UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RODRIGO DUARTE SILVA

Encapsulação de Montmorilonita por meio da polimerização radicalar controlada via RAFT em emulsão para produção de filmes nanoestruturados com propriedades anisotrópicas

Lorena
2017

RODRIGO DUARTE SILVA

Encapsulação de Montmorilonita por meio da polimerização radicalar controlada via RAFT em emulsão para produção de filmes nanoestruturados com propriedades anisotrópicas

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Edição reimpressa e corrigida

Lorena

Maio, 2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Rodrigo Duarte
Encapsulação de Montmorilonita por meio da polimerização radicalar controlada via RAFT em emulsão para produção de filmes nanoestruturados com propriedades anisotrópicas / Rodrigo Duarte Silva; orientador Amilton Martins dos Santos - ed. reimp., corr. - Lorena, 2017.
228 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Amilton Martins dos Santos

1. Nanocompósitos poliméricos. 2. Polimerização em emulsão. 3. Raft. 4. Encapsulação. 5. Montmorilonita. I. Título. II. Santos, Amilton Martins dos, orient.

Dedico esta tese ao meu pai João, à memória de minha mãe Edna, aos meus irmãos Júnior e Éder, e aos meus sobrinhos: Giulia, Thiago e Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por ter me outorgado uma bolsa de doutorado (Projeto FAPESP Nº 2011/20533-8).

Ao meu orientador, Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos, por ter me concedido a grande oportunidade de trabalhar em um projeto multidisciplinar e multinacional que contribuiu de uma forma imensurável para o enriquecimento da minha formação profissional e também para o meu crescimento pessoal. Obrigado por sua orientação, por seu apoio e por ter me incentivado a me superar constantemente.

À Dra. Elodie Bourgeat-Lami, ao Dr. Franck D'Agosto, à Dra. Muriel Lansalot (LCPP group – C2P2 – CPE Lyon, *Université Claude Bernard Lyon* 1, França) e à Profa. Dra. Ana Barros-Timmons (CICECO – Universidade de Aveiro, Portugal), integrantes do projeto ENCIRCLE, por toda ajuda e incentivo durante a realização do projeto (discussões de resultados, sugestões, correções de resumos, pôsteres e artigos). Sinto-me privilegiado poder ter trabalhado com cada de vocês. Foi um período de muita aprendizagem. Agradeço também ao professor Reinaldo Giudici pela colaboração na interpretação de parte dos resultados do meu trabalho.

À Dra. Thaíssa de Camargo Chaparro, que me ensinou inúmeros procedimentos experimentais de forma tão gentil e paciente. Sua ajuda foi fundamental para que eu conseguisse executar meu projeto. Além disso, você se tornou uma referência para mim devido à sua competência e sua busca pela excelência.

Aos alunos de iniciação científica que trabalharam comigo, Igor S. Monteiro e Raíssa S. Hardt, pela preciosa ajuda na realização da parte experimental do projeto. Sinto-me abençoado por tê-los tido trabalhando ao meu lado.

Ao Pierre-Yves Dugas, à Dr. Ana Maria Cenacchi-Pereira e à Dra. Thaíssa de Camargo Chaparro (LCPP group – C2P2 – CPE Lyon, *Université Claude Bernard Lyon 1*, França) pelas análises de *cryo*-TEM realizadas em Lyon.

Aos professores e técnicos de laboratório da EEL/USP por terem permitido que eu utilizasse os equipamentos de seus laboratórios e pelas análises realizadas: Profa. Dra. Jayne Carlos de S. Barboza (RMN ^{1}H), Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano (SEC) e Profa. Dra. Maria Lúcia C. P. da Silva (TG).

Aos professores Dr. Reinaldo Giudici, Dr. Maurício Pinheiro de Oliveira, Dr. Clodoaldo Saron e Dr. Fábio Herbst Florenzano, por terem aceitado compor a banca de minha defesa e por suas correções e sugestões para melhorar meu trabalho.

À Profa. Dra. Simone de F. Medeiros e à Gizelda Maria Alves, por toda a ajuda.

A todos os funcionários da Escola de Engenharia de Lorena da USP. Em especial, aos funcionários da Comissão de Pós-Graduação, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia Química e das bibliotecas das áreas I e II.

Aos técnicos de laboratório que trabalharam no LabPol durante a realização da minha tese pelos inúmeros serviços prestados: Marina, Bruno, Anthony, Graziele, Júlio, Júlia e Maria Luíza.

Aos inúmeros colegas que passaram pelo LabPol e que, de uma forma ou de outra, tornaram a realização desse projeto mais alegre e divertida: Simone, Thaíssa, Thiago, Rafael, Brunão, Paulo Marques, Rodolfo, Bárbara, Taline, João Otávio, Luis Felipe, Grazi, Anthony, Thales, Arthur, Júlia Hardman, Raíssa, Igor, Víctor, Lucas, Nathalia, David, Bruno, Clarice, Pedro, e aos amigos Paulo Henrique, Jéssica e Isabela.

Ao meu pai João, meu irmão Júnior e à minha cunhada Elaine pelo amparo, ajuda financeira e incentivo. Agradeço também à toda a família da Tia Didi, que é minha segunda família.

Aos irmãos que conheci em Lorena, na Igreja Evangélica Eterna Aliança, que sempre me deram atenção, oraram por mim, me receberam em seus lares e permitiram que eu sentasse à mesa com eles: Bispo Alex Ferreira e Bispa Ana Paula, que também me pastorearam com muito amor durante o tempo que morei em Lorena, José Rodrigues e Ângela, Tia Maria Martins, José Orlando e Lurdes (e toda sua família: Priscila, Léo e Sideni), Agnaldo e Luciana, Tia Angelina e Camila, André Chacon e Soraia, Ricardo e Natália, Celiane e Luana Vasconcellos, Vilma e Amanda Magalhães, e, especialmente, ao José Carlos (Araújo) e à Regina, meus queridos amigos, pelas incontáveis refeições que fiz em sua casa e pelos inúmeros bons momentos que passei com sua família: Ruan, Marcela e João Pedro. Agradeço também ao Jefferson, à Juliana, à Rosemary, à Regina Amorim e à Sílvia pelas orações.

Aos amigos que fiz na Igreja da Cidade em Guaratinguetá: Edilson e Neila, Júlio César e Danúbia, (Carlos) Júnior e Vanessa, Daniel e Isadora, Tia Marlene e Jéssica, Rafael e Suellane, Lucca e Lívia, e Felipe Augusto que também abriram as portas de seus lares e me receberam com muito amor. Agradeço imensamente ao Pr. Lucas Pacheco e ao Pr. Fábio

Albuquerque pelo pastoreio, pelos vários aconselhamentos, pelas ótimas conversas, pelas palavras de ânimo durante os momentos difíceis, pela confiança que depositaram em mim e por suas orações.

Às amigas de ontem, de hoje e de sempre, Alice Medeiros de Lima e Thályta Fraga Pacheco.

Gostaria de agradecer imensamente ao Dr. Flávio Oliveira e Sousa e à psicóloga Áurea L. de Aquino, sem os cuidados dos quais eu não conseguiria ter finalizado a redação dessa tese com êxito.

Finalmente, mas de modo algum menos importante, agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me possibilitado essa experiência tão enriquecedora em todos os sentidos, colocando cada uma das pessoas citadas anteriormente em meu caminho, me dando a força para avançar sempre que as dificuldades apareciam e cuidando de mim e dos meus entes queridos em todo o momento. Obrigado Pai.

Eu não sou o que aconteceu comigo, eu sou o que eu escolho me tornar.

[Carl Gustav Jung]

Ora, a fé é a certeza daquilo que esperamos e a prova das coisas que não vemos.

[Livro de Hebreus 11:1, Bíblia NVI]

RESUMO

SILVA, R. D. **Encapsulação de Montmorilonita por meio da polimerização radicalar controlada via RAFT em emulsão para produção de filmes nanoestruturados com propriedades anisotrópicas**. 2017. 228 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Este trabalho descreve a síntese de látices poliméricos híbridos contendo a argila natural Montmorilonita (MMT) por meio da polimerização radicalar controlada via mecanismo de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT) em emulsão sem adição de surfatante. Primeiramente, copolímeros anfifílicos com diferentes estruturas e composições, foram preparados por meio da polimerização via RAFT em solução e caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). A interação entre os copolímeros sintetizados, chamados de macroagentes RAFT, e a superfície da MMT foi estudada por meio de isotermas de adsorção experimentais, as quais foram ajustadas por modelos teóricos. Os macroagentes RAFT à base de ácido acrílico (AA), acrilato de metil éter poli(etileno glicol) (PEGA) e acrilato de *n*-butila (BA) apresentaram afinidade pela argila como mostraram as isotermas do "tipo L" (Langmuir) obtidas. Os látices híbridos preparados utilizando esses macroagentes RAFT foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão em temperatura criogênica (*cryo*-TEM), que revelou lamelas de MMT decoradas com nanopartículas poliméricas. As isotermas de adsorção dos macroagentes RAFT catiônicos à base de metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA), PEGA e BA foram do "tipo H" (alta afinidade). Esses macroagentes RAFT possibilitaram a preparação de dispersões estáveis de complexos de MMT/macroagente RAFT, o que foi verificado por espalhamento dinâmico de luz (DLS), e sua utilização na síntese de látices híbridos levou à formação de uma camada polimérica em torno das lamelas de MMT. Os filmes poliméricos nanocompósitos obtidos a partir de látices catiônicos estáveis de poli(metacrilato de metila-*co*-acrilato de *n*-butila)/MMT apresentaram melhor estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas do que os filmes poliméricos preparados sem adição de argila como mostraram, respectivamente, os resultados de análise termogravimétrica (TG) e de análise termodinâmico-mecânica (DMA) dos materiais.

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos. Polimerização em emulsão. RAFT. Encapsulação. Montmorilonita.

ABSTRACT

SILVA, R. D. **Encapsulation of Montmorillonite by RAFT-mediated emulsion polymerization for the preparation of nanostructured films with anisotropic properties**. 2017. 228 p. Thesis (Doctorate in Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

This work describes the synthesis of hybrid polymer latexes containing natural Montmorillonite clay (MMT) by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)-mediated surfactant-free emulsion polymerization. Firstly, amphiphilic copolymers with different structures and compositions were prepared by RAFT polymerization in solution and characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) and size exclusion chromatography (SEC). The interaction between these copolymers (referred to as macroRAFT agents) and the MMT surface was studied by experimental adsorption isotherms, which were adjusted by theoretical adsorption models. MacroRAFT agents based on acrylic acid (AA), poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (PEGA) and *n*-butyl acrylate (BA) displayed affinity for MMT as shown by the "L-type" (Langmuir) isotherms obtained. The hybrid latexes prepared using these macroRAFT agents were analyzed by transmission electron microscopy at cryogenic temperatures (*cryo*-TEM), which revealed polymer-decorated MMT platelets. The adsorption isotherms of cationic macroRAFT agents based on 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA), PEGA and BA were of the "H-type" (high affinity). These RAFT macroRAFT agents allowed the preparation of stable dispersions of MMT/macroRAFT agents complexes, which was verified by dynamic light scattering analysis (DLS), and their use in the synthesis of hybrid latexes led to the formation of a polymer layer surrounding the MMT platelets. Nanocomposite films obtained from stable cationic latexes of poly(methyl methacrylate-*co*-*n*-butyl acrylate)/MMT showed better thermal stability and better mechanical properties than polymer films prepared without addition of clay as shown, respectively, by the results of thermogravimetric analysis (TG) and dynamic mechanical analysis (DMA) of the final materials.

Keywords: Polymer nanocomposites. Emulsion polymerization. RAFT. Encapsulation. Montmorillonite.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AAm - acrilamida

ADQUAT - cloreto de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamônio (n° CAS 44992-01-0)

AIBA - dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (nº CAS 2997-92-4)

AIBN - azobisisobutironitrila (Nº CAS 78-67-1)

AMPS - ácido 2-acriloamido-2-metilpropano sulfônico (nº CAS 15214-89-8)

ATRP - polimerização por transferência de átomo (*atom transfer radical polymerization*)

ATT - Atapulgita

$BaTiO_3$ - titanato de bário

BMA - metacrilato de *n*-butila (nº CAS 960256-56-8)

CdS - sulfeto de cádmio

CEC - capacidade de troca catiônica

CeO_2 - óxido de cério

CPDTC - 2-cianopropil dodecil tritiocarbonato (nº CAS 870196-83-1)

cryo-TEM - microscopia eletrônica de transmissão à temperatura criogênica

CTPPA - ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanóico (nº CAS 1112997-73-5)

DBTTC - tritiocarbonato de dibenzila (nº CAS 26504-29-0)

DCTBAB - brometo de *N*-(4-((dodeciltiocarbonil)metil)benzil)-*N*,*N*-dimetiletanamônio (nº CAS 960256-57-9)

DLS - espalhamento dinâmico de luz (*dynamic light scattering*)

DMAEA - acrilato de 2-(dimetilamino)etila (nº CAS 2439-35-2)

DMAEMA - metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (nº CAS 2867-47-2)

DMTTC - *S*-1-dodecil-*S*′-(brometo de metilbenziltrietilamônio) tritiocarbonato (nº CAS 1569070-75-2)

GO - óxido de grafeno

HFBA - acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutila (nº CAS 424-64-6)

HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*), grau HPLC (para HPLC)

LP - argila Laponita

M	-	monômero
M^+	-	cátion metálico
MA	-	acrilato de metila
MAA	-	ácido metacrílico
MA16	-	brometo de 2-(dimetilamino)etil metacrilato hexadecila (nº CAS 58710-34-2)
macroRAFT		agente RAFT macromolecular (macroagente RAFT)
MDQUAT	-	cloreto de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamônio (nº CAS 5039-78-1)
M_n		massa molar numérica média
MMA	-	metacrilato de metila
MMT	-	argila Montmorilonita
Mon	-	monômero
M_w		massa molar ponderal média
MPDES	-	(γ-metacriloxi-propil)dimetiletoxisilano (nº CAS 13731-98-1)
NMP	-	polimerização mediada por nitróxidos (*nitroxide-mediated polymerization*)
NTC	-	nanotubos de carbono
PA	-	grau PA (para análise)
PABTC	-	ácido 2-{[(butilsulfanil)tiocarbonil]sulfanil}propanóico (nº CAS 480436-46-2)
PAH	-	poli(hidrocloreto de alilamina) (nº CAS 71550-12-4)
P(AN-*co*-MA)		poli(acrilonitrila-*co*-acrilato de metila)
PBA	-	poli(acrilato de *n*-butila)
PbS	-	sulfeto de chumbo
PCDBAB	-	brometo de *N*,*N*-dimetil-*N*-(4-(feniltiocarbonil)metil)benzil)etanamônio
PEG	-	poli(etileno glicol)
PEGA	-	acrilato de metil éter poli(etileno glicol) (nº CAS 32171-39-4)
PEGMA	-	metacrilato de metil éter poli(etileno glicol) (nº CAS 26915-72-0)
PEO	-	poli(óxido de etileno)
PFPA	-	2,2,3,3,3-pentafluorpropila (nº CAS 356-86-5)
PISA	-	autoagregação induzida pela polimerização (*polymerization-induced self-assembly*)
PMMA	-	poli(metacrilato de metila)

P(MMA-*co*-BA)	-	poli(metacrilato de metila-*co*-acrilato de *n*-butila)
poly	-	índice de polidispersidade do tamanho de partículas determinado por espalhamento dinâmico de luz
PRC	-	polimerização radicalar controlada (*controlled radical polymerization*)
PSt	-	poliestireno
P(St-*co*-AN)	-	poli(estireno-*co*-acrilonitrila)
P(St-*co*-BA)	-	poli(estireno-*co*-acrilato de *n*-butila)
P(St-*co*-2-EHA)	-	poli(estireno-*co*-acrilato de 2-etil hexila)
PVA	-	poli(álcool vinílico)
PVAc	-	poli(acetato de vinila)
PVC	-	poli(cloreto de vinila)
P(VDC-*co*-MA)	-	poli(cloreto de vinilideno-*co*-acrilato de metila)
SBDS	-	dodecil benzeno sulfonato de sódio
SDS	-	dodecilsulfato de sódio
SG1	-	*N*-tert-butil-*N*-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil) nitróxido (nº CAS 188526-94-5)
SiO_2	-	sílica
St	-	estireno
StS	-	estireno-4-sulfonato de sódio
TEM	-	microscopia eletrônica de transmissão
TEMPO	-	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (nº CAS 2564-83-2)
TEOA	-	trietanolamina
TG		análise termogravimétrica
T_g		temperatura de transição vítrea
TiO_2	-	dióxido de titânio
TIPNO	-	*N*-tert-butil-*N*-[1-fenil-2-(metilpropil)] nitróxido (nº CAS 53544-93-7)
VA-086	-	2,2′-azobis[2-metil-*N*-(2-hidroxietil)propionamida (nº CAS 61551-69-7)
VAc	-	acetato de vinila
VBPDA	-	ácido vinilbenzilfosfônico (nº CAS 726-61-4)
VBTMACl	-	cloreto de vinilbenziltrimetilamônio (nº CAS 458694)
VDC	-	cloreto de vinilideno (Nº CAS 75-35-4)
XDR	-	difração de raios-X
Z_{av}	-	tamanho de partícula (diâmetro hidrodinâmico médio) (nm) medido por espalhamento dinâmico de luz

γ-$Al(OH)_3$	-	gibbsita
γ-Fe_2O_3	-	maghemita
ζ	-	potencial zeta
τ	-	teor de sólido

SUMÁRIO

1. Introdução 21
1.1. Objetivo do trabalho 22
1.2. Organização da tese 25
2. Revisão Bibliográfica 27
2.1. Nanocompósitos poliméricos 27
2.1.1. A argila Montmorilonita 29
2.1.2. Nanocompósitos poliméricos de argila 32
2.1.3. Nanocompósitos poliméricos com propriedades anisotrópicas 33
2.2. Síntese de látices híbridos do tipo polímero/argila por meio da polimerização in situ em meio aquoso 35
2.2.1. Polimerização em emulsão convencional 36
2.2.1.1. Látices Híbridos de Polímero/Argila Obtidos por meio da Polimerização em Emulsão Convencional 42
2.2.2. Polimerização em miniemulsão convencional 51
2.3. Síntese de látices híbridos do tipo orgânico/inorgânico por meio da polimerização radicalar controlada em meio aquoso 56
2.3.1. Polimerização radicalar controlada (PRC) 56
2.3.1.1. Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) 61
2.3.2. Autoagregação induzida pela polimerização (PISA) via PRC em emulsão 65
2.3.3. Látices híbridos via PRC em emulsão livre de surfatante 69
2.3.3.1. Encapsulação de nanopartículas inorgânicas 69
2.3.3.2. Outras Morfologias 74
2.3.4. Látices híbridos via PRC em emulsão na presença de surfatantes 77
2.3.5. Látices híbridos via PRC em miniemulsão 78
2.4. Conclusões 84
3. Materiais e Métodos 85

3.1. Materiais 85

3.2. Métodos 86

3.2.1. Síntese do agente RAFT 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico (CTPPA).....86

3.2.2. Síntese dos macroagentes RAFT 87

3.2.3. Isotermas de adsorção 88

3.2.4. Reações de polimerização em emulsão 90

3.3. Técnicas de caracterização 91

3.3.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H) 91

3.3.2. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) 91

3.3.3. Tamanho de partículas (Z_{av}) e potencial zeta (ζ) 92

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) 93

3.3.5. Difração de raios-X (DRX).....93

3.3.6. Análise termogravimétrica (TG).....94

3.3.7. Análise termodinâmico-mecânica (DMA).....94

4. Resultados e Discussão 95

4.1. Síntese dos macroagentes RAFT 95

4.1.1. Macroagente RAFT não iônico.....98

4.1.2. Macroagentes RAFT aniônicos 100

4.1.3. Macroagentes RAFT catiônicos.....102

4.1.4. Conclusões 110

4.2. Estudo da adsorção dos macroagentes RAFT sobre a superfície da Montmorilonita 110

4.2.1. Modelos de adsorção 110

4.2.2. Adsorção do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT 113

4.2.3. Adsorção dos macroagentes RAFT catiônicos sobre a MMT 118

4.2.4. Conclusões 127

4.3. Síntese de látices híbridos utilizando macroagentes RAFT à base de AA/PEGA/BA 128

4.3.1. P(AA_4-co-$PEGA_4$-co-BA_4)-CTPPA e P(AA_9-co-$PEGA_9$-co-BA_9)-CTPPA 128

4.3.2. P($PEGA_4$-co-BA_3)-CTPPA 140

4.3.3. PAA_{41}-b-P($PEGA_6$-co-BA_4)-CTPPA 142

4.3.4. Conclusões 144

4.4. Síntese de látices híbridos utilizando macroagentes RAFT catiônicos à base de DMAEMA/PEGA/BA 145

4.4.1. P($DMAEMA_{10}$-co-BA_4)-CTPPA e P(q$DMAEMA_{10}$-co-BA_4)-CTPPA 145

4.4.2. P($DMAEMA_{16}$-co-BA_{15})-CTPPA e P(q$DMAEMA_{16}$-co-BA_{15})-CTPPA 148

4.4.3. P($DMAEMA_{26}$-co-BA_{20})-CTPPA 151

4.4.4. P($DMAEMA_{17}$-co-$PEGA_7$-co-BA_{19})-CTPPA 155

4.4.5. Conclusões 164

4.5. Síntese de látices híbridos para preparação de filmes nanocompósitos 165

4.5.1. Caracterização morfológica 167

4.5.2. Obtenção e caracterização de filmes 170

4.5.3. Síntese de látices híbridos para preparação de filmes nanocompósitos utilizando uma nova estratégia 177

4.5.4. Conclusões 189

5. Conclusões 191

Referências 193

Apêndice A - Relatório da Análise de SEC (DMF) do Macroagente RAFT P($DMAEMA_{17}$-co-BA_{19}-co-$PEGA_7$)-CTPPA 223

Apêndice B - Dados de Adsorção do Macroagente RAFT Não Iônico e dos Aniônicos sobre a MMT 225

Apêndice C - Dados de Adsorção dos Macroagentes RAFT Catiônicos sobre a MMT ... 227

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tanto a comunidade acadêmica quanto a indústria têm dedicado bastante atenção à incorporação de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas, visando a obtenção de materiais nanocompósitos que apresentem propriedades superiores. A combinação destes dois tipos de materiais fisicamente distintos permite o enlace entre as melhores características do componente inorgânico, como rigidez, resistência mecânica, inércia química e resistência térmica, com a elevada processabilidade e facilidade de manuseio do componente orgânico, o que tem permitido a aplicação desses materiais híbridos em várias áreas como, por exemplo, embalagens para alimentos, tintas, adesivos, revestimentos para papel, têxtil, farmacêutica, cosmética e fotônica (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2010).

Para manter a integridade das nanopartículas inorgânicas em escala nanométrica e garantir que sua dispersão seja uniforme na matriz polimérica, possibilitando assim a melhora de propriedades do material final, é essencial preservar e controlar suas propriedades físico-químicas. Essa tarefa é particularmente desafiadora para nanocargas que apresentam anisotropia de forma, como nanotubos de carbono, nanobastões de ouro, nanofios semicondutores e nanoplaquetas (lamelas) de argila. Para fins de reforço, a eficiência dos materiais inorgânicos está fortemente relacionada à sua razão de aspecto, o que torna a argila natural Montmorilonita, material ecologicamente correto, abundante e de baixo custo, uma das nanocargas mais interessantes, promissoras e versáteis para a preparação de nanocompósitos (PAUL; ROBESON, 2008; RAY, 2014).

Enquanto há ainda um interesse significante na incorporação de nanopartículas inorgânicas em materiais poliméricos, um grande esforço tem sido dedicado ao controle preciso da distribuição do material inorgânico dentro da matriz orgânica para maximizar os ganhos de propriedades e aproveitar ao máximo o potencial de reforço das nanopartículas (VAIA; MAGUIRE, 2007).

Dentre as diversas estratégias de síntese de materiais nanocompósitos, a polimerização em emulsão *in situ*, quando comparada a outros métodos, oferece vantagens do ponto de vista ambiental, por ser realizada em meio aquoso, além de apresentar viabilidade para aumento de escala e possibilitar a produção de látices que podem ser usados em vários segmentos como o de revestimentos e o de adesivos. Entretanto, essa técnica

atualmente encontra limitações se o objetivo desejado é a encapsulação de materiais inorgânicos anisotrópicos.

Há alguns anos atrás, Nguyen et al. (2008) desenvolveram um método inovador para encapsulação de nanopartículas inorgânicas envolvendo a polimerização radicalar controlada (PRC) via mecanismo de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT) e a polimerização em emulsão. Desde então, vários tipos de partículas inorgânicas têm sido encapsuladas, incluindo nanopartículas anisotrópicas como lamelas de gibbsita, nanotubos de carbono e nanofolhas de óxido de grafeno (HUYNH et al., 2015; ZETTERLUND et al., 2015). Apesar da encapsulação da argila MMT por meio desse método ter sido reivindicada recentemente por Mballa Mballa et al. (2012), não foram apresentadas evidências convincentes que comprovassem a encapsulação da MMT. Portanto, tanto quanto se sabe, não são encontrados trabalhos na literatura que relatem a efetiva preparação de látices híbridos contendo MMT por meio da polimerização via RAFT em emulsão.

1.1. Objetivo do trabalho

O objetivo principal deste trabalho de tese é preparar dispersões coloidais de lamelas de MMT recobertas uniformemente com uma camada polimérica por meio da polimerização radicalar controlada via RAFT em emulsão sem adição de surfatante.

A estratégia adotada neste trabalho está ilustrada na Figura 1.1. Cada etapa dessa estratégia apresenta um objetivo específico:

***Etapa 1*:** o objetivo desta etapa é sintetizar e caracterizar macroagentes RAFT anfifílicos capazes de interagir com a superfície da MMT combinando unidades monoméricas de ácido acrílico (AA), poli(etileno glicol)metil éter acrilato (PEGA), acrilato de *n*-butila (BA) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA).

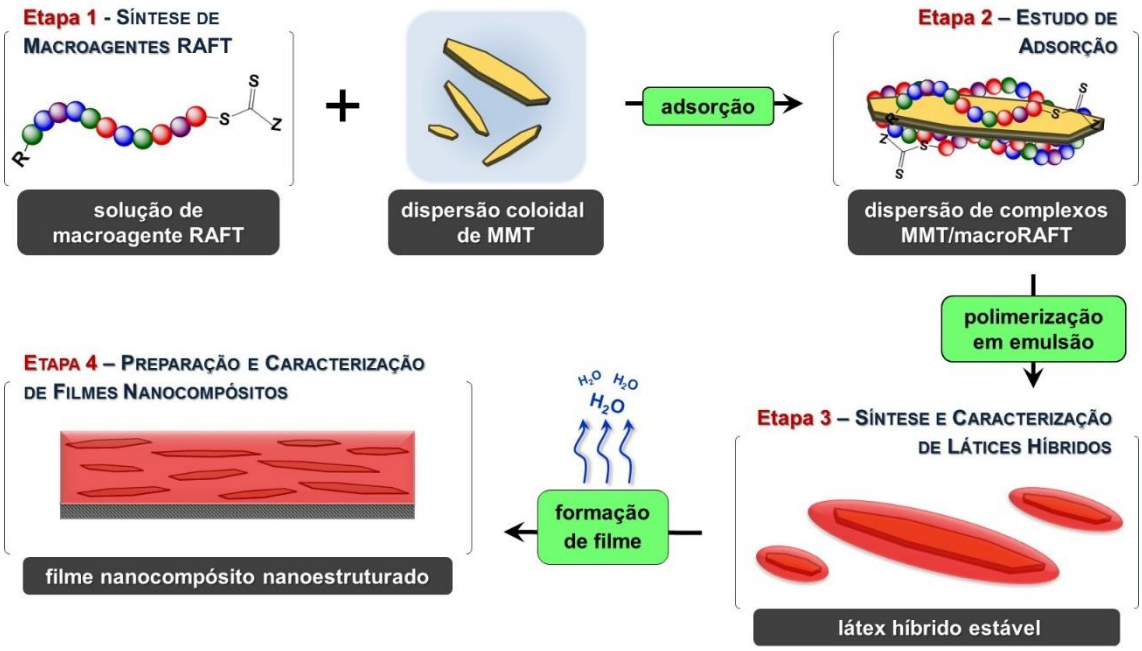
***Etapa 2*:** esta etapa compreende a preparação de dispersões coloidais estáveis de complexos de MMT/macroagente RAFT e o estudo da interação entre os macroagentes RAFT e a superfície da MMT por meio de isotermas de adsorção.

***Etapa 3*:** o objetivo desta etapa é sintetizar látices poliméricos híbridos constituídos de lamelas de MMT recobertas com polímero (morfologia “núcleo-casca”) utilizando as

dispersões de MMT/macroagente RAFT por meio da polimerização em emulsão sem adição de surfatante. Além de interagir com a superfície da argila e mediar a polimerização, os macroagentes RAFT também devem atuar como estabilizantes coloidais.

***Etapa 4*:** esta etapa consiste na síntese de látices híbridos com morfologia "núcleo-casca" que possam ser utilizados na preparação de filmes nanocompósitos à temperatura ambiente por evaporação de água e na caracterização dos materiais finais (morfologia, propriedades mecânicas e térmicas).

Figura 1.1 – Esquema simplificado da estratégia adotada para sintetizar látices poliméricos híbridos contendo a argila MMT.



Fonte: produção do próprio autor.

Esta tese é parte do projeto internacional *Polymer-**ENC**apsulation of Anisotropic **I**no**R**ganic Nanoparti**CLES**s by RAFT-mediated Emulsion Polymerization* (***ENCIRCLE***), viabilizado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela FAPESP. O projeto ENCIRCLE envolveu instituições de três países: Brasil, França (*Chemistry, Catalysis, Polymers and Process*, C2P2) e Portugal (CICECO, Universidade de Aveiro). O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Polímeros (LabPol) da EEL/USP.

1.2. Organização da tese

Além da introdução, essa tese contém 4 capítulos que foram organizados em seções e subseções da seguinte forma:

2. Revisão Bibliográfica – Esse capítulo apresenta, primeiramente, uma introdução sobre nanocompósitos poliméricos de argila e a argila Montmorilonita. São apresentados também exemplos de trabalhos relevantes onde materiais nanocompósitos com cargas inorgânicas orientadas foram preparados e apresentaram melhoras significativas em suas propriedades. Em seguida, é apresentada uma revisão dos trabalhos mais recentes que abordaram a síntese de látices híbridos contendo argilas por meio da polimerização em emulsão e em miniemulsão convencionais (não controladas). Por último, foram revistos os trabalhos que relataram a síntese de látices híbridos do tipo orgânico/inorgânico por meio da polimerização radicalar controlada em meio aquoso. No início de cada seção, e também no de algumas subseções, são apresentados, de forma objetiva, fundamentos teóricos necessários para a compreensão dos trabalhos revisados e para a compreensão deste trabalho de tese.

3. Materiais e Métodos – Neste capítulo estão relacionados todos os materiais utilizados ao longo da execução do projeto, os procedimentos experimentais adotados, que foram descritos detalhadamente, as técnicas experimentais empregadas e os equipamentos utilizados.

4. Resultados e Discussão – Este capítulo está dividido em 5 seções. Primeiramente, são apresentados e discutidos os resultados da síntese dos macroagentes RAFT. Eles foram classificados em aniônicos (à base de AA/PEGA/BA) e catiônicos (à base de DMAEMA/PEGA/BA). Um macroagente RAFT não iônico (à base de PEGA/BA) também foi preparado. Na segunda seção, é apresentado o estudo de adsorção dos macroagentes RAFT sobre a superfície da MMT. Na terceira seção, são discutidos os resultados referentes à síntese de látices híbridos utilizando os macroagentes RAFT aniônicos e o não iônico. Em seguida, na quarta seção, são apresentados os resultados relativos à síntese de látices híbridos utilizando os macroagentes RAFT catiônicos. Finalmente, são discutidos os resultados

obtidos durante a preparação de látices híbridos para preparação de filmes e os resultados referentes à caracterização dos materiais nanocompósitos obtidos.

5. Conclusões – No último capítulo, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho de tese como também sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

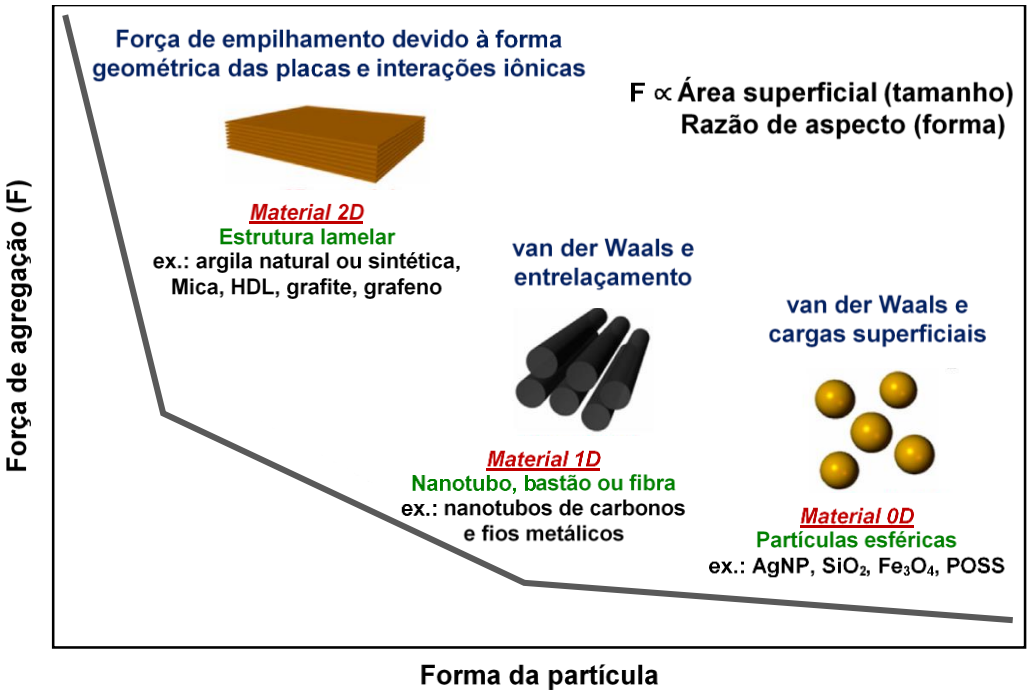
2.1. Nanocompósitos poliméricos

Tradicionalmente, materiais inorgânicos sintéticos ou naturais têm sido adicionados aos materiais poliméricos com o objetivo de melhorar as propriedades destes ou simplesmente de reduzir seu custo. As cargas inorgânicas convencionalmente utilizadas são partículas (e.g. carbonato de cálcio), fibras (e.g. fibras de vidro) ou partículas em forma de placas (e.g. mica). No entanto, embora os materiais compósitos convencionais sejam amplamente utilizados em vários campos, é frequentemente relatado que a adição de cargas inorgânicas a materiais poliméricos resulta em materiais finais com alguns inconvenientes, tais como maior massa, fragilidade e opacidade (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Por outro lado, os nanocompósitos constituem uma classe de compósitos nos quais as partículas dispersas apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Dependendo de quantas dimensões estão em escala nanométrica, as nanocargas podem ser classificadas como nanopartículas isodimensionais, quando as três dimensões estão em escala nanométrica; nanotubos ou nanofibras, quando apenas duas dimensões estão em escala nanométrica, formando estruturas alongadas, e finalmente lamelas, que apresentam a forma de placas com espessura de aproximadamente um nanômetro e dimensões laterais que variam de centenas a milhares de nanômetros (Figura 2.1) (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

As nanocargas inorgânicas possuem razão área superficial/volume e energia superficial elevadas. Portanto, um material nanométrico pode ter propriedades físicas substancialmente diferentes de um material de dimensões maiores da mesma composição. Por si só, as nanocargas apresentam interações de van der Waals inerentes e uma tendência de se agregarem. Para ilustrar essa forte tendência de autoagregação, a dificuldade de dispersar os três tipos de nanomateriais é conceitualmente descrita na Figura 2.1. (CHIU et al., 2014)

Figura 2.1 – Classificação de nanocargas com base em sua geometria; pelo menos uma dimensão está entre 1 e 100 nm, e nanomateriais que possuem uma tendência a se autoagregar ao invés de se dispersarem homogeneamente**.**



Fonte: adaptado de (CHIU et al., 2014).

Na síntese de nanocompósitos poliméricos busca-se uma distribuição uniforme das cargas inorgânicas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. As três principais estratégias de preparação de nanocompósitos de matriz polimérica são:

a) Mistura simples dos componentes (mistura de soluções, intercalação por fusão).
b) Síntese das nanopartículas *in situ* (reações sol-gel, síntese na presença de materiais estruturantes).
c) Polimerização *in situ* da matriz (polimerização em massa, polimerização em dispersão, polimerização em emulsão).

Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma econômica de preparar nanocompósitos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar materiais nanocompósitos com composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ* permitem o controle em escala molecular sobre estes aspectos e, por isso, tem ganhado um papel de destaque nesta área (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; KANGO et al., 2013).

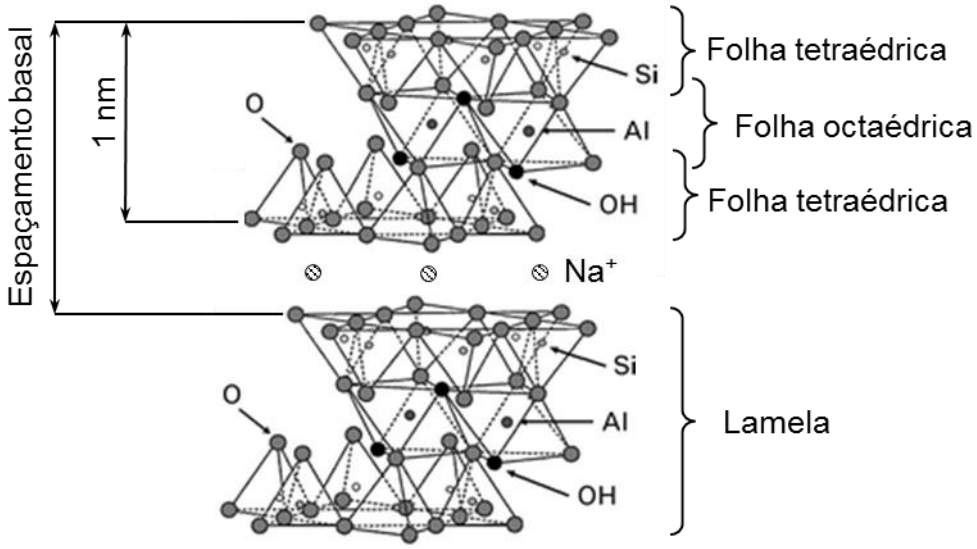
Matrizes poliméricas reforçadas com nanopartículas inorgânicas combinam as propriedades das matrizes poliméricas, que incluem baixa massa e fácil processabilidade, com as características únicas das nanopartículas inorgânicas. Portanto, a incorporação de materiais inorgânicos nanométricos em matrizes poliméricas pode melhorar várias de suas propriedades, como propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, reológicas e retardantes de chama. Em geral, a eficiência de reforço das nanocargas inorgânicas está fortemente relacionada à sua razão de aspecto. Além disso, as propriedades de um material nanocompósito são fortemente influenciadas pelo grau de dispersão da fase inorgânica no material orgânico. Portanto, é essencial que a superfície do material inorgânico seja modificada, promovendo assim a interação entre as nanocargas e a matriz polimérica (HUSSAIN, 2006; KANGO et al., 2013; KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Partículas que possuem anisotropia de forma como as lamelas de argila, os nanotubos de carbono e nanofolhas de grafeno têm atraído interesse especial (RAY, 2014; ZAMAN et al., 2014). Dentre esses materiais, as argilas apresentam inúmeras vantagens como o fato de serem abundantes, baratas e ecologicamente corretas, o que fizeram com que fossem consideradas os materiais do século XXI (BERGAYA; LAGALY, 2006).

2.1.1. A argila Montmorilonita

A Montmorilonita (MMT) é um silicato do grupo das esmectitas que pertence à subclasse dos filossilicatos 2:1, os quais possuem uma estrutura cristalina na forma de placas. Cada placa consiste de dois tipos de folhas juntas na forma de “sanduíche”, unidas entre si por oxigênios comuns, estrutura que é chamada de lamela (Figura 2.2) (SANTOS, 1992). A folha tetraédrica é composta por dióxido de silício enquanto que a folha octaédrica é constituída por hidróxido de alumínio ou magnésio. As lamelas da MMT apresentam perfil irregular e são muito finas. Sua espessura é de aproximadamente 1 nm, enquanto que suas dimensões laterais podem variar de 30 nm até várias micra, resultando em uma elevada razão de aspecto (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Figura 2.2 – Representação esquemática da estrutura da Montmorilonita sódica**.**



Fonte: adaptado de (KOWAL-FOUCHARD et al., 2004).

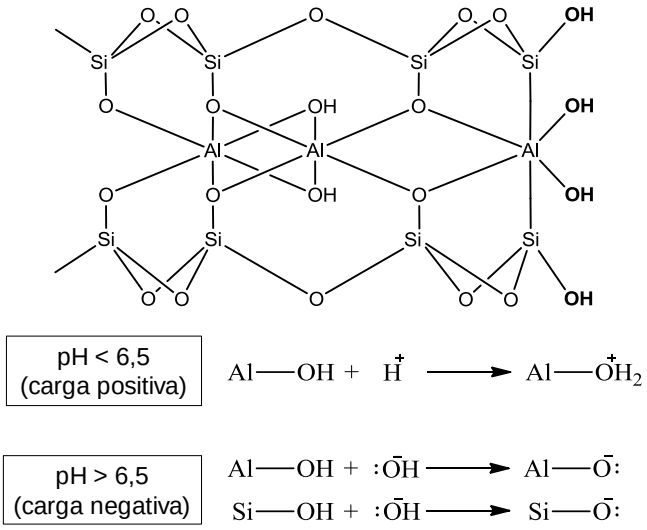
A composição química e a fórmula da cela unitária da MMT "teórica" é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}{}_{0,67}$, na qual M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+}. O cátion M^+ que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado de capacidade de troca de cátions (CTC). A MMT que contém apenas os íons incolores Si, Al, Mg, O e H, possui uma cela unitária incolor; se o cátion trocável M^+ for incolor, o cristal é incolor, e o pó ou argila (Bentonita) dele constituído é branco. Por outro lado, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions coloridos, tais como Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+} e Ni^{2+}, ou se o cátion trocável M^+ for um desses cátions, a Bentonita é colorida (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

De um modo geral, a Bentonita apresenta as seguintes propriedades: moderada carga negativa superficial, elevada CTC (80 a 150 meq/100 g), elevada área específica (área da superfície externa das partículas) (em torno de 800 m^2 g^{-1}), elevada capacidade de inchamento em contato com a água (pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial), propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Uma propriedade interessante da MMT é a sua capacidade de delaminação em água originando lamelas individuais ou finas partículas constituídas por algumas lamelas empilhadas quando seus cátions interlamelares são alcalinos, preferencialmente o Li^+ ou o Na^+, e a concentração de sal do meio é suficientemente baixa (< 2 mol L^{-1} para íons Na^+) (LAGALY, 2006). Particularmente, a MMT sódica comercial Cloisite® Na^+, quando dispersa em água em concentrações inferiores a 3% em massa, é capaz de formar uma dispersão coloidal com lamelas totalmente esfoliadas (DIACONU; PAULIS; LEIZA, 2008a).

As faces das lamelas de MMT são carregadas negativamente de forma permanente devido às substituições isomórficas, enquanto que suas bordas, onde estão presentes grupos silanol e aluminol, possuem cargas que dependem do pH da dispersão coloidal (LAGALY, 2006). Segundo (TOMBACZ; SZEKERES, 2004), as bordas da MMT apresentam ponto de carga zero ($pH_{PCZ,bordas}$) em pH 6,5. Portanto, são carregadas positivamente quando o pH do meio em que se encontram é menor do que 6,5 e negativamente quando o pH é maior do que 6,5 (Figura 2.3).

Figura 2.3 – Desenvolvimento de cargas nas bordas de lamelas de MMT dispersas em água.



Fonte: adaptado de (LAGALY, 2006).

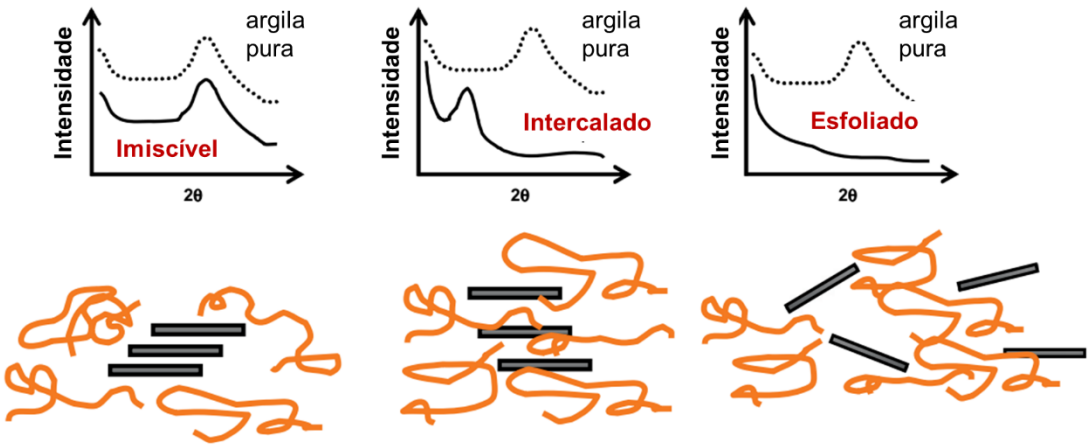
Essa heterogeneidade de cargas pode resultar em diferentes tipos de interação entre lamelas de MMT, que podem levar a desestabilização da dispersão coloidal. Entretanto, fatores como a concentração de argila, a concentração e a espécie de eletrólito, e o pH da dispersão podem ser ajustados para evitar que isso aconteça (LAGALY; ZIESMER, 2003).

2.1.2. Nanocompósitos poliméricos de argila

Desde a descoberta dos nanocompósitos poliméricos de argila pela Toyota em 1985, um grande interesse tem sido dedicado ao estudo desses materiais (OKADA; USUKI, 2006). Melhoras em diversas propriedades podem resultar da presença de argilas em polímeros como nas propriedades mecânicas (PAUL; ROBESON, 2008), propriedades retardantes de chama (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010) e propriedades de barreira (CUI et al., 2015). Portanto, nanocompósitos de argila que inclusive já são produzidos comercialmente têm encontrado diversas aplicações incluindo purificação de água e aplicações biomédicas (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; UNUABONAH; TAUBERT, 2014; GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015).

Dependendo da natureza dos componentes e do processamento, as partículas de argila podem estar presentes em três configurações quando incorporadas em matrizes poliméricas (Figura 2.4).

Figura 2.4 – Representação dos diferentes graus de dispersão de argilas organicamente modificadas em polímeros com o correspondente difratograma de raios-X.



Fonte: adaptado de (PAUL; ROBESON, 2008).

Se o polímero é incapaz de intercalar no espaço interlamelar, forma-se um compósito com fases distintas, cujas propriedades são semelhantes às dos microcompósitos tradicionais; a fraca interação entre o componente orgânico e o componente inorgânico resulta num desempenho mecânico relativamente fraco. Por outro lado, um nanocompósito intercalado é obtido quando macromoléculas de polímero difundem entre as lamelas de

argila, que permanecem inalteradas, levando a uma estrutura multicamada bem ordenada de camadas poliméricas e inorgânicas alternadas com uma distância de repetição de poucos nanômetros entre elas. As propriedades deste tipo de nanocompósito se assemelham tipicamente às dos materiais cerâmicos. As mudanças mais significativas nas propriedades físicas são observadas em nanocompósitos esfoliados, onde as camadas de argila são separadas e uniformemente dispersas, maximizando assim as interações polímero-argila. Para caracterizar a morfologia dos nanocompósitos, geralmente são empregadas duas técnicas complementares: difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010).

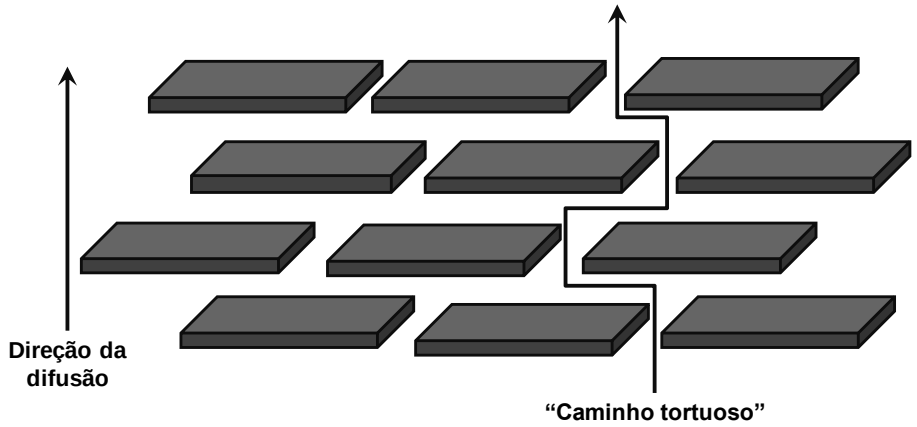
Para que possam ser utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos, argilas são geralmente modificadas utilizando-se moléculas orgânicas (e.g., surfatantes catiônicos), para que possam interagir com a matriz polimérica e se dispersar, promovendo assim a esfoliação das lamelas (CHIU et al., 2014; KOTAL; BHOWMICK, 2015).

2.1.3. Nanocompósitos poliméricos com propriedades anisotrópicas

Enquanto ainda há um grande interesse na utilização de nanopartículas como cargas em polímeros para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas, um grande esforço investigativo vem sendo conduzido com o objetivo de controlar de forma precisa o arranjo e a distribuição de nanopartículas dentro da matriz polimérica e dessa forma controlar o desempenho dos materiais compósitos (CASERI, 2006; VAIA; MAGUIRE, 2007). De fato, muitos trabalhos relatam que se o arranjo das nanopartículas puder ser controlado, a nanoestrutura resultante poderá influenciar as propriedades macroscópicas do material final. Por exemplo, o alinhamento de nanofibras de carbono durante a produção de nanocompósitos de poliestireno resulta em anisotropia de propriedades mecânicas. Dependendo do grau de orientação das fibras, o material híbrido chega a ter uma resistência à tração quase duas vezes maior quando a solicitação é aplicada paralelamente às fibras do que quando a solicitação é aplicada ortogonalmente a elas (SHI et al., 2005). A influência do arranjo das nanocargas no desempenho mecânico de nanocompósitos também já foi relatada para materiais reforçados com vários outros tipos de nanopartículas, dentre elas os nanotubos de carbono (NTC) (THOSTENSON et al., 2002), o óxido de ferro (JESTIN et al., 2008) e a sílica (AKCORA et al., 2009). O arranjo de cargas inorgânicas em nanocompósitos

também influencia propriedades óticas (DIRIX et al., 1999), dielétricas (TOMER et al., 2008) e térmicas (MARCONNET et al., 2011). No caso de partículas lamelares, os estudos sobre a permeabilidade desses materiais demonstram que as propriedades de barreira podem ser melhoradas significativamente quando a direção da difusão é perpendicular às lamelas. Nesse caso, as lamelas agem como barreiras impermeáveis forçando as moléculas a se difundirem por um caminho mais longo e tortuoso (Figura 2.5) (CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009; CUI et al., 2015).

Figura 2.5 – "Caminho difusivo tortuoso" em nanocompósitos do tipo polímero/argila com lamelas alinhadas.



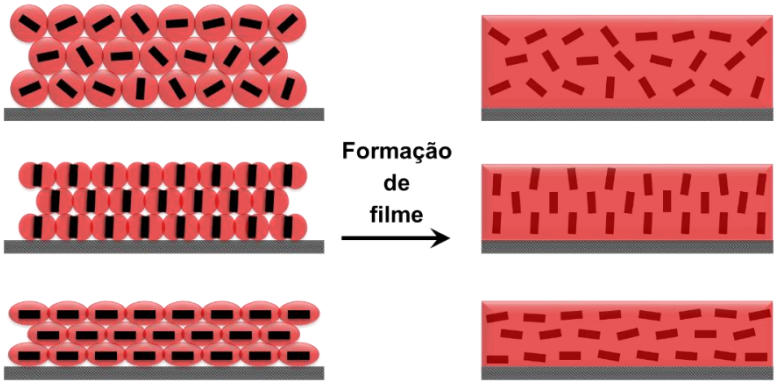
Fonte: adaptado de (CUI et al., 2015).

Para controlar e dirigir a distribuição espacial de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas e, assim, controlar o desempenho macroscópico de materiais compósitos, uma variedade de métodos sintéticos tem sido relatada na literatura recente. Vários estudos têm demonstrado que a modificação dessas nanopartículas com macromoléculas (e.g., copolímeros em bloco), que possam interagir favoravelmente com a matriz, é fundamental para alcançar dispersões uniformes e ordenadas (BOCKSTALLER; MICKIEWICZ; THOMAS, 2005; GLOTZER; SOLOMON, 2007).

Embora ainda não tenha sido provado, é esperado que, durante a formação de filmes poliméricos a partir de látices híbridos (dispersões aquosas coloidais constituídas de partículas híbridas do tipo orgânico/inorgânico), o material inorgânico se organize na matriz polimérica orgânica resultando em filmes nanocompósitos com cargas inorgânicas organizadas como mostrado na Figura 2.6 (ALI et al., 2009). Portanto, a preparação de filmes nanocompósitos nanoestruturados a partir de látices poliméricos híbridos com morfologia

controlada é um campo bastante promissor, uma vez que esses materiais nanocompósitos não podem ser preparados utilizando as técnicas convencionalmente utilizadas na preparação de materiais compósitos nanoestruturados, as quais não podem ser aplicadas a látices poliméricos. Dentre as técnicas de polimerização, a polimerização em emulsão e a polimerização em miniemulsão particularmente permitem a preparação de látices que podem ser aplicados como revestimentos e adesivos.

Figura 2.6 – Orientação esperada de partículas inorgânicas anisotrópicas após formação de filme a partir de látices híbridos com diferentes morfologias: partículas esféricas (superior), partículas do tipo "haltere" (centro) e partículas "achatadas" (inferior).



Fonte: (ALI et al., 2009).

2.2. Síntese de látices híbridos do tipo polímero/argila por meio da polimerização *in situ* em meio aquoso

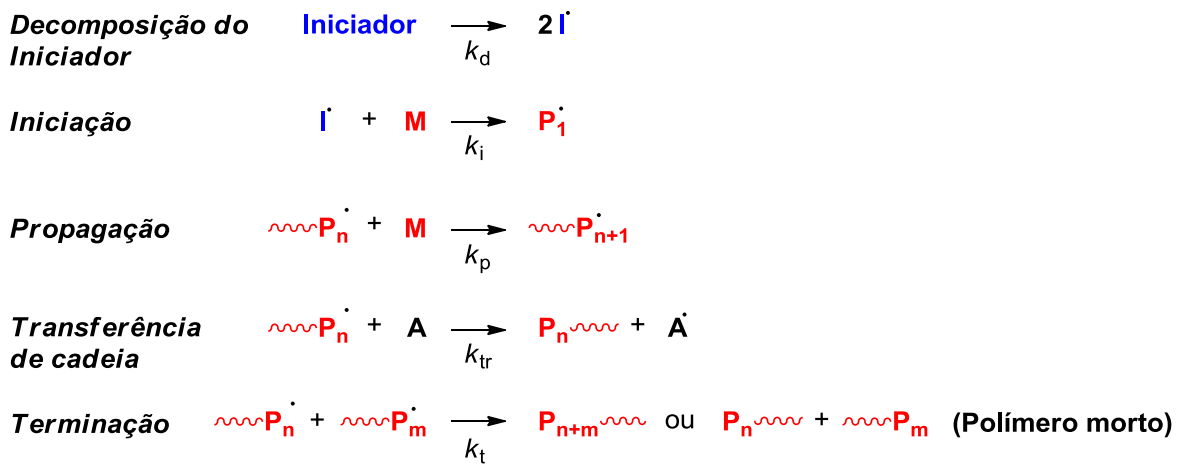
Nesta sessão, primeiramente, os principais processos que ocorrem durante a polimerização em emulsão são descritos sucintamente. Em seguida, é apresentada uma revisão dos principais trabalhos realizados até o ano de 2010 e uma revisão completa dos trabalhos publicados a partir de 2010, nos quais foi estudada a síntese de látices híbridos contendo argilas por meio da polimerização em emulsão. Uma atenção maior foi dedicada aos trabalhos que tentaram relacionar a morfologia dos látices híbridos com as propriedades dos materiais nanocompósitos obtidos a partir dos látices híbridos. Bourgeat-Lami e Lansalot (2010) e Bourgeat-Lami, Sheibat-Othman e Santos (2010) abordaram de forma detalhada em seus artigos de revisão todos os trabalhos publicados até o ano de 2010 sobre o assunto em questão. Portanto, a maior parte desses trabalhos não é apresentada aqui.

Finalmente, os trabalhos que relataram a síntese de látices híbridos contendo MMT por meio da polimerização em miniemulsão são apresentados. Essa técnica de polimerização é bastante versátil para encapsular nanopartículas inorgânicas. Entretanto, quando o objetivo é a encapsulação individual de partículas lamelares com elevada razão de aspecto como as lamelas de MMT, essa técnica apresenta limitações.

2.2.1. Polimerização em emulsão convencional

A polimerização radicalar convencional em meios homogêneos (em massa ou solução) compreende os processos de iniciação com um iniciador capaz de gerar radicais livres, propagação, transferência de cadeia (para um agente de transferência de cadeia adicionado ao meio reacional, monômero ou polímero) e terminação (Figura 2.7). Esses processos ocorrem durante o tempo de vida dos radicais (propagantes), que geralmente é da ordem de segundos, resultando em cadeias mortas com um grau de polimerização (*degree of polymerization*, DP) que pode variar entre 10^3 a 10^4 aproximadamente. As cadeias mortas são produzidas a todo instante e se acumulam no sistema durante a polimerização, que pode durar horas em muitos casos (MATYJASZEWSKI, 2002).

Figura 2.7 – Mecanismo geral da polimerização radicalar.



Fonte: produção do próprio autor.

Na polimerização heterogênea, há sempre duas fases distintas onde as reações apresentadas na Figura 2.7 acontecem: a fase contínua e a fase discreta (partículas). Na

Tabela 2.1 são apresentados diferentes processos de polimerização que são realizados em meios heterogêneos, os quais diferem entre si pelo estado inicial do meio reacional, o mecanismo de formação das partículas, o tamanho das partículas poliméricas obtidas e pela cinética de polimerização (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKI, 2001).

Tabela 2.1 – Diferentes tipos de processos de polimerização em meios heterogêneos.

Tipo	Raio de partícula	Tamanho de gota	Iniciador	Fase Contínua	Fase Discreta (partículas)
Emulsão	50 – 500 nm	≈ 1 – 10 µm	Hidrossolúvel	Água	Partículas intumescidas com monômero, inicialmente ausentes
Precipitação	50 – 300 nm	Monômero solúvel em água	Hidrossolúvel	Água	Como na polimerização em emulsão, mas o monômero não intumesce o polímero
Suspensão	≥ 1µm	≈ 1 – 10 µm	Solúvel na fase orgânica	Água	Monômero + polímero formado nas gotas preexistentes
Dispersão	≥ 1µm	Monômero solúvel no solvente	Solúvel no solvente	Solvente orgânico (solvente pobre para o polímero formado)	Partículas intumescidas com monômero, inicialmente ausentes
Microemulsão	10 – 30 nm	≈ 10 nm	Hidrossolúvel	Água	Monômero, coestabilizante + polímero formado
Miniemulsão	30 – 100 nm	≈ 30 nm	Hidrossolúvel	Água	Monômero, coestabilizante + polímero formado

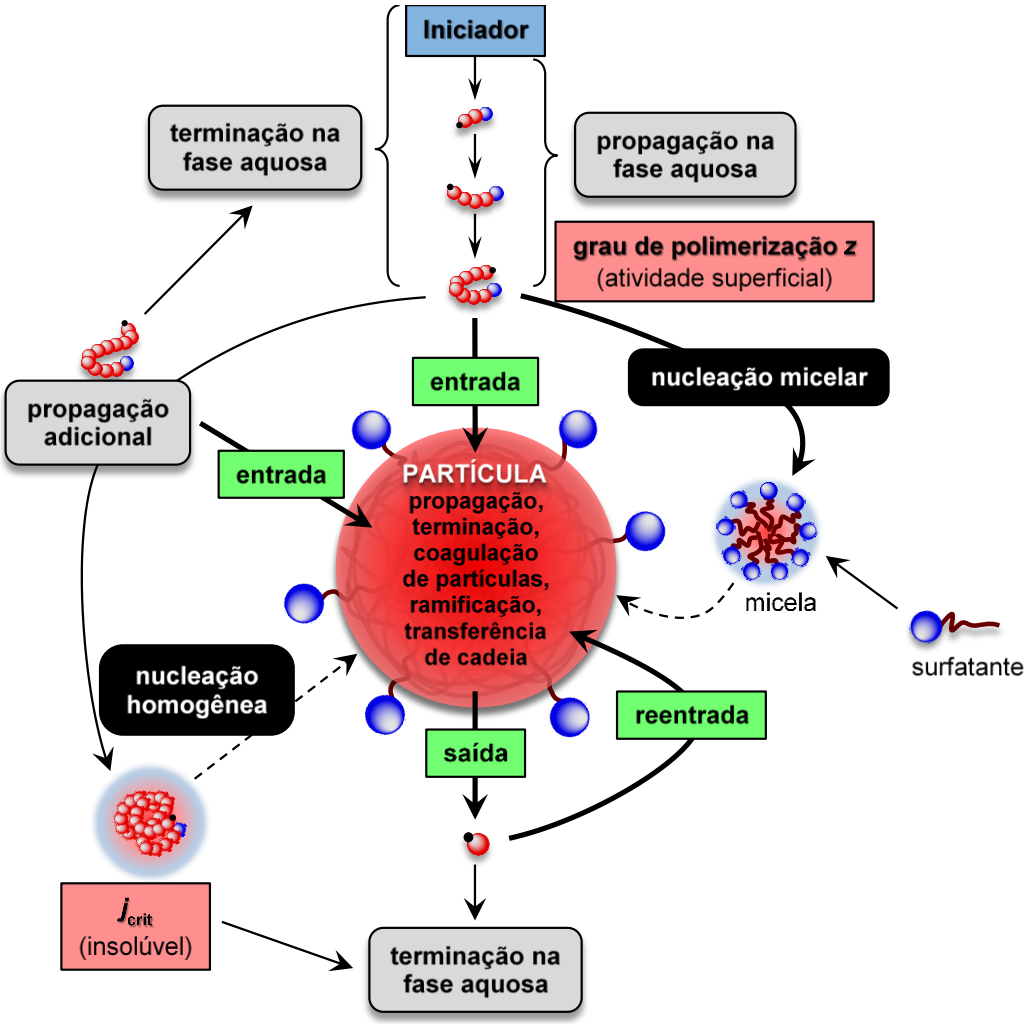
Fonte: (GILBERT,[1] 1995 apud QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKI, 2001).

A polimerização radicalar heterogênea em meio aquoso, além de ser a forma mais ecologicamente correta de realizar a polimerização radicalar, é um dos processos industriais mais importantes para a produção de polímeros sintéticos. Além disso, processos como a polimerização em emulsão, o mais difundido e estudado dentre todos, e a polimerização em miniemulsão, derivado da polimerização em emulsão, possibilitam a preparação de látices constituídos de partículas poliméricas submicrométricas dispersas em água que podem ser utilizados na manufatura de diversos produtos como revestimentos, tintas, adesivos, PVC, borracha sintética e muitos outros. Os principais componentes da receita de uma

[1] GILBERT, R. G**. Emulsion polymerization***:* a mechanistic approach. Londres: Academic Press, 1995.

polimerização em emulsão são o(s) monômero(s) (que possuem solubilidade limitada em água), o meio dispersante (normalmente a água), o estabilizante coloidal (por exemplo, um surfatante iônico ou um não iônico) e o iniciador. Os principais processos que ocorrem durante a polimerização em emulsão são apresentados na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Processos cinéticos que ocorrem na polimerização em emulsão.



Fonte: adaptado de (THICKETT; GILBERT, 2007).

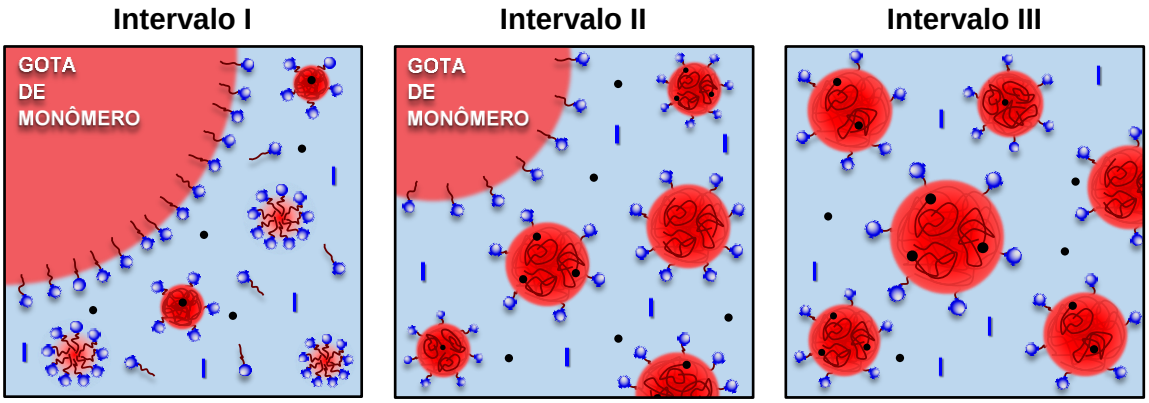
A maior parte do polímero é formada dentro das partículas de látex intumescidas com monômero, as quais podem ser consideradas nanoreatores. Uma pequena quantidade de oligômeros (polímero com baixo grau de polimerização) é formada na fase aquosa, pois os radicais gerados pela decomposição do iniciador ($I^{\bullet}$) são muito hidrofílicos para entrar na fase orgânica e, portanto, reagem com o monômero solubilizado na água. Os radicais oligoméricos que atingem um grau de polimerização *z* ($P_z^{\bullet}$), passando assim a apresentar

atividade superficial, e não sofrem terminação na fase aquosa podem entrar nas gotas de monômero, micelas (presentes quando a quantidade de surfatante adicionada é maior do que a concentração micelar crítica, CMC), continuar propagando até precipitarem ou entrar em partículas de látex, formadas no começo da polimerização em emulsão *ab initio* ou adicionadas no início da polimerização em emulsão semeada (VAN HERK; GILBERT, 2005).

A formação de partículas, ou nucleação, na polimerização em emulsão *ab initio* é um processo complexo. É comumente aceito que há dois processos principais de nucleação: a nucleação micelar e a nucleação homogênea. Esses dois processos estão representados na Figura 2.8. Na nucleação micelar, predominante quando a concentração de surfatante é maior do que a CMC, os radicais oligoméricos $P_z^{\bullet}$ formados na fase aquosa entram em micelas, cujo interior contém monômero. A rápida propagação dentro das micelas leva a formação de uma nova fase (discreta) constituída de partículas de látex logo no início da polimerização. Na ausência de micelas (e de partículas de látex), a nucleação homogênea predomina. Os radicais $P_z^{\bullet}$ formados no início da polimerização continuam a propagar na fase aquosa até atingirem um grau de polimerização crítico (j_{crit}). Eles então tornam-se insolúveis e se precipitam formando partículas precursoras entumecidas com monômero. Essas partículas são estabilizadas pela adsorção de surfatante presente no meio ou por grupos iônicos provenientes do iniciador ligados às extremidades dos radicais oligoméricos por ligações covalentes. A rápida propagação dos radicais dentro dessas partículas leva a formação de partículas de látex (maduras) (VAN HERK; GILBERT, 2005).

Além das reações apresentadas na Figura 2.7 e dos processos de nucleação, há também outros dois processos de transferência entre fases que ocorrem na polimerização em emulsão: a “entrada” e a “saída” de radicais. A entrada é o processo no qual os radicais $P_z^{\bullet}$ migram da fase aquosa para dentro das partículas. No processo de saída, que não é simplesmente o inverso do processo de entrada, a dessorção de radicais das partículas para a fase aquosa ocorre por meio de radicais monoméricos ($P_1^{\bullet}$) gerados por reações de transferência de cadeia, os quais se difundem para a água, podendo entrar em outra partícula (SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006).

Figura 2.9 – Intervalos típicos de uma polimerização em emulsão



Fonte: adaptado de (THICKETT; GILBERT, 2007).

Uma reação de polimerização em emulsão *ab initio* típica contem três intervalos distintos chamados de Intervalos I, II e III, representados na Figura 2.9. No Intervalo I ocorre a formação de partículas. Durante esse intervalo estão presentes no sistema gotas de monômero, surfatante (e micelas caso a concentração seja maior do que a CMC) e partículas precursoras. Tanto o número de partículas (N_p) quanto a taxa de polimerização (R_p) aumentam continuamente. Esse intervalo pode ser suprimido por meio da adição de partículas de látex pré-formadas (polimerização em emulsão semeada), o que permite controlar o número de partículas de látex de forma mais precisa. O Intervalo II começa após o término da formação de partículas. Nesse intervalo, existem apenas partículas de látex maduras, cujo número permanece aproximadamente constante. A propagação ocorre devido à entrada de radicais oligoméricos dentro das partículas, os quais reagem com o monômero presente no interior das mesmas, que são constantemente abastecidas com monômero por meio da difusão de moléculas de monômero das gotas para as partículas. A concentração de monômero das partículas permanece constante (desde que as partículas possuam diâmetros maiores do que 20 nm) e seu valor é máximo, pois ainda existem gostas de monômero no sistema. O Intervalo III começa quando as gotas de monômero desaparecem. O monômero que as partículas ainda possuem é então consumido e a taxa de polimerização começa a diminuir (THICKETT; GILBERT, 2007).

Algumas das principais vantagens da polimerização em emulsão são (SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006; THICKETT; GILBERT, 2007):

- O látex obtido pode ser utilizado diretamente em aplicações como, por exemplo, adesivos e revestimentos.

- A viscosidade é relativamente baixa devido ao uso de água como agente dispersante, o que permite uma boa dissipação do calor durante a reação e a adição de ingredientes ao longo do processo sem problemas de mistura.
- Elevadas conversões de monômero podem ser alcançadas facilmente minimizando a presença de compostos orgânicos voláteis.
- O fato dos radicais poliméricos estarem compartimentalizados dentro das partículas impossibilita a terminação entre radicais de partículas diferentes, o que permite o aumento simultâneo da taxa de polimerização e da massa molar mediante o aumento de N_p, (usualmente, o valor da massa molar de polímeros obtidos por meio da polimerização em emulsão é da ordem de 10^6 g mol^{-1}).

Uma das maiores desvantagens da polimerização em emulsão convencional é a utilização de surfatantes, que permanecem adsorvidos fisicamente à superfície das partículas poliméricas, podendo resultar em falta de estabilidade dos látices em condições específicas tais como elevada força iônica, congelamento ou forte cisalhamento. Além disso, o fato do surfatante migrar para a superfície dos filmes durante a formação de filme ou formar domínios hidrofílicos dentro dos mesmos (separação de fases) pode causar problemas em suas propriedades como diminuição do brilho, falta de adesividade, elevada absorção de água e baixa estabilidade dimensional. Por causa desses problemas e por causa de preocupações relacionadas ao impacto ambiental (tratamento de efluentes líquidos e toxicidade), há um crescente interesse na eliminação de surfatantes e estabilizantes coloidais convencionais das formulações utilizadas na polimerização em emulsão (GUYOT, 2004; MCKENNA et al., 2014; KEDDIE; ROUTH,[2] 2010 apud BILGIN; TOMOVSKA; ASUA, 2016).

[2] KEDDIE, J. L.; ROUTH, A. F. **Fundamentals of latex film formation:** processes and properties. Dordrecht: Springer, 2010.

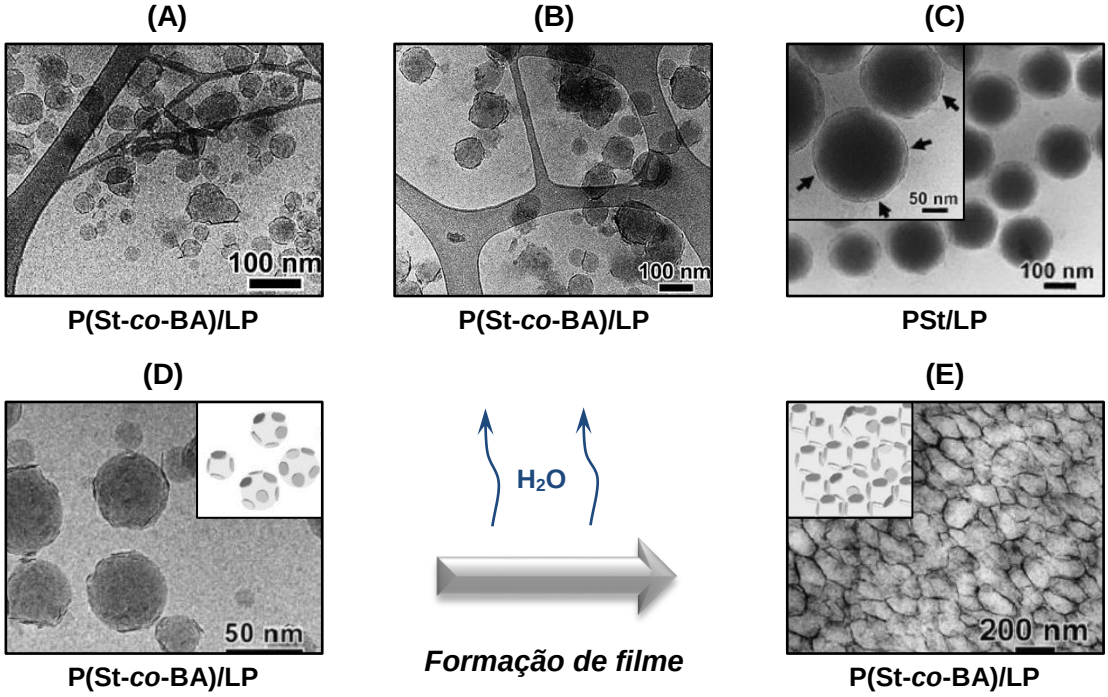
2.2.1.1. Látices Híbridos de Polímero/Argila Obtidos por meio da Polimerização em Emulsão Convencional

Os primeiros trabalhos que relataram a síntese de látices híbridos de polímero/argila por meio da polimerização em emulsão convencional *in situ* foram publicados na segunda metade da década de 1990. Nesses trabalhos, a argila Bentonita, cujo principal constituinte é a MMT, foi utilizada sem modificação química para produzir látices híbridos à base de poli(metacrilato de metila) (PMMA) (LEE; JANG, 1996), poliestireno (PSt) (NOH; LEE, 1999b) e poli(estireno-*co*-acrilonitrila) [P(St-*co*-AN)] (NOH; LEE, 1999a). Desde então, diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de sintetizar nanocompósitos poliméricos coloidais contendo argilas por meio da polimerização em emulsão.

Frequentemente, argilas modificadas organicamente são utilizadas na síntese de látices híbridos com o objetivo de aumentar a interação polímero/argila e controlar a morfologia das nanopartículas híbridas. Modificadores orgânicos como surfatantes, por exemplo, tornam a superfície da argila relativamente hidrofóbica, o que promove a difusão de monômero das gotas para o espaço interlamelar, onde a propagação das cadeias de polímero acontece. Modificadores orgânicos contendo grupos reativos apropriados, como por exemplo, monômeros acrílicos derivados de silanos, monômeros e iniciadores catiônicos, podem também se ligar à matriz polimérica por meio de ligações covalentes e aumentar ainda mais a interação polímero/argila (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2010).

Um exemplo de como a modificação química da superfície da argila pode influenciar a morfologia dos látices híbridos é apresentado no trabalho de Negrete-Herrera, Putaux e Bourgeat-Lami (2006), que relata a síntese de látices híbridos de poli(estireno-*co*-acrilato de *n*-butila)/Laponita RD [P(St-*co*-BA)/LP] utilizando argilas modificadas com o monômero acrílico derivado de silano (γ-metacriloxi-propil)dimetiletoxisilano (MPDES), o monômero catiônico cloreto de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamônio (MADQUAT) e o iniciador catiônico dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (AIBA). Todos os látices híbridos sintetizados utilizando LP modificada apresentaram partículas poliméricas contornadas por uma espécie de "armadura" formada por lamelas de argila (látices com armadura) (Figura 2.10A, Figura 2.10B). Quando a LP foi utilizada sem modificação orgânica, as lamelas de argila permaneceram dispersas na fase aquosa sem interagir com as partículas poliméricas.

Figura 2.10 – (A)(B)(C)(D) Imagens de *cryo*-TEM de látices híbridos com armadura de Laponita preparados utilizando: **(A)** Laponita modificada com MPDES, **(B)** Laponita modificada com MDQUAT, **(C)** PEGMA como monômero auxiliar por meio da polimerização em emulsão Pickering, **(D)** Laponita modificada com o iniciador AIBA. **(E)** Imagem de TEM de seção ultrafina do filme nanocompósito obtido a partir do látex de P(St-*co*-BA)/Laponita sintetizado com Laponita modificada com o iniciador AIBA.



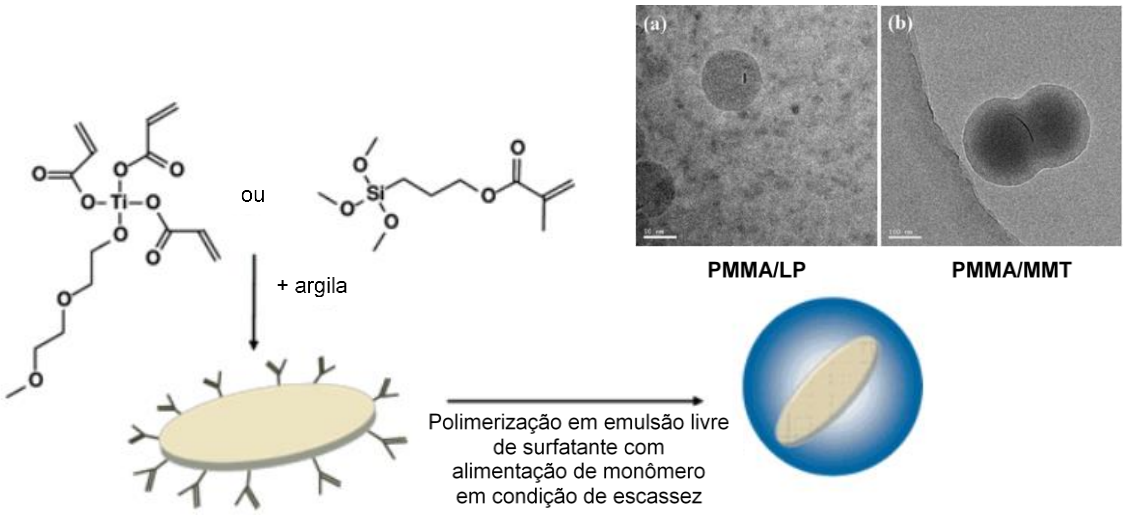
Fontes: adaptado de (NEGRETE-HERRERA; PUTAUX; BOURGEAT-LAMI, 2006; BOURGEAT-LAMI et al., 2007; NEGRETE-HERRERA et al., 2007).

Látices com armaduras de argila também podem ser preparados por meio da polimerização em emulsão sem adição de surfatantes (BOURGEAT-LAMI; SHEIBAT-OTHMAN; SANTOS, 2010). Nesses sistemas a estabilidade das partículas de látex é conferida pela "armadura" protetora formada pela argila em volta das nanopartículas poliméricas, a qual evita que as partículas se agreguem irreversivelmente. Esse processo envolvendo a polimerização em emulsão onde a estabilidade coloidal é garantida por partículas sólidas que se aderem à superfície das partículas poliméricas é chamado de polimerização em emulsão Pickering (*Pickering emulsion polymerization*). Um exemplo de látex híbrido preparado por esse método é o látex de PSt com armadura de Laponita preparado por Bourgeat-Lami et al. (2007) utilizando o macromonômero metacrilato de metil éter poli(etileno glicol) (PEGMA) como monômero auxiliar para promover a interação polímero/argila, garantindo assim a formação da armadura de argila (Figura 2.10C).

As propriedades dos filmes nanocompósitos são influenciadas diretamente pela morfologia dos látices utilizados em sua preparação. Negrete-Herrera et al. (2007) preparam látices de P(St-*co*-BA) com armaduras de LP, sintetizado utilizando argila modificada com o iniciador catiônico AIBA (Figura 2.10D). Os filmes obtidos apresentaram nanoestrutura celular, com as lamelas de LP formando uma rede de percolação (Figura 2.10E). Embora esse material nanocompósito não tenha apresentado morfologia do tipo esfoliada, houve uma melhora significativa de suas propriedades térmicas e mecânicas em comparação com as propriedades do material polimérico preparado sem adição de argila, mostrando claramente a influência que o arranjo da carga inorgânica na matriz polimérica pode exercer nas propriedades do material nanocompósito final.

A encapsulação de lamelas de argilas por meio da polimerização em emulsão convencional se mostrou mais desafiadora. Voorn, Ming e van Herk (2006) conseguiram encapsular lamelas de LP, cujas bordas foram previamente modificadas com agentes de acoplamento do tipo silano ou titanato, por meio da polimerização em emulsão do MMA livre de surfatante com alimentação de monômero em condição de escassez. O esquema desse processo e as micrografias de TEM dos látices híbridos são apresentados na Figura 2.11. A tentativa de encapsular lamelas de MMT utilizando esse processo resultou em partículas com morfologia de “haltere” (*dumbbell*) (Figura 2.11), o que foi atribuído à maior razão de aspecto da MMT. Quando as sínteses dos látices híbridos foram realizadas em regime batelada, as lamelas de argila se localizaram preferencialmente na superfície das partículas poliméricas.

Figura 2.11 – Esquema do processo utilizado por Voorn et al. (2010) para encapsulação de argilas.



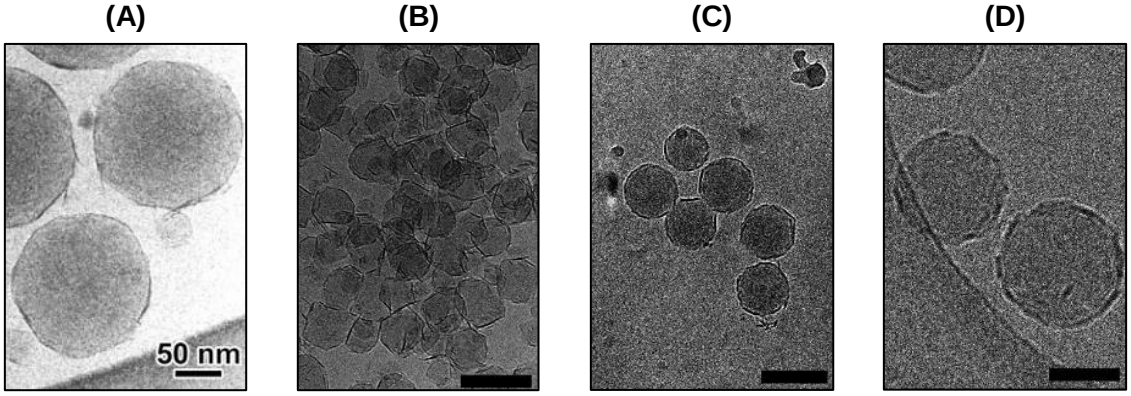
Fonte: adaptado de (VOORN; MING; VAN HERK, 2006).

Na literatura recente constam vários exemplos de trabalhos que relataram a síntese de látices híbridos contendo argila por meio da polimerização em emulsão convencional. Bourgeat-Lami et al. (2010) sintetizaram látices híbridos de P(St-*co*-BA) com armaduras de LP por meio da polimerização em emulsão Pickering (Figura 2.12A) utilizando o macromonômero acrilato de metil éter poli(etileno glicol) (PEGA) como monômero auxiliar para promover a interação entre o polímero e a argila. Látices híbridos estáveis com até 40% de sólidos, estabilizados com apenas 5% de LP (em relação à massa de polímero), foram preparados. Os filmes nanocompósitos obtidos a partir dos látices híbridos apresentaram melhores propriedades mecânicas em comparação com o polímero preparado sem adição de argila, o que é condizente com a formação de uma estrutura celular como a apresentada na Figura 2.10.

Teixeira et al. (2011) prepararam látices de P(MMA-*co*-BA), P(St-*co*-BA) e poli(estireno-*co*-acrilato de 2-etil hexila) [P(St-*co*-2-EHA)] armados com Laponita XLS por meio da polimerização em emulsão Pickering (Figura 2.12B, Figura 2.12C e Figura 2.12D respectivamente). Para evitar a desestabilização dos látices, foi necessário restringir o uso de monômeros relativamente solúveis em água e que são facilmente hidrolisados em pH básico, como o MMA e o acetato de vinila (VAc), uma vez que os látices híbridos foram sintetizados em pH alcalino em virtude da perda de estabilidade da dispersão de LP em pH ácido. Foi demonstrado ainda que, quando monômeros hidrofóbicos são utilizados (como na copolimerização do St e do 2-HEA), o uso de pequenas quantidades de um monômero

hidrofílico auxiliar como o ácido metacrílico (MAA) é necessário para promover a adesão das lamelas de LP à superfície das partículas poliméricas.

Figura 2.12 – Imagens de *cryo*-TEM de látices armados com Laponita sintetizados por meio da polimerização em emulsão Pickering: **(A)** látex de P(St-*co*-BA) estabilizado com Laponita RD, **(B)** látex P(MMA-*co*-BA) estabilizado com Laponita XLS, **(C)** P(St-*co*-BA)/Laponita XLS e **(D)** P(St-*co*-2-EHA)/Laponita XLS.

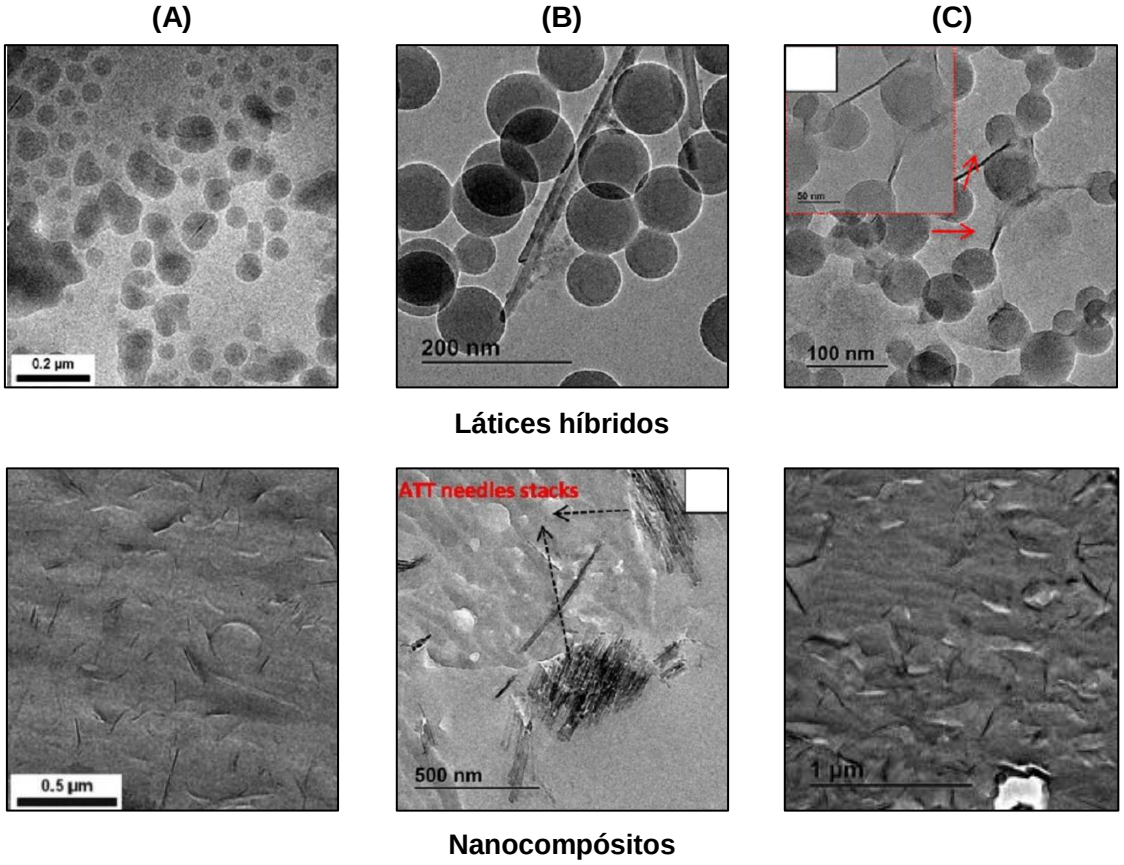


Fontes: (BOURGEAT-LAMI et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2011).

Mballa Mballa et al. (2012) e Mballa Mballa, Heuts e van Herk (2013) sintetizaram látices híbridos de PMMA/MMT constituídos de lamelas de argila recobertas com polímero (morfologia do tipo núcleo-casca) (Figura 2.13A) por meio da polimerização em emulsão em regime batelada com alimentação de monômero em condição de escassez. Para estabilizar os látices, foi utilizado o surfatante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (SBDS). O iniciador não iônico 2,2′-azobis[2-metil-*N*-(2-hidroxietil)propionamida] (VA-86) foi utilizado como fonte de radicais. Nesse estudo, não houve modificação prévia da MMT. Segundo os autores, nos estágios iniciais da reação, os oligômeros formados adsorvem na superfície da argila e a argila passa a se tornar o principal *locus* da polimerização, como em uma polimerização em emulsão semeada. Para garantir que as lamelas de argila fossem encapsuladas, foi necessário garantir uma baixa concentração de monômero no meio reacional e utilizar uma temperatura de reação menor do que a T_g do polímero sintetizado. Quando a temperatura de reação foi maior do que a T_g do polímero formado em torno das lamelas de MMT, a mobilidade das cadeias poliméricas permitiu a migração da argila (hidrofílica) para a interface polímero/água, minimizando assim o contato da argila com o polímero (hidrofóbico). O mesmo aconteceu durante a polimerização em regime batelada devido à alta concentração de monômero na casca polimérica em torno do material inorgânico, que agiu como plastificante. Os resultados desse trabalho

contradisseram as conclusões do trabalho anterior do mesmo grupo, onde havia sido constatado que a modificação química das bordas das lamelas de MMT era essencial para garantir sua encapsulação (VOORN; MING; VAN HERK, 2006).

Figura 2.13 – (A) Látex híbrido de PMMA/MMT, constituído de lamelas de MMT encapsuladas (acima) e material nanocompósito obtido a partir do látex híbrido (abaixo). **(B)** Látex híbrido de PSt/Atapulgita sintetizado com argila modificada com DMAEMA (acima) e material nanocompósito obtido a partir do látex híbrido (abaixo). **(C)** Látex híbrido de PSt/MMT sintetizado com argila modificada com DMAEMA (acima) e material nanocompósito obtido a partir do látex híbrido (abaixo).

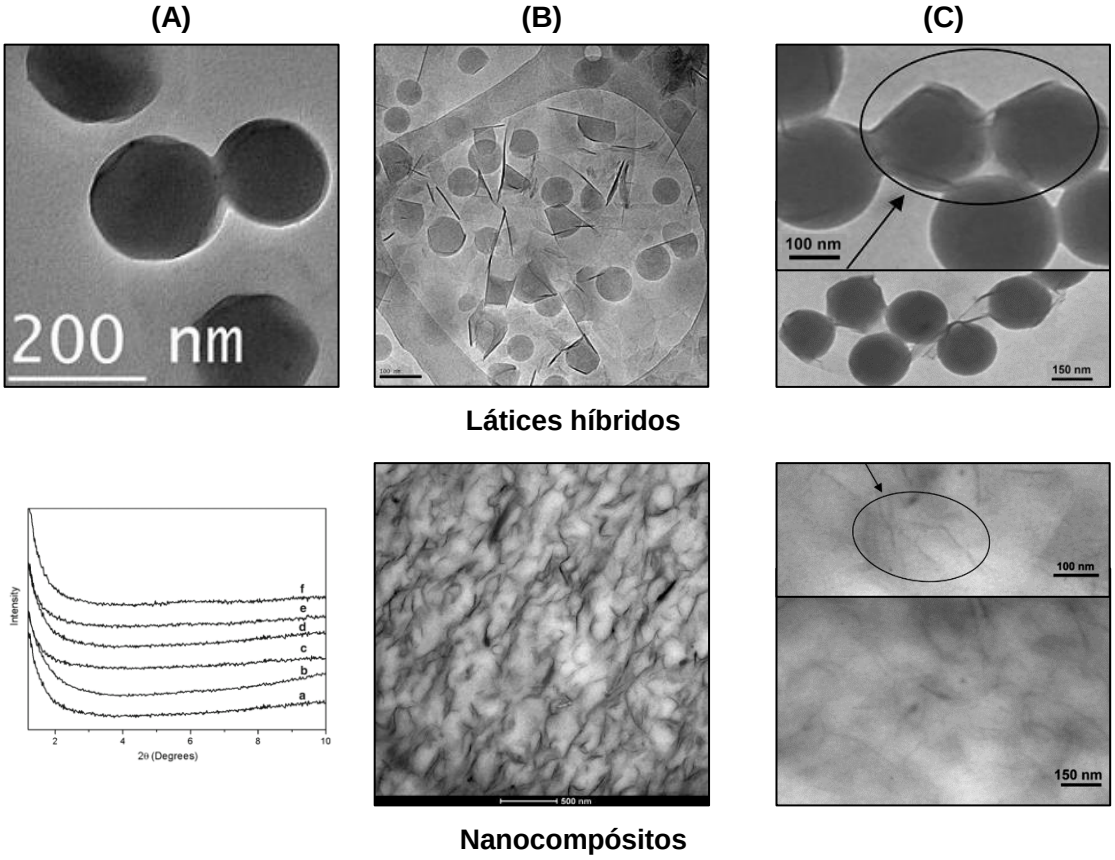


Fontes: (MBALLA MBALLA et al., 2012; GREESH; SINHA RAY; BANDYOPADHYAY, 2013; MBALLA MBALLA; HEUTS; VAN HERK, 2013)

Chen et al. (2012) prepararam látices híbridos de PSt/MMT por meio da polimerização em emulsão Pickering (Figura 2.14A). Para promover a adesão da matriz polimérica à argila, a MMT foi previamente modificada com trietanolamina (TEOA) para que o MAA, utilizado como monômero auxiliar, pudesse interagir por meio de ligações de hidrogênio com os grupos -OH da TEOA adsorvida na superfície da MMT. Apenas 3% de MMT modificada foi suficiente para estabilizar látices híbridos com teor de sólidos de até

30,7%. As nanopartículas híbridas apresentaram estrutura armada e o material nanocompósito final apresentou morfologia esfoliada de acordo com os resultados de análise de difração de raios-X.

Figura 2.14 – Látices híbridos sintetizados por meio da polimerização em emulsão Pickering: **(A)** látex híbrido de PSt/MMT (acima) e difratogramas de raios-X do material nanocompósito obtido a partir do látex híbrido (abaixo), **(B)** látex híbrido de P(St-*co*-BA)/MMT (acima) e material nanocompósito obtido a partir do látex híbrido (abaixo), **(C)** látex híbrido de P(St-*co*-BA)/MMT e (acima) e material nanocompósito obtido a partir do látex híbrido (abaixo).



Fontes: adaptado de (CHEN et al., 2012; BONNEFOND et al., 2013b; MIRZATAHERI; KHAMISABADI; SALIMI, 2016).

Greesh, Sinha Ray e Bandyopadhyay (2013) sintetizaram látices híbridos de PSt contendo a argila fibrosa Atapulgita (ATT) e látices híbridos contendo a MMT, as quais foram modificadas com o monômero metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA). Nos látices híbridos contendo ATT, o material inorgânico permaneceu disperso na fase aquosa sem interagir com a matriz polimérica (Figura 2.13B), o que foi atribuído à baixa adsorção de DMAEMA à superfície da ATT durante a modificação orgânica. Já a MMT apresentou uma boa interação com o modificador orgânico utilizado e a análise morfológica das

partículas dos látices híbridos revelou lamelas de MMT na superfície de partículas poliméricas (Figura 2.13C). O nanocompósito final contendo ATT apresentou morfologia intercalada enquanto o material final híbrido contendo MMT apresentou morfologia parcialmente esfoliada. Ambos os materiais finais apresentaram melhor estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas do que o PSt sintetizado sem adição de argila, sendo que o material nanocompósito contendo MMT apresentou maior estabilidade térmica e maior módulo de armazenamento do que o material contendo ATT.

Bonnefond et al. (2013b) prepararam látices híbridos de poli(St-*co*-BA)/MMT por meio da polimerização em emulsão Pickering (Figura 2.14B). O monômero comercial Sipomer® PAM-100 (Rhodia), um fosfato diácido de metacrilato de poli(etileno glicol) que pode interagir tanto com as faces das lamelas de MMT quando com os grupos -OH presentes nas bordas da argila, foi utilizado para promover a interação entre o polímero e a MMT. A utilização do monômero funcional garantiu a adesão das lamelas de argila à superfície das partículas poliméricas, o que possibilitou a estabilização dos látices. O filme nanocompósito obtido a partir do látex híbrido preparado com Sipomer® PAM-100 apresentou estrutura celular com argila esfoliada (Figura 2.14B), caráter mais hidrofóbico do que o filme obtido a partir do látex híbrido preparado com MMT sem adição do monômero auxiliar, menor absorção de água e menor taxa de transmissão de vapor de água.

Mirzataheri, Khamisabadi e Salimi (2016) sintetizaram látices híbridos de poli(St-*co*-BA)/MMT por meio da polimerização em emulsão sem adição de surfatante (Figura 2.14C). Nesse trabalho, não foi utilizado nenhum modificador de superfície nem monômero auxiliar para promover a interação entre a MMT e a matriz polimérica. As micrografias dos látices híbridos mostram claramente as lamelas de MMT na superfície das partículas poliméricas e os autores sugeriram a formação de uma estrutura celular sutil nos filmes nanocompósitos (Figura 2.14C) que apresentaram morfologia esfoliada para até 8% de argila. Os nanocompósitos exibiram maior estabilidade térmica, melhores propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água, melhor módulo de Young e maior resistência à tração. Entretanto, os filmes nanocompósitos apresentaram maior absorção de água devido ao seu caráter hidrofílico.

Na literatura ainda constam vários outros trabalhos que relataram a síntese de nanocompósitos poliméricos contendo argila por meio da polimerização em emulsão, mas que não investigaram a morfologia das partículas coloidais híbridas nem a possível influência desta nas propriedades do material final. Esses trabalhos podem ser agrupados levando-se em conta o tipo de argila utilizada como se segue:

- MMTs organicamente modificadas: foram utilizados modificadores orgânicos como o monômero catiônico MADQUAT, empregado na modificação por troca iônica da MMT para preparação de membranas de PBA/MMT e P(MMA-*co*-BA)/MMT com melhor propriedade de barreira a gases (HERRERA-ALONSO; SEDLAKOVA; MARAND, 2010); o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico (AMPS), empregado como monômero auxiliar na preparação de poli(acrilonitrila-*co*-acrilato de metila [P(AN-*co*-MA)/MMT], com propriedades reológicas superiores (ZENGENI; HARTMANN; SANDERSON, 2011); o surfatante catiônico estearilamina (BHANVASE et al., 2012), amido de batata (NAMAZI; DADKHAH; MOSADEGH, 2012), sais quaternários de amônio com cadeia longa (CETINTAS; UYANIK, 2013; FU et al., 2013), o fármaco verapamil (empregado na modificação da MMT para preparação de nanocompósitos para aplicação em sistemas de liberação controlada) (MOHAMED; MOSTAFA; NASR, 2014) e agentes silanos (ZHANG; HAO; LIU, 2015).
- MMTs organicamente modificadas disponíveis comercialmente (Tabela 2.2) (IANCHIS et al., 2010; YILMAZ et al., 2010, 2011, 2012; KAMRUPI; DOLUI, 2011; OLAD; HAYASI, 2011; PATRA; PRUSTY; SWAIN, 2012; OH et al., 2013; YILMAZ, 2014; SAMANTA; RAY, 2015). Dentre os materiais nanocompósitos preparados, encontram-se, por exemplo, látices híbridos de poli(acrilato de *n*-butila-*co*-metacrilato de metila-*co*-acrilamida)/MMT, para aplicações como adesivos para acabamento em couro (YILMAZ et al., 2011); nanocompósitos de poli(metacrilato de metila-*co*-acrilamida)/MMT com elevada propriedade de barreira ao oxigênio (PATRA; PRUSTY; SWAIN, 2012) e membranas de P(St-*co*-BA)/MMT com permeabilidade seletiva para separação de etanol e água (SAMANTA; RAY, 2015).
- Argilas sem modificação (YILMAZ et al., 2012; MODAK; MANDAL; CHAKRABARTY, 2013; OH et al., 2013; ROMO-URIBE et al., 2016). Dentre os materiais nanocompósitos preparados, encontram-se látices híbridos de P(2-EHA-*co*-BA-*co*-MMA)/MMT para serem utilizados como adesivos sensíveis à pressão (PSA) (OH et al., 2013).

Tabela 2.2 – Exemplos de MMTs organicamente modificadas disponíveis comercialmente.

Nome comercial	Fabricante	Modificador
Cloisite® 15A	BYK Additives & Instruments	*Dimethyl, dehydrogenated tallow,quaternary ammonium*
Cloisite 20A		*Dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium*
Cloisite 30B		*Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl,quaternary ammonium*
Cloisite 93A		*Methyl, dehydrogenated tallow quaternary ammonium*
Nanomer® I.30E	Aldrich	25–30 wt% octadecilamina
Nanomer I.31 PS		15–35 wt.% octadecilaminia, 0.5–5 wt.% aminopropiltrietoxisilano
Nanomer I.44 P		35–45 wt. % dimetil dialquill (C14–C18) amina
Dellite 67-G	Laviosa Chimica Mineraria S.P.A.	*Ditallowdimethylammonium ion*

Fonte: (YILMAZ et al., 2011; YILMAZ, 2014).

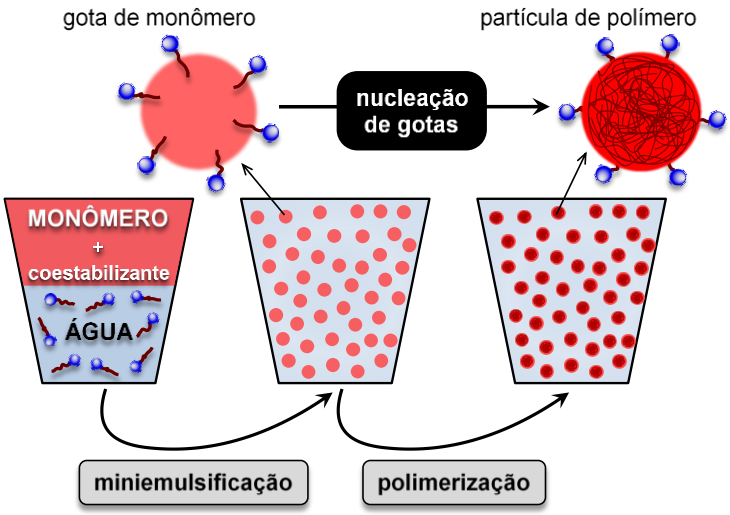
2.2.2. Polimerização em miniemulsão convencional

Durante a polimerização em emulsão, os radicais poliméricos com grau de polimerização *z* formados na fase aquosa, além de formarem partículas via nucleação micelar ou homogênea, podem entrar nas gotas de monômero levando a formação de partículas, processo este chamado de nucleação de gotas. Embora esse mecanismo tenha sido à base para o desenvolvimento da polimerização em emulsão, a nucleação de gotas é insignificante na maioria dos sistemas uma vez que a ordem de magnitude do número de micelas, as quais possuem diâmetros entre 10 e 20 nm, chega a ser onze vezes maior do que a ordem de magnitude do número de gotas, cujo tamanho varia de 1 a 10 µm. Portanto, a área superficial das micelas é muito maior, o que torna muito baixa a probabilidade das gotas se tornarem o principal local da polimerização (VAN HERK; GILBERT, 2005).

Por outro lado, na polimerização em miniemulsão (Figura 2.15), um dos processos derivados da polimerização em emulsão, o principal mecanismo de formação de partículas

é a nucleação de gotas de monômero submicrométricas dispersas em água que são preparadas pelo alto cisalhamento de um sistema constituído de monômero, água, surfatante e coestabilizante (SUDOL; EL-AASSER, 1997; ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005). As miniemulsões monoméricas são preparadas utilizando-se equipamentos capazes de fornecer uma elevada quantidade de energia ao sistema como homogeneizadores de alta pressão, ultrassonificadores ou microfluidizadores. O coestabilizante é um composto de baixa massa molar insolúvel em água cuja função é evitar a degradação difusional das miniemulsões (amadurecimento de Ostwald). Algumas características da polimerização em miniemulsão têm sido apontadas como vantagens em relação a polimerização em emulsão como a possibilidade do controle do tamanho final das partículas do látex por meio do controle do tamanho das gotas, e a possibilidade de utilização de monômeros completamente insolúveis em água, que podem ser dispersos diretamente na fase orgânica das miniemulsões. Entretanto, uma das principais desvantagens desse processo é o fato dele ainda não ser utilizado na indústria para produção de látices em larga escala (ASUA, 2014b).

Figura 2.15 – Representação do processo de polimerização em miniemulsão.



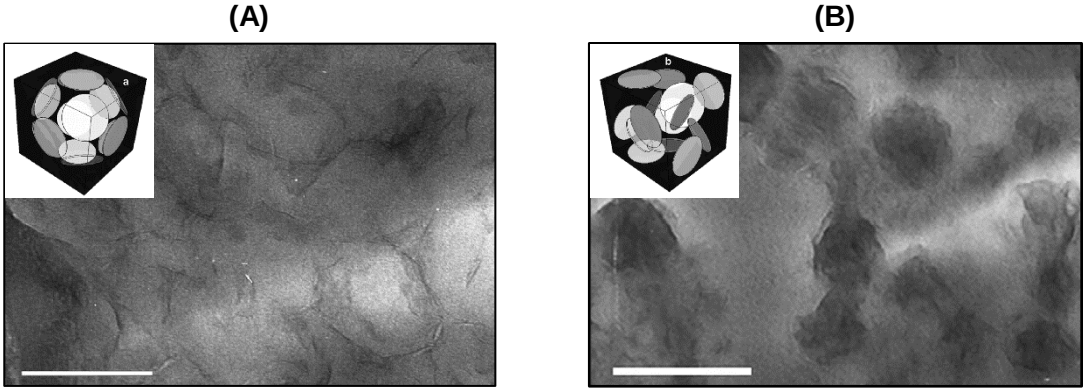
Fonte: adaptado de (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

Devido às características da polimerização em miniemulsão, a síntese de látices poliméricos híbridos do tipo orgânico/inorgânico por meio desse processo é bastante conveniente (LANDFESTER, 2009; HU; CHEN; WU, 2011; QI; CAO; ZIENER, 2014). Nanocompósitos com diferentes morfologias podem ser obtidos ajustando-se parâmetros

como o tipo de iniciador, a concentração de surfatante, o monômero utilizado e as características da superfície das partículas inorgânicas, as quais podem ser dispersas diretamente nas gotas de monômero (REYES; PAULIS; LEIZA, 2010; ASUA, 2014a).

Diferentes argilas têm sido utilizadas com sucesso na preparação de látices híbridos por meio da polimerização em miniemulsão (BOURGEAT-LAMI; SHEIBAT-OTHMAN; SANTOS, 2010; FAUCHEU et al., 2010). Esse processo permite obter nanopartículas coloidais compósitas com as lamelas de argila localizadas na superfície das partículas poliméricas ou encapsuladas dentro delas.

Figura 2.16 – Imagens de TEM de filmes poliméricos de P(MMA-*co*-BA)/LP preparados com **(A)** látices armados com LP, **(B)** látices com lamelas de LP encapsuladas.



Fonte: adaptado de (FAUCHEU et al., 2010).

Um exemplo da versatilidade dessa técnica para controlar a morfologia dos látices híbridos pode ser encontrado no trabalho de Faucheu et al. (2010), que sintetizaram látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/Laponita RD por meio da polimerização em emulsão utilizando uma mistura monomérica com razão mássica MMA/BA = 50/50, o surfatante aniônico Dowfax e o coestabilizante reativo acrilato de docosila [CH_2=CHC(=O)$OC_{22}H_{45}$]. Quando apenas as faces das lamelas de LP foram modificadas com o iniciador catiônico AIBA via reação de troca catiônica, as lamelas localizaram-se na superfície das partículas poliméricas. Quando tanto as faces quanto as bordas das lamelas de LP foram modificadas, respectivamente, com o surfatante catiônico brometo de didodecildimetilamônio (DDAB) e o monômero acrílico derivado de silano γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTES), a argila tornou-se hidrofóbica o bastante para ser dispersa nas gotas de monômero, o que possibilitou a encapsulação de várias lamelas de LP em uma mesma partícula de polímero após a polimerização das miniemulsões. Os filmes obtidos a partir dos látices híbridos

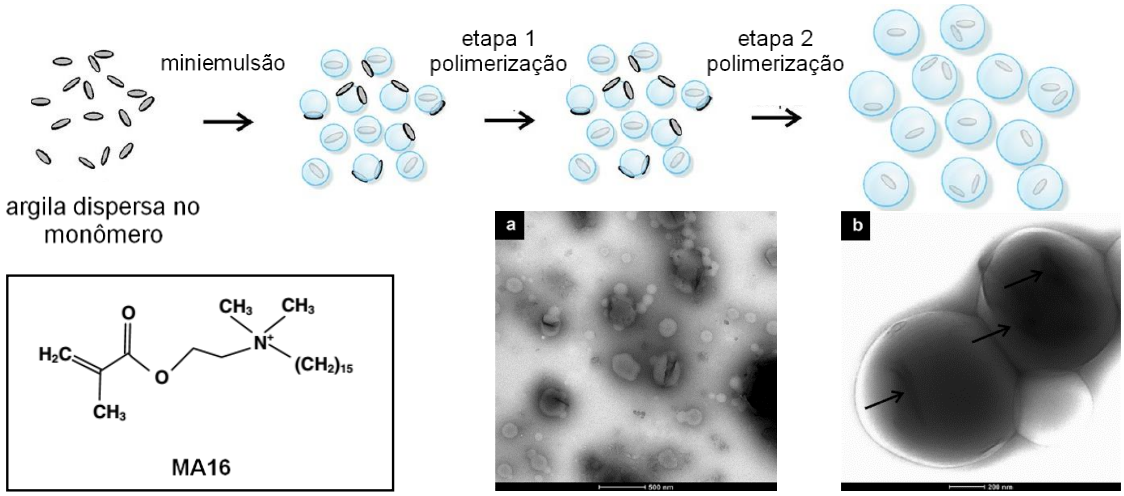
apresentaram nanoestruturas significantemente diferentes (Figura 2.16), o que influenciou o comportamento mecânico e a absorção de água dos materiais. Os látices armados com argila levaram a formação de filmes com nanoestrutura celular (Figura 2.16A) enquanto os filmes preparados a partir dos látices com partículas de LP encapsuladas apresentaram lamelas de argila dispersas na matriz polimérica (Figura 2.16B). Como resultado, os filmes nanocompósitos preparados a partir dos látices armados com LP apresentaram melhores propriedades mecânicas.

Embora nanopartículas com baixas razões de aspecto tenham sido encapsuladas por meio da polimerização em miniemulsão, essa tarefa se torna muito mais desafiadora quando o objetivo é encapsular nanopartículas com elevada razão de aspecto como lamelas de MMT. Simulações da morfologia de equilíbrio de gotas de monômero na presença desse tipo de nanocarga mostram que a modificação química da superfície dessas nanopartículas inorgânicas não garante que a encapsulação seja alcançada (MIČUŠÍK et al., 2010; REYES; PAULIS; LEIZA, 2010).

Na literatura existem vários trabalhos que relataram a síntese de látices híbridos contendo MMT por meio da polimerização em miniemulsão. Moraes et al. (2006), por exemplo, sintetizaram látices híbridos de P(St-*co*-BA) contendo MMT brasileira modificada com cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC). As miniemulsões foram estabilizadas com SDS e hexadecano. O mesmo grupo de pesquisa investigou também a influência que a granulometria da MMT e o tipo de sal utilizado na modificação química da argila exerceram nas propriedades dos nanocompósitos (MORAES et al., 2009, 2011). De um modo geral, os filmes preparados a partir dos látices híbridos apresentaram melhores propriedades mecânicas, maior estabilidade térmica e melhores propriedades de barreira. Constam ainda na literatura trabalhos onde foram utilizadas MMTs comerciais organicamente modificadas (DIACONU et al., 2007; DIACONU; PAULIS; LEIZA, 2008b; MIRZATAHERI; MAHDAVIAN; ATAI, 2009; MIČUŠÍK et al., 2010; IANCHIS et al., 2012; BONNEFOND et al., 2013a) e trabalhos onde a MMT foi modificada previamente com modificadores reativos antes das sínteses dos látices (ZENGENI; HARTMANN; PASCH, 2012; BONNEFOND et al., 2013a). Em todos esses trabalhos, as lamelas de MMT se localizaram na superfície das partículas de monômero. Bounani et al. (2008) e Mirzataheri, Mahdavian e Atai (2009) reivindicaram a encapsulação de lamelas de MMT, mas nenhum desses trabalhos apresentou evidências sólidas que mostrassem claramente as lamelas encapsuladas com uma camada de polímero como imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

A combinação da polimerização em miniemulsão com a polimerização em emulsão em um processo com duas etapas possibilitou Reyes et al. (2013) encapsular lamelas de MMT em partículas de poli(acetato de vinila) (PVac). Primeiramente, a MMT sódica foi modificada organicamente com o monômero catiônico brometo de 2-(dimetilamino)etil metacrilato hexadecil (MA16) e empregada na polimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc). Poli(álcool vinílico) (PVA) foi utilizado como estabilizante, o que possibilitou a formação de partículas de dimensões compatíveis com as lamelas de MMT. Os látices híbridos apresentaram nanopartículas com lamelas de MMT localizadas na superfície das partículas poliméricas ou encapsuladas pelo polímero, bem como partículas poliméricas sem a presença de argila (micrografia de TEM mostrada na Figura 2.17). Essas partículas foram então utilizadas como sementes na polimerização em emulsão do Vac, o que possibilitou o seu recobrimento por uma camada de polímero e, consequentemente, a encapsulação da MMT (micrografia de TEM mostrada na Figura 2.17). Os materiais nanocompósitos apresentaram menor absorção de água e melhores propriedades mecânicas do que o polímero preparado sem adição de argila.

Figura 2.17 – Representação do método em duas etapas desenvolvido por Reyes et al. (2013) para encapsular a MMT .



Fonte: adaptado de (REYES et al., 2013).

Seguindo o trabalho inovador de Cauvin, Colver e Bom (2005) e de Bon e Colver (2007), que utilizaram lamelas da argila Laponita para estabilizar miniemulsões poliméricas as quais foram polimerizadas, resultando em látices armados com LP, alguns trabalhos também relatam a síntese de látices livres de surfatante utilizando a MMT como estabilizante

para obtenção de látices armados com MMT (VAN DEN DUNGEN; GALINEAU; HARTMANN, 2012; BONNEFOND et al., 2013b; JASINSKI et al., 2014).

2.3. Síntese de látices híbridos do tipo orgânico/inorgânico por meio da polimerização radicalar controlada em meio aquoso

Nesta seção são apresentados os trabalhos mais recentes que relataram a síntese de látices híbridos por meio da polimerização radicalar controlada (PRC) em meio aquoso. Primeiramente, as características gerais de uma polimerização viva/controlada são apresentadas, bem como uma breve descrição dos principais métodos utilizados no controle da polimerização radicalar. Uma atenção maior é dedicada ao controle via mecanismo de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (*reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT). Em seguida, a autoagregação induzida pela polimerização (PISA) via PRC em emulsão é introduzida. Então, o estado da arte da síntese de látices híbridos por meio da PRC em emulsão é apresentado, destacando-se os trabalhos onde as partículas inorgânicas foram encapsuladas por meio da polimerização via RAFT em emulsão livre de surfatante. Finalmente, a síntese de látices híbridos por meio da PRC em miniemulsão é revisada.

2.3.1. Polimerização radicalar controlada (PRC)

A polimerização “viva” é definida como a polimerização onde não há processos irreversíveis que interrompam o crescimento das cadeias (transferência irreversível de cadeia e terminação), o que permite definir a função química das extremidades das cadeias e possibilita a síntese de copolímeros em blocos por meio da adição sequencial de monômeros. Entretanto, a polimerização “viva” não garante que os polímeros sintetizados apresentem massa molar controlada e estreita distribuição de massa molar, o que somente é alcançado quando a etapa de iniciação é rápida (todo o iniciador é consumido nos estágios iniciais da polimerização) e a troca entre espécies de reatividade diferentes é tão rápida quanto a

propagação. Dessa forma, as cadeias poliméricas crescerão numa mesma velocidade e a distribuição de massa molar do polímero será estreita. Quando todos esses critérios são satisfeitos, a polimerização é designada como "viva/controlada" (MATYJASZEWSKI, 2002).

De acordo com Matyjaszewski (2002), os critérios utilizados para classificar uma polimerização como viva/controlada são:

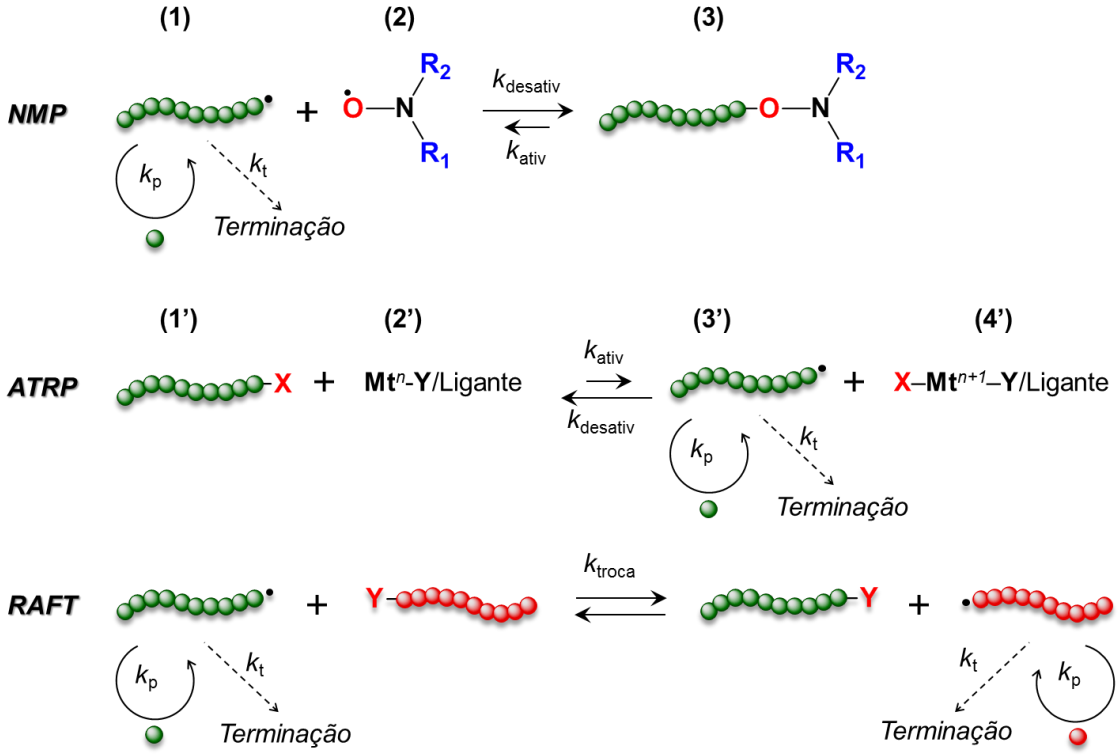
- Evolução linear de $\ln[M]_0/[M]$ em função do tempo ($[M]_0$ e $[M]$ representam, respectivamente, a concentração de monômero inicial e a concentração de monômero em um instante qualquer), o que significa que o número de espécies ativas durante toda a reação é constante.
- Evolução linear da massa molar com a conversão, o que indica que o número de cadeias durante a polimerização é constante. Para que isso aconteça, duas condições são necessárias: iniciação rápida, de modo que todas as cadeias comecem a crescer simultaneamente, e ausência de transferência de cadeia que resulte no aumento do número de cadeias.
- Estreita distribuição de massas molares, calculada pela razão entre a massa molar ponderal média (M_w) e a massa molar numérica média (M_n) (índice de polidispersidade, $Đ = M_w/M_n$), durante a polimerização.
- Cadeias poliméricas apresentam característica viva: como consequência da ausência de terminação e de transferência irreversível de cadeia, todas as cadeias devem apresentar a capacidade de crescer novamente, ou seja, de serem "estendidas" em um novo processo de polimerização (extensão de cadeia), o que permite a preparação de copolímeros com arquiteturas mais complexas.

Na polimerização radicalar, a terminação dos radicais é um processo controlado pela difusão e, portanto, a redução de seu impacto em uma polimerização para que ela apresente as características de uma polimerização viva/controlada é um grande desafio. Enquanto é impossível eliminar totalmente a terminação na polimerização radicalar, há vários métodos disponíveis para diminuir o número de cadeias mortas. Essas estratégias consistem na introdução de uma espécie dormente que não pode sofrer propagação, mas que pode reagir com uma espécie radicalar, convertendo-se reversivelmente em uma espécie ativa (radicais poliméricos capazes de reagir com o monômero). Um equilíbrio é então estabelecido entre radicais poliméricos e cadeias poliméricas dormentes. Este equilíbrio é fortemente deslocado

para a espécie dormente (10^{-3} – 10^{-1} mol L^{-1}) e a concentração instantânea de radicais poliméricos é relativamente muito baixa (10^{-9} – 10^{-7} mol L^{-1}). As cadeias dormentes não podem propagar, a não ser que sejam ativadas ao reagir com espécies ativas. Um radical polimérico pode propagar por um curto período de tempo até que reaja com a espécie dormente novamente tornando-se uma cadeia dormente. Graças a esse equilíbrio, as cadeias poliméricas podem crescer simultaneamente desde que a troca entre espécies ativas e dormentes seja rápida, assim como a etapa de iniciação (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKI, 2001; MATYJASZEWSKI, 2002).

Dentre os vários métodos disponíveis para controlar a polimerização radicalar, três técnicas têm sido estudadas extensivamente e aplicadas com sucesso: a polimerização radicalar mediada por nitróxidos (*nitroxide mediated polymerization*, NMP), a polimerização radicalar por transferência de átomo (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) e a transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (*reversible addition-fragmentation chain trasfer*, RAFT) (Figura 2.18). Na NMP e na ATRP, o equilíbrio entre espécies ativas e dormentes é estabelecido por meio de um mecanismo de terminação (desativação) reversível, enquanto que na polimerização via RAFT, o equilíbrio é estabelecido por transferência reversível (transferência degenerativa). A IUPAC recomenda o uso do tempo polimerização radicalar com desativação reversível (*reversible deactivation radical polymerization*, RDRP) para designar técnicas como a NMP, a ATRP e a RAFT, que se baseiam no equilíbrio entre espécies ativas e dormentes (JENKINS; JONES; MOAD, 2010). Entretanto, ainda é aceitável utilizar a expressão polimerização radicalar controlada (*controlled radical polymerization*, CRP), termo ainda bastante utilizado na literatura atual e que será utilizado neste trabalho.

Figura 2.18 – Principais técnicas utilizadas para controlar a polimerização radicalar: polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMP), polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP, Mt = átomo de metal de transição, X = (pseudo)halogênio), transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT, Y = SC(=S)Z; Z = grupo ativante/estabilizante).



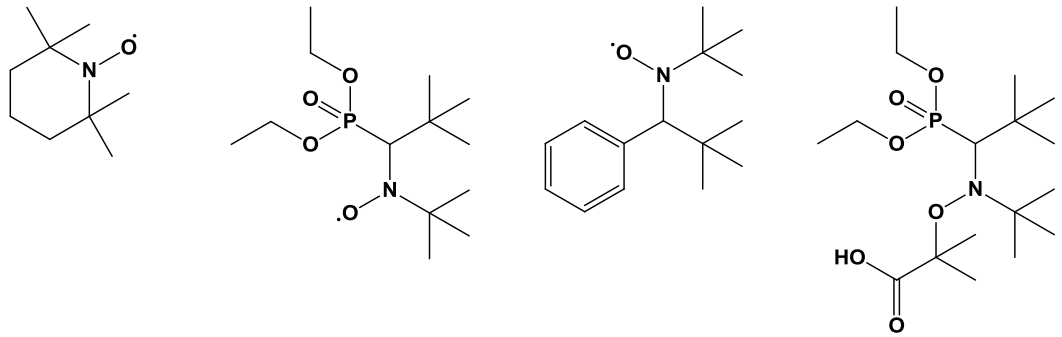
Fontes: adaptado de (MATYJASZEWSKI; XIA, 2002; LANSALOT; RIEGER; D'AGOSTO, 2016).

Na NMP (Figura 2.18), radicais nitróxidos estáveis (**2**) são utilizados como agentes de controle, os quais capturam os radicais poliméricos (**1**) e formam macroalcóxiaminas (**3**), a espécie dormente predominante no sistema. Por meio de uma simples clivagem homolítica a elevadas temperaturas, a partir da espécie dormente são produzidos o radical nitróxido e a espécie ativa. A etapa de iniciação na NMP pode ser realizada de duas formas diferentes. No sistema de iniciação bicomponente, são utilizados um iniciador térmico e um nitróxido. Neste caso, o ajuste da razão molar de nitróxido para iniciador é extremamente importante, pois a cinética da polimerização é governada pela quantidade de nitróxido em excesso presente após a etapa de iniciação. Como consequência do excesso de nitróxido livre, o equilíbrio de ativação-desativação é deslocado para a formação da espécie dormente, o que diminui a taxa de polimerização. Os principais nitróxidos utilizados na NMP são o TEMPO, aplicado com sucesso na polimerização do estireno e seus derivados; o SG1 e o TIPNO, que permitiram que a variedade de monômeros compatíveis com a NMP fosse ampliada e o

tempo de polimerização reduzido (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKI, 2001; NICOLAS et al., 2013).

No sistema monocomponente, uma alcóxiamina preexistente é utilizada como iniciador monomolecular, como o BlocBuilder® MA (Arkema) (Figura 2.19). Esse método é atualmente o mais popular, pois permite que a cinética e a massa molar sejam ajustadas de forma bastante precisa. Quando iniciadores térmicos são utilizados, no caso de um sistema bicomponente, não é possível determinar precisamente a eficiência dos radicais primários gerados a partir da decomposição térmica, o que leva a resultados pouco reprodutíveis de cinética de polimerização e também a cadeias poliméricas com grupos funcionais nas extremidades não muito definidos uma vez que esses radicais primários sofrem rearranjo ou fragmentação.

Figura 2.19 – Exemplos de nitróxidos e de uma alcóxiamina utilizados na NMP.



TEMPO	SG1	TIPNO	BlockBuilder® MA
Nº CAS 2564-83-2	Nº CAS 188526-94-5	Nº CAS 53544-93-7	Nº CAS 654636-62-1

Fonte: produção do próprio autor.

Na ATRP, as espécies ativas são geradas por um processo redox reversível catalisado por compostos de coordenação de metais de transição em seu estado mais baixo de oxidação (Mt^n-Y/Ligante, onde Mt^n representa o metal de transição no estado de oxidação *n* e Y pode ser outro ligante ou o contraíon) (Figura 2.18). Estes complexos de metais de transição (ativadores) (**2'**) reagem reversivelmente com iniciadores ou espécies macromoleculares dormentes do tipo (pseudo)haleto (**1'**) produzindo radicais poliméricos propagantes (**3'**) e desativadores (**4'**), complexos de metais de transição em seu estado de oxidação mais elevado coordenado com ligantes do tipo (pseudo)haleto (X-Mt^{n+1}-Y/Ligante, onde X representa um (pseudo)halogênio) (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKI, 2001; MATYJASZEWSKI; XIA, 2002).

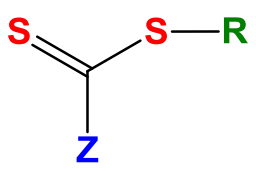
O cobre (Cu^{+}-Y/Ligante, X-Cu^{+2}-Y/Ligante) é o metal de transição mais utilizado na ATRP devido à sua versatilidade e ao seu custo, mas outros metais também são estudados como rutênio, ferro, molibdênio e ósmio. Quanto ao ligante, suas principais funções são: solubilizar o sal do metal de transição no meio orgânico e ajustar o potencial de redução e a afinidade pelo halogênio do metal, formando um complexo com reatividade e dinâmica apropriadas para a transferência do átomo.

A ATRP também pode ser implementada de uma forma alternativa: a polimerização pode ser iniciada com um iniciador convencional e um complexo metálico no seu estado de oxidação mais elevado (indo da direita para a esquerda na **Figura 2.18**). Esse processo é chamado ATRP reversa.

2.3.1.1. Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT)

Em 1998, foi publicado pelos pesquisadores da Organização de Pesquisa da Comunidade Científica e Industrial (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*, CSIRO) em Melbourne na Austrália, o primeiro trabalho relatando a utilização de uma nova técnica de PRC baseada na transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação, chamada de RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*) (CHIEFARI et al., 1998; LE et al., 1998). Nesse mesmo ano, a Rhodia patenteou na França um processo de polimerização conhecido como MADIX (*Macromolecular Design via the Interchange of Xantates*), o qual envolve a utilização de agentes de controle do tipo xantato e apresenta o mesmo mecanismo da polimerização via RAFT (CORPART et al., 1998).

Figura 2.20 – Estrutura genérica de um agente RAFT tiocarbonílico.



Classificação:

Ditioéster: **Z = R** (ex: Ph, CH_3, CH_2-Ph)

Tritioéster: **Z = S-R** (ex: S-$C_{12}H_{25}$, S-C_3H_7)

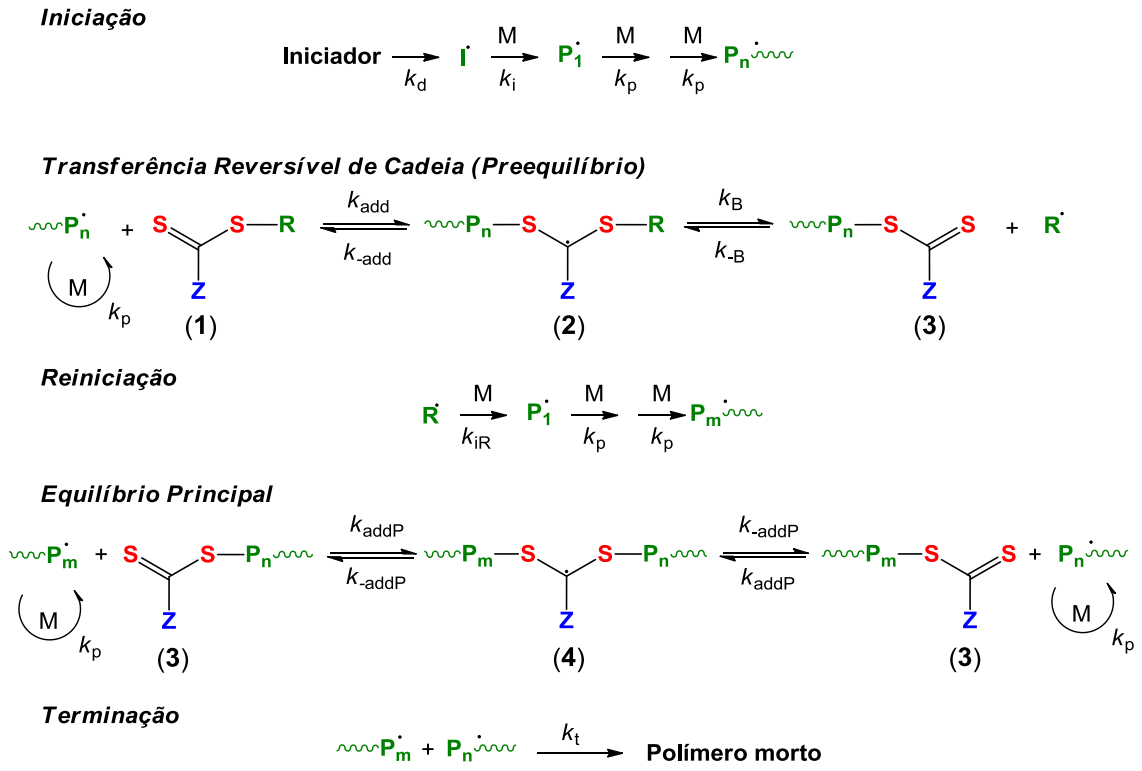
Xantato: **Z = O-R** (ex: O-Ph, O-Et)

Ditiocarbamato: **-N-R** (ex: N-Et_2, pirrol, pirrolidona)

Fonte: produção do próprio autor.

Os agentes de transferência de cadeia (CTAs) utilizados na polimerização via RAFT são compostos tiocarbonílicos que apresentam um grupo estabilizante (*Z*) e um grupo de saída (*R*) (Figura 2.20). Na polimerização via RAFT, a iniciação e a terminação ocorrem da mesma forma que em uma polimerização radicalar convencional. Como mostrado na Figura 2.21, após a etapa de iniciação, os radicais poliméricos ($P_n^{\bullet}$) se ligam ao agente RAFT (**1**) dando origem a um radical intermediário (**2**) que, logo em seguida, irá se fragmentar produzindo um composto tiocarbonílico polimérico (espécie dormente) (**3**) e um novo radical ($R^{\bullet}$) (preequilíbrio). A reação deste radical com outras moléculas de monômero dará origem a um novo radical propagante ($P_m^{\bullet}$) (reiniciação). Um rápido equilíbrio (equilíbrio principal) é então estabelecido entre as espécies propagantes ativas ($P_n^{\bullet}$ e $P_m^{\bullet}$) e os compostos tiocarbonílicos poliméricos dormentes (**3**) por meio do intermediário (**4**), fornecendo igual probabilidade para o crescimento de todas as cadeias poliméricas e permitindo assim a obtenção de cadeias poliméricas com estreita distribuição de massa molar (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2012).

Figura 2.21 – Mecanismo da PRC via RAFT.

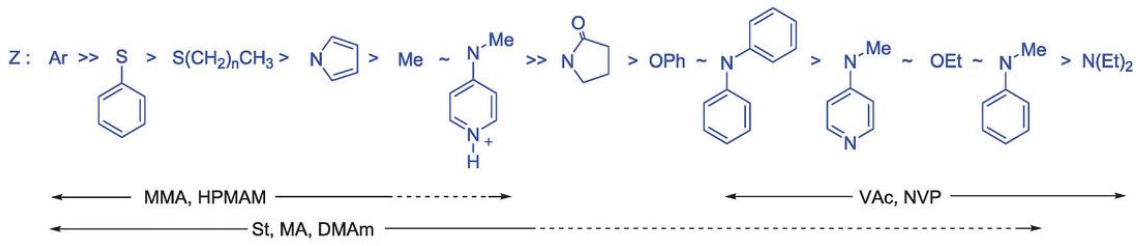


Fonte: adaptado de (KEDDIE, 2014).

Ao final da polimerização (ou quando ela é interrompida), a maioria das cadeias se encontra dormente [por exemplo, $P_mSC(=S)Z$ (**3**)], apresentando a função tiocarboniltio em sua extremidade, o que permite que elas sejam reativadas e incorporem unidades monoméricas em um novo processo de polimerização.

Como em todas as demais técnicas de PRC, a terminação dos radicais não é suprimida do mecanismo da polimerização via RAFT. Entretanto, um excelente controle da polimerização pode ser obtido pela técnica RAFT utilizando uma concentração de iniciador (na verdade, a concentração de radicais ativos oriundos da decomposição do iniciador) consideravelmente menor do que a concentração de CTA. Ao final de uma polimerização via RAFT, a quantidade de cadeias mortas pode chegar a apenas 5% do número de cadeias dormentes (MONTEIRO; CUNNINGHAM, 2012).

Figura 2.22 – Orientações para a seleção do grupo *Z* do agente RAFT para a polimerização de vários monômeros. Linhas tracejadas indicam controle parcial da polimerização (ou seja, controle da massa molar, mas baixo controle da polidispersidade, devido à baixa atividade do agente RAFT). Siglas: MMA – metacrilato de metila, HPMAM – *N*-(2-hidroxipropil) metacrilamida, St – estireno, DMAm – *N*,*N*-dimetilacrilamida, VAc – acetato de vinila, NVP – *N*-vinilpirrolidona.



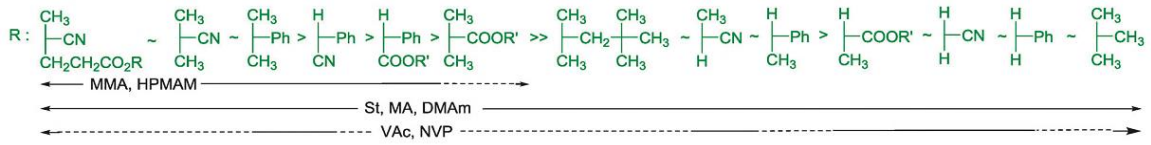
Fonte: (KEDDIE, 2014).

A técnica RAFT é compatível com uma grande variedade de monômeros, técnicas de polimerização e condições experimentais. Entretanto, para garantir um ótimo controle da polimerização, é necessário escolher apropriadamente as condições experimentais e o agente RAFT, o que deve ser realizado levando-se em conta o(s) monômero(s) polimerizado(s). Ambos os grupos *Z* e *R* influenciam diretamente o resultado da polimerização. O grupo *Z* modifica tanto a taxa de adição de radicais propagantes ($P_n^{\bullet}$) ao grupo tiocarbonil das espécies dormentes (**1**) e (**3**) quanto a taxa de fragmentação dos radicais intermediários (**2**) e (**4**). A reatividade do agente RAFT pode ser ajustada variando-se o grupo *Z*, sendo que os mais reativos possuem carbono (ditioésteres) ou enxofre (tritioésteres ou tritiocarbonatos) adjacentes ao grupo tiocarboniltio. Agentes RAFT que possuem oxigênio (xantatos) ou

nitrogênio (ditiocarbamatos) adjacentes ao grupo tiocarboniltio são tipicamente menos reativos no que diz respeito a adição de radicais (KEDDIE, 2014). A Figura 2.22 apresenta orientações gerais para a escolha do grupo *Z* do agente RAFT.

Para um ótimo controle da polimerização, o grupo *R* do agente RAFT deve ser um bom grupo de saída em relação aos radicais poliméricos em crescimento ($P_n^{\bullet}$) além de ser capaz de reiniciar a polimerização de forma eficaz para prevenir retardação. A Figura 2.23 apresenta orientações gerais para a seleção do grupo *R* com base nos monômeros polimerizados.

Figura 2.23 – Orientações para a seleção de grupo *R* do agente RAFT para a polimerização de monômeros. Linhas tracejadas indicam controle parcial sobre polimerização é alcançado (ou seja, controle da massa molar, mas baixo controle da polidispersidade devido à fraca tendência do grupo sofrer homólise (MMA, HPMAM) ou retardação considerável devido a reiniciação lenta da polimerização (VAc, NVP)). Siglas: MMA – metacrilato de metila, HPMAM – *N*-(2-hidroxipropil) metacrilamida, St – estireno, DMAm – *N*,*N*-dimetilacrilamida, VAc – acetato de vinila, NVP – *N*-vinilpirrolidona.

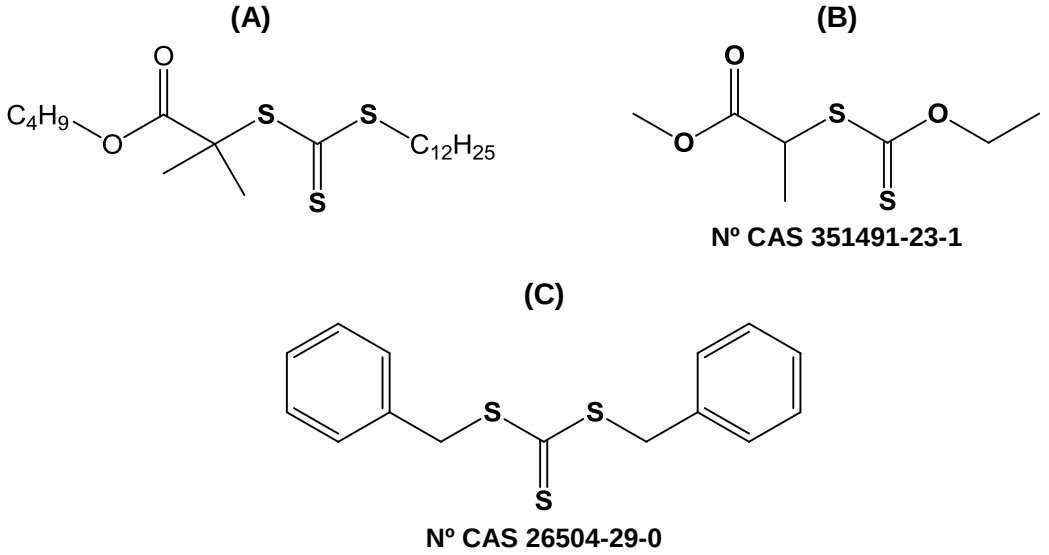


Fonte: (KEDDIE, 2014).

Desde o registro da patente do processo RAFT, mais de 500 patentes de produtos sintetizados por meio da polimerização via RAFT já foram depositadas por mais de 100 empresas e a taxa de depósito de patentes continua a aumentar. Estas patentes abrangem uma infinidade de aplicações, incluindo aplicações biomédicas, sistemas de liberação de drogas, biossensores, células solares, microeletrônica, membranas de dessalinização, cosméticos, lubrificantes, surfatantes, tintas e adesivos (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2013). Dentre esses produtos, é importante ressaltar os copolímeros RAFT do tipo “estrela” à base de metacrilatos de nome Asteric^{TM} que já são comercializados como modificadores reológicos para fluidos lubrificantes pela Lubrizol, que também produz em escala industrial o agente RAFT CTA-1 (TTC-éster) (Figura 2.24A), tritiocarbonato utilizado na síntese do Asteric^{TM} (BRYZTWA; JOHNSON, 2011). Além da Lubrizol, outras empresas já anunciaram a produção em escala industrial de agentes RAFT como a Rhodia (atual Solvay) que produz o

xantato Rhodixan A1® (Figura 2.24B), e a Arkema, que produz o tritiocarbonato BlockBuilder® DB (Figura 2.24C) (DESTARAC, 2010; KEDDIE et al., 2012).

Figura 2.24 - Estrutura do agentes RAFT **(A)** CTA-1 (Lubrizol), **(B)** Rhodixan A1® (Solvay) e **(C)** BlockBuilder® DB (Arkema).



Fontes: adaptado de (DESTARAC, 2010; BRYZTWA; JOHNSON, 2011).

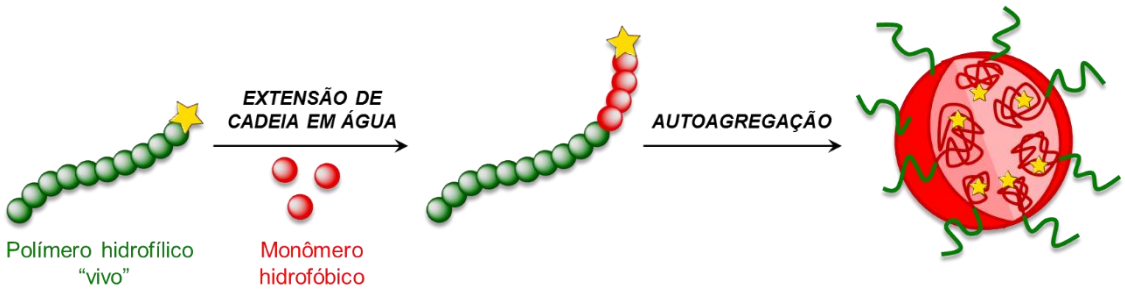
2.3.2. Autoagregação induzida pela polimerização (PISA) via PRC em emulsão

A realização da PRC em emulsão *ab initio* (ao contrário da polimerização em emulsão semeada) não é um processo trivial. De um modo geral, não é possível implementar a PRC em emulsão *ab initio* da mesma forma que ela é realizada em um sistema homogêneo (solução/bulk) devido aos problemas relacionados à partição do agente de controle entre as fases do sistema e à forma como ele participa dos mecanismos envolvidos na polimerização em emulsão como, por exemplo, a difusão através da fase aquosa até o local da polimerização. No caso de um agente RAFT hidrofóbico, sua adição ao meio reacional de uma polimerização em emulsão não permite um controle efetivo da reação, levando à ocorrência de uma série de problemas tais como a perda da característica viva da polimerização, a perda da estabilidade coloidal e a diminuição da taxa de polimerização. Além da difusão dificultosa do agente RAFT através da fase aquosa, a nucleação das gotas

de monômero presentes no meio reacional durante grande parte de uma polimerização também é responsável pela perda do controle (SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006; MONTEIRO; CUNNINGHAM, 2012; ZETTERLUND et al., 2015).

O método mais relevante para contornar esses problemas foi desenvolvido inicialmente para a polimerização via RAFT em emulsão. Esse método baseia-se na utilização de cadeias poliméricas "vivas" (dormentes) solúveis em água ao invés de agentes RAFT moleculares para controlar a polimerização de monômeros hidrofóbicos. Essas cadeias poliméricas "vivas", chamadas de macroagentes RAFT (ou simplesmente macroRAFT), são reativadas durante a polimerização em emulsão de um monômero hidrofóbico e formam um copolímero em bloco que se autoagrega gerando partículas intumescidas com monômero (Figura 2.25). A polimerização continua no interior das partículas onde se encontram as extremidades reativas. Esta estratégia permite a preparação tanto de copolímeros em bloco anfifílicos bem definidos quanto de partículas poliméricas do tipo núcleo-casca (*core-shell*) constituídas de um núcleo hidrofóbico e uma casca formada pelo bloco hidrofílico, que confere estabilidade coloidal às partículas, sem a necessidade de se utilizar surfatantes. Esse processo é conhecido como autoagregação induzida pela polimerização (*polymerization induced self assembly*, PISA) (CHARLEUX et al., 2012; CANNING; SMITH; ARMES, 2016; LANSALOT; RIEGER; D'AGOSTO, 2016).

Figura 2.25 – Representação esquemática do processo PISA.



Fonte: adaptado de (LANSALOT; RIEGER; D'AGOSTO, 2016).

Ferguson et al. (2002, 2005), que foram os pioneiros nesse campo, prepararam dispersões de nanopartículas de poli(ácido acrílico-*b*-acrilato de *n*-butila) (PAA-*b*-PBA) utilizando um macroagente RAFT contendo aproximadamente 5 unidades de AA obtido previamente pela polimerização via RAFT em solução na presença de um tritioéster. Em seguida, esse macroagente RAFT foi estendido durante a polimerização em emulsão *ab initio* do BA resultando em partículas poliméricas. Para evitar a formação de gotas de monômero,

foi empregado um processo semibatelada com alimentação de monômeros em condição de escassez. A polimerização foi bem controlada e os látices apresentaram boa estabilidade coloidal. Copolímeros do tipo tribloco, à base de PAA-*b*-PBA-*b*-PSt também puderam ser obtidos a partir da extensão de cadeia do PAA-*b*-PBA com estireno (St).

Com uma estratégia mais simplificada, realizando a polimerização via RAFT em emulsão em regime batelada, Manguian, Save e Charleux (2006) sintetizaram látices estáveis de PSt utilizando um macroagente RAFT hidrofílico do tipo ditioéster à base de poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etila) (PDEAEMA) em pH ácido para garantir que os grupos amino estivessem protonados. O foco do trabalho foi desenvolver uma estratégia para a polimerização via RAFT em emulsão em regime batelada e não o controle da polimerização. Santos et al. (2007) também sintetizaram látices estáveis de PSt utilizando um macroagente RAFT à base de poli(metacrilato de 2-(dimetilamino)etila) (PDMAEMA) e um de poli(óxido de etileno)-*b*-poli(metacrilato de 2-(dimetilamino)etila) (PEO-*b*-PDMAEMA), ambos sintetizados a partir de um ditioéster. Entretanto, não foi investigado se as polimerizações aconteceram de forma controlada.

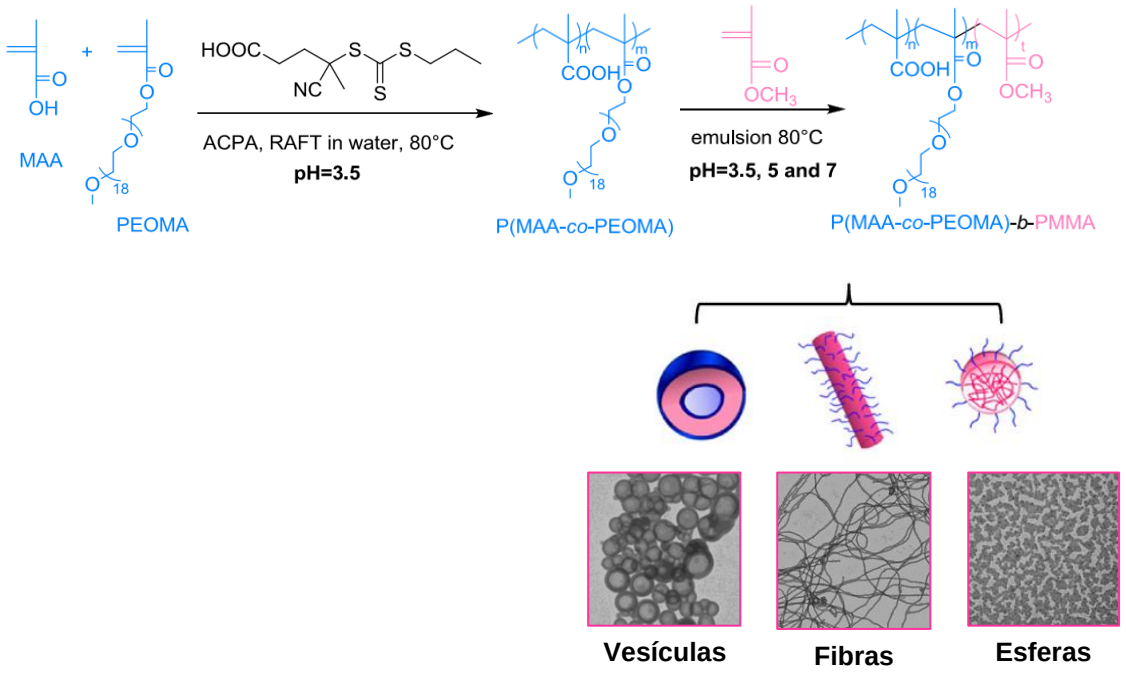
Rieger et al. (2008) sintetizaram látices de PSt e PBA por meio da polimerização via RAFT em emulsão *ab initio* em regime batelada empregando macroagentes RAFT do tipo poli(óxido de etileno) (PEO), sintetizados por meio da esterificação do PEO com um tritiocarbonato contendo um grupo alquila $C_{12}H_{25}$. Além de estabilizar os látices, esses macroagentes possibilitaram o controle da polimerização.

Posteriormente, além de nanopartículas esféricas, partículas com outras morfologias, como fibras e vesículas, foram preparadas por meio da polimerização em emulsão *ab initio* em regime batelada do PSt utilizando-se macroagentes RAFT de poli(ácido metacrílico-*co*-metacrilato de metil éter poli(etileno glicol)) [P(MAA-*co*-PEGMA)] e de poli(ácido acrílico-*co*-acrilato de metil éter poli(etileno glicol)) [P(AA-*co*-PEGA)] sintetizados a partir de um tritioéster por (BOISSÉ et al., 2010; ZHANG et al., 2011).

Recentemente, Chaduc et al. (2011) relataram a síntese de látices de PSt por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime batelada utilizando macroagentes RAFT sintetizados *in situ*, diretamente na fase aquosa, antes da etapa de extensão de cadeia com um monômero hidrofóbico. Na primeira etapa, macroagentes RAFT hidrofílicos de PAA, PMAA ou P(MAA-*co*-PEGMA) foram sintetizados em meio aquoso utilizando um agente RAFT do tipo tritioéster. Em seguida, na segunda etapa, uma carga de estireno foi adicionada ao mesmo reator onde a síntese dos macroagentes RAFT hidrofílicos foi realizada. A extensão de cadeia dos macroagentes RAFT levou à formação de copolímeros em bloco (por

exemplo, PAA-*b*-PSt) que deram origem a partículas poliméricas. Esse procedimento *one-pot* (realizado no mesmo reator) também tem possibilitado a preparação de partículas com diferentes morfologias, como fibras e vesículas (Figura 2.26) (ZHANG et al., 2011, 2013, CHADUC et al., 2012, 2013; CARLSSON et al., 2014; LESAGE DE LA HAYE et al., 2016).

Figura 2.26 – Representação esquemática da preparação de látices com diferentes morfologias por meio do processo PISA via RAFT em emulsão: extensão de cadeia dos macroagentes RAFT de P(MAA-*co*-PEGMA) com St realizado por (ZHANG et al., 2013).



Fonte: adaptado de (ZHANG et al., 2013).

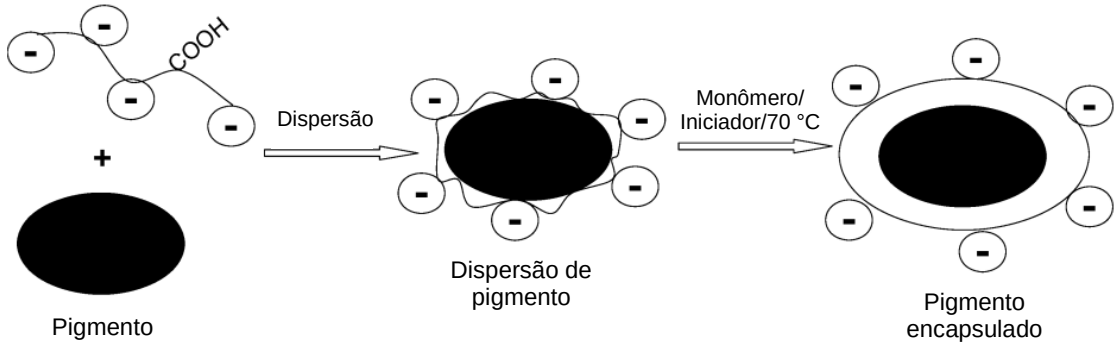
O processo PISA tornou-se a técnica dominante para a implementação da polimerização via RAFT em emulsão. A NMP também tem sido implementada em emulsão por meio do processo PISA, mas em proporção muito menor do que a polimerização via RAFT. Com relação à ATRP, muito poucos trabalhos relataram a síntese de látices por meio do processo PISA (ZETTERLUND et al., 2015; LANSALOT; RIEGER; D'AGOSTO, 2016). A possibilidade de realização da polimerização via RAFT em emulsão por meio do processo PISA é sem dúvidas uma das maiores vantagens da técnica RAFT em relação às outras técnicas de controle da polimerização radicalar. Além de possibilitar a síntese de látices estáveis constituídos de copolímeros com massa molar controlada, o processo PISA também tem possibilitado o controle morfológico das partículas poliméricas.

2.3.3. Látices híbridos via PRC em emulsão livre de surfatante

2.3.3.1. Encapsulação de nanopartículas inorgânicas

Há poucos anos atrás, Nguyen et al. (2008) criaram um novo método para encapsular nanopartículas inorgânicas de dióxido de titânio (TiO_2) com uma camada polimérica por meio da polimerização via RAFT em emulsão (Figura 2.27).

Figura 2.27 – Representação esquemática da encapsulação de pigmentos assistida por macroagentes RAFT por meio da polimerização via RAFT em emulsão realizada por Nguyen et al. (2008).

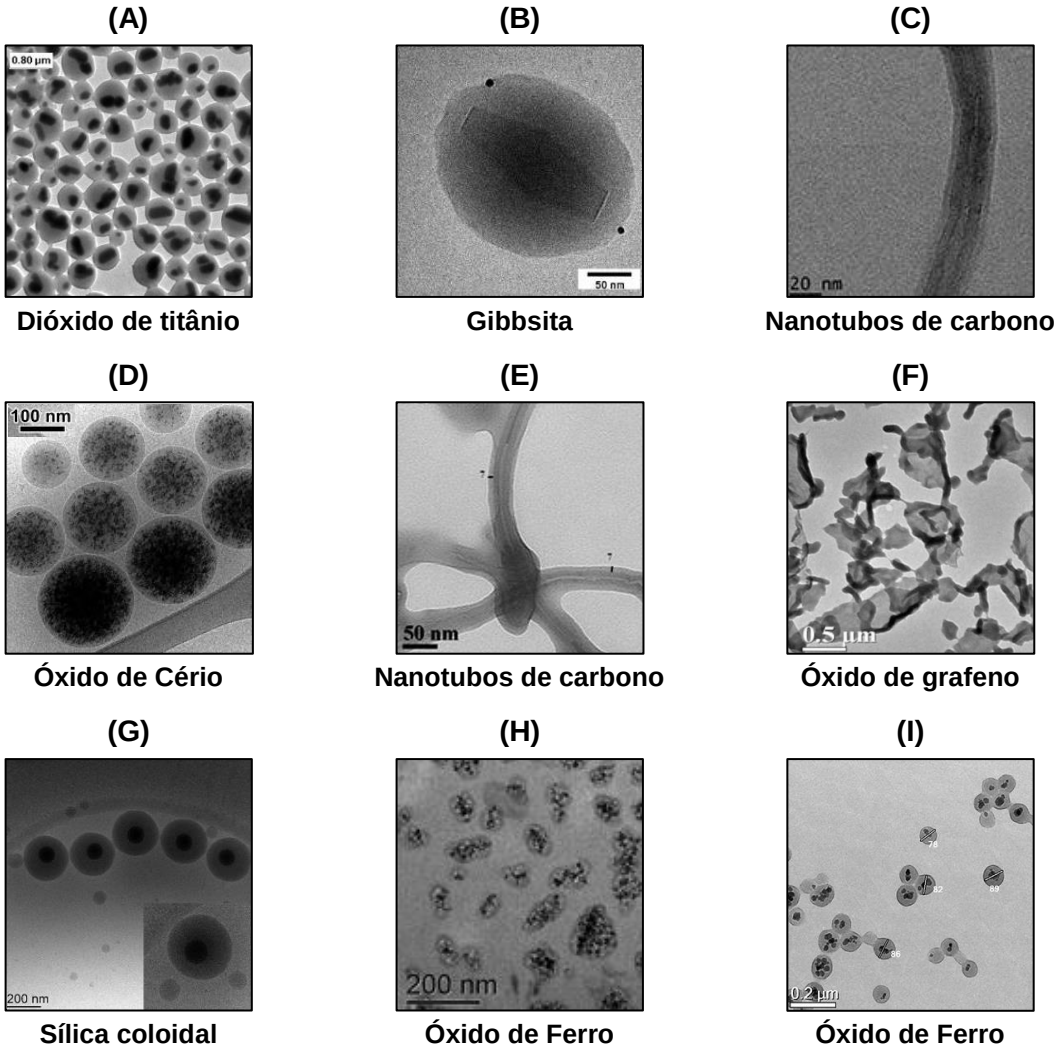


Fonte: (NGUYEN et al., 2008).

Macroagentes RAFT anfifílicos do tipo tritiocarbonato, à base de ácido acrílico (AA) e acrilato de *n*-butila (BA), foram sintetizados por meio da polimerização via RAFT em solução utilizando o agente de transferência de cadeia do tipo tritioéster ácido 2-{[(butilsulfanil)tiocarbonil] sulfanil} propanóico (PABTC). Esses macroagentes RAFT foram então utilizados como estabilizantes em dispersões aquosas de TiO_2. Em seguida, o macroagente RAFT adsorvido na superfície das nanopartículas de TiO_2 foi estendido durante a polimerização em emulsão do metacrilato de metila (MMA) e do BA, realizada em regime semibatelada com alimentação de monômeros, utilizando uma mistura monomérica contendo aproximadamente 90% em massa de MMA. O fato das cadeias de macroagente RAFT adsorvidas sobre a superfície do TiO_2 crescerem numa mesma taxa possibilitou a formação de uma camada de P(MMA-*co*-BA) em torno das nanopartículas de TiO_2,

resultando em partículas coloidais compósitas do tipo núcleo-casca (*core-shell*) (Figura 2.28A). Macroagentes RAFT de P(AA-*co*-BA) sintetizados utilizando-se o xantato ácido 2-[(etoxitiocarbonil)sulfanil] succínico e o tritioéster ácido 2,2′-(tiocarbonildisulfanil) dipropanóico também possibilitaram à encapsulação das nanopartículas de TiO_2.

Figura 2.28 – Micrografias de látices híbridos com morfologia núcleo-casca preparados por meio da polimerização radicalar controlada em emulsão sem adição de surfatantes. **(A)** P(MMA-*co*-BA)/TiO_2. **(B)** P(MMA-*co*-BA)/γ-$Al(OH)_3$. **(C)** PSt/NTC. **(D)** P(MMA-*co*-BA)/CeO_2. **(E)** P(MMA-*co*-BA)/NTC. **(F)** P(MMA-*co*-BA)/GO. **(G)** P(MMA-*co*-BA)/SiO_2. **(H)** P(MMA-*co*-BA)/γ-Fe_2O_3. **(I)** P(MMA-*co*-BA)/SPION.



Fontes: (NGUYEN et al., 2008, 2013, 2016; ALI et al., 2009; ZHONG; ZEUNA; CLAVERIE, 2012; ZGHEIB et al., 2013; HUYNH et al., 2015; BOURGEAT-LAMI et al., 2016; LI et al., 2016).

Essa estratégia também foi empregada por Ali et al. (2009), que utilizaram macroagentes RAFT à base de AA e BuA, sintetizados utilizando-se o tritiocarbonato de dibenzila (DBTTC), para encapsular nanopartículas de gibbsita [γ-$Al(OH)_3$]. O balanço hidrofílico-lipofílico dos macroagentes RAFT e sua massa molar exerceram uma grande influência na morfologia das nanopartículas híbridas. Látices de P(MMA-*co*-BA)/γ-$Al(OH)_3$ com morfologia núcleo-casa, sem a presença de partículas poliméricas livres na fase aquosa, foram preparados com o macroagente RAFT composto de 10 unidades de AA e 5 unidades de BA [P(AA_{10}-*co*-BA_5)-DBTTC] (Figura 2.28B). Outro fator determinante para o sucesso da encapsulação foi a utilização de uma mistura monomérica rica em MMA durante a polimerização em emulsão, como no trabalho de Nguyen et al. (2008).

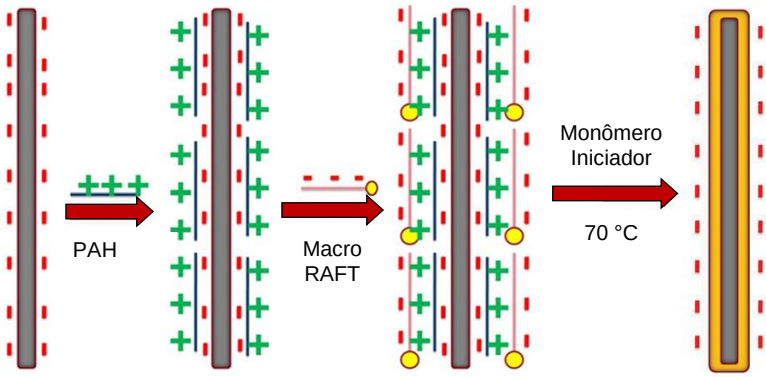
Zhong, Zeuna e Claverie (2012) encapsularam nanotubos de carbono (NTC) com uma camada de poliestireno (PSt) utilizando três macroagentes RAFT diferentes: PAA_{80}-DBTTC, P(AA_{10}-*co*-BA_5)-PABTC e P(AA_3-*co*-St_3)-PABTC. Embora esses macroagentes RAFT não tenham apresentado alta afinidade pela superfície hidrofóbica dos NTCs, o que foi evidenciado por isotermas de adsorção, a utilização de uma baixa vazão de alimentação de St durante a polimerização em emulsão foi determinante para a encapsulação dos NTCs.

Zgheib et al. (2013) prepararam látices híbridos com morfologia núcleo-casca constituídos de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) encapsuladas com uma camada de P(MMA-*co*-BA) (Figura 2.28D) utilizando o macroagente RAFT P(AA_{11}-*co*-BA_{11})-CTPPA, sintetizado a partir do tritiocarbonato 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)-sulfanil]pentanóico (CTPPA). Esse macroagente RAFT apresentou uma forte interação com as nanopartículas inorgânicas e garantiu a adequada molhabilidade das mesmas pela mistura monomérica, o que foi fundamental para garantir a encapsulação. Outro macroagente RAFT constituído exclusivamente de unidades de AA foi utilizado, mas não possibilitou a incorporação das nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica. Utilizando o P(AA_{11}-*co*-BA_{11})-CTPPA, as nanopartículas de CeO_2 foram encapsuladas tanto por um copolímero de alta T_g quanto por um de baixa T_g, sintetizados, respectivamente, utilizando-se misturas monoméricas contendo 80% em massa de MMA e 50% em massa de MMA. Entretanto, não foi relatada a preparação de filmes nanocompósitos

Nguyen et al. (2013) também encapsularam nanotubos de carbono (NTC) com uma camada de P(MMA-*co*-BA) (Figura 2.28E) utilizando um macroagente RAFT à base de AA, BA e estireno-4-sulfonato de sódio (StS), sintetizado a partir do agente de transferência de cadeia PABTC. Uma estratégia diferente foi utilizada para promover a adsorção dos macroagentes RAFT na superfície dos nanotubos (Figura 2.29). Primeiramente, a superfície

dos NTC foi funcionalizada com grupos -COOH, que lhes conferiram carga negativa após sua dissociação em pH alcalino. Em seguida, o policátion poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH) foi adsorvido na superfície negativa dos NTC, que sofreram inversão de carga e adquiriram carga positiva, possibilitando assim a adsorção do macroagente RAFT aniônico na superfície do material inorgânico. A subsequente polimerização em emulsão do MMA e do BA possibilitou a encapsulação dos NTCs. Para garantir a formação de uma camada polimérica uniforme em torno dos NTC, foi necessário recobri-los completamente com PAH, o que permitiu que o macroagente RAFT se adsorvesse uniformemente em toda sua superfície. Quando a adsorção foi incompleta, apenas nódulos de polímeros foram formados nas regiões onde o macroagente RAFT havia adsorvido.

Figura 2.29 – Representação esquemática da adsorção do PAH sobre os NTCs funcionalizados com grupos -COOH seguida da adsorção de macroagentes RAFT aniônicos sobre os NTCs complexados com PAH, encerando com encapsulação por meio da polimerização via RAFT em emulsão.



Fonte: adaptado de (NGUYEN et al., 2013).

Huynh et al. (2015) encapsularam nanopartículas de óxido de grafeno (GO) com uma camada de P(MMA-*co*-BA) utilizando a mesma estratégia adotada por Nguyen et al. (2013). Primeiramente, a superfície negativa das nanopartículas de grafeno foi modificada por meio da adsorção do policátion PAH. Em seguida, um macroagente RAFT aniônico à base de AA, BA e StS, sintetizado utilizando o tritiocarbonato PABTC, foi adsorvido sobre a superfície positivamente carregada das nanopartículas de GO complexadas com PAH. A extensão de cadeia do macroagente RAFT adsorvido sobre a superfície do GO possibilitou seu recobrimento uniforme com uma camada polimérica (Figura 2.28F).

Bourgeat-Lami et al. (2016) encapsularam partículas coloidais de sílica (SiO_2) de vários diâmetros com P(MMA-*co*-BA) (Figura 2.28G). A encapsulação foi assistida pelo

macroagente RAFT P(PEGA$_6$-*co*-BA$_4$)-CTPPA, constituído de unidades do macromonômero acrilato de metil éter poli(etileno glicol) (PEGA), capaz de interagir com a sílica por meio de ligações de hidrogênio. A morfologia dos látices de P(MMA-*co*-BA)/SiO_2 foi influenciada pelo tamanho da sílica, pelas características de sua superfície e pelo processo de polimerização. As nanopartículas inorgânicas foram encapsuladas por copolímeros de alta e de baixa T_g, sintetizados, respectivamente, utilizando-se misturas monoméricas contendo 90% e 50% em massa de MMA.

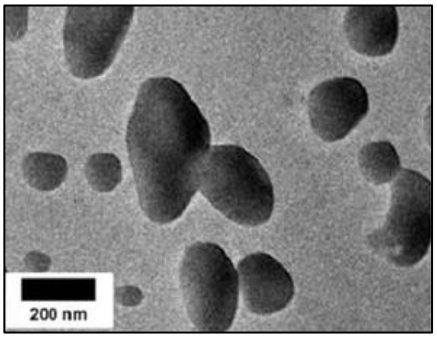
Li et al. (2016) encapsularam nanopartículas de maghemita (γ-Fe_2O_3) com uma camada de P(MMA-*co*-BA) utilizando o macroagente RAFT do tipo tritiocarbonato P(AA$_{10}$-*co*-BA$_{10}$)-CTPPA (Figura 2.28H). A adsorção do macroagente RAFT sobre as nanopartículas de γ-Fe_2O_3 levou à formação de *clusters* constituídos de várias nanopartículas inorgânicas. Durante a etapa de encapsulação, os *clusters* de γ-Fe_2O_3/P(AA$_{10}$-*co*-BA$_{10}$)-CTPPA agregaram parcialmente fazendo com que o tamanho de partícula dos látices híbridos fosse maior do que o tamanho dos *clusters* presentes no meio reacional no início da polimerização. Variando-se a concentração de P(AA$_{10}$-*co*-BA$_{10}$)-CTPPA e/ou o pH do sistema, látices híbridos estáveis com tamanhos de partícula adequados para conferir caráter superparamagnético ao material puderam ser preparados. Consequentemente, a separação magnética das partículas de látex híbrido pôde ser efetuada.

Nguyen et al. (2016) também encapsularam nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs) com uma camada de P(MMA-*co*-BA) utilizando os macroagentes RAFT P(AA$_{10}$-*co*-BA$_7$)-PABTC e PAA$_5$-*b*-PAAm$_{60}$-PABTC, que foram utilizados em conjunto para conferir tanto estabilidade eletrostática quanto estérica aos látices híbridos devido a presença de unidades de acrilamida (AAm) no copolímero em bloco. As nanopartículas híbridas retiveram as propriedades magnéticas das nanopartículas inorgânicas, apresentaram boa estabilidade coloidal em solução salina. Elas foram conjugadas com o derivado isotiocianato da Rodamina B e não apresentarem citotoxicidade, o que permitiu que fossem utilizadas como marcadores de células.

Em um artigo de perspectiva, Mballa Mballa et al. (2012) anunciaram que haviam submetido para publicação um trabalho relatando a encapsulação da MMT com uma camada de P(MMA-*co*-BA) utilizando o macroagente RAFT catiônico de P(qDMAEA$_{11}$-*co*-BA$_5$)-DBTTC contendo unidades quaternizadas de acrilato de 2-(dimetilamino)etila (qDMAEA). Tanto quanto se sabe, o trabalho ainda não foi publicado e poucas informações a respeito da síntese dessas nanopartículas híbridas foram divulgadas. Apenas uma micrografia de TEM

do látex foi apresentada (Figura 2.30), a qual não permite confirmar a efetiva encapsulação das lamelas de MMT.

Figura 2.30 – Látex híbrido de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizado por meio da polimerização via RAFT em emulsão.



Fonte: (MBALLA MBALLA et al., 2012).

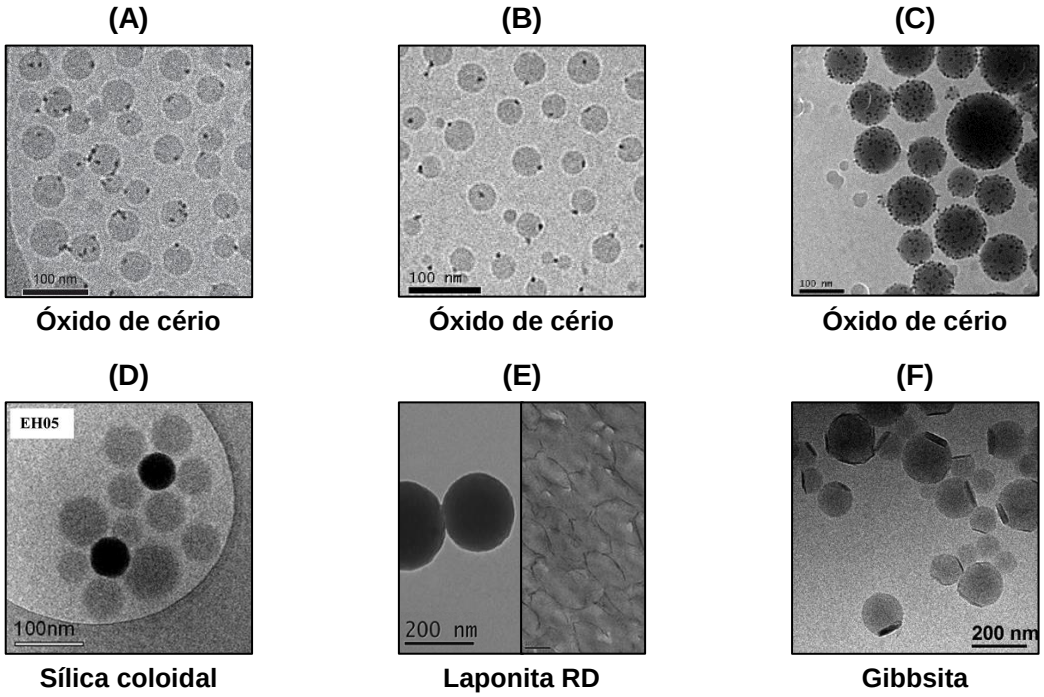
2.3.3.2. Outras Morfologias

Garnier et al. (2012, 2013) e Warnant et al. (2013) sintetizaram látices híbridos contendo CeO_2 utilizando macroagentes RAFT com várias composições. Nos látices de P(St-*co*-MA)/CeO_2 sintetizados por Garnier et al. (2012) utilizando o macroagentes RAFT P(AA_{10}-*co*-$BA_{7,5}$)-DBTTC, as nanopartículas inorgânicas se localizaram na superfície das partículas poliméricas (Figura 2.31A). Com o intuito de aumentar a interação dos macroagentes RAFT com a superfície do CeO_2, Garnier et al. (2013) sintetizaram macroagentes RAFT contendo unidades de ácido 2-acriloamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS) para serem utilizados na síntese dos látices híbridos. Entretanto, nos látices de P(St-*co*-MA)/CeO_2 sintetizados com o P($AA_{4.9}$-*co*-$BA_{5.0}$-*co*-$AMPS_{3.6}$)-DBTTC, as nanopartículas de CeO_2 também se localizaram na superfície das partículas poliméricas (Figura 2.31B).

O mesmo grupo de pesquisa sintetizou ainda látices híbridos de poli(cloreto de vinilideno-*co*-acrilato de metila) [P(VDC-*co*-MA)]/CeO_2 utilizando um macroagente RAFT contendo unidades de ácido vinilbenzilfosfônico (VBPDA) [P(VBPDA-*co*-St)-DBTTC], cujos grupos fosfônicos são capazes de interagir com a superfície do CeO_2 (WARNANT et

al., 2013). Entretanto, as nanopartículas inorgânicas não foram encapsuladas. Látices híbridos constituídos de partículas poliméricas contendo várias nanopartículas de CeO_2 em sua superfície foram obtidos (Figura 2.31C). Essa morfologia é diferente da morfologia dos látices híbridos sintetizados por Zgheib et al. (2013) (Figura 2.28D), nos quais as nanopartículas de CeO_2 foram encapsuladas na matriz polimérica. Essa diferença de morfologia pode ser atribuída à diferença da natureza da superfície das nanopartículas de CeO_2 utilizadas por ambos os grupos de pesquisa. As nanopartículas utilizadas por Garnier et al. (2012, 2013) e Warnant et al. (2013) apresentavam citrato adsorvido em sua superfície, o qual não pôde ser completamente removido e pode ter influenciado o mecanismo de adsorção dos macroagentes RAFT.

Figura 2.31 – Micrografias de látices híbridos obtidos por meio da PRC em emulsão sem adição de surfatantes. **(A)** P(St-*co*-MA)/CeO_2. **(B)** P(St-*co*-MA)/CeO_2. **(C)** P(VDC-*co*-MA)/CeO2. **(D)** P(MBA-*co*-St)/SiO_2. **(E)** PSt/LP. **(F)** P(MMA-*co*-BA)/γ-$Al(OH)_3$.



Fontes: (GARNIER et al., 2012, 2013; WARNANT et al., 2013; GUIMARÃES et al., 2014; QIAO et al., 2015; LOIKO et al., 2016)

QIAO et al. (2015) sintetizaram látices híbridos de poli(metacrilato de *n*-butila-*co*-estireno)/sílica [P(BMA-*co*-St)/SiO_2] via NMP em emulsão utilizando um macroiniciador [$(PEGMA)_{12}$-*co*-St_1]-SG1 constituído de metacrilato de metil éter poli(etileno glicol) e St, sintetizado utilizando-se o nitróxido SG1 e o iniciador do tipo alcóxiamina BlockBuilder®.

O macroiniciador ancorado na superfície das nanopartículas de sílica foi estendido durante a polimerização em emulsão em batelada levando à formação de partículas poliméricas na superfície das nanopartículas de sílica por meio do processo PISA (Figura 2.31D). Partículas híbridas com várias morfologias foram obtidas em função da concentração de macroiniciador e do tamanho das nanopartículas de sílica.

Guimarães et al. (2014) prepararam partículas de PSt com armaduras de LP (Figura 2.31E) por meio da polimerização em emulsão Pickering utilizando o macroagente RAFT à base de poli(óxido de etileno) PEO-CTPPA. A presença da argila no sistema reduziu o fenômeno de partição do macroagente RAFT entre a fase aquosa e a fase orgânica, possibilitando a obtenção de látices estáveis. As reações foram mais rápidas e ainda houve um melhor controle da massa molar na presença da argila. As partículas híbridas apresentaram pequenas cavidades, resultado da presença de seguimentos de PEO em seu interior, os quais podem absorver água, que evapora durante a secagem do látex. O material nanocompósito obtido a partir dos látices híbridos apresentou estrutura celular (Figura 2.31E), típica de nanocompósitos preparados a partir de látices com armaduras.

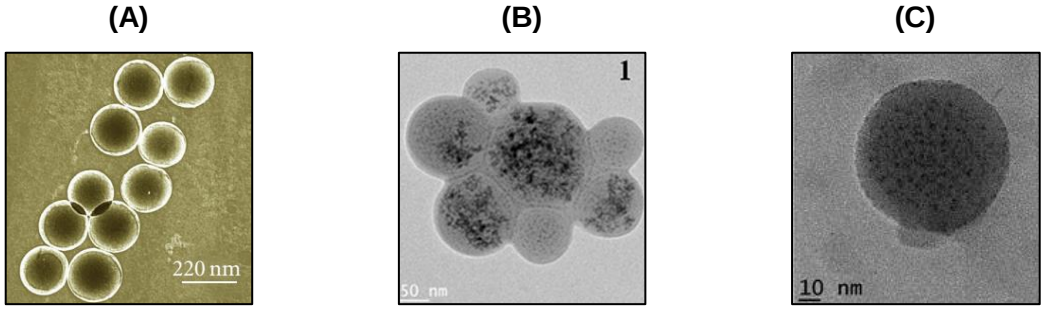
Loiko et al. (2016) sintetizaram látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/γ-$Al(OH)_3$ via ARGET ATRP em emulsão. Primeiramente, um macroiniciador de P(AA_8-*co*-BA_4) foi obtido pela hidrólise do copolímero de poli(acrilato de *terc*-butila-*co*-acrilato de *n*-butila) sintetizado via ATRP. O macroiniciador foi utilizado para estabilizar as nanopartículas de gibbsita em água durante a polimerização via ARGET ATRP em emulsão do MMA e do BA, realizada em regime semibatelada com alimentação de monômero em condição de escassez. Látices com nanopartículas híbridas do tipo *muffin* (lamela localizada na interface polímero-água) foram obtidos (Figura 2.31F). Látices de PMMA/γ-$Al(OH)_3$ e de PBA/γ-$Al(OH)_3$ também foram sintetizados por esse método e apresentaram a mesma morfologia do tipo *muffin* do látex de P(MMA-*co*-BA)/γ-$Al(OH)_3$. Pelo fato da T_g do PMMA ser maior do que a temperatura da reação, durante a polimerização em emulsão, as cadeias poliméricas das nanopartículas de PMMA/γ-$Al(OH)_3$ não apresentariam mobilidade suficiente para permitir que as nanopartículas de gibbsita migrassem do interior das nanopartículas híbridas para a interface polímero/água. Portanto, as nanopartículas híbridas devem ter apresentado a morfologia do tipo *muffin* desde o início das sínteses. Os autores concluíram então que a morfologia do tipo *muffin* foi a morfologia termodinamicamente mais estável que podia ser obtida e não o resultado de uma possível migração das partículas de gibbsita para a interface polímero/água durante sua encapsulação, como aconteceu no trabalho de Ali et al. (2009)

quando foi utilizada uma mistura monomérica contendo 30% em massa de BA que resultou em um polímero com T_g menor do que a temperatura de reação

2.3.4. Látices híbridos via PRC em emulsão na presença de surfatantes

Daigle e Claverie (2008) também anunciaram a encapsulação de diversas nanopartículas inorgânicas assistida por macroagentes RAFT por meio da polimerização em emulsão no mesmo ano em que o grupo de pesquisa de Hawkett. Entretanto, o trabalho do grupo de pesquisa de Claverie apresenta algumas diferenças em relação ao trabalho de Nguyen et al. (2008) e aos vários trabalhos que foram desenvolvidos após o advento deste método de encapsulação.

Figura 2.32 – Micrografias de látices híbridos obtidos por meio da PRC em emulsão. **(A)** P(St-*co*-MA)/$BaTiO_3$. **(B)** (MMA-*co*-BA)/CdS. **(C)** P(MBA-*co*-St)/PbS.



Fontes: (DAIGLE; CLAVERIE, 2008; DAS; ZHONG; CLAVERIE, 2011; DAS; CLAVERIE, 2012).

Daigle e Claverie (2008) utilizaram agentes RAFT hidrofílicos de PAA_{86}-DBTTC para dispersar as partículas inorgânicas e o surfatante SDS para estabilizar as nanopartículas híbridas. Diversas nanopartículas inorgânicas foram encapsuladas com uma camada de PSt utilizando do PAA_{86}-DBTTC: anatase, rutilo, dióxido de zinco, dióxido de zircônio, óxido de cobre, titanato de bário ($BaTiO_3$) (Figura 2.32A), alumina, molibidênio, zinco e nitreto de silício. Posteriormente, o mesmo grupo de pesquisa encapsulou pontos quânticos de sulfeto de cádmio (CdS) (DAS; ZHONG; CLAVERIE, 2011) e de sulfeto de chumbo (PbS) (DAS; CLAVERIE, 2012) com uma camada de PSt utilizando o macroagente RAFT

P(AA_{10}-*co*-BA_5)-PABTC (Figura 2.32A e Figura 2.32B, respectivamente). A utilização do macroagente RAFT de PAA_{82}-DBTTC não possibilitou a encapsulação do CdS. Em ambos os trabalhos o surfatante SDS foi acrescentado às formulações para ajudar a estabilizar os látices híbridos. Portanto, nestes trabalhos, o potencial da polimerização via RAFT em emulsão não foi totalmente explorado.

2.3.5. Látices híbridos via PRC em miniemulsão

Quando a CRP começou a ser implementada em meio aquoso, a maioria dos trabalhos focaram na polimerização em miniemulsão, que não apresenta os mecanismos complexos de nucleação e de transporte de massa da polimerização em emulsão. As mesmas receitas utilizadas na PRC em massa podem ser utilizadas na polimerização em miniemulsão, em particular, agentes de controle e iniciadores hidrofóbicos. Vários trabalhos relataram a síntese de polímeros bem controlados na forma de látices estáveis por meio da PRC em miniemulsão, inclusive de látices híbridos do tipo orgânico/inorgânico (CHARLEUX; D'AGOSTO; DELAITTRE, 2010; ZETTERLUND et al., 2015). Dependendo da técnica de controle utilizada, algumas restrições devem ser levadas em conta. Na NMP, por exemplo, o nitróxido deve ser solúvel na fase orgânica para permanecer dentro das gotículas/partículas e, dessa forma, participar do equilíbrio de ativação-desativação. Na ATRP, o complexo de metal de transição deve ser estável na presença de água e não deve interagir com outros componentes da miniemulsão, como o surfatante. No caso da polimerização via RAFT, a principal questão a ser considerada é a solubilidade e reatividade do CTA.

Com relação à síntese de látices híbridos contendo argilas por meio da PRC em miniemulsão, Samakande, Sanderson e Hartmann (2008) sintetizaram látices híbridos de PSt utilizando MMT modificada organicamente com dois agentes RAFT catiônicos: brometo de *N*,*N*-dimetil-*N*-(4-(feniltiocarbonil)metil)benzil)etanamônio (PCDBAB) e brometo de *N*-(4-((dodeciltiocarbonil)methyl)benzyl)-*N*,*N*-dimethyl-ethanammonium (DCTBAB). A MMT modificada foi dispersa no monômero antes da preparação das miniemulsões, que foram preparadas utilizando o surfatante SDS e hexadecano como coestabilizante. A caracterização morfológica dos látices híbridos por TEM não possibilitou a identificação das lamelas de MMT. O material nanocompósito final apresentou morfologia parcialmente esfoliada. Não houve ganho de estabilidade térmica em relação ao polímero

puro, mas os nanocompósitos apresentaram módulo de armazenamento maior. O mesmo grupo preparou ainda nanocompósitos de P(St-*co*-BA)/MMT utilizando as argilas modificadas com PCDBAB e DCTBAB (SAMAKANDE; SANDERSON; HARTMANN, 2009). Nesse estudo, a morfologia dos látices híbridos não foi analisada. Os materiais nanocompósitos apresentaram morfologia variando de parcialmente esfoliada a intercalada, à medida que o teor de argila aumentou de 1 para 5%.

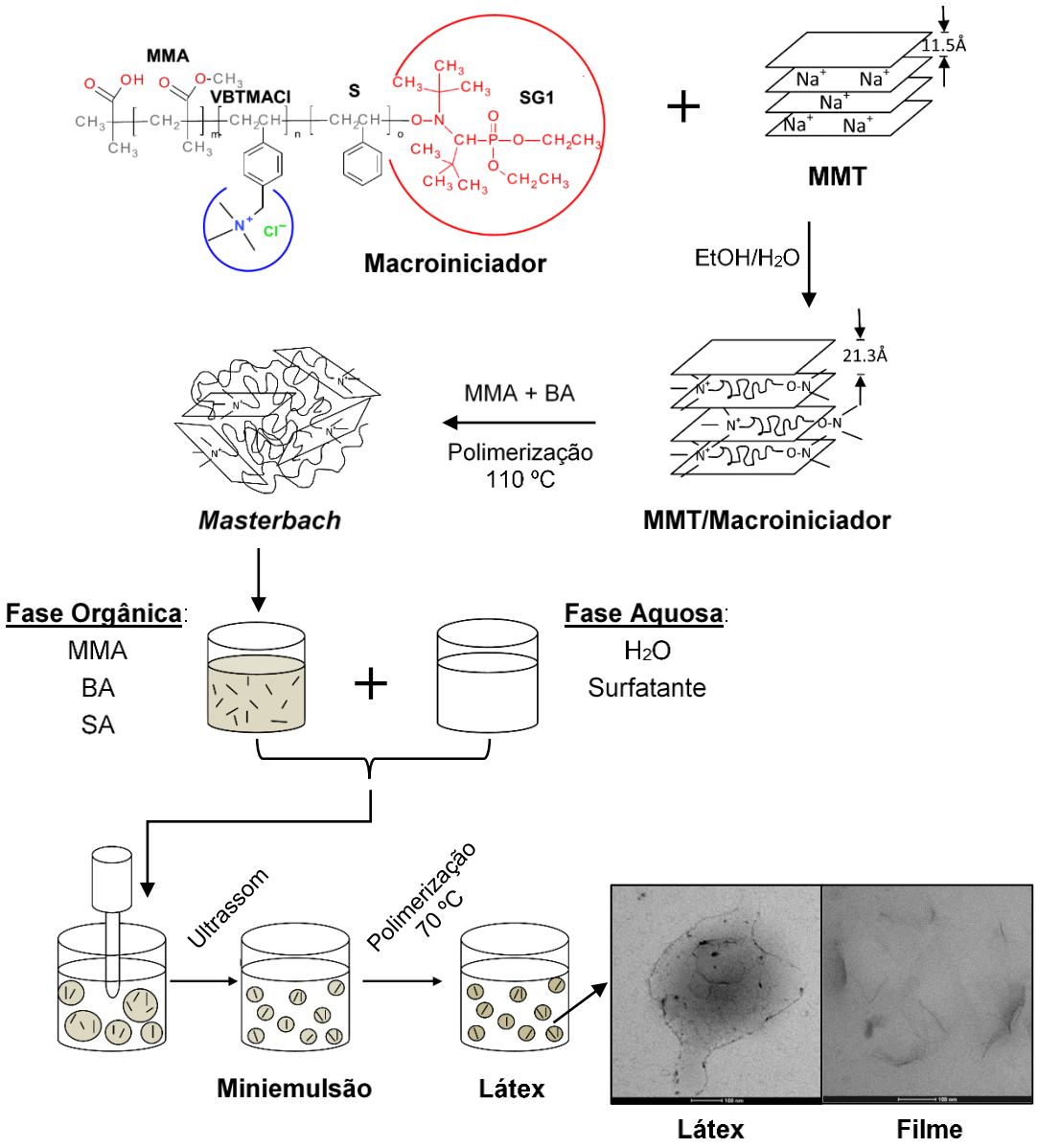
Diaconu et al. (2009) sintetizaram látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT utilizando MMT organicamente modificada com um macroiniciador catiônico do tipo alcóxiamina preparado a partir do SG1, dos monômeros MMA e St, e do iniciador catiônico AIBA. A argila modificada foi incorporada à fase orgânica antes da preparação das miniemulsões. SDS e acrilato de octadecila (SA) foram utilizados para estabilizar as miniemulsões. A reação realizada sem a adição de iniciador atingiu apenas 21,5% de conversão após 4 h de reação. Houve, portanto, a necessidade de utilizar um iniciador térmico. A morfologia dos látices híbridos não pôde ser adequadamente caracterizada por TEM. Os filmes nanocompósitos apresentaram morfologia parcialmente esfoliada, bem como maiores temperaturas de decomposição térmica e menor permeabilidade ao vapor de água em relação ao polímero preparado sem adição de argila. Quanto às propriedades mecânicas, houve um ligeiro aumento no módulo de armazenamento.

Khezri et al. (2011) prepararam látices híbridos de P(St-*co*-MMA) contendo a MMT comercial organicamente modificada Cloisite® 30B por AGET ATRP. Para estabilizar as miniemulsões, foi utilizado o surfatante catiônico CTAB e o hexadecano. A argila foi dispersa no monômero, onde também foi adicionado um ligante hidrofóbico. Os látices híbridos foram caracterizados por SEM, mas não foi possível identificar a localização da argila na matriz polimérica. Os materiais nanocompósitos apresentaram morfologia esfoliada e melhor estabilidade térmica do que o polímero puro. O mesmo grupo de pesquisa utilizou essa metodologia para preparar látices de P(St-*co*-BA)/MMT (HATAMI et al., 2011, 2013) e sintetizou também látices híbridos de PMMA/MMT (KHEZRI et al., 2012a), PSt/MMT (KHEZRI et al., 2012b) e P(MMA-*co*-St)/MMT (KHEZRI et al., 2012c) por ATRP reversa. Em todos esses estudos, os resultados foram bastante semelhantes.

Mičušík et al. (2012) sintetizaram látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT utilizando MMT modificada com um macroiniciador catiônico do tipo alcóxiamina contendo unidades do monômero catiônico cloreto de vinilbenziltrimetilamônio (VBTMACl), de MMA e de St, sintetizado utilizando o iniciador BlockBuilder® MA [P(VBTMACl-*co*-MMA-*co*-St)-SG1]. O processo envolveu três etapas (Figura 2.33).

Primeiramente, a argila foi modificada com o macroiniciador. Em seguida, a MMT/P(VBTMACl-*co*-MMA-*co*-St)-SG1 foi dispersa em MMA e BA, mistura que foi polimerizada via NMP em massa para produção de um *masterbach* de P(MMA-*co*-BA)/MMT. O *masterbach* foi então disperso na fase orgânica de uma miniemulsão contendo MMA, BA e SA (o coestabilizante utilizado), que foi misturada à fase aquosa contendo o surfatante Dowfax 2A1. Finalmente, a miniemulsão foi polimerizada utilizando um iniciador térmico.

Figura 2.33 – Processo utilizado por Mičušík et al. (2012) para preparar látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT por meio da polimerização via NMP em miniemulsão.



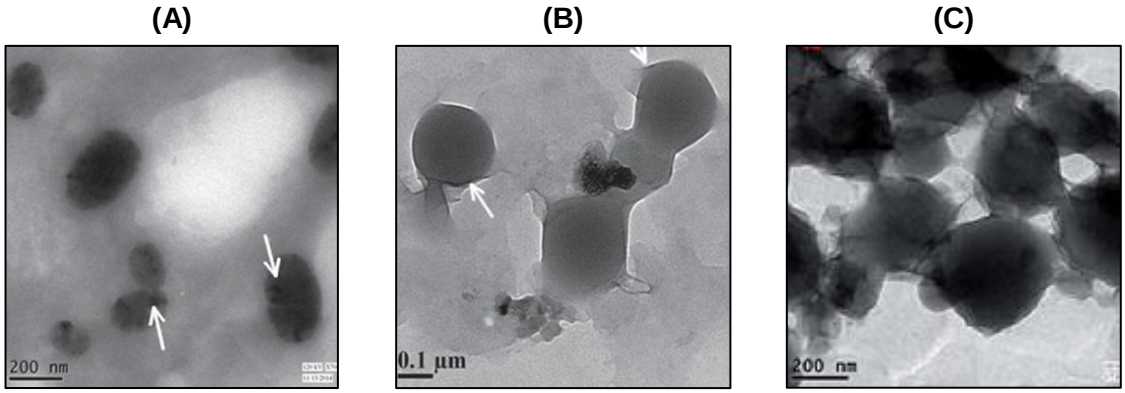
Fonte: adaptado de (MIČUŠÍK et al., 2012).

Os autores tentaram sintetizar látices híbridos diretamente com a MMT modificada apenas com o macroiniciador, de forma semelhante à do trabalho de Diaconu et al. (2009), mas os látices perderam estabilidade. Os látices preparados com o *masterbatch* apresentaram boa estabilidade, o que foi atribuído à maior compatibilidade da MMT com a fase orgânica das miniemulsões. No caso das miniemulsões preparadas com a MMT modificada apenas com o macroiniciador, os autores sugeriram que as lamelas de argila devem ter se localizado na interface monômero/água (e polímero/água após a polimerização) devido a menor afinidade da MMT com a fase orgânica, o que deve ter causado os problemas de estabilidade. Tendo como base a imagem de TEM do látex híbrido apresentada na Figura 2.33, os autores sugeriram que a MMT foi encapsulada quando o *masterbatch* foi utilizado na preparação dos látices. As micrografias do filme nanocompósito sugeriram a esfoliação da argila. Os látices híbridos preparados com o *masterbatch* foram utilizados como adesivos e apresentaram melhores propriedades adesivas que os látices híbridos preparados com a argila comercial Cloisite® 30B, o que foi atribuído ao fato da MMT estar encapsulada na matriz polimérica.

Chakrabarty e Singha (2015) sintetizaram látices híbridos de poli(acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutila)/MMT (PHFBA/MMT) utilizando o agente RAFT 2-cianopropil dodecil tritiocarbonato (CPDTC) e os monômeros auxiliares PEGMA e cloreto de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamônio (ADQUAT), este último um monômero catiônico. As miniemulsões foram estabilizadas com uma mistura de SDS e do surfatante não iônico Triton. Curiosamente, a argila hidrofílica (sem passar por modificação orgânica) foi dispersa na fase orgânica constituída de HFBA, CPDTC e do iniciador AIBN. Em seguida, a fase aquosa constituída de água e surfatante foi adicionada à fase orgânica, e as miniemulsões foram preparadas com o uso de ultrassom. Após a preparação das miniemulsões, uma solução aquosa contendo o monômero auxiliar (PEGMA ou ADQUAT) foi adicionada à miniemulsão. Quando o monômero catiônico ADQUAT foi utilizado, a solução de monômero teve o pH ajustado previamente para 9 a fim de evitar a perda de estabilidade da miniemulsão devido à forte interação eletrostática entre o ADQUAT e a MMT. O agente RAFT introduzido na fase orgânica das miniemulsões desempenhou o papel de coestabilizante e possibilitou o controle das polimerizações. A morfologia dos látices foi influenciada diretamente pelos monômeros auxiliares. A utilização do PEGMA levou a encapsulação de lamelas empilhadas de argila (Figura 2.34A), enquanto a utilização do ADQUAT levou a formação de látices armados com argila (Figura 2.34B). Essa diferença de morfologia foi atribuída à interação entre monômeros auxiliares e argila: ligações de

hidrogênio e interações hidrofóbicas no caso do PEGMA, e interações eletrostáticas no caso do ADQUAT. A morfologia dos látices híbridos influenciou a morfologia dos nanocompósitos obtidos e das propriedades do material final: os nanocompósitos preparados a partir de látices contendo PEGMA apresentou morfologia intercalada e os nanocompósitos obtidos a partir dos látices contendo ADQUAT apresentou morfologia esfoliada. Estes últimos apresentaram maior caráter hidrofóbico, menor absorção de água e maior estabilidade térmica do que o filme de polímero puro e do que os filmes nanocompósitos preparados a partir de látices contendo apenas a MMT (sem adição de monômero auxiliar) e de látices contendo MMT e PEGMA.

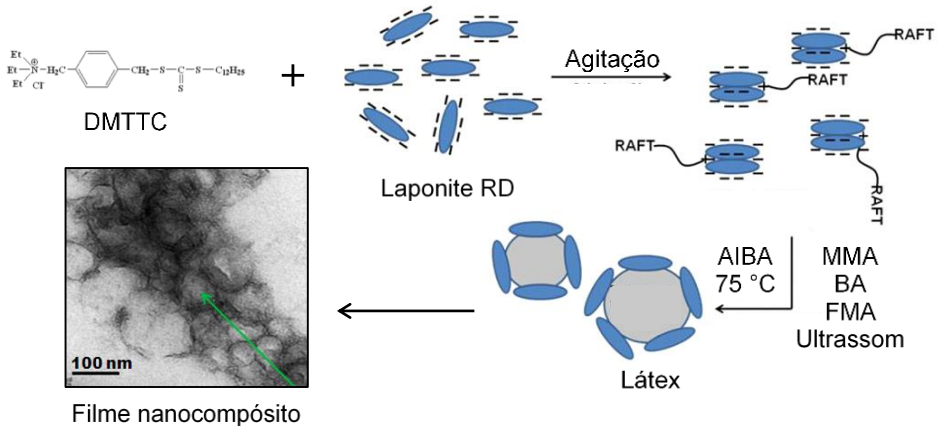
Figura 2.34 – (A)(B) Látices de PHFBA/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em miniemulsão utilizando os monômeros auxiliares **(A)** PEGAMA e **(B)** ADQUAT. **(C)** Látices de P(HFBA-*co*-St-*co*-BA) sintetizados por meio da polimerização via RAFT em miniemulsão Pickering utilizando o monômero auxiliar ADQUAT.



Fontes: (CHAKRABARTY; SINGHA, 2015; CHAKRABARTY et al., 2016)

Chakrabarty et. al (2015) sintetizaram látices híbridos de poli(acrilato de 2,2,3,3,3-pentafluorpropila-*co*-metacrilato de metila-*co*-acrilato de *n*-butila) [P(PFPA-*co*-MMA-*co*-BA)] contendo a argila Laponita via polimerização em miniemulsão Pickering. A LP foi modificada com o agente RAFT catiônico *S*-1-dodecil-*S′*-(brometo de metilbenziltrietilamônio) tritiocarbonato (DMTTC) e utilizada como único estabilizante das miniemulsões (não foi adicionado nenhum coestabilizante devido ao fato do CTA possuir uma longa cadeia alquílica hidrofóbica) (Figura 2.35). Miniemulsões estáveis foram obtidas e deram origem à látices híbridos armados com LP. Um outro agente RAFT não iônico foi testado, mas os látices híbridos não apresentaram morfologia armada. O caráter hidrofóbico do nanocompósito preparado a partir dos látices com morfologia armada apresentaram caráter levemente mais hidrofóbico.

Figura 2.35 – Síntese de látices híbridos por meio da polimerização via RAFT em miniemulsão Pickering.



Fonte: adaptado de (CHAKRABARTY et al., 2015).

Em um trabalho posterior, Chakrabarty et al. (2016) relataram ainda a síntese de látices de P(HFBA-*co*-St-*co*-BA) armados com MMT por meio da polimerização via RAFT em miniemulsão Pickering, utilizando o CPDTC como CTA e o ADQUAT como monômero auxiliar para promover a interação entre a matriz polimérica e a argila. Neste trabalho, diferentemente do primeiro, a argila foi dispersa na fase aquosa onde foi modificada com o ADQUAT em pH básico para evitar a perda de estabilidade. Dessa forma, a argila modificada pôde estabilizar as miniemulsões. Látices também foram preparados com a MMT sem a adição do ADQUAT, mas a argila não interagiu com a matriz polimérica e ficou dispersa na fase aquosa. Os nanocompósitos preparado a partir de látices sintetizados utilizando o ADQUAT (Figura 2.34C) apresentaram maior estabilidade térmica do que os nanocompósitos preparados a partir dos látices sintetizados sem a adição do monômero catiônico. Os primeiros também apresentaram maior caráter hidrofóbico e menor absorção de água.

2.4. Conclusões

Nanocompósitos poliméricos contendo argilas são materiais que apresentam propriedades superiores às propriedades dos materiais que constituem a matriz polimérica, o que possibilita a aplicação desses materiais híbridos em diversas áreas onde são necessários materiais de alto desempenho. Consequentemente, tanto a indústria quanto a comunidade científica vêm dedicando bastante atenção à pesquisa e desenvolvimento desses materiais. Embora a argila MMT seja o material inorgânico mais estudado na preparação de nanocompósitos poliméricos utilizando diversas técnicas de preparação, ainda não foi relatada na literatura a encapsulação de lamelas de MMT por meio de técnicas de polimerização controlada em emulsão. Técnicas como a polimerização RAFT permitem a preparação de látices híbridos com morfologia "núcleo-casca" sem a utilização de surfatantes convencionais, cuja presença no material final prejudica suas propriedades. A encapsulação da MMT além de ser um desafio científico é também bastante interessante do ponto de vista tecnológico, pois os látices híbridos com morfologia "núcleo-casca" contendo MMT são materiais promissores para a preparação de filmes poliméricos nanoestruturados com propriedades anisotrópicas que devem resultar da organização das partículas híbridas durante a secagem do látex.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Durante todo o trabalho, foi utilizada água ultrapura preparada em um sistema de osmose reversa (Sppencer Scientific Equipamentos) com esterilização por luz ultravioleta (Polaris Scientific Ultraviolet). Ácido clorídrico (HCl) (PA, 37%, Synth) e hidróxido de sódio (NaOH) (PA, 99%, Synth) foram utilizados como recebidos. Na síntese do agente RAFT ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanóico (CTPPA), foram utilizados os seguintes reagentes e solventes: 1-propanotiolato de sódio (95%, Aldrich), dissulfeto de carbono (CS_2) (PA, 99,5%, Vetec), ferricianeto de potássio [$K_3Fe(CN)_6$] (PA, 99%, Vetec), 4,4'- azobis(4-ciano pentanóico) (ACPA) (98%, Aldrich), éter etílico (PA, 99,5%, Vetec), *n*-heptano (PA, 95%, Vetec), *n*-hexano (PA, 95%, Vetec), tetrahidrofurano (THF) (PA, 100%, Synth), acetato de etila (EtOAc) (PA, 99,5%, Vetec) e sílica gel para cromatografia em coluna 70-230 mesh (Vetec). Todos esses materiais foram utilizados como recebidos com exceção do THF, que foi seco com sódio metálico e destilado a pressão atmosférica, e do EtOAc, que foi seco com pentóxido de fósforo e destilado a pressão atmosférica. O solvente 1,4-dioxano (PA, 99%, Vetec) foi utilizado como recebido. Os monômeros ácido acrílico (AA) (99,7%, BASF), acrilato de *n*-butila (BA) (99,5%, BASF), metacrilato de metila (MMA) (99,5%, BASF), acrilato de metila (MA) (99,5%, BASF) e estireno (St) (99,5%, BASF), gentilmente doados pela BASF, foram destilados a pressão reduzida. Acrilato de metil éter poli(etileno glicol) (PEGA) (M_n = 480 g mol^{-1}, Aldrich) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) (98%, Aldrich) foram utilizados como recebidos. Os iniciadores dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (AIBA) (97%, Aldrich), dicloridrato de 2,2'-azobis(*N*,*N'*-dimetilenoisobutiramidina) (ADIBA) (99%, Wako Chemicals) e o 1,3,5-trioxano (99%, Aldrich), usado como padrão interno para o cálculo da conversão de monômeros por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H), foram utilizados como recebidos. Nitrogênio gasoso (N_2) (99,999%, Air Liquide) foi utilizado como gás inerte. Clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) (100%, Aldrich,), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) (Aldrich, 100%) e água deuterada (D_2O) (99,5%, Aldrich) foram utilizados como solventes para preparação de amostras para análises de

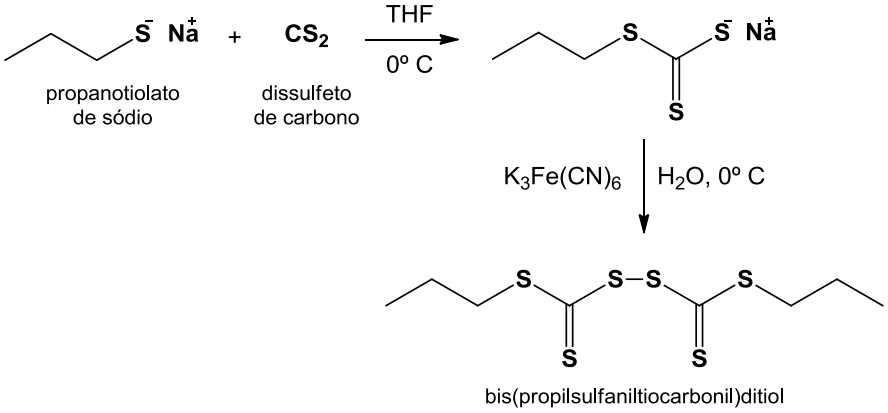
ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H). Tetrahidrofurano (THF) (HPLC, 99,9%, Aldrich) e dimetilformamida (DMF) (HPLC, 99,5%, Sigma-Aldrich) foram filtrados antes de serem empregados como solventes nas análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Trietilamina (TEA) (Vetec, 99%) e brometo de lítio (LiBr) (99%, Sigma-Aldrich) foram utilizados como aditivos no THF e no DMF respectivamente). Trimetilsilil diazometano (solução 2 mol L^{-1} em éter etílico, Aldrich) foi usado para metilar os grupos carboxílicos das unidades de ácido acrílico dos macroagentes RAFT antes deles serem analisados por SEC. A argila Montmorilonita comercial Closite Na^{+}® (MMT) (Southern Clay Products, atual BYK Additives & Instruments) foi dispersa em água e centrifugada a uma força gravitacional de 500 g por 1 hora em uma centrífuga Allegra 64R (Beckman Coulter) para remoção de contaminantes e agregados, resultando em uma dispersão contendo 1% em massa de MMT.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese do agente RAFT 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico (CTPPA)

A síntese do agente RAFT CTPPA foi realizada em duas etapas conforme a metodologia detalhada no trabalho de Franco (2010). Primeiramente, o intermediário bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol foi sintetizado (Figura 3.1).

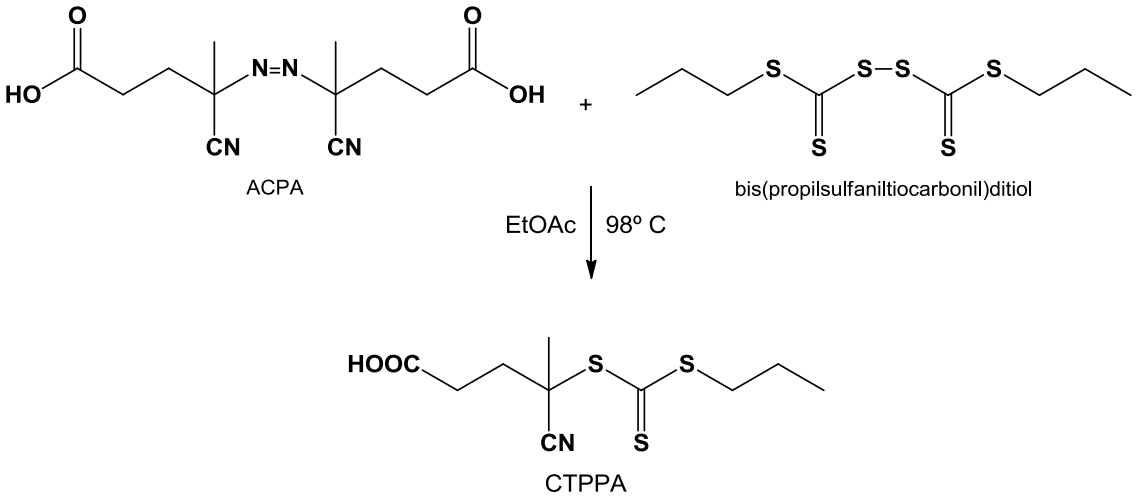
Figura 3.1 – Esquema da síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.



Fonte: (FRANCO, 2010).

Em seguida, o CTPPA foi obtido pela reação do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol com o ACPA (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Esquema da síntese do CTPPA.



Fonte: (FRANCO, 2010).

3.2.2. Síntese dos macroagentes RAFT

Os macroagentes RAFT foram sintetizados por polimerização via RAFT em solução. O agente RAFT CTPPA, os monômeros, o iniciador ACPA e 1,3,5-trioxano foram

dissolvidos em 60 mL de 1,4-dioxano, e a solução foi transferida para um balão de vidro de duas bocas com capacidade de 150 mL. Em todas as sínteses, foi utilizada uma razão molar de ACPA para CTPPA de 0,10 e uma concentração de monômeros igual a 25% em massa. Um condensador, resfriado a 5 °C, foi conectado a uma das bocas do balão, sendo a outra fechada com um septo de borracha. O oxigênio presente no meio reacional foi removido borbulhando-se nitrogênio gasoso por 30 min na solução. Em seguida, o balão contendo a mistura reacional foi imerso em um banho de glicerina aquecido a 80 °C acomodado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética e controle de temperatura C-MAG HS 7 (IKA). A reação foi realizada em atmosfera inerte de N_2 durante 8 h. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas periodicamente para análise da conversão dos monômeros por RMN ^{1}H (X_{RMN}) e determinação da massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Ao final das sínteses, o balão foi inserido em um banho de gelo para interromper a reação. O macroagente RAFT precipitado três vezes em éter etílico ou *n*-hexano gelado, sendo dissolvido em THF entre uma precipitação e outra. Em seguida, o macroagente RAFT foi seco a vácuo por 72 h à temperatura ambiente em uma estufa conectada a uma bomba de alto vácuo E2M18 (Edwards). O produto final seco foi armazenado a 5 °C em geladeira.

3.2.3. Isotermas de adsorção

A interação entre os macroagentes RAFT sintetizados e a MMT foi estudada por meio de isotermas de adsorção, obtidas pelo método da depleção de concentração. Primeiramente, o pH da dispersão concentrada de MMT (10 g L^{-1}), da solução concentrada de macroagente RAFT (40 gL^{-1}) e da água foram ajustados para 5 ou 8 com soluções de NaOH ou HCl (0,5 mmol L^{-1}). Então, uma série de dispersões contendo MMT e macroagente RAFT foi preparada utilizando-se frascos de vidro de 20 mL. Em cada frasco, foram adicionados 2,5 mL da dispersão concentrada de MMT. Em seguida, uma determinada quantidade da solução de macroagente RAFT foi gotejada sobre a dispersão de MMT para que a concentração de macroagente RAFT na série de amostras variasse de aproximadamente 0,8 até 20 g L^{-1}. Finalmente, quantidades calculadas de água foram adicionadas em cada frasco para que a concentração de MMT atingisse 5,0 g L^{-1}. Todo esse processo foi realizado em temperatura ambiente, submetendo-se a dispersão a agitação de 500 rmp em uma placa de agitação magnética. As amostras foram mantidas em agitação por

um período de 24 h para que cada sistema atingisse equilíbrio. Ao final desse período, elas foram centrifugadas a 26000 rpm por 1 h em uma centrífuga Allegra 64R (Beckman Coulter) para separação completa da fase sólida constituída de MMT e macroagente RAFT adsorvido em sua superfície. As amostras contendo macroagentes RAFT à base de DMAEMA foram preparadas de forma diferente. Primeiramente, a solução de macroagente RAFT foi transferida para os frascos de vidro e então a dispersão de MMT foi gotejada sobre a solução. Após o período de agitação magnética, as amostras foram sonificadas em um processador ultrassônico Vibra Cell™ (SONICS) de 750 W durante 2,5 minutos, utilizando-se uma amplitude de 30% para homogeneização da solução. Em seguida, a fase sólida foi separada como descrito anteriormente.

A concentração de macroagente RAFT remanescente no sobrenadante (concentração de adsorvato em equilíbrio na fase líquida), C_e (g L^{-1}), foi determinada experimentalmente por espectrometria na região do UV-visível utilizando-se uma curva de calibração de absorbância em função da concentração de macroagente RAFT. As amostras foram diluídas em água e analisadas em um espectrofotômetro Genesys 10UV (Thermo Scientific) utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e um comprimento de onda de 310 nm, que corresponde à máxima absorbância da solução de macroagente RAFT no espectro UV-visível (GUIMARÃES et al., 2014). A quantidade de macroagente RAFT adsorvida na superfície da MMT (concentração em equilíbrio de adsorvato na fase sólida), $q_{e,exp}$ (mg g^{-1}), foi calculada pela diferença entre a concentração inicial de macroagente RAFT da amostra, C_0 (g L^{-1}), e a concentração em equilíbrio da fase líquida correspondente segundo a equação 3.1:

$$q_{e,exp}(\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_o - C_e)\,V}{m} \times 10^3 \qquad \textbf{3.1}$$

Sendo V (L) o volume da dispersão e m (g) a massa de MMT. As isotermas experimentais foram expressas na forma $q_{e,exp}$ (mg g^{-1}) versus C_e (g L^{-1}).

3.2.4. Reações de polimerização em emulsão

As reações de polimerização em emulsão mediadas pelos macroagentes RAFT foram realizadas em regime semibatelada com alimentação de monômeros. Primeiramente, 11 mL de dispersão de MMT foram misturados com aproximadamente 9 mL de uma solução de macroagente RAFT sob agitação magnética. A dispersão obtida teve seu pH ajustado com solução de NaOH ou HCl (0.5 mmol L^{-1}) e permaneceu sob agitação por aproximadamente 24 h (as dispersões preparadas com macroagentes RAFT à base de DMAEMA foram ainda sonificadas por 5 min em um processador ultrassônico Vibra Cell (SONICS) de 750 W operado com uma amplitude de 30%). Em seguida, a dispersão de MMT e macroagente RAFT foi transferida para um balão de vidro de 50 mL com três bocas, onde foram gotejados 2 mL de solução do iniciador. O balão contendo a mistura reacional foi acoplado a um condensador resfriado com água a 5 °C e as demais bocas foram fechadas com septos de borracha. Nitrogênio gasoso foi borbulhado dentro do balão por 30 min para remoção do oxigênio dissolvido no meio reacional. A reação foi iniciada imergindo-se o balão em um banho de glicerina aquecida por meio de uma placa de aquecimento com agitação magnética e controle de temperatura C-MAG HS 7 (IKA). Uma mistura monomérica previamente desoxigenada foi adicionada ao balão a uma vazão constante utilizando-se uma bomba dosadora do tipo seringa modelo YA-12 (Genie Kent). Algumas reações foram realizadas utilizando duas misturas monoméricas com composições diferentes, que foram adicionadas ao reator separadamente, uma após a outra (após o final da primeira adição, a seringa acoplada à bomba foi substituída por outra contendo uma mistura monomérica com composição diferente da primeira). Amostras de látex de 1 mL foram retiradas periodicamente com uma seringa de vidro para determinação da conversão dos monômeros por análise gravimétrica e medidas de tamanho de partículas. Dois tipos de conversão foram calculados: a conversão global, que leva em conta a massa de polímero formado até um instante *t* e a massa total de monômero adicionada ao reator durante toda a reação; e a conversão instantânea, que leva em conta a massa de polímero formado até um instante *t* e a massa de monômero adicionada ao reator até o instante *t*. Ao final da reação, o balão foi inserido em um banho de gelo para interromper a reação.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H)

O intermediário bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol, o CTPPA e os macroagentes RAFT foram caraterizados por RMN ^{1}H no Laboratório de Espectrometria do Departamento de Engenharia Química (EEL-USP) em um espectrômetro de RMN Varian Mercury de 300 MHz. As amostras de bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol e de CTPPA foram preparadas utilizando-se $CDCl_3$. As amostras retiradas durante a síntese dos macroagentes RAFT foram dissolvidas em DMSO-d_6. As amostras dos macroagentes RAFT purificados foram preparadas utilizando-se $CDCl_3$ ou D_2O. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra para 0,5 mL de solvente deuterado.

3.3.2. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A massa molar numérica média (M_n), a massa molar ponderal média (M_w) e o índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) dos macroagentes RAFT foram obtidos por SEC. As análises foram realizadas em um cromatógrafo da marca Waters equipado com uma bomba isocrática Waters 1515, um injetor automático Waters 717 Plus e um detector de índice de refração Waters 2414. THF foi utilizado como solvente a uma vazão de 1 mL min^{-1}. As amostras foram preparadas em THF numa concentração de 10 mg mL^{-1}, filtradas em filtro de membrana de PTFE com poros de 0,45 µm e depois injetadas no cromatógrafo. A separação ocorreu em três colunas Phenogel (5 µm, 300 × 7,8 mm^2) (Phenomenex) com diâmetros de poro de 10^3, 10^4 e 10^6 Å. A temperatura interna das colunas foi mantida a 30º C. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de PMMA (Sigma-Aldrich).

Macroagentes RAFT à base de DMAEMA também foram analisados no Laboratório de Química e Processos de Polimerização (LCPP-C2P2-CPE Lyon, França). As análises foram realizadas em um cromatógrafo Semi-micro SEC EcoSEC (Tosoh) com dupla detecção (índice de refração e ultravioleta). A separação foi realizada por meio de três

colunas GRAM (7 µm, 300 × 7,5 mm^2) (Polymer Standards Service). DMF contendo LiBr (0,01 mol L^{-1}) foi utilizado como solvente e a temperatura interna das colunas foi mantida a 50 °C. A curva de calibração foi construída com padrões de PMMA (Polymer Laboratories).

Macroagentes RAFT à base de DMAEMA foram ainda analisados no Laboratório de Química de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (EEL-USP) em um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Shimadzu, equipado com injetor automático Sil-20A Shimadzu e detector de índice de refração RID-A (Shimadzu). THF com trietilamina (0,3 % em massa) foi utilizado como solvente a uma vazão de 0,8 mL min^{-1}. As amostras foram preparadas em THF na concentração de 5 mg mL^{-1}, filtradas em filtro de membrana de PTFE com poros de 0,45 µm e posteriormente injetadas no equipamento. A separação ocorreu em duas colunas Phenogel (5 µm, 300 × 7,8 mm^2) (Phenomenex) de 10^4 Å e 10^6 Å. A temperatura interna das colunas foi mantida a 35,0 °C. A curva de calibração foi construída utilizando padrões de PMMA (Sigma-Aldrich).

3.3.3. Tamanho de partículas (Z_{av}) e potencial zeta (ζ)

O tamanho de partícula (diâmetro hidrodinâmico médio, Z_{av}) e o índice de polidispersidade do tamanho de partículas (*poly*), que representa a dispersão da distribuição do tamanho de partículas (quanto maior o valor deste parâmetro em um intervalo de 0 a 1, mais larga é a distribuição), foram obtidos por espalhamento dinâmico de luz (DLS) em um equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments). Embora o cálculo do tamanho de partículas por DLS seja realizado assumindo-se que as partículas são esféricas (ANDERSON et al., 2013), não sendo, portanto, uma medida exata do tamanho de partículas lamelares, esse valor é útil para comparação em sistemas contendo partículas de MMT (PLOEHN; LIU, 2006).

O potencial zeta (ζ) das partículas de MMT pura e complexadas com macroagentes RAFT foi medido por espalhamento de luz eletroforético (ELS) no equipamento Zetasizer NanoZS.

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de TEM dos látices híbridos foram realizadas na Faculdade de Medicina da USP em um microscópio JEOL 1010 operado com uma voltagem de aceleração de 80 kV e no Laboratório de Caracterização Estrutural (UFSCar) em um microscópio Philips CM 120 operado com uma voltagem de aceleração de 120 kV. Para preparar as amostras, os látices foram diluídos em água e gotejados sobre grades de cobre de 200 mesh revestidas com um filme de resina Formvar™ (Ted Pella, Inc). O excesso de água foi removido cuidadosamente com papel filtro e as grades foram secas a temperatura ambiente em dessecador por 24 h antes de serem analisadas.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão em temperatura criogênica (*cryo*-TEM) foram realizadas para prevenir a deformação/degradação das partículas de látex devido à secagem e/ou exposição à radiação à temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Centro Tecnológico de Microestruturas (Universidade Claude Bernard Lyon 1, França) em um microscópio Philips CM120 operado com uma voltagem de aceleração de 80 kV. Para preparar as amostras, uma gota do látex diluído foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh revestida com filme de carbono (Quantifoil R2/1), presa por uma pinça conectada a um equipamento que, automaticamente, imergiu a grade em etano líquido provocando o congelamento instantâneo da amostra. A grade de cobre contendo a amostra foi então colocada em um porta-amostra Gatan 626 e resfriada com nitrogênio líquido antes de ser introduzida no microscópio, onde foi analisada à temperatura criogênica (NEGRETE-HERRERA et al., 2007).

3.3.5. Difração de raios-X (DRX)

Amostras sólidas, na forma de pó, da argila Cloisite Na+® pura e modificada com macroagentes RAFT foram analisadas pela técnica de difração de raios-X no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (Escola Politécnica da USP) em um difratômetro X'Pert (Phillips), com radiação kα de Cu (λ = 1,5418 Å). A faixa varrida foi de 1,0 a 15º, com incrementos de 0,05º e taxa de varredura de 0,12 º min^{-1}.

A argila Cloisite Na+® na forma de pó e os filmes poliméricos e foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X no Instituto de Física da USP em um difratômetro Ultima Plus (Rigaku), com radiação kα de Cu (λ = 1,5418 Å), operado com uma voltagem de 40 kV e com intensidade de corrente de 30 mA. A faixa varrida foi de 1,6 a 15º, com incrementos de 0,05º e taxa de varredura de 0,75 º min^{-1}. As amostras foram colocadas sobre lâminas de vidros e inseridas dentro de porta-amostras que foram submetidos a uma rotação de 30 rpm durante a aquisição de dados.

Os filmes poliméricos foram obtidos por evaporação à temperatura ambiente da água de 3,5 g de látex que foram colocados em moldes de silicone de 1,5 × 2,5 × 1,0 cm^3 (os látices foram utilizados como preparados, com um teor de sólidos de aproximadamente 10 % em massa).

3.3.6. Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos filmes poliméricos foi avaliada por meio de análise termogravimétrica realizada em um analisador termogravimétrico TGA 50 (Shimadzu) no Departamento de Engenharia Química da EEL/USP. As amostras de aproximadamente 4 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C, a uma taxa de 20 °C min^{-1}, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.7. Análise termodinâmico-mecânica (DMA)

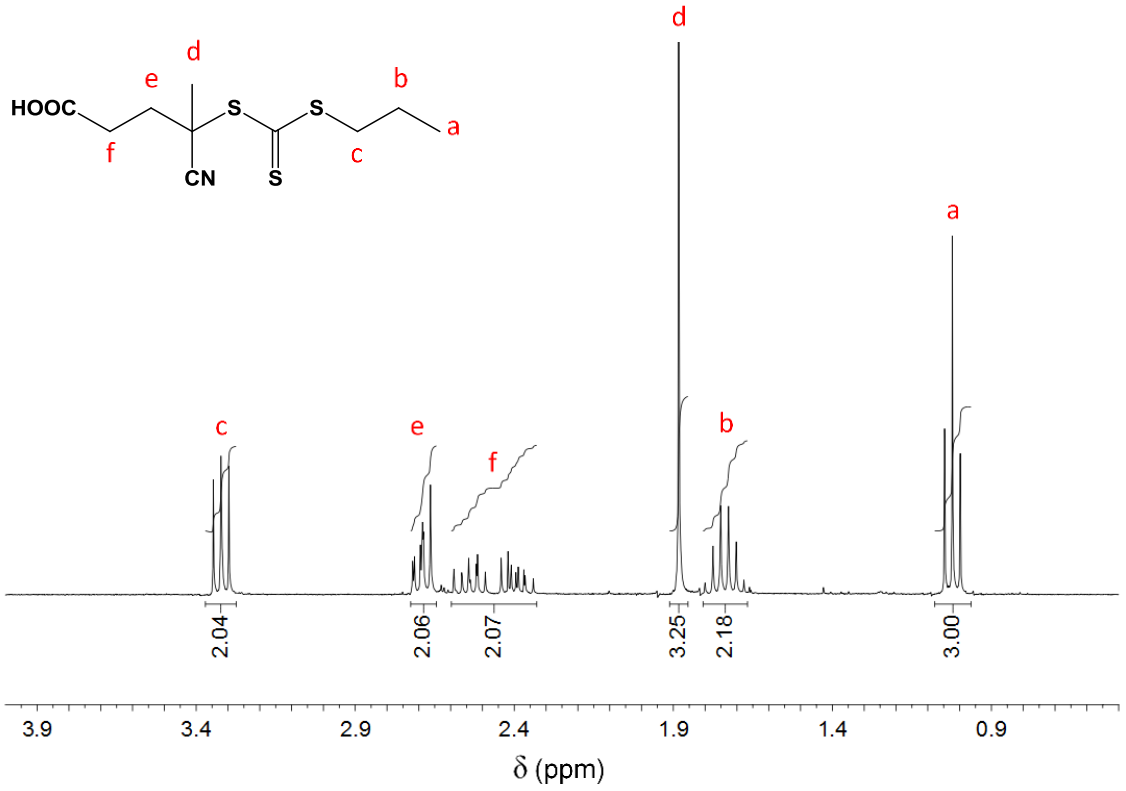
As análises termodinâmico-mecânicas dos filmes nanocompósitos obtidos a partir dos látices híbridos (1,5 × 0,5 cm^2) foram realizadas no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da EEL/USP em um equipamento DMA 2980 (TA Instruments). O equipamento foi operado no modo de tensão, utilizando uma faixa de temperatura de -50 a 150 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C min^{-1} e frequência de 1 Hz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos macroagentes RAFT

O agente RAFT ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanóico (CTPPA) foi escolhido para ser utilizado na síntese dos macroagentes RAFT. Este agente de transferência de cadeia é um tritioéster indicado para controlar polimerizações de acrilatos, metacrilatos, do estireno e seus derivados (KEDDIE et al., 2012). Ele foi sintetizado neste trabalho pela reação do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol com o ACPA. O espectro de RMN ^{1}H do produto obtido é apresentado na Figura 4.1. Os valores dos deslocamentos químicos observados (δ, ppm) confirmam a estrutura do CTPPA: 1,01 ppm (t, 3H, H_a); 1,72 ppm (m, 2H, H_b); 1,87 ppm (s, 3H, H_d); 2,45 ppm (m, 2H, H_f); 2,67 ppm (t, 2H, H_e); 3,30 ppm (t, 2H, H_c).

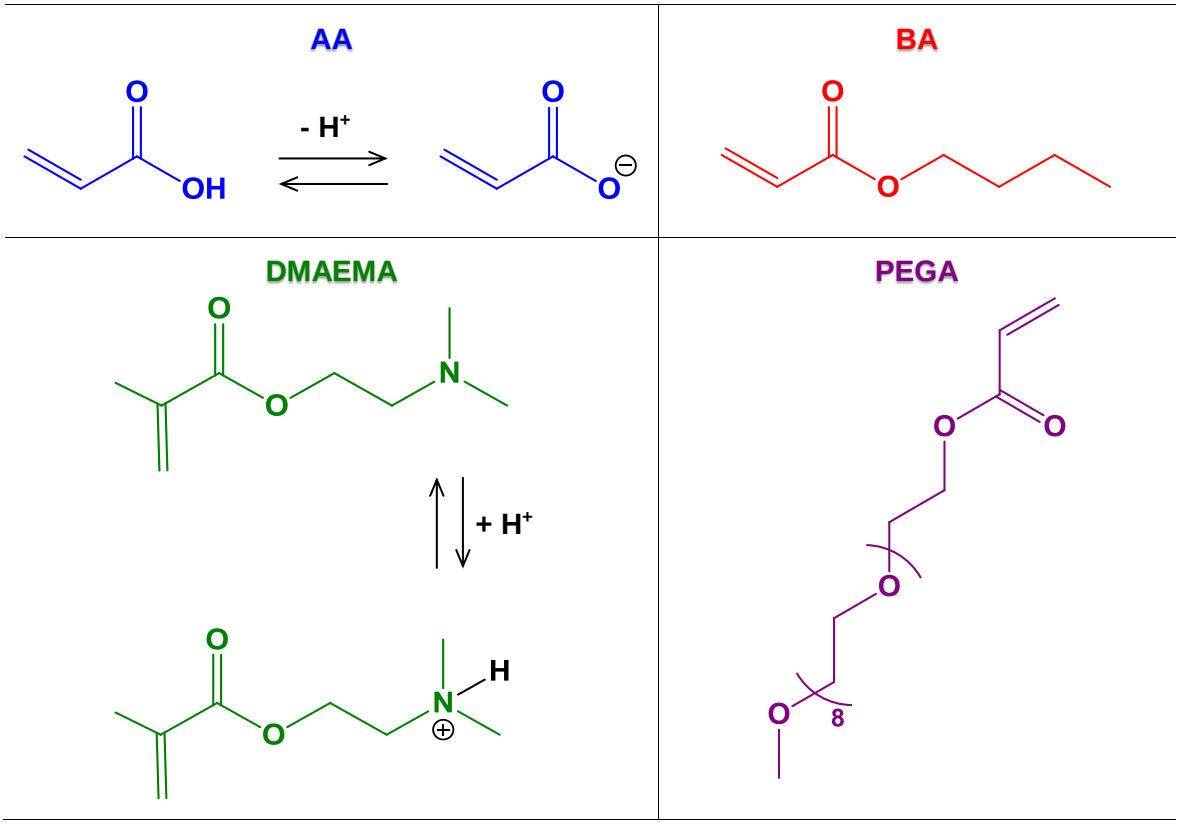
Figura 4.1 – Espectro de RMN ^{1}H do CTPPA em $CDCl_3$.



Fonte: produção do próprio autor.

Levando-se em conta a heterogeneidade de cargas da superfície da MMT, diferentes macroagentes RAFT foram sintetizados neste trabalho para interagir com as lamelas de MMT dispersas em água, promover a polimerização em sua superfície e estabilizar as nanopartículas dos látices híbridos. Esses copolímeros foram preparados por meio da polimerização via RAFT em solução utilizando o CTPPA e os monômeros ácido acrílico (AA), acrilato de poli(etileno glicol) metil éter (PEGA), acrilato de *n*-butila (BA) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Estruturas químicas dos monômeros utilizados nas sínteses dos macroagentes RAFT, com a representação da ionização do AA e do DMAEMA.



Fonte: produção do próprio autor.

As estruturas idealizadas dos macroagentes RAFT preparados (admitindo-se 100% de conversão dos monômeros) são exibidas na Tabela 4.1, bem como as condições experimentais utilizadas nas sínteses e as principais características dos copolímeros obtidos. De acordo com a presença ou ausência de unidades monoméricas contendo grupos ionizáveis, os macroagentes RAFT podem ser classificados em três categorias.

Tabela 4.1 - Concentrações dos monômeros e de CTPPA utilizadas nas sínteses dos macroagentes RAFT em 1,4-dioxano à 80 ºC, utilizando uma razão molar [ACPA]/[CTPPA] = 1/10, e principais características dos copolímeros obtidos.

Macro RAFT	Estrutura idealizada[a]	[CTPPA] (mM)	[ACPA] (mM)	[AA] (mM)	[PEGA] (mM)	[BA] (mM)	[DMAEMA] (mM)	X_{Mon}[b] (%)	$M_{n,th}$[c] (g mol^{-1})	$M_{n,SEC}$[d] (g mol^{-1})	$Đ$[e]
MR1	P(PEGA$_7$-*co*-BA$_4$)-CTPPA	0,068	0,007	-	0,472	0,272	-	68	2770	3040	1,14
MR2	P(AA$_5$-*co*-PEGA$_5$-*co*-BA$_5$)-CTPPA	0,072	0,007	0,364	0,361	0,361	-	87	3100	3120	1,20
MR3	P(AA$_{10}$-*co*-PEGA$_{10}$-*co*-BA$_{10}$)-CTPPA	0,036	0,004	0,385	0,364	0,363	-	83	6230	5730	1,20
MR4	PAA$_{45}$-CTPPA	0,067	0,007	3,021	-	-	-	91	3230	3950	1,12
MR5	PAA$_{45}$-*b*-P(PEGA$_7$-*co*-BA$_4$)-CTPPA	0,069[f]	0,007	-	0,515	0,298	-	87	7320	6140	1,20
MR6	P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_5$)-CTPPA	0,114	0,011	-	-	0,572	1,128	87	2310	1630[g]	1,42[g]
MR7	P(DMAEMA$_{20}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA	0,043	0,004	-	-	0,862	0,861	77	4710	3160[g]	1,41[e]
MR8	P(DMAEMA$_{30}$-*co*-BA$_{30}$)-CTPPA	0,030	0,003	-	-	0,889	0,891	77	6950	6380[h]	1,34[h]
MR9	P(DMAEMA$_{20}$-*co*-PEGA$_{10}$-*co*-BA$_{25}$)-CTPPA	0,023	0,002	-	0,225	0,567	0,451	76	8710	8170[h]	1,23[h]

[a] Os subscritos designam o número presente de cada unidade monomérica na estrutura do macroagente RAFT. [b] Conversão global de monômeros determinada por RMN ^{1}H. [c] Massa massa molar numérica média teórica calculada utilizando as conversões individuais dos monômeros. [d] Massa molar numérica média determinada experimentalmente por SEC utilizando THF como solvente (a menos que de outra forma indicado) e calibração com PMMA, [e] Índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) determinado experimentalmente por SEC utilizando THF como solvente (a menos que de outra forma indicado) e calibração com PMMA. [f] Concentração molar de PAA-CTPPA. [g] SEC utilizando THF com 0,3% em massa de trietilamina como solvente. [h] SEC utilizando DMF com 0,1% em massa de LiBr como solvente.

Fonte: produção do próprio autor.

Os macroagentes RAFT aniônicos possuem unidades de AA, que ionizam em meio aquoso quando o pH do meio é maior do que o pK_a do poli(ácido acrílico) (p$K_{a,PAA}$ ~ 4,5) (LAGUECIR et al., 2006). Portanto, quando esses macroagentes RAFT estiverem negativamente carregados, eles devem conferir estabilidade eletrostática às partículas dos látices híbridos. Devido à presença das unidades de PEGA, eles também possuem cadeias pendentes de poli(óxido de etileno) (PEO), que apresentam afinidade pela MMT e devem promover a adsorção dos macroagentes RAFT na superfície da argila (SU; SHEN, 2009). Os macroagentes RAFT catiônicos possuem unidades de DMAEMA que contêm grupos amino ionizáveis, os quais adquirem carga positiva quando o pH do meio é menor do que o pK_a do PDMAEMA (p$K_{a,PDMAEMA}$ ~ 7,0) (LEE et al., 2011). Esses macroagentes RAFT, quando positivamente carregados, devem apresentar uma forte afinidade pela superfície da argila e também devem ser capazes de estabilizar as partículas dos látices híbridos. Um macroagente RAFT não iônico, contendo apenas unidades de PEGA e BA também foi sintetizado. Todos os macroagentes RAFT possuem unidades de BA, cuja função é tornar as lamelas de MMT relativamente hidrofóbicas após a adsorção e assim induzir a polimerização em sua superfície.

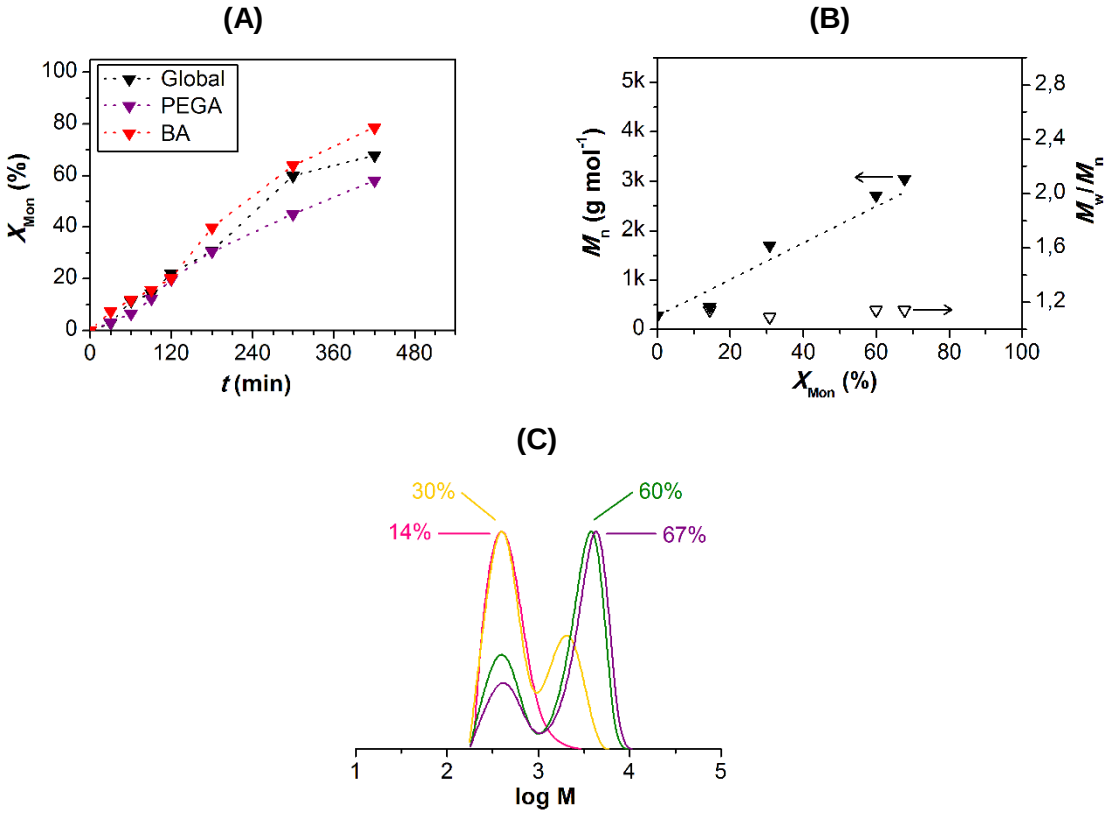
4.1.1. Macroagente RAFT não iônico

As evoluções das conversões dos monômeros com o tempo durante a síntese do macroagente RAFT não iônico MR1 são mostradas na Figura 4.3A. A conversão individual do BA permaneceu ligeiramente mais alta do que a do PEGA no início da síntese, diferença que ficou mais evidente após 120 min de reação. Esse fato sugere uma maior razão de reatividade do BA, o que pode ter levado a incorporação preferencial de unidades deste monômero na estrutura do macroagente RAFT no início da polimerização resultando assim em um segmento de cadeia rico em unidades de BA. Ao final da síntese, a conversão global dos monômeros atingiu 68%, a conversão final de BA foi de aproximadamente 79%, enquanto que a de PEGA foi 58%, o que resultou em um macroagente RAFT com estrutura teórica aproximada P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA. A massa molar do macroagente RAFT evoluiu linearmente com a conversão e o índice de polidispersidade permaneceu abaixo de 1,15 durante toda a síntese (Figura 4.3B), indicando caráter vivo da polimerização. Os valores de massa molar determinados por SEC não correspondem exatamente aos valores

teóricos estimados, o que pode estar relacionado ao fato da calibração ter sido realizada com padrões lineares de PMMA e o P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA apresentar cadeias laterais de PEO (RINALDI et al., 2009).

Os cromatogramas de SEC das amostras de P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA apresentaram dois picos (Figura 4.3C). O primeiro corresponde à presença de PEGA residual nas amostras, que foram retiradas do meio reacional e analisadas sem purificação prévia. A amostra retirada no instante em que a conversão atingiu 14% apresentou $M_{n,SEC}$ = 470 g mol^{-1}, praticamente o mesmo valor da massa molar do PEGA informado pelo fabricante (M_n = 480 g mol^{-1}). A medida que a conversão aumentou, o primeiro pico diminuiu enquanto o segundo pico, referente ao macroagente RAFT, aumentou e se deslocou para a direita, indicando o consumo de PEGA e formação do P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA.

Figura 4.3 – Síntese do macroagente RAFT não iônico P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (MR1). **(A)** Evolução da conversão de monômeros com o tempo. **(B)** Evolução da massa molar (símbolos cheios) e do índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) (símbolos vazios) com a conversão. **(C)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão. SEC utilizando THF como solvente e padrões de PMMA. A reta no gráfico de M_n em função de X_{Mon} corresponde à evolução teórica.

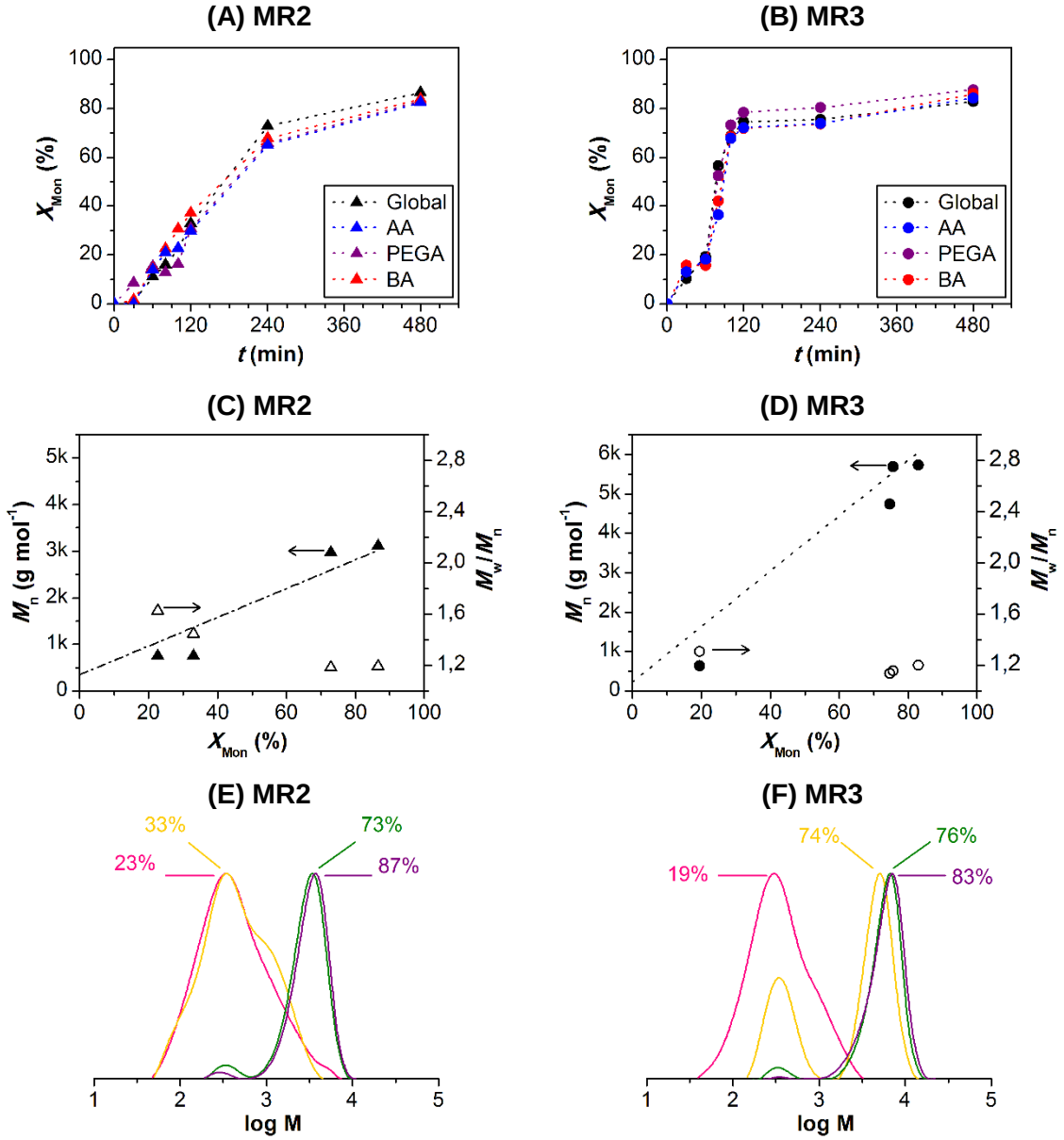


Fonte: produção do próprio autor.

4.1.2. Macroagentes RAFT aniônicos

As sínteses dos macroagentes RAFT MR2 e MR3 atingiram conversões globais relativamente mais altas, iguais a 87 e 83% respectivamente (Figura 4.4A, Figura 4.4B).

Figura 4.4 – Síntese dos macroagentes RAFT aniônicos P(AA$_4$-*co*-PEGA$_4$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (MR2) e P(AA$_9$-*co*-PEGA$_9$-*co*-BA$_9$)-CTPPA (MR3). **(A)(B)** Evolução da conversão de monômeros com o tempo. **(C)(D)** Evolução da massa molar (símbolo cheios) e do índice de polidispersidade ($Đ$ = M_w/M_n) (símbolo vazios) com a conversão. **(E)(F)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão. SEC utilizando THF como solvente e padrões de PMMA. A reta no gráfico de M_n em função de X_{Mon} corresponde à evolução teórica.

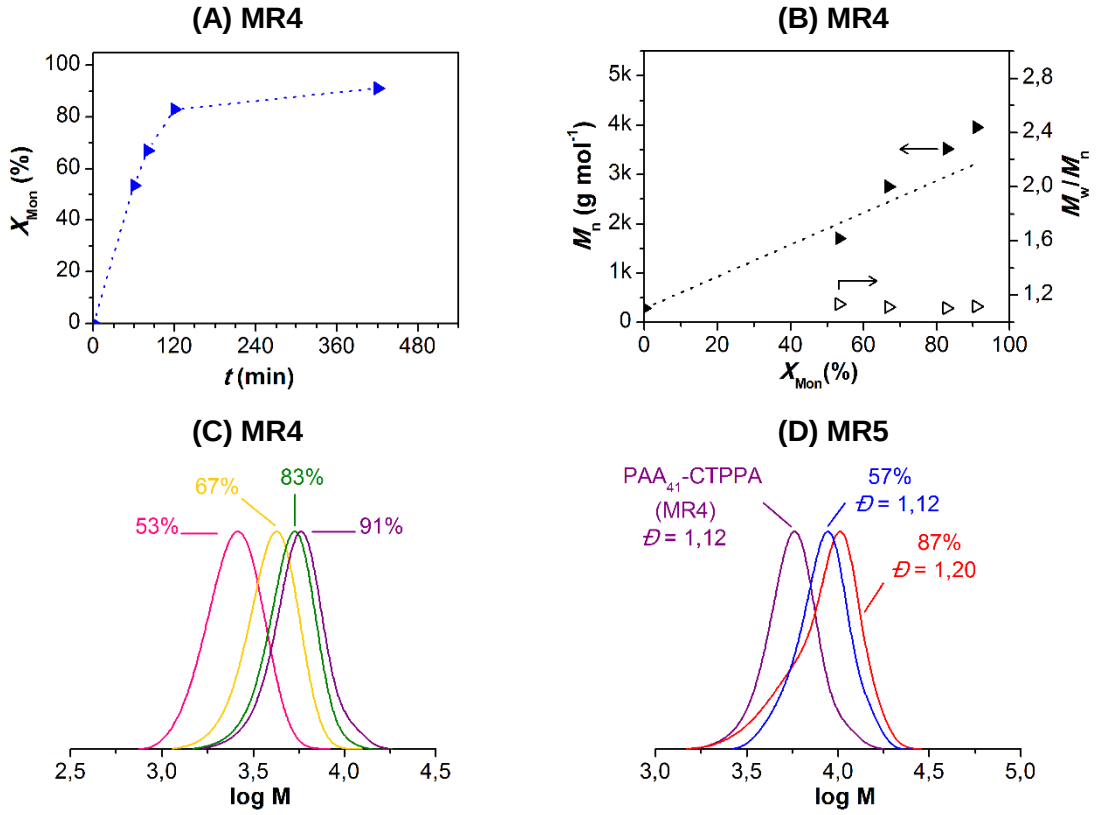


Fonte: produção do próprio autor.

As conversões individuais de cada monômero também foram mais altas nessas sínteses e alcançaram valores finais próximos dos valores de conversão global. As estruturas teóricas dos macroagentes RAFT MR2 e MR3, levando-se em conta os valores de conversão calculados, foram P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA respectivamente. Os valores de $M_{n,SEC}$ permaneceram próximos dos valores teóricos durante as sínteses. As maiores discrepâncias foram observadas nas amostras que continham uma quantidade relativamente mais alta de PEGA residual como mostram os cromatogramas de SEC (Figura 4.4E e Figura 4.4F) (os cromatogramas das amostras desses macroagentes RAFT apresentaram um pico na mesma posição do pico correspondente ao PEGA nas amostras de P($PEGA_4$-*co*-BA_3)-CTPPA, o qual também diminuiu à medida que a conversão aumentou). Os valores de *Đ*, relativamente mais altos no início das sínteses (provavelmente, uma influência do PEGA residual), diminuíram e alcançaram valores finais próximos de 1,2 o que sugere que a polimerização foi bem controlada.

O macroagente RAFT MR5 foi preparado em duas etapas. Primeiramente, o homopolímero de poli(ácido acrílico) (MR4) foi sintetizado. Essa reação alcançou conversão igual a 91% (Figura 4.5A) e resultou na formação do polímero com estrutura teórica PAA_{41}-CTPPA. A massa molar evoluiu linearmente com a conversão e o índice de polidispersidade permaneceu abaixo de 1,15 durante a síntese (Figura 4.5B), o que demonstra que a polimerização foi bem controlada. O PAA_{41}-CTPPA foi então purificado e empregado como agente de transferência de cadeia na síntese do macroagente RAFT MR5, que apresentou conversão final igual a 87%. Os cromatogramas de SEC das amostras retiradas durante a síntese do MR5 são mostrados na Figura 4.5D. O deslocamento das curvas para maiores valores de M_n à medida que a conversão aumentou e os baixos valores de *Đ* sugerem a formação do copolímero em bloco. Levando-se em conta as conversões individuais finais dos monômeros (X_{PEGA} = 86%, X_{BA} = 85%), o copolímero sintetizado apresentou a estrutura teórica PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA.

Figura 4.5 – Síntese dos macroagentes RAFT aniônicos PAA_{41}-CTPPA (MR4) e PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR5). **(A)** Evolução da conversão de monômeros com o tempo. **(B)** Evolução da massa molar (símbolo cheio) e do índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) (símbolo vazio) com a conversão. **(C)(D)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão. SEC utilizando THF como solvente e padrões de PMMA. A reta no gráfico de M_n em função de X_{Mon} corresponde à evolução teórica.



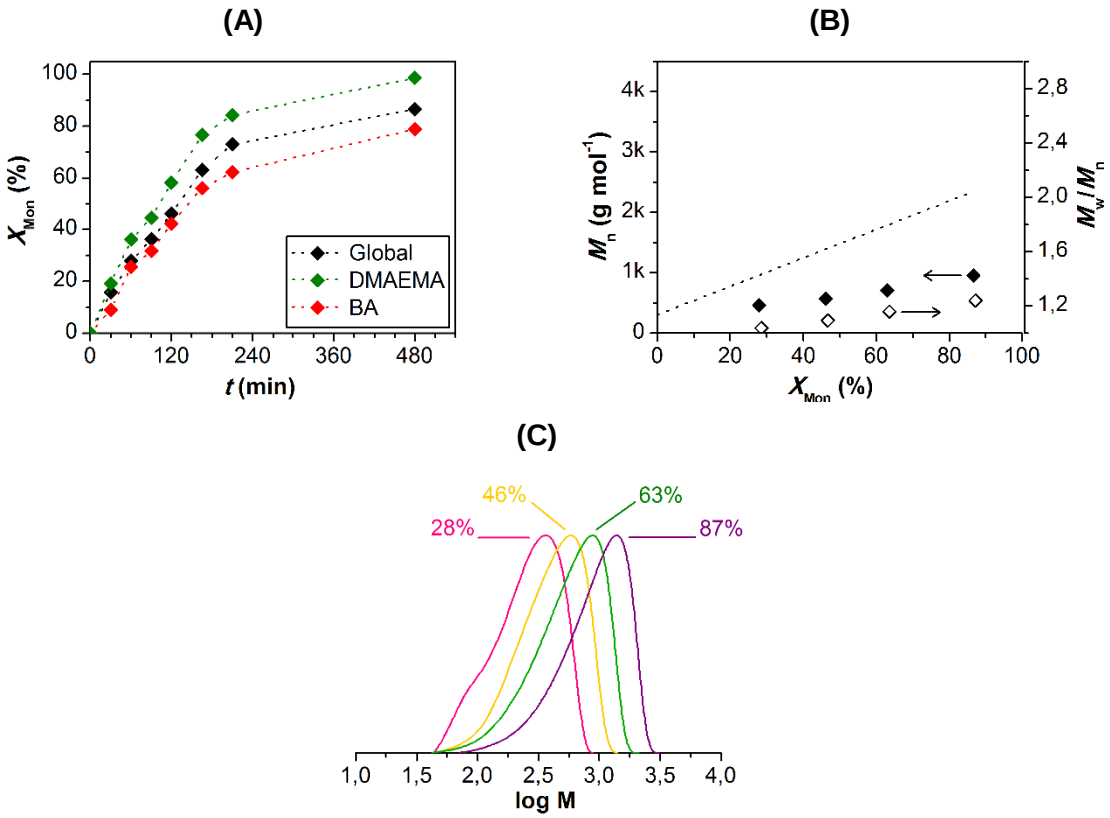
Fonte: produção do próprio autor.

4.1.3. Macroagentes RAFT catiônicos

A Figura 4.6A apresenta a evolução das conversões dos monômeros com o tempo referente à síntese do macroagente RAFT catiônico MR6. A conversão individual do DMAEMA permaneceu mais elevada do que a do BA durante toda a polimerização devido ao fato do DMAEMA ser mais reativo do que o BA como mostram as razões de reatividade desses monômeros (r_{DMAEMA} = 1,8; r_{BA} = 0,5) (LIU; URBAN, 2008). A estrutura teórica do macroagente RAFT MR6, levando-se em conta as conversões individuais finais dos monômeros foi P($DMAEMA_{10}$-*co*-BA_4)-CTPPA.

Os valores de $M_{n,SEC}$ aumentaram linearmente com a conversão durante a síntese do P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA e os valores de *Đ* permaneceram abaixo de 1,25 (Figura 4.6B). Entretanto, os valores de M_n determinados experimentalmente por SEC utilizando THF como solvente e calibração com padrões de PMMA foram quase duas vezes menores do que os valores estimados. Essa discrepância entre valores experimentais e teóricos também foi observada nas sínteses dos outros macroagentes RAFT MR7 à base de DMAEMA (Figura 4.7C), MR8 (Figura 4.7D) e MR9 (Figura 4.8B).

Figura 4.6 – Síntese do macroagente RAFT catiônico P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (MR6). **(A)** Evolução da conversão de monômeros com o tempo. **(B)** Evolução da massa molar (símbolo cheio) e do índice de polidispersidade (*Đ* = M_w/M_n) (símbolo vazio) com a conversão. **(C)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão. SEC utilizando THF como solvente e padrões de PMMA. A reta no gráfico de M_n em função de X_{Mon} corresponde à evolução teórica.

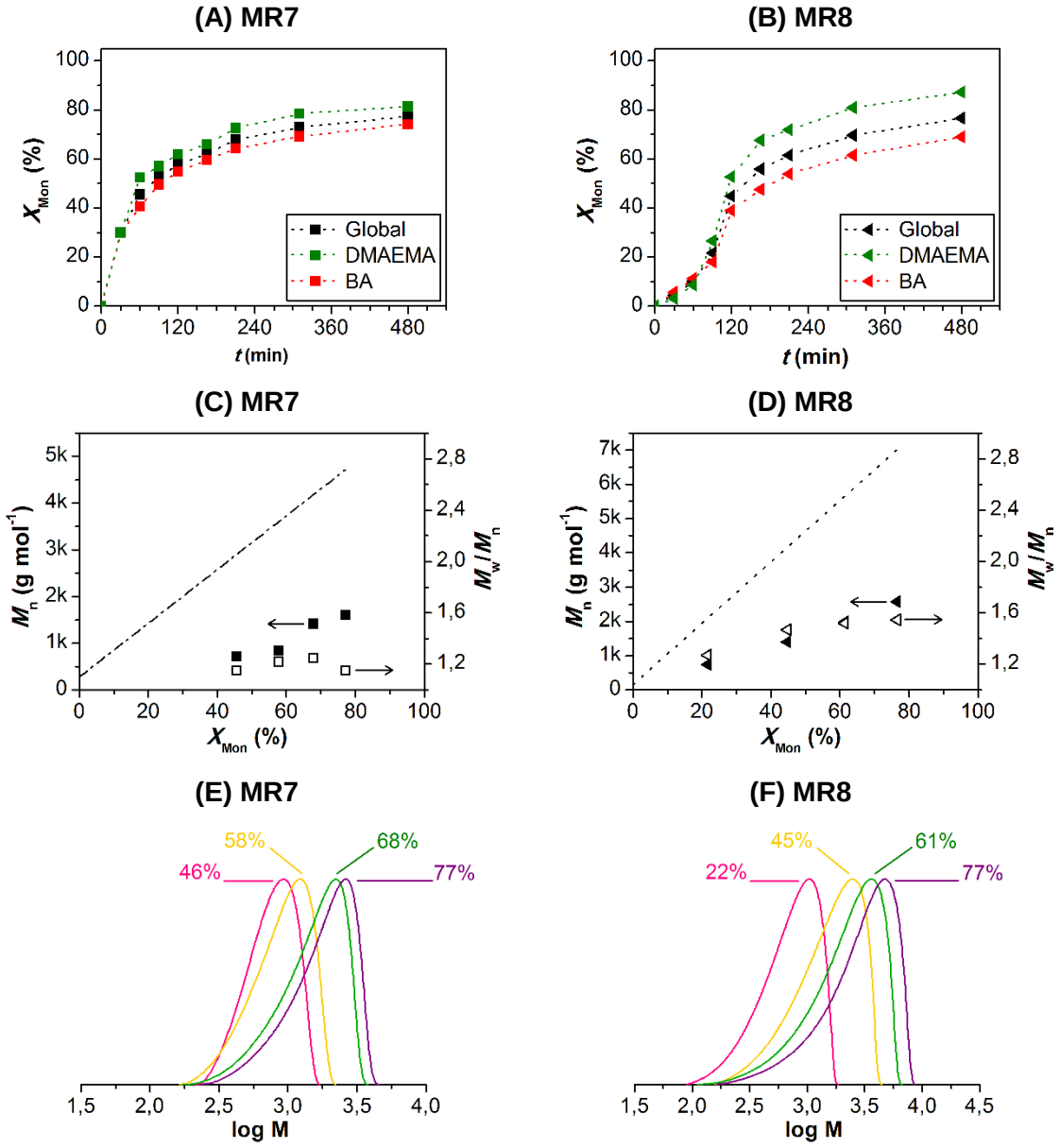


Fonte: produção do próprio autor.

Sahnoun et al. (2005), que sintetizaram PDMAEMA por meio da polimerização via RAFT em solução utilizando 1,4-dioxano como solvente e um agente RAFT do tipo ditioéster, também encontraram valores de $M_{n,SEC}$ quase duas vezes menores do que os

valores de $M_{n,th}$ ao caracterizar as amostras de PDMAEMA utilizando THF como solvente e calibração com padrões de PMMA.

Figura 4.7 – Síntese do macroagente RAFT catiônico P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (MR7) e P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8). **(A)** Evolução da conversão de monômeros com o tempo. **(B)** Evolução da massa molar (símbolo cheio) e do índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) (símbolo vazio) com a conversão. **(C)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão. SEC utilizando THF como solvente e padrões de PMMA. A reta no gráfico de M_n em função de X_{Mon} corresponde à evolução teórica.



Fonte: produção do próprio autor.

Contudo, (SAHNOUN et al., 2005) observaram que a massa molar dos polímeros sintetizados evoluiu linearmente com a conversão e que os valores de *Đ* permaneceram abaixo de 1,4. Por meio de um estudo detalhado da caracterização por SEC dos polímeros, incluindo a utilização de um tampão como solvente e detecção por espalhamento de luz com três ângulos (*TALLS*), foi constatado que a polimerização apresentou característica viva/controlada e que a diferença entre os valores de $M_{n,SEC}$ e $M_{n,th}$ resultou do método de análise utilizado.

Em alguns trabalhos nos quais (co)polímeros à base de DMAEMA foram sintetizados por meio de técnicas de CRP e caracterizados por SEC, a discrepância entre os valores de $M_{n,SEC}$ e $M_{n,th}$ foi atribuída às interações entre os (co)polímeros e o recheio das colunas cromatográficas (PIETSCH et al., 2012; TIAN et al., 2012). Portanto, os macroagentes RAFT catiônicos também foram analisados por SEC utilizando-se solventes contendo aditivos para impedir possíveis interações com o recheio das colunas. Foram utilizados THF com trietilamina (TEA; 0,3% em massa) e DMF com brometo de lítio (LiBr; 0,1% em massa). Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Caracterização dos macroagentes RAFT catiônicos à base de DMAEMA por SEC utilizando diferentes solventes e calibração com padrões de PMMA.

		THF		THF + TEA[a]		DMF + LiBr[b]	
Macroagente RAFT	$M_{n,th}$[c] (g mol^{-1})	$M_{n,SEC}$[d] (g mol^{-1})	*Đ*[e]	$M_{n,SEC}$ (g mol^{-1})	*Đ*	$M_{n,SEC}$ (g mol^{-1})	*Đ*
MR6	2310	950	1,24	1630	1,42	-	-
MR7	4710	1610	1,28	3160	1,41	-	-
MR8	6950	2570	1,54	5330	1,54	6380	1,34
MR9	8710	3940	1,22	8920	1,24	8170	1,23

[a] 0,3% em massa. [b] 0,1% em massa. [c] Massa molar numérica média teórica calculada utilizando as conversões individuais dos monômeros. [d] Massa molar numérica média determinada experimentalmente por SEC. [e] Índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) determinado experimentalmente por SEC. MR6 – P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_5$)-CTPPA. MR7 – P(DMAEMA$_{20}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA. MR8 – P(DMAEMA$_{30}$-*co*-BA$_{30}$)-CTPPA. MR9 – P(DMAEMA$_{20}$-*co*-BA$_{25}$-*co*-PEGA$_{10}$)-CTPPA.

Fonte: produção do próprio autor.

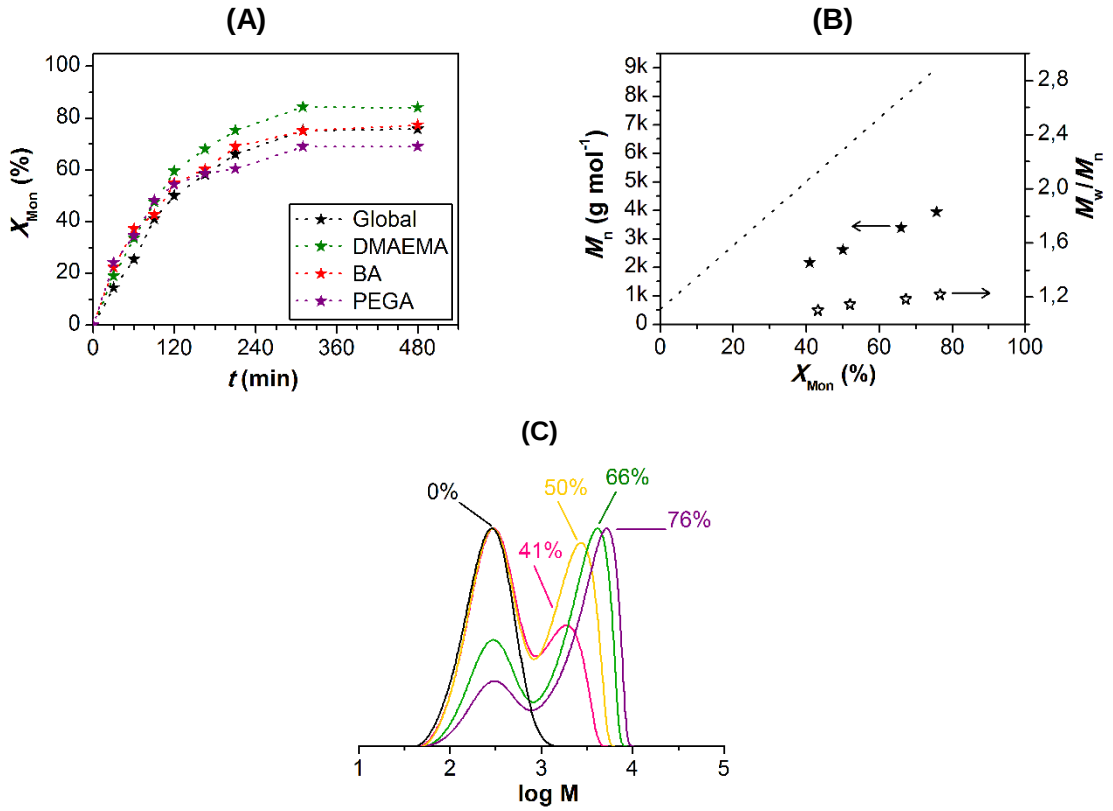
Em relação aos valores de $M_{n,SEC}$ e *Đ* obtidos utilizando-se apenas THF, valores de $M_{n,SEC}$ mais próximos dos valores teóricos foram obtidos quando os macroagentes RAFT foram analisados empregando-se solventes com aditivos. Maiores valores de *Đ* foram

obtidos para os macroagentes RAFT de menor massa molar (MR6, MR7) e o valor de *Đ* do macroagente RAFT MR8 foi menor quando a análise foi realizada em DMF com LiBr. O valor de *Đ* do macroagente RAFT MR9 não variou consideravelmente independentemente do solvente empregado. Como os resultados das análises foram sensíveis ao solvente escolhido, interações entre os macroagentes RAFT e o recheio das colunas não podem ser descartadas, o que pode ter afetado os resultados de SEC. Como os valores de $M_{n,SEC}$ evoluíram linearmente com a conversão, é admissível considerar que as polimerizações aconteceram com um bom nível de controle.

Ambas as sínteses dos macroagentes RAFT MR7 e MR8 alcançaram 77% de conversão (Figura 4.7A e Figura 4.7B). No início das reações, a conversão individual dos monômeros foi bastante próxima. Entretanto, na síntese do macroagente RAFT MR7, o consumo de DMAEMA se tornou maior do que o de BA a partir de 60 min de reação. O mesmo aconteceu na síntese do MR8 após 90 min de reação. Em ambas, a conversão final de DMAEMA foi maior do que a de BA. Levando-se em conta as conversões individuais dos monômeros, as estruturas teóricas dos macroagentes RAFT catiônicos MR7 e MR8 foram P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA, respectivamente.

Um macroagente RAFT catiônico contendo unidades de DMAEMA, PEGA e BA (MR9) também foi sintetizado. A conversão global da síntese deste macroagente RAFT foi 76% (Figura 4.8A). No início da polimerização, as conversões de PEGA e BA foram maiores do que a conversão de DMAEMA, que se tornou maior a partir de 120 min de reação e atingiu um valor final mais elevado. Este copolímero apresentou estrutura teórica P(DMAEMA$_{17}$-*co*-BA$_{19}$-*co*-PEGA$_{7}$)-CTPPA. Nos cromatogramas de SEC das retiradas durante a reação (Figura 4.8C), é possível identificar a presença de PEGA residual. Como nas sínteses dos outros macroagentes RAFT à base de PEGA, o pico correspondente ao macromonômero diminuiu ao longo da síntese enquanto o pico referente ao macroagente RAFT aumentou. No Anexo A é apresentado o relatório de análise de SEC do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-BA$_{19}$-*co*-PEGA$_{7}$)-CTPPA purificado onde é possível ver apenas um pequeno pico no cromatograma de SEC referente a presença de uma pequena quantidade de PEGA que não pôde ser completamente removida por precipitação.

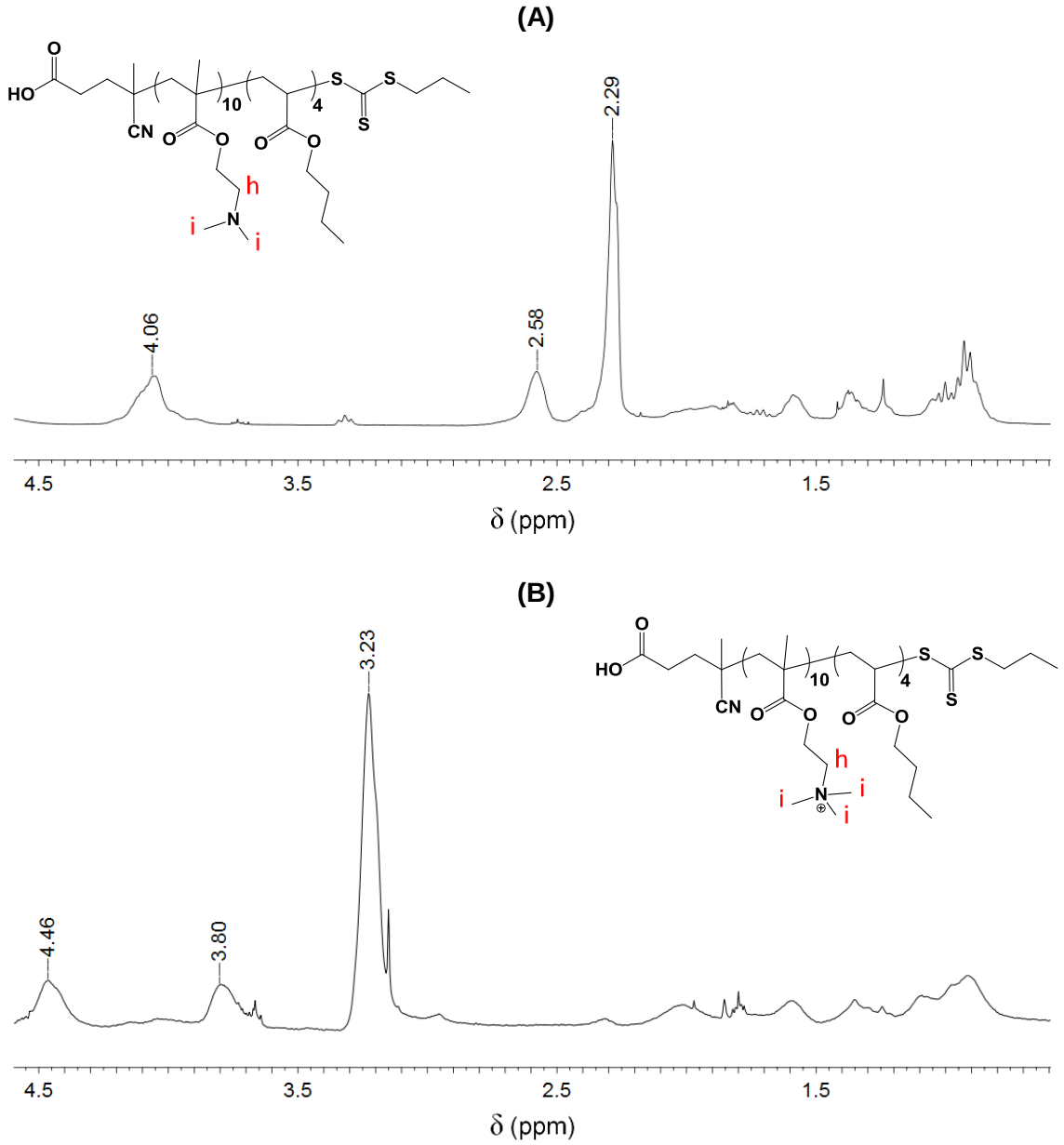
Figura 4.8 – Síntese do macroagente RAFT catiônico P(DMAEMA$_{17}$-*co*-BA$_{19}$-*co*-PEGA$_{7}$)-CTPPA (MR9). **(A)** Evolução da conversão de monômeros com o tempo. **(B)** Evolução da massa molar (símbolo cheio) e do índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) (símbolo vazio) com a conversão. **(C)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão. SEC utilizando THF como solvente e padrões de PMMA. A reta no gráfico de M_n em função de X_{Mon} corresponde à evolução teórica.



Fonte: produção do próprio autor.

Os macroagentes RAFT P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BuA$_{4}$)-CTPPA e P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA foram convertidos em polieletrólitos fortes por meio da metilação das unidades de DMAEMA com iodeto de metila para que os macroagentes RAFT quaternizados resultantes, P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BuA$_{4}$)-CTPPA e P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA respectivamente, apresentassem carga positiva independente do pH. A metilação dos macroagentes RAFT foi avaliada por RMN ^{1}H. No espectro do P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BuA$_{4}$)-CTPPA (Figura 4.9A), o sinal em δ = 2,29 ppm corresponde aos seis átomos de hidrogênio dos grupos metil ligados aos átomos de nitrogênio (H_i). Após a quaternização, o sinal correspondente aos nove átomos de hidrogênio dos grupos metil ligados ao átomo de nitrogênio aparece em δ = 3,23 ppm no espectro de RMN ^{1}H do P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BuA$_{4}$)-CTPPA (Figura 4.9B) confirmando a quaternização (BÜTÜN; ARMES; BILLINGHAM, 2001).

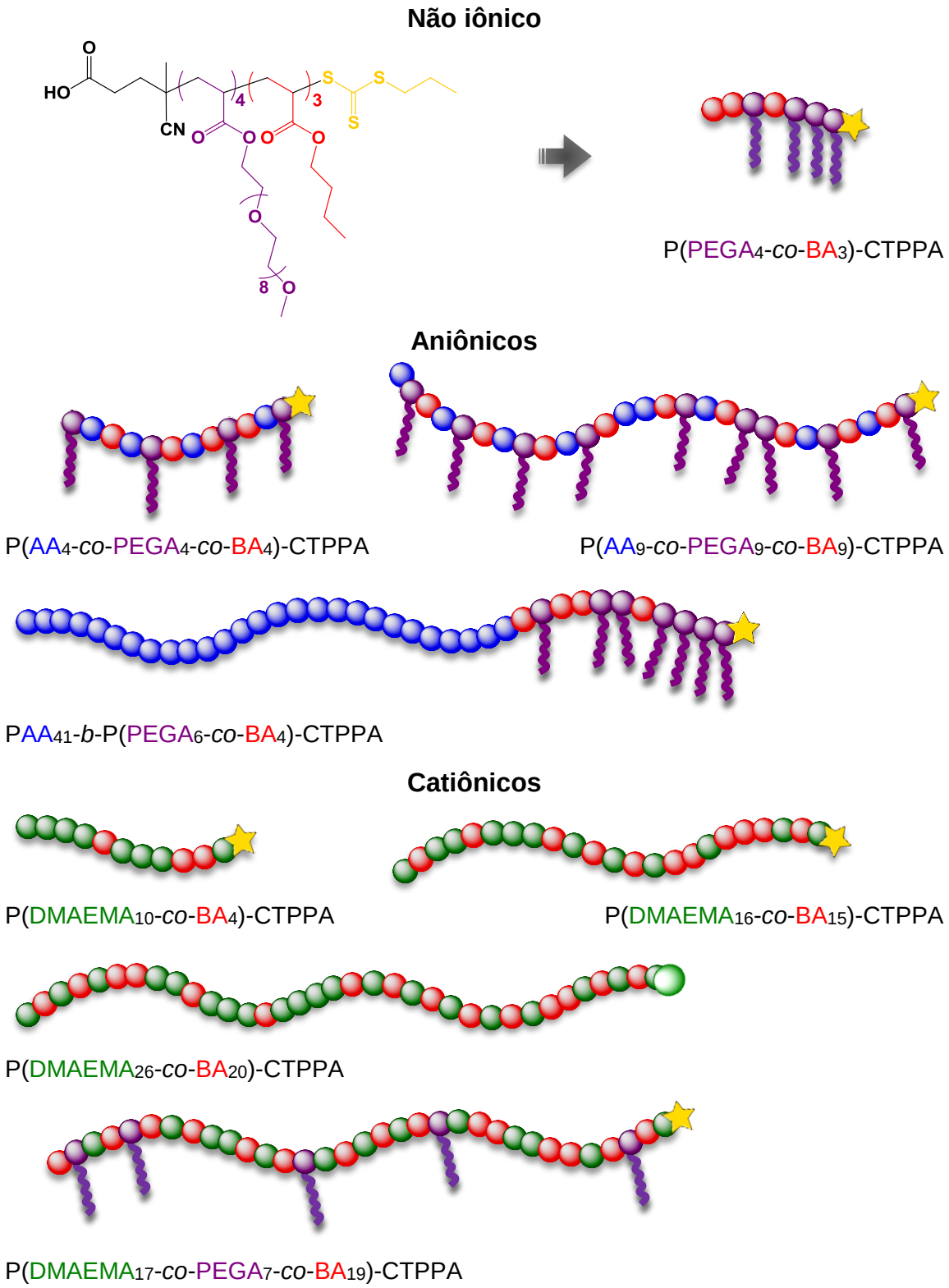
Figura 4.9 – Espectros de RMN ^{1}H do **(A)** P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_5$)-CTPPA em $CDCl_3$ e do **(B)** P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_5$)-CTPPA em D_2O.



Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.10 são apresentadas as estruturas teóricas de todos os macroagentes RAFT sintetizados e a representação das mesmas.

Figura 4.10 – Representação dos macroagentes RAFT sintetizados.



Fonte: produção do próprio autor.

4.1.4. Conclusões

Nesta etapa do trabalho, foram sintetizados diversos copolímeros à base de AA, PEGA, BA e DMAEMA por meio da polimerização via RAFT em solução, utilizando o tritioéster CTPPA como agente de transferência de cadeia, os quais foram devidamente caracterizados por SEC. De um modo geral, as polimerizações apresentaram características de um sistema controlado, como evolução linear da massa molar com a conversão, o que permite definir com exatidão a composição dos macroagentes RAFT e possibilita que eles possam ser utilizados em um novo processo de polimerização onde podem sofrer extensão de cadeia. Esses macroagentes serão utilizados como nas sínteses de látices híbridos de MMT. É esperado que, além de interagirem com a superfície da argila, eles estabilizem as partículas dos látices híbridos.

4.2. Estudo da adsorção dos macroagentes RAFT sobre a superfície da Montmorilonita

4.2.1. Modelos de adsorção

A interação entre os macroagentes RAFT sintetizados e a superfície da MMT foi avaliada por meio de isotermas de adsorção experimentais que foram ajustadas pelos modelos de adsorção apresentados na Tabela 4.3, nos quais q_e (mg g^{-1}) representa a concentração de adsorvato (soluto) em equilíbrio na superfície do adsorvente e C_e (g L^{-1}) representa a concentração de adsorvato em equilíbrio na fase líquida.

A isoterma de adsorção de Langmuir (equação 4.1) (LANGMUIR, 1918) foi originalmente desenvolvida para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas pressupondo-se que a adsorção ocorre em monocamada, que a superfície do adsorvente é homogênea (isto é, a entalpia de adsorção é a mesma para todos os sítios de adsorção), que soluto e solvente apresentam a mesma área de seção transversal e que não existe interações entre moléculas do soluto e entre moléculas do soluto e do solvente em nenhuma das fases

(HOLMBERG et al., 2002). No caso da adsorção de moléculas orgânicas em solução como, por exemplo, surfatantes, as duas primeiras pressuposições são razoáveis, mas não as duas últimas. Entretanto, os desvios em relação ao modelo causados pela diferença da área de seção transversal do soluto e do solvente e pelas interações soluto-soluto e soluto-solvente geralmente são opostos e se cancelam, o que possibilita que vários sistemas sejam descritos pelo modelo de Langmuir. Na equação 4.1, a constante $q_{max,L}$ (mg g^{-1}) corresponde à capacidade de adsorção máxima (na monocamada) e K_L (L g^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir (LIU, 2009). A constante $K_D = q_{max,L} \times K_L$ (mL g^{-1}) corresponde à inclinação inicial da isoterma de adsorção uma vez que a equação de Langmuir, em baixas concentrações, aproxima-se da lei de Henry (isoterma de adsorção linear, $q_e = K_D \times C_e$) (ALLEN et al., 2003).

Tabela 4.3 – Modelos de adsorção ajustados aos dados experimentais.

Modelo	Equação		Parâmetros
Langmuir	$q_e = q_{max,L}\dfrac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	4.1	$q_{max,L}$ K_L
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	4.2	K_F n_F
Temkin	$q_e = \dfrac{RT}{b_T}\ln A_T C_e$	4.3	$B = RT/b_T$ A_T
Sips	$q_e = q_{max,S}\dfrac{(K_S C_e)^{n_S}}{1 + (K_S C_e)^{n_S}}$	4.4	$q_{max,S}$ K_S n_S
Redlich-Peterson	$q_e = q_{max,R}\dfrac{K_R C_e}{1 + K_R C_e^{n_R}}$	4.5	$q_{max,R}$ K_R n_R
Brunauer-Emmett-Teller	$q_e = q_{max,B}\dfrac{K_{B1} C_e}{(1 - K_{B2} C_e)[1 - K_{B2} C_e + K_{B1} C_e]}$	4.6	$q_{max,B}$ K_{B1} K_{B2}

Fonte: produção do próprio autor.

A isoterma de Freundlich (equação 4.2) é uma equação exponencial empírica com dois parâmetros, K_F (mg g^{-1}) e n_F (adimensional), com $n_F > 1$, que pode ser utilizada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

Embora a equação seja empírica, a constante K_F é um indicativo da capacidade de adsorção enquanto n_F é um indicativo da energia de adsorção (PROCTOR; TOROVAZQUEZ, 1996). Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich não se aproxima da lei de Henry em baixas concentrações e não atinge um platô (teoricamente, a quantidade adsorvida pode tender ao infinito à medida que a concentração da solução aumenta).

A isoterma de Temkin (equação 4.3) (TEMKIN; PYZHEV, 1940), ao contrário do modelo de Langmuir, considera os efeitos das interações soluto-soluto assumindo que a entalpia de adsorção de todas as moléculas em uma camada diminui linearmente com o recobrimento devido a essas interações (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004). Na equação 4.3, B está relacionado à entalpia de adsorção e A_T (L g^{-1}) está relacionado à máxima energia de ligação (KIM et al., 2004).

A isoterma de Sips (equação 4.4) (SIPS, 1948), também conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich, é uma generalização dos modelos de Langmuir e Freundlich (LIMOUSIN et al., 2007). Em baixas concentrações de equilíbrio na fase líquida, ou para baixos valores de K_S, a equação de três parâmetros se aproxima da equação de Freundlich. Quando $n_S = 1$, o modelo recai no modelo de Langmuir. O parâmetro K_S está relacionado à afinidade entre o adsorvato e adsorvente e n_S é chamado de índice de heterogeneidade, o qual varia de 0 a 1 (UMPLEBY et al., 2001). Para um adsorvato homogêneo, $n_S = 1$; quando $n_S < 1$, o adsorvato é heterogêneo.

A isoterma de Redlich-Peterson (equação 4.5) (REDLICH; PETERSON, 1959) é outro modelo híbrido de três parâmetros que exibe as características dos modelos de Langmuir e Freundlich. Ao contrário do modelo de Sips, para baixas valores de C_e, o modelo de Redlich-Peterson se aproxima da lei de Henry, enquanto para elevados valores de C_e, o modelo se aproxima do modelo de Freundlich. Quando $n_R = 1$, o modelo torna-se igual ao modelo de Langmuir (o valor do expoente n_R varia de 0 a 1).

A isoterma de Brunauer–Emmett–Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) é um modelo com sólida base teórica que descreve a adsorção em multicamadas. Este modelo foi originalmente desenvolvido para a adsorção de gases em superfícies sólidas aplicando a equação de Langmuir em cada camada e assumindo que a entalpia de adsorção da primeira camada é diferente da entalpia de adsorção das demais camadas, que é igual à entalpia de condensação do adsorvato (ADAMSON; GAST, 1997). De acordo com (EBADI; MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009), a equação 4.6 é a forma correta da isoterma de BET para descrever a adsorção na interface sólido-líquido. Essa equação tem três parâmetros: a capacidade de adsorção na monocamada, $q_{max,B}$ (mg g^{-1}), a

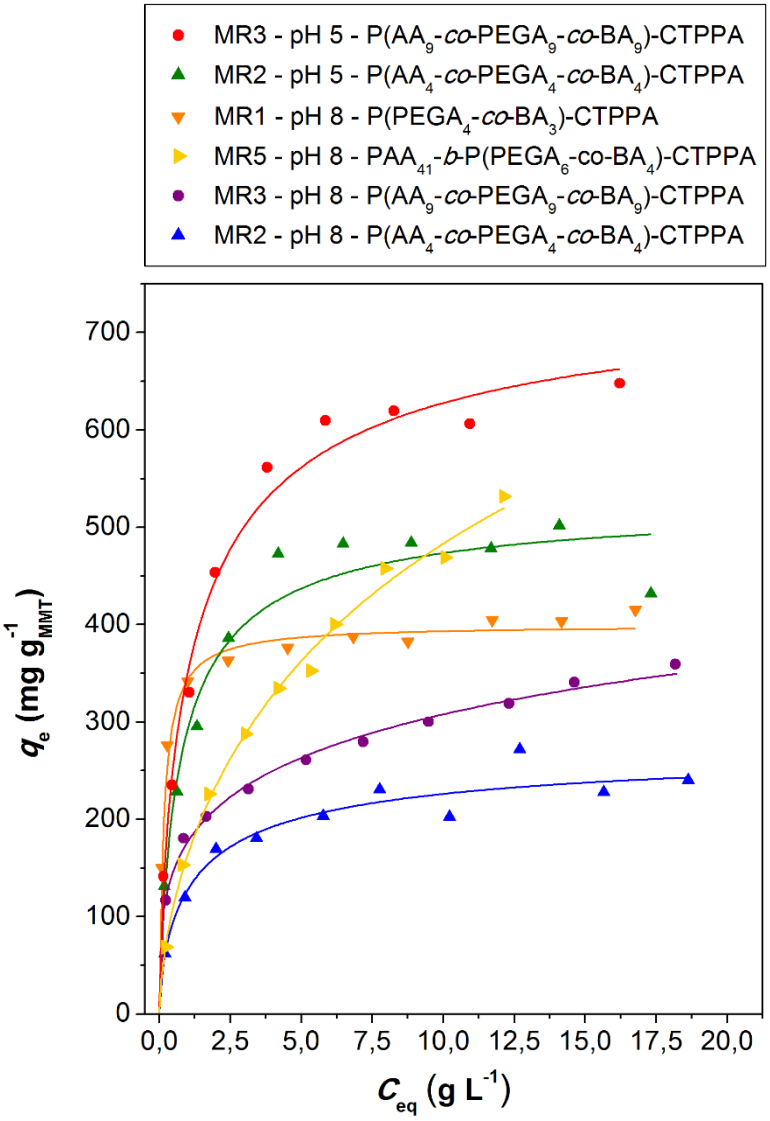
constante de equilíbrio de adsorção da primeira camada, K_{B1} (L g^{-1}) e a constante de equilíbrio de adsorção das camadas superiores, K_{B1} (L g^{-1}).

4.2.2. Adsorção do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT

Por causa da carga negativa de sua superfície, argilominerais tendem a repelir poliânions (THENG, 2012a). No entanto, os macroagentes RAFT à base de AA sintetizados neste trabalho contém cadeias laterais de PEO que possui uma forte afinidade pela superfície da MMT (THENG, 2012b). As unidades de BA dos macroagentes RAFT, cuja função é tornar a superfície da MMT relativamente hidrofóbica, também podem promover a adsorção dos macroagentes RAFT por meio de interações hidrofóbicas. Com o objetivo de aproveitar ao máximo o potencial estabilizante dos macroagentes RAFT aniônicos para sua posterior utilização na síntese de látices híbridos, dois níveis de pH foram escolhidos: pH 8, no qual o grau de ionização dos grupos carboxílicos é maior do que 0,9; e pH 5, no qual o grau de ionização está entre 0,3 e 0,65 (LAGUECIR et al., 2006). É difícil estimar com precisão o grau de ionização dos macroagentes RAFT, pois a massa molar do polímero influencia sua ionização – quanto maior o valor de M_n, mais difícil se torna a ionização e, portanto, maior é o valor de pK_a – e a presença de unidades não ionizáveis na cadeia polimérica favorece a ionização, diminuindo o valor de pK_a. A Figura 4.11 apresenta as isotermas de adsorção do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT.

Levando-se em conta a média dos valores do coeficiente de determinação (R^2) resultantes do ajuste de cada modelo ao conjunto de isotermas de adsorção mostradas na Figura 4.11, os modelos empíricos com três parâmetros de Sips e de Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram aos pontos. Na Figura 4.11 são mostradas as curvas teóricas obtidas por meio do modelo de Sips, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4.4. Como esse modelo combina os modelos de Langmuir e Freundlich, cada isoterma de adsorção pôde ser razoavelmente bem ajustada utilizando um desses modelos de dois parâmetros. Os valores dos parâmetros calculados por meio de regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich também são apresentados na Tabela 4.4 (os valores dos parâmetros para os demais modelos são mostrados na Tabela B.1 do Apêndice B).

Figura 4.11 – Isotermas de adsorção experimentais do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT em pH 5 e pH 8 (símbolos) com ajustes do modelo de Sips (linhas) (MMT = 5,0 g L^{-1}).



Fonte: produção do próprio autor.

A forma da isoterma de adsorção do P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (MR1) sobre a MMT (Figura 4.11) é bastante semelhante à de uma isoterma do tipo *H* (alta afinidade), caracterizada por sua parte inicial vertical (sobreposta ao eixo das ordenadas), o que significa que todo o adsorvato está adsorvido em concentrações diluídas, e por possuir um platô bem definido que corresponde à capacidade de adsorção máxima (q_{max}), atingido abruptamente à medida que a concentração de adsorvato aumenta (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). Entretanto, ainda que a parte inicial da isoterma do P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA seja bastante inclinada, o que revela uma forte interação entre o macroagente RAFT e a MMT, a partição

do adsorvato entre a fase sólida e a fase líquida foi detectada em toda a faixa de concentração estudada. Na Figura 4.11 é possível observar que, assim que a isoterma se descolou do eixo das ordenadas, a quantidade adsorvida aumentou gradualmente até que o platô fosse atingido. Portanto, a isoterma do P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA pode ser caracterizada como uma isoterma do tipo *L*. A presença do platô na isoterma indica que o P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA adotou uma configuração na camada adsorvida que impediu a adsorção de mais macroagente RAFT sobre a primeira camada formada. O modelo de Langmuir, apropriado para representar isotermas do tipo *L*, ajustou bem os dados, da mesma forma que o modelo de Sips, cujo parâmetro n_s apresentou valor igual a 1,008, indicando que a isoterma de adsorção do P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA segue o modelo de Langmuir, o qual pressupõe adsorção em monocamada. O valor de q_{max} encontrado, aproximadamente 400 mg g^{-1}, está de acordo com o encontrado por (CUI; VAN DUIJNEVELDT, 2010) para a adsorção do PEO linear (M_n = 1000 g mol^{-1}) sobre a MMT que foi de 340 mg g^{-1}. Considerando que a área específica da MMT seja 750 m^2 g^{-1} (THENG, 2012c), esse valor equivale a 0,53 mg m^{-2} ou 0,19 μmol m^{-2}. Com base nesse valor, a área ocupada por molécula adsorvida foi de 9,47 nm^2.

Em comparação com o P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA, os macroagentes RAFT à base de AA adsorveram mais gradualmente sobre a MMT à medida que a concentração de adsorvato aumentou, como revela a forma de suas isotermas, que também são do tipo *L* (Figura 4.11). A inclinação inicial relativamente menor dessas isotermas indica que a interação dos macroagentes RAFT à base de AA com a MMT é mais fraca do que a interação entre o P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA e a argila, o que pode ser observado pelos valores relativamente menores do parâmetro K_S resultantes do ajuste do modelo de Sips às isotermas dos macroagentes RAFT à base de AA (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Valores dos parâmetros dos modelos de Sips, Langmuir e Freundlich estimados por meio de regressão não linear para a adsorção do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT em pH 5 e pH 8 (MMT = 5 g L^{-1}).

Macroagente RAFT	pH	Sips				Langmuir				Freundlich		
		$q_{max,S}$ (mg g^{-1})	K_S (L mg^{-1})	n_S	R^2	$q_{max,L}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	K_D[a] (L g^{-1})	R^2	K_F (mg g^{-1})	n_F	R^2
MR1	8	400	6,84	0,99	0,979	399	6,85	2733	0,979	416	2,98	0,758
MR2	8	282	0,76	0,69	0,928	242	1,25	303	0,907	120	3,75	0,876
MR3	8	1001	0,01	0,32	0,993	319	1,58	504	0,856	176	4,13	0,995
MR5	8	1294	0,04	0,61	0,994	586	0,37	217	0,967	163	2,08	0,991
MR2	5	529	1,29	0,83	0,944	502	1,49	747	0,945	266	4,06	0,807
MR3	5	762	0,81	0,74	0,986	666	1,24	823	0,981	319	3,35	0,907

[a] $K_D = q_{max,L} \times K_L$

Fonte: produção do próprio autor.

Em pH 5, as isotermas de adsorção do P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA apresentaram inclinações maiores do que as isotermas correspondentes obtidas em pH 8 e, portanto, valores relativamente maiores de K_s foram encontrados para as isotermas obtidas em pH ácido, indicando que a redução do pH aumenta afinidade dos macroagentes RAFT à base de AA pela MMT. Entretanto, mesmo com a redução do pH, a afinidade dos macroagentes RAFT aniônicos pela MMT continuou menor do que a afinidade mostrada pelo P($PEGA_4$-*co*-BA_3)-CTPPA, o que sugere que a presença de unidades de AA na estrutura dos macroagentes RAFT diminuem sua afinidade pela MMT.

Em pH 8, as máximas quantidades adsorvidas de P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA no intervalo de concentração estudado foram 240 e 360 mg g^{-1} respectivamente, que são menores do que o valor de q_{max} encontrado para o P($PEGA_4$-*co*-BA_3)-CTPPA (400 mg g^{-1}). Essa observação pode estar associada ao fato da maior parte dos grupos carboxílicos das unidades de AA distribuídas ao longo das cadeias de macroagentes RAFT estar ionizada em pH 8 (~ 90%), o que pode ter prejudicado sua adsorção devido à repulsão eletrostática entre as cadeias adsorvidas sobre a superfície da MMT. A quantidade adsorvida de P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA também foi menor do que a de PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA, que foi de 530 mg g^{-1}, embora este macroagente RAFT tenha 41 unidades de AA, que repelem as lamelas de argila carregadas negativamente, e menos unidades de PEGA e BA, que podem adsorver sobre a MMT. Portanto, as unidades de AA distribuídas ao longo das cadeias de P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA pode ter prejudicado a adsorção dessas moléculas. No PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA, as unidades de AA estão agrupadas em um bloco que deve ter permanecido "boiando" em solução enquanto o bloco de PEGA e BA deve ter "ancorado" sobre as lamelas de MMT, permitindo assim uma maior adsorção, o que está de acordo com estudos teóricos sobre a influência da arquitetura de copolímeros na adsorção (BALAZS; GEMPE; LANTMAN, 1991; TITO; FRENKEL, 2014). A quantidade adsorvida de PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA em massa também foi maior do que a de P($PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA, o que deve ter resultado da configuração do macroagente RAFT do tipo dibloco adsorvido na superfície da argila. O platô da isoterma do P($PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA corresponde a q_{max} igual 0,19 μmol m^{-2} que é maior do que a quantidade máxima adsorvida de PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA no intervalo, que foi de 0,10 μmol m^{-2}, o que corrobora o mecanismo de adsorção proposto (as isotermas dos macroagentes RAFT com quantidade adsorvida expressa em mmol g^{-1} são apresentadas na

Figura B.1 do Apêndice B). As isotermas do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA e do PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_3)-CTPPA obtidas em pH 8 não atingiram platôs bem definidos na faixa de concentração estudada o que pode estar relacionado a desvios das pressuposições do modelo de Langmuir já que este modelo não se ajustou bem a essas isotermas, ao contrário dos modelos de Freundlich e Sips (Tabela 4.4).

Em pH 5, além das isotermas do P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA se tornarem mais semelhantes a uma isoterma do tipo *H*, elas apresentaram platôs mais definidos correspondentes a capacidades de adsorção máximas de 529 e 762 mg g^{-1} respectivamente, determinadas pelo modelo de Sips. Esses valores são maiores do que o valor de q_{max} encontrado para o P($PEGA_4$-*co*-BA_3)-CTPPA (400 mg g^{-1}), o que sugere que o menor grau de ionização dos macroagentes RAFT à base de AA favoreceu sua adsorção na MMT como resultado da redução da repulsão eletrostática. Além disso, em pH 5, a interação dos macroagentes RAFT com as bordas das lamelas de MMT via interações eletrostáticas não pode ser completamente descartada, pois esse valor está dentro do intervalo de pH onde se encontra o ponto de carga zero das bordas da MMT ($pH_{PZC,edge}$ ~ 4-5.3) (PECINI; AVENA, 2013) e é inferior ao pK_a do PAA (4-4.5) (PRADIP et al., 1991).

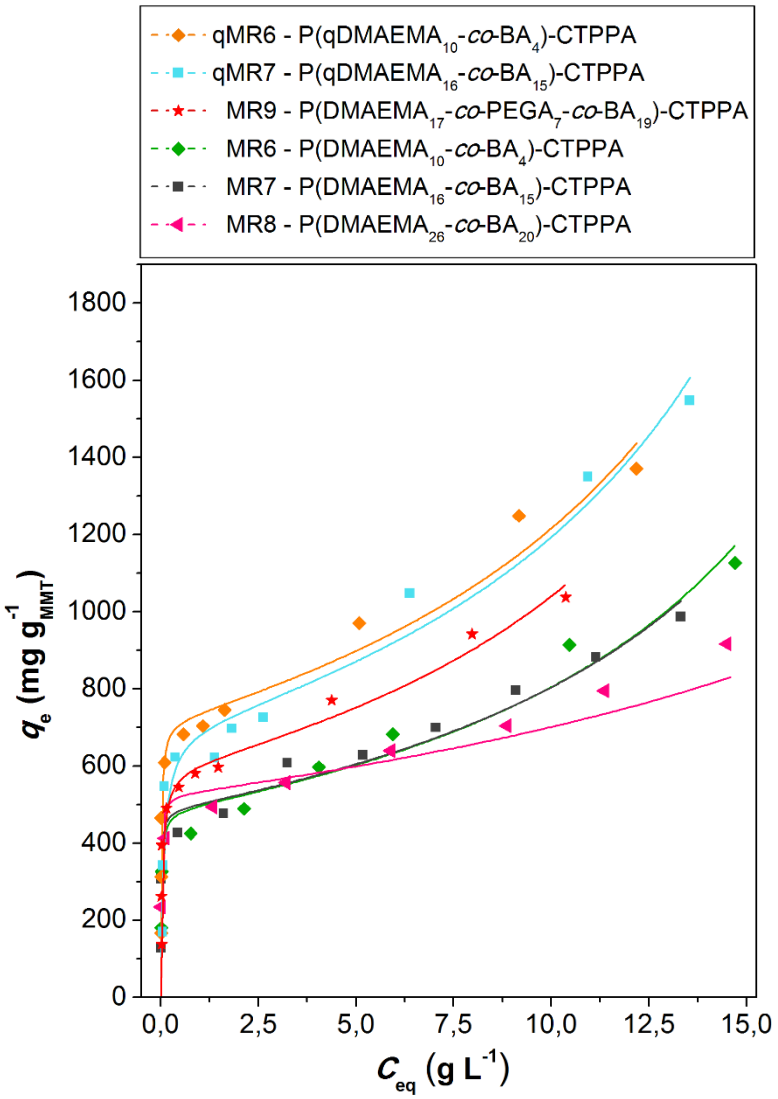
A adsorção de polieletrólitos aniônicos em argilominerais é geralmente muito baixa. (BASSMANN et al., 1999) encontraram q_{max} = 6,75 mg g^{-1} para a adsorção do PAA (M_n = 50000 g mol^{-1}) sobre uma MMT sódica com características similares a Cloisite® Na^+ em pH 5,6. (ZAMAN; TSUCHIYA; MOUDGIL, 2002) encontraram q_{max} = 1,73 mg g^{-1} para a adsorção do PAA (M_n = 3400 g mol^{-1}) sobre a caulinita, que tem área superficial específica igual a 20 m^2 g^{-1}, muito menor do que a da MMT que é 750 m^2 g^{-1}. Esses valores de q_{max} são bastante inferiores aos valores encontrados para os macroagentes RAFT, o que evidencia a boa adsorção dos macroagentes RAFT.

4.2.3. Adsorção dos macroagentes RAFT catiônicos sobre a MMT

Dois tipos de macroagentes RAFT catiônicos foram preparados para interagir com a MMT: polieletrólitos fracos à base de DMAEMA, que apresentam carga positiva apenas quando seus grupos amino estão protonados (em pH 5, estima-se que mais de 95% dos grupos amino dos macroagentes RAFT à base de DMAEMA estejam protonados) (LEE et al., 2011), e polieletrólitos fortes contendo unidades quaternizadas de DMAEMA

(qDMAEMA), que apresentam carga positiva permanente (independente do pH). As estruturas dos macroagentes RAFT foram preconcebidas com o objetivo de não apenas interagir fortemente com a superfície da argila, mas também de possibilitar a formação de dispersões estáveis constituídas de partículas de MMT complexadas com macroagentes RAFT.

Figura 4.12 – Isotermas de adsorção experimentais dos macroagentes RAFT catiônicos sobre a MMT em pH 5 (símbolos) com ajustes do modelo BET (linhas) (MMT = 5,0 g L^{-1}).

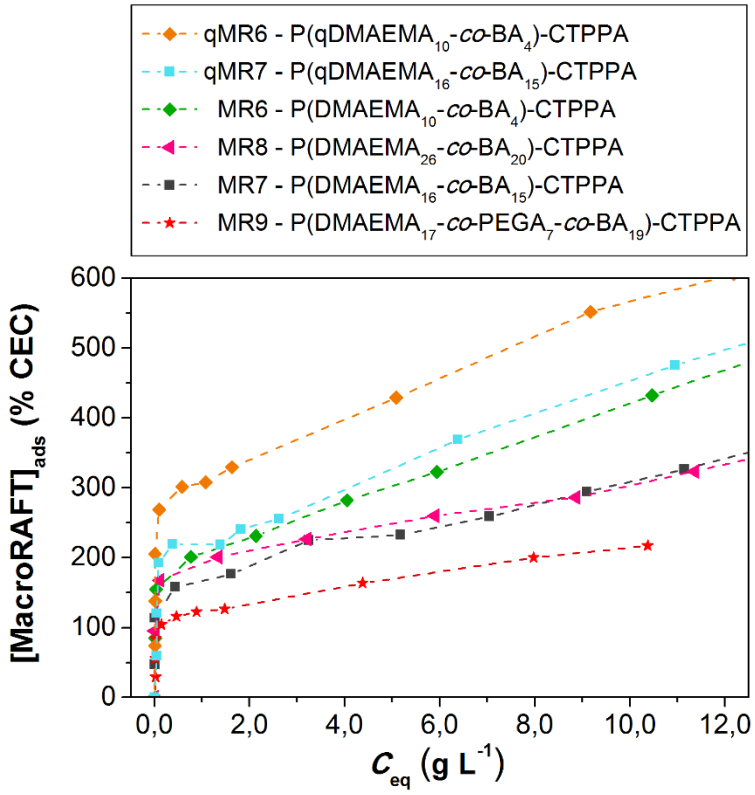


Fonte: produção do próprio autor.

As isotermas de adsorção dos macroagentes RAFT catiônicos sobre a argila MMT são apresentadas na Figura 4.12. Elas são claramente do tipo *H*, o que demonstra a alta afinidade entre adsorvato e adsorvente, resultado da forte interação eletrostática entre os macroagentes RAFT positivamente carregados e as faces das lamelas de MMT

negativamente carregadas. As isotermas não apresentaram platôs bem definidos e a quantidade de macroagente RAFT adsorvida aumentou progressivamente no intervalo de concentração estudado. Isotermas com formas similares foram relatadas na literatura, obtidas em estudos da adsorção de policátions sobre a MMT como o cloreto de poli(dialil dimetil amônio) (PDADMAC) (KOTOV et al., 1997; RADIAN; MISHAEL, 2008; ZADAKA; RADIAN; MISHAEL, 2010; KOHAY; IZBITSKI; MISHAEL, 2015), do P(DADMAC-*co*-AN) (ZADAKA; RADIAN; MISHAEL, 2010), do amido catiônico (UNDABEYTIA et al., 2014) e do poli(vinilpiridina-*co*-estireno) (KOHAY; IZBITSKI; MISHAEL, 2015). Nesses trabalhos, o aumento progressivo da quantidade adsorvida foi atribuído à conformação das cadeias poliméricas na superfície da argila: em altas concentrações de polímero, as cadeias poliméricas adsorvidas formam "laços" e "caudas" (segmentos da cadeia polimérica adsorvida que não estão em contato com a superfície sólida) além de "trens" (segmentos da cadeia polimérica adsorvida que estão em contato com a superfície sólida), que é conformação preferencial adotada pelas cadeias adsorvidas em baixas concentrações, possibilitando que maiores quantidades de polímero sejam adsorvidas.

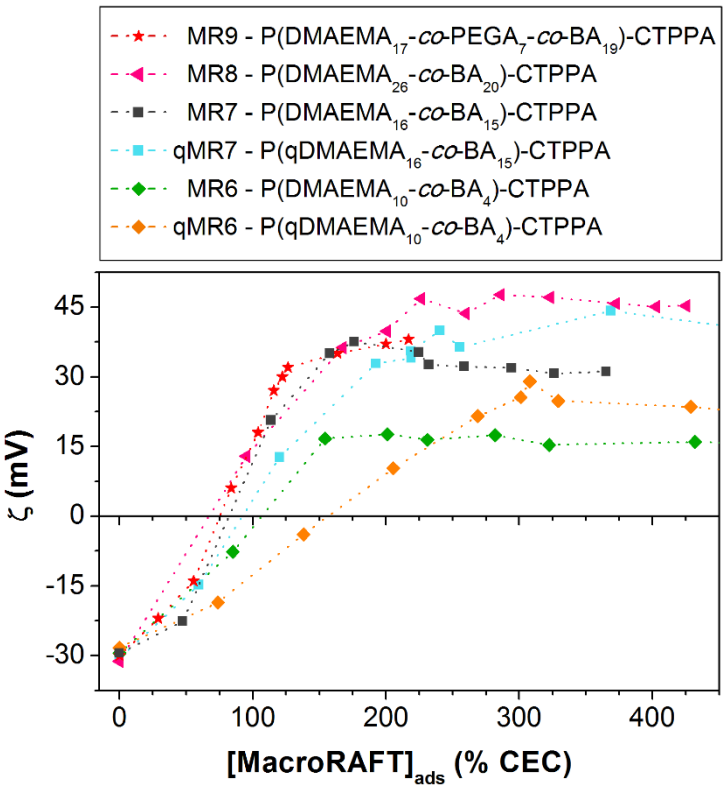
Figura 4.13 - Isotermas de adsorção experimentais dos macroagentes RAFT catiônicos sobre a MMT em pH 5 com concentração de adsorvato expressa em % de CEC da MMT (MMT = 5,0 g L^{-1}).



Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.13 são apresentadas as isotermas de adsorção dos macroagentes RAFT catiônicos com a quantidade adsorvida expressa em porcentagem da capacidade de troca catiônica (CEC) da MMT (92 meq/100 g) (cálculo teórico admitindo que cada unidade de DMAEMA pode substituir um cation Na^+). É possível perceber que a quantidade adsorvida de todos os macroagentes RAFT ultrapassou a quantidade estequiométrica necessária para substituir todos os cátions Na^+ da superfície da argila. Como apenas os segmentos das cadeias poliméricas na conformação de trens, em contato direto com a superfície sólida, são capazes de trocar cátions, esses resultados indicam que as cadeias dos macroagentes RAFT adsorvidas formaram laços e caldas além de trens.

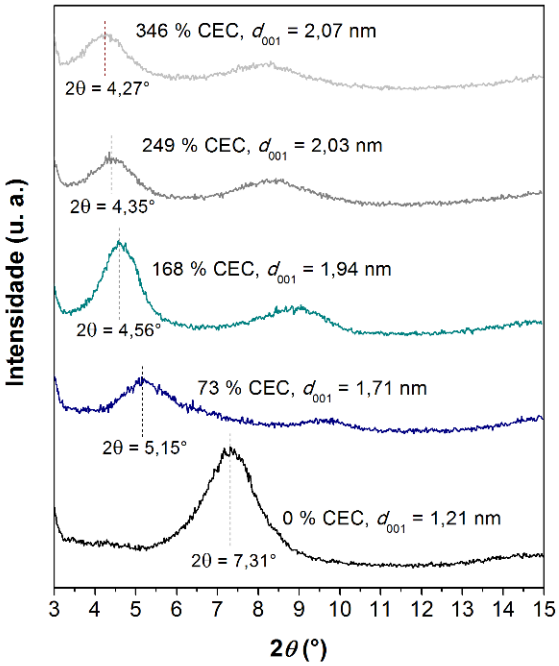
Figura 4.14 – Potencial zeta (ζ) das partículas de MMT complexadas com macroagente RAFT em pH 5 *versus* quantidade adsorvida expressa em % de CEC da MMT (MMT = 5,0 g L^{-1}).



Na Figura 4.14 é apresentada a evolução do potencial zeta (ζ) das partículas de MMT complexadas com os macroagentes RAFT catiônicos em função da quantidade de macroagente RAFT adsorvido. O valor de ζ encontrado para as partículas de MMT dispersas em água, em pH 5, foi aproximadamente -30 mV. Com a adição de macroagente RAFT à dispersão de argila, as cargas negativas das lamelas de MMT foram sendo neutralizadas

pelas cargas positivas dos macroagentes RFT. O valor de ζ então aumentou progressivamente à medida que a quantidade de macroagente RAFT adsorvido aumentou, até atingir 0 mV. A partir desse ponto, a adsorção adicional de macroagente RAFT levou ao desenvolvimento de uma carga positiva na superfície da argila, fenômeno que é denominado inversão de cargas (SZILAGYI et al., 2014). Para as partículas de MMT complexadas com os macroagentes RAFT MR9, MR8, MR7 e qMR7, a inversão de cargas aconteceu em quantidades adsorvidas menores do que 100% da CEC da argila, o que pode ser atribuído à blindagem da superfície da argila por segmentos de macroagentes RAFT carregados positivamente estendidos na fase aquosa (laços e caldas), mesmo para quantidades adsorvidas menores do que a quantidade estequiométrica necessária para neutralizar as cargas (RADIAN; MISHAEL, 2008; ZADAKA; RADIAN; MISHAEL, 2010). Para os macroagentes RAFT M6 e qM6, a inversão de cargas ocorreu para quantidades adsorvidas maiores do que 100% da CEC. Esse fato pode ser atribuído à menor massa molar desses macroagentes RAFT, uma vez que policátions com menor massa molar tendem a adotar uma configuração mais achatada na superfície da argila (THENG, 2012d). Portanto, a quantidade de macroagente RAFT necessária para formar laços e trens na superfície da argila deve ter sido maior para esses dois macroagentes RAFT com massas molares menores.

Figura 4.15 – Difratogramas de raios-X da MMT complexada com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA.



Fonte: produção do próprio autor.

Os difratogramas de raios-X da MMT e da MMT complexada com P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA são apresentados na Figura 4.15. O espaçamento basal da MMT (d_{001}) de 1,24 nm corresponde ao espaçamento basal da MMT com duas camadas de água. À medida que a quantidade de P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA adsorvida aumentou, o valor de d_{001} também aumentou até atingir 2,07 nm. Esse valor é um pouco maior do que o espaçamento interlamelar da MMT intercalada com uma bicamada de PDADMAC (M_w ~ 4,5 × 10^5 g mol^{-1}), que é igual a 1,82 nm (RADIAN; MISHAEL, 2008), e comparável ao da MMT intercalada com uma bicamada de quitosana (M_w ~ 3,4 × 10^5 g mol^{-1}, com grau de desacetilação igual a 75%), que é igual a 2,04 nm (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2005). Além de adsorverem no espaço interlamelar da MMT, os macroagentes RAFT também podem adsorver na superfície externa da argila, o que não pode ser detectado pela técnica de difração de raios-X.

Tabela 4.5 – Valores dos parâmetros do modelo BET estimados por meio de regressão não linear para a adsorção dos macroagentes RAFT catiônicos sobre a MMT em pH 5.

Macroagente RAFT	**Brunauer-Emmett-Teller**			
	$q_{max,B}$ (mg g^{-1})	K_{B1} (L mg^{-1})	K_{B2} (L mg^{-1})	R^2
P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA	483	57,6	0,040	0,972
P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA	715	61,6	0,041	0,944
P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA	486	85,8	0,040	0,964
P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA	697	13,2	0,042	0,959
P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA	524	94,0	0,025	0,955
P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_7$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA	593	25,5	0,043	0,936

Fonte: produção do próprio autor.

Dentre os modelos apresentados na Tabela 4.3, aquele que melhor se ajustou às isotermas dos macroagentes RAFT catiônicos foi o modelo BET, que é capaz de descrever a adsorção em multicamadas, hipótese que não pode ser descartada devido às possíveis interações hidrofóbicas entre as cadeias anfifílicas dos macroagentes RAFT. Os valores dos parâmetros do modelo BET obtidos por regressão não linear são apresentados na Tabela 4.5 (os valores dos parâmetros dos demais modelos são apresentados no Apêndice C, na Tabela C.1 e Tabela C.2) e as curvas geradas a partir desse modelo são apresentadas na Figura 4.13.

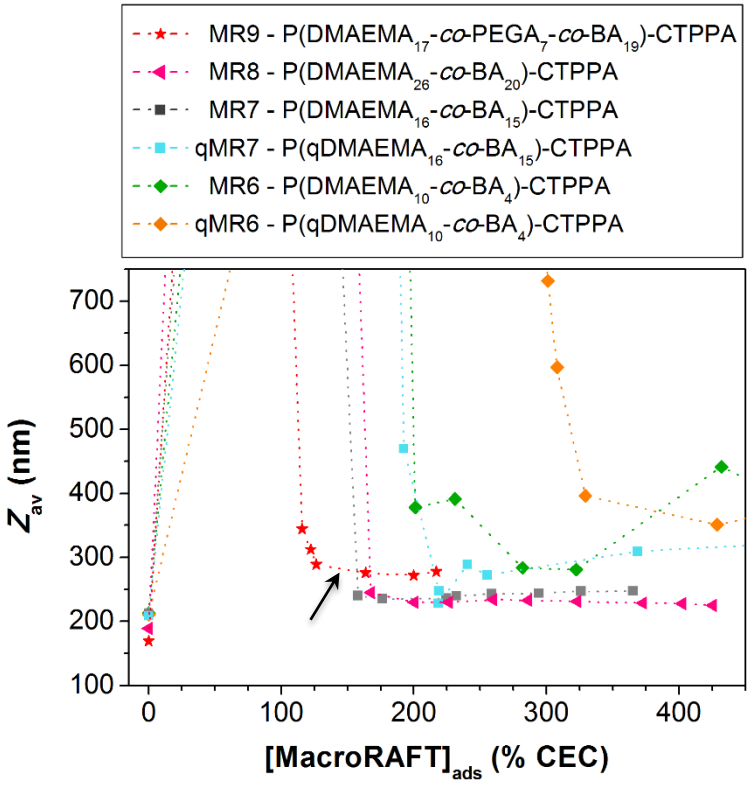
É possível perceber visualmente que o ajuste do modelo BET à isoterma do P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA foi relativamente pior, apesar do coeficiente de correlação ter sido relativamente alto. Para a adsorção de todos os macroagentes RAFT, os valores de K_{B1} foram maiores do que os valores de K_{B2}, o que sugere que a interação entre os macroagentes RAFT e a MMT é maior do que a possível interação entre as camadas de macroagentes RAFT superiores.

Com exceção dos valores referentes à adsorção do P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA, os valores do parâmetro $q_{max,B}$ estão de acordo com magnitude da adsorção (Figura 4.12). A quantidade adsorvida de P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA e de P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA foi maior do que a dos demais macroagentes RAFT, o que não era esperado, pois esses dois macroagentes RAFT possuem menores massas molares e maior cationicidade (porcentagem molar de unidades monoméricas que apresentam carga positiva). Essas características favorecem a conformação das cadeias de polieletrólitos na superfície sólida na forma de trens, diminuindo a quantidade adsorvida, enquanto polieletrólitos com massas molares mais altas e menor cationicidade formam laços e caldas maiores em consequência da adsorção preferencial dos segmentos carregados, aumentando a quantidade adsorvida (BREEN, 1999; ROJAS et al., 2002). Uma possível explicação para esse fato seria a formação de multicamadas de P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA e de P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA: a primeira camada seria constituída de macroagente RAFT em uma conformação mais achatada, enquanto as demais seriam constituídas de macroagente RAFT com conformação mais estendida. Dentre os macroagentes RAFT não quaternizados, o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA apresentou maior adsorção, o que deve estar associado à maior massa molar e menor cationicidade desse macroagente RAFT em relação aos demais. As quantidades adsorvidas de P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA, P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA foram comparáveis. A possibilidade de formação de multicamadas de P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA explicaria a elevada adsorção desse macroagente RAFT em relação a adsorção do P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e do P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA, enquanto a conformidade da magnitude da adsorção destes últimos estaria associada ao fato da cationicidade desses macroagentes RAFT ser semelhante.

Para que os macroagentes RAFT catiônicos possam ser utilizados na preparação de látices híbridos, é necessário garantir que as dispersões de partículas de MMT complexadas com os macroagentes RAFT apresentem elevada estabilidade coloidal. Como foi mostrado na Figura 4.14, à medida que os macroagentes RAFT adsorvem na superfície da argila, as

partículas sofrem inversão de cargas, fenômeno que é marcado por uma total perda de estabilidade coloidal da dispersão quando o potencial zeta dos complexos está próximo de zero. Na Figura 4.16 é apresentada a evolução do tamanho de partículas (Z_{av}) dos complexos em função da quantidade adsorvida de macroagente RAFT. As partículas de MMT possuem diâmetro hidrodinâmico médio de aproximadamente 200 nm. À medida que a quantidade de macroagente RAFT adsorvida aumentou, os valores de Z_{av} aumentam abruptamente devido à perda de estabilidade da dispersão. Com o aumento adicional da quantidade adsorvida, o tamanho dos complexos passou a diminuir até permanecer aproximadamente constante em valores próximos do valor de Z_{av} das partículas de MMT, indicando a reestabilização das dispersões. De acordo com o gráfico apresentado na Figura 4.14, a inversão de cargas dos complexos formados com alguns macroagentes RAFT ocorreu em quantidades adsorvidas menores do que 100% da CEC. Entretanto, como mostrado na Figura 4.16, o limite mínimo para que as dispersões se tornassem estáveis novamente foi 125% da CEC para o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA. Os macroagentes RAFT menos efetivos para estabilizar as dispersões de MMT foram o P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA, o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e o P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA, o que deve estar diretamente relacionado à adsorção desses macroagentes RAFT.

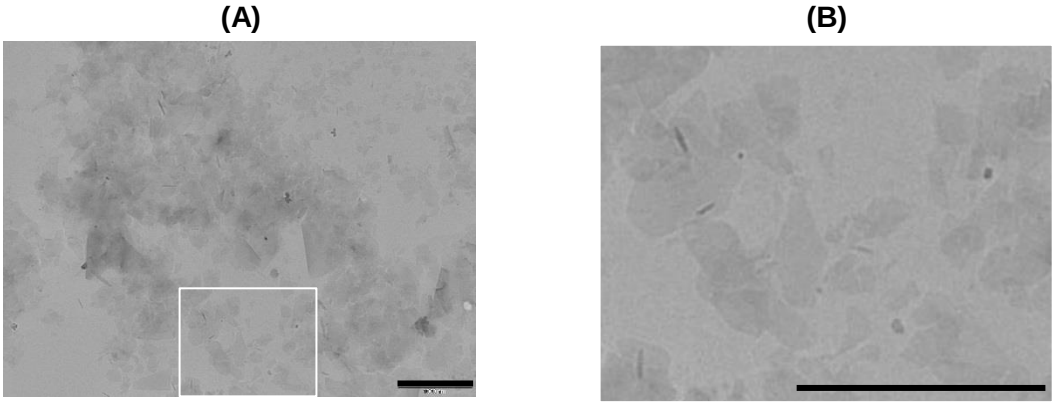
Figura 4.16 – Diâmetro hidrodinâmico (Z_{av}) das partículas de MMT complexadas com macroagente RAFT em pH 5 *versus* quantidade adsorvida expressa em % de CEC da MMT (MMT = 5 g L^{-1}).



Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.17A é mostrada a imagem de TEM dos complexos de MMT/ P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA equivalente ao ponto indicado com a seta na Figura 4.16. Na Figura 4.17B, ampliação da área delimitada pelo retângulo na Figura 4.17A, é possível observar lamelas individuais de MMT, que apresentam baixo contraste como é típico desta argila cujas lamelas possuem aproximadamente 1 nm de espessura. Esse resultado comprova a boa estabilidade das dispersões como indicado pelos resultados de DLS.

Figura 4.17 – (A) Imagem de TEM das partículas de MMT (5 g L^{-1}) complexadas com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (6,5 g L^{-1}) em pH 5. **(B)** Ampliação da área delimitada pelo retângulo na imagem da esquerda. As barras de escala equivalem a 1000 nm.



Fonte: produção do próprio autor.

4.2.4. Conclusões

A interação dos macroagentes RAFT sintetizados neste trabalho e a MMT foi estudada por meio de isotermas de adsorção, as quais foram ajustadas por diferentes modelos. O macroagente RAFT não iônico P(PEGA$_{4}$-*co*-BA$_{3}$)-CTPPA apresentou maior afinidade pela superfície da MMT do que os macroagentes RAFT à base de AA. Sua isoterma, que pôde ser bem ajustada pelo modelo de Langmuir, sugere a formação de uma monocamada na superfície das lamelas de argila. Por sua vez, os macroagentes RAFT à base de AA interagiram mais fortemente com a MMT em pH ácido do que em pH alcalino, o que foi atribuído à menor repulsão eletrostática entre a argila e as cadeias de macroagente RAFT. As isotermas do P(AA$_{4}$-*co*-PEGA$_{4}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA e do P(AA$_{9}$-*co*-PEGA$_{9}$-*co*-BA$_{9}$)-CTPPA apresentaram platôs mais elevados em meio ácido, alcançando capacidades de adsorção máxima maiores do que a do P(PEGA$_{4}$-*co*-BA$_{3}$)-CTPPA.

Os macroagentes RAFT à base de DMAEMA apresentaram maior afinidade pela MMT devido às interações eletrostáticas. As partículas de argila na presença dos macroagentes RAFT catiônicos sofreram inversão de carga e suspensões estáveis de partículas complexadas puderam ser obtidas com todos os macroagentes RAFT catiônicos sintetizados, sendo que os de maiores massas molares e menores cationicidade foram mais

efetivos na estabilização dos complexos, provavelmente devido à maior fração de segmentos na forma de laços e caldas.

A adsorção dos macroagentes RAFT contendo unidades quaternizadas de DMAEMA foi mais alta do que as do não quaternizados. Dentre estes, o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA foi o que apresentou maior adsorção. As isotermas de todos os macroagentes RAFT catiônicos foram razoavelmente bem ajustadas pelo modelo BET. Elas não apresentaram platô bem definido e a quantidade adsorvida aumentou com a concentração de adsorvato, o que pode estar ligado tanto à configuração das cadeias adsorvidas em alta concentração quanto à formação de multicamadas de macroagente RAFT na superfície da argila.

4.3. Síntese de látices híbridos utilizando macroagentes RAFT à base de AA/PEGA/BA

O estudo de adsorção mostrou que os macroagentes RAFT à base de AA, PEGA e BA foram capazes de interagir com a superfície da MMT. Além disso, é necessário que eles sejam capazes de estabilizar os látices híbridos, pois não serão utilizados surfatantes ou qualquer outro tipo de estabilizante coloidal nas sínteses. Eles devem também induzir a polimerização na superfície inorgânica para que as lamelas da argila sejam encapsuladas mediante o crescimento das cadeias de macroagente RAFT adsorvidas sobre elas.

4.3.1. P(AA$_{4}$-*co*-PEGA$_{4}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA e P(AA$_{9}$-*co*-PEGA$_{9}$-*co*-BA$_{9}$)-CTPPA

Os macroagentes RAFT P(AA$_{4}$-*co*-PEGA$_{4}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA (MR2) e P(AA$_{9}$-*co*-PEGA$_{9}$-*co*-BA$_{9}$)-CTPPA (MR3) foram sintetizados com unidades monoméricas aleatoriamente distribuídas com o objetivo de evitar a formação espontânea de micelas na fase aquosa da dispersão de MMT/macroagente RAFT, o que faria com que a polimerização acontecesse preferencialmente no interior hidrofóbico das micelas, coibindo assim a

polimerização na superfície da argila. As principais características dos látices híbridos preparados com esses macroagentes RAFT são apresentadas na Tabela 4.6 e na Tabela 4.7 respectivamente.

Tabela 4.6 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando 3,6 mmol L^{-1} de P(AA_4-*co*-PEGA_4-*co*-BA_4)-CTPPA (MR2), MMA/BA = 10/1 g/g, [ACPA]/[MR2] = 0,3 mol/mol, MMT = 5 g L^{-1} a 70 ºC.

Exp.	$\tau_{teórico}$[a] (% m/m)	MMT[b] (% m/m_{Mon})	pH	*Conv.*[c] (%)	$Z_{av,i}/poly_i$[d] (nm/ -)	$Z_{av,f}/poly_f$[e] (nm/ -)	Estab.[f]
R01	10	5	8	83	193/0,23	179/0,95	-
R02	5	10	8	82	215/0,24	99/0,46	+
R03	5	10	6	49	216/0,21	161/0,35	+
R04	5	10	5	50	239/0,25	3254/0,83	-

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. Látices com 10% em massa: monômero foi alimentado a 0,4 mL h^{-1} durante 6,5 h. Látices com 5% em massa: monômero foi alimentado a 0,4 mL h^{-1} durante 3,25 h. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização. [f] Estabilidade.

Fonte: produção do próprio autor.

Os látices foram sintetizados utilizando uma mistura monomérica com razão mássica MMA/BA = 10/1 para que a T_g do polímero formado fosse maior do que a temperatura reacional (T_R), evitando assim que a mobilidade das cadeias poliméricas permitisse a migração das lamelas hidrofílicas de MMT para a interface polímero/água (ALI et al., 2009). Inicialmente, os látices foram sintetizados em pH 8 para aproveitar ao máximo o potencial estabilizante dos macroagentes RAFT ($pK_{a,PAA}$ ~ 4,5) (PRADIP et al., 1991) e seu teor de sólidos foi fixado em 10% (m/m) (valor teórico levando-se em conta apenas o polímero que seria formado se a conversão dos monômeros atingisse 100%). Em todas as sínteses, a concentração de MMT foi 5 g L^{-1}. Na Figura 4.18 são apresentados a evolução da conversão com o tempo e o tamanho de partículas (Z_{av}) em função da conversão das reações realizadas com ambos os macroagentes RAFT.

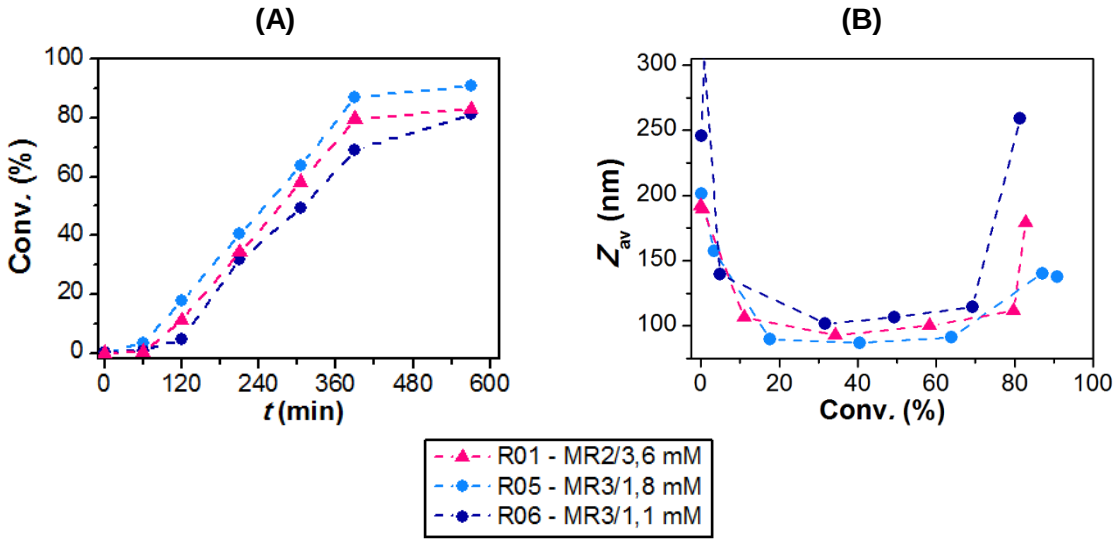
Tabela 4.7 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante utilizando P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (MR3), MMA/BA = 10/1 g/g, MMT = 5 g L^{-1} a 70 ºC.

Exp.	$\tau_{teórico}$[a] (% m/m)	MMT[b] (% m/m_{Mon})	[MR3] (mmol L^{-1})	[ACPA]/[MR3] (mol/mol)	pH	T_R (°C)	*Conv.*[c] (%)	$Z_{av,i}/poly_i$[d] (nm/ -)	$Z_{av,f}/poly_f$[e] (nm/ -)	Estabilidade
R05	10	5	1,8	0,3	8	70	91	203/0,21	138/0,48	+
R06	10	5	1,1	0,3	8	70	81	246/0,30	319/0,51	-
R07	5	10	1,1	0,3	8	70	71	214/0,24	113/0,45	+
R08	5	10	1,1	0,3	5	70	59	217/0,23	193/0,20	+
R09	5	10	1,1	0,3	4	70	39	221/0,22	6710/0,31	-
R10	5	10	1,1	0,3	5	80	55	216/0,21	235/0,30	+
R11	5	10	1,1	0,7	5	70	39	220/0,22	3000/1,00	-
R12	5	10	2,2	0,7	5	70	43	212/0,21	6400/0,66	-
R13	5	10	4,4	0,7	5	70	76	213/0,24	3300/0,46	-
R14	5	10	2,2	0,7	5,5	70	67	209/0,22	870/1,00	-
R15	5	10	2,2	0,7	6	70	84	206/0,23	141/0,35	+
R16	5	10	2,2	0,7	5,5[f]	70	77	210/0,20	186/0,31	+

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. Látices com 10% em massa: monômero foi alimentado a 0,4 mL h^{-1} durante 6,5 h. Látices com 5% em massa: monômero foi alimentado a 0,4 mL h^{-1} durante 3,25 h. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização. [f] O pH do meio reacional foi ajustado para 7,0 com a injeção de 1 mL de solução de NaOH depois de uma hora de reação.

Fonte: produção do próprio autor.

Figura 4.18 – **(A)** Evolução da conversão com o tempo e **(B)** tamanho de partículas em função da conversão das reações realizadas com o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR2) e com o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (MR3) utilizando 10% (m/m) de monômero em pH 8.



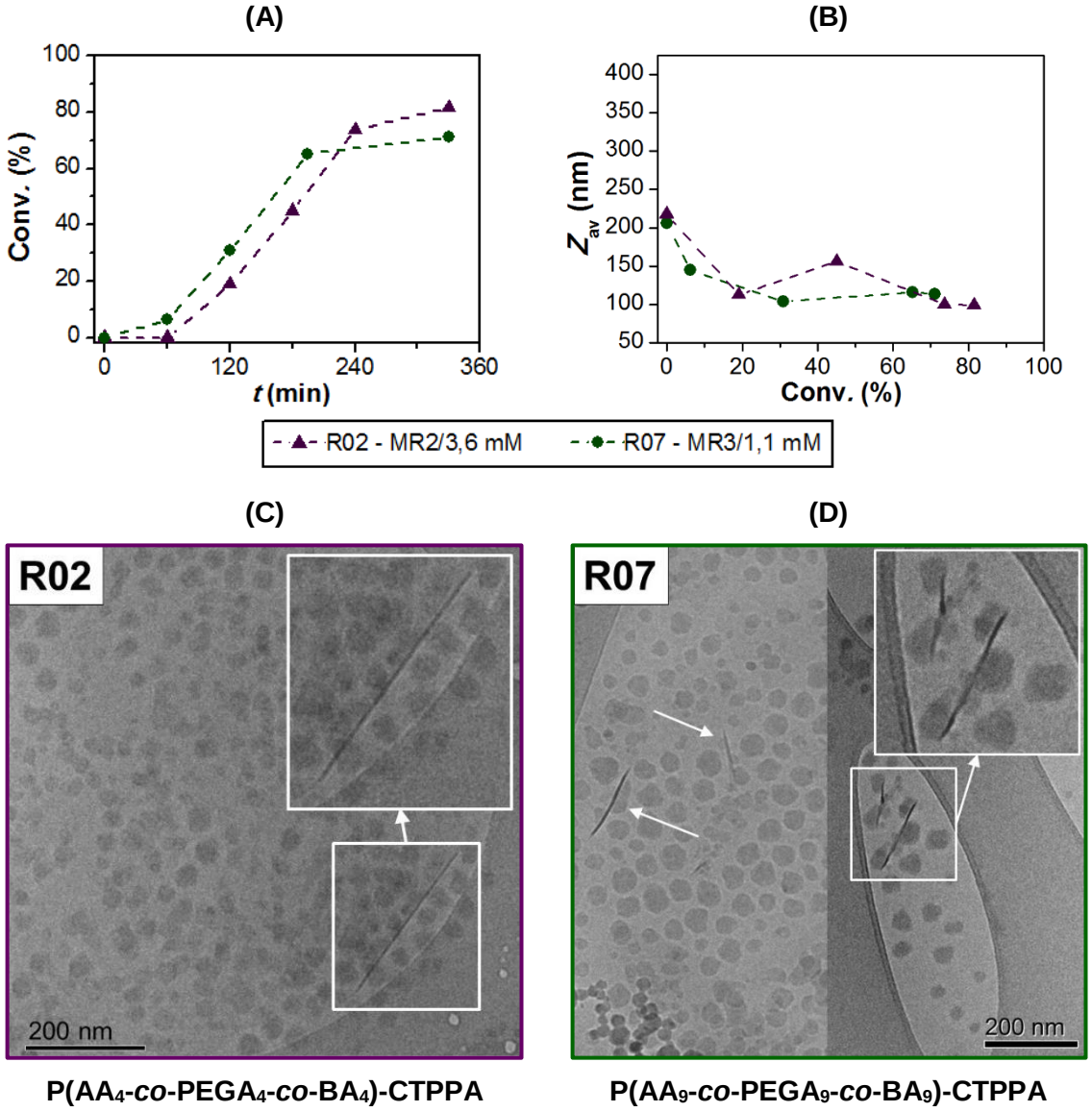
Fonte: produção do próprio autor.

Durante a síntese do látex preparado com 11,3 g L^{-1} de P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA (R01; 3,6 mmol L^{-1}), o valor de Z_{av} diminuiu consideravelmente de 200 nm (0% de conversão) para 93 nm (~ 34% de conversão) (Figura 4.18B), o que sugere que houve formação de partículas poliméricas livres na água via autoagregação induzida pela polimerização (PISA) do P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA uma vez que, no início da reação, aproximadamente 89% do macroagente RAFT estava dissolvido na água. Em seguida, o valor de Z_{av} aumentou gradativamente até atingir 112 nm (~ 84% de conversão), indicando o crescimento das partículas. No final da reação, o valor de Z_{av} aumentou bruscamente até atingir 179 nm e o valor de *poly* alcançou 0,95 (quanto maior o valor deste parâmetro em um intervalo de 0 a 1, maior a dispersão da distribuição do tamanho de partículas), o que sugere que houve agregação das partículas híbridas. Um dia após a preparação do látex R01, uma quantidade considerável de polímero havia sedimentado, confirmando a perda de estabilidade. O látex preparado com a mesma concentração mássica de P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (R05; 11,3 g L^{-1}; 1,8 mmol L^{-1}) apresentou boa estabilidade coloidal. O valor de Z_{av} com a conversão desta reação evoluiu de forma semelhante à observada na reação com o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA. Entretanto, no final da síntese, o aumento de Z_{av} foi menor, indicando que houve baixa agregação das partículas híbridas. O látex R05 permaneceu estável e não sedimentou após a síntese. O fato

do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA ter sido mais efetivo para estabilizar as partículas dos látices híbridos pode estar relacionado à sua maior massa molar (CENACCHI-PEREIRA, 2014). Para avaliar se uma menor concentração de P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTP poderia estabilizar látices com 10% (m/m) de sólidos, uma nova síntese foi realizada com 6,7 g L^{-1} desse macroagente RAFT (R06; 1,1 mmol L^{-1}). Entretanto, o látex R06 perdeu estabilidade. Todas as reações alcançaram elevadas conversões finais (Figura 4.18A). A reação R01 (MR2; 3,6 mmol L^{-1}) apresentou um maior tempo de inibição em relação à reação R05 (MR3; 1,1 mmol L^{-1}). No mecanismo PISA, o período de inibição tem sido descrito como o período necessário para o bloco hidrofóbico atingir a massa molar necessária para que o copolímero em bloco comece a autoagregar e formar partículas (CHARLEUX et al., 2012). Como a reação R01 foi realizada com uma maior concentração molar de macroagente RAFT, o tempo necessário para a formação de partículas deve ter sido maior.

Com o objetivo de preparar látices estáveis com o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA, a quantidade de monômero utilizada nas sínteses foi reduzida para 5% (m/m) e a concentração de macroagente RAFT foi mantida em 11,3 g L^{-1} (R02; 3,6 mmol L^{-1}). Utilizando o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA, um látex também foi preparado com 5% (m/m) de monômero e 6,7 g L^{-1} de macroagente RAFT (R07; 1,1 mmol L^{-1}) (nessa síntese, a razão de macroagente RAFT para monômero foi ligeiramente maior do que a utilizada na reação R05, que resultou em um látex estável). Os látices sintetizados com 5% (m/m) de monômero apresentaram boa estabilidade. As análises de DLS sugeriram a formação de partículas livres na fase aquosa (diminuição do valor de Z_{av} durante a síntese) e a ausência de agregação das partículas híbridas durante a reação (não houve aumento brusco do valor de Z_{av}) (Figura 4.19B). Ambos os látices R02 e R07 foram caracterizados por *cryo*-TEM (Figura 4.19) (nas micrografias, as lamelas de MMT perpendiculares ao feixe de elétrons aparecem como traços mais escuros).

Figura 4.19 - (A) Evolução da conversão com o tempo e **(B)** tamanho de partículas em função da conversão das reações realizadas com o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR2) e com o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (MR3) utilizando 5% (m/m) de monômero em pH 8. **(C)(D)** Imagens de *cryo*-TEM dos látices híbridos: (C) R02 (MR2 = 3,6 mM) e (D) R07 (MR3 = 1,1 mM).



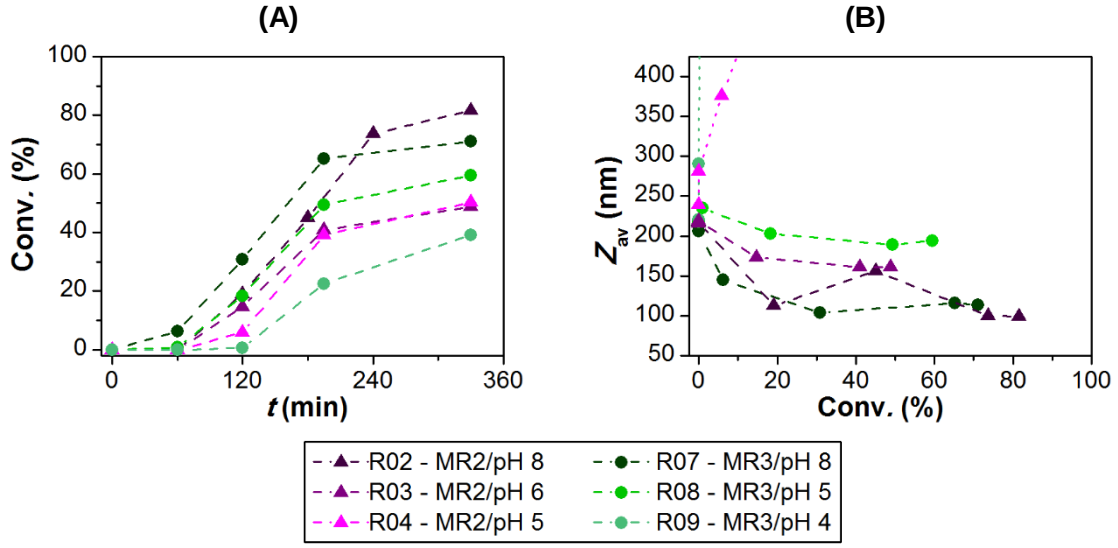
Fonte: produção do próprio autor.

As análises de *cryo*-TEM dos látices R02 e R07 mostram que algumas partículas poliméricas foram formadas na superfície da MMT, mas o polímero formado não foi suficiente para encapsular as lamelas da argila. Uma enorme quantidade de partículas poliméricas livres também foi identificada, o que corrobora os resultados de DLS. Essas partículas livres provavelmente foram formadas pelo mecanismo PISA, pois no início das reações R02 e R07, aproximadamente 89% do P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e 80% do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA, respectivamente, estavam dissolvidos na água.

Lamelas de MMT livres (sem a presença de polímero em sua superfície) também foram identificadas nas análises de ambos os látices, o que pode ser resultado da dessorção de macroagente RAFT da superfície da argila durante a polimerização.

Os resultados do estudo de adsorção mostraram que a diminuição do pH favorece a adsorção dos macroagentes RAFT à base de AA sobre a MMT e aumenta a afinidade entre adsorvato e adsorvente. Portanto, com o objetivo de induzir a polimerização na superfície da MMT, o pH das sínteses utilizando o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA foi diminuído mantendo o teor de sólidos em 5% (m/m) (Figura 4.20).

Figura 4.20 – (A) Evolução da conversão com o tempo e **(B)** tamanho de partículas em função da conversão das reações realizadas com o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR2) (MR2 = 3,6 mmol L^{-1}) e com o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (MR3) (MR3 = 1,1 mmol L^{-1}) utilizando 5% (m/m) de monômero variando o valor do pH do meio reacional.



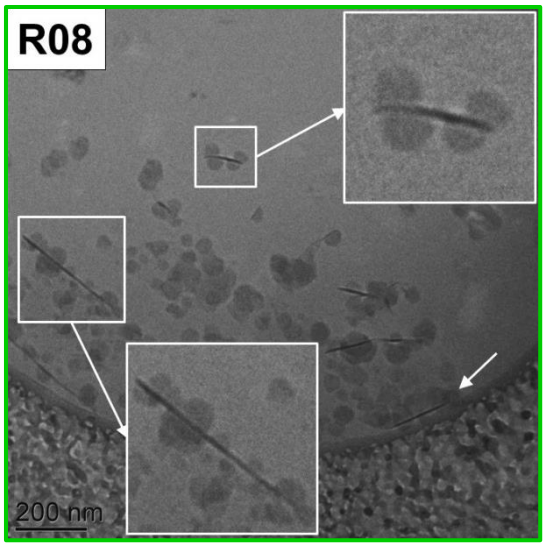
Fonte: produção do próprio autor.

O látex sintetizado em pH 6 com 3,6 mmol L^{-1} de P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA (R03), análogo ao látex R02 preparado em pH 8, apresentou boa estabilidade. Contudo, durante a síntese do látex R03, o tamanho de partículas diminuiu, indicando a formação de um grande número de partículas poliméricas livres na fase aquosa (Figura 4.20B). Na tentativa de aumentar ainda mais a interação entre o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA e a MMT, o pH do meio reacional foi reduzido para 5 (R04), no qual aproximadamente 74% do macroagente RAFT inicialmente adicionado ao meio reacional

permaneceu dissolvido na fase aquosa, contra 89% no caso da síntese análoga R02 realizada em pH 8. Entretanto, a diminuição do pH para 5 provocou a perda de estabilidade do látex.

O látex sintetizado em pH 5 com 1,1 mmol L^{-1} de P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (R08), análogo ao látex R07 preparado em pH 8, apresentou boa estabilidade. Esse resultado confirma que o macroagente RAFT de maior massa molar foi mais efetivo na estabilização dos látices híbridos. Na tentativa de aumentar ainda mais a afinidade do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA pela MMT, o pH da reação foi diminuído para 4 (R09). Entretanto, o látex perdeu estabilidade no início da síntese.

Figura 4.21 – Imagem de *cryo*-TEM do látex híbrido R08 sintetizado com P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (MR3) (MR3 = 1,1 mmol L^{-1}) com teor de sólidos de 5% (m/m) em pH 5 a 70 ºC.



Fonte: produção do próprio autor.

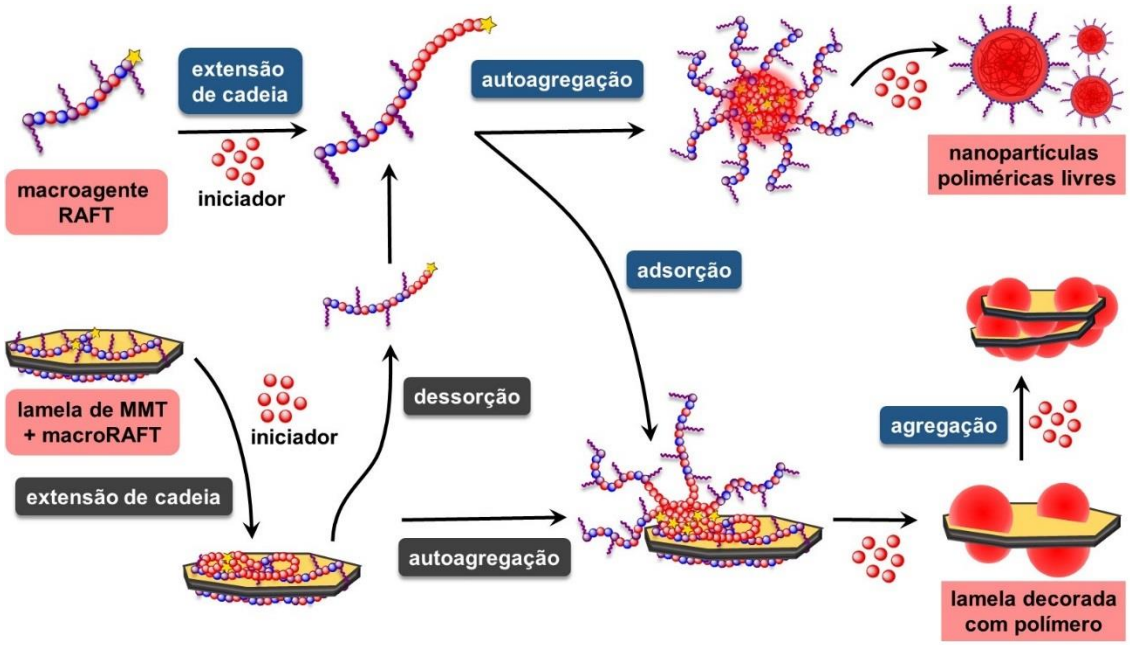
O látex R08 foi caracterizado por *cryo*-TEM (Figura 4.21). A análise revelou uma morfologia bastante semelhante à do látex R07 preparado em meio alcalino (Figura 4.19D): lamelas de MMT decoradas com partículas poliméricas e uma grande quantidade de partículas poliméricas livres. Entretanto, no látex R08 não foram identificadas lamelas de MMT livres como no látex R07, o que confirma que a diminuição do pH promoveu a polimerização na superfície da argila, mas não o suficiente para que as lamelas fossem encapsuladas uniformemente. No início da reação R08, aproximadamente 58% do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA adicionado ao meio reacional estava dissolvido na água, uma porcentagem relativamente bem menor do que os 80% referentes à preparação do látex R07. (NGUYEN et al., 2008), que encapsularam nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) por

meio da polimerização em emulsão via RAFT, mostraram que o macroagente RAFT de P(AA-*co*-BA) livre na fase aquosa não afetou o processo de encapsulação, pois aproximadamente 75% do macroagente RAFT adicionado ao meio reacional estava dissolvido na água no início da polimerização, dos quais 19% adsorveram sobre as partículas híbridas de P(MMA-*co*-BA)/TiO_2 durante a síntese. (ALI et al., 2009), que prepararam látices híbridos constituídos exclusivamente de partículas de Gibbsita encapsuladas em uma camada de P(MMA-*co*-BA) utilizando um macroagente RAFT de P(AA-*co*-BA), mostraram que, além das partículas híbridas, partículas poliméricas livres também foram formadas na fase aquosa durante a alimentação de monômero. Entretanto, no final da alimentação de monômero, as partículas poliméricas livres haviam completamente desaparecido, o que indica que elas migraram para a superfície das partículas híbridas durante a encapsulação. No caso do látex R08, partículas poliméricas livres foram formadas na fase aquosa, enquanto as lamelas de MMT foram apenas parcialmente recobertas com polímero. Portanto, a maior parte do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA livre deve ter sido preferencialmente consumido na formação de partículas poliméricas estáveis na água e apenas uma pequena parte deve ter adsorvido na superfície da MMT durante a extensão de cadeia, limitando a formação de polímero sobre as lamelas. É possível também que, durante a polimerização, parte do macroagente RAFT adsorvido sobre a MMT tenha dessorvido e migrado para a água, onde deve ter sido consumido na formação de partículas poliméricas livres. Esses eventos estão representados no esquema mostrado na Figura 4.22..

Além de levar à perda de estabilidade dos látices híbridos, a redução do pH do meio reacional provocou a diminuição da conversão final das reações realizadas com o P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA (R02, R03, R04, Tabela 4.6) e com o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA (R07, R08, R09, Tabela 4.7). A comparação da cinética das reações R07 e R08 também mostra que a reação em meio ácido apresentou um tempo de inibição em relação à reação realizada em meio alcalino. Para que a encapsulação seja efetiva, é ideal que a polimerização em emulsão seja realizada em condição de escassez de monômero no meio reacional a fim de evitar uma alta concentração de monômero na matriz, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas (efeito plastificante) e possibilita a migração das lamelas hidrofílicas de argila para a interface polímero/água (MBALLA MBALLA; HEUTS; VAN HERK, 2013). O excesso de monômero no meio reacional pode ainda causar a partição do macroagente RAFT entre as fases aquosa e orgânica (gotas de monômero), diminuindo assim a quantidade de macroagente RAFT disponível na água para estabilizar as partículas híbridas em formação, o que pode levar à agregação das partículas (GUIMARÃES

et al., 2014). Além disso, o acúmulo de monômero na fase aquosa pode ter levado à formação de partículas poliméricas livres na fase aquosa pelo mecanismo de nucleação homogênea devido ao fato do MMA ser um monômero relativamente hidrofílico, o que explicaria, em partes, o grande número de partículas poliméricas livres observadas nas imagens de *cryo*-TEM. Essas partículas podem ter consumido parte do macroagente RAFT disponível no sistema para sua estabilização levando à perda de estabilidade das partículas híbridas.

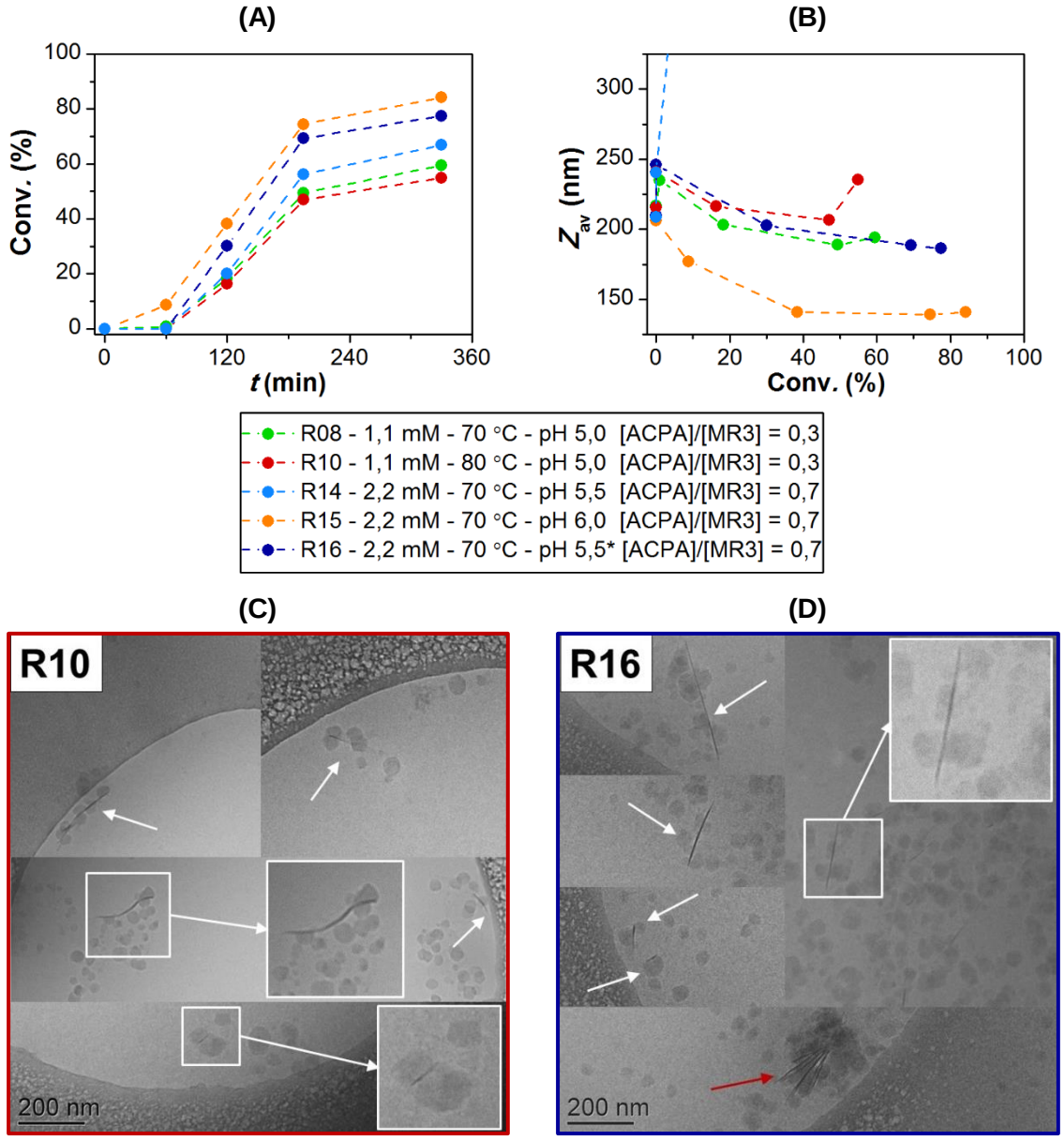
Figura 4.22 – Esquema simplificado da síntese de látices híbridos de P(MMA-co-BA)/MMT por meio da polimerização em emulsão utilizando macroagentes RAFT à base de AA/PEGA/BA.



Fonte: produção do próprio autor.

Com o objetivo de aumentar a taxa de polimerização das sínteses realizadas com o P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA e, consequentemente, evitar o acúmulo de monômero no meio reacional, a temperatura de reação (T_R) foi aumentada de 70 ºC (R08) para 80 ºC (R10), mantendo o pH em 5 e utilizando 1,1 mmol L^{-1} de macroagente RAFT. Entretanto, o aumento do valor de T_R em 10 ºC praticamente não influenciou a cinética da reação (Figura 4.23A). A análise de *cryo*-TEM do látex sintetizado a 80 ºC (Figura 4.23C) revelou uma morfologia semelhante à do látex sintetizado a 70 ºC (Figura 2.26). Portanto, os demais látices híbridos, preparados variando o aumento da conversão final foram sintetizados à 70 °C.

Figura 4.23 – (A) Evolução da conversão com o tempo e **(B)** tamanho de partículas em função da conversão das reações realizadas com P(AA$_9$-*co*-PEGA$_9$-*co*-BA$_9$)-CTPPA (MR3) utilizando 5% (m/m) de monômero para diversos valores de concentração de macroagente RAFT, temperatura de reação, pH e razão molar [ACPA]/[MR3]. **(C)(D)** Imagens de *cryo*-TEM dos látices híbridos (C) R10 e (D) R16.



Fonte: produção do próprio autor.

A razão molar do iniciador ACPA para P(AA$_9$-*co*-PEGA$_9$-*co*-BA$_9$)-CTPPA foi aumentada de 0,3 (R08) para 0,7 (R11) mantendo o pH em 5 com o objetivo de aumentar a conversão final das reações preparadas com 5% (m/m) de monômero. Entretanto, o látex R11 perdeu estabilidade após 1 h de reação. Na tentativa de preparar látices estáveis com [ACPA]/[MR3] = 0,7 mol/mol; a concentração de macroagente RAFT foi aumenta de 1,1

para 4,4 mmol L^{-1} (R11, R12, R13, Tabela 4.7). Entretanto, todos os látices perderam estabilidade após 1 h de reação. Durante a síntese do látex estável R08 ([MR3] = 1,1 mmol L^{-1}; [ACPA]/[MR3] = 0,3 mol/mol), o tamanho de partículas sofreu um ligeiro aumento no início da reação, seguido da diminuição no valor de Z_{av}, o qual é associado ao surgimento de partículas poliméricas livres na fase aquosa (Figura 4.23B). Nas sínteses dos látices R11, R12, R13 ([ACPA]/[MR3] = 0,7 mol/mol), o valor de Z_{av} aumentou continuamente até a completa desestabilização dos látices híbridos. O aumento da razão de iniciador para macroagente RAFT pode ter promovido a polimerização na superfície das lamelas de MMT, que se tornaram relativamente mais hidrofóbicas à medida que a polimerização avançou, fazendo com que uma maior quantidade de macroagente RAFT fosse necessária para estabilizar as partículas híbridas. Como essa quantidade de macroagente RAFT não deve ter sido suprida devido ao fato do macroagente RAFT dissolvido na água no início da polimerização ter sido preferencialmente consumido na formação de partículas poliméricas livres e estáveis, as partículas híbridas se agregaram até a completa desestabilização da dispersão. O pH das reações foi então variado na tentativa de obter látices híbridos com [ACPA]/[MR3] = 0,7 mol/mol. Com a concentração de P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA fixa em 2,2 mmol L^{-1}, o pH das reações foi aumentado até 6 (R14, R15). O látex sintetizado em pH 5,5 (R14) perdeu estabilidade uma hora após o início da reação como pode ser visto na Figura 4.23B, que mostra a evolução do tamanho de partículas com a conversão. O látex sintetizado em pH 6 (R15) apresentou boa estabilidade e a conversão final de monômero foi de 84%. Como a adsorção e a afinidade entre o macroagente RAFT e a MMT em pH 6 são menores devido ao maior grau de ionização do P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA, a polimerização deve ter acontecido predominantemente na água, o que não afetou a estabilidade dos látices. Com o objetivo de preparar um látex estável com [ACPA]/[MR3] = 0,7 (mol/mol) no menor valor de pH possível, uma reação foi realizada partindo-se de uma dispersão com pH igual a 5,5, o qual foi ajustado para 7 uma hora após o início da síntese (R16) na tentativa de impedir a desestabilização da dispersão. O látex sintetizado utilizando essa estratégia apresentou boa estabilidade e a conversão final foi de 77% (Figura 4.23D). Na Figura 4.23D são apresentadas imagens de *cyo*-TEM do látex R16, nas quais podem ser vistas lamelas de MMT decoradas com partículas poliméricas. Nas análises de *cryo*-TEM também foram identificadas agregados constituídos de várias lamelas de MMT alinhadas (face-face) e polímero (indicadas por uma seta vermelha), as quais podem ter sido originadas na primeira hora de reação quando o pH era 5,5. Esses resultados sugerem que a diminuição da conversão nos látices pode estar relacionada a perda de estabilidade dos látices, o que

promoveria a agregação das partículas híbridas, reduzindo o número de partículas no sistema.

4.3.2. P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA

O macroagente RAFT não iônico P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (MR1) também foi sintetizado com unidades aleatórias de PEGA e BA para evitar a presença de micelas no meio reacional no início da polimerização, o que poderia coibir a polimerização na superfície das lamelas de MMT. Dentre os macroagentes RAFT à base de AA, PEGA e BA, o P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA é o menos hidrofílico e o que apresentou maior afinidade pela superfície da MMT. As reações nas quais esse macroagente RAFT foi utilizado são mostradas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante utilizando P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (MR1) e P(AA$_9$-*co*-PEGA$_9$-*co*-BA$_9$)-CTPPA (MR3), MMA/BA = 10/1 g/g, [ACPA]/[MR1+MR3] = 0.3 mol/mol, MMT = 5 g L^{-1} a 70 ºC, $\tau_{teórico}$[a] = 5% (m/m), MMT[b] = 10% (m/m$_{Mon}$).

Exp.	[MR1] (mmol L^{-1})	[MR3] (mmol L^{-1})	pH	*Conv.*[c] (%)	$Z_{av,i}$/*poly*$_i$[d] (nm/ -)	$Z_{av,f}$/*poly*$_f$[e] (nm/ -)	Estabilidade
R17	2,1	0	8	72	215/0,25	388/0,72	-
R18	2,6	2,4	5,5	77	209/0,22	233/0,29	+

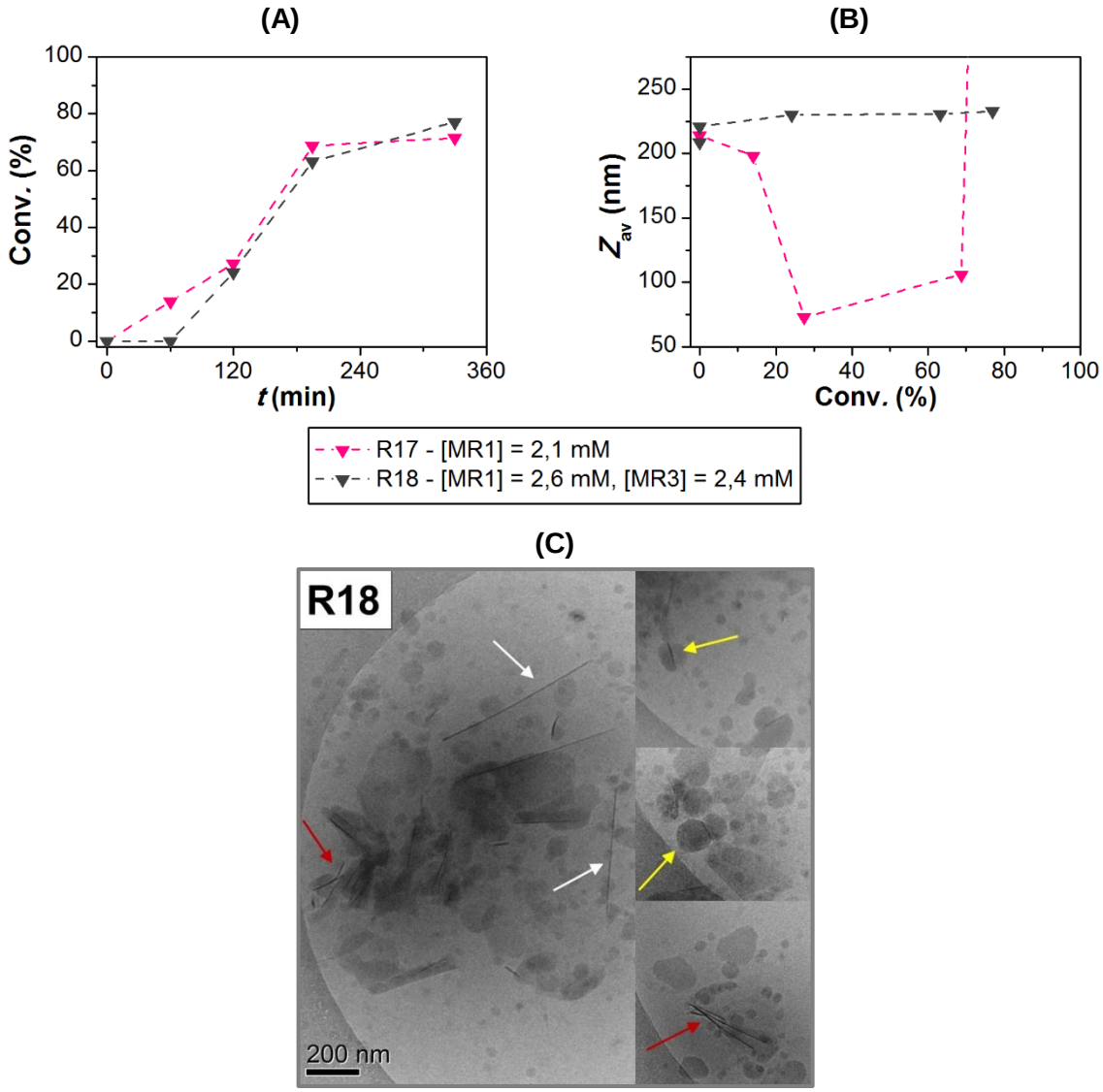
[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização.

Fonte: produção do próprio autor.

O látex sintetizado com 8,0 g L^{-1} de P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (R17; 2,1 mmol L^{-1}) perdeu estabilidade como mostram a evolução do tamanho de partículas com a conversão (Figura 4.24B) e o elevado valor de *poly* no final da polimerização (Tabela 4.8). De acordo com a isoterma de adsorção correspondente, no início da reação R17, a superfície da MMT estava saturada de P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA e 76% do macroagente RAFT estava dissolvido na fase aquosa. A perda de estabilidade do látex R17 pode estar

relacionada ao fato do P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA não poder conferir estabilidade eletrostática às partículas híbridas devido à ausência de unidades ionizáveis em sua estrutura.

Figura 4.24 – **(A)** Evolução da conversão com o tempo e **(B)** tamanho de partículas em função da conversão das reações realizadas com P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (MR1) e P(AA$_9$-*co*-PEGA$_9$-*co*-BA$_9$)-CTPPA (MR3) utilizando 5% (m/m) de monômero. **(C)** Imagens de *cryo*-TEM do látex R18.



Fonte: produção do próprio autor.

Com o intuito de obter látices estáveis utilizando o P(PEGA$_4$-*co*-BA$_3$)-CTPPA (MR1), o macroagente RAFT P(AA$_9$-*co*-PEGA$_9$-*co*-BA$_9$)-CTPPA (MR3) foi utilizado em conjunto com o primeiro para estabilizar látices preparados com 5% (m/m) de monômero (R18). A concentração total de macroagente RAFT utilizada foi de 23,3 g L^{-1} (MR1 = 9,7 g L^{-1}; MR3 = 13,6 g L^{-1}) e a reação foi conduzida em pH 5,5. O látex R18 permaneceu estável

durante a síntese. O tamanho de partículas aumentou ligeiramente no início e depois permaneceu constante ao longo da reação (Figura 4.24B). As imagens de *cryo*-TEM desse látex são apresentadas na Figura 4.24C. Partículas com diversas morfologias foram obtidas. Como nos demais látices híbridos sintetizados utilizando macroagentes RAFT à base de AA/PEGA/BA, é possível identificar lamelas de argila decoradas com partículas poliméricas (indicadas por setas brancas). A polimerização sobre algumas lamelas menores de MMT (em torno de 100 nm) levou à formação de partículas do tipo *dumbell* (indicadas por setas amarelas). Partículas contendo mais de uma lamela de MMT também foram encontradas (indicadas por setas vermelhas), as quais podem ter surgido em decorrência da agregação de partículas híbridas durante a polimerização. Partículas poliméricas livres de diversos diâmetros também foram identificadas nas imagens.

4.3.3. PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA

O PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR5) apresenta uma estrutura diferente dos demais macroagentes RAFT. Ele possui um bloco de PEGA e BA capaz de adsorver na superfície da MMT e um extenso bloco de AA que permanece "boiando" em solução, o qual deverá estabilizar as partículas híbridas durante a síntese dos látices.

Tabela 4.9 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos do tipo polímero/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando 1,2 mmol L^{-1} de PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR5), [ACPA]/[MR5] = 0,3 mol/mol, $\tau_{teórico}$[a] = 10% (m/m), MMT[b] = 5% (m/m_{Mon}) (5,0 g L^{-1}) a 70 ºC.

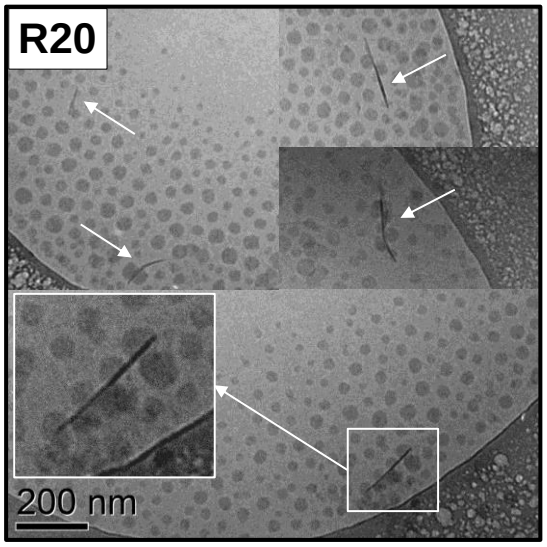
Exp.	Monômeros (razão mássica)	pH	*Conv.*[c] (%)	$Z_{av,i}$/$poly_i$[d] (nm/ -)	$Z_{av,f}$/$poly_f$[e] (nm/ -)	Estabilidade
R19	MMA/BA (10/1)	8	85	223/0,24	97/0,28	+
R20	MMA/BA (10/1)	5	75	221/0,24	95/0,50	+
R21	St/BA (10/1)	8	62	244/0,26	50/0,14	+

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização.

Fonte: produção do próprio autor.

As reações realizadas com esse macroagente RAFT são apresentados na Tabela 4.9. Em todas as sínteses, foi utilizada uma concentração de PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA igual a 8,5 g L^{-1} e 10% (m/m) de monômero. As reações realizadas com uma mistura monomérica de MMA/BA em pH 8 (R19) e pH 5 (R20) apresentaram boa estabilidade e atingiram conversões relativamente elevadas, o que demonstra que esse macroagente RAFT, em comparação com os demais, conseguiu estabilizar melhor os látices híbridos. As imagens de *cryo*-TEM do látex R20 (Figura 4.25) revelaram a presença de lamelas de MMT decoradas com polímero e uma enorme quantidade de partículas poliméricas livres. As partículas híbridas não apresentaram uma morfologia homogênea. Algumas lamelas apresentaram várias partículas poliméricas, enquanto outras apenas algumas.

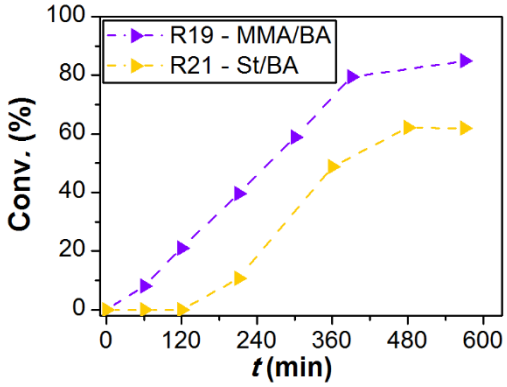
Figura 4.25 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R20 sintetizado com PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR5) (MR5 = 1,2 mmol L^{-1}) com teor de sólidos de 10% (m/m) em pH 5.



Fonte: produção do próprio autor.

Um látex híbrido também foi sintetizado com uma mistura monomérica de estireno (St) e BA (R21), em condições semelhantes à da reação R19, realizada com uma mistura de MMA/BA. A reação R21 apresentou um elevado tempo de inibição em relação à reação R19 (Figura 4.26) (a amostra retirada com 120 min de reação para análise da conversão apresentou separação de fases).

Figura 4.26 – **(A)** Evolução da conversão com o tempo das reações realizadas com PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA (MR5) utilizando 10% (m/m) de monômero em pH 8. R19 (MMA/BA = 10/1 g/g). R21 (St/BA = 10/1 g/g).



Fonte: produção do próprio autor.

4.3.4. Conclusões

Os macroagentes RAFT à base de AA/PEGA/BA foram utilizados na preparação de látices híbridos contendo MMT. Parâmetros como a concentração de monômero, o pH, a concentração de macroagente RAFT e a razão mássica de iniciador para macroagente RAFT foram variados. As análises de *cryo*-TEM dos látices revelaram que partículas poliméricas foram formadas sobre a argila (lamelas decoradas com polímero). Entretanto, a quantidade de polímero formada não foi suficiente para a completa encapsulação do material inorgânico. Em todas as imagens de *cryo*-TEM, uma grande quantidade de partículas poliméricas livres foi identificada, o que mostra que a polimerização ocorreu preferencialmente na fase aquosa. Esses resultados sugerem que a afinidade dos macroagentes RAFT pela argila pode não ter sido o suficiente para garantir o sucesso da encapsulação.

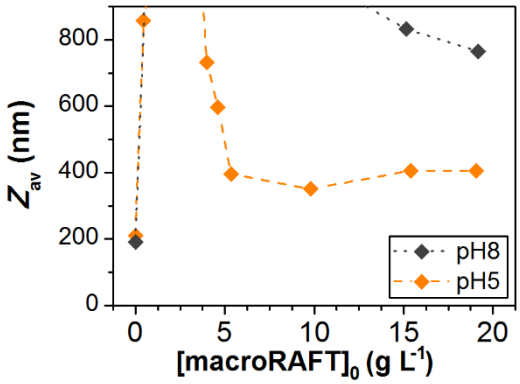
4.4. Síntese de látices híbridos utilizando macroagentes RAFT catiônicos à base de DMAEMA/PEGA/BA

A utilização de macroagentes RAFT à base de AA/PEGA/BA na síntese de látices híbridos contendo MMT não possibilitou a encapsulação das lamelas da argila. Foram empregados macroagentes RAFT com diferentes estruturas e composições, e diferentes parâmetros experimentais foram variados como pH do meio reacional, concentração de macroagente RAFT e razão de iniciador para macroagente RAFT, mas apenas lamelas de MMT decoradas com nanopartículas poliméricas foram obtidas. Portanto, macroagentes RAFT catiônicos contendo unidades ionizáveis de DMAEMA foram utilizados na síntese de látices híbridos. De fato, esses macroagentes RAFT apresentaram uma forte afinidade pela superfície da argila e possibilitaram a preparação de dispersões estáveis de complexos de MMT/macroagente RAFT em meio ácido.

4.4.1. P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA e P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA

Em pH 8, tanto as faces como as bordas das lamelas de MMT estão carregadas negativamente, o que possibilitaria a adsorção do P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (qMR6) em toda a superfície da argila uma vez que esse macroagente RAFT contem grupos amino quaternizados e, portanto, apresenta carga positiva independente do pH. Entretanto, não foi possível obter dispersões estáveis de MMT/P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA em pH 8 como mostra o gráfico do tamanho de partícula (Z_{av}) dos complexos em função da concentração de macroagente RAFT (Figura 4.27). A dispersão mais estável que pôde ser preparada, ou seja, aquela cujo tamanho de partícula dos complexos mais se aproximou do valor de Z_{av} da MMT pura dispersa em água, apresentou partículas de aproximadamente 760 nm, indicando claramente que houve agregação irreversível das lamelas de MMT. As reações utilizando o P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA foram então realizadas em pH 5 (Tabela 4.10), condição na qual foi possível preparar dispersões estáveis de MMT/P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA.

Figura 4.27 – Tamanho de partículas dos complexos de MMT/P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (MMT/qMR6) em função da concentração de macroagente RAFT.



Fonte: produção do próprio autor.

O látices híbridos preparados com 5,0 e 12,3 g L^{-1} de P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (R22 e R23, respectivamente, Tabela 4.10) perderam estabilidade uma hora após o início da reação. Os complexos preparados com 5,0 g L^{-1} de macroagente RAFT apresentaram tamanho de partícula relativamente elevado, o que pode ter contribuído para que o látex perdesse estabilidade. Um látex "branco" foi então sintetizado sem adição de MMT, utilizando 5% (m/m) de monômero e 12,3 g L^{-1} de P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (R24). A reação R24 alcançou uma conversão final relativamente elevada (~ 80%) e o látex apresentou partículas de 55 nm, evidenciando a capacidade do P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA estabilizar látices poliméricos.

Tabela 4.10 – Condições experimentais e principais características dos látices poliméricos de P(MMA-*co*-BA) sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando o P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (qMR6), MMA/BA = 10/1 g/g, [AIBA]/[qMR6] = 0,3 mol/mol, em pH 5,0 a 70 ºC.

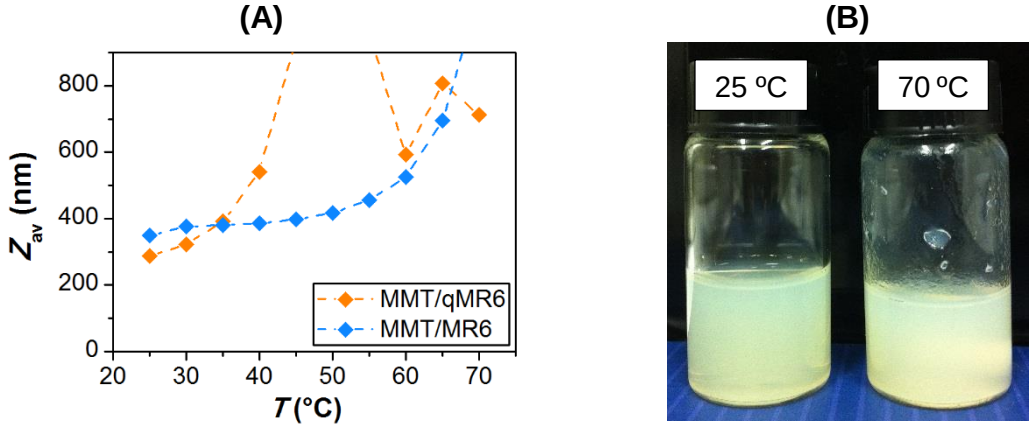
Exp.	[qMR6] (mmol L^{-1})	$\tau_{teórico}$ [a] (% m/m)	MMT [b] (% m/m$_{Mon}$)	*Conv.* [c] (%)	$Z_{av,i}$/*poly*$_i$ [d] (nm/ -)	$Z_{av,f}$/*poly*$_f$ [e] (nm/ -)	Est. [f]
R22	2	5	10	-	510/0,32	1268/0,55 [g]	-
R23	5	5	10	-	283/0,30	1480/0,30 [g]	-
R24	5	5	0	81	-	55/0,04	+

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização. [f] Estabilidade. [g] Valores medidos com 1 h de reação.

Fonte: produção do próprio autor.

Como os látices híbridos perderam estabilidade logo no início da polimerização, a influência da temperatura no tamanho de partícula dos complexos foi analisada (Figura 4.28A). O valor de Z_{av} dos complexos de MMT/P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA aumentou com a temperatura até a desestabilização da dispersão (Figura 4.28B). O mesmo ocorreu com os complexos de MMT/P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA e, portanto, o macroagente RAFT não quaternizado não foi utilizado na síntese de látices híbridos.

Figura 4.28 – **(A)** Tamanho de partículas dos complexos de MMT/P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (MMT/MR6) e MMT/P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA (MMT/qMR6) em função da temperatura. **(B)** Imagens da dispersão de MMT/P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA. MMT = 5 g L^{-1}. [MacroRAFT] = 12,3 g L^{-1}.



Fonte: produção do próprio autor.

A perda de estabilidade dos complexos macroagente RAFT/MMT com o aumento da temperatura pode estar relacionada à dessorção das cadeias de macroagente RAFT adsorvidas sobre a primeira camada de macroagente RAFT adsorvida diretamente sobre a superfície da argila, uma vez que foi constatada a formação de multicamadas de macroagente RAFT sobre as lamelas de MMT por meio do estudo de adsorção. Esse mecanismo de desestabilização já foi observado em sistemas constituídos de nanopartículas carregadas negativamente estabilizadas por uma bicamada de surfatantes catiônicos convencionais (DEDERICHS; MÖLLER; WEICHOLD, 2009). No caso dos complexos macroagente RAFT/MMT, a primeira camada de macroagente RAFT está ligada irreversivelmente à superfície da argila por meio de interações eletrostáticas entre os grupos amino protonados, ou quaternizados, e as faces das lamelas de MMT (carregadas negativamente). As camadas de macroagente RAFT adsorvidas sobre as primeiras camadas interagem entre si, predominantemente, por interações de van der Waals. Com o aumento da temperatura, a

energia térmica do sistema excede o valor necessário para quebrar as interações intermoleculares. Como a carga positiva das unidades de DMAEMA da primeira camada de macroagente RAFT adsorvida está neutralizada pela carga negativa da superfície da MMT, se não houver a presença de camadas de macroagente RAFT adicionais para conferir estabilidade às partículas complexadas, elas perdem estabilidade e se agregam.

4.4.2. P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA

Com o objetivo de preparar látices híbridos estáveis, o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (MR7) ($M_{n,th}$ = 2310 g mol^{-1}) e o P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (qMR7), que possuem massas molares maiores do que o P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA ($M_{n,th}$ = 4710 g mol^{-1}) e o P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA, foram utilizados nas sínteses. Como foi mostrado na sessão anterior, macroagentes RAFT com massas molares maiores são melhores estabilizantes. As reações realizadas com P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e o P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA são apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (MR7) e o P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (qMR7), MMA/BA = 10/1 g/g, [AIBA]/[MacroRAFT] = 0,3 mol/mol, MMT = 5,0 g L^{-1}, em pH 5,0 a 70 ºC.

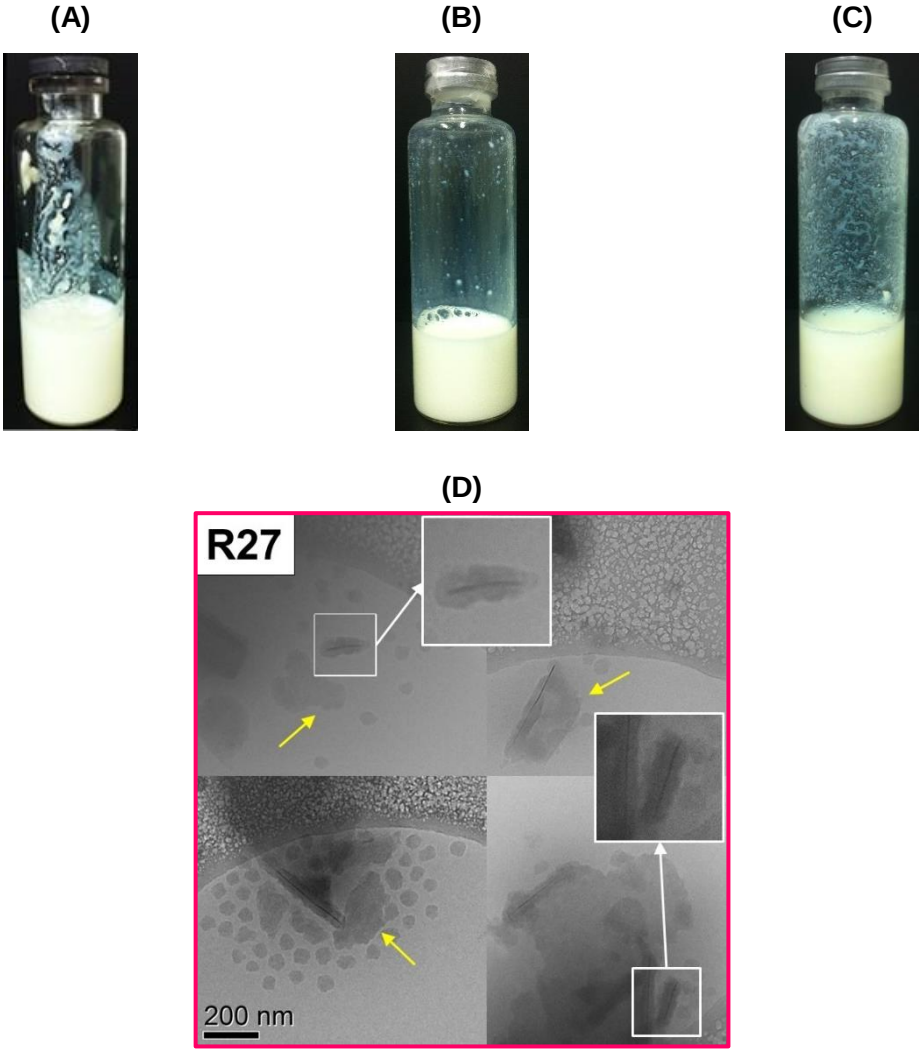
Exp.	[MacroRAFT] (mmol L^{-1})	$\tau_{teórico}$ [a] (% m/m)	MMT [b] (% m/m$_{Mon}$)	*Conv.* [c] (%)	$Z_{av,i}$/poly$_i$ [d] (nm)	$Z_{av,f}$/poly$_f$ [e] (nm)	Est. [f]
R25	2,0 / qMR7	10	5	-	211/0,20	503/0,77 [g]	-
R26	2,0 / MR7	5	10	77	243/0,23	277/0,21	+
R27	2,0 / MR7	10	5	81	256/0,21	259/0,22	+
R28	2,5 / MR7	10	5	84	292/0,30	744/1,00	-

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização. [f] Estabilidade. [g] Valores medidos com 4 h de reação.

Fonte: produção do próprio autor.

O látex preparado com 2,0 mmol L^{-1} de P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA e 10% (m/m) de monômero em pH 5 (R25) perdeu estabilidade após 4 h de reação (final da alimentação de monômero) (Figura 4.29A). Em contrapartida, a utilização de 2,0 mmol L^{-1} (9,3 g L^{-1}) do macroagente RAFT não quaternizado possibilitou a síntese de látices relativamente estáveis com teores de sólido de 5 e 10% (m/m) (R26 e R27, respectivamente). A imagem do látex R27 é mostrada na Figura 4.29B. O fato do macroagente RAFT não quaternizado ter sido melhor estabilizante do que o análogo quaternizado pode estar relacionado ao mecanismo de adsorção dessas moléculas na superfície da MMT.

Figura 4.29 – Imagens dos látices híbridos sintetizados com 10% (m/m) de monômero em pH 5 com o **(A)** P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (qMR7) (R25; [qMR7] = 2,0 mmol L^{-1}) e **(B)(C)** P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (MR7): **(B)** R27 ([MR7] = 2,0 mmol L^{-1}) e **(C)** R28 (([MR7] = 2,5 mmol L^{-1}). **(D)** Imagens de *cryo*-TEM do látex R27.



Fonte: produção do próprio autor.

O aumento da concentração de P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA para 2,5 mmol L^{-1} (12 g L^{-1}) (R28) não possibilitou a melhora da estabilidade dos látices híbridos. Visualmente, pôde-se perceber uma grande quantidade de coágulo no látex R28 (Figura 4.29C), o qual sedimentou após 24 h em repouso. A perda de estabilidade do látex R28 pode estar relacionada ao aumento da concentração de macroagente RAFT devido à maior concentração de macroagente RAFT dissolvido na água em relação à reação R27, o que pode ter induzido a polimerização na fase aquosa (maior número de partículas poliméricas livres), deixando assim a superfície hidrofóbica das partículas híbridas sem macroagente RAFT suficiente para estabilização.

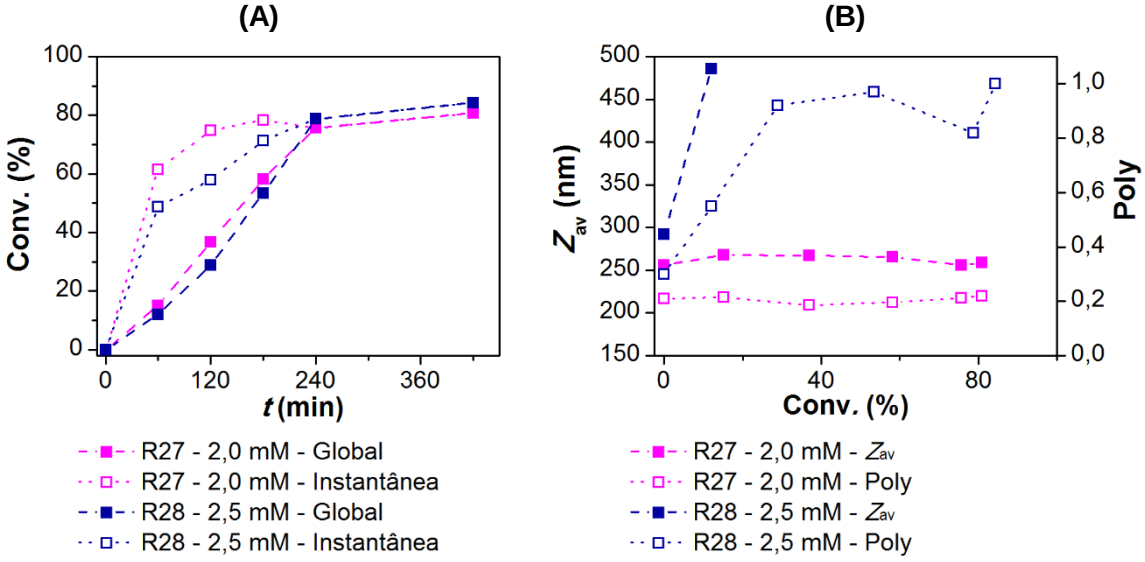
O látex R27 foi caracterizado por *cryo*-TEM (Figura 4.29D). As micrografias mostram que uma camada de polímero foi formada na superfície das lamelas de MMT. Partículas poliméricas livres também podem ser vistas nas imagens, indicando que a polimerização aconteceu tanto na fase aquosa quanto na superfície da argila. Além disso, é possível observar nas micrografias objetos que apresentam contraste semelhante ao do polímero não possuem contorno definido (indicados por setas amarelas na Figura 4.30D), que podem ser lamelas de argila com uma camada polimérica posicionadas ortogonalmente ao feixe de elétrons. Também podem ser vistas nas imagens partículas agregadas, que podem ter sido formadas durante o crescimento das cadeias hidrofóbicas de polímero em torno das lamelas de MMT. De fato, uma pequena quantidade de coágulos foi observada no látex R27 (Figura 4.29B).

As reações realizadas com o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA atingiram conversões relativamente elevadas (~ 80%) (Tabela 4.11). Na Figura 4.30 são apresentados os perfis de conversão (global e instantânea) das reações R27 e R28, realizadas com 10% (m/m) de monômero. As conversões instantâneas permaneceram mais elevadas do que as conversões globais, como é típico de sistemas de polimerização em emulsão em condição de escassez de monômero. Entretanto, como a conversão não atingiu 100%, é possível que tenha ocorrido acúmulo de monômero no meio reacional.

Diferentemente dos sistemas reacionais contendo macroagentes RAFT à base de AA, o tamanho de partículas (Z_{av}) do látex R27 permaneceu aproximadamente constante durante a reação (Figura 4.30B). O valor de Z_{av} é um valor médio, que leva em conta o tamanho de todas as partículas do sistema. Ainda que partículas poliméricas livres com tamanho muito menor do que as lamelas de MMT tenham sido formadas na fase aquosa durante a polimerização em emulsão (o que foi verificado pelas análises de *cryo*-TEM), o valor de Z_{av} não diminuiu consideravelmente, devido ao fato de uma grande quantidade de polímero ter

sido formado na superfície da MMT, ou seja, a quantidade relativa de partículas poliméricas livres foi baixa. No caso do látex R28, que perdeu estabilidade durante a síntese, o tamanho de partículas e o índice de polidispersidade do tamanho de partículas aumentaram progressivamente com a conversão até a desestabilização do látex (Figura 4.30B).

Figura 4.30 – **(A)** Evolução da conversão global (símbolos cheios) e instantânea (símbolos vazios) com o tempo, e **(B)** tamanho de partículas (símbolos cheios) e índice de polidispersidade do tamanho de partículas (símbolos vazios) em função da conversão das reações realizadas com P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA (MR7) e 10% (m/m) de monômero em pH 5.



Fonte: produção do próprio autor.

4.4.3. P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA

O macroagente RAFT P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) foi sintetizado com o intuito de melhorar a estabilidade dos látices híbridos em relação à estabilidade das dispersões preparadas com o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA. Em comparação com o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA ($M_{n,th}$ = 6950 g mol^{-1}) o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA ($M_{n,th}$ = 4710 g mol^{-1}) apresenta maior massa molar. Porém, esses dois macroagentes RAFT apresentam aproximadamente a mesma cationicidade, aproximadamente 55% de unidades de DMAEMA. As reações realizadas com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA são apresentadas na Tabela 4.12.

Utilizando 1,7 mmol L^{-1} (12 g L^{-1}) de P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8), látices estáveis com 5 e 10% (m/m) de monômero foram sintetizados em pH 5 (R29 e R30, respectivamente). Pela análise das imagens dos látices híbridos R29 (Figura 4.32A) e R30 (Figura 4.32B), é possível constatar que as dispersões apresentaram, relativamente, excelente estabilidade coloidal. Uma síntese também foi realizada em pH 6,5, utilizando 10% (m/m) de monômero (R31). Embora esse valor de pH esteja próximo do pK_a do PDMAEMA (p$K_{a,PDMAEMA}$ ~ 7,0) (LEE et al., 2011) e, portanto, o macroagente RAFT não apresente um elevado grau de ionização, o látex apresentou boa estabilidade como os demais (Figura 4.32C).

Tabela 4.12 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8), MMA/BA = 10/1 (g/g), [AIBA]/[MacroRAFT] = 0,3 mol/mol a 70 ºC.

Exp.	[MR8] (mM)	$\tau_{teórico}$[a] (% m/m)	MMT[b] (% m/m$_M$)	pH	*Conv.*[c] (%)	$Z_{av,i}$/Poly$_i$[d] (nm)	$Z_{av,f}$/Poly$_f$[e] (nm)	Est.[f]
R29	1,7	5	10	5,0	87	225/0,19	225/0,22	+
R30	1,7	10	5	5,0	87	234/0,20	217/0,26	+
R31	1,7	10	5	6,5	84	230/0,19	212/0,29	+

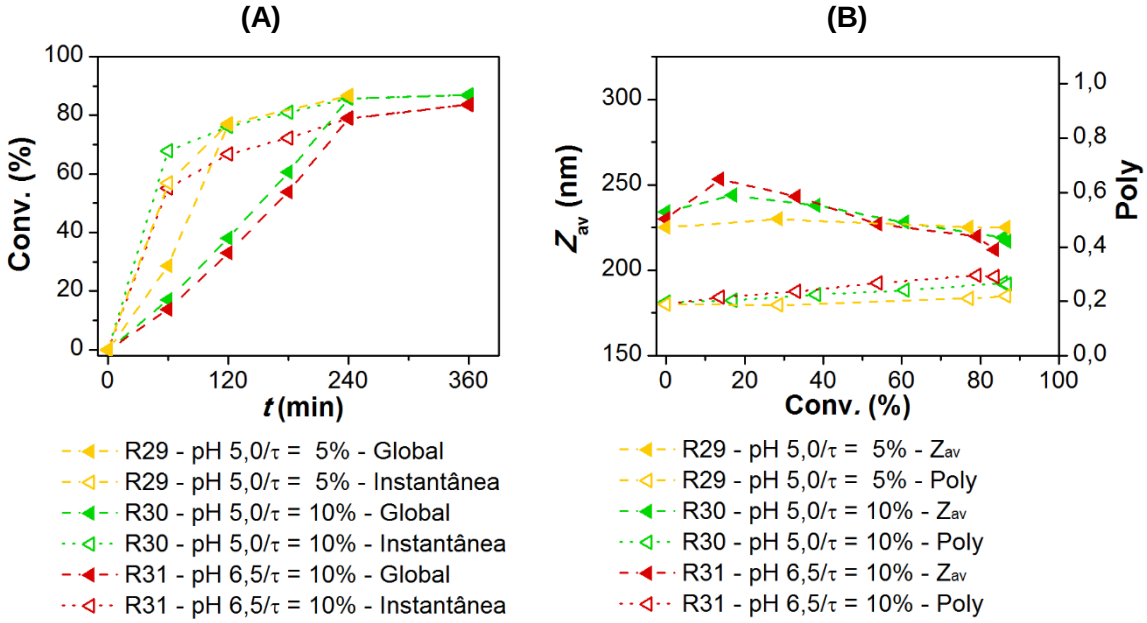
[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero alimentado ao reator. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS antes do início da reação. [e] Medido por DLS ao final da polimerização. [f] Estabilidade.

Fonte: produção do próprio autor.

O látex R30 foi sintetizado com a mesma concentração mássica de macroagente RAFT utilizada na síntese do látex R28 (MR7, Tabela 4.11, Figura 4.29C) e com as mesmas condições experimentais [pH = 5 e $\tau_{teórico}$ = 10% (m/m)]. O fato do látex R28 ter perdido a estabilidade e do látex R30 ter apresentado excelente estabilidade pode estar relacionado à concentração de macroagente RAFT livre na fase aquosa no início da polimerização. Na primeira síntese, essa concentração foi de 1,8 mmol L^{-1} enquanto que, na outra, foi de 1,2 mmol L^{-1}. Portanto, na reação R30 a formação de partículas poliméricas livres deve ter sido mais restringida em relação à reação R28.

As evoluções das conversões com o tempo e do tamanho de partículas com a conversão global das sínteses realizadas com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA são apresentadas na Figura 4.31. Todas as reações realizadas com esse macroagente RAFT apresentaram conversão instantânea mais elevada do que a conversão global, indicando que não houve acúmulo de monômero no sistema.

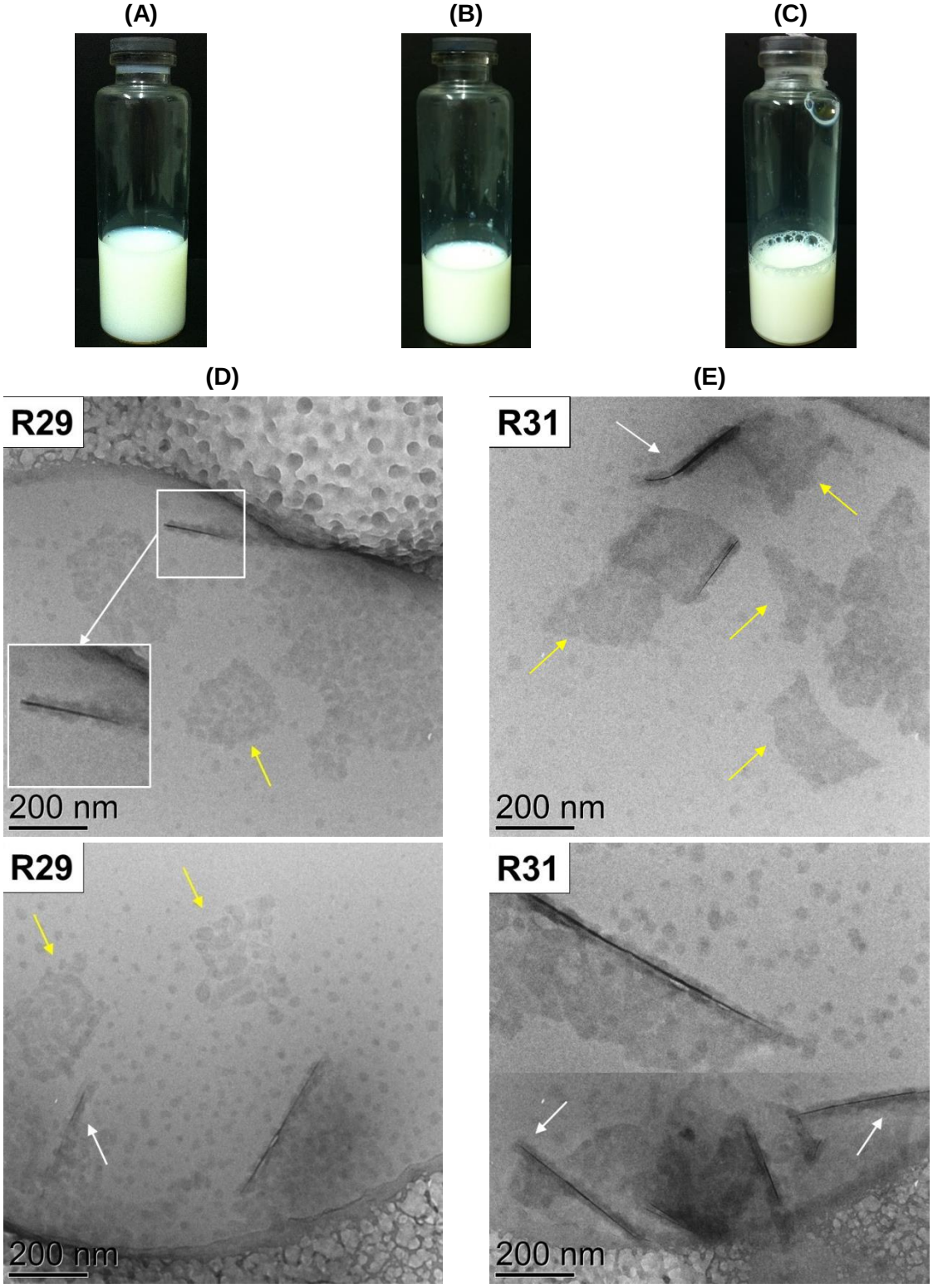
Figura 4.31 – **(A)** Evolução da conversão global (símbolos cheios) e instantânea (símbolos vazios) com o tempo, e **(B)** tamanho de partículas (símbolos cheios) e índice de polidispersidade do tamanho de partículas (símbolos vazios) em função da conversão das reações realizadas com 1,7 mmol L^{-1} P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8).



Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.32D e Figura 4.32E são mostradas imagens de *cryo*-TEM dos látices R29 e R31, respectivamente. Embora o látex R29 tenha sido sintetizado com apenas 5% (m/m) de monômero, é possível ver nas micrografias que foi formado polímero na superfície das lamelas de argila e na água (partículas livres). A morfologia do látex R31 foi semelhante à do R29. Entretanto, as partículas híbridas do látex R31 parecem apresentar uma camada mais densa de polímero (lamelas ortogonais ao feixe de elétrons, indicados por setas amarelas, mais escuras). De fato, nessa síntese, foi utilizado um maior teor de polímero. Todavia, como o pH das reações R29 e R31 são diferentes, não é possível atribuir essa maior densidade de polímero somente ao teor de polímero da amostra.

Figura 4.32 – **(A)(B)(C)** Imagens dos látices híbridos sintetizados com 1,7 mmol L^{-1} de P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) **(A)** R29 (pH 5, $\tau_{teórico}$ = 5%), **(B)** R30 (pH 5, $\tau_{teórico}$ = 10%) e **(C)** R31 (pH 6,5; $\tau_{teórico}$ = 10%). **(D)(E)** Imagens de *cryo*-TEM dos látices **(D)** R29 e **(E)** R31.



Fonte: produção do próprio autor.

4.4.4. P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA

O macroagente RAFT P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9), assim como o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8), também foi sintetizado com o objetivo de conferir maior estabilidade coloidal aos látices híbridos em relação aos látices preparados com o P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA. A estrutura teórica do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA possui, aproximadamente, o mesmo número de unidades de DMAEMA e BA que a estrutura do P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA, além de unidades de PEGA, que foram adicionadas para conferir estabilidade estérica às partículas híbridas. A Tabela 4.13 apresenta uma série de reações realizadas com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA na qual foram variadas a concentração de macroagente RAFT e a razão molar do iniciador AIBA para macroagente RAFT, mantendo fixo o teor de sólidos teórico [$\tau_{teórico}$ = 10% (m/m)] e o teor de MMT em relação ao polímero [MMT = 5% (m/m$_{Mon}$), 5 g L^{-1}].

Tabela 4.13 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9), MMA/BA = 10/1 (g/g), $\tau_{teórico}$ = 10% (m/m), MMT = 5% (m/m$_{Mon}$) (5 g L^{-1}) em pH 4,0 a 70 ºC, variando-se [MR9] e [AIBA]/[MR9].[a]

Exp.	[MR9] (mmol L^{-1})	[AIBA]/[MR9] (mol/mol)	*Conv.*[b] (%)	$Z_{av,i}$/Poly$_i$[c] (nm)	$Z_{av,f}$/Poly$_f$[d] (nm)	Est.[e]
R32	0,7	0,3	73	242/0,18	205/0,22	+
R33	0,7	0,7	89	224/0,19	205/0,18	+
R34	1,0	0,5	84	222/0,19	205/0,17	+
R35	1,2	0,5	92	220/0,19	200/0,21	+
R36	1,2	1,0	96	213/0,19	202/0,16	+

[a] Monômero foi alimentado a 0,6 mL h^{-1} durante 4 h. [b] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [c] Medido por DLS antes do início da reação. [d] Medido por DLS ao final da polimerização. [e] Estabilidade.

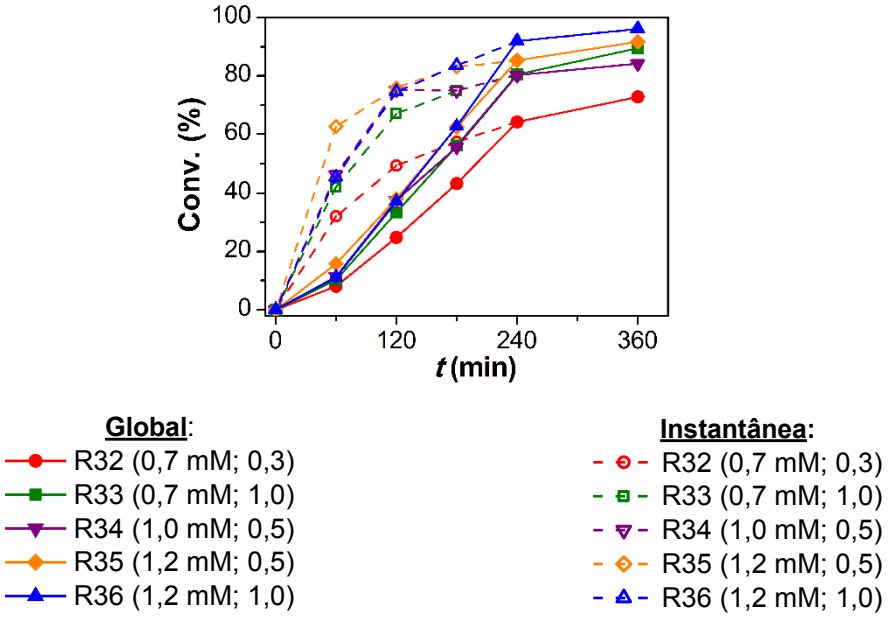
Fonte: produção do próprio autor.

Os perfis de conversão das reações apresentadas na Tabela 4.13 são apresentados na Figura 4.33. Quanto maiores foram a concentração de macroagente RAFT e a razão molar entre iniciador e macroagente RAFT, maior a conversão final das reações. Os resultados

apresentados na Figura 4.33 também mostram que as reações foram conduzidas com uma baixa concentração de monômero no meio reacional uma vez que a conversão instantânea foi mais elevada do que a conversão global durante a alimentação da mistura monomérica.

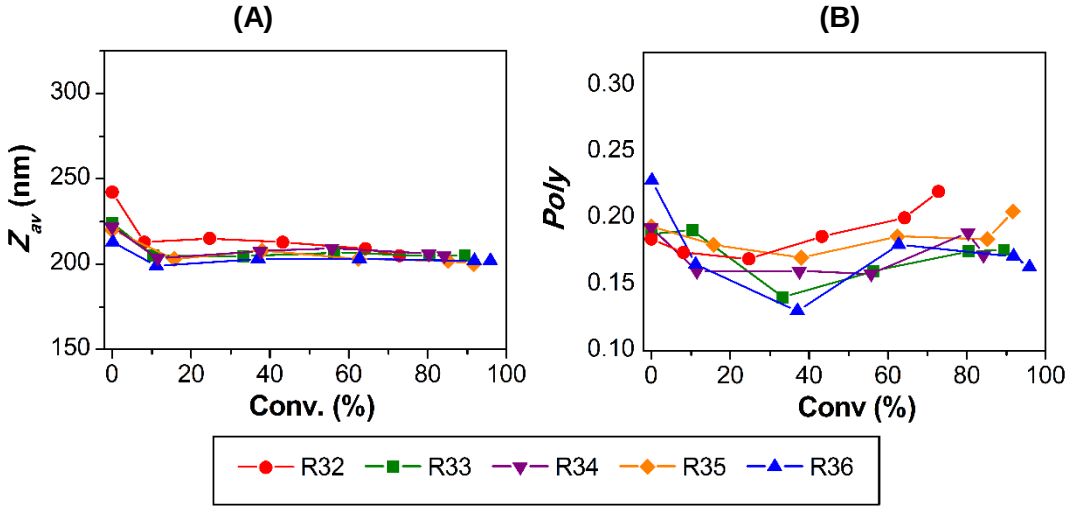
Em todas as reações, houve uma ligeira diminuição do tamanho de partículas (Z_{av}) do meio reacional (Figura 4.34A), o que pode estar relacionado ao surgimento de partículas poliméricas na fase aquosa durante as reações por meio dos mecanismos anteriormente mencionados. O índice de polidispersidade do tamanho de partículas (*poly*) do látex também variou durante as reações (Figura 4.34B). Inicialmente, houve uma diminuição no valor de *poly*, o que pode estar associado ao surgimento das partículas poliméricas livres na fase aquosa. Em seguida, o valor do *poly* aumentou, o que pode ter ocorrido em consequência da agregação das partículas.

Figura 4.33 – Conversão global (símbolos cheios) e conversão instantânea (símbolos vazios) em função do tempo das sínteses de látices híbridos utilizando diferentes concentrações de P(DMAEMA17-co-BA19-co-PEGA7)-CTPPA (MR9) e diferentes razões molares [AIBA]/[MR9].



Fonte: produção do próprio autor.

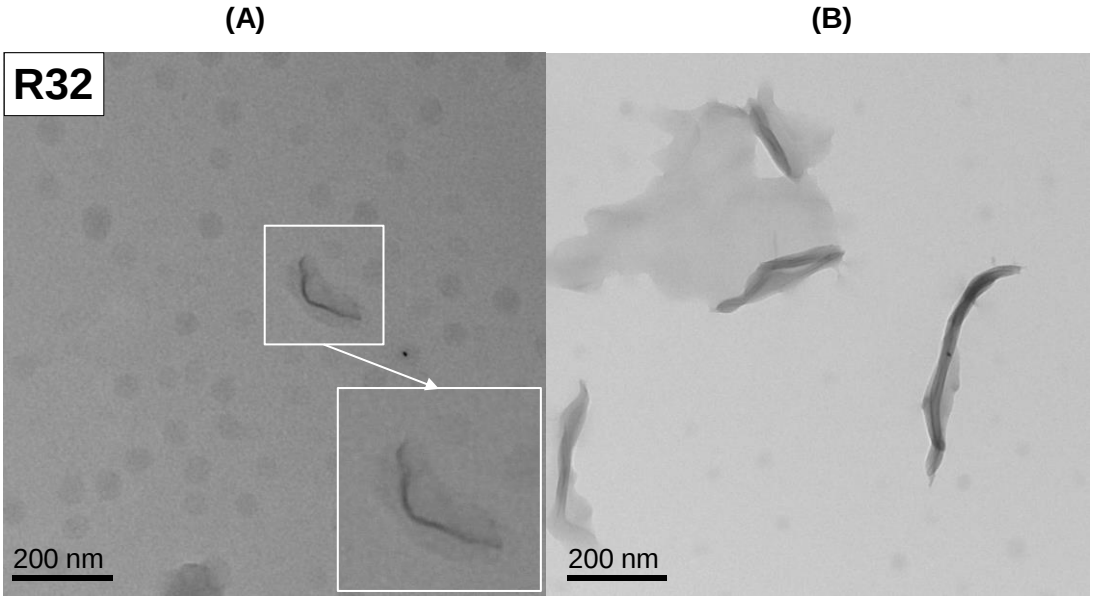
Figura 4.34 – **(A)** Tamanho de partículas (Z_{av}) e **(B)** índice de polidispersidade do tamanho de partículas (*poly*) em função da conversão global das sínteses de látices híbridos utilizando diferentes concentrações de P(DMAEMA$_{17}$-*co*-BA$_{19}$-*co*-PEGA$_{7}$)-CTPPA (MR9) e diferentes razões molares [AIBA]/[MR9].



Fonte: produção do próprio autor.

Os látices R32 e R35 foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura 4.35 e Figura 4.36, respectivamente). A Figura 4.35 e a Figura 4.36 mostram que uma camada polimérica foi formada em torno das lamelas de MMT, sendo possível ver claramente uma partícula com morfologia "núcleo-casca" (*core-shell*) na Figura 4.35A.

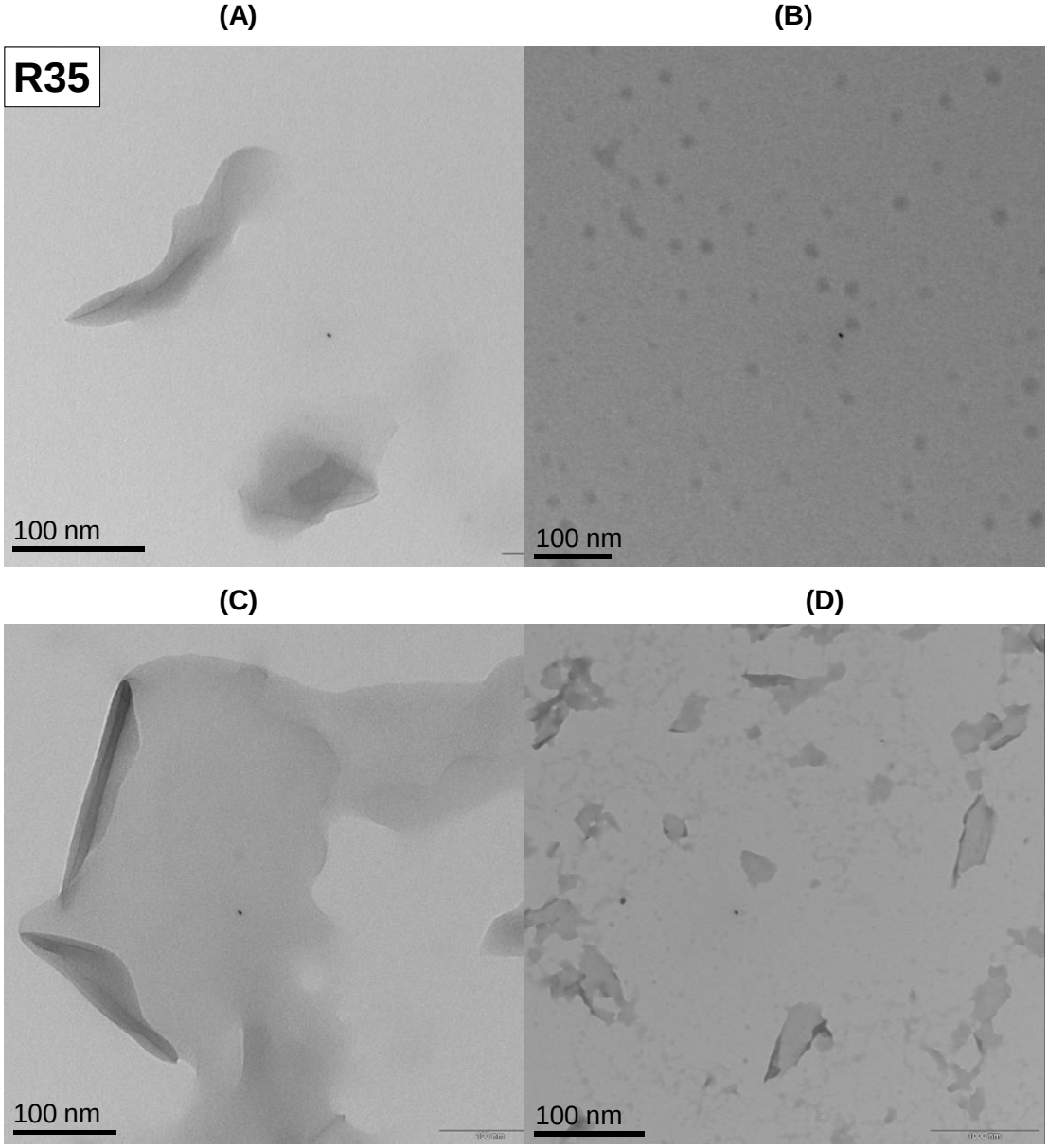
Figura 4.35 – Imagens de TEM do látex R32 sintetizado com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-BA$_{19}$-*co*-PEGA$_{7}$)-CTPPA (MR9) à 70 °C, em pH 4 ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,3).



Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.35B, na Figura 4.36C e na Figura 4.36D podem ser vistos objetos com forma irregular que parecem ser lamelas de MMT recobertas com polímero “deitadas” sobre a grade de cobre onde as amostras foram colocadas. Esses objetos apresentam contraste semelhante ao das partículas poliméricas livres que podem ser identificadas na Figura 4.35A e na Figura 4.36B. Portanto, as análises de TEM sugerem que a polimerização ocorreu tanto na superfície da MMT quanto na fase aquosa.

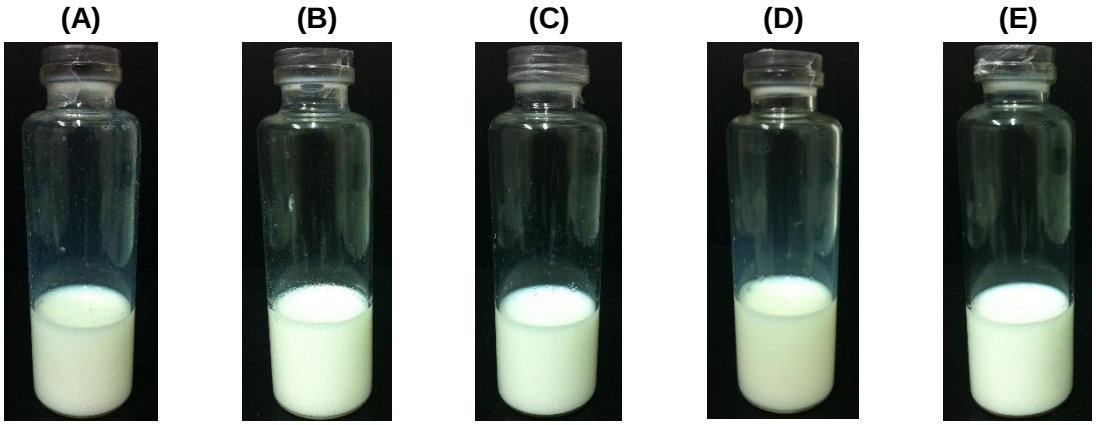
Figura 4.36 – Imagens de TEM do látex R35 sintetizado com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-BA$_{19}$-*co*-PEGA$_{7}$)-CTPPA (MR9) à 70 °C, em pH 4 ([MR9] = 1,2 mmol L^{-1}, [AIBA]/[MR9] = 0,5).



Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.37 são apresentas as imagens dos látices híbridos listados na Tabela 4.13. É possível perceber que todas as dispersões preparadas apresentaram excelente estabilidade coloidal, evidenciando a boa capacidade estabilizante do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA. Nos látices R32, R33 e R34, foi possível observar uma pequena quantidade de coágulos, o que pode ser atribuído à menor concentração de macroagente RAFT utilizadas nessas sínteses.

Figura 4.37 – Imagens dos látices híbridos sintetizados com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9): **(A)** R32. **(B)** R33. **(C)** R34. **(D)** R35. **(E)** R36.



Fonte: produção do próprio autor.

A influência da temperatura e do pH do meio reacional nas sínteses dos látices híbridos também foi estudada (R37, R38, R39, Tabela 4.14). À temperatura de 70 °C, a conversão final das reações aumentou com o aumento do pH do meio reacional (R37 e R38). Em pH 5, o aumento da temperatura provocou uma diminuição da conversão final das reações (R37 e R39).

Tabela 4.14 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante, utilizando o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9), MMA/BA = 10/1 (g/g), $\tau_{teórico}$ = 10% (m/m), MMT = 5% (m/m$_{Mon}$) (5 g L^{-1}) variando a temperatura e o pH, utilizando diferentes concentrações de MR9 e razões [AIBA]/[MR9].[a]

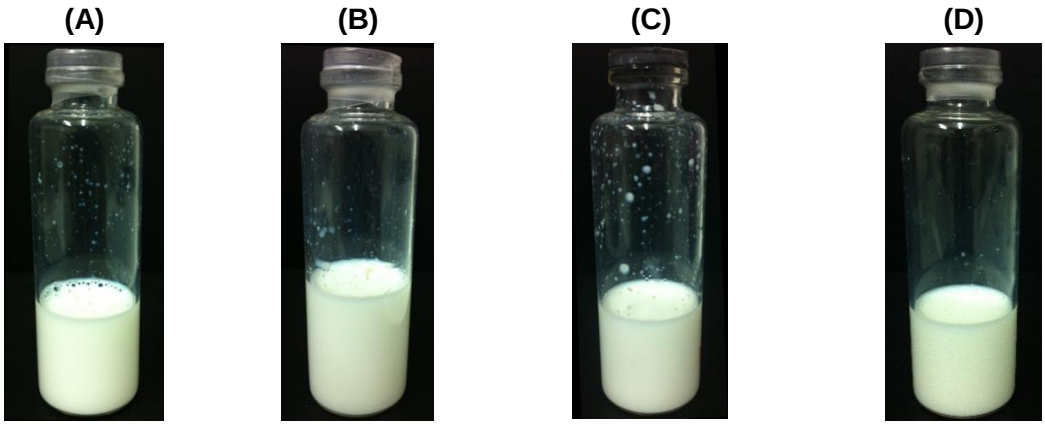
Exp.	[MR9] (mmol L^{-1})	[AIBA]/[MR9] (mol/mol)	*T* (°C)	pH	*Conv.*[b] (%)	$Z_{av,i}$/Poly$_i$[c] (nm)	$Z_{av,f}$/Poly$_f$[d] (nm)	Est.[e]
R37	0,7	0,7	70	5	90	216/0,17	200/0,20	+
R38	0,7	0,7	70	6	93	227/0,19	225/0,19	+
R39	0,7	0,7	80	5	75	229/0,22	240/0,16	+
R40	1,2	1,0	80	5	88	227/0,25	222/0,13	+

[a] Monômero foi alimentado a 0,6 mL h^{-1} durante 4 h. [b] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [c] Medido por DLS antes do início da reação. [d] Medido por DLS ao final da polimerização. [e] Estabilidade.

Fonte: produção do próprio autor.

Visualmente, o látex R39, sintetizado a 80 °C, (Figura 4.38C) apresentou uma maior quantidade de coágulos do que o látex R38, que foi sintetizado a 70 °C (Figura 4.38A). Portanto, o aumento da temperatura diminuiu a estabilidade dos látices, o que pode ter afetado o valor da conversão final. O látex R40 (Figura 4.38D), que também foi sintetizado a 80 °C e em pH 5, mas com concentração de macroagente RAFT e razão molar [AIBA]/[MR9] mais elevadas, apresentou uma conversão final maior e, visualmente, uma menor quantidade de coágulos do que o látex R39 (Figura 4.38C).

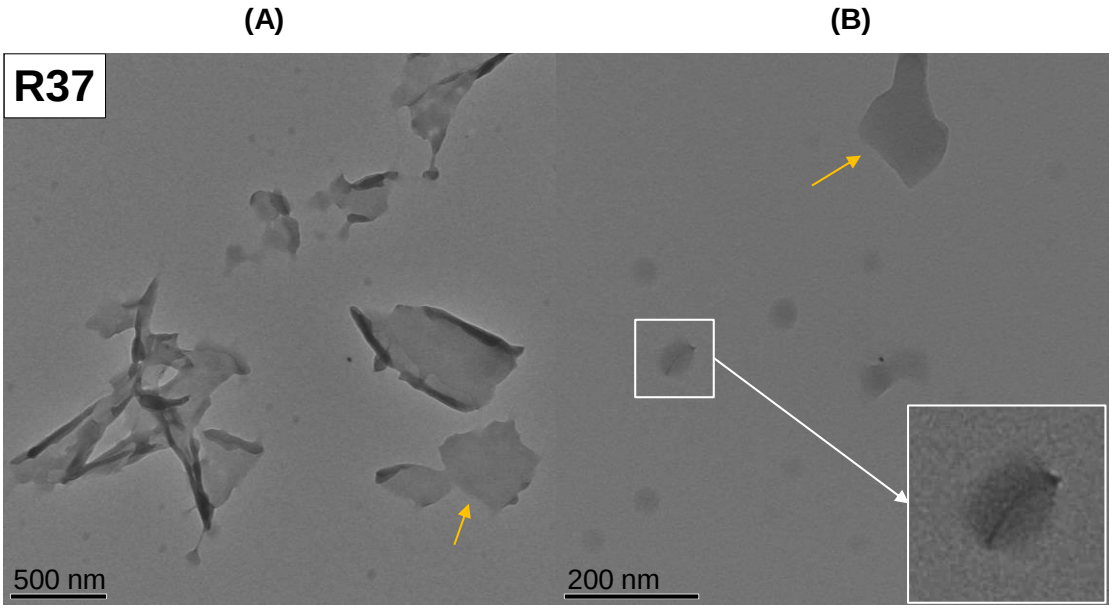
Figura 4.38 – Látices sintetizados com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA: **(A)** R37 ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,7; 70 °C; pH 5); **(B)** R38 ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,7; 70 °C; pH 6); **(C)** R39 ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,7; 80 °C; pH 5); **(D)** R40 ([MR9] = 1,2 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 1,0; 80 °C; pH 5).



R37 (70 °C; pH 5) R38 (70 °C; pH 6) R39 (80 °C; pH 5) R40 (80 °C; pH 5)

Fonte: produção do próprio autor.

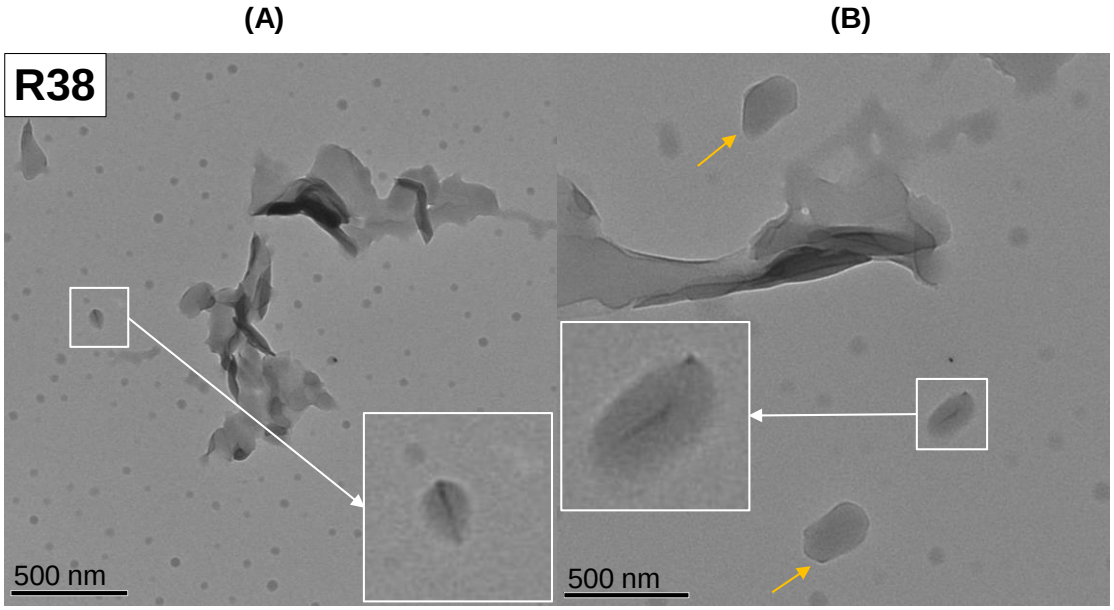
Figura 4.39 – Imagens de TEM do látex R37 sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,7; pH 5; 70 °C).



Fonte: produção do próprio autor.

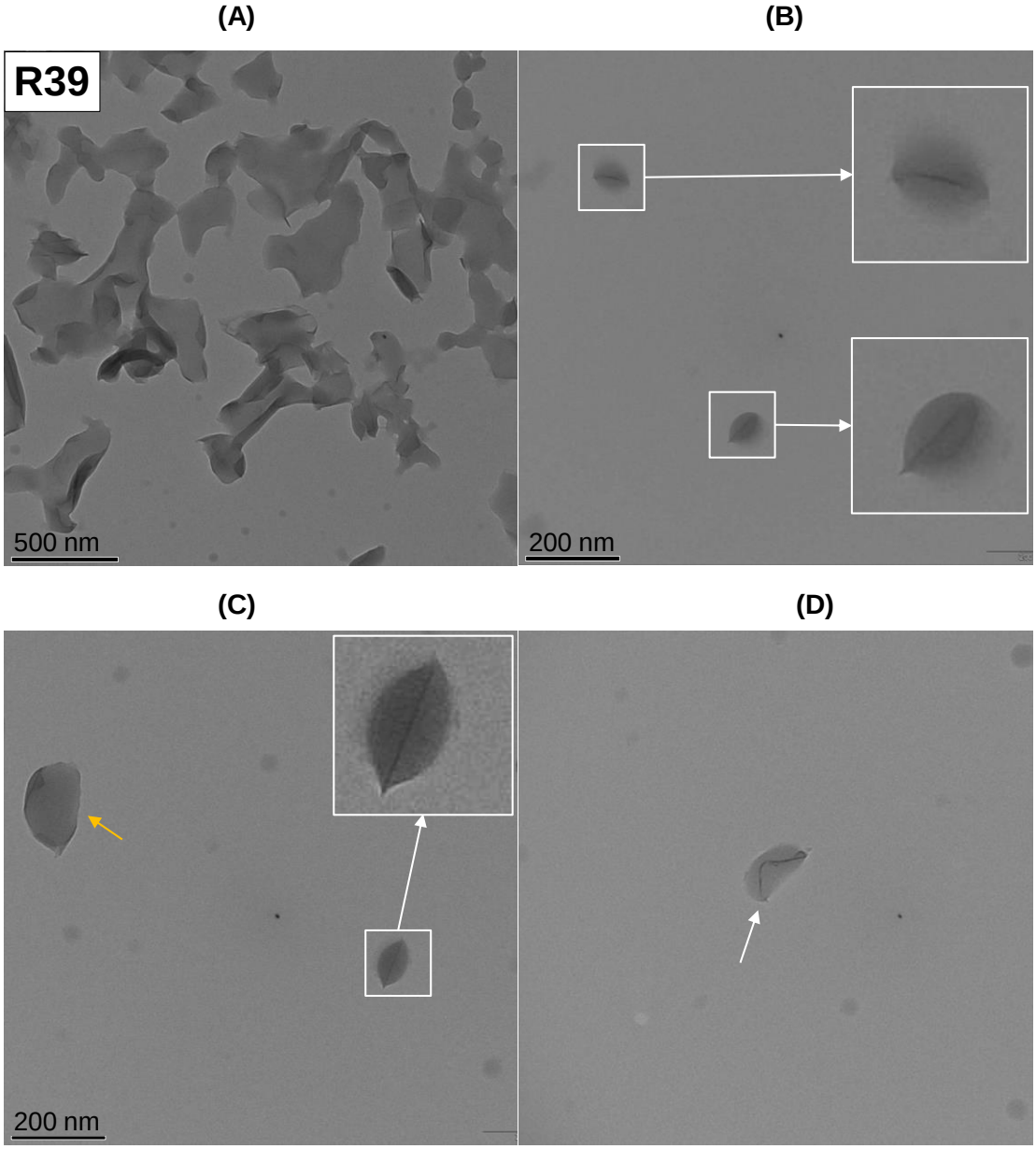
Os látices listados na Tabela 4.14 foram analisados por TEM. A micrografias mostram várias lamelas de MMT recobertas com uma camada polimérica (Figura 4.39B, Figura 4.40A, Figura 4.40B, Figura 4.41B, Figura 4.41C, Figura 4.41D, Figura 4.42B). Algumas dessas partículas são esféricas (Figura 4.39B, Figura 4.42B, Figura 4.42C) enquanto as outras são anisotrópicas (Figura 4.40B, Figura 4.41B). As imagens também mostram vários objetos sem forma definida que são lamelas recobertas com polímero deitadas sobre a grade de cobre onde as amostras foram colocadas (indicadas por setas amarelas na Figura 4.39B, na Figura 4.40B e Figura 4.41C). O látex R40 também foi analisado por *cryo*-TEM (Figura 4.42D, Figura 4.42E). As análises confirmaram a encapsulação das lamelas de MMT, sugerida pelas análises de TEM.

Figura 4.40 – Imagens de TEM do látex R38 sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,7; pH 6; 70 °C).



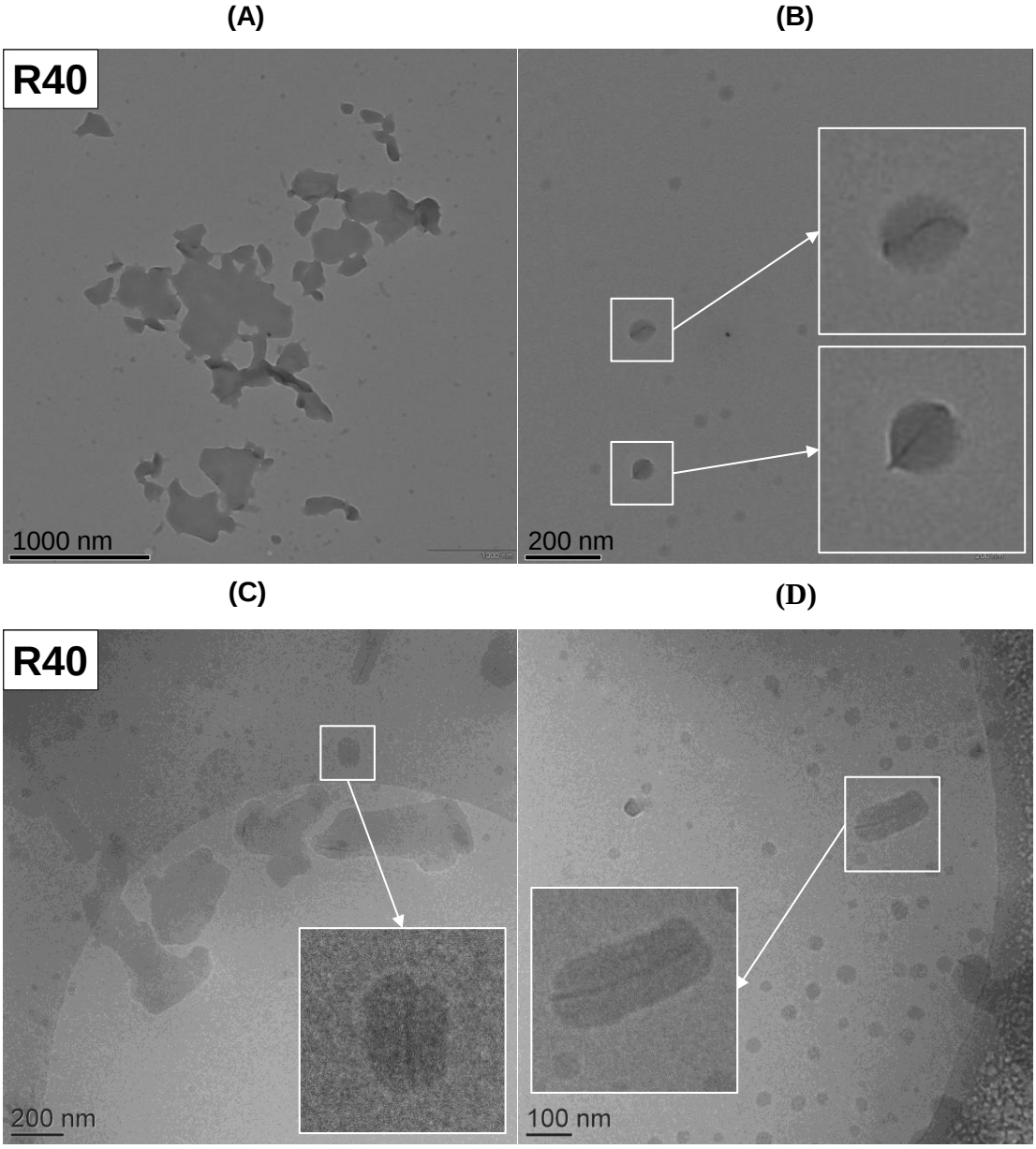
Fonte: produção do próprio autor.

Figura 4.41 – Imagens de TEM do látex R39 sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA ([MR9] = 0,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 0,7; pH 5; 80 °C).



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 4.42 – Imagens de TEM do látex R40 sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA ([MR9] = 1,2 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 1,0; pH 5; 80 °C).



Fonte: produção do próprio autor.

4.4.5. Conclusões

Nesta parte do trabalho, foram utilizados macroagentes RAFT catiônicos à base de DMAEMA na preparação de látices híbridos contendo MMT. O macroagente RAFT de menor massa molar, P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_{4}$)-CTPPA, não foi capaz de estabilizar os látices

híbridos pois as dispersões de complexos de MMT/P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA desestabilizaram mediante aquecimento. Os macroagentes RAFT contendo unidades quaternizadas de DMAEMA também não se mostraram eficazes na estabilização dos látices híbridos, o que pode estar relacionado ao mecanismo de adsorção dessas moléculas sobre a argila. A utilização de macroagentes RAFT com massas molares maiores levou a obtenção de látices híbridos com excelente estabilidade coloidal. As análises de *cryo*-TEM dos látices revelaram a presença de lamelas de MMT recobertas com uma camada de polímero. Também foi possível identificar partículas de polímero livres na fase aquosa, as quais devem ter sido formadas pelos mecanismos discutidos anteriormente. Esses resultados indicam que a forte interação entre os macroagente RAFT catiônicos e a MMT foi suficiente para transferir a polimerização para a superfície da argila, levando assim à encapsulação do material inorgânico.

4.5. Síntese de látices híbridos para preparação de filmes nanocompósitos

Os látices híbridos preparados utilizando uma mistura monomérica com composição MMA/BA = 10/1 (g/g) não podem ser utilizados para obtenção de filmes à temperatura ambiente por evaporação de água devido à alta temperatura de transição vítrea (T_g) do copolímero sintetizado, a qual é estimada em 82 °C pela equação de Fox (HIEMENZ; LODGE, 2007). Portanto, a fração de acrilato de *n*-butila da mistura monomérica utilizada nas polimerizações em emulsão foi aumentada com o objetivo de obter filmes nanocompósitos à temperatura ambiente. Látices híbridos foram então sintetizados com uma mistura monomérica de composição MMA/BA = 1/1 (g/g) visando a obtenção de um copolímero com T_g estimada em 4 °C. Nessas sínteses, foram utilizados os macroagentes RAFT P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) e P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_7$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9) (Tabela 4.15)**.** Uma síntese também foi realizada utilizando uma mistura monomérica de acrilato de metila (MA) e acrilato de *n*-butila com composição MA/BA = 8/2 (g/g) ($T_{g,Fox}$ ~ -10°C).

.

Tabela 4.15 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos do tipo polímero/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante utilizando, o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) ([MR8] = 1,7 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR8] = 0,3 mol/mol; pH 5; 70 ºC) e o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9) ([MR9] = 1,2 mmol L^{-1}; [AIBA]/[MR9] = 1,0 mol/mol; pH 5; 80 ºC).[a]

Exp.	Macroagente RAFT	M1/M2 (g/g)	MMT[b] (% m/m$_{Mon}$)	*Conv.*[c] (%)	$Z_{av,f}$[d] (nm)	*poly*$_f$[d]
R41	MR8	MMA/BA (1/1)	5	95	237	0,18
R42	MR8	MMA/BA (1/1)	0	90	40	0,14
R43	MR9	MMA/BA (1/1)	5	83	259	0,13
R44	MR9	MMA/BA (1/1)	0	61	364	0,90
R45	MR8	MA/BA (8/2)	5	66	220	0,15

[a] Monômero foi alimentado a 0,6 mL h^{-1} durante 4 h; $\tau_{teórico}$ = 10% (m/m). Teor de argila em relação à quantidade de monômero. [b] Teor de MMT com base na massa de monômero alimentada ao reator. [c] Conversão global de monômeros determinada por gravimetria. [d] Medido por DLS ao final da polimerização.

Fonte: produção do próprio autor.

As condições experimentais adotadas na síntese do látex R41 são semelhantes às condições experimentais da síntese do látex R29 (MMA/BA = 10/1 g/g), que também foi realizada utilizando o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (Tabela 4.12). De forma análoga, as condições experimentais adotadas na síntese do látex R43 são semelhantes às condições experimentais da síntese do látex R40 (MMA/BA = 10/1 g/g), que também foi realizada utilizando P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (Tabela 4.12). Comparando os resultados das sínteses realizadas com diferentes misturas monoméricas é possível concluir que a composição da mistura monomérica não influenciou significativamente a conversão final das reações nem o tamanho de partícula dos látices sintetizados utilizando o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA e o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA.

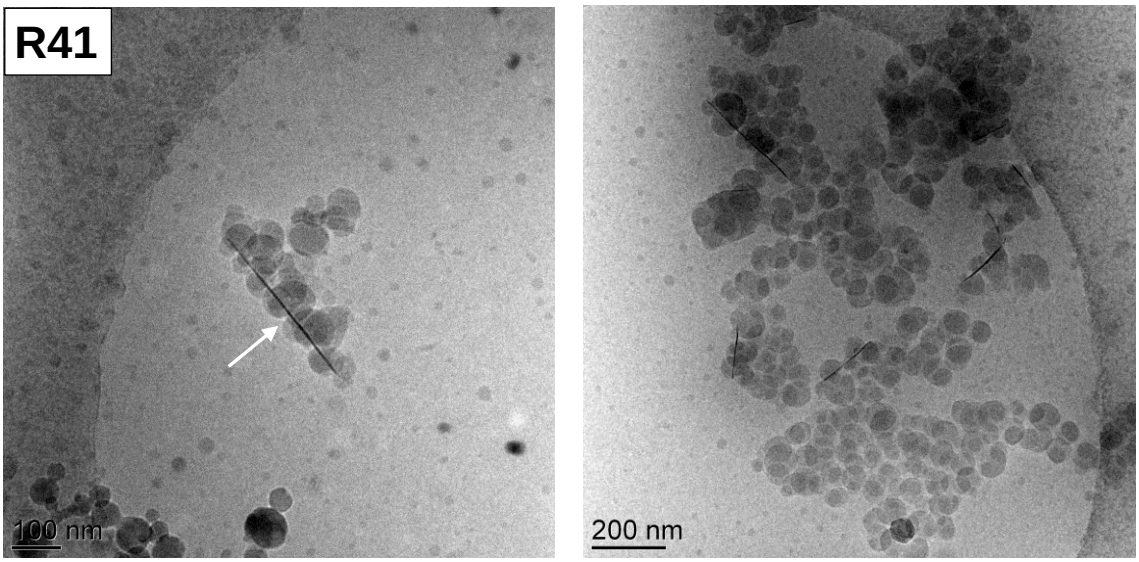
Comparando-se os látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA e uma mistura monomérica com composição (MMA/BA = 10/1 g/g) (R41 e R42, Tabela 4.15), fica claro que a presença de MMT no meio reacional não afetou a conversão final das reações. Com relação aos látices preparados com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA e uma mistura monomérica de composição (MMA/BA = 10/1 g/g) (R43 e R44, Tabela 4.15), reação R44, realizada sem adição de argila, apresentou uma conversão final menor. Provavelmente, devido à elevada razão de iniciador para macroagente RAFT utilizada, o látex R44 perdeu estabilidade durante a síntese, resultando em um aumento acentuado do tamanho de partículas, o que pode ter afetado a conversão final. O fato do látex

R43, sintetizado com 5% de MMT, ter apresentado boa estabilidade sugere que os radicais catiônicos gerados pela decomposição do iniciador AIBA podem ter se adsorvido sobre os a argila MMT (presente no meio reacional na forma de complexos de MMT/macroagente RAFT), o que diminuiria a concentração de radicais na fase aquosa e, consequentemente, a nucleação de partículas, impedindo assim a perda de estabilidade do sistema.

4.5.1. Caracterização morfológica

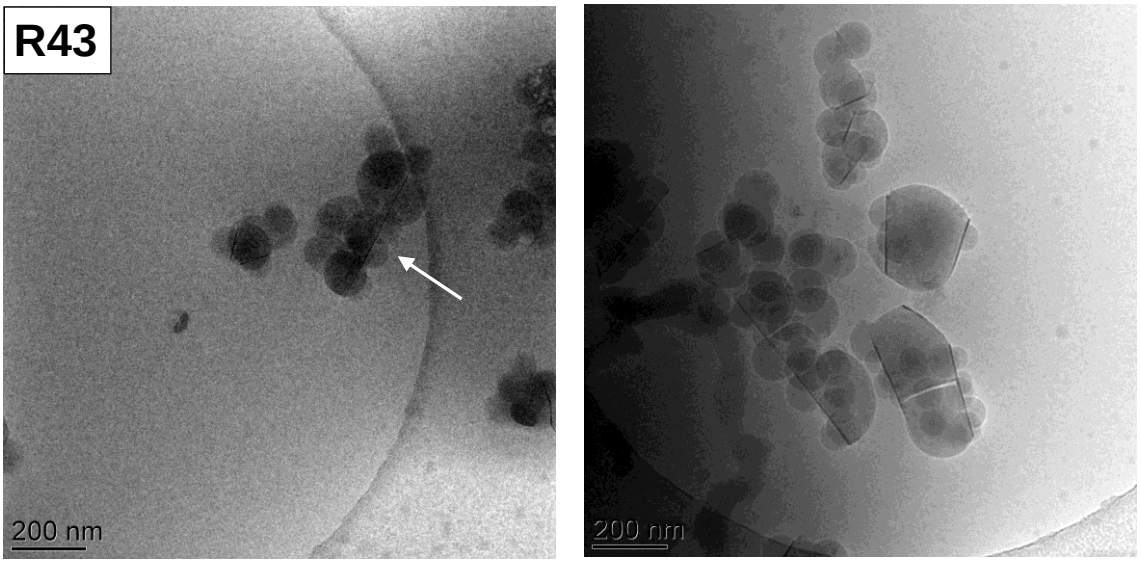
Os látices híbridos sintetizados utilizando uma mistura monomérica com uma razão mássica MMA/BuA = 1/1 foram caracterizados por *cryo*-TEM. Pela análise das micrografias de *cryo*-TEM dos látices híbridos R41 e R43 (Figura 4.43 e Figura 4.44) é possível observar que partículas poliméricas foram formadas na superfície da MMT, mas não houve encapsulação uniforme das lamelas de argila.

Figura 4.43 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R41, sintetizado utilizando o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA e uma mistura monomérica MMA/BA = 1/1 (g/g).



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 4.44 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R43, sintetizado utilizando o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA e uma mistura monomérica MMA/BuA = 1/1 g/g.



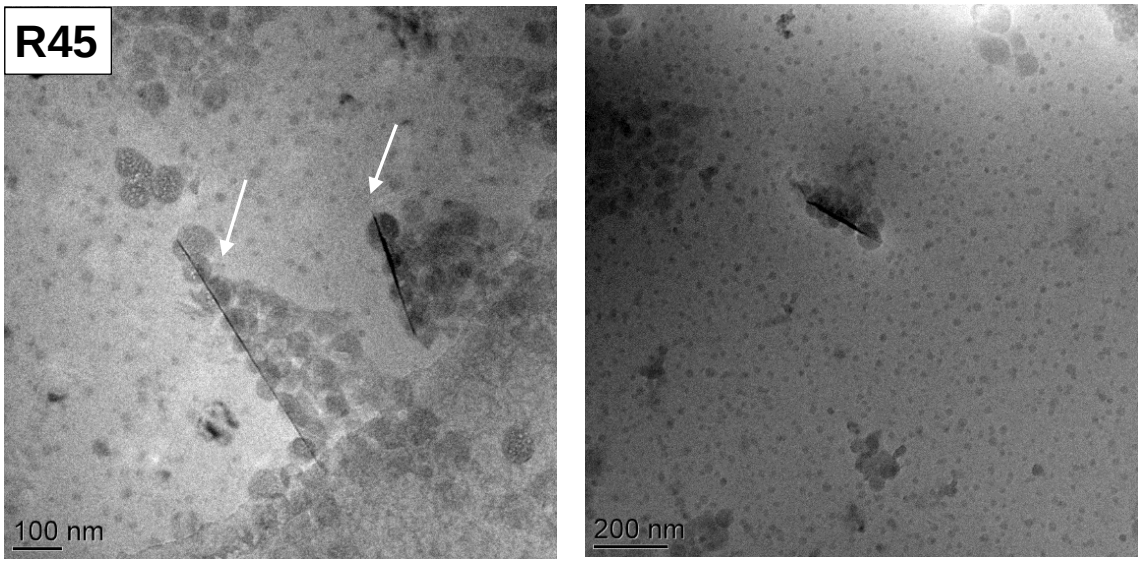
Fonte: produção do próprio autor

Látices híbridos constituídos de lamelas de MMT recobertas uniformemente com uma camada polimérica haviam sido obtidos quando os macroagentes RAFT P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BuA$_{20}$)-CTPPA e P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA foram empregados na síntese de látices híbridos utilizando uma mistura monomérica com composição MMA/BuA = 10/1 (g/g) (Figura 4.32 e Figura 4.42). Sabe-se que a morfologia de látices híbridos é afetada tanto por fatores cinéticos quanto termodinâmicos (MBALLA MBALLA; HEUTS; VAN HERK, 2013). Neste caso, o fato do copolímero sintetizado com uma mistura monomérica contendo MMA/BA = 1/1 (g/g) apresentar uma T_g inferior à temperatura ambiente e, consequentemente, inferior à temperatura na qual a reação foi conduzida, pode ter impedido a encapsulação das lamelas de argila por uma camada polimérica. Esse fato também pode estar associado ao caráter relativamente mais hidrofóbico da mistura de MMA/BA = 1/1 (g/g).

Com o objetivo e analisar a influência do caráter hidrofóbico/hidrofílico da mistura monomérica na morfologia dos látices híbridos, o látex híbrido R45 foi sintetizado utilizando o macroagente RAFT P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA e uma mistura monomérica contendo acrilato de *n*-butila e acrilato de metila (MA) ao invés de metacrilato de metila, numa proporção mássica MA/BA = 8/2. O acrilato de metila é um monômero relativamente mais hidrofílico do que o acrilato de *n*-butila e a T_g do poli(acrilato de metila) (10 °C) é menor do que a T_g do poli(metacrilato de metila) (105 °C). Portanto, a substituição do MMA

pelo MA na mistura monomérica permite que seja utilizada uma menor quantidade de BA, monômero relativamente mais hidrofóbico, resultando em uma mistura monomérica relativamente mais hidrofílica de tal modo que a T_g do copolímero sintetizado permaneça abaixo da temperatura ambiente, o que é necessário para que filmes poliméricos possam ser preparados por evaporação de água à temperatura ambiente. Ainda que a T_g do copolímero de P(MA-*co*-BA) sintetizado seja menor do que temperatura reacional, o que dificulta a encapsulação de nanopartículas inorgânicas por causa da possível migração destas para a interface polímero/água durante o processo de encapsulação, a mistura monomérica MA/BA = 8/2 (g/g) foi eficiente na encapsulação de nanotubos de Imogolita por meio da polimerização em emulsão mediada por macroagentes RAFT (CENACCHI-PEREIRA, 2014). A Figura 4.45 apresenta as imagens de *cryo*-TEM do látex R45, preparado com uma mistura de MA/BA. A morfologia do látex híbrido de P(MA-*co*-BA)/MMT foi semelhante à morfologia dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT preparados com uma mistura monomérica com MMA/BA = 1/1 (g/g) (Figura 4.43 e Figura 4.44), sugerindo que o caráter hidrofílico/hidrofóbico da mistura monomérica não influenciou a morfologia dos látices híbridos.

Figura 4.45 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R45, sintetizado utilizando o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA e uma mistura monomérica MA/BA = 8/2 (g/g).



Fonte: produção do próprio autor

4.5.2. Obtenção e caracterização de filmes

Os látices sintetizados com uma mistura monomérica com MMA/BA = 1/1 (g/g) (Tabela 4.15) foram utilizados na preparação de filmes (Figura 4.46). Os filmes nanocompósitos apresentaram um teor de argila de aproximadamente 4,0 % em massa. Visualmente, a presença da argila não influenciou a transparência dos filmes nanocompósitos, que apresentaram elevada transparência como os filmes preparados a partir do copolímero puro.

Figura 4.46 – Imagens dos filmes preparados a partir dos látices sintetizados.

(A) R41

Nanocompósito

(B) R42

Copolímero

P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8)

(C) R43

Nanocompósito

(D) R44

Copolímero

P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9)

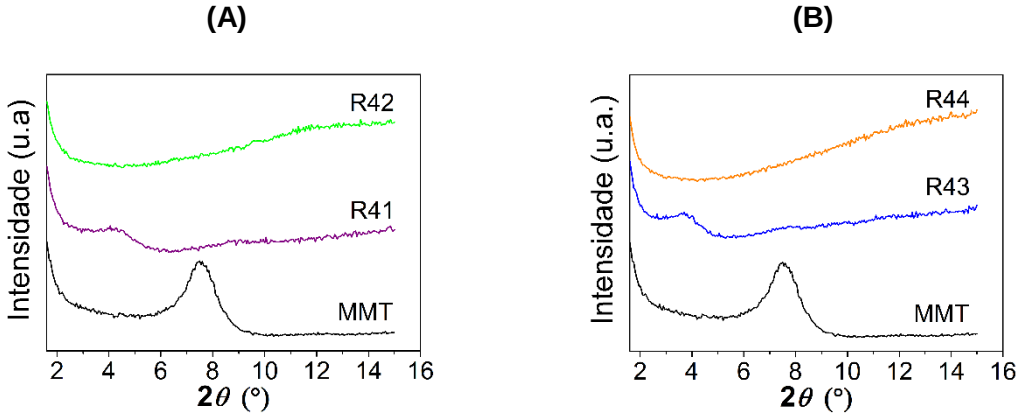
Fonte: produção do próprio autor.

Os filmes obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, análise termogravimétrica e análise termodinâmico-mecânica.

a) Análise de difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos filmes nanocompósitos foram comparados com os difratogramas dos filmes preparados a partir dos látices poliméricos sintetizados sem adição de argila (copolímero puro) e com o difratograma da argila Cloisite Na^+ na forma de pó (Figura 4.47A e Figura 4.4715B).

Figura 4.47 – Difratogramas de raios-X dos filmes poliméricos e da argila Closite Na^+. **(A)** Filmes preparados a partir de látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8). **(B)** Filmes preparados a partir de látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9).



Fonte: produção do próprio autor.

O difratograma da argila apresenta um pico em 2θ = 7,5º, que corresponde ao plano (001) da estrutura cristalina da MMT (SANTOS, 1992). Com base no comprimento de onda da radiação utilizada (λ = 1,5418 Å) e a ordem de difração (n = 1), o espaçamento basal (d_{001}) da argila calculado pela lei de Bragg (equação 4-7) foi de 1,2 nm.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \textbf{4-7}$$

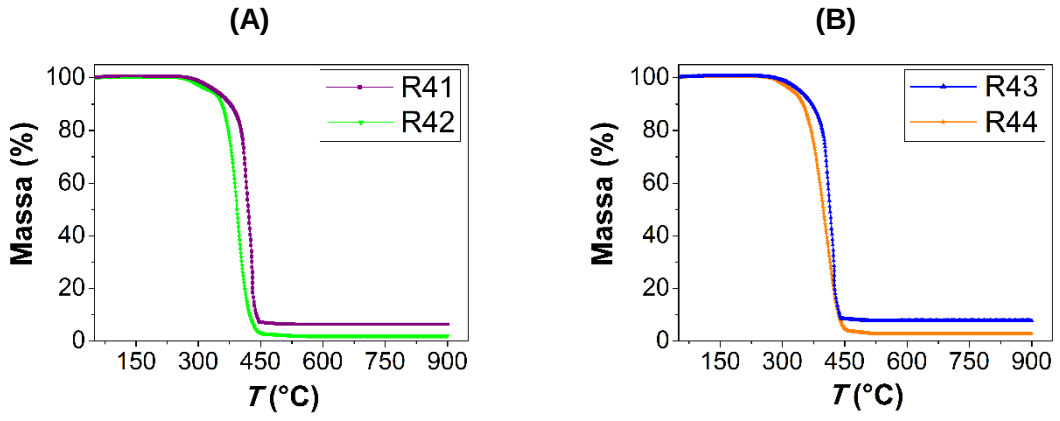
Quando um material inorgânico lamelar como a argila MMT encontra-se completamente esfoliado em uma matriz polimérica, o difratograma de raios-x do material nanocompósito é semelhante ao difratograma de raios-X do material polimérico que constitui a matriz. Neste caso, o difratograma de raios-X do material nanocompósito não apresenta picos referentes ao espaçamento basal do material lamelar uma vez que não existe uma distância regular entre as lamelas no material nanocompósito, sendo a distância entre

as lamelas maior do que a distância que pode ser detectada por difração de raios-x de alto ângulo (PAUL; ROBESON, 2008). Ambos os difratogramas de raios-X dos filmes nanocompósitos apresentados nas Figura 4.47A e Figura 4.47B apresentaram picos na faixa angular estudada, indicando a presença de lamelas que não estão completamente esfoliadas. O fato dos picos dos difratogramas de raios-X dos materiais nanocompósitos aparecerem em ângulos inferiores ao ângulo referente ao espaçamento basal da MMT (2θ = 7,5º) indica a presença de estruturas intercaladas resultantes da expansão das galerias entre as lamelas adjacentes ocasionada pela presença de material polimérico.

b) Propriedades Térmicas

As Figura 4.48A e Figura 4.48B apresentam as curvas de análise termogravimétrica (TG) dos filmes nanocompósitos obtidos a partir dos látices híbridos e dos filmes poliméricos obtidos a partir dos látices sintetizados sem adição de argila.

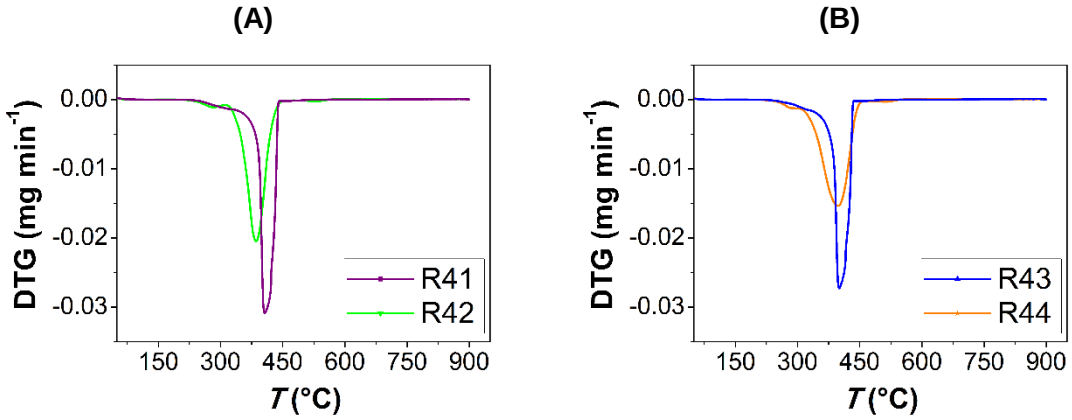
Figura 4.48 – Curvas de TG dos filmes poliméricos e dos filmes nanocompósitos obtidos a partir de látices sintetizados com o **(A)** P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) e o **(B)** P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9).



Fonte: produção do próprio autor.

As Figura 4.49A e Figura 4.4917B apresentam as curvas da derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (DTG) dos filmes nanocompósitos obtidos a partir dos látices híbridos e dos filmes poliméricos obtidos a partir dos látices sintetizados sem adição de argila.

Figura 4.49 – Derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (DTG) em função da temperatura dos filmes poliméricos e dos filmes nanocompósitos obtidos a partir de látices sintetizados com o **(A)** P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) e o **(B)** P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9).



Fonte: produção do próprio autor.

No intervalo de temperatura das análises de TG, os materiais apresentaram um evento de perda de massa relacionado à decomposição térmica da matriz polimérica. A Tabela 4.16 apresenta os valores das temperaturas de maior velocidade de perda de massa (T_d) dos materiais analisados.

Tabela 4.16 – Dados obtidos nas análises de TG dos filmes poliméricos.

Macroagente RAFT	Filme	T_d (ºC)
MR8	R41 (nanocompósito)	406
MR8	R42 (copolímero)	386
MR9	R43 (nanocompósito)	400
MR9	R44 (copolímero)	398

Fonte: produção do próprio autor.

A temperatura de decomposição dos filmes nanocompósitos foi maior do que a temperatura de decomposição dos filmes poliméricos, indicando que os materiais híbridos apresentaram maior estabilidade térmica. A estabilização térmica provocada pela adição de argila é atribuída à distribuição homogênea das lamelas de MMT na matriz polimérica. O material inorgânico age como uma barreira impedindo a difusão dos produtos voláteis oriundos da decomposição térmica do material orgânico, o que contribui para o aumento da

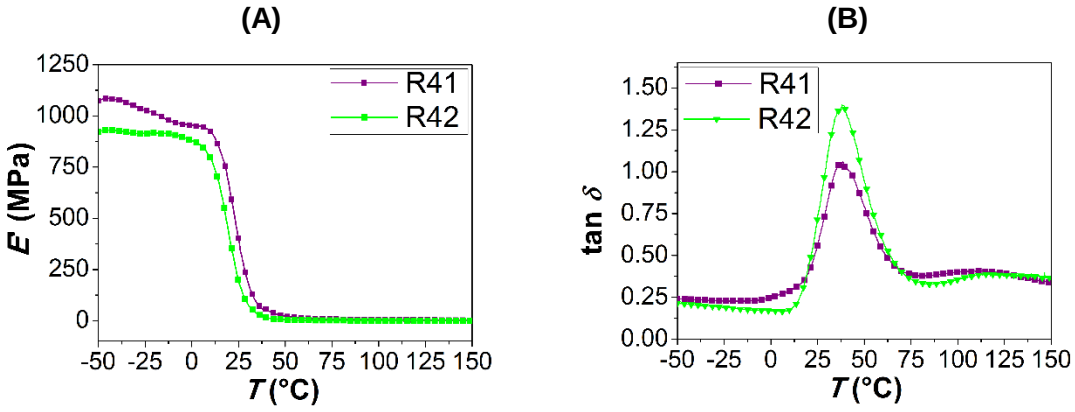
estabilidade térmica do material (NOH; JANG; LEE, 1999). O filme nanocompósito R41, produzido a partir do látex híbrido sintetizado com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA, apresentou um incremento na temperatura de decomposição térmica da ordem de 20 ºC em relação à temperatura de decomposição do filme R42, produzindo a partir do látex sintetizado com o esse mesmo macroagente RAFT sem adição de argila. O incremento na temperatura de decomposição do material nanocompósito produzindo a partir do látex híbrido sintetizado com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA foi de apenas 2 ºC. Essa diferença no aumento da estabilidade térmica verificada para os materiais sintetizados com diferentes macroagentes RAFT pode estar relacionada à dispersão e à organização da carga inorgânica na matriz polimérica.

c) Propriedades termodinâmico-mecânicas

A Figura 4.50 e a Figura 4.51 apresentam os resultados das análises termodinâmico-mecânicas (DMA) dos filmes preparados. Todos os materiais apresentaram apenas uma transição principal, indicando aleatoriedade na composição da cadeia polimérica.

O material nanocompósito preparado a partir do látex híbrido sintetizado com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA apresentou valores de módulo de armazenamento (*E'*) superiores aos valores de *E*' do copolímero puro sintetizado com o mesmo macroagente RAFT (Figura 4.50A). De acordo com os dados da Tabela 4.17, um incremento de 16% pode ser observado a -40 ºC, enquanto que a 80 ºC, um incremento de 494% foi observado. Esse aumento no valor de *E*' pode estar relacionado ao fato da carga submetida ao material ser transferida para as lamelas de argila ou à redução do grau de liberdade do polímero inserido dentro das placas de silicato (MANIAS et al., 2000; SCHADLER, 2003).

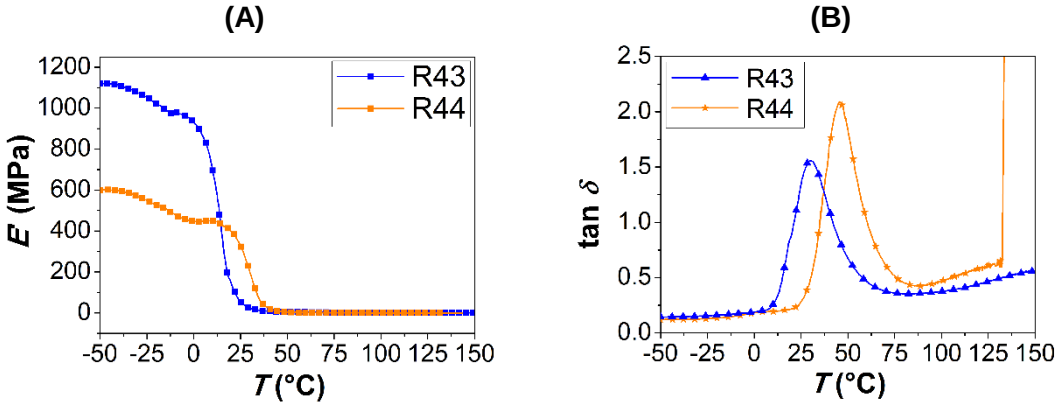
Figura 4.50 – Resultados das análises termodinâmico-mecânicas de filmes preparados a partir de látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA: **(A)** módulo de armazenamento (*E*') em função da temperatura e **(B)** tangente de delta (tan δ) em função da temperatura.



Fonte: produção do próprio autor.

O material nanocompósito preparado a partir do látex híbrido sintetizado com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA apresentou um incremento de 86% no valor de *E*' em relação ao copolímero puro a temperatura de -40 ºC (Tabela 4.17). A temperatura de 80 ºC, o incremento no valor de *E*' foi de 303%. Na faixa de temperatura de 15 a 40 ºC, o material nanocompósito apresentou valores de *E*' inferiores aos valores de *E*' do copolímero puro (Figura 4.51A). É importante ressaltar que, durante a síntese do látex R44 (copolímero puro), houve perda de estabilidade, o que causou agregação das partículas e pode ter comprometido as propriedades mecânicas do filme preparado a partir desse látex.

Figura 4.51 – Resultados das análises termodinâmico-mecânicas de filmes preparados a partir de látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA: **(A)** módulo de armazenamento (*E*') em função da temperatura e **(B)** tangente de delta (tan δ) em função da temperatura.



Fonte: produção do próprio autor.

A T_g dos materiais foi determinada pelos pontos máximos nas curvas de tan δ (Figura 4.50B e a Figura 4.51B). Os valores são apresentados na Tabela 6. A presença da argila praticamente não influenciou a T_g dos materiais preparados utilizando o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA. No caso dos filmes preparados a partir de látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA, o material sem adição de argila apresentou um valor de T_g superior ao valor do material nanocompósito. O deslocamento foi de aproximadamente 15 ºC. A diminuição do valor de T_g em função da adição de cargas inorgânicas pode estar relacionada à existência de volume livre na interface polímero/carga ocasionada por baixa molhabilidade (PAUL; ROBESON, 2008).

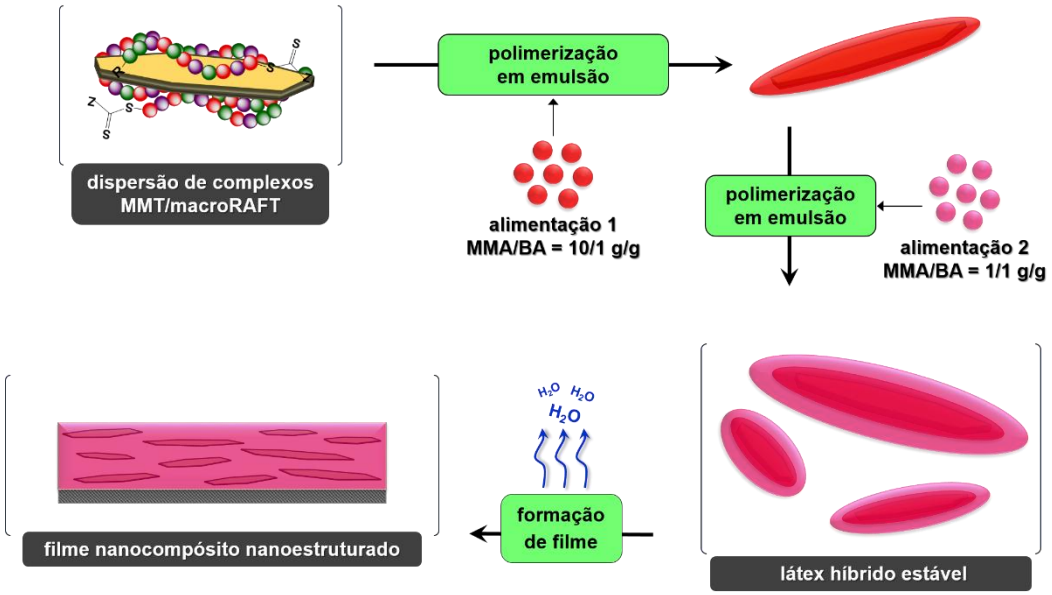
Tabela 4.17 – Dados obtidos nas análises de DMA dos filmes preparados a partir de látices sintetizados com o P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA (MR8) e com o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{7}$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA (MR9).

Macroagente RAFT	Filme	*E*' a - 40 ºC (MPa)	*E*' a 80 ºC (MPa)	$T_{g,\tan\delta}$ (ºC)
MR8	R41 (nanocompósito)	1079	7,43	38,6
MR8	R42 (copolímero)	929	1,25	38,0
MR9	R43 (nanocompósito)	1111	2,46	30,1
MR9	R44 (copolímero)	597	0,61	45,7

4.5.3. Síntese de látices híbridos para preparação de filmes nanocompósitos utilizando uma nova estratégia

Como não foi possível obter filmes nanocompósitos a partir de látices híbridos com morfologia "núcleo-casca", uma nova estratégia para a síntese dos látices híbridos foi proposta com o objetivo de encapsular as lamelas de MMT (Figura 4.52).

Figura 4.52 – Esquema da nova estratégia proposta para a síntese de látices híbridos contendo partículas de MMT encapsuladas preparados por polimerização em emulsão mediada por macroagentes RAFT.



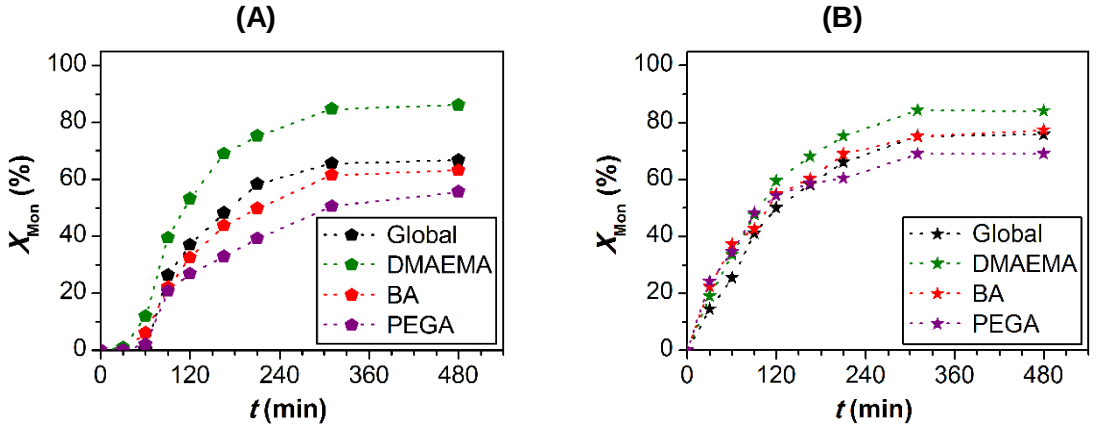
Fonte: produção do próprio autor.

Essa estratégia consiste na utilização de duas misturas monoméricas com composições diferentes durante a síntese dos látices híbridos. Primeiramente, deve-se utilizar uma mistura monomérica com MMA/BuA = 10/1 (g/g), o que levaria a encapsulação das lamelas de MMT com uma fina camada polimérica de T_g relativamente alta. Em seguida, a mistura monomérica com MMA/BA = 10/1 (g/g) seria substituída por uma mistura monomérica com MMA/BA = 1/1 (g/g), o que levaria à formação de uma camada polimérica de T_g relativamente baixa em volta das nanopartículas, permitindo assim que filmes nanocompósitos pudessem ser preparados a partir dos látices. O macroagente RAFT escolhido para reparar esses novos látices híbridos foi o macroagente RAFT à base de DMAEMA, PEGA e BuA. Um novo lote do P(DMAEMA-*co*-PEGA-*co*-BuA)-CTPPA foi então sintetizado e caracterizado novamente para a continuação do estudo.

4.5.3.1. Síntese de um novo lote de macroagente RAFT P(DMAEMA-co-PEGA-co-BuA)-CTPPA

Um novo lote do macroagente RAFT à base de DMAEMA, PEGA e BA foi sintetizado. Esse macroagente RAFT foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento experimental que havia sido adotado na primeira síntese. Os perfis de conversão global e de conversões individuais de cada monômero utilizado nessa síntese são apresentados na Figura 4.53A, enquanto que os perfis de conversão da primeira síntese desse macroagente RAFT são apresentados na Figura 4.53B.

Figura 4.53 – Perfis de conversão global e de conversões individuais das sínteses do macroagente RAFT P(DMAEMA-*co*-PEGA-*co*-BA)-CTPPA: **(A)** segunda síntese realizada (nova síntese), **(B)** primeira síntese realizada.



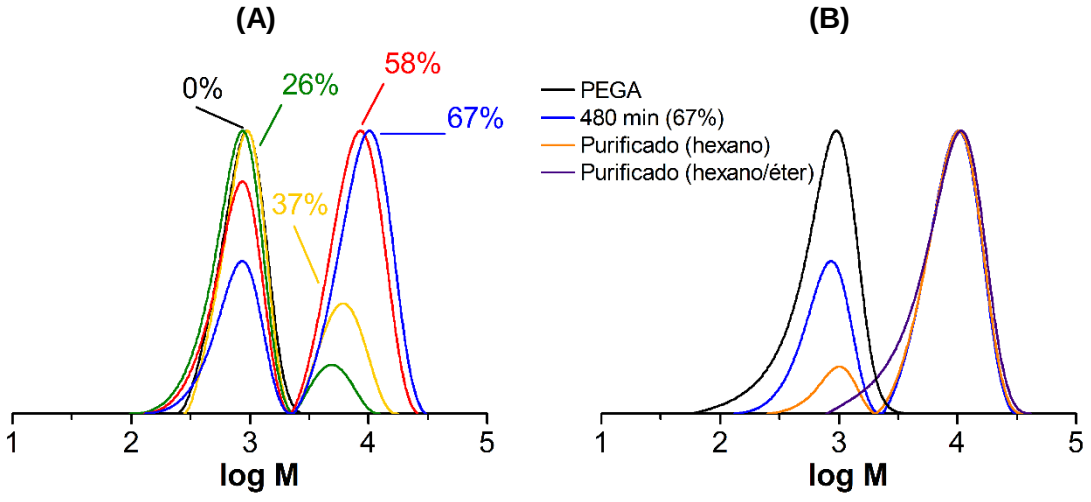
Fonte: produção do próprio autor.

É possível perceber claramente que nesta nova síntese houve um período de inibição, no qual não foi detectada conversão dos monômeros por RMN ^{1}H. A conversão do DMAEMA foi mais rápida em ambas as sínteses e atingiu o mesmo valor final em ambos os experimentos. As conversões do PEGA e do BuA foram mais lentas nesta nova síntese e atingiram valores finais menores (Figura 4.53A). A conversão global final da segunda síntese foi, portanto, menor do que a conversão global final da primeira síntese. Com base nos valores de conversão individual final de cada monômero desta nova síntese, foi estimado que a estrutura do macroagente RAFT contém 17 unidades de DMAEMA, 6 unidades de

PEGA e 16 unidades de BA, o que corresponde a uma massa molar numérica média teórica ($M_{n,theo}$) igual a 7670 g mol^{-1}. Esse macroagente RAFT foi chamado de P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA. Na primeira síntese, a estrutura teórica do macroagente RAFT havia sido P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_7$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA.

As amostras retiradas durante a síntese do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, que foram utilizadas para calcular a conversão dos monômeros, também foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) (THF, calibração com PMMA). Os cromatogramas correspondentes aos pontos da curva de conversão em função do tempo são apresentados na Figura 4.54A. Os cálculos de conversão por RMN ^{1}H sugerem a ausência de polímero nas três primeiras amostras retiradas (a primeira amostra foi retirada antes do início da reação) uma vez que não houve conversão nesses intervalos de tempo (Figura 4.53A). Esses resultados são condizentes com os cromatogramas dessas amostras, que apresentaram apenas um pico referente ao macromonômero PEGA (M_n = 480 g mol^{-1}) (Figura 4.54A). A partir de 90 min de reação, foi possível detectar conversão dos monômeros por RMN ^{1}H (Figura 4.53A) e os cromatogramas das amostras retiradas a partir desse tempo apresentaram dois picos: um referente à presença de PEGA não reagido presente no sistema reacional e outro pico referente ao polímero formado durante a síntese, que aumentou no decorrer da síntese.

Figura 4.54 – **(A)** Evolução dos cromatogramas de SEC com a conversão durante a síntese de um novo lote de P(DMAEMA-*co*-PEGA-*co*-BA)-CTPPA. **(B)** Comparação dos cromatogramas de SEC do macroagente RAFT não purificado e após diferentes processos de purificação.

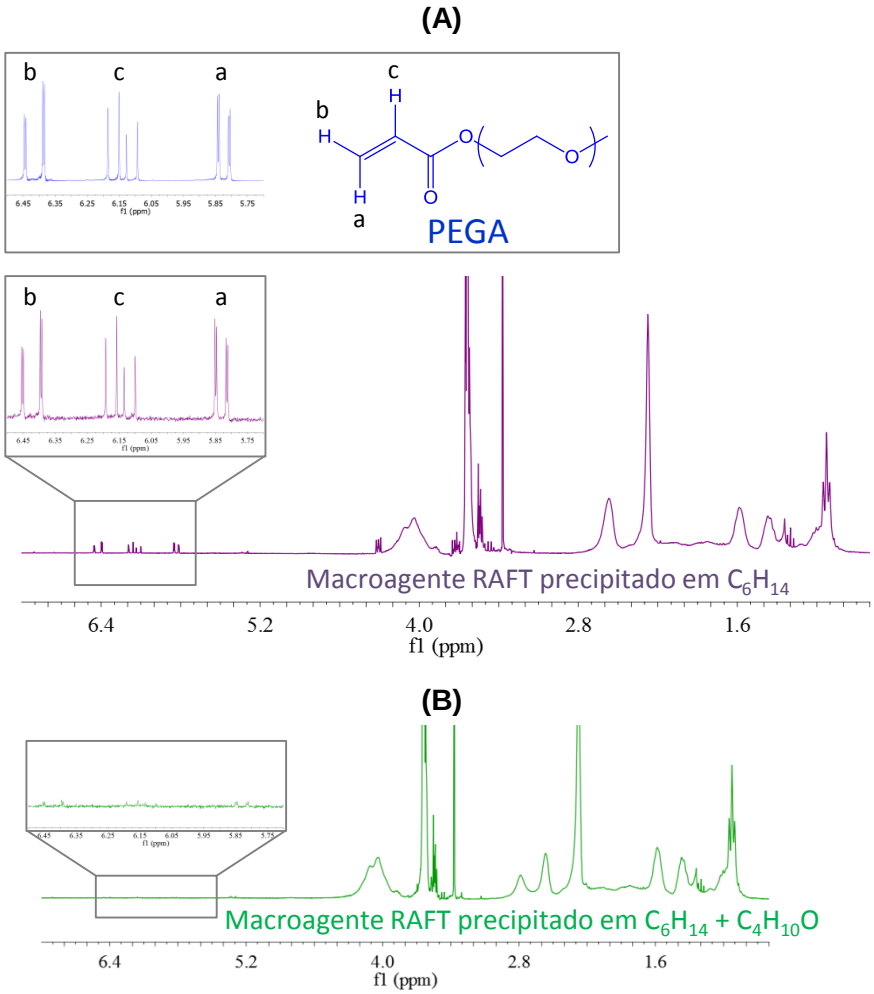


Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 4.54B, a sobreposição dos cromatogramas referentes ao PEGA (curva azul) e à última amostra retirada durante a reação (480 min, 67%) evidencia que o primeiro pico presente no cromatograma da amostra corresponde ao PEGA residual. À medida que a síntese avançou, a intensidade do pico referente ao polímero aumentou enquanto que a intensidade do pico referente ao PEGA diminuiu indicando ao consumo desse macromonômero. No decorrer da síntese houve uma inversão na altura dos picos sendo que no final, o pico referente ao polímero havia se tornado mais intenso do que o pico referente ao PEGA residual. Levando-se em conta apenas o segundo pico presente nos cromatogramas apresentados na Figura 4.54 (atribuído ao polímero formado durante a síntese), o fato dos cromatogramas se deslocarem para a direita à medida que a conversão aumenta é um indicativo da característica viva da polimerização (QIAO et al., 2013).

O polímero obtido ao final da síntese (480 min, 67 % de conversão) foi precipitado três vezes em *n*-hexano gelado, conforme procedimento padrão descrito na seção materiais e métodos. Embora a intensidade do pico referente ao PEGA residual no cromatograma tenha diminuído após a purificação utilizando *n*-hexano (Figura 4.54B), a remoção do PEGA não foi completa. A presença de PEGA residual pôde ser confirmada pela análise de RMN ^{1}H do macroagente RAFT após precipitação em *n*-hexano e secagem (Figura 4.55). O macroagente RAFT foi então precipitado novamente em uma mistura de éter e *n*-hexano gelada (60/40 v/v). Esse método mostrou-se eficaz para remover o PEGA residual como mostra o espectro de RMN ^{1}H do macroagente RAFT purificado com a mistura de solventes (Figura 4.55B) e o cromatograma (Figura 4.54B, curva verde) do material final purificado de acordo com essa metodologia.

Figura 4.55 – **(A)** Comparação do espectro de RMN ^{1}H do PEGA e do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA precipitado em *n*-hexano . **(B)** Espectro de RMN ^{1}H do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA precipitado em uma mistura de éter e *n*-hexano.



Fonte: produção do próprio autor.

A massa molar média numérica do P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, determinada por SEC ($M_{n,SEC}$) foi 6830 g mol^{-1} e o índice de polidispersidade ($Đ = M_w/M_n$) do macroagente RAFT foi 1,53. A massa molar média numérica esperada (valor teórico) era 7670 g mol^{-1}. A discrepância entre o valor experimental e o valor teórico de M_n pode estar relacionada a interações intramoleculares do macroagente RAFT, bem como a interações entre o macroagente RAFT e o recheio da coluna cromatográfica. O eluente utilizado nas análises de SEC continha 0,3 % de trietanolamina (TEA) que foi adicionada para impedir a interação entre os grupos amino das unidades de DMAEMA e o recheio da coluna cromatográfica. Entretanto, a quantidade de TEA utilizada pode não ter sido suficiente para impedir que houvesse interação.

4.5.3.2. Síntese e caracterização de látices híbridos utilizando a nova estratégia

Látices híbridos contendo MMT foram sintetizados utilizando o macroagente RAFT P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{6}$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA seguindo a estratégia apresentada na Figura 4.52. (Tabela 4.18). Primeiramente, foi analisada a influência da razão entre as massas das duas misturas monoméricas alimentadas no reator (m_1 - massa da mistura monomérica com composição MMA/BA = 10/1 (g/g) inicialmente alimentada no reator; m_2 - massa da mistura monomérica com composição MMA/BuA = 1/1 (g/g) alimentada no reator após a primeira alimentação). O objetivo desse estudo foi determinar a quantidade mínima de mistura monomérica rica em MMA necessária para preparar látices com morfologia encapsulada. A Tabela 4.18 apresenta as condições utilizadas nas sínteses desses látices híbridos e os resultados obtidos. Para cada látex híbrido sintetizado, foi preparado um látex branco, isto é, sem adição de MMT, adotando condições experimentais semelhantes às da síntese do látex híbrido correspondente.

Tabela 4.18 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante utilizando 1,6 mmol L^{-1} de P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, $\tau_{teórico}$ = 10% (m/m)[a], [AIBA]/[MacroRAFT] = 0,3 mol/mol, em pH 5, a 70 ºC, variando-se a razão mássica m_2/m_1.

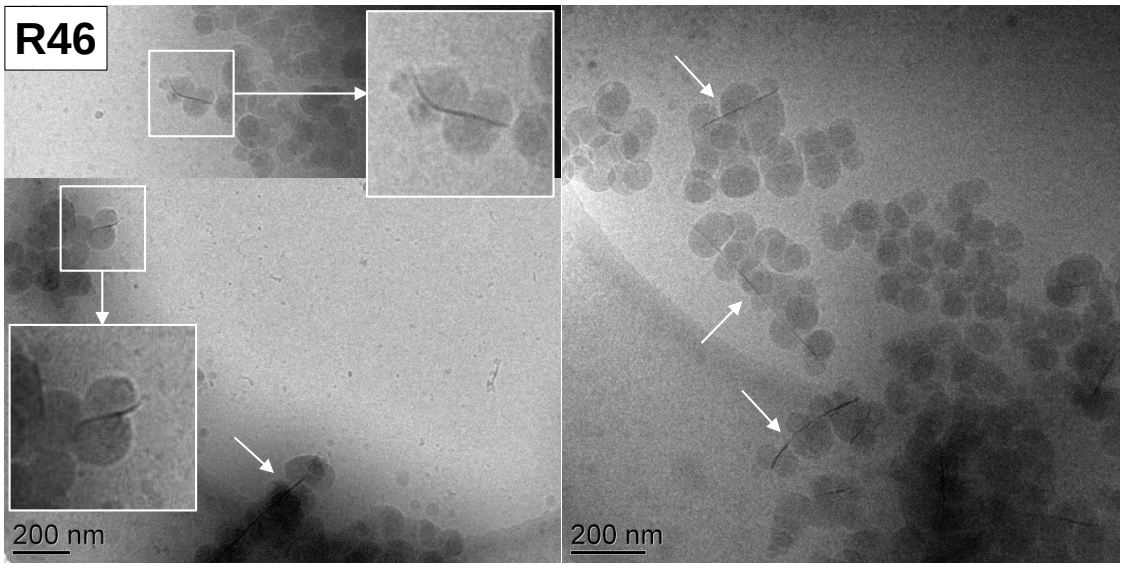
Exp.	m_1[b] (g)	$\tilde{v}_1$[c] (mL h^{-1})	m_2[d] (g)	$\tilde{v}_2$[e] (mL h^{-1})	m_2/m_1[f]	MMT[g] (% m/m_M)	*Conv.*[h] (%)	$Z_{av,f}$[i] (nm)	Est.[j]
R46	0,35	0,4	1,9	0,7	5	5	90	241	+
R47	0,35	0,4	1,9	0,7	5	0	75	49	+
R48	0,53	0,6	1,8	0,7	3	5	90	217	+
R49	0,53	0,6	1,8	0,7	3	0	70	50	+
R50	0,91	0,6	1,6	0,7	2	5	84	226	+
R51	0,91	0,6	1,6	0,7	2	0	92	52	+

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero adicionado ao reator. [b] Massa da mistura monomérica com MMA/BuA = 10/1 g/g alimentada ao reator. [c] Vazão volumétrica de alimentação da mistura monomérica m_1. [d] Massa da mistura monomérica com MMA/BuA = 1/1 g/g alimentada ao reator. [e] Vazão volumétrica de alimentação da mistura monomérica m_2. [f] Razão mássica entre m_2 e m_1. [g] Teor de MMT. [h] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [i] Medido por DLS ao final da polimerização. [j] Estabilidade.

Fonte: produção do próprio autor.

As imagens de *cryo*-TEM do látex R46 (Figura 4.56) revelaram que a encapsulação das partículas de MMT não foi atingida utilizando uma razão m_2/m_1 = 5. Como pode ser visto nas imagens, as partículas híbridas desse látex são constituídas de lamelas de argila decoradas com partículas poliméricas, morfologia semelhante à dos látices híbridos sintetizados apenas com uma mistura monomérica MMA/BuA = 1/1 (g/g). Portanto, a quantidade da mistura monomérica rica em MMA inicialmente adicionada ao reator pode não ter sido suficiente para garantir a encapsulação das lamelas de argila por uma camada rígida de polímero e a subsequente encapsulação das partículas híbridas por uma camada polimérica com baixa T_g.

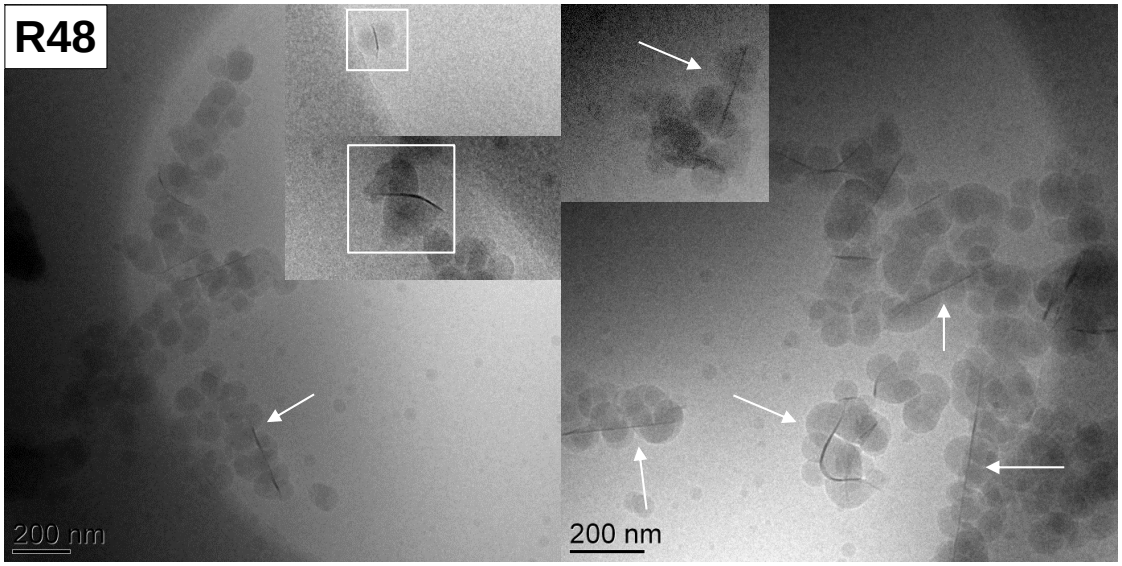
Figura 4.56 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R46, sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BuA$_{16}$)-CTPPA e uma razão mássica m_2/m_1 = 5.



Fonte: produção do próprio autor.

O látex R48 foi sintetizado com uma razão m_2/m_1 = 3, menor do que a razão adotada na síntese do látex R46. As análises de *cryo*-TEM do látex R48 também revelaram a presença de partículas de argila decoradas com partículas poliméricas (Figura 4.57), não sendo possível observar lamelas de argila encapsuladas uniformemente com uma camada de polímero.

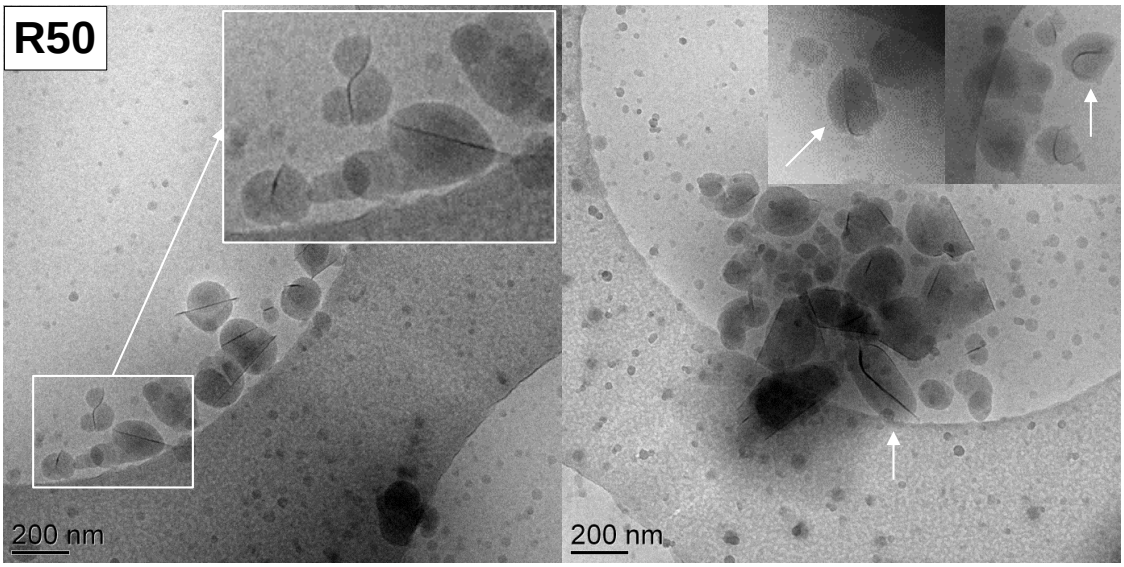
Figura 4.57 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R48, sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BuA$_{16}$)-CTPPA e uma razão mássica m_2/m_1 = 3.



Fonte: produção do próprio autor.

A quantidade de mistura monomérica rica em MMA foi aumentada, e a razão m_2/m_1 foi diminuída para 2 na síntese do látex R50. Nas imagens de *cryo*-TEM desse látex (Figura 4.58) é possível identificar partículas de argila recobertas com uma camada de polímero de forma relativamente uniforme. Portanto, a razão m_2/m_1 = 2 foi utilizada para sintetizar outros látices variando alguns parâmetros da formulação. As condições experimentais utilizadas nessas sínteses, bem como os principais resultados obtidos, são apresentadas na Tabela 4.19.

Figura 4.58 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R50, sintetizado com P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BuA$_{16}$)-CTPPA e uma razão mássica m_2/m_1 = 2.



Fonte: produção do próprio autor.

O látex R52 (Tabela 4.19) foi sintetizado com a intenção de aumentar o teor de argila na formulação dos látices. Entretanto, quando foram utilizados 7 % de MMT em relação ao monômero total adicionado ao sistema, mantendo a mesma razão mássica de macroagente RAFT/MMT empregada na síntese do látex R50 (Tabela 4.18) (macroagente RAFT/MMT = 2,4 g/g), o látex perdeu a estabilidade.

Tabela 4.19 – Condições experimentais e principais características dos látices híbridos de P(MMA-*co*-BA)/MMT sintetizados por meio da polimerização via RAFT em emulsão em regime semibatelada sem adição de surfatante utilizando o P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_6$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, $\tau_{teórico}$ [a] = 10% (m/m), [Iniciador]/[MacroRAFT] = 0,3 mol/mol, em pH 5 mantendo a razão mássica m_2/m_1 = 2.

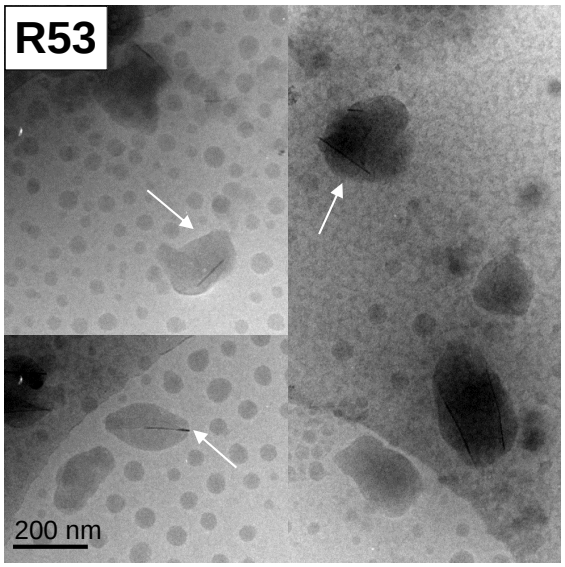
Exp.	m_1 [b] (g)	$\tilde{v}_1$ [c] (mL h^{-1})	m_2 [d] (g)	$\tilde{v}_2$ [e] (mL h^{-1})	[mRAFT] [f] mol L^{-1}	MMT [g] (% m/m$_M$)	*Conv.* [h] (%)	$Z_{av,f}$ [i] (nm)	Est. [j]
R52 [k]	0,9	0,6	-	-	2,4	7	-	-	-
R53 [k]	0,9	0,6	1,6	0,7	1,6	2,5	93	188	+
R54 [k]	1,0	0,8	1,8	0,8	0,9	2,5	91	178	+
R55 [k]	1,0	0,8	1,8	0,8	0,9	0	87	60	+
R56 [l]	0,95	0,7	1,7	0,8	2,4	7	95	242	+
R57 [l]	0,95	0,7	1,7	0,8	2,4	0	93	44	+

[a] Teor de sólidos (polímero) teórico, com base na massa total, considerando a conversão completa do monômero adicionado ao reator. [b] Massa da mistura monomérica com MMA/BuA = 10/1 g/g alimentada ao reator. [c] Vazão volumétrica de alimentação da mistura monomérica m_1. [d] Massa da mistura monomérica com MMA/BuA = 1/1 g/g alimentada ao reator. [e] Vazão volumétrica de alimentação da mistura monomérica m_2. [f] Concentração de macroagente RAFT. [g] Teor de MMT. [h] Conversão global dos monômeros determinada por gravimetria. [i] Medido por DLS ao final da polimerização. [j] Estabilidade. [k] Reações realizadas a 70 °C com o iniciador AIBA. [l] Reações realizadas a 60 °C com o iniciador ADIBA.

Fonte: produção do próprio autor.

Látices contendo um teor de argila de 2,5 %, igual à metade do teor de argila utilizado na síntese do látex R50, foram então preparados (R53 e R54, Tabela 4.19). O látex R53 foi sintetizado com a mesma concentração de macroagente RAFT utilizada na síntese do látex R50 (1.6 mol L^{-1}) e, portanto, com uma maior razão mássica de macroagente RAFT/MMT (3,9 g/g) do a utilizada na síntese do látex R50. As imagens de *cryo*-TEM do látex R53 sugerem que houve encapsulação das lamelas (Figura 4.59).

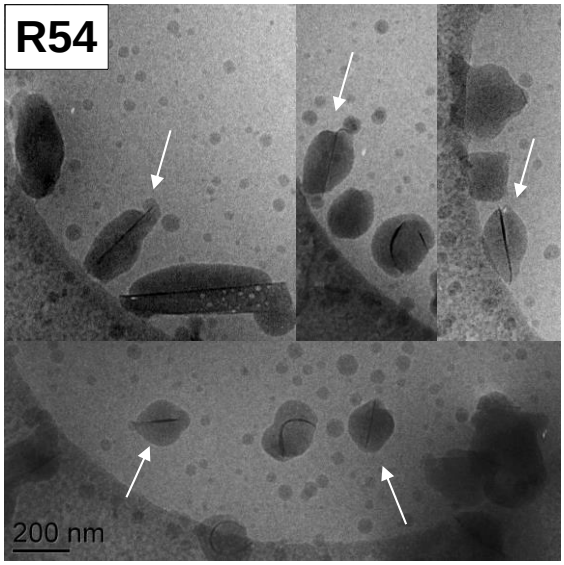
Figura 4.59 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R53 sintetizado com 1,6 mol L^{-1} de P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{6}$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, contendo 2,5 % de MMT.



Fonte: produção do próprio autor.

Já o látex R54 foi sintetizado com uma menor concentração molar de macroagente RAFT para manter a mesma razão mássica de macroagente RAFT/MMT utilizada na reação R50 (2,4 g/g). Mesmo utilizando uma menor concentração de macroagente RAFT, o látex R54 permaneceu estável. As análises de *cryo*-TEM do látex R54 mostram que as lamelas de MMT foram encapsuladas (Figura 4.60).

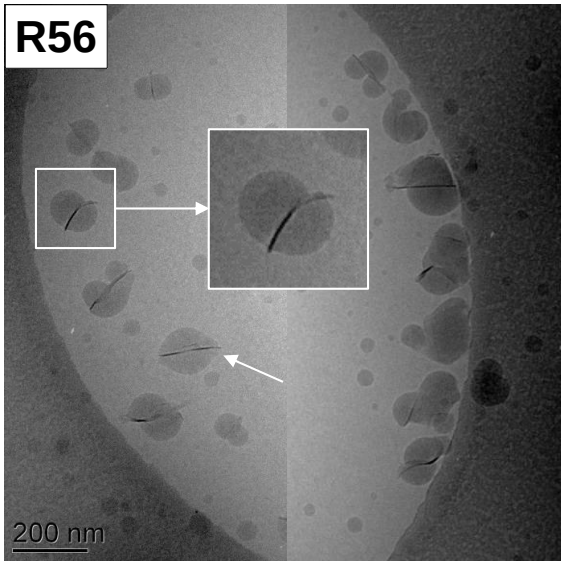
Figura 4.60 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R54 sintetizado com 0,9 mol L^{-1} de P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{6}$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, contendo 2,5 % de MMT.



Fonte: produção do próprio autor.

Com o objetivo de sintetizar látices estáveis com 7 % de argila em relação ao monômero, uma reação foi realizada em uma temperatura mais baixa, a 60 °C, utilizando o iniciador ADIBA. O látex híbrido R56 foi sintetizado adotando as mesmas condições experimentais utilizadas na síntese do látex R52, que também foi sintetizado utilizando 7 % de argila em relação ao monômero, mas utilizando o iniciador AIBA a 70 °C. O látex híbrido R56 apresentou boa estabilidade e as imagens de *cryo*-TEM desse látex (Figura 4.61) revelaram lamelas de MMT encapsuladas (Figura 4.61) além de partículas com morfologia "boneco de neve".

Figura 4.61 – Imagens de *cryo*-TEM do látex híbrido R56 sintetizado com 2,4 mol L^{-1} de P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_{6}$-*co*-BA$_{16}$)-CTPPA, contendo 7 % de MMT.



Fonte: produção do próprio autor.

4.5.4. Conclusões

Devido às dificuldades de sintetizar látices híbridos contendo lamelas de argila Montmorilonita com morfologia "núcleo-casca" que pudessem ser utilizados para preparar filmes poliméricos, uma nova estratégia de síntese desses látices foi desenvolvida. Os resultados obtidos mostraram que a estratégia foi eficiente, pois látices híbridos com morfologia "núcleo-casca" puderam ser sintetizados. Como as análises dos filmes nanocompósitos mostraram, esses látices são materiais promissores para serem utilizados na preparação de filmes nanocompósitos os quais poderão apresentar propriedades anisotrópicas devido à organização das partículas de argila na matriz polimérica.

5. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar látices poliméricos híbridos constituídos de lamelas da argila Montmorilonita encapsuladas com polímero por meio da polimerização via RAFT em emulsão.

Primeiramente, diversos macroagentes RAFT à base de AA, PEGA, BA e DMAEMA foram sintetizados e caracterizados. Os resultados das análises de cromatografia por exclusão de tamanho dos macroagentes RAFT mostraram que as reações de polimerização apresentaram características de um sistema controlado.

O estudo de adsorção dos macroagentes RAFT sobre a MMT mostrou que os copolímeros RAFT sintetizados foram capazes de interagir com a superfície da argila. O macroagente RAFT não iônico, à base de PEGA e BA, apresentou maior afinidade pela superfície da MMT do que os macroagentes RAFT aniônicos (à base de AA), indicando que a presença de unidades de AA na estrutura dos copolímeros à base de AA, PEGA e BA diminuiu sua afinidade pela MMT devido à repulsão eletrostática entre os copolímeros carregados negativamente e a superfície negativa das lamelas de argila. Por sua vez, os macroagentes RAFT catiônicos (à base de DMAEMA) interagiram fortemente com a superfície da MMT, que sofreram inversão de carga em decorrência da adsorção. Além de interagir com a MMT, esses macroagentes RAFT também foram efetivos na estabilização coloidal dos complexos formados.

Látices híbridos estáveis não puderam ser preparados utilizando o macroagente RAFT não iônico. Já os macroagentes RAFT aniônicos e catiônicos de massa molar relativamente mais alta foram capazes de estabilizar látices híbridos com teor de sólidos de até 10% (m/m). Os látices híbridos estáveis preparados com os macroagentes RAFT à base de AA apresentaram lamelas de MMT decoradas com partículas poliméricas, enquanto que os látices híbridos estáveis preparados com os macroagentes RAFT à base de DMAEMA apresentaram lamelas de MMT encapsuladas com uma camada polimérica (morfologia “núcleo-casca”). Esses resultados indicam que o mecanismo de adsorção dos macroagentes RAFT sobre a MMT influenciou diretamente a morfologia das partículas híbridas.

Com o objetivo de preparar filmes poliméricos nanocompósitos à temperatura ambiente, látices híbridos foram sintetizados utilizando macroagentes RAFT catiônicos e uma mistura monomérica com uma composição que permitisse a obtenção de um copolímero de T_g relativamente baixa. Entretanto, esses látices híbridos apresentaram lamelas de MMT

decoradas com partículas poliméricas, ao contrário dos látices híbridos análogos que haviam sido sintetizados anteriormente utilizando uma composição monomérica visando um copolímero de alta T_g, os quais apresentaram morfologia “núcleo-casca”. Apesar desses látices não terem apresentado morfologia “núcleo-casca”, os filmes nanocompósitos obtidos a partir deles apresentarem maior estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas do que os filmes poliméricos obtidos a partir de látices preparados sem adição de argila. Portanto, esses resultados mostraram que a estratégia de síntese proposta neste trabalho foi eficiente para preparar materiais nanocompósitos com propriedades superiores.

Visando a obtenção de látices híbridos com morfologia “núcleo-casca” que pudessem ser utilizados para a preparação de filmes nanocompósitos, uma nova estratégia de síntese foi estudada. Essa estratégia consistiu em utilizar duas misturas monoméricas com composições diferentes durante a síntese dos látices híbridos. Primeiramente, foi utilizada uma mistura monomérica visando a obtenção de um copolímero com T_g relativamente alta. Em seguida, foi utilizada uma mistura monomérica visando a obtenção de um copolímero com T_g relativamente baixa. Os resultados obtidos mostraram que essa estratégia foi efetiva para preparar látices híbridos com morfologia “núcleo-casca”, o quais podem ser utilizados na preparação de filmes nanocompósitos.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se: a utilização da estratégia proposta nesse trabalho, envolvendo a utilização de duas misturas monoméricas com composições diferentes durante as reações de polimerização em emulsão, para obtenção de látices híbridos com morfologia “núcleo-casca” que possam ser utilizados na preparação de filmes à temperatura ambiente; o estudo da orientação das lamelas de MMT durante a formação de filme a partir de látices híbridos com morfologia “núcleo-casca”; a investigação das propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes nanocompósitos obtidos a partir de látices híbridos com morfologia “núcleo-casca”; a síntese de macroagentes RAFT catiônicos com massas molares maiores do que as massas molares dos copolímeros RAFT sintetizados nesse trabalho, bem como a utilização de macromonômeros derivados do PEG com maiores massas molares nas sínteses dos macroagentes RAFT do tipo P(DMAEMA-*co*-PEGA-*co*-BA)-CTPPA, com o objetivo de preparar látices híbridos estáveis com um maior teor de argila.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

AKCORA, P.; LIU, H.; KUMAR, S. K.; MOLL, J.; LI, Y.; BENICEWICZ, B. C.; SCHADLER, L. S.; ACEHAN, D.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; PRYAMITSYN, V.; GANESAN, V.; ILAVSKY, J.; THIYAGARAJAN, P.; COLBY, R. H.; DOUGLAS, J. F. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 354–359, 2009.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1–63, 2000.

ALI, S. I.; HEUTS, J. P. A.; HAWKETT, B. S.; VAN HERK, A. M. Polymer encapsulated gibbsite nanoparticles: efficient preparation of anisotropic composite latex particles by RAFT-based starved feed emulsion polymerization. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10523–10533, 2009.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.

ANDERSON, W.; KOZAK, D.; COLEMAN, V. A.; JAMTING, A. K.; TRAU, M. A

comparative study of submicron particle sizing platforms: accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 322–330, 2013.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 689–757, 2002.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 7, p. 1283–1346, 2002.

ASUA, J. M. Mapping the morphology of polymer-inorganic nanocomposites synthesized by miniemulsion polymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 215, n. 5, p. 458–464, 2014a.

ASUA, J. M. J. M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 10, p. 1797–1826, 2014b.

BALAZS, A. C.; GEMPE, M.; LANTMAN, C. W. Effect of molecular architecture on the adsorption of copolymers. **Macromolecules**, v. 24, n. 1, p. 168–176, 1991.

BASSMANN, F.; SEQUARIS, J. M.; NARRES, H. D.; SCHWUGER, M. J. Adsorption of nonionic and anionic polymers on gamma-alumina and Na-montmorillonite and their mixtures. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 20, n. 1–2, p. 607–620, 1999.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of clay science**. Elsevier B.V., 2006. 1p. 1–18.

BHANVASE, B. A.; PINJARI, D. V; GOGATE, P. R.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 770–778, 2012.

BILGIN, S.; TOMOVSKA, R.; ASUA, J. M. Fundamentals of chemical incorporation of ionic monomers onto polymer colloids: paving the way for surfactant-free waterborne dispersions. **RSC Advances**, v. 6, n. 68, p. 63754–63760, 2016.

BOCKSTALLER, M. R.; MICKIEWICZ, R. A.; THOMAS, E. L. Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials. **Advanced Materials**, v. 17, n. 11, p. 1331–1349, 2005.

BOISSÉ, S.; RIEGER, J.; BELAL, K.; DI-CICCO, A.; BEAUNIER, P.; LI, M.-H.; CHARLEUX, B. Amphiphilic block copolymer nano-fibers via RAFT-mediated polymerization in aqueous dispersed system. **Chemical Communications**, v. 46, n. 11, p. 1950–1952, 2010.

BON, S. A. F.; COLVER, P. J. Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer. **Langmuir**, v. 23, n. 16, p. 8316–8322, 2007.

BONNEFOND, A.; MIČUŠÍK, M.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R.; TEIXEIRA, R. F. A.; BON, S. A. F. Morphology and properties of waterborne adhesives made from hybrid polyacrylic/montmorillonite clay colloidal dispersions showing improved tack and shear resistance. **Colloid and Polymer Science**, v. 291, n. 1, p. 167–180, 2013a.

BONNEFOND, A.; PAULIS, M.; BON, S. A. F.; LEIZA, J. R. J. R. Surfactant-free miniemulsion polymerization of n-BA/S stabilized by NaMMT: films with improved water resistance. **Langmuir**, v. 29, n. 7, p. 2397–2405, 2013b.

BOUANANI, F.; BENDEDOUCH, D.; HEMERY, P.; BOUNACEUR, B. Encapsulation of montmorillonite in nanoparticles by miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1–3, p. 751–755, 2008.

BOURGEAT-LAMI, E.; FRANÇA, A. J. P. G.; CHAPARRO, T. C.; SILVA, R. D.; DUGAS, P.-Y.; ALVES, G. M.; SANTOS, A. M. Synthesis of polymer/silica hybrid latexes

by surfactant-free RAFT-mediated emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 49, n. 12, p. 4431–4440, 2016.

BOURGEAT-LAMI, E.; GUIMARÃES, T. R.; PEREIRA, A. M. C.; ALVES, G. M.; MOREIRA, J. C.; PUTAUX, J.-L.; SANTOS, A. M. High solids content, soap-free, film-forming latexes stabilized by laponite clay platelets. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 31, n. 21, p. 1874–1880, 2010.

BOURGEAT-LAMI, E.; HERRERA, N. N.; PUTAUX, J.; PERRO, A.; RECULUSA, S.; RAVAINE, S.; DUGUET, E. Designing organic/inorganic colloids by heterophase polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 248, n. 1, p. 213–226, 2007.

BOURGEAT-LAMI, E.; LANSALOT, M. Organic/inorganic composite latexes: the marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry. In: VAN HERK, A. M.; LANDFESTER, K. (Ed.). **Hybrid latex particles**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 233p. 53–123.

BOURGEAT-LAMI, E.; SHEIBAT-OTHMAN, N.; SANTOS, A. M. Polymer/clay nanocomposite particles and soap-free latexes stabilized by clay platelets: state of the art and recent advances. In: MITTAL, V. (Ed.). **Polymer nanocomposites by emulsion and suspension polymerization**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. 33p. 269–311.

BREEN, C. The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. **Applied Clay Science**, v. 15, n. 1–2, p. 187–219, 1999.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BRYZTWA, A. J.; JOHNSON, J. Scaled production of RAFT CTA-a STAR performer. **Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.**, v. 52, p. 533–534, 2011.

BÜTÜN, V.; ARMES, S. P.; BILLINGHAM, N. C. Selective quaternization of 2-

(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers. **Macromolecules**, v. 34, n. 5, p. 1148–1159, 2001.

CANNING, S. L.; SMITH, G. N.; ARMES, S. P. A critical appraisal of RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly. **Macromolecules**, v. 49, n. 6, p. 1985–2001, 2016.

CARLSSON, L.; FALL, A.; CHADUC, I.; WAGBERG, L.; CHARLEUX, B.; MALMSTROM, E.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M.; CARLMARK, A. Modification of cellulose model surfaces by cationic polymer latexes prepared by RAFT-mediated surfactant-free emulsion polymerization. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 20, p. 6076–6086, 2014.

CASERI, W. R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 7, p. 807–817, 2006.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON, S. A. F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: preparation of clay armored latexes. **Macromolecules**, v. 38, n. 19, p. 7887–7889, 2005.

CENACCHI-PEREIRA, A. M. **Synthesis of anisotropic polymer / inorganic composite particles via raft-mediated emulsion polymerization**. 2014. Tese, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon.

CETINTAS, M.; UYANIK, N. Polystyrene-organoclay nanocomposites prepared via in-situ emulsion polymerization. **Polymers & Polymer Composites**, v. 21, n. 3, p. 151–156, 2013.

CHADUC, I.; CREPET, A.; BOYRON, O.; CHARLEUX, B.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M. Effect of the pH on the RAFT polymerization of acrylic acid in water. Application to the synthesis of poly(acrylic acid)-stabilized polystyrene particles by RAFT emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 46, n. 15, p. 6013–6023, 2013.

CHADUC, I.; GIROD, M.; ANTOINE, R.; CHARLEUX, B.; D'AGOSTO, F.;

LANSALOT, M. Batch emulsion polymerization mediated by poly(methacrylic acid) macroRAFT agents: one-pot synthesis of self-stabilized particles. **Macromolecules**, v. 45, n. 15, p. 5881–5893, 2012.

CHADUC, I.; ZHANG, W.; RIEGER, J.; LANSALOT, M.; D'AGOSTO, F.; CHARLEUX, B. Amphiphilic block copolymers from a direct and one-pot RAFT synthesis in water. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 16, p. 1270–1276, 2011.

CHAKRABARTY, A.; PONNUPANDIAN, S.; NASKAR, K.; SINGHA, N. K. Nanoclay stabilized Pickering miniemulsion of fluorinated copolymer with improved hydrophobicity via RAFT polymerization. **RSC Advances**, v. 6, n. 41, p. 34987–34995, 2016.

CHAKRABARTY, A.; SINGHA, N. K. Tunable morphology and hydrophobicity of polyfluoroacrylate/clay nanocomposite prepared by in situ RAFT polymerization in miniemulsion. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 216, n. 6, p. 650–661, 2015.

CHAKRABARTY, A.; ZHANG, L.; CAVICCH, K. A.; WEISS, R. A.; SINGHA, N. K. Tailor-made fluorinated copolymer/clay nanocomposite by cationic RAFT assisted Pickering miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 31, n. 45, p. 12472–12480, 2015.

CHARLEUX, B.; D'AGOSTO, F.; DELAITTRE, G. Preparation of Hybrid Latex Particles and Core–Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media. In: VAN HERK, A. M.; LANDFESTER, K. (Ed.). **Hybrid latex particles**. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. p. 125–183.

CHARLEUX, B.; DELAITTRE, G.; RIEGER, J.; D'AGOSTO, F. Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step. **Macromolecules**, v. 45, n. 17, p. 6753–6765, 2012.

CHEN, J.; LIU, H. L.; HONG, X. Q.; WANG, M. L.; CAI, C.; ZHANG, Q. F. Polystyrene/MMT nanocomposites prepared by soap-free emulsion polymerization with

high solids content. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 18, p. 1955–1963, 2012.

CHIEFARI, J.; CHONG, Y. K. B.; ERCOLE, F.; KRSTINA, J.; JEFFERY, J.; LE, T. P. T.; MAYADUNNE, R. T. A.; MEIJS, G. F.; MOAD, C. L.; MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H.; SOUTH, C. Living free-radical polymerization by reversible addition - fragmentation chain transfer: the RAFT process. **Macromolecules**, v. 9297, n. 98, p. 5559–5562, 1998.

CHIU, C.; HUANG, T.; WANG, Y.; ALAMANI, B. G.; LIN, J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 443–485, 2014.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 967–984, 2009.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

CORPART, P.; CHARMOT, D.; BIADATTI, T.; ZARD, S.; MICHELET, D. **Procede de synthese de polymeres a blocs par polymerisation radicalaire controlee**Google Patents, , 1998. .

CUI, Y.; KUMAR, S.; KONA, B. R.; VAN HOUCKE, D. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. **Rsc Advances**, v. 5, n. 78, p. 63669–63690, 2015.

CUI, Y. N.; VAN DUIJNEVELDT, J. S. Adsorption of polyetheramines on montmorillonite at high pH. **Langmuir**, v. 26, n. 22, p. 17210–17217, 2010.

DAIGLE, J.-C.; CLAVERIE, J. P. A simple method for forming hybrid core-shell nanoparticles suspended in water. **Journal of Nanomaterials**, 2008.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1–4, p. 199–208,

2005.

DAS, P.; CLAVERIE, J. P. Synthesis of single-core and multiple-core core-shell nanoparticles by RAFT emulsion polymerization: lead sulfide-copolymer nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 14, p. 2802–2808, 2012.

DAS, P.; ZHONG, W.; CLAVERIE, J. P. Copolymer nanosphere encapsulated CdS quantum dots prepared by RAFT copolymerization: synthesis, characterization and mechanism of formation. **Colloid and Polymer Science**, v. 289, n. 14, p. 1519–1533, 2011.

DEDERICHS, T.; MÖLLER, M.; WEICHOLD, O. Temperature-dependent colloidal stability of hydrophobic nanoparticles caused by surfactant adsorption/desorption and depletion flocculation. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10501–10506, 2009.

DESTARAC, M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 3–4, p. 165–179, 2010.

DIACONU, G.; ASUA, J. M.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. High-solids content waterborne polymer-clay nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 259, p. 305–317, 2007.

DIACONU, G.; MICUSIK, M.; BONNEFOND, A.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/MMT nanocomposite latexes. **Macromolecules**, v. 42, n. 9, p. 3316–3325, 2009.

DIACONU, G.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2444–2454, 2008a.

DIACONU, G.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. High solids content waterborne acrylic/montmorillonite nanocomposites by miniemulsion polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 1, p. 80–89, 2008b.

DIRIX, Y.; BASTIAANSEN, C.; CASERI, W.; SMITH, P. Preparation, structure and properties of uniaxially oriented polyethylene-silver nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 16, p. 3859–3866, 1999.

EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 15, n. 1, p. 65–73, 2009.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

FAUCHEU, J.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; CAVAILLE, J.-Y.; MELLON, V.; BOURGEAT-LAMI, E. Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances. **Polymer**, v. 51, n. 1, p. 6–17, 2010.

FERGUSON, C. J.; HUGHES, R. J.; NGUYEN, D.; PHAM, B. T. T.; GILBERT, R. G.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S. Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly. **Macromolecules**, v. 38, n. 6, p. 2191–2204, 2005.

FERGUSON, C. J.; HUGHES, R. J.; PHAM, B. T. T.; HAWKETT, B. S.; GILBERT, R. G.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. H. Effective ab initio emulsion polymerization under RAFT control. **Macromolecules**, v. 35, n. 25, p. 9243–9245, 2002.

FRANCO, F. H. **Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do tipo peo-raft e sua utilização na polimerização em miniemulsão do estireno**. 2010. Escola de Engenharia de Lorena da USP, São Paulo.

FU, H.; YAN, C.; ZHOU, W.; HUANG, H. Preparation and characterization of a novel organic montmorillonite/fluorinated waterborne polyurethane nanocomposites: effect of

OMMT and HFBMA. **Composites Science and Technology**, v. 85, p. 65–72, 2013.

GARNIER, J.; WARNANT, J.; LACROIX-DESMAZES, P.; DUFILS, P.-E.; VINAS, J.; VAN HERK, A. Sulfonated macro-RAFT agents for the surfactant-free synthesis of cerium oxide-based hybrid latexes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 273–281, 2013.

GARNIER, J.; WARNANT, J.; LACROIX-DESMAZES, P.; DUFILS, P.-E.; VINAS, J.; VANDERVEKEN, Y.; VAN HERK, A. M. An emulsifier-free RAFT-mediated process for the efficient synthesis of cerium oxide/polymer hybrid latexes. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 33, n. 16, p. 1388–1392, 2012.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **Rsc Advances**, v. 5, n. 37, p. 29467–29481, 2015.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. General treatment and classification of solute adsorption isotherm. 1 Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GLOTZER, S. C.; SOLOMON, M. J. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. **Nature Materials**, v. 6, n. 7, p. 557–562, 2007.

GREESH, N.; SINHA RAY, S.; BANDYOPADHYAY, J. Role of nanoclay shape and surface characteristics on the morphology and thermal properties of polystyrene nanocomposites synthesized via emulsion polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 46, p. 16220–16231, 2013.

GUIMARÃES, T. R.; CHAPARRO, T. C.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M.; SANTOS, A. M.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of multi-hollow clay-armored latexes by surfactant-free emulsion polymerization of styrene mediated by poly(ethylene oxide)-based macroRAFT/Laponite complexes. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 22, p. 6611–6622, 2014.

GUYOT, A. Advances in reactive surfactants. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108–109, p. 3–22, 2004.

HATAMI, L.; HADDADI-ASL, V.; AHMADIAN-ALAM, L.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; SALAMI-KALAJAHI, M. Effect of nanoclay on styrene and butyl acrylate AGET ATRP in miniemulsion: study of nucleation type, kinetics, and polymerization control. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 45, n. 4, p. 221–235, 2013.

HATAMI, L.; HADDADI-ASL, V.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; AHMADIAN-ALAM, L.; SALAMI-KALAJAHI, M. Synthesis and characterization of poly(styrene-co-butyl acrylate)/clay nanocomposite latexes in miniemulsion by AGET ATRP. **Polymer Composites**, v. 32, n. 6, p. 967–975, 2011.

HERRERA-ALONSO, J. M.; SEDLAKOVA, Z.; MARAND, E. Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 363, n. 1–2, p. 48–56, 2010.

HIEMENZ, P. C.; LODGE, T. P. **Polymer chemistry, second edition**. Taylor & Francis, 2007.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3rd. ed. Nova York: Taylor & Francis, 1997.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. 2nd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

HU, J.; CHEN, M.; WU, L. Organic-inorganic nanocomposites synthesized via miniemulsion polymerization. **Polymer Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 760–772, 2011.

HUSSAIN, F. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and aplication: an overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, 2006.

HUYNH, V. T.; NGUYEN, D.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S. Polymer coating of graphene oxide via reversible addition–fragmentation chain transfer mediated emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 1413–1421, 2015.

IANCHIS, R.; COROBEA, M. C.; DONESCU, D.; ROSCA, I. D.; CINTEZA, L. O.; NISTOR, L. C.; VASILE, E.; MARIN, A.; PREDA, S. Advanced functionalization of organoclay nanoparticles by silylation and their polystyrene nanocomposites obtained by miniemulsion polymerization. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 11, p. 1233, 21 nov. 2012.

IANCHIS, R.; DONESCU, D.; COROBEA, M. C.; PETCU, C.; GHIUREA, M.; SERBAN, S.; RADOVICI, C. Synthesis of polystyrene/polybutylacrylate/layered silicate nanocomposites in aqueous medium. **Colloid and Polymer Science**, v. 288, n. 12–13, p. 1215–1224, 2010.

JASINSKI, F.; LOBRY, E.; CHEMTOB, A.; CROUTXE-BARGHORN, C.; VIDAL, L.; JOSIEN, L.; BRENDLÉ, J.; CRIQUI, A. Stripping the latex: the challenge of miniemulsion polymerization without initiator, costabilizer and surfactant. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 12, p. 3095–3102, 2014.

JENKINS, A. D.; JONES, R. G.; MOAD, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called “controlled” radical or “living” radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 483–491, 2010.

JESTIN, J.; COUSIN, F.; DUBAIS, I.; MÉNAGER, C.; SCHWEINS, R.; OBERDISSE, J.; BOUÉ, F. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. **Advanced Materials**, v. 20, n. 13, p. 2533–2540, 2008.

KAMRUPI, I. R.; DOLUI, S. K. Synthesis of polystyrene/bentonite clay nanocomposites by emulsion polymerization in aqueous and in supercritical carbon dioxide medium. **Journal of Composite Materials**, v. 45, n. 23, p. 2437–2446, 2011.

KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J.; HABIBI, Y.; KUMAR, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites: a review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 8, p. 1232–1261, 2013.

KEDDIE, D. J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 2, p. 496–505, 2014.

KEDDIE, D. J.; MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. RAFT agent design and synthesis. **Macromolecules**, v. 45, n. 13, p. 5321–5342, 2012.

KHEZRI, K.; HADDADI-ASL, V.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; SALAMI-KALAJAHI, M. Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanocomposite via miniemulsion atom transfer radical polymerization: an activators generated by electron transfer approach. **Polymer Composites**, v. 32, n. 12, p. 1979–1987, 2011.

KHEZRI, K.; HADDADI-ASL, V.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; SALAMI-KALAJAHI, M. Encapsulation of organomodified montmorillonite with PMMA via in situ SR&NI ATRP in miniemulsion. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 5, 2012a.

KHEZRI, K.; HADDADI-ASL, V.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; SALAMI-KALAJAHI, M. Nanoclay-encapsulated polystyrene microspheres by reverse atom transfer radical polymerization. **Polymer Composites**, v. 33, n. 6, p. 990–998, 2012b.

KHEZRI, K.; HADDADI-ASL, V.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; SALAMI-KALAJAHI, M. Synthesis of clay-dispersed poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanocomposite via

miniemulsion atom transfer radical polymerization: a reverse approach. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 3, p. 2278–2286, 2012c.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010.

KIM, Y. H.; KIM, C. M.; CHOI, I. H.; RENGARAJ, S.; YI, J. H. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 924–931, 2004.

KOHAY, H.; IZBITSKI, A.; MISHAEL, Y. G. Developing polycation-clay sorbents for efficient filtration of diclofenac: effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 15, p. 9280–9288, 2015.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, 2015.

KOTOV, N. A.; HARASZTI, T.; TURI, L.; ZAVALA, G.; GEER, R. E.; DEKANY, I.; FENDLER, J. H. Mechanism of and defect formation in the self-assembly of polymeric polycation-montmorillonite ultrathin films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 29, p. 6821–6832, 1997.

KOWAL-FOUCHARD, A.; DROT, R.; SIMONI, E.; MARMIER, N.; FROMAGE, F.; EHRHARDT, J.-J. Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 7, p. 864, 2004.

LAGALY, G. Colloid Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of clay science**. Elsevier B.V., 2006. 1p. 141–245.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p.

105–128, 2003.

LAGUECIR, A.; ULRICH, S.; LABILLE, J.; FATIN-ROUGE, N.; STOLL, S.; BUFFLE, J. Size and pH effect on electrical and conformational behavior of poly(acrylic acid): Simulation and experiment. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 5, p. 1135–1144, 2006.

LANDFESTER, K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, n. 25, p. 4488–4507, 2009.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LANSALOT, M.; RIEGER, J.; D'AGOSTO, F. Polymerization-induced self-assembly: the contribution of controlled radical polymerization to the formation of self-stabilized polymer particles of various morphologies. In: BILLON, L.; BORISOV, O. (Ed.). **Macromolecular Self-assembly**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016. p. 33–82.

LEE, D. C.; JANG, L. W. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1117–1122, 1996.

LEE, H.; SON, S. H.; SHARMA, R.; WON, Y.-Y. A discussion of the pH-dependent protonation behaviors of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA) and poly(ethylenimine-ran-2-ethyl-2-oxazoline) (P(EI-r-EOz)). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 5, p. 844–860, 2011.

LESAGE DE LA HAYE, J.; ZHANG, X.; CHADUC, I.; BRUNEL, F.; LANSALOT, M.; D'AGOSTO, F. The effect of hydrophile topology in RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 11, p. 3739–3743, 2016.

LI, K.; DUGAS, P.-Y.; BOURGEAT-LAMI, E.; LANSALOT, M. Polymer-encapsulated γ-Fe2O3 nanoparticles prepared via RAFT-mediated emulsion polymerization. **Polymer**, 2016.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LIU, F.; URBAN, M. W. Dual temperature and pH responsiveness of poly(2-(N , N -dimethylamino)ethyl methacrylate- co - n -butyl acrylate) colloidal dispersions and their films. **Macromolecules**, v. 41, n. 17, p. 6531–6539, 9 set. 2008.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

LOIKO, O. P.; SPOELSTRA, A. B.; VAN HERK, A. M.; MEULDIJK, J.; HEUTS, J. P. A. An ATRP-based approach towards water-borne anisotropic polymer–Gibbsite nanocomposites. **Polym. Chem.**, v. 7, n. 20, p. 3383–3391, 2016.

MANGUIAN, M.; SAVE, M.; CHARLEUX, B. Batch emulsion polymerization of styrene stabilized by a hydrophilic macro-RAFT agenta. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 6, p. 399–404, 2006.

MANIAS, E.; CHEN, H.; KRISHNAMOORTI, R.; GENZER, J.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Intercalation Kinetics of Long Polymers in 2 nm Confinements. **Macromolecules**, v. 33, n. 21, p. 7955–7966, out. 2000.

MARCONNET, A. M.; YAMAMOTO, N.; PANZER, M. a.; WARDLE, B. L.; GOODSON, K. E. Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites with high packing density. **ACS Nano**, v. 5, n. 6, p. 4818–4825, 2011.

MATYJASZEWSKI, K. General concepts and history of living radical polymerization. In:

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. (Ed.). **Handbook of Radical Polymerization**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002. p. 361–406.

MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Fundamentals of atom transfer radical polymerization. In: MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. (Ed.). **Handbook of Radical Polymerization**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002. p. 523–628.

MBALLA MBALLA, M. A.; ALI, S. I.; HEUTS, J. P. A.; VAN HERK, A. M. Control of the anisotropic morphology of latex nanocomposites containing single montmorillonite clay particles prepared by conventional and reversible addition-fragmentation chain transfer based emulsion polymerization. **Polymer International**, v. 61, n. 6, p. 861–865, 2012.

MBALLA MBALLA, M. A.; HEUTS, J. P. A.; VAN HERK, A. M. Encapsulation of non-chemically modified montmorillonite clay platelets via emulsion polymerization. **Colloid and Polymer Science**, v. 291, n. 3, p. 501–513, 2013.

MCKENNA, T. F. L.; CHARLEUX, B.; BOURGEAT-LAMI, E.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M. Novel technologies and chemistries for waterborne coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 2, p. 131–141, 2014.

MIČUŠÍK, M.; BONNEFOND, A.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Synthesis of waterborne acrylic/clay nanocomposites by controlled surface initiation from macroinitiator modified montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 5, p. 896–905, 2012.

MIČUŠÍK, M.; BONNEFOND, A.; REYES, Y.; BOGNER, A.; CHAZEAU, L.; PLUMMER, C.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Morphology of polymer/clay latex particles synthesized by miniemulsion polymerization: modeling and experimental results. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 6–7, p. 432–444, 2010.

MIRZATAHERI, M.; KHAMISABADI, S.; SALIMI, A. Characterization of styrene-co-butyl acrylate/Cloisite Na+ nanocomposite film synthesized via soap free emulsion

polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 274–281, 2016.

MIRZATAHERI, M.; MAHDAVIAN, A. R.; ATAI, M. Nanocomposite particles with core-shell morphology IV: An efficient approach to the encapsulation of Cloisite 30B by poly (styrene-co-butyl acrylate) and preparation of its nanocomposite latex via miniemulsion polymerization. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 6, p. 725–732, 2009.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process: a third update. **Australian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 8, p. 985, 2012.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. RAFT polymerization and some of its applications. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 8, n. 8, p. 1634–1644, 2013.

MODAK, S. K.; MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-bentonite clay composite by emulsion polymerization and simultaneous in situ clay incorporation. **Polymer Composites**, v. 34, n. 1, p. 32–40, 2013.

MOHAMED, W. S.; MOSTAFA, A. B.; NASR, H. E. Characterization and application of intercalated montmorillonite with verapamil and its polymethyl methacrylate nanocomposite in drug delivery. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n. 14, p. 1425–1433, 2014.

MONTEIRO, M. J.; CUNNINGHAM, M. F. Polymer nanoparticles via living radical polymerization in aqueous dispersions: design and applications. **Macromolecules**, v. 45, n. 12, p. 4939–4957, 2012.

MORAES, R. P.; SANTOS, A. M.; OLIVELRA, P. C.; SOUZA, F. C. T.; DO AMORAL, M.; VOLERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian montmorillonite nanocomposites, synthesis of hybrid latexes via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 245–246, p. 106–115, 2006.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; OLIVEIRA, P. C.; DA SILVA, M. L. C. P.; SANTOS, A. M. Influence of granulometry and organic treatment of a Brazilian montmorillonite on the properties of poly(styrene- co - n -butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 4, p. 1949–1958, 2009.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; PEREIRA, A. M. C.; DEMARQUETTE, N. R.; SANTOS, A. M. Influence of the type of quaternary ammonium salt used in the organic treatment of montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by in situ miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3658–3669, 2011.

NAMAZI, H.; DADKHAH, A.; MOSADEGH, M. New biopolymer nanocomposite of starch-graft polystyrene/montmorillonite clay prepared through emulsion polymerization method. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 3, p. 794–800, 2012.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX, J.-L.; DAVID, L.; DE HAAS, F.; BOURGEAT-LAMI, E. Polymer/laponite composite latexes: particle morphology, film microstructure, and properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 15, p. 1567–1573, 2007.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX, J. L.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of polymer/laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 34, n. 2–4, p. 121–137, 2006.

NGUYEN, D.; PHAM, B. T. T.; HUYNH, V.; KIM, B. J.; PHAM, N. T. H.; BICKLEY, S. A.; JONES, S. K.; SERELIS, A.; DAVEY, T.; SUCH, C.; HAWKETT, B. S. Monodispersed polymer encapsulated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for cell labeling.

Polymer, p. 1–11, 2016.

NGUYEN, D.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S.; H., C.; HAWKETT, B. S. Polymer coating of carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes via reversible addition-fragmentation chain transfer mediated emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 250–257, 2013.

NGUYEN, D.; ZONDANOS, H. S.; FARRUGIA, J. M.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S. Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 2140–2150, 2008.

NICOLAS, J.; GUILLANEUF, Y.; LEFAY, C.; BERTIN, D.; GIGMES, D.; CHARLEUX, B. Nitroxide-mediated polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 1, p. 63–235, 2013.

NOH, M. H.; JANG, L. W.; LEE, D. C. Intercalation of styrene-acrylonitrile copolymer in layered silicate by emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 1, p. 179–188, 1999.

NOH, M. H.; LEE, D. C. Comparison of Characteristics of SAN – MMT Nanocomposites prepared by emulsion and solution polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 12, p. 2811–2819, 1999a.

NOH, M. W.; LEE, D. C. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 42, n. 5, p. 619–626, 1999b.

OH, J.-K.; PARK, C.-H.; LEE, S.-W.; PARK, J.-W.; KIM, H.-J. Adhesion performance of PSA-clay nanocomposites by the in-situ polymerization and mechanical blending. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 47, p. 13–20, 2013.

OKADA, A.; USUKI, A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 12, p. 1449–1476, 2006.

OLAD, A.; HAYASI, M. A Comparative study of polystyrene/layered silicate nanocomposites, synthesized by emulsion and bulk polymerization methods. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 50, n. 14, p. 1487–1495, 2011.

PAIVA, L. B. De; MORALES, a. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PATRA, S. K.; PRUSTY, G.; SWAIN, S. K. Ultrasound assisted synthesis of PMMA/clay nanocomposites: Study of oxygen permeation and flame retardant properties. **Bulletin of Materials Science**, v. 35, n. 1, p. 27–32, 2012.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 12, p. 1119–1198, 2008.

PECINI, E. M.; AVENA, M. J. Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: the case of montmorillonite. **Langmuir**, v. 29, n. 48, p. 14926–14934, 2013.

PIETSCH, C.; MANSFELD, U.; GUERRERO-SANCHEZ, C.; HOEPPENER, S.; VOLLRATH, A.; WAGNER, M.; HOOGENBOOM, R.; SAUBERN, S.; THANG, S. H.; BECER, C. R.; CHIEFARI, J.; SCHUBERT, U. S. Thermo-induced self-assembly of responsive poly(DMAEMA-b-DEGMA) block copolymers into multi- and unilamellar vesicles. **Macromolecules**, v. 45, n. 23, p. 9292–9302, 2012.

PLOEHN, H. J.; LIU, C. Quantitative analysis of montmorillonite platelet size by atomic force microscopy. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 21, p. 7025–7034, 2006.

PRADIP; MALTESH, C.; SOMASUNDARAN, P.; KULKARNI, R. A.; GUNDIAH, S.

Polymer-polymer complexation in dilute aqueous solutions: poly(acrylic acid)-poly(ethylene oxide) and poly(acrylic acid)-poly(vinylpyrrolidone). **Langmuir**, v. 7, n. 10, p. 2108–2111, 1991.

PROCTOR, A.; TOROVAZQUEZ, J. F. The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 73, n. 12, p. 1627–1633, 1996.

QI, D.; CAO, Z.; ZIENER, U. Recent advances in the preparation of hybrid nanoparticles in miniemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 211, p. 47–62, 2014.

QIAO, X. G.; DUGAS, P.-Y.; CHARLEUX, B.; LANSALOT, M.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of multipod-like silica/polymer latex particles via nitroxide-mediated polymerization-induced self-assembly of amphiphilic block copolymers. **Macromolecules**, v. 48, n. 3, p. 545–556, 2015.

QIAO, X. G.; LANSALOT, M.; BOURGEAT-LAMI, E.; CHARLEUX, B. Nitroxide-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly of Poly(poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate- co -styrene)- b -poly(n -butyl methacrylate- co -styrene) Amphiphilic Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 46, n. 11, p. 4285–4295, 2013.

QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled / living radical polymerization in aqueous media : homogeneous and heterogeneous systems. **Polymers in polymer science**, v. 26, p. 2083–2134, 2001.

RADIAN, A.; MISHAEL, Y. G. Characterizing and designing polycation: clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled release formulations. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 5, p. 1511–1516, 2008.

RAY, S. S. Recent trends and future outlooks in the field of clay-containing Polymer nanocomposites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 215, n. 12, p. 1162–1179,

2014.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024, 1959.

REYES, Y.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. J. R. Modeling the equilibrium morphology of nanodroplets in the presence of nanofillers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 2, p. 359–365, 2010.

REYES, Y.; PERUZZO, P. J.; FERNÁNDEZ, M.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Encapsulation of clay within polymer particles in a high-solids content aqueous dispersion. **Langmuir**, v. 29, n. 31, p. 9849–9856, 2013.

RIEGER, J.; STOFFELBACH, F.; BUI, C.; ALAIMO, D.; JÉRÔME, C.; CHARLEUX, B. Amphiphilic poly(ethylene oxide) macromolecular RAFT agent as a stabilizer and control agent in ab initio batch emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 41, n. 12, p. 4065–4068, 2008.

RINALDI, D.; HAMAIDE, T.; GRAILLAT, C.; D'AGOSTO, F.; SPITZ, R.; GEORGES, S.; MOSQUET, M.; MAITRASSE, P. RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 3045–3055, 2009.

ROJAS, O. J.; ERNSTSSON, M.; NEUMAN, R. D.; CLAESSON, P. M. Effect of polyelectrolyte charge density on the adsorption and desorption behavior on mica. **Langmuir**, v. 18, n. 5, p. 1604–1612, 2002.

ROMO-URIBE, A.; SANTIAGO-SANTIAGO, K.; ZAVALA-PADILLA, G.; REYES-MAYER, A.; CALIXTO-RODRIGUEZ, M.; ARCOS-CASARRUBIAS, J. A. A.; BAGHDACHI, J. Waterborne layered silicate/acrylate nanocomposites by in-situ emulsion

polymerization: thermal and mechanical reinforcement. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 59–70, 2016.

SAHNOUN, M.; CHARREYRE, M.-T. T.; VERON, L.; DELAIR, T.; D'AGOSTO, F. Synthetic and characterization aspects of dimethylaminoethyl methacrylate reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 16, p. 3551–3565, 2005.

SAMAKANDE, A.; SANDERSON, R. D.; HARTMANN, P. C. Encapsulated clay particles in polystyrene by RAFT-mediated miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 21, p. 7114–7126, 2008.

SAMAKANDE, A.; SANDERSON, R. D.; HARTMANN, P. C. Rheological properties of RAFT-mediated poly(styrene-co-butyl acrylate)–clay nanocomposites [P(S-co-BA)-PCNs]: Emphasis on the effect of structural parameters on thermo-mechanical and melt flow behaviors. **Polymer**, v. 50, n. 1, p. 42–49, 2009.

SAMANTA, H. S.; RAY, S. K. Separation of ethanol from water by pervaporation using mixed matrix copolymer membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 176–186, 2015.

SANTOS, A. M.; POHN, J.; LANSALOT, M.; D'AGOSTO, F. Combining steric and electrostatic stabilization using hydrophilic MacroRAFT agents in an Ab initio emulsion polymerization of styrenea. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 12, p. 1325–1332, 2007.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SAVE, M.; GUILLANEUF, Y.; GILBERT, R. G. Controlled radical polymerization in aqueous dispersed media. **Australian Journal of Chemistry**, v. 59, n. 10, p. 693, 2006.

SCHADLER, L. S. Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites. In:

Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. 77–153.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion polymerization. **Advances in Polymer Science**, v. 175, p. 129–255, 2005.

SHI, D.; HE, P.; LIAN, J.; CHAUD, X.; BUD'KO, S. L.; BEAUGNON, E.; WANG, L. M.; EWING, R. C.; TOURNIER, R. Magnetic alignment of carbon nanofibers in polymer composites and anisotropy of mechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 6, p. 1–5, 2005.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 5, p. 490–495, 1948.

SU, C. C.; SHEN, Y. H. Adsorption of poly(ethylene oxide) on smectite: effect of layer charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 11–15, 2009.

SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. (Ed.). **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. Chichester: Willey, 1997. p. 699–722.

SZILAGYI, I.; TREFALT, G.; TIRAFERRI, A.; MARONI, P.; BORKOVEC, M. Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation. **Soft Matter**, v. 10, n. 15, p. 2479–2502, 2014.

TEIXEIRA, R. F. A.; MCKENZIE, H. S.; BOYD, A. A.; BON, S. A. F. Pickering emulsion polymerization using laponite clay as stabilizer to prepare armored "soft" polymer latexes. **Macromolecules**, v. 44, n. 18, p. 7415–7422, 2011.

TEMKIN, M.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **ACTA PHYSICOCHIMICA URSS**, v. 12, n. 3, p. 327–356, 1940.

THENG, B. K. G. Negatively charged polymers (polyanions). In: THENG, B. K. G. (Ed.). **Formation and properties of clay-polymer complexes**. Developments in Clay Science. 2nd. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012a. p. 111–127.

THENG, B. K. G. Uncharged (nonionic) polymers. In: THENG, B. K. G. (Ed.). **Formation and properties of clay-polymer complexes**. 2nd. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012b. p. 79–110.

THENG, B. K. G. The clay minerals. In: THENG, B. K. G. (Ed.). **Formation and properties of clay-polymer complexes**. 2nd. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012c. p. 3–45.

THENG, B. K. G. Positively charged polymers (polycations). In: THENG, B. K. G. (Ed.). **Formation and properties of clay-polymer complexes**. 2nd. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012d. p. 129–151.

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: state of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, v. 48, n. 24, p. 6965–6991, 2007.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W.; BRATCHER M, G. B. J. H. and M. J.; T-W, C.; QIAN D, D. E. C. A. R. and R. T.; SANDLER J, S. M. S. P. P. T. B. W. S. K. and W. A. H.; H, S. M. S. P. and W. A.; THOSTENSON E T, L. W. Z. W. D. Z. R. Z. F. and C. T.-W.; THOSTENSON E T, R. Z. F. and C. T.-W. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 16, p. L77–L80, 2002.

TIAN, Z.; LIU, X.; CHEN, C.; ALLCOCK, H. R. Synthesis and micellar behavior of novel amphiphilic poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]- co -poly[(dimethylamino)ethyl methacrylate] block copolymers. **Macromolecules**, v. 45, n. 5, p. 2502–2508, 2012.

TITO, N. B.; FRENKEL, D. Optimizing the selectivity of surface-adsorbing multivalent polymers. **Macromolecules**, v. 47, n. 21, p. 7496–7509, 2014.

TOMBACZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 1–2, p. 75–94, 2004.

TOMER, V.; RANDALL, C. A.; POLIZOS, G.; KOSTELNICK, J.; MANIAS, E. High- and low-field dielectric characteristics of dielectrophoretically aligned ceramic/polymer nanocomposites. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 3, p. 1–7, 2008.

UMPLEBY, R. J.; BAXTER, S. C.; CHEN, Y. Z.; SHAH, R. N.; SHIMIZU, K. D. Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir-Freundlich isotherm. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 19, p. 4584–4591, 2001.

UNDABEYTIA, T.; POSADA, R.; NIR, S.; GALINDO, I.; LAIZ, L.; SAIZ-JIMENEZ, C.; MORILLO, E. Removal of waterborne microorganisms by filtration using clay-polymer complexes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 190–196, 2014.

UNUABONAH, E. I.; TAUBERT, A. Clay – polymer nanocomposites (CPNs): adsorbents of the future for water treatment. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 83–92, 2014.

VAIA, R. A.; MAGUIRE, J. F. Polymer nanocomposites with prescribed morphology: Going beyond nanoparticle-filled polymers. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 11, p. 2736–2751, 2007.

VAN DEN DUNGEN, E. T. A.; GALINEAU, J.; HARTMANN, P. C. Surface modification of clay and use as stabilizer in miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 313–314, n. 1, p. 128–134, 2012.

VAN HERK, A. M.; GILBERT, R. G. Emulsion polymeisation. In: VAN HERK, A. M. (Ed.). **Chemistry and technology of emulsion polymerisation**. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Clay platelets encapsulated inside latex

particles. **Macromolecules**, v. 39, n. 14, p. 4654–4656, 2006.

WARNANT, J.; GARNIER, J.; VAN HERK, A.; DUFILS, P.-E.; VINAS, J.; LACROIX-DESMAZES, P. A CeO2/PVDC hybrid latex mediated by a phosphonated macro-RAFT agent. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 23, p. 5656, 2013.

YILMAZ, O. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: synthesis, characterization and its application as a coating binder. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 110–117, 2014.

YILMAZ, O.; CHEABURU, C. N.; DURRACCIO, D.; GULUMSER, G.; VASILE, C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 288–297, 2010.

YILMAZ, O.; CHEABURU, C. N.; GUELUEMSER, G.; VASILE, C. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 1, p. 52–58, 2011.

YILMAZ, O.; CHEABURU, C. N.; GULUMSER, G.; VASILE, C. On the stability and properties of the polyacrylate/Na-MMT nanocomposite obtained by seeded emulsion polymerization. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 10, p. 1683–1695, 2012.

ZADAKA, D.; RADIAN, A.; MISHAEL, Y. G. Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 1, p. 171–177, 2010.

ZAMAN, A. A.; TSUCHIYA, R.; MOUDGIL, B. M. Adsorption of a low-molecular-weight polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, n. 1, p. 73–78, 2002.

ZAMAN, I.; MANSHOOR, B.; KHALID, A.; ARABY, S. From clay to graphene for

polymer nanocomposites-a survey. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 5, 2014.

ZENGENI, E.; HARTMANN, P. C.; PASCH, H. Encapsulation of clay by ad-miniemulsion polymerization: the influence of clay size and modifier reactivity on latex morphology and physical properties. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 12, p. 6956–6967, 2012.

ZENGENI, E.; HARTMANN, P. C.; SANDERSON, R. D. Rheological properties of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate)/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization. **Polymer Composites**, v. 32, n. 1, p. 59–66, 2011.

ZETTERLUND, P. B.; THICKETT, S. C.; PERRIER, S.; BOURGEAT-LAMI, E.; LANSALOT, M. Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems: An Update. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 18, p. 9745–9800, 2015.

ZGHEIB, N.; PUTAUX, J.-L.; THILL, A.; BOURGEAT-LAMI, E.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M. Cerium oxide encapsulation by emulsion polymerization using hydrophilic macroRAFT agents. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 607–614, 2013.

ZHANG, Q.; HAO, N.; LIU, Z. The influence of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane on thermostability, tensile behavior and water resistance of polyvinyl acetate/clay nanocomposite. **Polymer Science, Series B**, v. 57, n. 5, p. 522–529, 2015.

ZHANG, W.; D'AGOSTO, F.; DUGAS, P.-Y.; RIEGER, J.; CHARLEUX, B. RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization of methyl methacrylate in presence of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methacrylate) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agent. **Polymer**, v. 54, n. 8, p. 2011–2019, 2013.

ZHANG, X.; BOISSÉ, S.; ZHANG, W.; BEAUNIER, P.; D'AGOSTO, F.; RIEGER, J.; CHARLEUX, B. Well-defined amphiphilic block copolymers and nano-objects formed in situ via RAFT-mediated aqueous emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 44, n. 11, p. 4149–4158, 2011.

ZHONG, W.; ZEUNA, J. N.; CLAVERIE, J. P. A versatile encapsulation method of noncovalently modified carbon nanotubes by RAFT polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 4403–4407, 2012.

APÊNDICE A - RELATÓRIO DA ANÁLISE DE SEC (DMF) DO MACROAGENTE RAFT P(DMAEMA$_{17}$-*CO*-BA$_{19}$-*CO*-PEGA$_{7}$)-CTPPA

LCPP
Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation
UMR5265

Rapport d'analyse

Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection

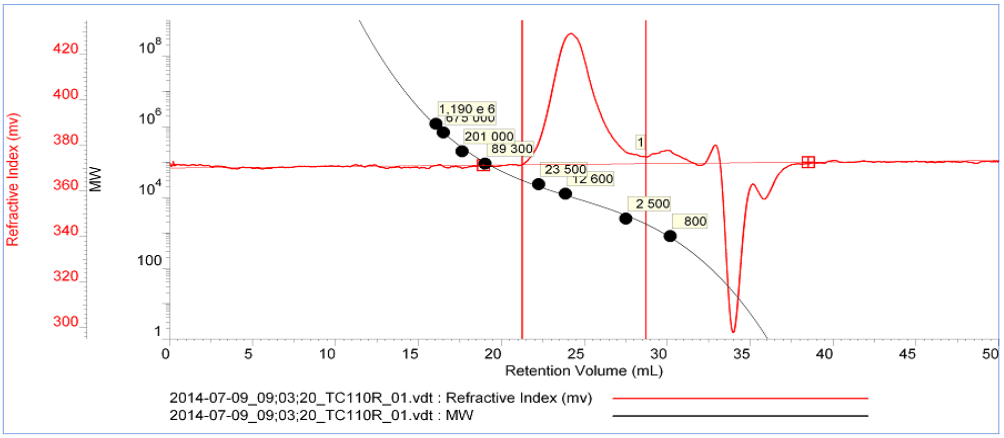
Conditions analytiques

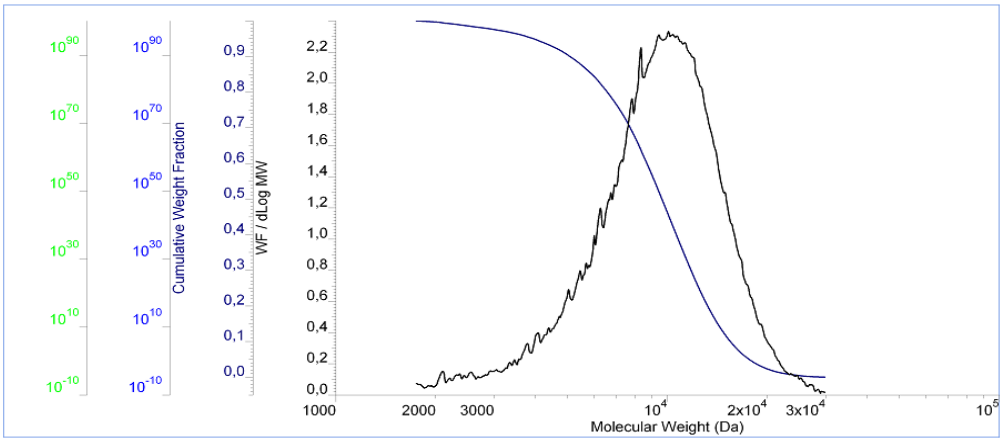
TC110

Acq. Date	Method
Jul 09, 2014 - 09:03:20	CC-PMMA-07-2014-0004.vcm

System	Column	Col Temp	Solvent	Flow Rate	Inj Vol	Conc	Recovery	dn/dc
SEC DMF	GRAM x 3	70.00	DMF	1.0000	100.0	5.5000	0.0000	0.0000

Chromatogrammes





Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rh(w) (nm)	Rg(w) (nm)
1	24.237	10 112	8 171	10 064	11 802	1.232	0.0000	0.00	0.00

C2P2 - 43 Bd du 11 novembre 1918 - 69616 Villeurbanne Cedex - Mail : boyron@lcpp.cpe.fr

OmniSEC www.malvern.com/viscotek

APÊNDICE B - DADOS DE ADSORÇÃO DO MACROAGENTE RAFT NÃO IÔNICO E DOS ANIÔNICOS SOBRE A MMT

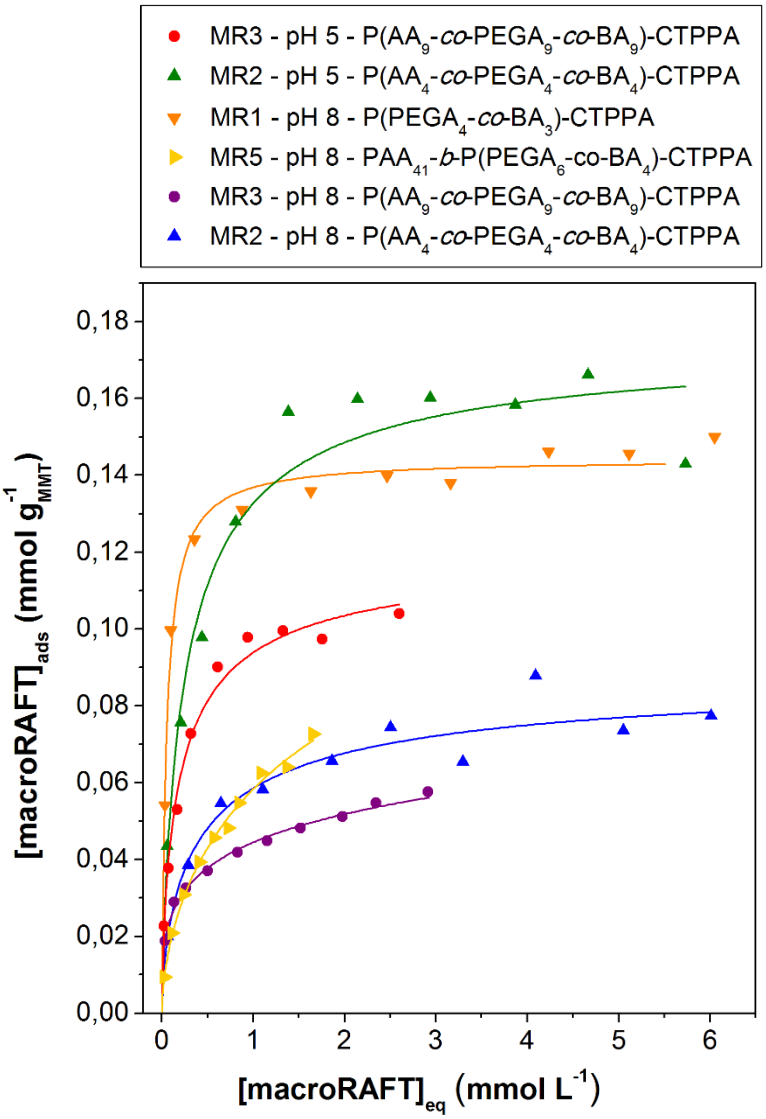
Tabela B.1 – Valores dos parâmetros das isotermas de Tempkin, Redlich-Peterson e BET estimados por meio de regressão não linear para a adsorção do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT em pH 5 e pH 8 (MMT = 5 g L^{-1}). MR1 – P($PEGA_4$-*co*-BA_3)-CTPPA, MR2 – P(AA_4-*co*-$PEGA_4$-*co*-BA_4)-CTPPA, MR3 – P(AA_9-*co*-$PEGA_9$-*co*-BA_9)-CTPPA, MR5 – PAA_{41}-*b*-P($PEGA_6$-*co*-BA_4)-CTPPA.

		Tempkin			Redlich-Peterson				BET			
Macroagente RAFT	**pH**	B^a (mg g^{-1})	A (L mg^{-1})	R^2	$q_{m,R}$ (mg g^{-1})	K_R	n_R	R^2	$q_{max,B}$ (mg g^{-1})	K_{B1} (L mg^{-1})	K_{B2} (L mg^{-1})	R^2
MR1	8	48,0	478,8	0,901	383	7,87	0,98	0,986	382	7,65	0,005	0,992
MR2	8	41,6	22,3	0,922	179	2,74	0,88	0,926	212	1,72	0,009	0,918
MR3	8	51,9	36,2	0,977	185	24,96	0,78	0,995	242	3,61	0,020	0,988
MR5	8	103,7	7,0	0,953	228	2,72	0,64	0,995	361	0,87	0,030	0,992
MR2	5	83,8	28,7	0,890	486	1,61	0,99	0,943	502	1,49	0,000	0,945
MR3	5	117,3	20,7	0,968	521	2,22	0,90	0,979	623	265,75	187,509	0,980

[a] $B = RT/b$

Fonte: produção do próprio autor.

Figura B.1 – Isotermas de adsorção experimentais do macroagente RAFT não iônico e dos aniônicos sobre a MMT em pH 5 e pH 8 (pontos) com ajustes do modelo de Sips (linhas) (MMT = 5 g L^{-1}).



Fonte: produção do próprio autor.

APÊNDICE C - DADOS DE ADSORÇÃO DOS MACROAGENTES RAFT CATIÔNICOS SOBRE A MMT

Tabela C.1 – Valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tempkin estimados por meio de regressão não linear para a adsorção dos macroagentes RAFT catiônico sobre a MMT em pH 5 (MMT = 5 g L^{-1}). MR6 – P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA, qMR6 – P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA, MR7 – P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA, qMR7 – P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA, MR8 – P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA, MR9 – P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_7$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA.

Macroagente RAFT	Langmuir				Freundlich			Tempkin		
	$q_{max,L}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	K_D[a] (L g^{-1})	R^2	K_F (mg g^{-1})	n_F	R^2	B[b] (mg g^{-1})	A (L mg^{-1})	R^2
MR6	992	0.60	596	0.806	491	4.32	0.882	85	715	0.755
qMR6	891	40.02	35663	0.630	745	4.67	0.926	120	912	0.860
MR7	792	1.98	1567	0.787	488	4.61	0.920	80	1137	0.831
qMR7	954	6.93	6615	0.598	641	3.41	0.914	163	95	0.817
MR8	747	15.53	11598	0.707	583	4.28	0.927	112	320	0.891
MR9	716	25.31	18115	0.503	515	5.30	0.908	80	1519	0.807

[a] $K_D = q_{max,L} K_L$. [b] $B = RT/b$.

Fonte: produção do próprio autor.

Tabela C.2 – Valores dos parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson e Sips estimados por meio de regressão não linear para a adsorção dos macroagentes RAFT catiônico sobre a MMT em pH 5 (MMT = 5 g L^{-1}).

Macroagente RAFT	Redlich-Peterson				Sips			
	$q_{m,R}$ (mg g-1)	K_R	n_R	R^2	$q_{max,S}$ (mg g^{-1})	K_S (L mg^{-1})	n_S	R^2
MR6 - P(DMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA	491	8.3E+07	0.77	0.882	6097	5.7E-05	0.25	0.870
qMR6 - P(qDMAEMA$_{10}$-*co*-BA$_4$)-CTPPA	755	5.5E+02	0.80	0.923	3700	5.7E-03	0.26	0.912
MR7 - P(DMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA	488	1.1E+08	0.78	0.920	3636	5.9E-04	0.25	0.908
qMR7 - P(qDMAEMA$_{16}$-*co*-BA$_{15}$)-CTPPA	641	8.6E+06	0.71	0.914	38696	4.3E-04	0.62	0.943
MR8 - P(DMAEMA$_{26}$-*co*-BA$_{20}$)-CTPPA	583	9.7E+07	0.77	0.927	2821	1.1E-02	0.29	0.922
MR9 - P(DMAEMA$_{17}$-*co*-PEGA$_7$-*co*-BA$_{19}$)-CTPPA	515	9.7E+07	0.81	0.908	3492	5.7E-04	0.23	0.894

Fonte: produção do próprio autor.