



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020013250-4 A2



(22) Data do Depósito: 26/06/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 11/01/2022

(54) **Título:** POLIMERIZAÇÃO IN SITU LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA

(51) **Int. Cl.:** C08L 33/12; C08F 2/04; C08F 2/06; B82Y 40/00.

(52) **CPC:** C08L 33/12; C08J 2333/12; C08F 2/04; C08F 2/06; B82Y 40/00; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** JOSÉ LAMARTINE SOARES SOBRINHO; AMANDA DAMASCENO LEÃO; KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO; LINDOMAR AVELINO DA SILVA; JABSON HERBER PROFIRO DE OLIVEIRA; MÔNICA FELTS DE LA ROCA SOARES.

(57) **Resumo:** POLIMERIZAÇÃO IN SITU LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA. A presente patente de invenção descreve a síntese de nanocompósitos duplos de hidróxidos e polimetilmetacrilato (PMMA-HDL) por polimerização a granel. A síntese envolve uma polimerização in situ, com iniciação radicalar, sem organofilização do HDL e sem o uso de solventes. Os dados de ICP-OES mostram uma relação $M2+ / M3+$ de 1,68 para $Mg2Al$ e 2,26 para $Zn2Al$. Os dados de difração de raios X indicam a formação de nanocompósitos ($d = 35\text{\AA}$), sugerindo que a reação ocorre em um microambiente formado nos domínios intercalares do HDL. As imagens AFM confirmam a esfoliação do HDL nas camadas espessas de 80-120 nm e 50-150 nm para as Zn: PMMA e Mg: PMMA, respectivamente. Os espectros de FTIR mostram a presença do grupo éster em 1723 cm^{-1} e 1143 cm^{-1} correspondente ao PMMA, comprovando sua formação durante a polimerização in situ na presença de HDL. A Análise de Componentes Principais (PCA) mostrou a formação de grupos distintos no PC2 para nanocompósitos com proporções 1 e 2% com significância de 12% e 39%, atribuídos ao tipo de cátion divalente utilizado, zinco ou magnésio. Os dados de termogravimetria, calorimetria diferencial de (...).

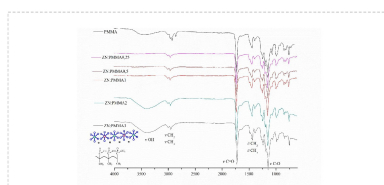


Figura 6a

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA

Campo da invenção

01. A presente patente descreve o processo de obtenção de compósitos constituídos por Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e Polimetilmetacrilato de metila (PMMA) por polimerização *in situ* sem uso de solventes, sem etapa de organofilização e com comprovada estabilidade térmica para aplicação na indústria farmacêutica.

Fundamentos da invenção

02. Os compósitos têm atraído a atenção de pesquisadores e da indústria porque a adição de partículas de argila aos polímeros pode melhorar as propriedades desses materiais (Wang, 2009). Em 1989, a indústria automotiva começou a usar compósitos contendo argilas de troca catiônica para obter materiais com melhores propriedades mecânicas (Basu et al., 2013, Prado, Bartoli, 2018), retardamento de chama (Zanetti et al., 2012, Gilman, 1999), propriedades de barreira a gás (Alexandre, Dubois, 2000) e proteção contra corrosão (Yeh et al., 2002; Yeh et al., 2001).

03. No campo medicinal, esses compósitos foram aplicados para o desenvolvimento de novos sistemas de liberação de medicamentos, modificando suas taxas de dissolução, cinética de liberação, estabilidade térmica e as propriedades tecnológicas dos sistemas nos quais estão incorporados. (Shah et al., 2018; Deleon et al., 2012; Chung; Simmons; Poole-Warren, 2011)

04. Atualmente, os hidróxidos duplos em camadas (LDH) têm despertado grande interesse na fabricação de compósitos devido à sua grande área superficial, capacidade de adsorção, intercalações de ânions e a possibilidade de obtê-los através de várias rotas sintéticas. Consequentemente, várias composições e métodos para associação com outros ânions foram demonstrados, além de maior controle em relação à sua qualidade e propriedades estruturais. (Leão et al., 2019a; Leão et al, 2019b; Soares-Sobrinho et al., 2019; Soares-Sobrinho et al., 2019; Barik et al., 64 2018; Carvalho et al., 2018; Liu et al., 2006)

05. O polimetilmetacrilato (PMMA) tem sido amplamente estudado em associação com materiais inorgânicos, o que levou ao desenvolvimento de novos compósitos. (Prado; Bartoli, 2018;

Ding et al., 2008; Wang et al., 2013) Vários métodos e tipos de HDL já foram associados ao PMMA para obter compósitos de embalagem, sistemas de liberação e reforço de polímeros (artigos descritos em tabela em material suplementar). No entanto, HDL não é fácil de delaminar porque a alta densidade de carga da lamela e o alto teor de ânions resultam em interações eletrostáticas fortes e um caráter hidrofílico significativo, assim métodos de esfoliação Top Down, como organofilização (undecenoato, dodecil sulfato e estearato), sonicação e uso de solventes apropriados são usados como estratégias. (Whang, O'Hare, 2012; Nogueira et al., 2011; Ding et al., 2008; Wang, Wang, Chen, 2005; Chen, Feng, Qu, 2004; Wang et al., 1998;)

06. Várias patentes envolvendo a produção de compósitos contendo PMMA já foram depositadas, como a patente intitulada “Polymethyl methacrylate-titanate nanocomposite material” CN104418962A que aborda a preparação do compósito polimetilmetacrilato-titanato. Assim como patentes contendo compósitos com HDL, como a patente intitulada “Exfoliated polystyrene-clay nanocomposite comprising star-shaped Polymer”US20040068038A1 que protege o método de obtenção de nanocompósitos feitos com um poliestireno e HDL e a patente intitulada “Method of producing hybrid polymer-inorganic materials US20060257485A1”. No entanto, não foram encontradas patentes que utilizam o método descrito nesta presente invenção.

07. Ao contrário dos métodos e das patentes citadas anteriormente, nosso objetivo é a obtenção de compósitos sem a necessidade de modificar a superfície do HDL e sem a adição de solventes, tornando o processo mais rápido, de baixo custo e fornecendo compósitos esfoliados com maior estabilidade térmica em relação ao Homopolímero de PMMA. Para isso, o monômero de metacrilato de metila (MMA) foi trocado por íons e polimerizado in situ nos domínios interlamelares de HDL Mg₂Al e Zn₂Al.

Breve descrição dos desenhos

08. A figura 1 contém a representação da reação de polimerização do PMMA nas lamelas HDL, causando esfoliação e difratogramas de Zn₂Al, Mg₂Al e do compósito.

09. A tabela 1 contém as distâncias interplanares de HDL e compósitos.

10. A figura 2 contém a imagem AFM das nanopartículas esfoliadas depositadas em um substrato de mica MFA: PMMA-Mg -Imagem 3D (A), PMMA-Zn - Imagem 3D (B), PMMA-Mg - Imagem Z-PHASE (C), PMMA -Zn - Imagem Z-PHASE (D) e tamanho médio de partícula (E) com barras de tamanho máximo e mínimo. Escala de tamanho de 10 µm imagens com resolução de 512 pixels.

11. A figura 3 demonstra os AFM das amostras: PMMA-Mg e PMMA-Zn. Imagens com uma escala de tamanho de 10 μm com resolução de 512 pixels.

12. A figura 4 representa a reação de polimerização do PMMA (com base em Odian, 2004)

13. A figura 5 contém os espectros de infravermelho de PMMA e MMA.

14. A figura 6 contém os espectros infravermelhos de compósitos.

15. A figura 7 possui a designação de bandas na região de infravermelho médio.

16. A tabela 2 contém a descrição dos eventos termogravimétricos do PMMA e dos compósitos PMMA: Mg₂Al e PMMA: Zn₂Al. Nota: O conjunto 0,1 é a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial (temperatura inicial). TTM é a temperatura máxima de degradação. $\Delta T_{\text{onset 0.1}}$ é a diferença entre as temperaturas do composto e do início do polímero.

17. A figura 8 contém a análise do componente principal de Zn: PMMA X Mg: PMMA para as proporções respectivas de 251 0,25% (a), 0,5% (b), 1% (c) e 2% (d).

18. A figura 9 contém as curvas exploratórias de calorimetria diferencial dos compósitos e PMMA sob uma atmosfera de N₂.

Descrição da invenção

19. Esta patente de processo descreve a obtenção de nanocompósitos constituídos por Polimetilmetacrilato de metila (PMMA) e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) do tipo Zn₂Al e Mg₂Al obtidos por polimerização *in situ* sem uso de solventes, sem organofilização e sem etapas de sonicação. Os compósitos foram caracterizados por difratometria de raio X, microscopia de força atômica, determinação de metais por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, infravermelho próximo com transformada de Fourier, análise de componentes principais (PCA), termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, cálculos de energia de ativação e apresentaram comprovada estabilidade térmica para aplicação na indústria farmacêutica.

Exemplos de concretizações da invenção

20. Metacrilato de metila (MMA), peróxido de benzoíla (PBO), MgCl₂.6H₂O, KOH, AlCl₃.6H₂O e reagentes anidros de ZnCl₂ foram obtidos da Sigma Aldrich®. Solventes metanol foi obtido da Merck.

21. Para caracterizar o PMMA sintetizado, padrões de difração de raios-x usando um difratômetro Rigaku MiniFlex. Os raios X foram gerados por um ânodo Cu (K α) ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$)

operado a 30 kV e 15 mA, com um filtro de Ni, na faixa de varredura (2θ) de $1,5^\circ$ a 70° a passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Os resultados foram analisados de acordo com a equação de Bragg:

$$\text{(equação 1)} \quad n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda, d corresponde ao espaçamento interplanar e $\sin \theta$ corresponde ao seno. As análises químicas de (ICP-OES) foram realizadas em duplicata em um analisador Perkin Elmer Modelo 2400.

22. A microscopia de força atômica foi realizada utilizando o equipamento TT-AFM (AFM 96 Workshop - EUA) em modo de contato intermitente, com pontas TED PELLA (TAP300-97 G10) a uma frequência de amplitude de aproximadamente 237 kHz. A suspensão foi preparada a uma concentração de 5 mg/mL e deixada por 30 min em um banho de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota de 10 μL das amostras de PMMA-Mg e PMMA-Zn foi depositada em uma superfície de mica e deixada por 15 minutos em temperatura ambiente para secagem, seguida de duas lavagens com água Milli-Q e secagem adicional para realizar a análise. (Wu et al., 2007)

23. Gwyddion 2.45 foi usado para processar imagens e obter o tamanho de nanopartículas (nanômetros). A análise estatística dos resultados foi realizada usando o software GraphPad Prism 6. Para obter o tamanho médio, foi aplicado o teste t. Resultados expressos como média $\pm$ erro padrão da média (MEV) e valor de $P < 0,05$ foram considerados estatisticamente significantes.

24. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , no modo de transmitância, com uma resolução de 4 cm^{-1} usando um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 série. A análise de possíveis interações também foi avaliada através da Análise de Componentes Principais (PCA) usando Unscramb 9.7.

25. Além disso, uma calorimetria de varredura diferencial simultânea (DSC) e termogravimetria (TGA) foram realizadas usando uma Mettler Toledo Star® SW 114 12.10 sob uma atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 25 a 700°C .

26. A energia de ativação (E_a) para a decomposição térmica dos compósitos foi obtida pelo método proposto por Coats e Redfern e revisada por Johnson e Gallagher (1972).

27. O HDL foi sintetizado por co-precipitação a pH constante em solução metanólica não aquecida. (Leão, 2019a; Miyata, Okada, 1977) A configuração da síntese consistiu em um balão de três tubulações acoplado a funis adicionais e um eletrodo. KOH ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi adicionado a um dos funis. A outro funil, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$) e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$) foram adicionados gota a gota ao balão ($\text{pH } 9,5 \pm 0,5$) para Mg_2Al . Para LDH Zn_2Al , soluções de KOH ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ZnCl_2 anidro ($6,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$) e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$) foram adicionadas gota a gota ao balão ($\text{pH } 7,5 \pm 0,5$).

28. O sistema foi mantido sob uma atmosfera de nitrogênio com agitação magnética. Após a síntese, o LDH permaneceu em maturação por 24 h, foi então centrifugado e lavado com água seguido de metanol e, finalmente, seco em estufa a 50°C .

29. O MMA geralmente contém inibidores que podem influenciar o rendimento da polimerização, necessitando, portanto, de um processo de purificação. Sob agitação suave, o MMA foi filtrado e armazenado a -15°C para cristalizar a água residual. Após 12h de armazenamento, as partículas de gelo foram removidas e o MMA puro foi armazenado em um freezer. Para remover o inibidor da hidroquinona, o MMA foi lavado com hidróxido de sódio a 5% (m / v) e água destilada e, em seguida, coletado em um balão contendo cloreto de cálcio. O PBO foi solubilizado em clorofórmio ($30 \mu\text{g} / \text{mL}$), precipitado em metanol e armazenado a -15°C . Os cristais foram filtrados e secos em estufa a 40°C até atingir uma massa constante de 140.

30. Antes da reação, o MMA e o LDH foram agitados por 20 min. Os compósitos PMMA: Mg_2Al e PMMA: Zn_2Al foram obtidos nas proporções de 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 144 e 3% de LDH (m/m) (97: 3). A polimerização foi realizada com PBO a 1% (m/m) em relação ao MMA, sob atmosfera atmosférica e com agitação magnética por 2 h a 80°C . O sistema foi então removido do agitador e deixado de lado por 24 h para concluir a polimerização. Para obter um controle de PMMA, foi utilizado o mesmo método, mas sem a adição de LDH. Após a secagem, os filmes compósitos foram criogênicos moídos com nitrogênio líquido para obter o pó e a caracterização. (Moyo et al., 2007)

31. A caracterização dos dados de ICP-OES compostos por PMMA-LDH mostra a relação M_2/M_3 + de 1,68 para Mg_2Al e 2,26 para Zn_2Al . Os padrões de difração de raios X mostram que o LDL Zn_2Al e Mg_2Al (Figura 1) exibem os picos característicos de um LDH. A distância (d_{hkl}) para o avião (110), obtida pela equação de Bragg (1), é consistente com os dados relatados

por Miyata (Wang, 2013; Forano et al., 2006; Miyata, 1975) e com o parâmetro cristalográfico a , que corresponde à distância entre cátions ($a = 2Xd110$) também estão de acordo com os valores da literatura. Os valores dos ângulos e as respectivas distâncias interplanares estão descritos na Tabela 1.

32. Para os compósitos, o deslocamento do pico basal indica a esfoliação do LDH. O sinal que ocorre a $2\theta = 2,5^\circ$ corresponde a uma distância interplanar de $35 \text{ \AA}$ que, de acordo com a literatura, é consistente com a esfoliação das lamelas.

33. O monômero tem um tamanho reduzido e pode penetrar entre as lamelas, assim, o crescimento da cadeia polimérica durante a polimerização in situ ocorre dentro dos domínios de intercamadas (polimerização entre camadas) e leva ao aumento progressivo do comprimento da cadeia polimérica. A intercalação do MMA ($C_5O_2H_8$) foi possível devido ao pH do monômero, a remoção do inibidor de hidroquinona com NaOH leva à ionização do MMA (pH) e permite sua intercalação no LDH.

34. A capacidade de intercalação dos ânions acrilato entre as lamelas LDH já foi demonstrada por Tanaka et al. (1989) realizaram polimerização in situ do ácido acrílico (AA) ($C_3O_2H_4$) em LDH sem organomodificação, obtendo a intercalação de na cadeia polimérica.

35. No entanto, para 2% e 3% de Mg_2Al e para 1%, 2% e 3% de Zn_2Al , apenas o pico 006 deslocado em relação ao LDH é observado. Isso sugere que as camadas de empilhamento nessas amostras são parcialmente separadas, formando uma estrutura de PMMA esfoliada/intercalada. A Figura 1 ilustra o LDH esfoliado e intercalado com PMMA. Na estrutura esfoliada, a delaminação do LDH está completa. Essas camadas individuais criam uma grande área de superfície de contato com a matriz, promovendo ligações mais fortes em maior número, e permitindo sinergismo completo entre a matriz e o LDH. (Chowdhury, Bhattacharyya, 2015).

36. Nas imagens 2 e 3 é possível observar no AFM 2D (AMPL) o diâmetro das lamelas nanocompósitos esfoliados e a distribuição de tamanhos de 80-120 nm e 50-150 nm para Zn: PMMA e Mg: PMMA, respectivamente. No 3D AFM (PHASE), observa-se a espessura das lamelas esfoliadas na ordem dos micrômetros, conforme relatado na literatura e corroborando os dados de DRX para obtenção de nanocompósitos. (Song, Hu, 2014; Abellán et al, 2010)

37. A polimerização do MMA, que é um monômero vinílico, ocorreu por uma reação de adição de radical livre na ligação dupla da molécula. Portanto, a ligação dupla do monômero desaparece quando o polímero é formado, como pode ser visto na representação sintética da reação de polimerização na Figura 4. A ausência de bandas entre 1680 e 1620 cm^{-1} da $\text{C}=\text{C}$ O grupo presente no MMA no espectro do FTIR confirma o sucesso da reação de polimerização do PMMA. (Figura 5)

38. Os espectros de absorção no infravermelho de Mg_2Al e Zn_2Al LDH na Figura 5 mostram bandas entre 700 e 800 cm^{-1} , típicas de LDH contendo cloreto. Bandas maiores na região 3500 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento do grupo hidroxila das moléculas de água de hidratação e aos grupos hidroxila das lamelas comuns a todos os LDH, enquanto a faixa de absorção próxima a região de 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular das ligações OH. (Cheng et al., 2013)

39. Os espectros demonstram bandas principais correspondentes ao PMMA, comprovando sua formação durante a polimerização in situ na presença de LDH. A presença do grupo éster é observada por estiramento de carbonil a 1723 cm^{-1} e o grupo C-O a 232 1143 cm^{-1} . A presença dos grupos CH_2 e CH_3 é demonstrada por dobras em 1439 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , respectivamente, e um alongamento C-H em 2949 cm^{-1} . Na Tabela 2, atributos das principais bandas encontradas nos espectros da Figura 6 são tabulados.

40. Em 2% e 3% de PMMA: Zn_2Al , a aparência da banda a 3100 cm^{-1} corresponde aos hidroxilos que compõem a octaedra das lamelas de LDH. Visualmente, os dados de FTIR não mostram distinção entre nanocompósitos, no entanto, através da Análise do Componente Principal (PCA), observa-se que os nanocompósitos Zn: PMMA X Mg: PMMA. Pode-se observar, nas porcentagens de 1 e 2% de LDH, a formação de grupos distintos em PC2, com significância de 12% e 39%. No entanto, para a menor porcentagem de LDH, não é possível observar a separação em nenhum dos PCs. (Figura 7). Essas diferenças podem ser atribuídas ao tipo de cátion divalente usado, magnésio ou zinco. Lee, Kwun, Kang (1986) também aplicaram o PCA para dados de análise de ativação de nêutrons de 20 porcelanas e as diferenças encontradas também foram atribuídas ao tipo de cátion de cada material.

41. A decomposição térmica do PMMA em atmosfera inerte corresponde à despolimerização e formação de PMMA. O processo ocorre em três etapas: 1) despolimerização

iniciada por segmentos frente a frente, 2) despolimerização iniciada em pontos de terminação insaturados e 3) despolimerização aleatória. (Kashiwagi, 1986) Observa-se a partir dos dados termogravimétricos (Figura 8) que a presença de LDH não altera o mecanismo de decomposição do PMMA, mas retarda o primeiro evento de decomposição dentro dos compósitos, resultando em ligeira estabilização do polímero. Esses dados foram confirmados pelo aumento da energia de ativação (E_a) para o primeiro estágio de decomposição do composto em relação a E_a para PMMA ($77,21 \text{ kJ} \cdot \text{K}$) (Tabela 3).

42. Os compósitos PMMA-Mg₂Al mostram um atraso no primeiro estágio de decomposição para todas as proporções testadas. Estes resultados são consistentes com os apresentados para sulfato de dodecil e MgFe-LDH modificado com PMMA, que não interferiram no mecanismo de decomposição em três etapas e promoveram a estabilização térmica dos compósitos, diminuindo a taxa de despolimerização em relação ao polímero puro. (Carvalho et al., 2018; Ding et al., 2008)

43. Para PMMA-Zn₂Al, as proporções de 1%, 2% e 3% mostram um atraso. Nos outros estágios, os eventos esperados ocorrem. Para a proporção de 0,25% de PMMA-Zn₂Al, é observado um E_a de $43,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e a 0,5%, um E_a de $71,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; isso indica que, em concentrações mais baixas, o HDL com Zn₂Al não fornece estabilização térmica.

44. Os dados termogravimétricos (figura 8) mostram que os compósitos exibem taxas de decomposição mais altas que o PMMA, provavelmente atribuíveis a dois fatores: a) a perda de água absorvida fisicamente no LDH, que ocorre em torno de 100°C e b) a desidratação de ânions intercalados, cuja decomposição ocorre até 250°C (Nogueira et al., 2011). A Tabela 3 resume as perdas de massa dos compósitos PMMA: HDL.

45. Uma decomposição do PMMA-LDH ocorre em etapas distintas (veja como curvas de dTG na Fig. 1 (c) e na Fig. 6 (g) - i)), como anteriormente relatado para o homopolímero de PMMA 27,28 e PMMA nanocompósitos - montmorilonita. Os dois primeiros passos com perda de massa abaixo de 20%, denotados S1 e S2, foram relacionados à despolimerização inicial envolvendo lações cabeça-a-cabeça e grupos terminais de vinilideno, respectivamente. A terceira e mais importante perda de massa, denotada por S3, foi útil para despolimerização aleatória do descompacto.

46. Os dados de AT0.1 indicam que a estabilidade térmica do LDH contendo íons Mg^{2+} a concentrações de 0,25%, 0,5% e 1% é maior que a estabilidade do LDH contendo íons Zn^{2+} . No entanto, para todos os compósitos, é observado um aumento percentual do resíduo em devido à presença do material inorgânico no HDL (presença de óxidos simples e duplos dos cátions que se formam a altas temperaturas). Assim, os dados termogravimétricos corroboram os dados de DRX e AFM para a esfoliação do LDH e obtenção de nanocompósitos.

47. Os cátions de zinco e alumínio não costumam sofrer reações redox nessas condições experimentais; portanto, o efeito do aprisionamento radical não pode ser confirmado neste trabalho. No HDL contendo Fe^{3+} , a estabilidade térmica dos compósitos contendo PMMA-HDL surge devido ao aprisionamento radical, no qual Fe^{3+} atua como o receptor de elétron formado durante a decomposição do polímero. (Carvalho et al., 2013 Chrissafis, Bikiaris, 2011, Zhu et al., 2001) No entanto, a maior estabilidade térmica pode ser atribuída ao efeito da barreira do transporte de massa, que retarda a difusão, a permeação e a liberação do material. Produtos de decomposição de PMMA. (Carvalho et al., 2018; Bao et al., 2016)

48. As lamelas podem atuar como isolantes térmicos, impedindo a condução de calor para o interior da massa polimérica, pois para que a despolimerização comece e se propague, é necessário atingir uma temperatura mínima. As lamelas também podem atuar como uma barreira de difusão impedindo a fuga de gases para o exterior da massa polimérica, o que favorece a carbonização. Essa barreira à difusão também contribui para a estabilidade térmica de compósitos (Bayer, 2005), bebidas (Zheng et al., 2002), embalagens de alimentos (Azeredo, 2009) e produtos farmacêuticos. (De Vietro et al., 2017)

49. A composição das lamelas também influencia a estabilidade. A presença de zinco nos compósitos PMMA- Zn_2Al pode promover a estabilização devido à sua reação com o grupo éster PMMA, formando espécies cíclicas e interrompendo a despolimerização durante a degradação térmica (Hammani, Barhaoum, Bechelany, 2018; Liufu, Xiao, Li, 2005) Estudos que realizaram a polimerização in situ de PMMA com nanopartículas de ZnO também relataram aumento da estabilidade térmica. (Hammani, Barhoum, Bechelay, 2018) Os compósitos contendo óxido de zinco já foram utilizados em embalagens, demonstrando, além das propriedades de impermeabilização, capacidade de ação antimicrobiana, vida útil prolongada em prateleira de produtos e atividade como material funcional. (Noshirvani et 334 al., 2017)

50. Por outro lado, os dados de calorimetria da Figura 9 mostram que os compósitos apresentam temperaturas de transição vítrea (T_g) mais altas que o controle PMMA, de acordo com os dados termogravimétricos que mostram a estabilização do PMMA por um LDH. Este aumento de T_g pode ser atribuído à menor mobilidade das cadeias poliméricas.

51. Pode-se concluir a partir dos resultados de DRX, AFM e FTIR apresentados que a polimerização in situ de PMMA pode ser realizada dentro das lamelas de LDH e pode levar à formação de nanocompósitos esfoliados e intercalados sem a necessidade de qualquer modificação superficial do LDH e sem a adição de solventes, tornando o processo mais rápido, mais barato e mais atraente industrialmente.

52. Os resultados dos cálculos de TGA, DSC e E_a também foram apresentados, mostrando maior estabilidade térmica do PMMA quando associado ao LDH, abrindo assim uma ampla gama de aplicações que requerem PMMA com maior resistência térmica. Tais aplicações incluem revestimentos matriciais, reforços estruturais e materiais de embalagem mais resistentes à umidade, secura e oxigênio para as indústrias alimentícia, de bebidas e farmacêutica.

REFERÊNCIAS

53. Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 28, 1-63.
54. Abellan, G., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C., Pinilla-Cienfuegos, E., Ribera A., 2010. Hexagonal nanosheets from the exfoliation of Ni^{2+} - Fe^{3+} LDHs: a route towards layered multifunctional materials. *Journal of Materials Chemistry*. DOI: 10.1039/c0jm01447
55. Azeredo, H.M.C., 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 42 (2009) 1240–1253
56. Basu, D., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Wagenknecht, U., Heinrich, G., 2013. Advances in Layered Double Hydroxide (LDH)-based Elastomer Composites. *Progress in Polymer Science*, 2013.
57. Bao, C., Zhang, H., Wilkie, C.A., Bi, S., Tang, X.T., Wu, J., Yang, J., 2016. On the dispersion systems of graphene-like two-dimensional materials: From fundamental laws to engineering guidelines. *Carbon*, 107, 774. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.097>

58. Barik, S., Badamali, S.K., Behera, L., Jena, P.K., 2018. Mg-Al LDH reinforced PMMA nanocomposites: a potential material for packaging industry, *Composite Interfaces*, Volume 25, Issue 4, 3 April 2018, Pages 369-380. DOI: 10.1080/09276440.2018.1439628
59. Barik, S., Lingaraj Behera, L., Badamali, S.K., 2016. Assessment of thermal and antimicrobial properties of PAN/Zn-Al layered double hydroxide nanocomposites. *Composite Interfaces*, DOI: 10.1080/09276440.2017.1245024
60. Beyer, G. J., 2005. Flame Retardancy of Nanocomposites – from Research to Technical Products *Fire Sci.*, 23. <https://doi.org/10.1177/0734904105048591>
61. Carvalho, H.W.P., F. Leroux, V. Briois, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli. 2018, Thermal stability of PMMA–LDH nanocomposites: decoupling the physical barrier, radical trapping, and charring contributions using XAS/WAXS/Raman time-resolved experiments
62. Carvalho, H.W.P., Santilli, C.V., Briois, V., Pulcinelli, S.H., 2013. Polymer–clay nanocomposites thermal stability: experimental evidence of the radical trapping effect. *RSC Adv.*, 2013, 3, 2283
63. Chen, W., Li, F., Qu, B., 2004. Preparation of Nanocomposites by Exfoliation of ZnAl Layered Double Hydroxides in Nonpolar LLDPE Solution. *J. Mater. Chem.* 2004, 16, 368-370. <https://doi.org/10.1021/cm0303484>
64. Cheng, F., Cao, Q., Guan, Y., Cheng, H., Wang, X., Miller, J.D., 2013. FTIR analysis of water structure and its influence on the flotation of arcanite (K₂SO₄) and epsomite (MgSO₄·7H₂O).
65. Chrissafis, K., Bikiaris, D., 2011. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim. Acta*, 2011, 523, 1. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.010>
66. Chowdhury, P.R.; Bhattacharyya, K.G., 2009. Synthesis and characterization of Co/Ti layered double hydroxide and its application as a photocatalyst for degradation of aqueous Congo Red. *RSC Advances*. DOI: 10.1039/C5RA19106H

67. Chung, J. H.; Simmons, A.; Poole-Warren, L. A., 2011. Non-degradable polymer nanocomposites for drug delivery. p. 765–778. doi: 10.1517/17425247.2011.574123
68. Deleon, V. H., Nguyena,T.D., Narb, M., D’Souza,N.A., Golden,T.D. Polymer nanocomposites for improved drug delivery efficiency., 2012. Materials Chemistry and Physics, v. 132, n. 2–3, p. 409–415, 2012. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.046
69. Demir, M. M; Memesa, M., Castignolles, P., Wegner, G., 2006. PMMA / Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization a. p. 763–770. <https://doi.org/10.1002/marc.200500870>
70. De Vietro, N., Conte, A., Incoronato, A.L., Del Nobile, M.A., Fracassi, F., 2017. Aerosolassisted low pressure plasma deposition of antimicrobial hybrid organic-inorganic Cucomposite thin films for food packaging applications. Innovative Food Sci. Emerging Technol. 41, 130-134. DOI: 10.1016/j.ifset.2017.02.010
71. Ding, Y., Gui, Z., Zhu, J., Hu, Y.,Wang, Z., 2008. Exfoliated poly(methyl methacrylate)/MgFe-layered double hydroxide nanocomposites with small inorganic loading and enhanced properties. Materials Research Bulletin 43, 3212–3220
72. Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., Taviot-Gueho, C., 2006. Layered double hydroxides. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd, pp. 1021–1095.
73. Gilman, J.W., 1999. Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Sili-cate (Clay) Nanocomposites. App. Clay Sci., 15, 31-49. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00019-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00019-8).
74. Hammani, S.; Barhoum, A.; Bechelany, M., 2018. Fabrication of PMMA/ZnO nanocomposite: effect of high nanoparticles loading on the optical and thermal properties. Journal of Materials Science, v. 53, n. 3, p. 1911–1921.
75. Johnson, D.W., Gallagher, P.K., 1972. Comparison of dynamic with isothermal techniques for the study of solid state decomposition kinetics. J. Phys. Chem. 76, 1474-1479. <https://doi.org/10.1021/j100654a019>

76. Kashiwagi, T., Inaba, A., Brown, J.E., Hatada, K., Kitayama, T., Masuda, E. Effects of weak 14

77. Miyata, S. The syntheses of hydrotalcite-like physico-chemical properties i : the systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, 1975. *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 369–375.

78. Miyata, S., Okada, A., 1977. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties-- the systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ AND $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 25, pp. 14-18. Pergamon Press 1977. Printed in Great Britain

79. Leão, A.D., de França, L.M., Cunha, C.N.L.C., Marinho F.A., Soares M.F.L., Soares-Sobrinho J.L., 2019a. In-line monitoring of layered double hydroxide synthesis and insights on formation mechanism and kinetics. *Applied Clay Science*, 179, 105130. DOI: 10.1016/j.clay.2019.1051

80. Leão, A. D., Oliveira, V.V., Marinho, F. A., Wanderley, A. L., Aguiar, J. S., Gonçalves, T. T., Soares, M. F. L. R., Soares-Sobrinho, J. L., 2019b. Hybrid systems of glibenclamide and layered double hydroxides for solubility enhancement for the treatment of diabetes mellitus II. *Appl. clay science*, 105218. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105218>

81. Lee, C., Kwun, O.C., Kang, H.T., 1985. Characterization Korean Clays and Pottery by Neutron Activation Analysis (I). Characterization of Korean Porcelainsherds. *Bull Korean Chem. Soc.* vol. 7, n.1. 1986.

82. Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K.M., He, X., Sun, F. 2006. Facile and Large-Scale Production of ZnO/Zn-Al Layered Double Hydroxide Hierarchical Heterostructures. *Physical Chemistry* 110, 21865–21872.

83. Liufu, S. C.; Xiao, H. N.; Li, Y. P., 2005. Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, n. 1, p. 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.011>

84. Li, B., Hu, Y., Liu, J., Chen, Z., Fan, W., 2003. Preparation of poly (methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process. *Colloid and Polymer Science*. October 2003, Volume 281, Issue 10, pp 998–1001

85. Manzi-Nshuti, C., Chenb, D., Sub, S., Wilkie, C.A., 2009. The effects of intralayer metal composition of layered double hydroxides on glass transition, dispersion, thermal and fire properties of their PMMA nanocomposites. *Thermochimica Acta* 495 (2009) 63–

86. Manzi-Nshuti, C., Wang, D., Hossenlopp, J.H., Wilkie, C.A., 2009. The role of the trivalent metal in an LDH: Synthesis, characterization and fire properties of thermally stable PMMA/LDH systems. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 705–711.

87. Mayo-Pedrosa, M.; Alvarez-Lorenzo, C.; Laci'K, I.; Martinez-Pacheco, R.; Concheiro, A., 2007. Sustained Release Pellets Based on Poly (N-Isopropyl Acrylamide): Matrix and In Situ Photopolymerization-Coated Systems. v. 96, n. 1, p. 93–105. DOI 10.1002/jps.20708

88. Nyambo, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gasco, M.M., Wilkie, C.A., 2008. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. *Journal of Materials Chemistry*. DOI: 10.1039/b806531d

89. Nogueira, T., Botan, R., Wypych, F., Lona, L., 2011. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 8, p. 1025–1030. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.04.006

90. Noshirvania, N., Ghanbarzadeha, B., Mokarrama, R.R., Prado, M.H., B.R.; Bartoli, J.R., 2018. Synthesis and characterization of PMMA and organic modified montmorillonites nanocomposites via in situ polymerization assisted by sonication. V. 160, August 2018, p. 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.035>

91. Shah, S.A., Sohail, M., Minhas, M.U., Rehman, N., Khan, S., Hussain, Z., Mudassir, Mahmood, A., Kousar, M., Mahmood, A., 2019. pH-responsive CAP-co-poly(methacrylic acid)-based hydrogel as an efficient platform for controlled gastrointestinal delivery: fabrication, characterization, in vitro and in vivo toxicity evaluation. *Drug Delivery and Translational Research*.

92. SOARES SOBRINHO, J. L. ; **LEÃO, A. D.** ; SOARES, M. F. L. R. ; SILVA-FILHO, E. C. ; Oliveira, v.v. SISTEMAS HÍBRIDOS DE GLIBENCLAMIDA E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA OTIMIZAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE E COADMINISTRAÇÃO DE MICRONUTRIENTES FUNCIONAIS COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA. 2018, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201801668, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 15/08/2018 Instituição(ões) financiadora(s): CNPq;UFPE

93. SOARES SOBRINHO, J. L. ; **LEÃO, A. D.** ; França, L.M. ; Oliveira, J.H.P ; SOARES, M. F. L. R. . MONITORAMENTO IN-LINE PARA CONTROLE DE PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190139617. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 05/07/2019 Instituição(ões) financiadora(s): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

REIVINDICAÇÕES

1) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA **caracterizado por** compreender as etapas de:

A) Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares (LDH) pelo método de co-precipitação em metanol a partir dos reagentes cloreto de magnésio, cloreto de zinco, cloreto de alumínio e hidróxido de potássio;

B) Purificação do MMA através da cristalização em -15°C, lavagem com hidróxido de sódio a 5% (m / v) e água destilada;

C) Purificação do PBO através de solubilização em clorofórmio (30 µg/mL), precipitação em metanol e armazenamento a - 15°C;

D) Antes da reação, o MMA e o LDH foram agitados por 20 min, os compósitos PMMA: Mg₂Al e PMMA: Zn₂Al foram obtidos nas proporções de 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 144 e 3% de LDH (m/m) (97: 3) e a polimerização foi realizada com PBO 145 a 1% (m/m) em relação ao MMA, sob atmosfera atmosférica e com agitação magnética por 2 h a 80°C, após a secagem, os filmes compósitos foram criogênicos moídos com nitrogênio líquido para obter o pó e a caracterização.

2) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por** reação radicalar do monômero metacrilato de metila sem uso de solventes e sem auxílio de sonicação, realizada em presença de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).

3) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 e 2

caracterizado por utilização de HDL dos tipos Zn_2Al , Mg_2Al englobando outros cátions divalentes e/ou trivalentes possíveis de formarem HDL, nas proporções 2:1 ou em proporções com síntese viável.

4) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por** polimerização in situ de PMMA realizada dentro das lamelas de LDH que levam à formação de nanocompósitos esfoliados e intercalados sem a necessidade de qualquer modificação superficial do HDL e sem a adição de solventes.

5) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por** com presença ou ausência de organofilização, em associação com metilmetacrilato de metila ou quaisquer outros polímeros acrílicos ou outras classes, copolímeros que apresentem viabilidade de reação.

6) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por** associação de HDL e PMMA na presença ou ausência de misturas de argilominerais, blendas poliméricas, materiais responsivos magneticamente, fármacos ou moléculas orgânicas com bioatividade ou não.

7) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por** capacidade de formação de nanocompósitos ou microcompósitos pelo método de polimerização in situ ou qualquer método de síntese como fusão, suspensão, reconstituição, troca iônica, métodos com ureia ou tratamento hidrotérmico.

8) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicações 1, 5 e 6 **caracterizado por** estabilização térmica do PMMA ou qualquer outro polímero associado ao argilomineral.

9) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por** maior resistência térmica, com aplicações tais como: revestimentos matriciais, reforços estruturais e materiais de embalagem mais resistentes à umidade, secura e oxigênio para as indústrias alimentícia, de bebidas e farmacêutica.

10) POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA de acordo com a reivindicações 1, 5, 6 e 7 **caracterizado por** qualquer aplicação que necessite de material resistente a temperatura ou liberação de gases.

DESENHOS

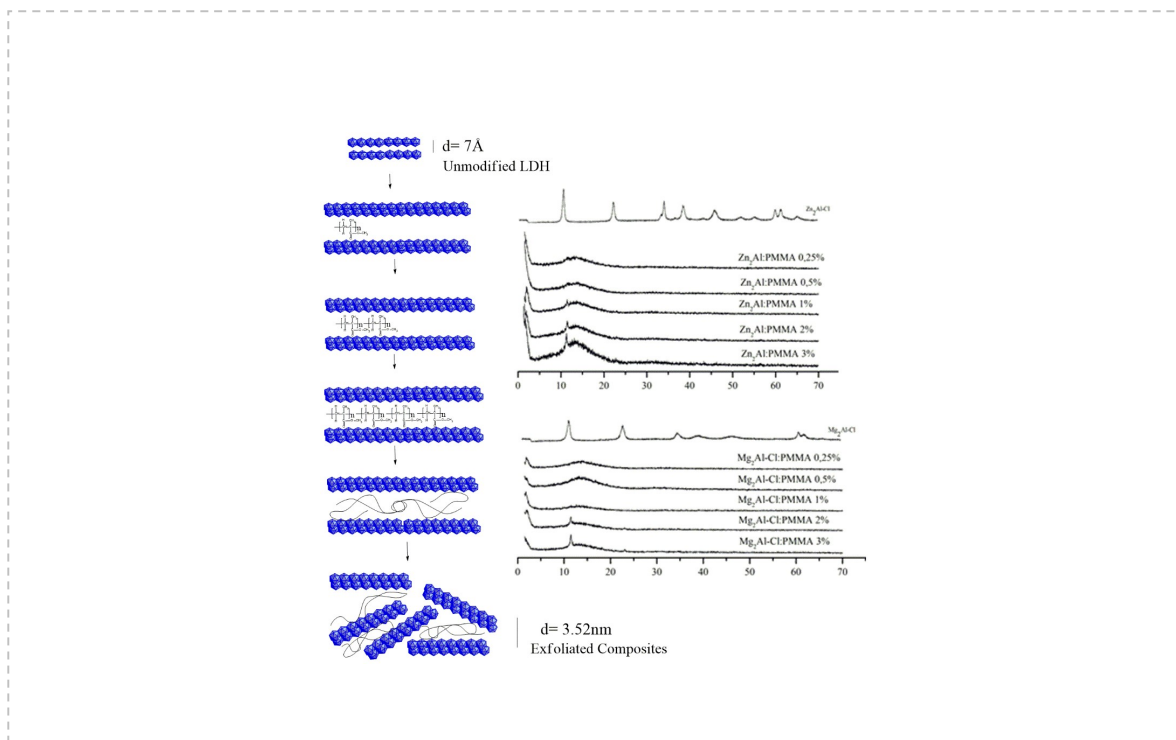


Figura 1.

	2θ (003)	d (Å)	2θ (110)	d (Å)	a(Å)
Zn ₂ Al-Cl	12.4 °	7.15	60.2°	1.5353	3.06
Mg ₂ Al-Cl	12°	7.40	62.0°	1.5010	3.02
PMMA: Zn ₂ Al-Cl (0,25-3%)	2.5°	35.29	-	-	-
PMMA: Mg ₂ Al-Cl (0,25-3%)	2.5°	35.29	-	-	-

Tabela 1

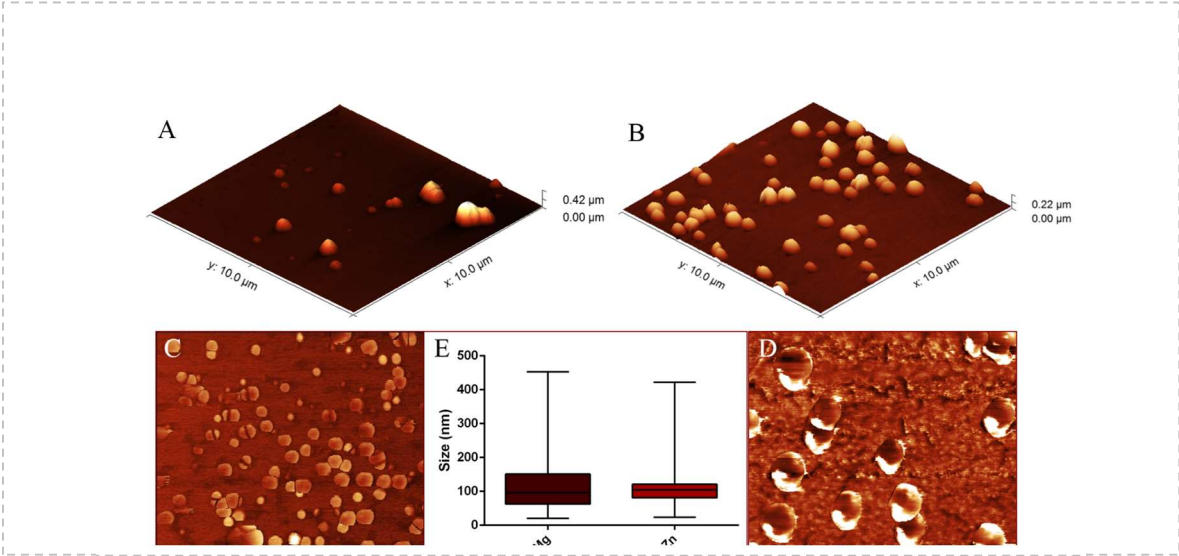


Figura 2

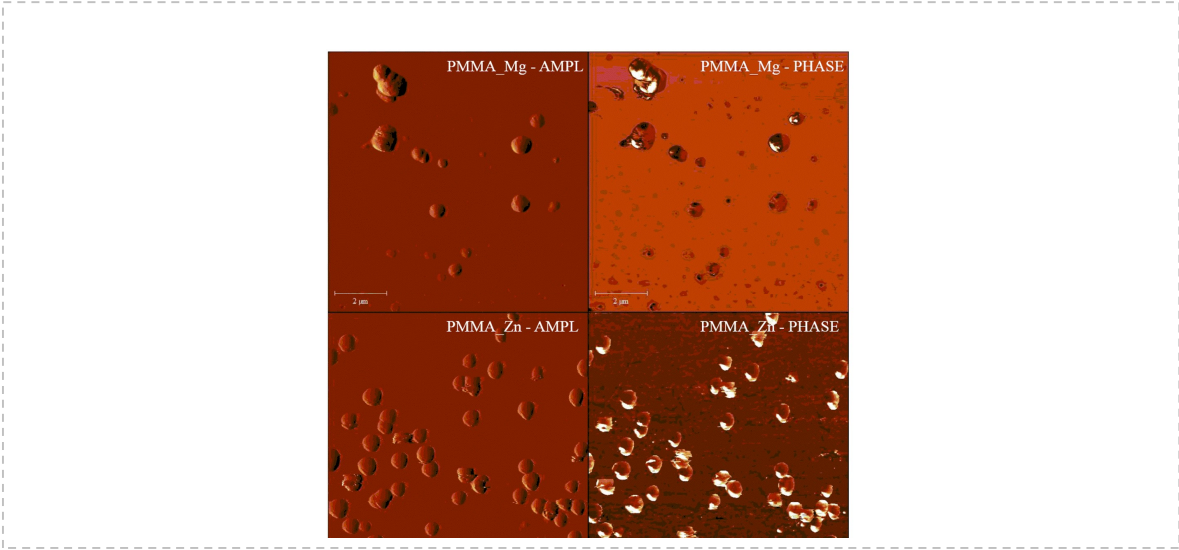


Figura 3

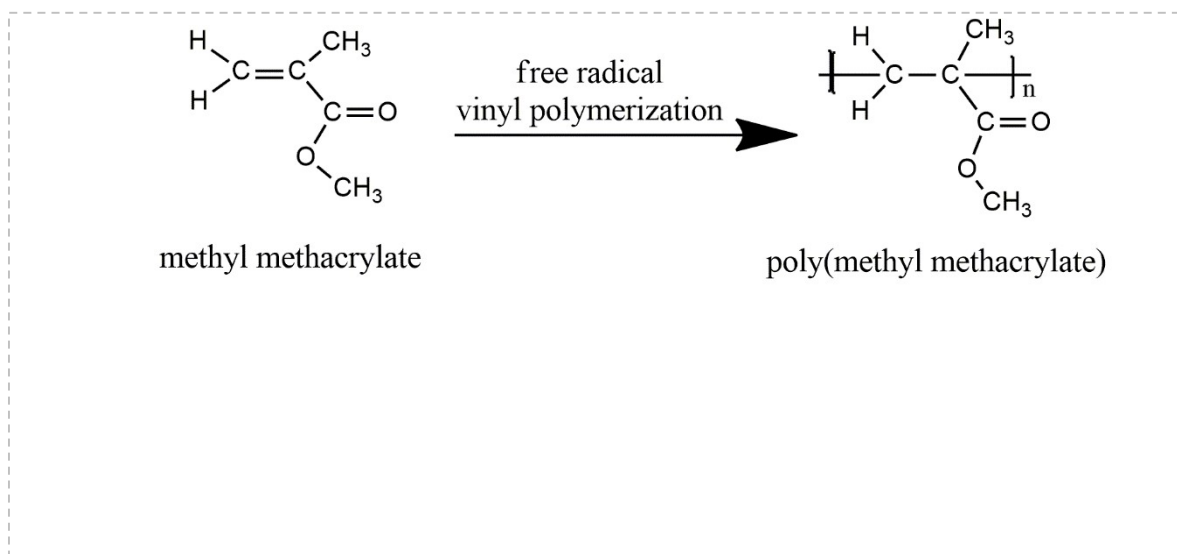


Figura 4

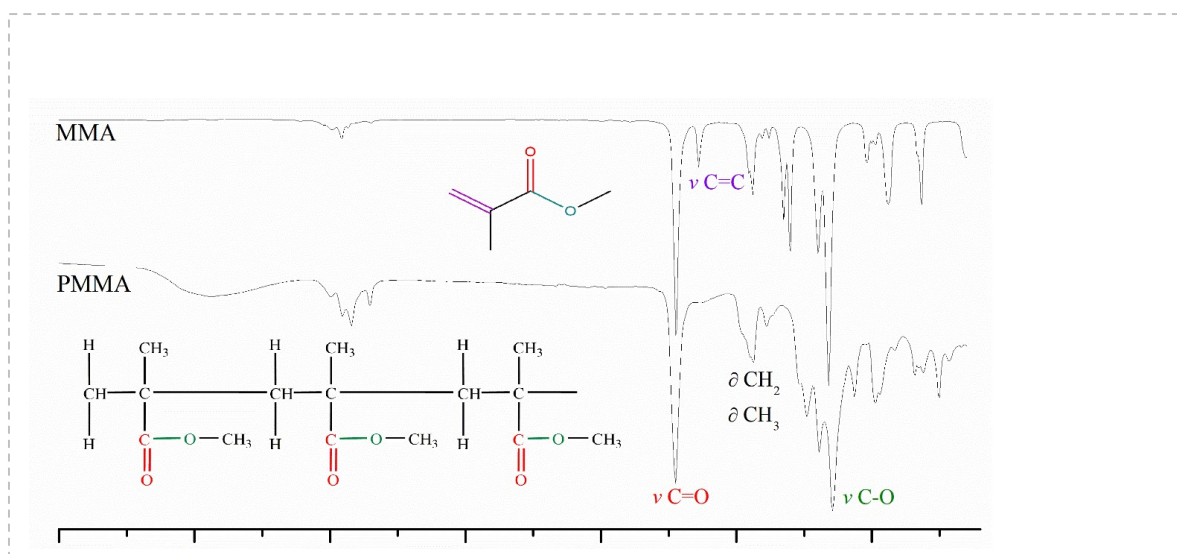


Figura 5

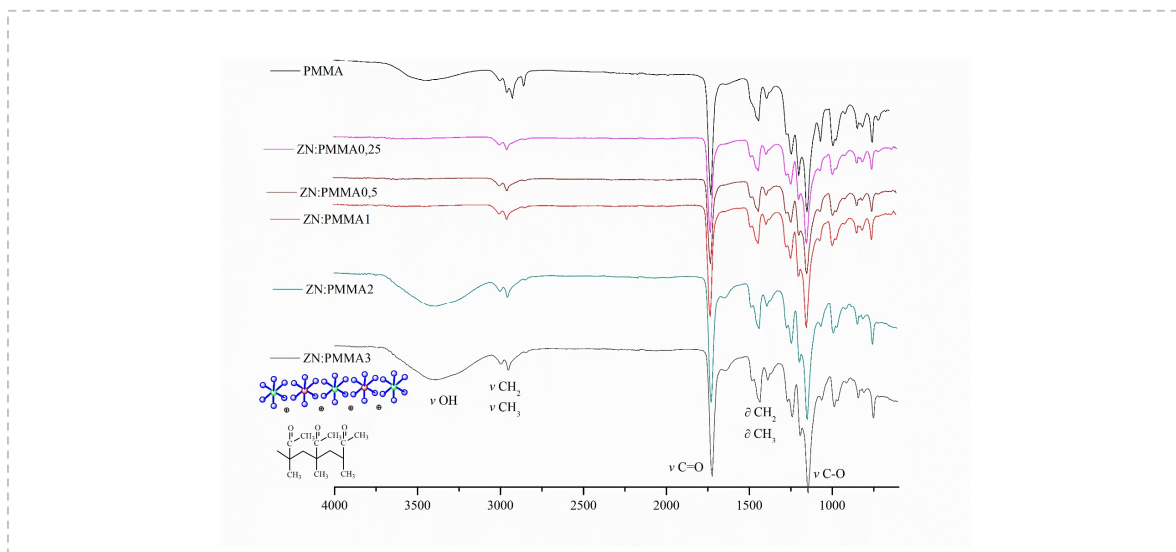


Figura 6a

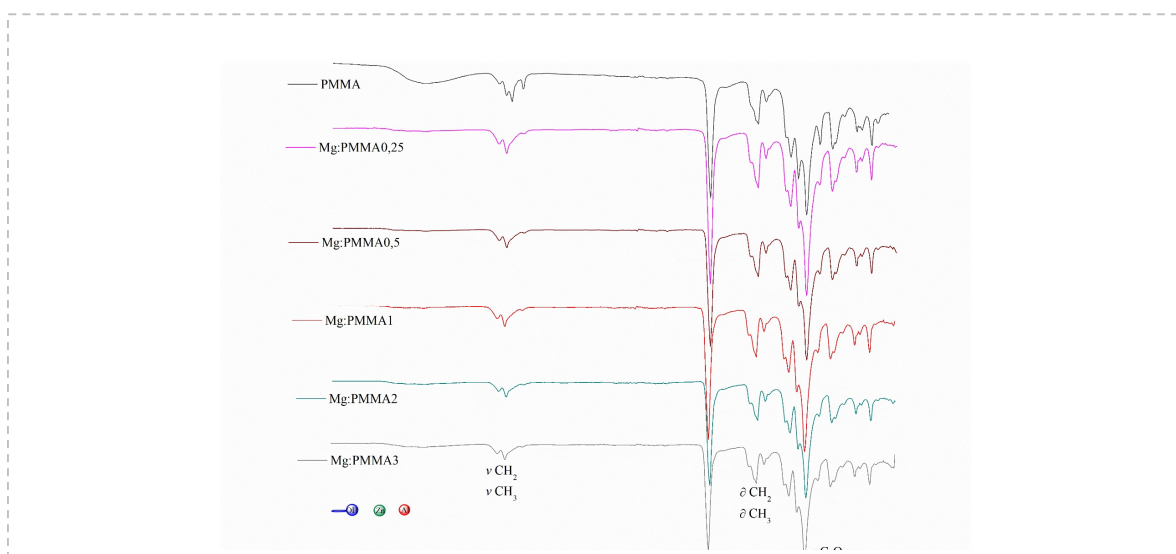


Figura 6b

λ (cm ⁻¹)	
2949	ν C-H
1723	ν C=O
1439	δ CH ₂
1483	δ CH ₃
1143	ν C-O

Tabela 2

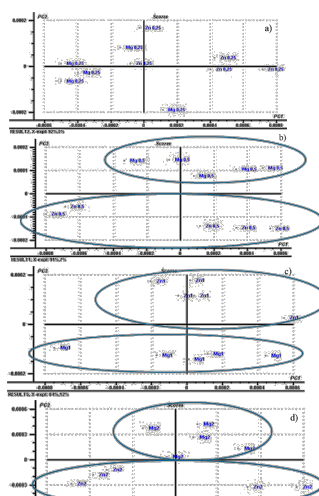


Figura 7

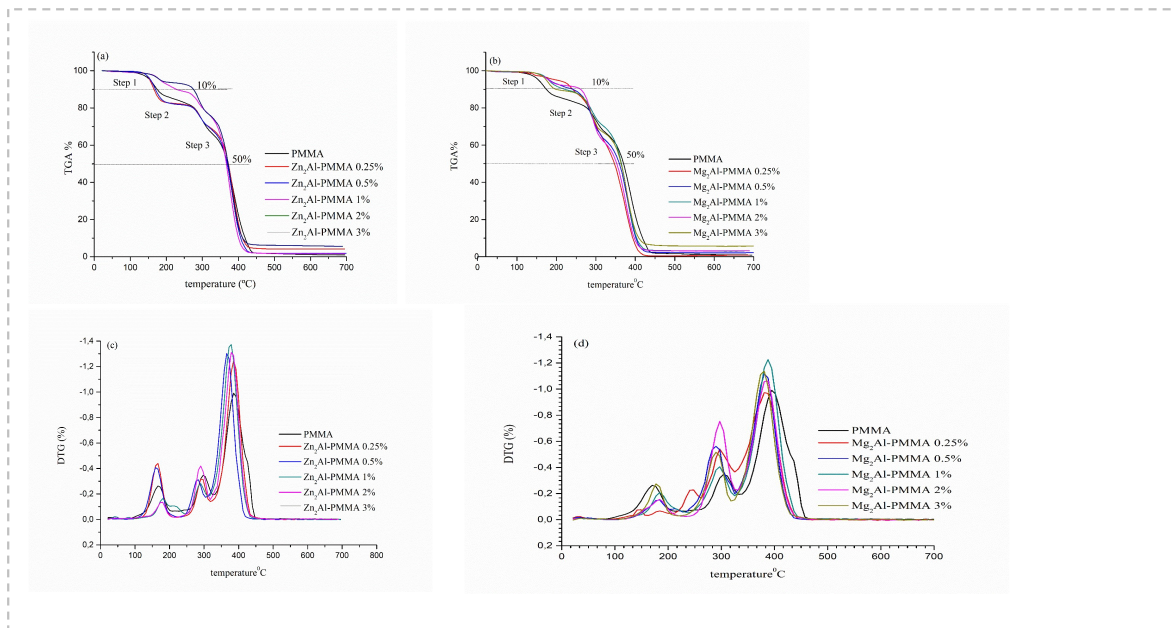


Figura 8

Compositos	T _{onset 0.1}	T TM	ΔT _{onset 0.1}	ΔT TM	Residuo %	Ea (KJ.mol ⁻¹)
PMMA	173.243	372.157	-	394	1.91	77.21
PMMA:Mg ₂ Al 0.25%	235.633	345.49	62.39	384	0.52	79.9
PMMA:Mg ₂ Al 0.5%	240.08	359.295	66.83	381	2.47	89.77
PMMA:Mg ₂ Al 1%	214.94	365.662	41.69	388	3.44	107.98
PMMA:Mg ₂ Al 2%	256.206	351.93	82.96	382	3.30	120.7
PMMA:Mg ₂ Al 3%	191.263	366.88	18.02	381	6.38	150.44
PMMA:Zn ₂ Al 0.25%	166.148	372.178	7.09	385	4.6	43.96
PMMA:Zn ₂ Al 0.5%	165.787	367.482	7.45	364	2.06	71.44
PMMA:Zn ₂ Al 1%	222.093	365.407	48.85	377	2.03	103.4
PMMA:Zn ₂ Al 2%	276.701	371.945	103.45	378	6.72	124.16
PMMA:Zn ₂ Al 3%	264.701	374.821	91.45	379	6.41	146.8

Tabela 3

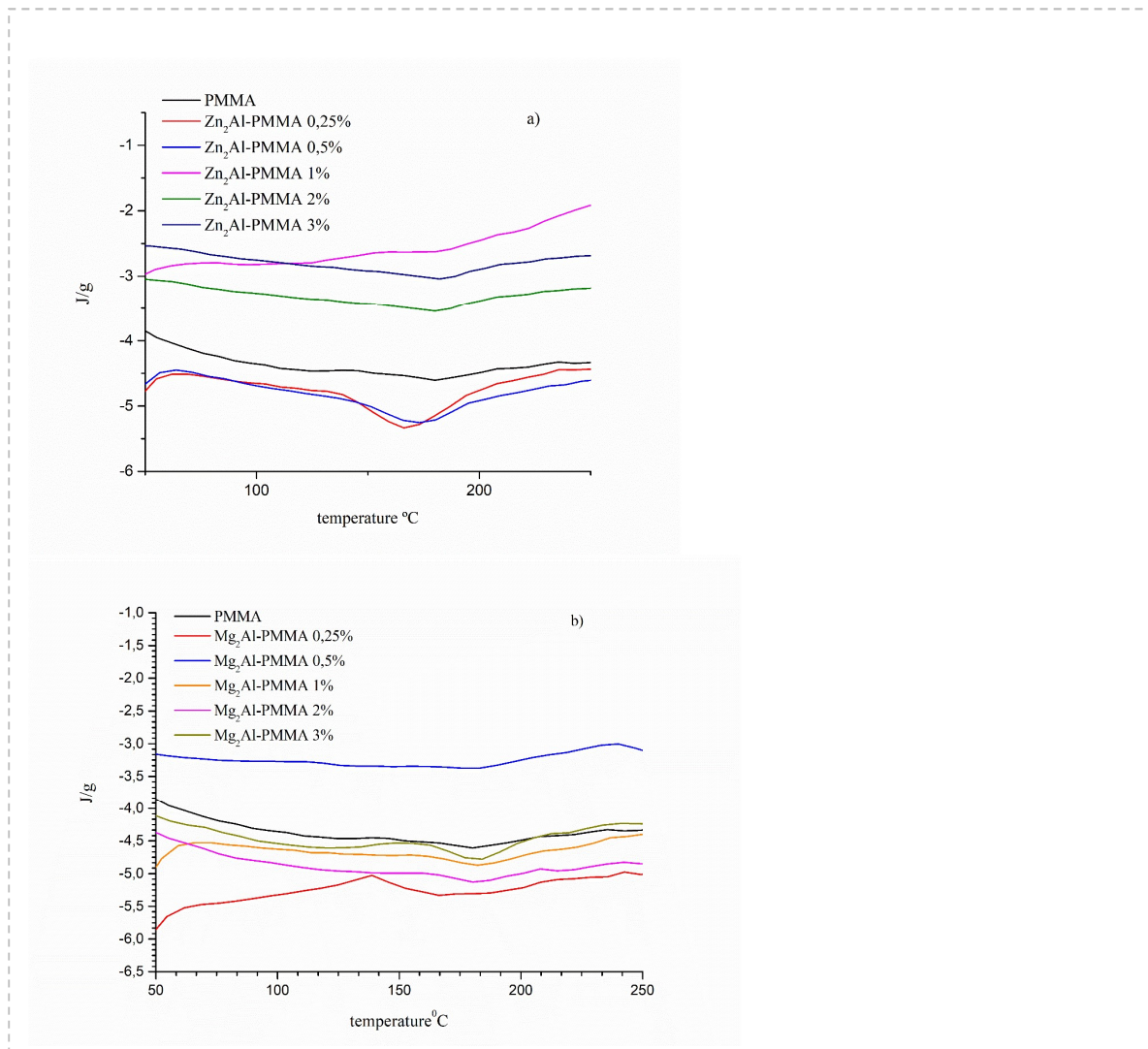


Figura 9

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* LIVRE DE SOLVENTES PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TERMOESTÁVEIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E POLÍMERO COM APLICAÇÃO FARMACÊUTICA

A presente patente de invenção descreve a síntese de nanocompósitos duplos de hidróxidos e polimetilmetacrilato (PMMA-HDL) por polimerização a granel. A síntese envolve uma polimerização *in situ*, com iniciação radicalar, sem organofilização do HDL e sem o uso de solventes. Os dados de ICP-OES mostram uma relação M^{2+} / M^{3+} de 1,68 para Mg2Al e 2,26 para Zn2Al. Os dados de difração de raios X indicam a formação de nanocompósitos ($d = 35\text{\AA}$), sugerindo que a reação ocorre em um microambiente formado nos domínios intercalares do HDL. As imagens AFM confirmam a esfoliação do HDL nas camadas espessas de 80-120 nm e 50-150 nm para as Zn: PMMA e Mg: PMMA, respectivamente. Os espectros de FTIR mostram a presença do grupo éster em 1723 cm^{-1} e 1143 cm^{-1} correspondente ao PMMA, comprovando sua formação durante a polimerização *in situ* na presença de HDL. A Análise de Componentes Principais (PCA) mostrou a formação de grupos distintos no PC2 para nanocompósitos com proporções 1 e 2% com significância de 12% e 39%, atribuídos ao tipo de cátion divalente utilizado, zinco ou magnésio. Os dados de termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura e energia de ativação comprovam a estabilidade térmica de compósitos em relação ao homopolímero de PMMA para o primeiro estágio da decomposição e permanência do mecanismo de decomposição e confirmam a esfoliação dos nanocompósitos. Usando esses métodos analíticos, observa-se que os compósitos sintetizados são termicamente estáveis e, portanto, adequados para uma ampla gama de aplicações, como revestimentos matriciais, reforços estruturais, sistemas de liberação de biomoléculas e materiais de embalagem para alimentos, bebidas, e indústrias farmacêuticas.