Osswald, T. A.; Menges, G., *Materials Science of Polymers for Engineers*. 2d ed.; Hanser Gardner Publications Inc.: Cincinnati, **2003**.
10. M. Fernandes, F. A. Almeida Paz and V. de Zea Bermudez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2012, 2183–2192.
11. Jada, A., Verraes, A.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 219 (**2003**) 7–15.
12. Wang, L., Meng, Z., Yu, Y., Meng, Q., Chen, D.; *Polymer* 49 (**2008**) 1199–1210
13. Su, Y., Wang, D., Yang, H., Wang, D.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* 342 (**2009**) 122-126
14. Lee, Dong Choo; *et.al, Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, p. 1117-1122, **1996**.
15. Duran, N.*et.al.*,. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber, **2006**.
16. Duran, Nelson; Mattoso, Luiz Henrique Capparelli e MORAIS, Paulo Cezar de. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber Editora, **2006**, (p. 13-29).
17. Fernandes, Maria F.M. *Contrastes e Convergências entre História da Ciência e Jornalismo Científico no Tempo Presente: o caso da nanotecnologia*. Tese (Doutorado em História das Ciências e das Técnicas e Epistemologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2013**.
18. Ma, Z., and Dai, S. (**2011**) *Nano Research* 4, 3-32

19. Domènech, B., Bastos-Arrieta, J., Alonso, A., Muñoz, M., Muraviev, D. N., and Macanás, J. (2012) *Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials*
20. IBM Archives. Disponível em: <http://www03.ibm.com/ibm/history/exhibits/vintage/vintage_technology.html>. Acesso em 01 mar. 2016.
21. Kang, Y.; Taton, T.A., *Controlling Shell Thickness in Core-Shell Gold Nanoparticles via Surface-Templated Adsorption of Block Copolymer Surfactants*. *Macromolecules* **2005** 38(14),6115-6121
22. Wang, Y.; Xia, Y., *Bottom-up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metal*. *Nano Letters* 2004 4 (10) 2047-2050
23. Bär, Marcia. *Estudo da fotooxidação de nanocompósito PP/bentonita*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, **2008**.
24. Stevens, M. P., *Polymer chemistry: an introduction*, 3. ed., New York: Oxford University Press, **1999**.
25. Yokoyama, M., *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, **1992**, 9 213
26. Richard G. Gomes, J. K., Robert Stepto, Edward S. Wilks, W. Val Metanomsk, Michael Hess, Tatsuki Kitayama. (2008) *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008*,
27. Park, C., Yoon, J., and Thomas, E. L. (2003) *Polymer* 44, 6725-6760
28. Förster, S., and Plantenberg, T. (2002) *Angewandte Chemie International Edition* 41, 688-714
29. Evans, D.F., Wennerstrom, H., *The colloidal domain*, VCH Publishers, 2ª edição, **1999**.
30. Previdello, B.A.F, et al. *O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos coloidais*. *Química Nova*, vol.29, No.3 São Paulo, **2006**
31. Hamley, I. (2005) *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*
32. Giacomelli, C. (2007) *Nouveaux Développements dans l'Encapsulation de Molécules Hydrophobes via l'Auto-Assemblage de Copolymères à Blocs Amphiphiles*. L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
33. Booth, C., Attwood, D., *Macromol Rapid Commun*, **2000**, 21, 501.
34. Giacomelli, C., and Borsali, R. (2008) *Disordered Phase and Self-Organization of Block Copolymer Systems. in Soft Matter Characterization* (Borsali, R., and Pecora, R. eds.), Springer Netherlands. pp 133-189
35. Babin, J. Synthèse et auto-assemblage de copolymères amphiphiles en étoile de type miktoarm. University of Bordeaux I (France), **2006**.

36. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution*, Polym. Adv. Technol. **1998**, 9, (10- 11), 677-699.
37. Gil e Hudson, 2004; Bajpai, Shukla et al., 2010; Medeiros, Santos et al., **2011**; Samchenko, Ulberg et al., 201.
38. Canevarolo, Sebastião V. Jr.; Agnelli, José Augusto Marcondes; Pessan, Luiz Antonio. *Tecnologia de Polímeros. Conceitos Fundamentais*. Associação Brasileira de Polímeros – ABPol. São Paulo: **1998**.
39. Albinante, S. R., Pacheco, É. B. A. V., Visconte, L. L. Y. *Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas*. Química Nova, vol. 36, n. 1, p. 114-122, **2013**.
40. Callister, W. D.Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução*. Editora LTC, **2007**.
41. Albuquerque, Renata Jorge. *Desenvolvimento de material compósito para reforço de dutos de aço*. **2005**. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
42. Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkar, H. *Layered silicate reinforced polymer nanocomposites development and applications*. Polymer Reviews **2007**, 47, 291-317.
43. Mitall, Vikas. *Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review*. Materials, v. 2, p. 992-1057, **2009**.
44. Dubnikova, I. L. et al. *Preparation and characteristics of composites based on polypropylene and ultradispersed calcium carbonate*. Polymer Science, v. 50, p. 1214-1225, **2008**.
45. *Chemistry of Materials*. **2001**, 13 (Edição especial: nanocompósitos), 10.
46. Steigerwald, M. L. ; Brus, L. E.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 183;Weller H; *Adv Mater.* **1993**, 5, 88; Rajeshwar, K.; Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2765.
47. Calcagno,C.I.W., et., al. *The Effect of Organic Modifier of the Clay on Morphology and Crystallization Properties of PET Nanocomposites*, Polymer 48,966-974, **2007**.
48. Esteves, A.C.C et al. *Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos*. Química Nova, v.27,No.5,798-806, **2004**.
49. Lam, Y. C. et al. *Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate*. Polymer, v. 46; p.243-252, **2005**.
50. A.N. Kulak, P. Iddon, Y. Li, S.P. Armes, H. Cölfen, O. Paris, R.M. Wilson, F.C. Meldrum, *Journal of the American Chemical Society* 129 (**2007**) 3729.
51. A. Barhoum, L. Van Lokeren, H. Rahier, A. Dufresne, G. Van Assche, *Journal of Materials Science* 50 (**2015**) 7908.
52. M.F. Butler, N. Glaser, A.C. Weaver, M. Kirkland, M. Heppenstall-Butler, *Crystal Growth & Design* 6 (**2006**) 781.

53. K. Naka, Y. Chujo, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3245.
54. A. Cai, X. Xu, H. Pan, J. Tao, R. Liu, R. Tang, K. Cho, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 11324.
55. M.Ø. Olderøy, M. Xie, B.L. Strand, K.I. Draget, P. Sikorski, J.-P. Andreassen, *Crystal Growth & Design* 11 (2011) 520.
56. M. Barz, S. Götze, N. Loges, T. Schüler, P. Theato, W. Tremel, R. Zentel, *European Polymer Journal* 69 (2015) 628.
57. M. Abebe, N. Hedin, Z. Bacsik, *Crystal Growth & Design* 15 (2015) 3609.
58. G.-B. Cai, G.-X. Zhao, X.-K. Wang, S.-H. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 12948.
59. B. Guillemet, M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, Y. Gnanou, *Langmuir* 22 (2006) 1875.
60. N. Loges, K. Graf, L. Nasdala, W. Tremel, *Langmuir* 22 (2006) 3073.
61. J. Yu, M. Lei, B. Cheng, X. Zhao, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 681.
62. L. Yue, D. Jin, M. Shui, Z. Xu, *Solid State Sciences* 6 (2004) 1007.
63. L. Yue, Y. Zheng, D. Jin, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 538.
64. J.G. Yu, H. Guo, S.A. Davis, S. Mann, *Advanced Functional Materials* 16 (2006) 2035.
65. A.N. Kulak, P. Iddon, Y. Li, S.P. Armes, H. Cölfen, O. Paris, R.M. Wilson, F.C. Meldrum, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 3729.
66. Y. Lu, Y. Mei, M. Schrunner, M. Ballauff, M.W. Möller, J. Brey, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 7676.
67. B.P. Bastakoti, S. Guragain, Y. Yokoyama, S.-i. Yusa, K. Nakashima, *Langmuir* 27 (2011) 379.
68. S.-C. Huang, K. Naka, Y. Chujo, *Langmuir* 23 (2007) 12086.
69. W. Du, A.M. Nyström, L. Zhang, K.T. Powell, Y. Li, C. Cheng, S.A. Wickline, K.L. Wooley, *Biomacromolecules* 9 (2008) 2826.
70. H.H. Adler, P.F. Kerr, *The American Mineralogist* 48 (1963) 839.
71. N.V. Vagenas, A. Gatsouli, C.G. Kontoyannis, *Talanta* 59 (2003) 831.
72. M. Shui, L. Yue, Z. Xu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60 (2004) 441.
73. M. Yang, X. Jin, Q. Huang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 374 (2011) 102.
74. H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* 14 (1998) 582.
75. M. Vucak, M.N. Pons, J. Peric, H. Vivier, *Powder Technology* 97 (1998) 1.
76. R. Babou-Kammoe, S. Hamoudi, F. Larachi, K. Belkacemi, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90 (2012) 26.
77. L. Brečević, A.E. Nielsen, *Journal of Crystal Growth* 98 (1989) 504.

78. .M. L. de Castro and F. Priego-Capote, *Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization)*. In: *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007), pp. 717–724 (cit. on pp. 8, 9).
79. .Y. T. Shah, A. B. Pandit, and V. S. Moholkar. *Cavitation reaction engineering*. Springer, 1999 (cit. on pp. 16, 24).
80. S. J. Doktycz and K. S. Suslick, *Interparticle collisions driven by ultrasound*. In: *Science* 247.4946 (1990), pp. 1067–1069 (cit. on p. 16).
81. Facchinetto, E.S, Bortolloto, T, *Synthesis of Submicrometer Calcium Carbonate Particles from Inorganic Salts Using Linear Polymers as Crystallization Modifiers*, J.B.Chem.Soc, No. 00, 1-10, 2016
82. Babou-Kammoe, R. et, al. *Systhesis of CaCO₃ by controlled precipitation of saturated carbonate and calciun nitrate aqueous solution*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 20 2012.
83. Wei, S. H., Mahuli, R.Agnihotri et al, *High Surface Area Calcium Carbonate: Pore Structural Properties and Sulfation Characteristics*. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 2141-2148(1997).
84. Panthi, R. S, *Carbonate Chemestry and Calcium Carbonate Saturation State of Rural Water Supply Projects in Nepal*. Seventh International Water Technology Conference Egypt 1-3, April 2003.

CAPÍTULO 6. ANEXOS

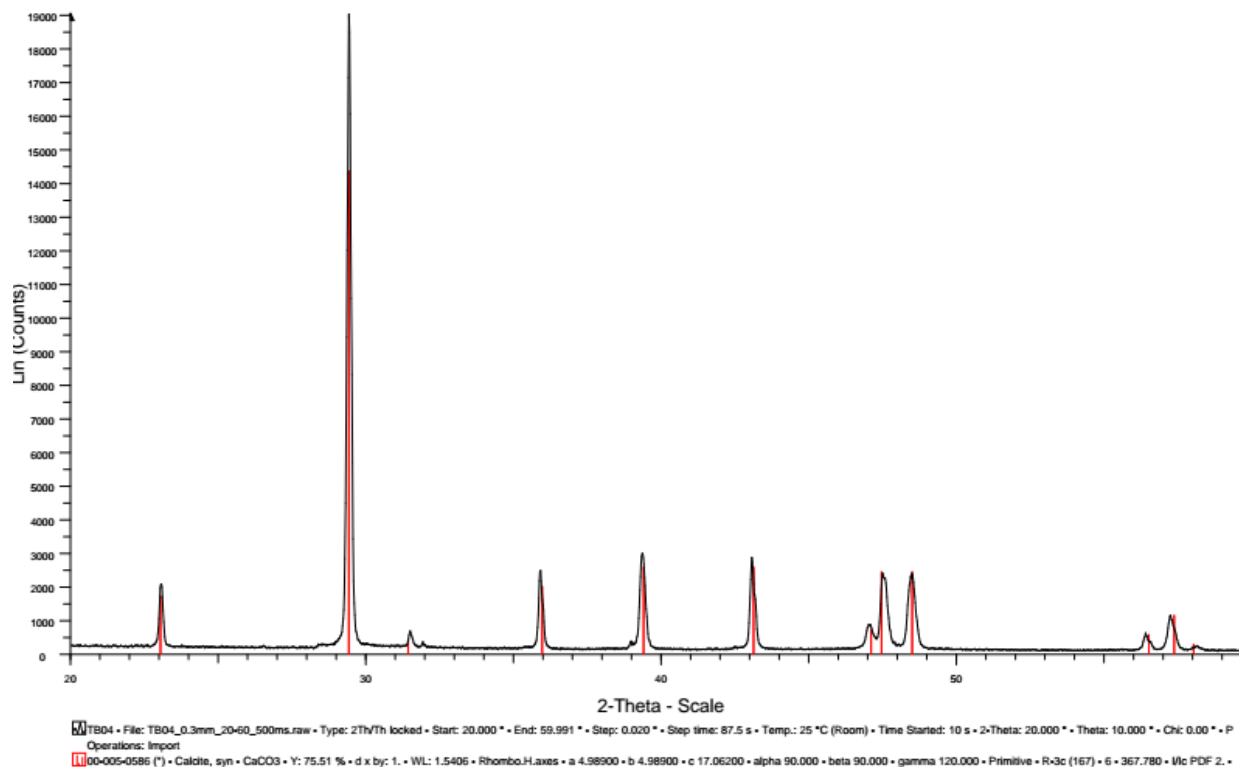


Figura 26- Padrões de Raio X de Pó para o sistema contendo CaCO₃ precipitado sem aditivos.

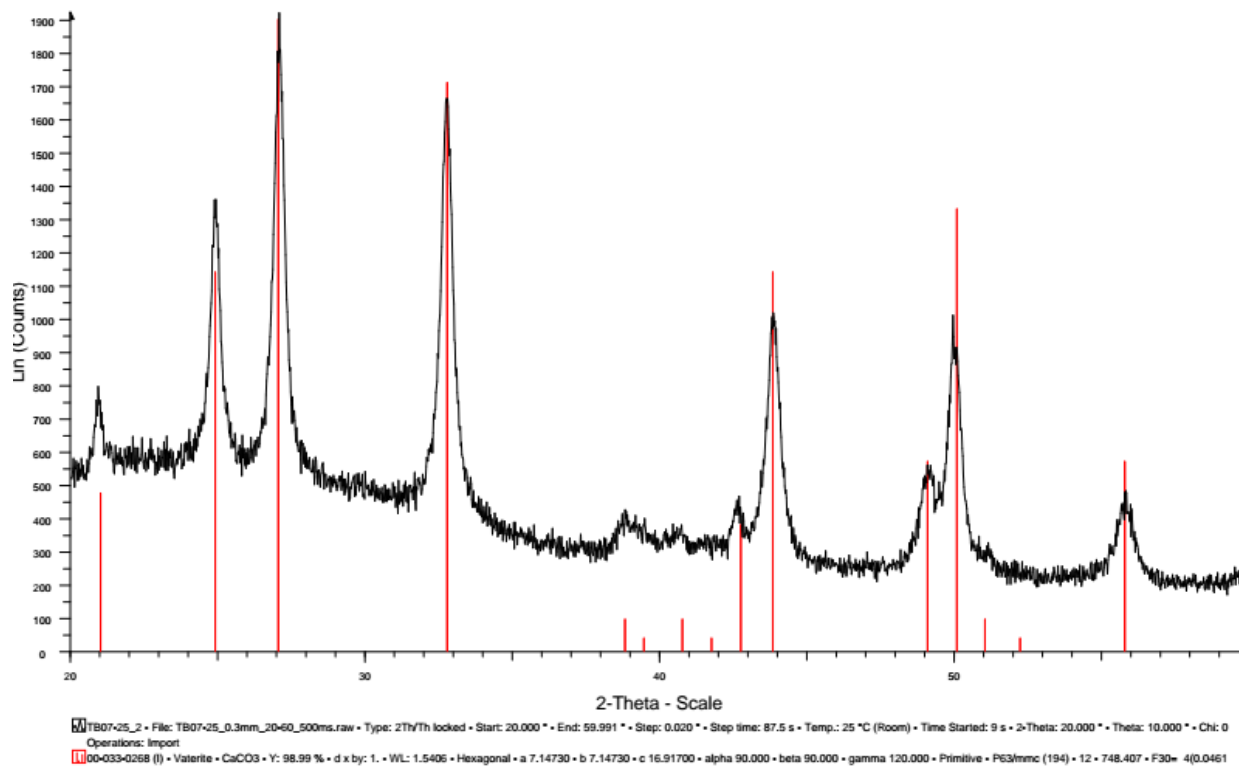


Figura 27- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO₃ a 25°C.

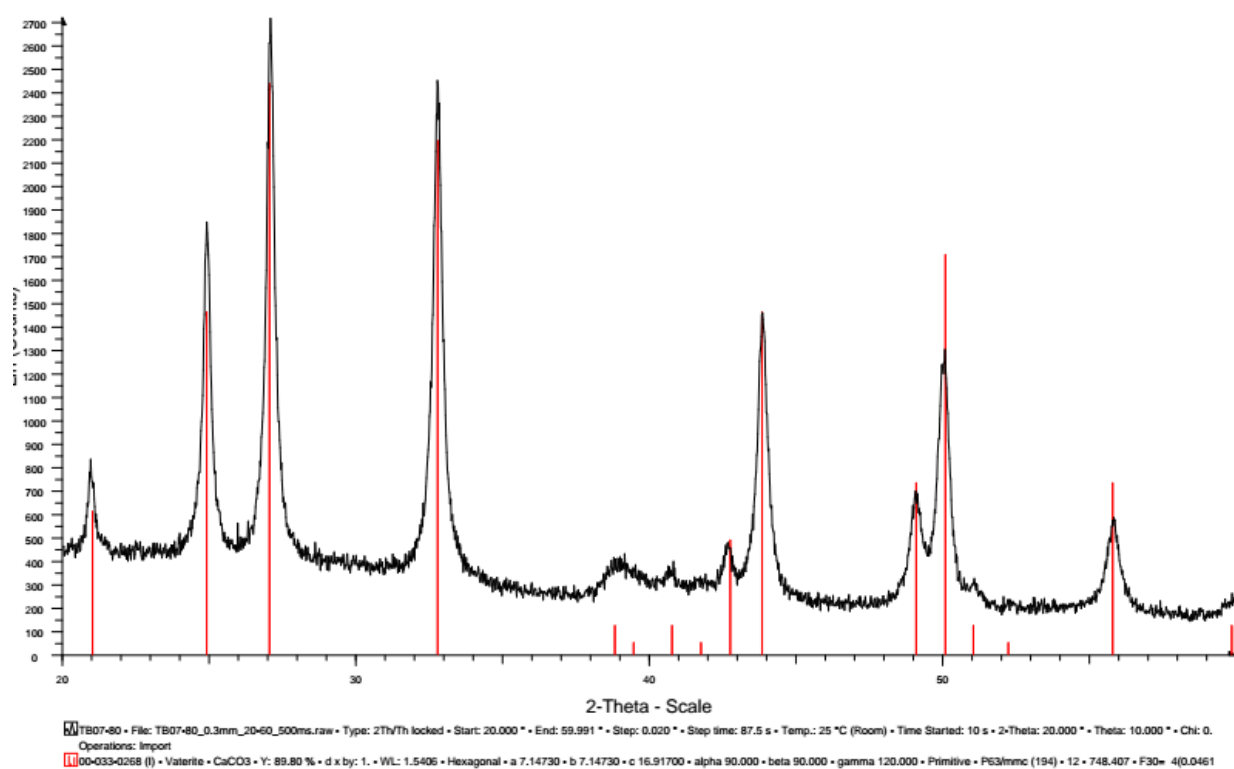


Figura 28- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO₃ a 80°C.

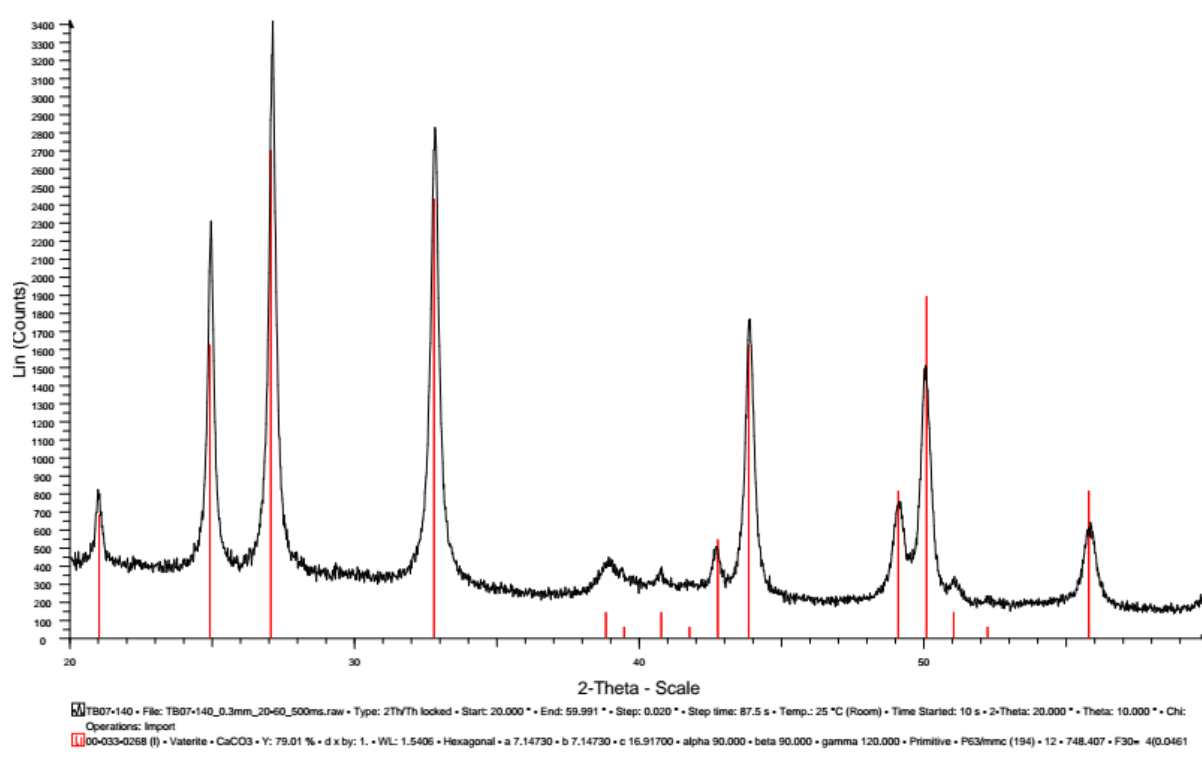


Figura 29- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO₃ a 80°C por 140 min.

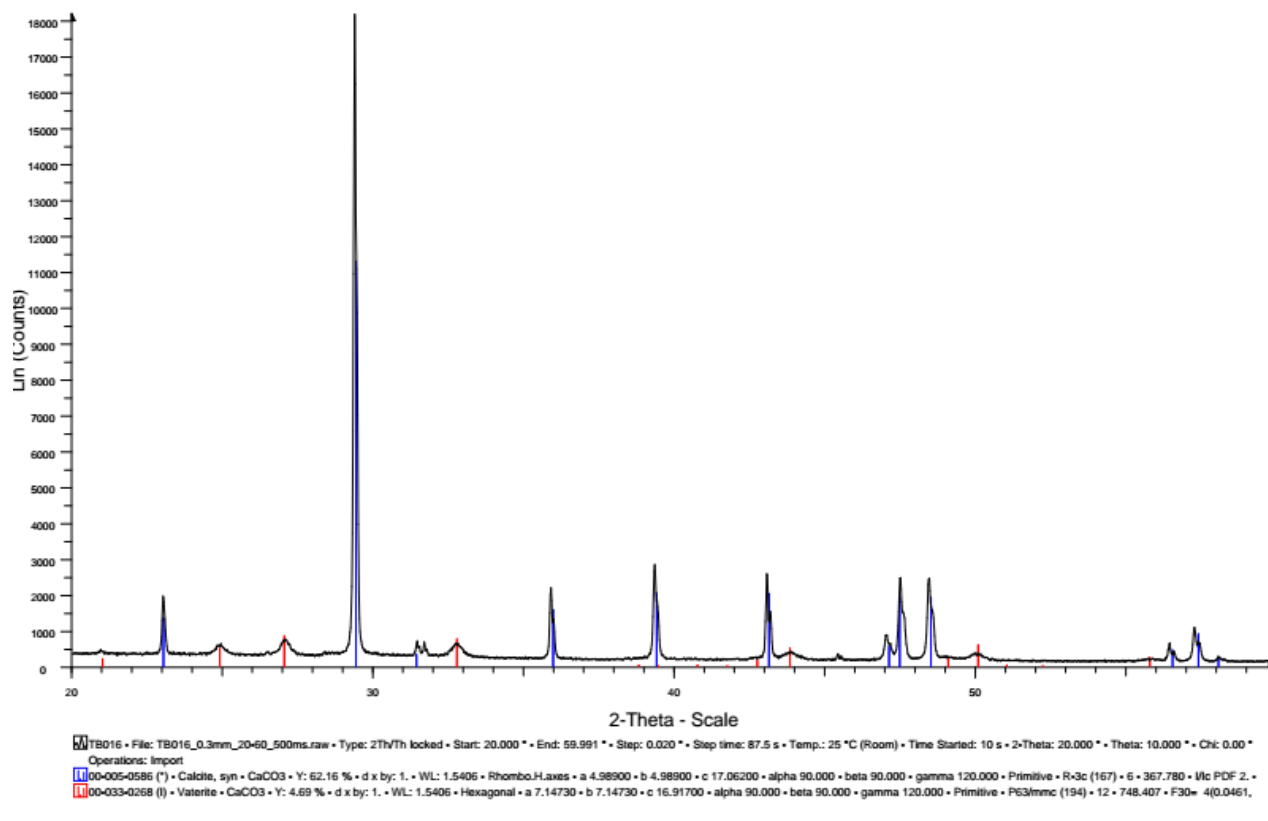


Figura 30- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PAA@CaCO₃.

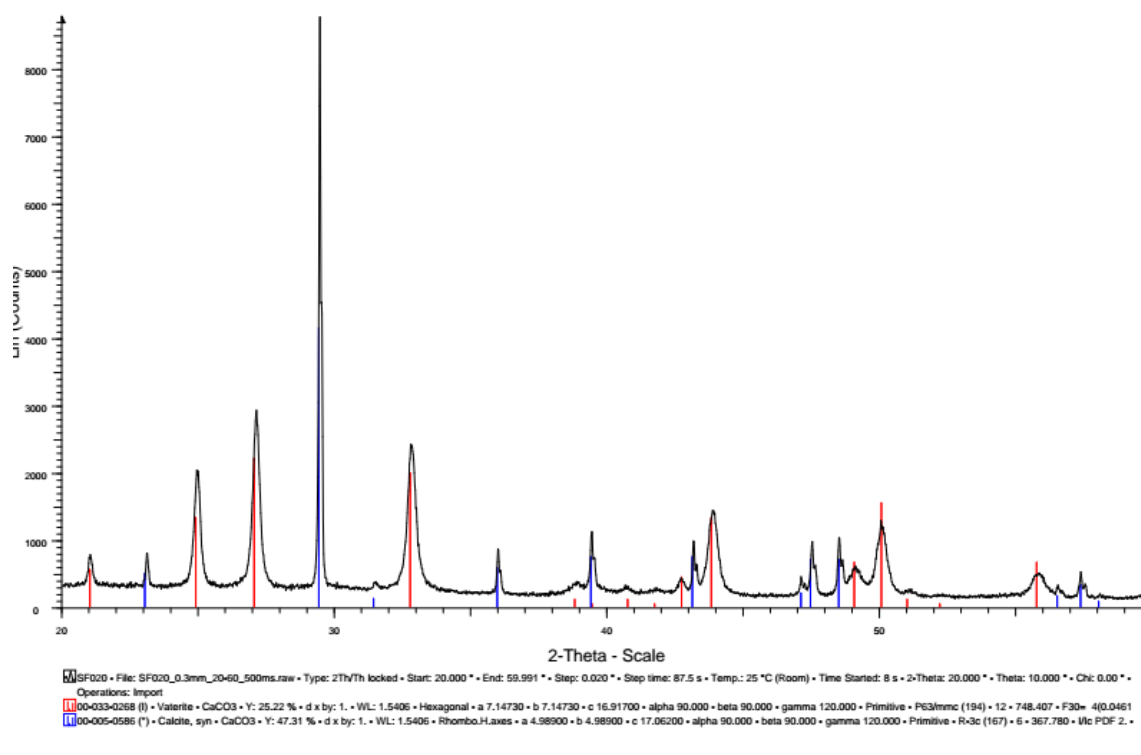


Figura 31- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PS-*b*-PAA @CaCO₃.

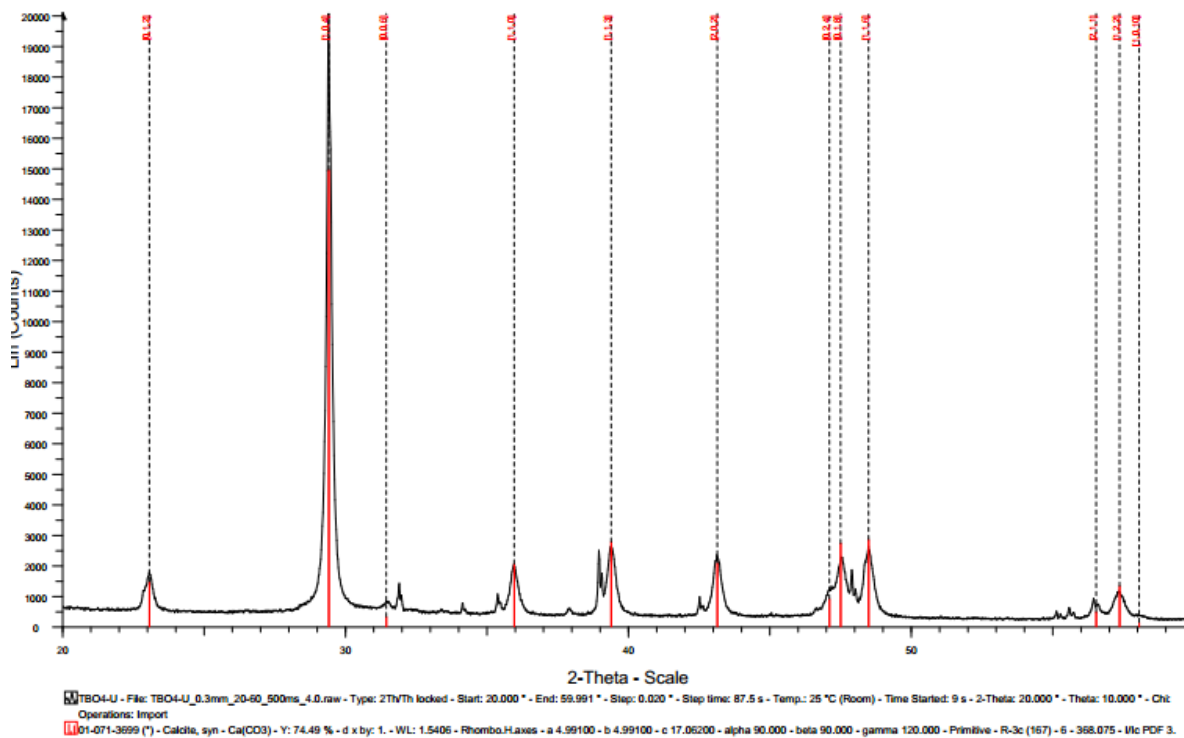


Figura 32- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo CaCO_3 precipitado sem aditivos utilizando o ultrassom.

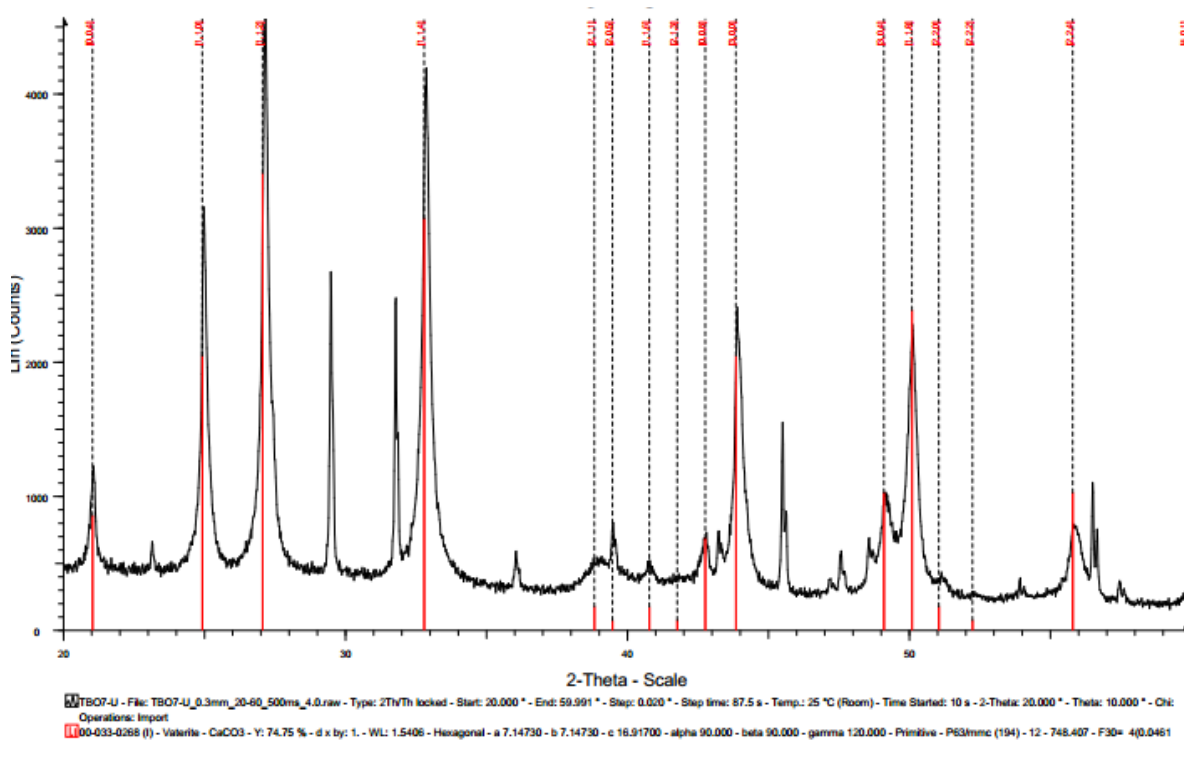


Figura 33- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PSS@CaCO_3 a 25°C utilizando o ultrassom.

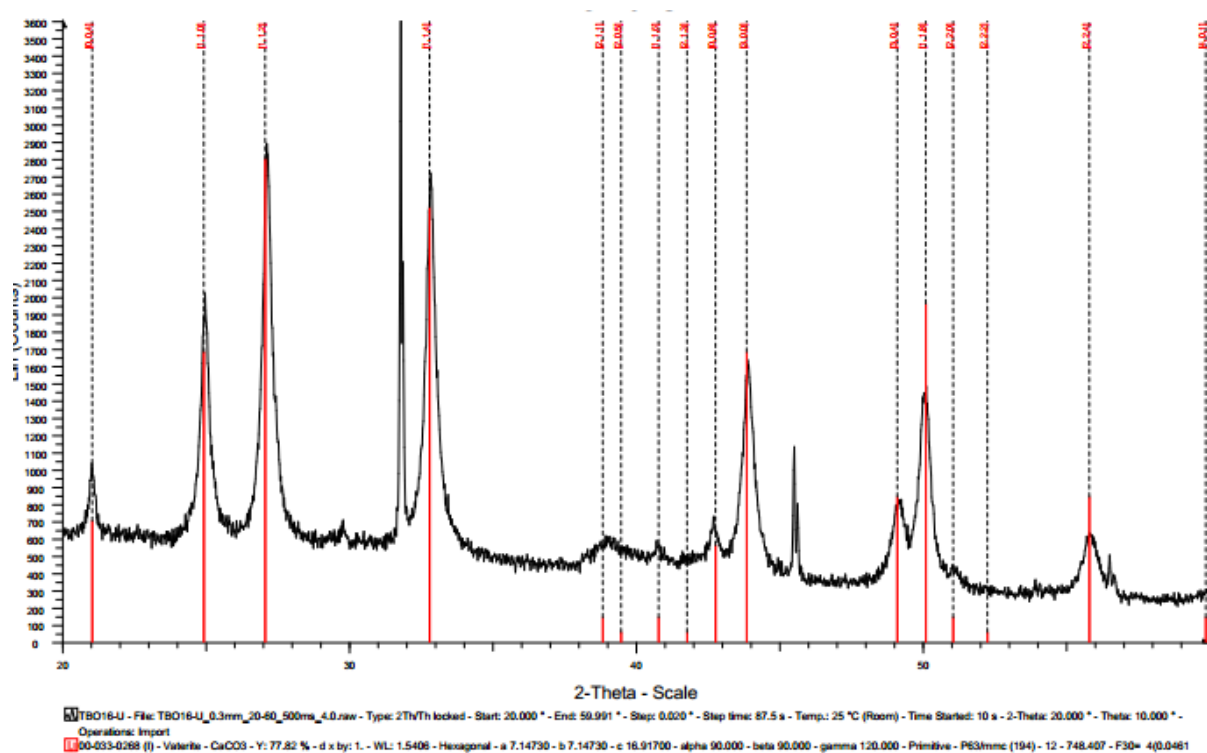
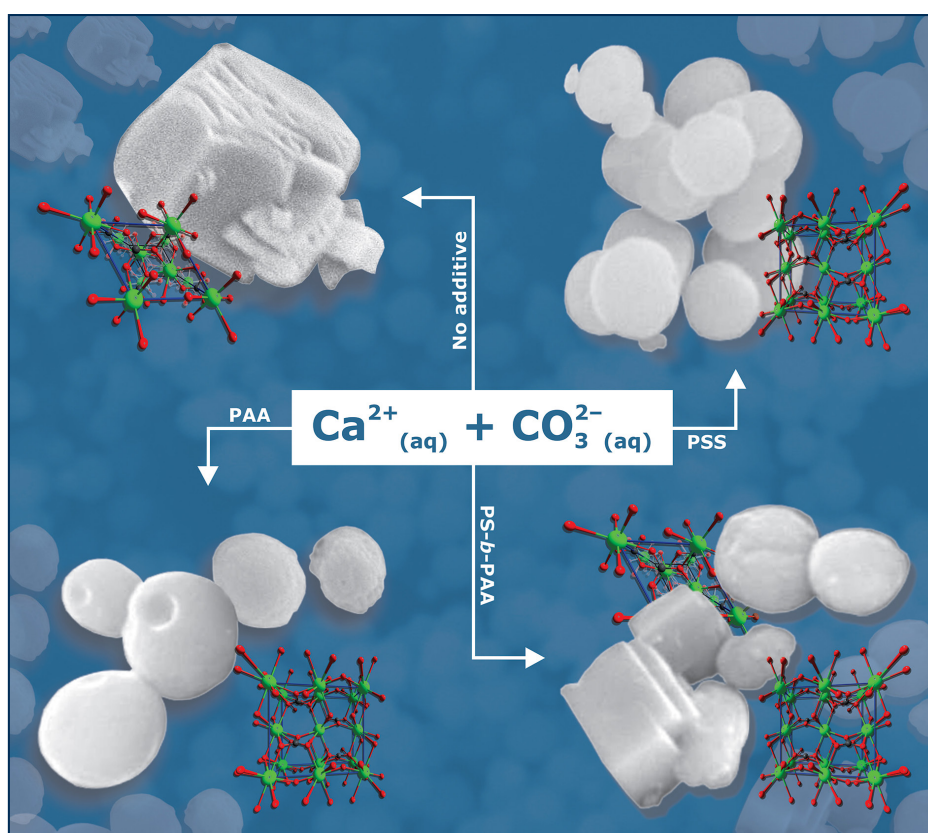


Figura 34- Padrões de Raio- X de Pó para o sistema contendo PAA@CaCO₃ utilizando o ultrassom.

Anexo II



Cover Picture



Synthesis of Submicrometer Calcium Carbonate Particles from Inorganic Salts Using Linear Polymers as Crystallization Modifiers

Sara E. Facchinetto, Tanize Bortolotto, Gabrielly E. Neumann, Jean C. B. Vieira, Bryan Brummelhaus De Menezes, Cristiano Giacomelli and Vanessa Schmidt



Synthesis of Submicrometer Calcium Carbonate Particles from Inorganic Salts Using Linear Polymers as Crystallization Modifiers

Sara E. Facchinetto, Tanize Bortolotto, Gabrielly E. Neumann, Jean C. B. Vieira, Bryan B. de Menezes, Cristiano Giacomelli and Vanessa Schmidt*

*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil

In this study, we report the synthesis of submicrometer calcium carbonate particles using the simplest approach of mixing solutions of calcium chloride and ammonium carbonate inorganic precursors in the presence of crystallization modifiers. Instead of the typical crystallization of CaCO_3 into large calcite crystals with rhombohedral morphology, very small uniform spherical vaterite particles were formed with the addition of small amounts of the anionic homopolymer poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS). In contrast, large spheres made of a collection of calcite polycrystallite aggregates formed in the presence of poly(acrylic acid) (PAA). Crystal growth in a pre-organized environment created by the selective distribution of Ca^{II} ions in the shell of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) core-shell spherical micelles revealed a rather poor control of the size and morphology. Therefore, the PSS anionic homopolymer can be applied to the synthesis of submicrometer CaCO_3 particles from solutions of inorganic salts, which is a much cheaper and sustainable method than controlled CO_2 gas production and diffusion.

Keywords: nanocomposites, polycaprolactone, calcium carbonate particles, crystallization modifiers

Introduction

One of the most important advances in materials science and engineering is the possibility of reinforcing polymers with cost-effective fillers such as carbon black, clays, silicates and limestone (calcium carbonate). Fillers are added to formulations in order to fine tune the physical and mechanical properties, or simply to reduce the cost of production by decreasing the amount of polymer resin.¹

Although calcium carbonate is an abundant naturally occurring mineral already largely used in the polymer industry, recently the clever manipulation of particle size and its effects on the material properties has attracted considerable attention.²⁻¹²

Nano- and micrometer calcium carbonate particles can be synthesized by a variety of methods, including controlled gas diffusion, colloidal/microemulsion systems, sonochemistry, hydrothermal synthesis, etc. The simplest approach consists of the precipitation of calcium carbonate from solutions containing inorganic salts as a source of calcium(II) and carbonate ions. In this case, the precipitation of calcium carbonate involves a complex set

of processes of crystal nucleation and growth that is very sensitive to the chemical environment.⁵ The diverse atomic arrangements found in calcium carbonate materials (three crystalline polymorphs: calcite, vaterite, and aragonite; two hydrated metastable forms: monohydroxycalcite and calcium carbonate hexahydrate; and an unstable amorphous phase) can therefore be controlled by the addition of appropriate crystallization modifiers. These include metallic ions, surfactants,^{10,13} biopolymers,^{2,14-16} and synthetic polymers.^{2-6,9,17-25} Indeed, crystallization control is a critical requirement in the synthesis of many important materials.

In this context, it has been demonstrated that synthetic polymers alter the crystallization and they have consequently found extensive application in industry, for instance, as limescale inhibitors in boilers and water pipes. One common feature of polymers able to control the crystallization of calcium carbonate, such as poly(styrene sulfonate)^{5,9,23} and poly(acrylic acid),^{4,17,18,26-28} is that they are anionic (or contain anionic segments) and are therefore capable of interacting with calcium(II) ions and with the crystal surface itself.

The precipitation of calcium carbonate in the presence of polymeric crystallization modifiers differs from the

*e-mail: vschmidt@ufsm.br

conventional ion-by-ion growth. Instead, the crystallization usually begins with the formation of small particles of amorphous calcium carbonate (ACC), which are rapidly converted into more stable structures, particularly into calcite or vaterite primary particles.^{5,13} Through specific interaction with functional groups attached to the polymer, these particles are stabilized, thus retarding further growth. They can therefore aggregate and generate diverse morphologies including hollow spheres, spherules, dumbbells and disks, depending on the experimental conditions.

This article describes, for the first time at the best of our knowledge, the synthesis of submicrometer calcium carbonate particles, using the simplest approach of mixing solutions of calcium chloride and ammonium carbonate inorganic precursors in the presence of crystallization modifiers, and their application in the production of nanocomposites. We show how very small uniform spherical particles can be prepared in the presence of small amounts of the anionic homopolymer poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS). Under the same experimental conditions, we studied the effects of different polymer structures containing the carboxylic group (linear poly(acrylic acid); PAA), and of a pre-organized environment created by the selective distribution of Ca^{II} ions.

The surface-modified submicrometer calcium carbonate particles were then used to produce poly(ϵ -caprolactone) (PCL) composites. PCL has been attracting solid investment aimed at developing biodegradable polymeric materials.^{29,30} It is well-known that for most applications PCL-based materials require blending with other resins or filling with inorganic particles to further improve the processing and mechanical properties.²⁹⁻³³ Oscillatory rheology of PCL/polymer@CaCO₃ composites, where polymer@CaCO₃ refers to CaCO₃ nanoparticles coated with a polymer, in the melt state was used to establish the effects of polymer@CaCO₃ particles on the characteristic behavior of PCL.

Experimental

Materials

Calcium chloride, calcium nitrate, sodium carbonate, ammonium carbonate, poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS, weight-average molecular weight (Mw) = 70,000 g mol⁻¹) and polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS₆₀-*b*-PAA₃₀, Mw = 8,400 g mol⁻¹) were acquired from Sigma-Aldrich Co., and used as received. Poly(acrylic acid) (PAA, Mw = 7,200 g mol⁻¹) was obtained after hydrolysis of poly(*tert*-butyl acrylate), which was

synthesized by RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) polymerization following a procedure reported earlier.³⁴

Particle synthesis

Synthesis of polymer@CaCO₃ particles

In a typical experiment, calcium chloride was added to a previously prepared aqueous solution containing the homopolymer, which was first dissolved in water by direct dissolution. The resulting solutions contained 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂ and the polymer at different concentrations, as specified below. To this solution, 0.1 mol L⁻¹ (NH₄)₂CO₃ was added dropwise. During this process, the temperature was kept constant at 25 °C using a jacketed vessel. Immediately after the addition of (NH₄)₂CO₃, the resulting solution was centrifuged at 12,000 rpm for 2 h, and the precipitate was washed first with water and then with ethanol. Finally, solid samples were dried in a heated oven at 75 °C for 24 h. When indicated, the temperature was raised to 80 °C (heating rate = 5 °C min⁻¹) after the addition of the (NH₄)₂CO₃ was completed, and kept constant for 140 min.

Physical methods and techniques

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

KBr pellets were prepared using 2-3 mg of polymer@CaCO₃ particles. Background corrected spectra were recorded using a Bruker Tensor-27 spectrometer with 4 cm⁻¹ of resolution.

Powder X-ray diffraction (XRD)

XRD data were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) using a nickel absorber to filter K β radiation with a LYNXEYE XE 1-D detector. The measurement range was from 20° to 60° 2 θ angles with a step size of 0.02 degree and an exposure time of 500 ms *per* step.

Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA runs were conducted using a TA Instruments Q5000 apparatus at a heating rate of 10 °C min⁻¹ from room temperature to 700 °C. The nitrogen flow was maintained at 50 cm³ min⁻¹ during the analysis.

Scanning electron microscopy (SEM)

The particulate material was deposited on stubs covered with double-sided carbon adhesive tape. The stubs were then tapped gently to remove any excess material not adhered to the tape. Subsequently, particles remaining on

the stub were gold coated on an ion sputter. SEM images were acquired using a JEOL 55 M6360 microscope at an accelerating voltage of 20 kV.

Rheology

Rheological experiments were carried out on a stress-controlled rheometer (TA Instruments AR-G2) equipped with an environmental test chamber (ETC). The ETC was fitted with a standard parallel plate geometry accessory kit suitable for thermoplastics and rubbers. The composite material was loaded onto the plate equilibrated at 100 °C for 15 min. Subsequently, the gap was then closed to 100 μm using the exponential sample compression mode. The ETC chamber was then opened, and the excess sample was trimmed using a flat-ended tool while the bearing was locked to prevent rotation. Prior to the experiments, a conditioning step was applied to the sample by setting the temperature at 100 °C for 15 min at rest. Initially, a strain amplitude of 5% was applied in all dynamic tests to ensure that the deformation was within the linear viscoelastic regime. The linear viscoelastic region was determined by a strain sweep from 0.1 to 5% performed at a frequency of 1 Hz at 100 °C. Frequency sweeps were run at 100 °C over an experimental range of 0.06 to 628 rad s^{-1} and the

values for the viscoelastic properties, storage modulus (G') and loss modulus (G'') were determined. The polymer molecular structure dictates the magnitude and shape of the G' and G'' curves. Steady-state flow experiments were performed within the shear rate range of 0.01-10 s^{-1} .

Results and Discussion

The presence of PSS molecules in the crystallizing solution promoted a significant change in the morphology of the precipitated calcium carbonate inorganic particles (Figure 1). The SEM image of CaCO_3 obtained in the absence of PSS (Figure 1a) revealed the formation of large crystals with rhombohedral morphology, as expected under these experimental conditions.⁶ On the other hand, smaller particles with spherical morphology were obtained when precipitation occurred in the presence of PSS. As the homopolymer concentration increased (Figures 1b to 1d), the precipitated particles preserved their morphology, but the size decreased significantly, that is, to the submicrometer range (from ca. 4 down to 0.8 μm). The uniformity of both the shape and size of the spherical structures is a remarkable feature of such samples, as observed in Figure 1d.

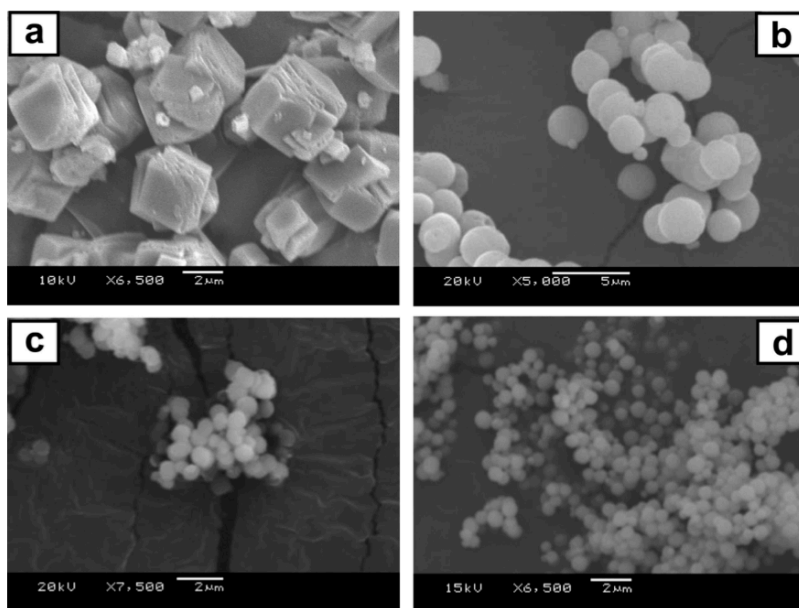


Figure 1. CaCO_3 particles precipitated from solutions containing no additive (a), and PSS@ CaCO_3 particles grown in the presence of 0.05 (b), 0.10 (c), and 2.00 mg mL^{-1} PSS (d). Experimental conditions: $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{CO}_3^{2-}] = 3:1$.

To gain an insight into the effect of this anionic polymer on the modulation of the CaCO_3 structure, the calcium carbonate crystal structure was determined by FTIR³⁵⁻³⁷ and the results are shown in Figure 2a. The absorption band at 714 cm^{-1} is characteristic of the most stable rhombohedral polymorph (calcite), and is not observed when CaCO_3 was precipitated in the presence of PSS. Instead, the vaterite phase is stabilized under these experimental conditions, as indicated by the absorption band at 745 cm^{-1} .³⁶ Whilst the addition of PSS modified the interaction between developing particles,^{19,38} ultimately leading to changes in the crystal structure of CaCO_3 particles from calcite to vaterite, the polymer concentration effects were limited to the particle diameter variations, that is, no structural changes were identified within the polymer concentration range used in this study. These results were corroborated by XRD data shown in Figure 2b. The measured powder patterns

were compared with the database Powder Diffraction Files (PDF) from the International Center of Diffraction Data (ICDD). The search results PDF 00-005-0586 and PDF 00-033-0268, corresponding to calcite and vaterite, respectively, match exactly with the expected compositions in each powder pattern.

The formation of spherical vaterite particles at a high $[\text{Ca}]:[\text{S}]$ ratio (3:1) with $[\text{Ca}] = 33\text{ mmol L}^{-1}$ and high polymer concentration is, in fact, favored over polycrystalline calcite aggregates, as noted previously elsewhere.⁵ However, much to our surprise, the diameter of the vaterite particles was very small. Samples synthesized in this study consisted of ca. 0.8 to $4\text{ }\mu\text{m}$ diameter particles, which are much smaller than the $20\text{-}\mu\text{m}$ analogs synthesized by Kulak *et al.*⁵ using poly(ethylene oxide)-*b*-poly(sodium 4-styrenesulfonate) amphiphilic block copolymers. This characteristic of the particles leads to the specific surface

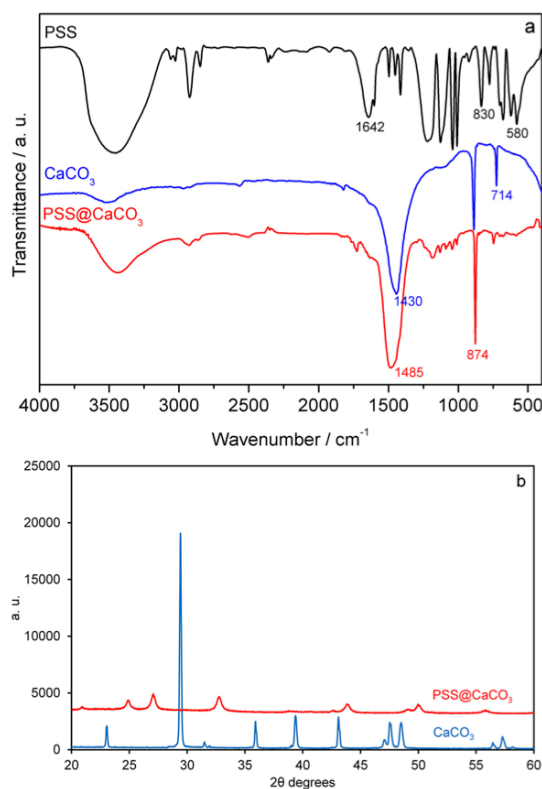


Figure 2. (a) FTIR spectra and (b) XRD patterns for neat PSS polymer and CaCO_3 particles precipitated in the absence and in the presence of 2.00 mg mL^{-1} PSS, as indicated.

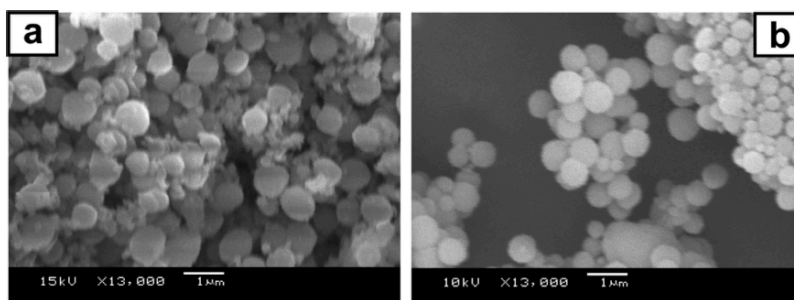


Figure 3. PSS@CaCO₃ particles prepared in the presence of 2.00 mg mL⁻¹ PSS and collected (a) immediately after the solution temperature reached 80 °C and (b) after 140 min at 80 °C.

area of this powder being at least two orders of magnitude higher, a feature that could prove attractive for applications in nanocomposite technology.

The formation of small particles (with a few micrometers down to the submicrometer range) has also been reported by Cölfen and Antonietti.³ In their study, the authors used a much more sophisticated polymer with a double hydrophilic block architecture, and bearing phosphonate groups, to attain crystal design control in the formation of microparticles by precipitation from concentrated calcium cation solutions, similarly to the work carried out in this study.

In the study reported herein, the decrease in the particle size from ca. 4 down to 0.8 μm on increasing the polymer concentration is related to the extent of adsorption of the anionic polyelectrolyte onto the calcium planes. The surface coverage by adsorption increases with the polymer concentration, thus blocking sites essential for the incorporation of a new solute into the crystal lattice, which eventually reduces the crystal growth.³⁸

Besides additives, such as homo- and block copolymers, the temperature can also play a significant role in the control of the calcium carbonate structure.^{7,20,39} We evaluated the effect of the temperature on the CaCO₃ particle morphology after the addition of CO₃²⁻ ions to the solution containing Ca²⁺ by raising the temperature from 25 to 80 °C with a heating rate of 5.0 °C min⁻¹.

The SEM analysis of CaCO₃ samples collected by crystallization from solutions containing PSS, after heating at 80 °C (Figure 3a), revealed that several particles lost their initial spherical morphology. The particle morphology was clearly heterogeneous, in contrast to particles recovered from the synthesis medium at 25 °C (Figure 1d). Indeed, the FTIR spectrum for the CaCO₃ particles sampled from the solution immediately when the temperature reached 80 °C exhibits a singular feature (Figure 4a); the appearance

of the lattice H₂O libration or translation band at 580 cm⁻¹ is indicative of the formation of a CaCO₃·xH₂O hydrated phase.⁴⁰ The water molecules are bound to the inorganic structure because the intensity of the characteristic band of free water molecules at ca. 3500 cm⁻¹ does not correlate with the absorption intensity at 580 cm⁻¹. Thermogravimetric analysis (Figure 5 and Table 1) confirmed a significant increase in the water content on raising the temperature of the crystallizing solution from 5% (m/m) at 25 °C to 14% (m/m) at 80 °C. The difference in terms of water content can be readily seen from the first weight loss process, which is observed below 200 °C.

The hydrated CaCO₃ structure identified soon after increasing the temperature to 80 °C is, however, not stable. The particles that had lost their spherical shape upon heating clearly recovered it when the reaction mixture was kept at 80 °C for 140 min. This transition is favored by the

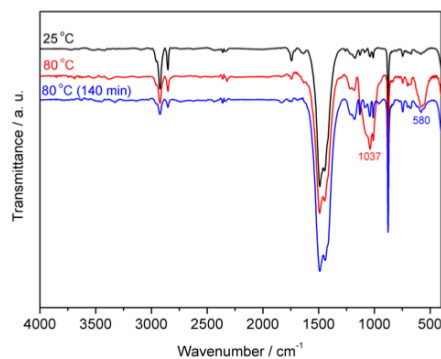


Figure 4. FTIR spectra of PSS@CaCO₃ particles prepared in the presence of 2.00 mg mL⁻¹ PSS and recovered at three different stages: immediately after the synthesis at 25 °C, when the solution temperature reached 80 °C, and after 140 min at 80 °C, as indicated.

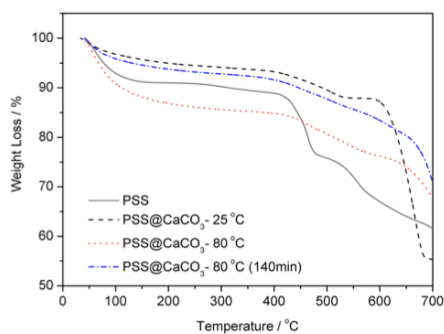


Figure 5. Thermogravimetric analysis of PSS polymer and PSS@CaCO₃ particles collected at three different stages during the synthesis: immediately after the synthesis at 25 °C, or when the solution temperature reached 80 °C, or after 140 min at 80 °C, as indicated.

poor stability of the crystalline CaCO₃·xH₂O phases under ordinary conditions.⁴¹ This process is also accompanied by a decrease in the average particle diameter from 0.8 to 0.5 μm, as the results shown in Figure 3 reveal. These structural and morphological changes are due to the temperature only, as the material collected at 25 °C either immediately after the addition of ammonium carbonate (standard protocol used in this study) or after 140 min were found to be the same.

The phase selection of calcium carbonate and the morphology of the resulting particles are strongly related to the interaction between the polymer and amorphous precursor developing particles, as the findings obtained in the presence of PAA and PS-*b*-PAA demonstrate. SEM imaging verified the formation of much larger

polycrystalline spherical particles (Figure 6) when PSS was replaced by PAA under the same experimental conditions (i.e., at high [Ca]:[S] ratio (3:1) with [Ca] = 33 mmol L⁻¹ and high polymer concentration).

The particles consisted predominantly of microspheres made of a collection of calcite polycrystallite aggregates (see Figure 6c), although the samples were somewhat heterogeneous at low polymer concentration (see Figures 6a and 6b). This observation is in agreement with the previously known stability of the calcite structure, with polycrystalline aggregates being more stable than regular microspheres under the specified conditions.⁵ The calcite structure was confirmed by the appearance of its typical FTIR absorption bands (see above) on the spectrum of a representative PAA@CaCO₃ sample shown in Figure 7a, as well as by the corresponding XRD pattern shown in Figure 7b.

Interestingly, we observed the presence of holes in almost all of the particles of the samples synthesized using PAA as a crystallizing solution modifier (see Figure 6). The formation of holes in calcite particles has been previously reported by Loges *et al.*¹⁹ In that study, however, particles were grown over self-assembled monolayers, and the formation of holes was attributed to the adhesion of particles to the surface and their subsequent movement from the original position, thus causing the outer surface to break. In our case, this series of events (i.e., adhesion to the surface followed by breaking away leaving a patch of material on the surface and a hole on the particle) is not present. Cai *et al.*⁹ reported the formation of hollow vaterite nanospheres from amorphous calcium carbonate solid particles, controlled by the presence of PSS and water.

Table 1. Results of thermogravimetric analysis of PSS polymer, CaCO₃ precipitate, and PSS@CaCO₃ particles

Sample	T _i / °C	T _f / °C	Weight loss / %	Weight loss related to
CaCO ₃	180	480	3	H ₂ O
	480	700	25	CaCO ₃
PSS	25	145	9	H ₂ O
	220	480	15	PSS
	480	700	15	CaCO ₃
	25	220	5	H ₂ O
PSS@CaCO ₃ - 25 °C	375	559	6	PSS
	559	700	33	CaCO ₃ + PSS
	25	290	14	H ₂ O
	372	598	8	PSS
PSS@CaCO ₃ - 80 °C	598	700	9	CaCO ₃ + PSS
	25	214	7	H ₂ O
PSS@CaCO ₃ - 80 °C - 140 min	338	547	7	PSS
	547	700	10	CaCO ₃ + PSS

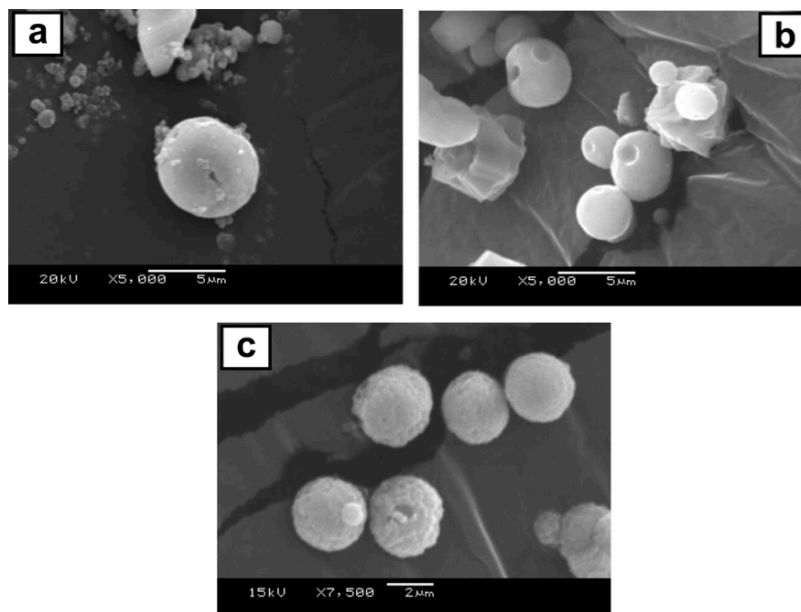


Figure 6. PAA@CaCO₃ particles precipitated from solutions containing (a) 0.05; (b) 0.10; and (c) 2.00 mg mL⁻¹ PAA.

On applying a much simpler experimental protocol than Cai *et al.*,⁹ we did not observe holes in the vaterite particles prepared in the presence of PSS.

The holes evidenced in the present study in the presence of PAA are attributed to a combination of two effects: (i) local (i.e., at the hole formation site) redissolution of freshly precipitated calcium carbonate, and (ii) osmotic flow. The first effect is due to a local high concentration of PAA that develops inside the particles during precipitation. The dissociation of Ca^{II}/PAA complexes is one of the steps preceding the solid precipitation, and it generates a local increase in the PAA concentration (that is, the PAA is released to the medium and its concentration consequently increases). Under such conditions, freshly precipitated calcium carbonate can then be redissolved in a process governed by equilibrium displacement towards the formation of Ca^{II}/PAA complexes at certain points on the particles, eventually resulting in a hole, which will ultimately serve as a release valve for the high concentration of PAA inside the particle.⁹ This process is also favored by the osmotic pressure imbalance that evolves from a combination of osmotic flow and concentration changes. This is not observed in the presence of PSS because of its weaker interaction with Ca²⁺ cations as compared to PAA.

We also tested the hypothesis that the morphology of calcium carbonate particles can be controlled by letting Ca^{II} interact with PAA segments in a volume featuring some degree of pre-organization. To this aim, a PS-*b*-PAA linear block copolymer system that self-assembled into core-shell spherical micelles of 25 nm diameter in aqueous solution was used. PAA constitutes the micellar shell, which is also where Ca^{II} will preferentially be located given the favorable Ca^{II}/PAA interaction. In spite of such a strong change in the distribution of Ca^{II} ions in solution, the results revealed a rather poor control of the PS-*b*-PAA@CaCO₃ particle size and morphology. Large crystals with rhombohedral morphology were clearly abundant between the polydisperse spherical particles at any polymer concentration within the range of 0.01-2.0 mg mL⁻¹ (see Figure 8). The FTIR analysis (Figure 7a) suggested that the samples are composed of calcite (typical IR absorption band at 714 cm⁻¹) and vaterite (typical IR absorption band at 745 cm⁻¹) phases in these samples. The XRD results (Figure 7b) confirmed the presence of calcite and vaterite phases.

The representative polymer@CaCO₃ particle systems described above were then used to prepare PCL-based composites, of which the rheological behavior was

accessed by oscillatory rheology. Whilst the effective dispersion of particles in the polymer matrix still

remains highly challenging, good particle dispersion at a concentration of 4% polymer@CaCO₃ in the PCL matrix

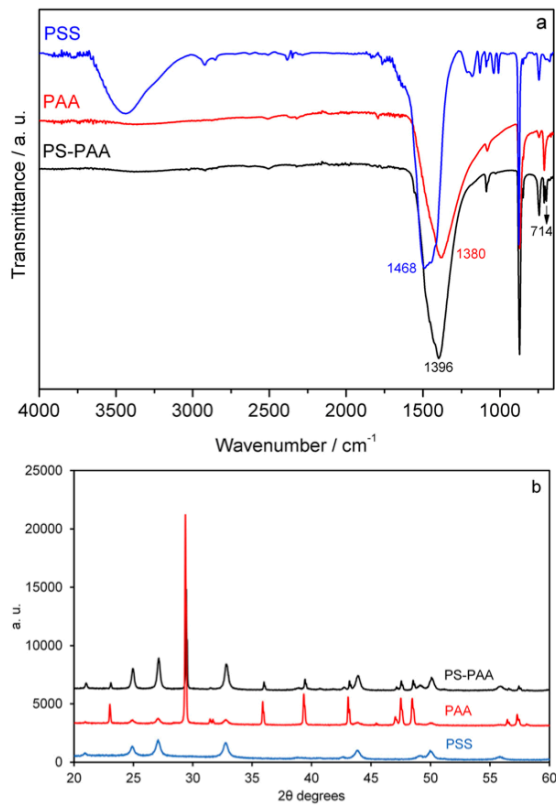


Figure 7. (a) FTIR spectra and (b) XRD patterns of polymer@CaCO₃ particles precipitated from crystallizing solutions containing either 0.10 mg mL⁻¹ PSS, PAA or PS-*b*-PAA, as indicated.

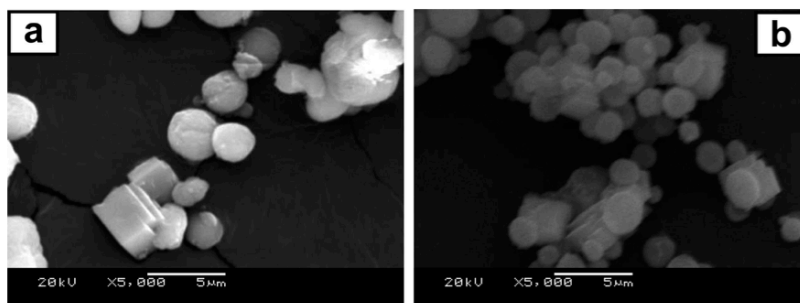


Figure 8. PS-*b*-PAA@CaCO₃ particles precipitated from solutions containing (a) 0.05 and (b) 0.10 mg mL⁻¹ PS-*b*-PAA.

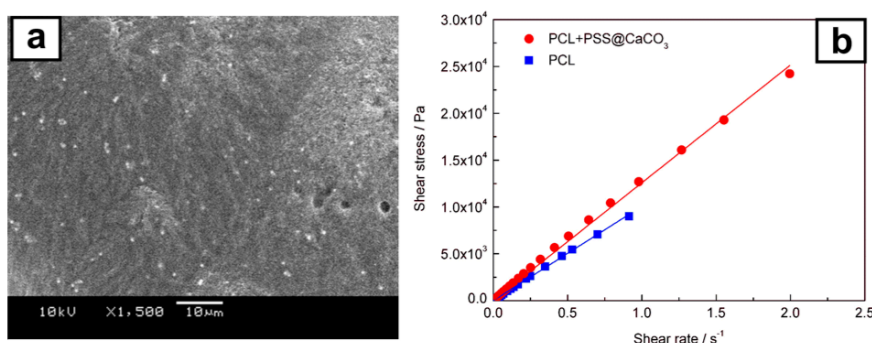


Figure 9. (a) SEM image of a PSS@CaCO₃/PCL composite (4% PS@CaCO₃), and (b) corresponding relationship between shear stress and shear rate compared with neat PCL.

was evidenced by SEM imaging. This can be clearly seen in Figure 9a, which shows a typical SEM micrograph of the 4% PSS@CaCO₃/PCL composite. Well-dispersed particles in this sample significantly improve the melt viscosity, that is, by approximately 30% (from 10.2 to 13.5 kPa s).

Conclusions

A strong point of interest in relation to small calcium carbonate particles is the possibility of producing materials with a large surface area. Based on the results of this study, we conclude that submicrometer calcium carbonate particles can be synthesized from very simple inorganic salts, without the need to generate CO₂ gas *in situ*, using homopolymers as the crystallization modifiers. This can be achieved in the presence of small amounts of the anionic homopolymer poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS). The vaterite crystal phase of calcium carbonate is stabilized by PSS. Heating should be avoided to prevent broadening in the particle size distribution through a mechanism that involves the formation of an unstable phase.

We also observed that a pre-organized environment created by the selective distribution of Ca²⁺ ions in the shell of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) core-shell spherical micelles revealed rather poor control of the crystal growth size and morphology.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from CNPq (Grant No. 475682/2012-2) and FAPERGS (Grant No. 12/2642-4). The authors are grateful to PhD Aleir A. F. de Paris for assistance with the SEM measurements and to the Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIME-UFSM) for the TGA measurements.

References

- Osswald, T. A.; Menges, G.; *Materials Science of Polymers for Engineers*, 2nd ed.; Hanser Publications: Kempten, Germany, 2003.
- Butler, M. F.; Glaser, N.; Weaver, A. C.; Kirkland, M.; Heppenstall-Butler, M.; *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 781.
- Cölfen, H.; Antonietti, M.; *Langmuir* **1998**, *14*, 582.
- Donnet, M.; Aimable, A.; Lemaître, J.; Bowen, P.; *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12058.
- Kulak, A. N.; Iddon, P.; Li, Y.; Armes, S. P.; Cölfen, H.; Paris, O.; Wilson, R. M.; Meldrum, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3729.
- Naka, K.; Chujo, Y.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3245.
- Babou-Kammoe, R.; Hamoudi, S.; Larachi, F.; Belkacemi, K.; *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90*, 26.
- Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1309.
- Cai, A.; Xu, X.; Pan, H.; Tao, J.; Liu, R.; Tang, R.; Cho, K.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11324.
- Barhoum, A.; Van Lokeren, L.; Rahier, H.; Dufresne, A.; Van Assche, G.; *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 7908.
- Thenepalli, T.; Jun, A.; Han, C.; Ramakrishna, C.; Ahn, J.; *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32*, 1009.
- Gong, L.; Yin, B.; Li, L. P.; Yang, M. B.; *Int. Polym. Process.* **2015**, *30*, 217.
- Zou, Z.; Bertineti, L.; Politi, Y.; Jensen, A. C. S.; Weiner, S.; Addadi, L.; Fratzl, P.; Habraken, W. J. E. M.; *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4237.
- Olderøy, M. Ø.; Xie, M.; Strand, B. L.; Draget, K. I.; Sikorski, P.; Andreassen, J.-P.; *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 520.
- Barz, M.; Götze, S.; Loges, N.; Schüler, T.; Theato, P.; Tremel, W.; Zentel, R.; *Eur. Polym. J.* **2015**, *69*, 628.
- Abebe, M.; Hedin, N.; Bacsik, Z.; *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3609.

17. Cai, G.-B.; Zhao, G.-X.; Wang, X.-K.; Yu, S.-H.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12948.
18. Guillemet, B.; Faatz, M.; Gröhn, F.; Wegner, G.; Gnanou, Y.; *Langmuir* **2006**, *22*, 1875.
19. Loges, N.; Graf, K.; Nasdala, L.; Tremel, W.; *Langmuir* **2006**, *22*, 3073.
20. Yu, J.; Lei, M.; Cheng, B.; Zhao, X.; *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 681.
21. Yue, L.; Jin, D.; Shui, M.; Xu, Z.; *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1007.
22. Yue, L.; Zheng, Y.; Jin, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 538.
23. Yu, J. G.; Guo, H.; Davis, S. A.; Mann, S.; *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 2035.
24. Trushina, D. B.; Bukreeva, T. V.; Antipina, M. N.; *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1311.
25. Cantaert, B.; Verch, A.; Kim, Y.-Y.; Ludwig, H.; Paunov, V. N.; Kröger, R.; Meldrum, F. C.; *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4994.
26. Lu, Y.; Mei, Y.; Schrinner, M.; Ballauff, M.; Möller, M. W.; Breu, J.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7676.
27. Bastakoti, B. P.; Guragain, S.; Yokoyama, Y.; Yusa, S.-i.; Nakashima, K.; *Langmuir* **2011**, *27*, 379.
28. Huang, S.-C.; Naka, K.; Chujo, Y.; *Langmuir* **2007**, *23*, 12086.
29. Albertsson, A.-C.; Varma, I. K.; *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
30. Labet, M.; Thielemans, W.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484.
31. Liu, H.; Han, C.; Dong, L.; *Polym. Compos.* **2010**, *31*, 1653.
32. Liang, J.-Z.; Zhou, L.; Tang, C.-Y.; Tsui, C.-P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2940.
33. Tuba, F.; Oláh, L.; Nagy, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2587.
34. Du, W.; Nyström, A. M.; Zhang, L.; Powell, K. T.; Li, Y.; Cheng, C.; Wickline, S. A.; Wooley, K. L.; *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2826.
35. Adler, H. H.; Kerr, P. F.; *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 839.
36. Vagenas, N. V.; Gatsouli, A.; Kontoyannis, C. G.; *Talanta* **2003**, *59*, 831.
37. Shui, M.; Yue, L.; Xu, Z.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 441.
38. Yang, M.; Jin, X.; Huang, Q.; *Colloids Surf. A* **2011**, *374*, 102.
39. Vucak, M.; Pons, M. N.; Peric, J.; Vivier, H.; *Powder Technol.* **1998**, *97*, 1.
40. Tili, M. M.; Amor, M. B.; Gabrielli, C.; Joiret, S.; Maurin, G.; Rousseau, P.; *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 10.
41. Brečević, L.; Nielsen, A. E.; *J. Cryst. Growth* **1989**, *98*, 504.

Submitted: February 18, 2016

Published online: June 30, 2016

FAPERGS/CAPES has sponsored the publication of this article.