

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

RAFAEL CAETANO JARDIM PINTO DA SILVA

Síntese e caracterização de nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares com propriedades anisotrópicas via polimerização RAFT em emulsão.

Lorena – SP

2013



RAFAEL CAETANO JARDIM PINTO DA SILVA

Síntese e caracterização de nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares com propriedades anisotrópicas via polimerização RAFT em emulsão.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química na área de Novos Materiais e Química Fina.

Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Versão reimpressa e corrigida

Lorena – SP  
Novembro/2013

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.

Catálogo na Publicação  
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”  
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Silva, Rafael Caetano Jardim Pinto da

Síntese e caracterização de nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares com propriedades anisotrópicas via polimerização RAFT em emulsão. / Rafael Caetano Jardim Pinto da Silva. – ed. reimpr., corr. - 2013.

209 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Amilton Martins dos Santos.

1. Nanocompósitos 2. Polímero/silicato lamelar (PLS) 3. Argila montmorilonita 4. Polimerização via RAFT em emulsão 5. Partículas anisotrópicas. I. Título. II. Santos, Amilton Martins dos, orient.

620.3 - CDU

Dedico este trabalho ao meu pai Gilberto Luís (“*in memoriam*”),  
minha mãe Maria Lucia e a minha irmã Raquel que sempre  
acreditaram em minha capacidade e me incentivaram a seguir  
em frente, independente das adversidades



“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender, sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

**Albert Einstein**

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

**Leonardo da Vinci**





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos pela paciência, amizade, orientação acadêmica e apoio irrestrito não somente para com a realização deste trabalho mas durante estes nove anos de convívio.

Ao Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani pelos conselhos e amizade sempre disponíveis desde 2003, mas principalmente pelo apoio durante meu ingresso no PPGEQ e na mudança de tema/área do presente trabalho.

Aos meus pais Gilberto Luís (“*in memoriam*”) e Maria Lucia pelo amor, geração, criação, exemplo de retidão e carinho durante toda a minha vida, bem como por terem incitado em mim a chama da curiosidade e do fascínio pelas ciências.

Ao Bruno Moreira, pela amizade, parceria nas sínteses, caracterizações, relatórios e pôsteres de congressos gerados a partir deste trabalho, bem como pelo bom humor e paciência durante nosso convívio tendo em vista minha primeira experiência de “coaching” de aluno de iniciação científica.

À Gizelda que sempre me ajudou com muita boa vontade e amizade, sem a qual o LabPol não seria tão especial para mim, desde sempre!

À Beatriz, Taciane, Natália e Raquel pelo entendimento, carinho, força transmitidos durante esta etapa complicada da minha vida.

Aos amigos Ester, Alexandre (Barata), Felipe, Elaine, Vinicius, Leandro (Mike) e Ana Paula pela amizade e apoio incondicional para vencer mais essa batalha.

Aos colegas do LABPOL pela amizade, oportunidade de convivência frutífera, saudável e humana, fazendo o tempo passar mais rápido e suave, apesar dos finais de semana demandados para a obtenção deste título.

Aos prof. Dr. Clodoaldo Saron, prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jayne Carlos S. Barboza e Thaissa Chaparro por gentilmente me auxiliarem com análises de FTIR, e RMN, respectivamente.

A prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Lucia Caetano P. da Silva, ao Levi Ezequiel, Ester Pinheiro dos Santos e Alexandre Isalino por gentilmente me auxiliarem com análises de TGA, DSC e com os estudos de adsorção.

A Graziela e Gizelda por gentilmente me auxiliar com análises de GPC.

Ao Marcelo Fizsner e colegas da DOW (Rogério Baixo, Cintia de Oliveira e Paulo Altoé) pela flexibilidade, compreensão e incentivo para concluir esse trabalho concomitante com minha atuação profissional pela empresa.



## RESUMO

SILVA, R. C. J. P. **Síntese e caracterização de nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares com propriedades anisotrópicas via polimerização RAFT em emulsão.** 2013. 209 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Nos últimos anos, a incorporação de nanopartículas inorgânicas em uma matriz polimérica visando o ganho de propriedades tem recebido grande atenção. Neste sentido, preservar e controlar as propriedades físico-químicas das partículas inorgânicas torna-se essencial para manter a integridade destas em nanoescala, bem como para obtenção de dispersões uniformes, magnificando os efeitos de reforço e demais ganhos de propriedades desejadas. Quando se utiliza partículas inorgânicas anisotrópicas tais como a montmorilonita, silicato lamelar mais utilizado para obtenção de nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar, este controle apresenta-se como um problema particularmente desafiador. Nesse contexto, a polimerização radicalar controlada (PRC) vem se destacando como uma importante via para atingir os objetivos mencionados acima. Desta forma, o objetivo deste projeto de pesquisa concentra-se na síntese e na caracterização de nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar via polimerização radicalar controlada em emulsão. As polimerizações radicalares controladas de estireno em emulsão, via mecanismo de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT), foram conduzidas na presença de argila montmorilonita (MMT) e mediadas por dois macroagentes de transferência de cadeia com grupo funcional tri-tioéster, sendo o primeiro constituído de cadeia polimérica não iônica de monoetil éter de poli(etilenoglicol) (MPEG-CPP) e outro derivado do MPEG-CPP contendo adicionalmente um bloco ionizável de poli(ácido metacrílico) incorporado à cadeia polimérica (MPEG-*b*-PMAA-CPP). Foram avaliados inicialmente os parâmetros de adsorção dos macroagentes na superfície da MMT bem como a influência das variáveis do processo de polimerização na adsorção dos macroagentes na MMT e na estabilidade coloidal dos complexos macroagente RAFT / MMT formados. Posteriormente foram avaliados os efeitos do pH, das concentrações dos macroagente RAFT e de MMT, bem como do tipo de iniciador na cinética de polimerização em emulsão “*ab-initio*” de estireno, conduzidas na ausência de surfatantes. As técnicas utilizadas nos estudos de adsorção e para a caracterização das argilas, dos látices híbridos e dos materiais nanocompósitos incluem: espectroscopia de UV-vis, espalhamento dinâmico de luz (DLS), espalhamento eletroforético de luz (ELS), cromatografia de permeação em gel (GPC), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Com a abordagem utilizada neste trabalho, pode-se evidenciar que a síntese das macromoléculas funcionais apresentou-se satisfatória para emprego em polimerizações RAFT e um amplo entendimento do processo de adsorção destas macromoléculas em MMT dispersa em fase aquosa, bem como do efeito das variáveis de processo de polimerização sobre esse sistema pode ser obtido. Entretanto, devido à complexidade dos efeitos sinérgicos sobre a estabilidade coloidal e a adsorção das macromoléculas sobre a MMT, o sistema de polimerização em batelada mostrou-se incapaz de fornecer as condições necessárias para a encapsulação e manutenção das propriedades anisotrópicas nos nanocompósitos gerados.

Palavras chave: Nanocompósitos. Polímero/silicato lamelar (PLS). Argila montmorilonita. Polimerização via RAFT em emulsão. Partículas anisotrópicas

## ABSTRACT

SILVA, R. C. J. P. **Synthesis and characterization of polymer/layered silicate nanocomposites with anisotropic properties via RAFT emulsion polymerization.** 2013. 209 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

In recent years, the incorporation of inorganic particles in a polymer matrix aiming properties enhancements have received great attention. In this sense, preserve and manage the physical and chemical properties of inorganic particles is essential to maintain its integrity at the nanoscale, as well as to obtain uniform dispersions of them, magnifying the effects of reinforcement and other desired properties. When using anisotropic inorganic nanoobjects such as montmorillonite, the most used layered silicate to obtain polymer / layered silicate nanocomposites, this control is presented as a particularly challenging problem. In this context, the controlled radical polymerization (CRP) has been highlighted as an important way to achieve the goals mentioned above. Thus, the objective of this research project focuses on the synthesis and characterization of nanocomposite-type polymer / layered silicate via controlled radical polymerization in emulsion media. The controlled radical polymerizations in emulsion, via transfer mechanism for the reversible addition-fragmentation chain (RAFT) have been conducted in the presence of montmorillonite clay (MMT) and mediated by two macroRAFT agents with functional tri-thioesters groups, being the first one constituted by a nonionic poly(ethylene glycol) methyl ether polymeric chain (MPEG-CPP) and the second on being MPEG-CPP derived but containing additionally an ionizable block of poly(methacrylic acid) inserted to its polymeric chain. The parameters of adsorption of macroRAFT agents on the surface of MMT as well as the influence of the polymerization process variables on the adsorption of macroagents in MMT and colloidal stability of the complex formed macroRAFT agents / MMT were firstly evaluated. Subsequently, the influence of pH, macroRAFT agents and MMT concentrations as well as the type of initiator on the kinetics of RAFT emulsion polymerization were equally evaluated. The techniques used for adsorption studies and characterization of clays, latexes of hybrid materials and nanocomposites include: UV-vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), electrophoretic light scattering (ELS), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). With the approach employed in this work, it was shown that the macroRAFT agents were successfully obtained to be employed in RAFT polymerizations and a wide understanding concerning the macroRAFT adsorption onto MMT in aqueous dispersion, as well as the effects of polymerization process variables over this system were achieved. However, due to the complexity of synergic effects over colloidal stability and macromolecules adsorption onto MMT, the batch polymerisation system showed incapable to supply the needed conditions to promote encapsulation and to keep the anisotropic properties in the nanocomposites so far obtained.

Keywords: Nanocomposites. Polymer/layered silicate (PLS). Montmorillonite. RAFT emulsion polymerization. Anisotropic particles.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Relação de área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga: representação tridimensional da dispersão destas em matriz polimérica - adaptado de (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005; VAIA; MAGUIRE, 2007).....38
- Figura 2. Modelo proposto para o caminho tortuoso de difusão em um nanocompósito polímero/argila esfoliado, para descrever ganhos de propriedades de barreira para gases/líquidos frente à estrutura encontrada em compósitos convencionais - adaptado da literatura (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999; RAY; OKAMOTO, 2003).....41
- Figura 3. Possíveis tipos de morfologia para compósitos polímero/argila e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) microcompósito convencional, (b) intercalado e (c) esfoliado - adaptado da literatura (LUO; DANIEL, 2003; RAY; OKAMOTO, 2003; BOURGEAT-LAMI; SHEIBAT-OTHMAN; SANTOS, 2010).....42
- Figura 4. Representação esquemática simplificada dos principais métodos empregados para obtenção de nanocompósitos PLSN - adaptado da literatura (ZAPATA; PUJOL; CODA, 2009).....43
- Figura 5. Esquema representativo de um tetraedro de silício (a) e a estrutura planar resultante (b) - adaptado da literatura (THENG, 1974).....44
- Figura 6. Esquema representativo de uma unidade octaédrica (a) e a estrutura planar resultante (b) - adaptado da literatura (THENG, 1974).....45
- Figura 7. Estrutura dos 2:1 Filossilicatos - adaptado da literatura (GIANNELIS, KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999).....47
- Figura 8. Esquema completo dos mecanismos presentes em uma típica polimerização em emulsão (THICKETT; GILBERT, 2007).....52
- Figura 9. Esquema com os intervalos de uma polimerização em emulsão (THICKETT; GILBERT, 2007).....53

Figura 10. Representação da relação entre morfologia das partículas híbridas e grau de ordenação das estruturas inorgânicas dispersas no filme formado (ALI <i>et al.</i> , 2009).....	57
Figura 11. Representação das possíveis morfologias obtidas através da síntese de nanocompósitos via polimerização em emulsão - adaptado da literatura (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011).....	58
Figura 12. Representação das estruturas armadas obtidas via polimerização de MMA em emulsão na presença de MMT modificada por PDMAEMA e iniciador catiônico, bem como microscopia eletrônica de transmissão relatada pelos autores (ZHANG; CHEN; ZHAO, 2008).....	59
Figura 13. Representação de possíveis arquiteturas obtidas a partir das técnicas de polimerização radical controlada - adaptado da literatura (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKY, 2001).....	60
Figura 14. Esquema representativo da metodologia proposta por Save <i>et al.</i> (2006) para a síntese de látex via polimerização em emulsão do tipo “ <i>ab-initio</i> ” a partir do ácido acrílico e do acrilato de n-butila - extraído da literatura (FRANCO, 2010).....	68
Figura 15. Metodologia adotada para a síntese de um macroagente RAFT catiônico/não iônico e sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão “ <i>ab-initio</i> ” do estireno (DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2007) - extraído da literatura (FRANCO, 2010).....	70
Figura 16. Metodologia adotada por Rieger <i>et al.</i> , (2008) na síntese de látices de PS e de PBuA, utilizando um macroagente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT - extraído da literatura (FRANCO, 2010).....	71
Figura 17. Rotas de sínteses diretas (one-pot) em fase aquosa mediadas por macroagentes RAFT anfífilicos mistos para obtenção de nanoobjetos de poli(MAA- <i>co</i> -PEOMA)- <i>b</i> -PMMA e poli(MAA- <i>co</i> -PEOMA)- <i>b</i> -poli(S- <i>co</i> -MMA) - adaptado da literatura (ZHANG <i>et al.</i> , 2013).....	73

Figura 18. Representação da encapsulação de gibbsita via polimerização de BuA/MMA em emulsão “ab-initio” utilizando macroagentes RAFT anfílicos e imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão em ambiente criogênico para o respectivo látex - adaptado da literatura (ALI et al., 2009).....	74
Figura 19. Estrutura dos macroagentes RAFT sintetizados nesse trabalho.....	78
Figura 20. Esquema da rota sintética do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.....	81
Figura 21. Sistemas utilizados na síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.....	81
Figura 22. Esquema da rota sintética utilizada na obtenção do CPP.....	82
Figura 23. Sistemas utilizados na síntese (I) e na purificação (II) do CPP.....	82
Figura 24. Esquema da síntese do MPEG-CPP.....	83
Figura 25. Macroagente MPEG-CPP seco e refrigerado.....	83
Figura 26. MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP após precipitações em éter etílico a temperatura ambiente.....	84
Figura 27. Esquema da síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	85
Figura 28. Sistema utilizado nas polimerizações RAFT em emulsão “ <i>ab-initio</i> ”.....	95
Figura 29. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.....	104
Figura 30. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do CPP .....	105
Figura 31. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do MPEG-CPP.....	106
Figura 32. Curvas de distribuição de massas molar para MPEG e MPEG-CPP obtidas via GPC. ....	107
Figura 33. Gráficos da conversão de MAA em função do tempo e sua linearização a um modelo de primeira ordem na síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP . ....	109
Figura 34. Evolução de massa molar ao longo da polimerização de PMAA para síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	110
Figura 35. Evolução da massa molar numérica e do índice de polidispersidade em função da conversão para a síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	112
Figura 36. Curva de distribuição de massa molar para MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP obtida via GPC após purificação.....	113

Figura 37. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	114
Figura 38. Curvas de perda de massa em atmosfera pirolítica e respectivas derivadas para CPP, MPEG, MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP obtidas via TGA.....	115
Figura 39. Curvas de fluxo de calor em função da temperatura sob atmosfera pirolítica e respectivas derivadas para MPEG, MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP obtidas via TGA .....	117
Figura 40. Espectro de absorvância no UV-vis para MPEG, MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP (superior) e para as suspensões de MMT em fase aquosa, empregando microfiltração em membrana de PTFE com poros de 0,44μm e tempos de centrifugação diferentes (inferior).....	119
Figura 41. Curvas de calibração para MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em fase aquosa no comprimento de onda de 310nm.....	120
Figura 42. Gráfico da adsorção em função do tempo para MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	122
Figura 43. Ajuste linear ao modelo cinético de pseudo 1 <sup>a</sup> ordem para adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	123
Figura 44. Ajuste linear ao modelo cinético de pseudo 2 <sup>a</sup> ordem para adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	124
Figura 45. Ajuste linear ao modelo de difusão intrapartícula para adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	125
Figura 46. Gráfico da adsorção em função da concentração inicial para MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	127
Figura 47. Ajuste linear ao modelo de Langmuir para adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	128
Figura 48. Ajuste linear ao modelo de Freundlich para adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	129
Figura 49. Gráfico da adsorção em função da temperatura para MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	130



Figura 50. Ajuste linear as equações termodinâmicas para adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa .....	131
Figura 51. Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Potencial zeta do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-CPP/MMT.....	135
Figura 52. Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Dp do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-CPP/MMT.....	135
Figura 53. Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta qe MPEG-CPP do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-CPP/MMT.....	136
Figura 54. Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Dp do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP/MMT.....	138
Figura 55. Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Potencial zeta do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP/MMT.....	138
Figura 56. Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta qe MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP/MMT.....	139
Figura 57. Curvas de nível do Dp no sistema MPEG-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L.....	141
Figura 58. Curvas de nível do potencial zeta no sistema MPEG-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L.....	142

- Figura 59. Curvas de nível de  $q_e$  MPEG-CPP no sistema MPEG-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L.....143
- Figura 60. Curvas de nível de  $D_p$  no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L.....146
- Figura 61. Curvas de nível de Potencial zeta no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L.....147
- Figura 62. Curvas de nível de  $q_e$  MPEG-*b*-PMAA-CPP no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L.....148
- Figura 63. Potenciais interações entre os componentes do sistema e a partição de MPEG-CPP no meio.....151
- Figura 64. Proposta de polimerização por nucleação a partir da superfície da argila para reação mediada por MPEG-CPP.....152
- Figura 65. Proposta de polimerização por nucleação a partir da gota de monômero para reação mediada por MPEG-CPP.....154
- Figura 66. Proposta de polimerização por nucleação a partir da autoagregação induzida para reação mediada por MPEG-CPP.....155
- Figura 67. Gráficos das conversões de estireno (a),  $D_p$  (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG-CPP e iniciadas por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1.....157

Figura 68. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG-CPP e iniciadas por ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1.....	157
Figura 69. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG-CPP e iniciadas por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.....	158
Figura 70. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG-CPP e ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.....	159
Figura 71. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 5% de MMT, 0,44 mM MPEG-CPP e APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 e sob condicionamento inicial de pH.....	161
Figura 72. Tipos de interações entre os componentes do sistema e a partição de MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP no meio.....	163
Figura 73. Proposta de polimerização por nucleação a partir da superfície da argila para reação mediada por MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	164
Figura 74. Proposta de polimerização por nucleação a partir da autoagregação induzida para reação mediada por MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	165
Figura 75. Proposta de polimerização por nucleação a partir da gota de monômero para reação mediada por MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	166
Figura 76. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1. ....	167

Figura 77. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1.....	169
Figura 78. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.....	171
Figura 79. Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.....	172
Figura 80. Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 1).....	174
Figura 81. Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 %MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 3).....	175
Figura 82. Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 %MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 13).....	176
Figura 83. Evolução da massa molar numérica em função da conversão para os experimentos 1 (a), 3 (b) e 13 (c).....	177
Figura 84. Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, mediada por 0,44 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 17).....	179
Figura 85. Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0%MMT, mediada por 0,44 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 19).....	180

Figura 86. Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0% MMT, mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 25).....	181
Figura 87. Evolução da massa molar numérica em função da conversão para os experimentos 17 (a), 19 (b) e 25 (c).....	182
Figura 88. Curvas de perda de massa em atmosfera pirolítica e respectivas derivadas para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP (experimento 25).....	184
Figura 89. Curvas de fluxo de calor em função da temperatura sob atmosfera pirolítica para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP (experimento 25).....	186
Figura 90. Imagem de TEM do látex obtido pela polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 13).....	188
Figura 91. Imagem de TEM do látex obtido pela polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 16).....	189
Figura 92. Imagem de TEM do látex obtido pela polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 25).....	190

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos filosilicatos com ênfase nos argilominerais (MOORE; REYNOLDS, 1997).....	46
Tabela 2. Listagem abreviada de moléculas funcionais descritas na literatura para modificação química de MMT.....	50
Tabela 3. Principais trabalhos voltados à obtenção de látices híbridos via polimerização <i>in-situ</i> em emulsão a partir de MMT organicamente modificada.....	56
Tabela 4. Variáveis independentes e limites empregados no planejamento fatorial fracionado $2^{4-1}$ para a adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT em fase aquosa.....	93
Tabela 5. Variáveis independentes e limites empregados no planejamento central composto (CCD) tipo esférico para a adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT em fase aquosa.....	94
Tabela 6. Condições experimentais utilizadas nas polimerizações RAFT em emulsão em presença do macroagente MPEG-CPP para obtenção de látices híbridos de PS/MMT <sup>a</sup> .....	96
Tabela 7. Condições experimentais utilizadas nas polimerizações RAFT em emulsão em presença do macroagente MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP para obtenção de látices híbridos de PS/MMT <sup>a</sup> .....	97
Tabela 8. Resultados das análises de GPC para MPEG e MPEG-CPP.....	108
Tabela 9. Parâmetros do ajuste linear ao modelo de primeira ordem dos dados cinéticos para a síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	109
Tabela 10. Dados cinéticos de conversão e massa molar para síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	111
Tabela 11. Parâmetros do ajuste linear dos dados de massa molar numérica em função da conversão para a síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	112
Tabela 12. Resultados das análises de GPC para MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP purificado.....	113

Tabela 13. Resultados dos ensaios de TGA para MPEG, CPP, MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	116
Tabela 14. Parâmetros dos ajustes lineares dos dados de absorvância em função das concentrações de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP.....	121
Tabela 15. Parâmetros do estudo cinético da adsorção de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	125
Tabela 16. Parâmetros do ajuste linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de MPEG-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	129
Tabela 17. Parâmetros do ajuste linear das equações termodinâmicas para a adsorção de MPEG-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.....	132
Tabela 18. Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial fracionado do sistema MPEG-CPP/MMT.....	134
Tabela 19. Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial fracionado do sistema MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP/MMT..	137
Tabela 20. Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial rotacionado do sistema MPEG-CPP/MMT.....	140
Tabela 21. Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial rotacionado do sistema MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP/MMT.....	145
Tabela 22. Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 1).....	174
Tabela 23. Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 3).....	175

Tabela 24. Dados cinéticos de conversão de estireno e massa molar para polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 %MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1(experimento 13).....	176
Tabela 25. Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno, mediada por 0,44 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 17) .....	179
Tabela 26. Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0%MMT, mediada por 0,44 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 19).....	180
Tabela 27. Dados cinéticos de conversão, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0%MMT, mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 25) .....	181
Tabela 28. Resultados dos ensaios de TGA para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP (experimento 25).....	185
Tabela 29. Temperaturas de transição vítrea observadas por DSC para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP (experimento 25).....	187



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

d001	Espaçamento basal
$\lambda$	Comprimento de onda
Å	Angstroms ( $10^{-10}$ m)
$\mu\text{m}$	Micrometro ( $10^{-6}$ m)
$2\theta$	Ângulo 2 theta
meq	Miliequivalente ( $10^6$ m)
nm	Nanômetro ( $10^{-9}$ m)
AA	Ácido acrílico
ACPA	Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)
APS	Persulfato de amônio
AMBS	3-acrilamido-3-metilbutanoato de sódio
AMPS	2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfonato de sódio
AMS	$\alpha$ -metilestireno
AN	Acrilonitrila
ATRP	Polimerização por Transferência reversível de átomo
BA	Acrilato de <i>n</i> -butila
BuA	Acrilato de <i>n</i> -butila
C18DMB	Octadecil-dimetil betaína
CMC	Concentração micelar crítica
CPP	Ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico
CRP	Polimerização radicalar controlada
CTA	Agente de transferência de cadeia
CTC	Capacidade de troca de cátion
CTAB	Cetil bromo-trimetilamônio
DCC	N,N-diciclohexilcarbodiimida
DEAEMA	2-(dietilamino)etil metacrilato
DMA	N,N-dimetilacrilamida
DMAEMA	N,N-(dimetilamino)etil metacrilato
DMAP	N,N-dimetilaminopiridina
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DRX	Difração de raios-X

DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DP	Diâmetro médio de partícula
ELS	Espalhamento eletroforético de luz
FTIR	Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
GMA	Metacrilato de glicidila
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
KPS	Persulfato de potássio
MA	Acrilato de metila
MMA	Metacrilato de metila
MMT	Montmorilonita
Mn	Massa molar numérica;
MPEG	Éter mono-metílico de poli(etileno glicol)
MPEG-CPP	Macroagente de transferência de cadeia da esterificação de CPP com MPEG
MPEG-b-PMAA-CPP	Macroagente de transferência de cadeia derivado de MPEG-CPP pela inserção de bloco de poli(ácido metacrílico)
Mw	Massa molar ponderal média;
MWD	Distribuição de massa molar
Mz	Massa molar;
NIPAM	N-isopropilacrilamida
NMP	Polimerização mediada por nitróxidos
NRL	Látex de borracha natural
PANI	Poliacrilonitrila
PBA	Poli(acrilato de n-butila)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PISA	Polimerização de autoagregação induzida
PLSN	Nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar
PFTE	Poli(1,1,2,2-tetrafluoretileno)
PEO-RAFT	Macroagente RAFT a base de poli(óxido de etileno)
PMAA	Poli(ácido metacrílico)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PSD	Distribuição de diâmetros de partículas
PS	Poliestireno

RAFT	Polimerização radicalar via adição, fragmentação e transferência de cadeia reversíveis
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SHAC	Cloreto de estiril dimetil hexadecil amônio
SLS	Lauril sulfato de sódio
Sty	Estireno
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
Tg	transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TTCA	Ácido 2-(dodeciltiocarbonotioiltio)-2-(metil) propanóico
UV-vis	Espectroscopia de ultravioleta-visível
ZP	Potencial zeta

## SUMÁRIO

1. <b>INTRODUÇÃO</b> .....	31
2. <b>OBJETIVOS</b> .....	35
2.1. Objetivos Específicos.....	35
3. <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	36
3.1. Compósitos.....	36
3.2. Nanocompósitos.....	37
3.2.1. Nanocompósitos de matriz polimérica.....	39
3.2.2. Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN).....	40
3.3. Silicatos Lamelares .....	44
3.3.1. Montmorilonita .....	47
3.3.2. Modificação química superficial da montmorilonita .....	49
3.4. Polimerização em emulsão.....	51
3.4.1. Síntese de nanocompósitos via polimerização em emulsão.....	54
4. <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	76
4.1. Materiais.....	76
4.2. Métodos.....	77
4.2.1. Síntese dos macroagentes RAFT .....	77
4.2.1.1. Secagem do tetrahidrofurano .....	78
4.2.1.2. Secagem do clorofórmio .....	78
4.2.1.3. Secagem do acetato de etila .....	79
4.2.1.4. Secagem do tolueno .....	79
4.2.1.5. Secagem do diclorometano .....	79
4.2.1.6. Secagem do éter etílico .....	80
4.2.1.7. Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol .....	80

4.2.1.8.	Síntese do ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico (CPP).....	81
4.2.1.9.	Síntese do MPEG-CPP .....	83
4.2.1.10.	Síntese do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP .....	84
4.2.2.	Estudo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT em fase aquosa.....	85
4.2.2.1.	Determinação dos parâmetros cinéticos, termodinâmicos e isotérmicos para MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP .....	86
4.2.2.1.1.	Avaliação de modelos cinéticos para descrever o processo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT .....	86
4.2.2.1.2.	Avaliação de modelos de isoterma para descrever o processo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT .....	89
4.2.2.1.3.	Avaliação termodinâmica do processo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT	91
4.2.2.2.	Avaliação da partição de MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP no meio reacional simulado via planejamento de experimentos. ....	92
4.2.3.	Polimerizações RAFT em emulsão “ <i>ab-initio</i> ” .....	94
4.2.4.	Caracterizações físico-químicas .....	98
4.2.4.1.	Análise de diâmetro médio de partículas, polidispersidade, potencial zeta e pH do Látex	98
4.2.4.2.	Cinética das polimerizações através de dados de conversão .....	98
4.2.4.3.	Ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup> H) .....	98
4.2.4.4.	Análise termogravimétrica (TGA).....	99
4.2.4.5.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	99
4.2.4.6.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	99
4.2.4.7.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	100
4.2.4.7.1.	Metilação dos grupos ionizáveis do MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP para análise de GPC.....	100
4.2.4.7.2.	Extração de polímero dos látices híbridos para análise de GPC.....	101

4.2.4.7.3.	Cálculo da massa molecular teórica das cadeias poliméricas obtidas nas polimerizações em emulsão de estireno .....	101
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>103</b>
5.1.	Síntese dos macroagentes RAFT .....	103
5.1.1.	Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol .....	103
5.1.2.	Síntese do ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanóico (CPP).....	104
5.1.3.	Síntese do macroagente de transferência MPEG-CPP.....	105
5.1.4.	Síntese do macroagente de transferência MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP .....	108
5.2.	Estudo de adsorção do MPEG-CPP na MMT em fase aquosa .....	118
5.2.1.	Determinação dos parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos para a adsorção do MPEG-CPP e MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP na MMT em fase aquosa.....	121
5.2.2.	Avaliação da partição dos macroagentes RAFT no meio via planejamento de experimentos. ....	133
5.3.	Obtenção de látices híbridos PS/MMT via polimerização RAFT em emulsão	149
5.3.1.	Obtenção de látices híbridos PS/MMT via reações de polimerização RAFT em emulsão, mediadas pelo macroagente MPEG-CPP .....	150
5.3.2.	Obtenção de látices híbridos PS/MMT via reações de polimerização RAFT em emulsão, mediadas pelo macroagente MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP .....	162
5.3.3.	Caracterizações dos látices híbridos de PS/MMT obtidos via polimerização RAFT em emulsão. ....	173
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>191</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>193</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de cargas inorgânicas visando melhorar as propriedades físico-químicas dos materiais poliméricos remonta aos primeiros anos da indústria de polímeros (PAYNE, 1961). Inicialmente utilizados como agentes excipientes para reduzir o custo dos produtos à base de polímeros, as cargas foram logo reconhecidas como componentes essenciais em muitas aplicações, em especial para fins de reforço (SILL; YOO; EMRICK, 2004; ASH; ETAN; SCHADLER, 2004). Uma vez que a eficiência do reforço do material inorgânico está fortemente relacionada com a sua proporção e dispersão na matriz, as partículas anisotrópicas como as lamelas esfoliadas de argila, os nanotubos de carbono, os nanobastões de ouro (CHAZEAU et al., 2003) ou os nanofios semicondutores têm atraído interesse especial na última década.

Dentre estes materiais, a argila montmorilonita (MMT), destaca-se como um dos materiais inorgânicos anisotrópicos mais utilizados na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica (RAY; OKAMOTO, 2003). Sendo um silicato do grupo das esmectitas, que pertence à subclasse dos filosilicatos do tipo 2:1, possui estrutura cristalina na forma de camadas ou lamelas com grandes áreas superficiais específicas, o que facilita a troca entre os íons presentes nas galerias interlamelares da argila, pelos íons presentes no meio disperso (SANTOS, 1992; KE; STROEVE, 2005). Porém, observa-se que a falta de afinidade entre o silicato lamelar e o polímero pode levar à aglomeração deste mineral na matriz polimérica. Portanto, modificações em sua superfície facilitam sua compatibilidade com o polímero, obtendo-se desta forma uma boa dispersão e um nanocompósito com propriedades superiores às da matriz de origem. Tais modificações possibilitam, por exemplo, iniciar uma reação a partir das lamelas, isto é, uma polimerização *in situ* chamada intercalativa, propiciando desta forma uma forte interação entre o argilomineral e a matriz polimérica.

Estes materiais nanocompósitos podem encontrar aplicações na área de revestimentos de superfícies ou adesivos, por exemplo, onde há uma busca contínua por novos materiais com melhor desempenho mecânico, maior dureza, excelentes propriedades de barreira a gases, dentre outras características importantes para satisfazer a evolução das exigências quanto a novos materiais (CAO, 2004; WANG; COLVER; BON, 2009).

Como há um grande interesse industrial e acadêmico na utilização de nanopartículas como cargas em materiais poliméricos visando melhorar as propriedades físicas e mecânicas, um grande esforço investigativo vem sendo conduzido para obtenção de um

controle preciso da distribuição e do arranjo de nanopartículas dentro dos materiais nanocompósitos resultantes (VAIA; MAGUIRE, 2007). De fato, muitos relatos preveem vantajosas propriedades mecânicas, elétricas ou óticas se o processamento puder prescrever um arranjo espacial preciso das nanopartículas (CASERI, 2009; LIU et al., 2004). 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 têm sido relatada na literatura recentemente. Alguns estudos demonstraram, por exemplo, que a substituição de pequenas moléculas ligantes inerentes à síntese de nanopartículas por polímeros funcionais que interajam favoravelmente com a matriz é fundamental para alcançar dispersões uniformes e ordenadas (BOCKSTALLER; MICKIEWICZ; THOMAS, 2005; NORSTEN et al., 2004). Os métodos sintéticos mais adequados na maioria das vezes envolvem técnicas de polimerização controlada ou viva uma vez que estas técnicas permitem um controle preciso sobre a composição, a espessura e a funcionalidade da camada de polímero.

Diversas estratégias de síntese em meio a solventes orgânicos podem ser encontradas na literatura, na qual a efetiva nanoencapsulação de partículas inorgânicas dá-se por meio do crescimento de cadeias poliméricas na superfície destas estruturas inorgânicas via polimerização radicalar controlada (BRINKS; STUDER, 2009). Até o presente momento, menor atenção tem sido dada às polimerizações em fase aquosa tais como a emulsão e a miniemulsão, tomando como base a literatura reduzida nestes temas (BOURGEAT-LAMI, 2002; BOURGEAT-LAMI; DUGUET, 2006). No entanto, estas técnicas oferecem grandes vantagens sobre os métodos à base de solventes por gerar partículas de látex compósito (frequentemente referidas como nanocompósitos coloidais ou ainda látices híbridos) de morfologia controlada e dispersão da carga em escala nanométrica na matriz polimérica. Além disso, se o componente polimérico permite a formação de filme, tais partículas podem ainda ser utilizadas para produzir tintas ou revestimentos com estruturas ordenadas em grande escala (WANG; KEDDIE, 2000). Nos últimos anos, a área de nanocompósitos coloidais passou a ser foco de grande desafio para a pesquisa acadêmica e industrial (BALMER; SCHMID; ARMES, 2008; BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011). Várias estratégias têm sido relatadas para a preparação de partículas de nanocompósitos tais como heterocoagulação, técnicas de automontagem por camadas e polimerização in-situ. Dentre estes vários métodos, a polimerização em emulsão, processo de polimerização radicalar livre amplamente utilizado industrialmente para a fabricação de uma variedade de produtos tais como tintas, adesivos, modificadores de impacto, dentre outros, tem sido



especialmente bem documentada (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011). Exemplos recentes de síntese de látex híbrido por polimerização em emulsão são baseados na polimerização de diferentes monômeros, na presença de partículas inorgânicas coloidais pré-formadas que são utilizadas como sementes, mesma abordagem adotada neste projeto. No entanto, uma pesquisa rápida na literatura sobre a preparação de partículas de látex híbrido por polimerização em emulsão convencional (ou seja, não controlados), revela que a encapsulação de partículas inorgânicas individuais por esta técnica não é simples. Em muitos casos, partículas com morfologias complexas, tais como pão-frutado (“currant-bun”), boneco de neve (“snowman-like”), framboesa (“strawberry-like”), margarida (“daisy-shaped”), janus, armadura (“armored”) e assim por diante são obtidas em vez da morfologia desejada do tipo núcleo-casca (“core-shell”). Na literatura diversos trabalhos relatam a encapsulação efetiva por essa rota para partículas esféricas, como o dióxido de titânio (CARIS et al., 1989), ou a sílica (ZOU; WU; SHEN, 2008), utilizando silanos e titanatos como agentes de acoplamento para promover a interação das cadeias poliméricas em crescimento na superfície inorgânica. Entretanto, esta mesma estratégia não apresenta o mesmo grau de sucesso na encapsulação de partículas anisotrópicas (HERRERA et al., 2006; ESTEVES et al., 2006). Sugere-se que a anisotropia das partículas e sua proporção elevada associada a uma alta energia de superfície possam contribuir para uma encapsulação ineficiente. Para resolver o problema desafiador da encapsulação de nano-objetos inorgânicos com um revestimento fino de polímero, preservando a forma anisotrópica das partículas, novas metodologias de síntese devem ser desenvolvidas. Nesse contexto, as técnicas de polimerização radicalar controlada/viva vem ganhando destaque nos trabalhos científicos por permitir um maior domínio sobre a velocidade de formação bem como a composição da cadeia polimérica sobre a partícula alvo da encapsulação.

Dentre as técnicas de polimerização radicalar controlada, o método baseado na Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) destaca-se como uma das mais robustas e versáteis técnicas disponíveis (BARNER-KOWOLLIK, 2008). Neste processo, compostos tiocarbonílicos de estrutura  $Z-C(=S)-S-R$  (agentes RAFT), com R e Z convenientemente escolhidos, são utilizados como agentes de transferência de cadeia para mediar o crescimento das cadeias poliméricas através de sucessivos ciclos de atividade/dormência o que minimiza os processos de terminação do tipo radical-radical e conduz a um crescimento de todas as cadeias poliméricas simultaneamente.

No caso da polimerização em emulsão, a aplicação do mecanismo RAFT é uma excelente estratégia para a produção de polímeros com estruturas bem definidas e de

maneira controlada, assim como látices com morfologias especiais. Além disto, empregando-se agentes RAFT hidrossolúveis que possuem a habilidade de gerar *in situ* espécies anfifílicas no decorrer da reação, a estabilização de partículas poliméricas em fase aquosa pode ser alcançada sem a necessidade de utilização de nenhum surfatante convencional (FERGUSON et al., 2002). Macroagentes RAFT hidrossolúveis a base de poli(óxido de etileno), denominados PEO-RAFT, podem ser utilizados para mediar polimerizações em emulsão “*ab-initio*” e apresentam potencial para interagir com a superfície de partículas inorgânicas graças às afinidades químicas entre as hidroxilas e as cadeias de poliéter. Isto acontecendo, o local preferencial para a formação do polímero é a superfície das partículas inorgânicas, aumentando a probabilidade de encapsulação de forma controlada. Tal estratégia foi recentemente aplicada na encapsulação de partículas de dióxido de titânio utilizando copolímeros vivos hidrossolúveis e anfifílicos (NGUYEN et al., 2008), mas resultados satisfatórios de encapsulação envolvendo partículas anisotrópicas não foram igualmente relatados até o momento, empregando essa abordagem.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo o estudo das interações entre a MMT e dois macroagentes RAFT distintos, bem como a obtenção e caracterização dos produtos da síntese de nanocompósitos contendo MMT via polimerização radicalar controlada/viva em emulsão “*ab-initio*”. As polimerizações RAFT em emulsão foram conduzidas na presença de argila montmorilonita (MMT) sódica e mediadas pelos macroagentes de controle de transferência de cadeia do tipo tri-tioéster.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto multidisciplinar era desenvolver uma metodologia adequada para a encapsulação de lamelas de montmorilonita via polimerização radicalar controlada/viva do tipo RAFT em emulsão, para a obtenção de látices estáveis contendo partículas híbridas que mantenham as características anisotrópicas oriundas da carga inorgânica.

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar macroagentes RAFT contendo bloco de poli(etilenoglicol) (MPEG-CPP) e seu copolímero derivado contendo adicionalmente um bloco ionizável de poli(ácido metacrílico) (MPEG-*b*-PMAA-CPP) capazes de interagir com as lamelas de MMT;
- Estudar os parâmetros que influenciam na adsorção dos macroagentes RAFT na MMT dispersa em fase aquosa;
- Realizar estudos preliminares buscando a encapsulação das partículas inorgânicas anisotrópicas de montmorilonita via polimerização radicalar controlada do tipo RAFT em emulsão na ausência de surfatantes convencionais;
- Caracterizar os látices híbridos obtidos, quanto à transição vítrea, estabilidade térmica, morfologia, massa molecular do polímero gerado “*in-situ*”.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Compósitos

Segundo a “International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)”, define-se compósito como sendo um material multicomponente que compreende diferentes fases (não-gasosas), em que ao menos uma fase é contínua (WORK et al., 2004). Desta forma, um material compósito trata-se de um material multifásico nas quais as suas fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estarem separadas por uma interface distinta. Estes materiais, por sua vez, exibem as propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal maneira que se obtém uma melhor combinação de suas propriedades (CALLISTER, 2002).

Os materiais compósitos são geralmente formados por duas fases; a primeira é conhecida como matriz, a qual deve ser contínua e de maior fração volumétrica na mistura envolvendo desta maneira à segunda fase, a qual é chamada de fase dispersa ou simplesmente carga. Com isso, os diferentes tipos de compósitos podem ser classificados em três classes principais, agrupados de acordo com a natureza da matriz: a primeira classe é a de compósitos de matriz metálica (CMM), a segunda classe é a de compósitos de matriz polimérica (CMP) e por fim, a terceira classe trata-se de compósitos de matriz cerâmica (CMC) (HULL; CLYNE, 1996).

Outra classificação também adotada para os materiais compósitos tem como parâmetro as características geométricas e espaciais das partículas que se encontram na fase dispersa, tendo em vista que estes dois fatores podem influenciar nas propriedades finais dos compósitos (CALLISTER, 2002). Por conseguinte, as propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, a qual é influenciada pela forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas. De um modo geral, em um compósito do tipo orgânico-inorgânico, os componentes orgânicos contribuem para com as características de elasticidade e fragilidade enquanto que os componentes inorgânicos contribuem fortemente para com características de resistência do material (CALLISTER, 2002).

### 3.2. Nanocompósitos

São considerados nanocompósitos os materiais híbridos nos quais a fase dispersa (material de reforço) possui ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (WORK et al., 2004). O entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos ou biológicos significativamente novos e/ou modificados devido à sua escala nanométrica, é conhecido por nanotecnologia.

Atualmente, o interesse em nanotecnologia engloba diversas áreas e encontra diversas aplicações, como nanobiotecnologia, nanoeletrônicos e materiais nanoestruturados, dos quais os nanocompósitos representam uma parcela significativa (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

Em termos práticos, os nanocompósitos representam uma nova classe de materiais compósitos, podendo ser polímeros, cerâmicas ou metais, reforçados com cargas dispersas que possuam pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm.

Assim como no caso dos compósitos, existem diferentes tipos de nanocompósitos, sendo que estes nanocompósitos podem ser classificados quanto aos seus elementos de carga. Dependendo de quantas dimensões das partículas dispersas se encontram na escala nanométrica, três tipos de nanocompósitos podem ser distinguidos, conforme ilustrado na Figura 1.

Quando as três dimensões da nanocarga estão na ordem de nanômetros, ela é chamada de nanocarga isodimensional. Exemplo deste tipo de nanocarga são nanopartículas esféricas de sílica obtidas por métodos sol-gel (MARK, 1996; REYNAUD, GAUTHIER; PEREZ, 1999). Um nanocompósito com nanocarga isodimensional pode ser obtido através da polimerização promovida diretamente das superfícies das partículas de sílica (WERNE; PATTEN, 1999), podendo nestas nanocargas serem incluídos também grupamentos semicondutores (HERRON; THORN, 1998) entre outros (REYNAUD; GAUTHIER; PEREZ, 1999).

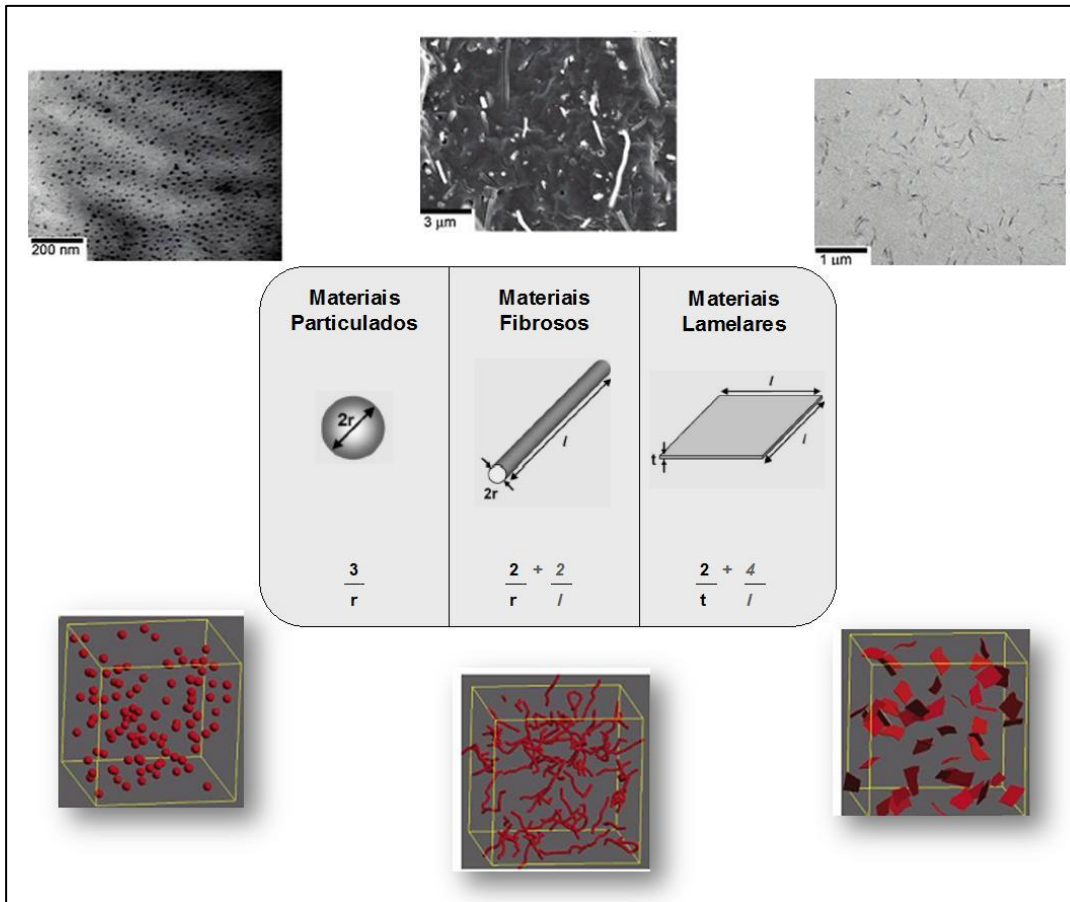


Figura 1 - Relação de área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga: representação tridimensional da dispersão destas em matriz polimérica - adaptado de (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005; VAIA; MAGUIRE, 2007).

No entanto, se apenas duas dimensões se encontram na escala nanométrica e a terceira possui dimensão maior, formando uma estrutura alongada, os mesmos são chamados de nanotubos ou nanofilamentos, como por exemplo, os nanotubos de carbono (CALVERT, 1996), os nanotubos de gadolínio (BUKATUVA; KUZNETSON, 2005; MACEDO et al., 2010), os filamentos de celulose (CHAZEAU et al., 1999; FAVIER et al., 1997) ou ainda, imogolita sintética (OHASHI et al., 2004; FU et al., 2011). Estes tipos de materiais vêm sendo estudados extensivamente como nanocargas de reforço, os quais permitem a obtenção de novos materiais com propriedades diferenciadas.

Por fim, o terceiro tipo de nanocarga é caracterizado por possuir apenas uma dimensão na escala nanométrica. Neste caso a carga apresenta-se na forma de folha com espessura de um a poucos nanômetros enquanto que sua largura e comprimento podem possuir até centenas de nanômetros. Um exemplo deste tipo de nanocarga é a

montmorilonita, frequentemente empregada na obtenção de nanocompósitos do tipo polímero-silicatos lamelares (PLSN).

### **3.2.1. Nanocompósitos de matriz polimérica**

Historicamente, polímeros têm sido reforçados com materiais inorgânicos rígidos por quase todo o período em que vêm sendo produzidos. Materiais como silicatos (mica, talco), fibra de vidro, óxidos metálicos, carbonato de cálcio e negro de fumo são introduzidos na matriz polimérica para gerarem compósitos. Esse procedimento é realizado visando proporcionar aos materiais propriedades não atingidas por ambas as fases sozinhas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros, como baixo módulo e baixa resistência, em comparação aos metais e as cerâmicas (JORDAN et al., 2005).

Para os nanocompósitos as melhorias de propriedades podem ser obtidas para concentrações de carga muito menores e ainda surgem outras vantagens em relação aos compósitos convencionais tais como melhores propriedades mecânicas, barreiras contra umidade e gases, aumento na resistência ao fogo e ignição e especialmente menor densidade (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; JORDAN et al., 2005).

Especula-se que tais melhorias são originárias do desenvolvimento de grandes interfaces devido às dimensões nanométricas do elemento de carga. De fato, atualmente admite-se que uma mistura íntima de materiais orgânicos e inorgânicos em escalas nanométricas permite atingir combinações de propriedades que não podem ser atingidas pelos componentes individuais (JORDAN et al., 2005; MARK, 1996; REYNAUD; GAUTHIER; PEREZ, 1999).

Entretanto, a incorporação de partículas muito pequenas em polímeros não necessariamente leva a um forte aumento da resistência. De fato, partículas muito finamente divididas tendem a se aglomerarem e são extremamente difíceis de dispersar. Além disso, a incorporação de inclusões micrométricas leva a uma perda de transparência devido ao espalhamento de luz (HERRERA, 2005). A falta de afinidade entre a nanocarga inorgânica e o polímero causa aglomeração do mineral na matriz polimérica. Portanto, modificações na superfície da carga facilitam a compatibilidade para que se obtenha uma boa dispersão e propriedades superiores.

### 3.2.2. Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN)

A elaboração de materiais nanocompósitos com silicatos lamelares foi reportada pela primeira vez no início da década de 60, quando Blumstein realizou a polimerização de metacrilato de metila intercalado em montmorilonita (MMT) (BLUMSTEIN, 1965). Porém, somente a partir da década de 90 que essa classe de materiais reacendeu o interesse da comunidade industrial e científica quando pesquisadores dos laboratórios centrais de pesquisa da Toyota relataram as primeiras aplicações industriais do nanocompósito nylon-6-argila montmorilonita (OKADA; USUKI, 1995; USUKI et al., 1993).

A partir de então, os PLSNs estudados vêm apresentando melhorias significativas em suas propriedades gerais quando comparados aos polímeros puros, mesmo com baixos níveis de nanocargas presentes, que vão tipicamente de 2% a 10% em massa de sua composição (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). A literatura relata dentre as diversas melhorias em suas propriedades, a habilidade de promover o retardo de chama, aumento da estabilidade térmica, aumento nas propriedades de barreira a gases e líquidos bem como melhorias nas propriedades mecânicas, tais como aumento nas características de tensão, compressão, dobra e fratura (LEE; TAKEKOSHI; GIANNELIS, 1997; RAY; OKAMOTO, 2003).

Segundo a literatura, o incremento nas características de barreira a gases e líquidos, resistência química, resistência a solvente e retardo a chama derivam todos da restrição dos caminhos de difusão através do nanocompósito, uma vez que as camadas impermeáveis dos silicatos formam uma espécie de barreira para a substância permeante que pretende atravessar o filme do nanocompósito transversalmente, ou seja, forma uma espécie de labirinto para as moléculas permeantes, quando sob orientação adequada. A Figura 2 apresenta o modelo proposto para este sistema evidenciando a diferença para com relação aos compósitos convencionais (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999; RAY; OKAMOTO, 2003).



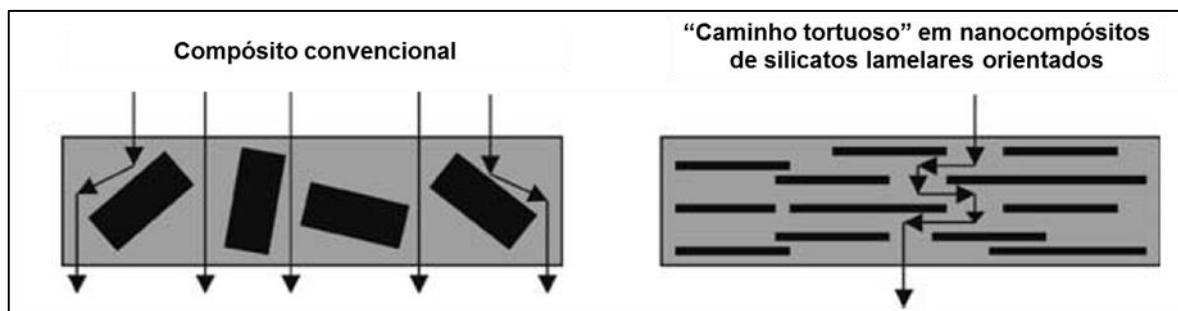


Figura 2 - Modelo proposto para o caminho tortuoso de difusão em um nanocompósito polímero/argila esfoliado, para descrever ganhos de propriedades de barreira para gases/líquidos frente à estrutura encontrada em compósitos convencionais - adaptado da literatura (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999; RAY; OKAMOTO, 2003).

Os PLSNs têm atraído à atenção de pesquisadores acadêmicos e industriais devido a sua adaptação sem precedentes de novas e melhores propriedades em relação à matriz polimérica pura. Entretanto, uma observação que deve ser levada em consideração é que as propriedades finais dos nanocompósitos PSLN são totalmente dependentes da maneira como os silicatos lamelares estão dispersos, uma vez que se consegue potencializar as propriedades do nanocompósito quando as folhas dos silicatos estão completamente separadas e bem dispersas na matriz polimérica.

A Figura 3 ilustra as possíveis morfologias de um nanocompósito polímero-silicato lamelar. É possível observar que diferentes morfologias podem ser obtidas. A primeira morfologia é de um compósito com fases segregadas ou microcompósito, no qual o espaçamento interlamelar da argila permanece inalterado, ou seja, com seu valor mínimo. Quando o polímero consegue penetrar as intergalerias da argila, ocorre uma expansão do espaçamento basal, e como resultado é obtido uma estrutura chamada de intercalada. No entanto, se as lamelas da argila estão completamente separadas, a argila encontra-se na forma esfoliada, no qual o espaçamento basal deixa de existir (LUO; DANIEL, 2003; RAY; OKAMOTO, 2003; BOURGEAT-LAMI; SHEIBAT-OTHMAN; SANTOS, 2010).

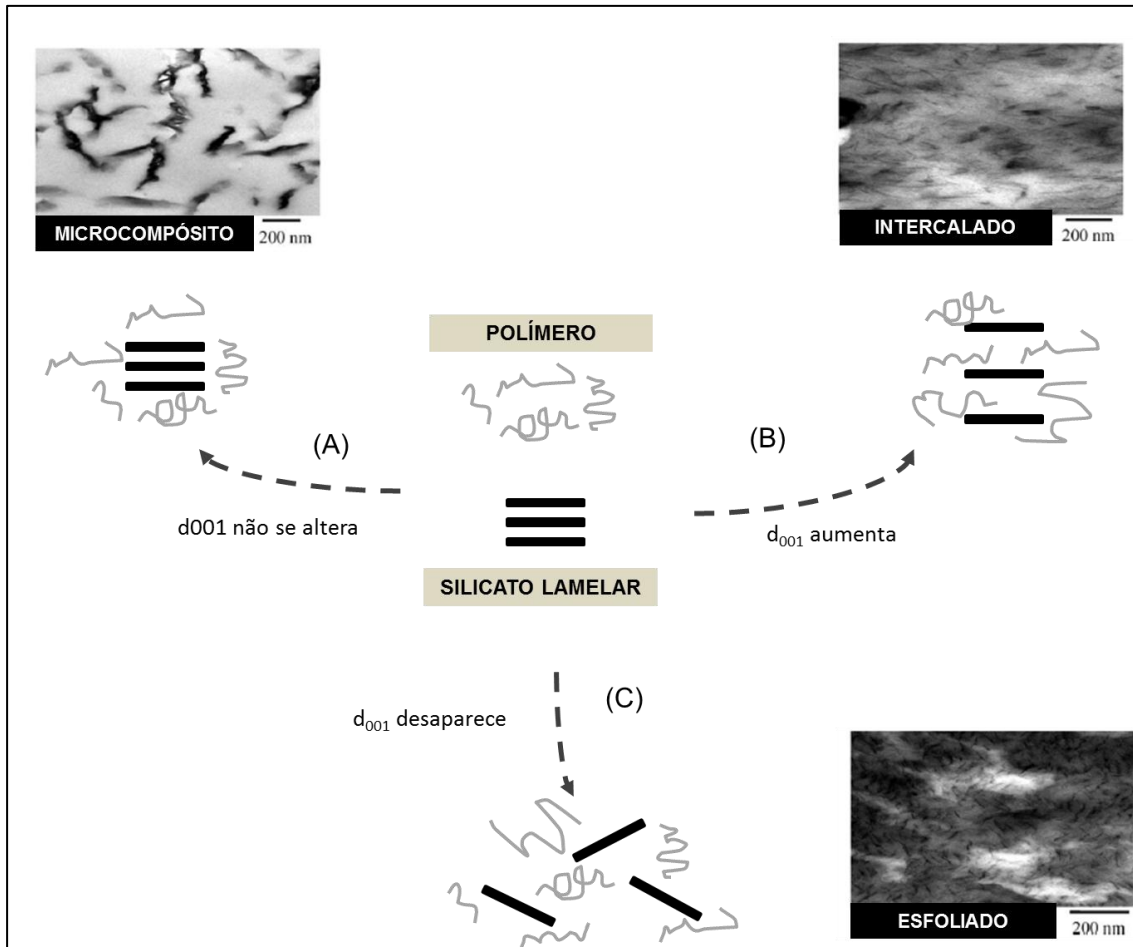


Figura 3 - Possíveis tipos de morfologia para compósitos polímero/argila e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) microcompósito convencional, (b) intercalado e (c) esfoliado - adaptado da literatura (LUO; DANIEL, 2003; RAY; OKAMOTO, 2003; BOURGEAT-LAMI; SHEIBAT-OTHMAN; SANTOS, 2010).

Os PLSNs podem ser obtidos através de diversas metodologias, podendo-se destacar as três principais rotas relatadas nas revisões de maior relevância sobre o tema (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; RAY; OKAMOTO, 2003; BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011). Estas rotas encontram-se detalhadas a seguir e representadas esquematicamente na Figura 4.

a) Esfoliação-adsorção: este método envolve misturas de silicatos lamelares e polímeros hidrofílicos diretamente em meio a um composto químico de afinidade comum a eles. O silicato lamelar é primeiramente disperso e delaminado em um composto polar adequado, tal como a água. Então, o polímero hidrossolúvel adsorve as folhas de argila delaminadas e quando a água é evaporada (ou a mistura precipitada), as folhas se

rearranjam, formando uma espécie de sanduíche com o polímero entre elas permitindo a obtenção de uma estrutura multicamadas ordenada.

b) Intercalação no estado fundido: neste caso a argila é misturada com a matriz polimérica no estado fundido. A separação das folhas de silicato, especialmente a esfoliação, depende do estabelecimento de interações favoráveis entre o polímero e a superfície da argila.

c) Polimerização *in situ* intercalativa: Neste método, a argila é inchada no monômero o qual é subsequentemente polimerizado. A polimerização pode ser iniciada por radiação UV, pela difusão de um iniciador adequado ou pela fixação de um iniciador orgânico via troca catiônica dentro do espaço interlamelar em etapa realizada previamente. Essa fixação de uma molécula orgânica dentro das galerias do silicato normalmente induz ao aumento do espaçamento interlamelar.

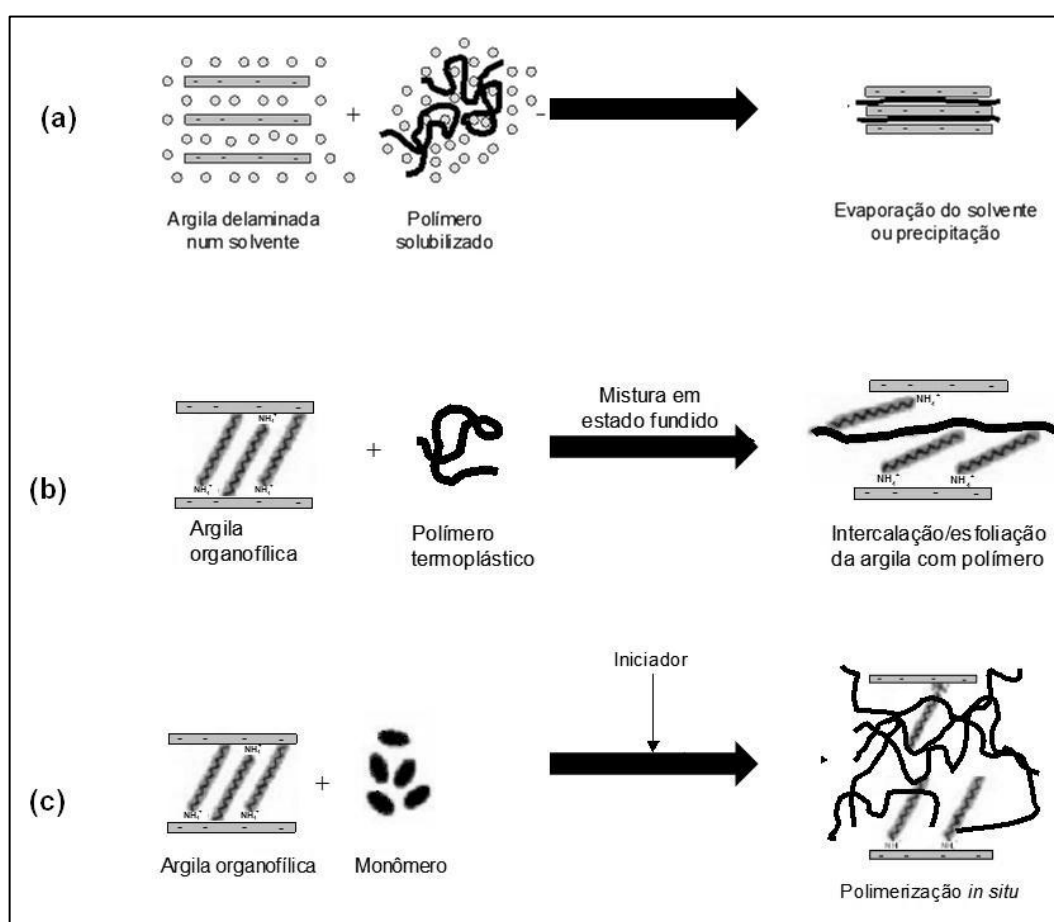


Figura 4 - Representação esquemática simplificada dos principais métodos empregados para obtenção de nanocompósitos PLSN - adaptado da literatura (ZAPATA; PUJOL; CODA, 2009).

Os nanocompósitos obtidos através da simples mistura no estado fundido do polímero com a nanocarga possuem maior praticidade do ponto de vista industrial devido a sua simplicidade, contudo, este processo é inviável quando se deseja obter materiais para uma aplicação técnica mais específica, como por exemplo, adesivos, tintas e revestimentos especiais. Já o método de preparação via esfoliação/adsorção convencional, possui a limitação da restrição cada vez mais acentuada quanto ao emprego de solventes orgânicos voláteis em processos industriais, devido aos riscos oferecidos à saúde e ao meio ambiente. Além disto, nessas duas primeiras abordagens apresentadas, o controle da orientação da nanocarga na matriz polimérica faz-se mais difícil do que na polimerização *in-situ*.

Neste cenário, a técnica de polimerização radicalar em emulsão vem sendo cada vez mais empregada por permitir a geração de nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar via polimerização *in situ*, em fase aquosa e com estruturas controladas.

### 3.3. Silicatos Lamelares

Os silicatos lamelares ou argilas são os minerais mais abundantes da superfície da crosta terrestre, formados pela ação do intemperismo sobre silicatos diversos e constituindo parte importante de solos, rochas sedimentares continentais e sedimentos de fundo oceânico (VELDE, 1992), assim como os demais filosilicatos, são compostos por duas unidades estruturais fundamentais, que são as folhas (do grego, *phyllon*, folha) tetraédricas e octaédricas.

As folhas tetraédricas se formam pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios de cada tetraedro, sobrando um oxigênio apical, usado nas ligações entre as folhas, conforme é mostrado na Figura 5 (THENG, 1974). Um plano ideal de tetraedros apresenta simetria hexagonal, o principal cátion é o  $\text{Si}^{+4}$ , mas pode ser parcialmente substituído por  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

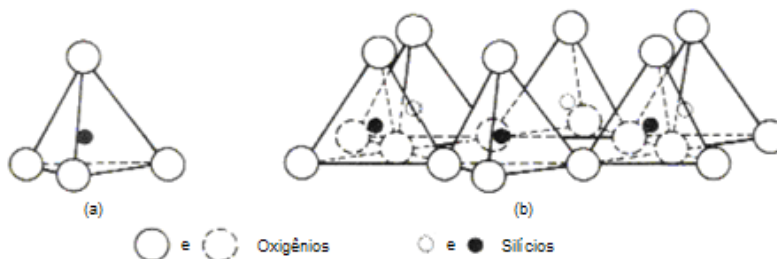


Figura 5 - Esquema representativo de um tetraedro de silício (a) e a estrutura planar resultante (b) - adaptado da literatura (THENG, 1974).

As folhas octaédricas são compostas por octaedros, cujos ápices são ocupados por hidroxilas, contendo cátions bivalentes (2+) ou trivalentes (3+), que formam estruturas denominadas trioctaédrica e dioctaédrica, por exemplo  $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]$  e  $[\text{Mg}_2(\text{OH})_6]$ , respectivamente. Na Figura 6, pode-se observar um esquema representativo de uma unidade octaédrica (THENG, 1974), conforme descrito anteriormente. Estas folhas são formadas pelo compartilhamento das arestas dos octaedros pelos cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , mas podem estar presentes também  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ou outros elementos de transição e lítio. A distância entre os átomos apicais de oxigênio das folhas tetraédricas é semelhante à distância entre as hidroxilas das folhas octaédricas, o que torna possível a formação de ligações regulares entre os dois tipos de folhas (VELDE, 1995).

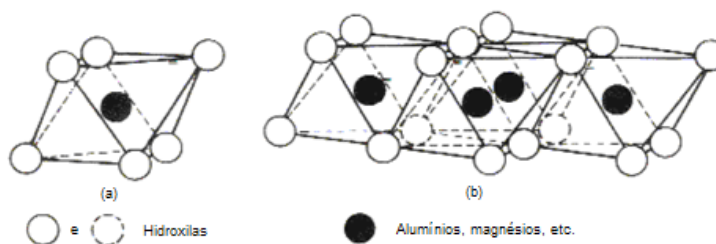


Figura 6 - Esquema representativo de uma unidade octaédrica (a) e a estrutura planar resultante (b) - adaptado da literatura (THENG, 1974).

A classificação dos argilominerais está relacionada com a disposição dos átomos de silício em sua estrutura cristalina, que apresenta dimensões da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, possibilitando a ocorrência da difração de raios X sobre a estrutura destes minerais. As distâncias interplanares,  $d$ , perpendiculares ao eixo  $c$   $\langle 001 \rangle$ , são características para cada tipo de argilomineral, permitindo distingui-los e classificá-los. A classificação encontra-se resumida na Tabela 1, que apresenta casos ideais de estruturas cristalinas simples e ordenadas.

De acordo com o tratamento e/ou processo de purificação empregado, as folhas destes silicatos lamelares podem ser separadas e com isso favorecer a obtenção de nanocompósitos de morfologia esfoliada.

Tabela 1- Classificação dos filosilicatos com ênfase nos argilominerais (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Estrutura lamelar	Distância Basal	Grupo (camada elétrica/)	Subgrupo	Octaedro	Minerais
1:1	7Å	Caulinita-serpentita	caulinita serpentita	tri- di-	Crisotila, antigorita, lizardita, bertienita, odinita, cronstedita Caulinita, dickita, nacrita, haloisita
2:1	9Å	Talco-pirofilita		tri- di-	Talco pirofilita
	14Å	esmectita		tri- di-	Sapiolita, hectorita Montmorilonita, beidelita, nontronita
	14 Å	vermiculita		tri- di-	Vermiculita Vermiculita
	10 Å	ilita		tri- di-	Ilita Ilita, glauconita
	10 Å	mica		tri- di-	Biotita, flogopita, lepidolita Muscovita, paragonita
	10 Å	Mica quebradiça		di-	margarita
2:1:1	14 Å	clorita		Tri- tri di- di di- tri tri- di	Nome baseado no cátion (Fe <sup>+3</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ) Donbasita Suodoita, cookeita Exemplo desconhecido

Tri= trioctaédrico; di- = dioctaédrico

Normalmente, estes materiais são encontrados na forma de placas muito finas e possuem folhas com espessura de aproximadamente 1 nm. Dentre os silicatos lamelares mais comumente utilizados para a obtenção de nanocompósitos do tipo polímero-silicatos lamelares, destacam-se a montmorilonita (MMT), a hectorita e a saponita (RAY; OKAMOTO, 2003).

### 3.3.1. Montmorilonita

A argila montmorilonita é um silicato do grupo das esmectitas que pertence à subclasse dos filosilicatos do tipo 2:1, os quais possuem uma estrutura cristalina na forma de camadas. Cada camada consiste de dois tipos de folhas juntas na forma de sanduíche, unidas entre si por oxigênios comuns, o que é chamado de lamela, como é representado na Figura 7 (GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999; SANTOS, 1992; RAY; OKAMOTO, 2003).

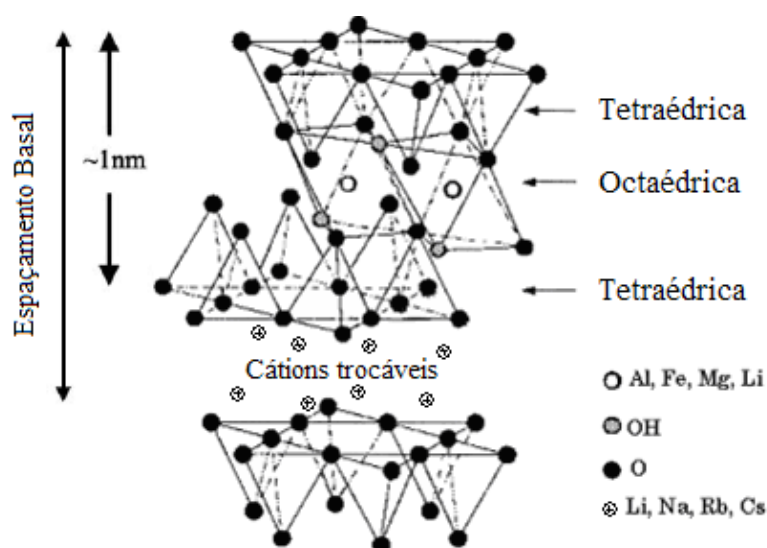


Figura 7 - Estrutura dos 2:1 Filossilicatos - adaptado da literatura (GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999).

A espessura de uma lamela é de aproximadamente 1nm e suas dimensões laterais podem variar de 30nm até alguns micra, dependendo do silicato lamelar particular. Essas lamelas são empilhadas juntas devido a fracas forças iônicas e forças de van der Waals, e possuem um espaçamento uniforme entre as camadas chamado de espaçamento basal, interlamelar ou galeria. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas (SANTOS, 1992). Camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre as lamelas de silicato chegando a separá-las totalmente (KE; STROEVE, 2005; PINNAVAIA, 1983; SANTOS, 1992). A pressão de expansão na MMT quando os cátions de adsorção são constituídos na

sua maioria por íons sódio (chamada Na-MMT) é muito grande, levando a uma esfoliação e dispersão dos cristais em partículas finamente divididas ou até mesmo em camadas unitárias. Quando  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  são os cátions trocáveis dominantes, o grau de dispersão é relativamente baixo e o tamanho das partículas é relativamente alto (KE; STROEVE, 2005). Substituições isomórficas dentro das camadas (por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  substituído por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  substituído por  $\text{Li}^{1+}$ ), ocorrem, no caso da MMT, nas unidades das camadas octaédricas gerando cargas negativas que são contrabalançadas por cátions hidratados entre as camadas estruturais, tais como os de cálcio e sódio (HERRERA et al., 2005; RAY; OKAMOTO, 2003).

Em uma reação de troca de cátions de uma argila, raramente todos os cátions são trocados com a mesma eficiência, pois alguns íons podem estar ligados à estrutura cristalina da argila por forças diferentes e com intensidades diferentes. A existência de argila esmectítica em que todo o cátion trocado seja o mesmo é improvável, pois principalmente na secagem ou no aquecimento há um ataque à camada octaédrica, com liberação dos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , que substituem o cátion hidroxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) por outro cátion trocável (NORRISH, 1954). Naturalmente, os cátions trivalentes possuem capacidade de troca inferior quando comparados com cátions bivalentes e estes por sua vez apresentam maior dificuldade de troca quando comparados com os cátions monovalentes. De acordo com a facilidade encontrada na substituição ou troca, os cátions presentes nos espaços interlamelares podem ser classificados e variar ligeiramente para cada argilomineral. Numa ordem decrescente em termos de facilidade de troca, temos de um modo geral:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A facilidade da troca pode variar ainda de acordo com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e suas hidratações, com a natureza do ânion, entre outros fatores (SANTOS, 1992).

Dentre as principais propriedades da argila MMT e outras argilas do grupo das esmectitas podemos citar o alto valor de CTC, bordas reativas nas lamelas individuais, possibilidade de reagir com diversos compostos orgânicos, elevada área superficial e fortes campos elétricos na região interlamelar (HERRERA, 2005).




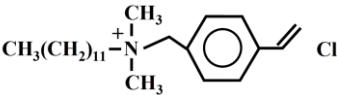
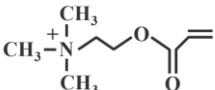
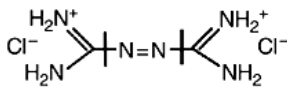
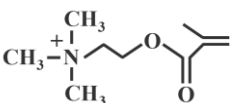
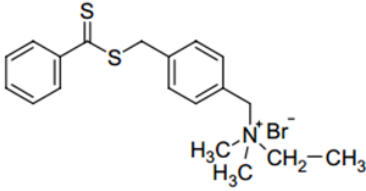
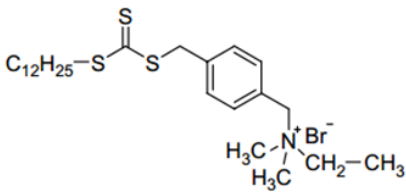
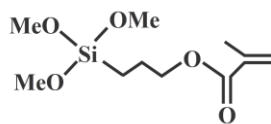
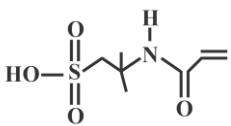
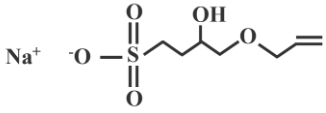
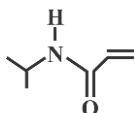
### 3.3.2. Modificação química superficial da montmorilonita

Para que os silicatos lamelares possam conferir ganhos de propriedades significativos à matriz, as folhas devem estar separadas e dispersas em meio à matriz polimérica. Tendo em vista a diferença de natureza química entre os dois principais componentes presentes no nanocompósito, além de ser função do método empregado na preparação do PLSN, o grau de dispersão e separação das lamelas na matriz polimérica são também função do grau de compatibilização química entre as fases, provida pela modificação superficial realizada no silicato lamelar.

Nos seus estados naturais, os silicatos lamelares são somente compatíveis com polímeros hidrofílicos, tais como poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(álcool vinílico) (PVA) (GREENLAND, 1963). Para tornar os silicatos lamelares miscíveis com outras matrizes poliméricas, a superfície normalmente hidrofílica destes silicatos deve ser convertida para uma superfície organofílica, possibilitando a intercalação do maior número de polímeros de engenharia possíveis. Isso é normalmente realizado por meio de reações de troca iônica com surfatantes catiônicos tais como os sais de alquilamônio quaternários, terciários, secundários e primários, ou mesmo sais alquifosfônicos (RAY; OKAMOTO, 2003; SINGLA; MEHTA; UPADHYAY, 2012). Isso ainda pode ser feito através de vias químicas mais dispendiosas, porém de maior eficácia quanto à modificação superficial, tais como reações de condensação com alcoóxisilanos ou titanatos onde ligações covalentes são estabelecidas entre as moléculas e a superfície da argila (VOORN, MING e VAN HERK, 2006; ALI et al., 2009; HERRERA et al., 2004; MBALLA MBALLA, 2012) .

Os agentes modificadores de superfície citados acima diminuem a energia da superfície dos sítios hospedeiros inorgânicos e aumentam as características de adsorção de matrizes poliméricas, resultando num espaço interlamelar maior. Além disto, estas moléculas podem disponibilizar grupos funcionais reativos com a matriz polimérica, ou em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros a fim de aumentar a compatibilização da interface entre a fase inorgânica e a matriz polimérica (KRISHNAMOORTI; VAIA; GIANNELIS, 1996; BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011). Uma breve listagem de moléculas reativas empregadas na modificação de MMT descritas na literatura encontra-se apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Listagem abreviada de moléculas funcionais descritas na literatura para modificação química de MMT.

Nomenclatura	Sigla	Estrutura química	Referência
Cloreto de estireno metilamônio	AMS		(LAUS et al., 1998)
Cloreto de N,N-dimetil-n-dodecil-(4-vinil benzil) amônio	VDAC		(MIN et al., 2006)
Cloreto de 2-acrilóiloxi etil trimetil amônio	ADQUAT		(SEDLAKOVA et al., 2009)
Cloreto de 2-azobis(2-metilpropanamida)	AIBA		(BRITAIN; HUANG, 2005)
Cloreto de 2-metacrilóiloxi etil trimetil amônio	MADQUAT		
Brometo de N,N-dimetil-N-(4-(((fenilcarbonotioil)tio)metil)benzil)etanoamônio	PCDBAB		(SAKAMANDE; SANDERSON; HARTMANN, 2009)
Brometo de N-(4-(((dodeciltio)carbonotioil)tio)metil)benzil)-N,N-dimetiletanoamônio	DCTBAB		
3-metacrilóiloxi propil trimetóxi silano	MPTMS		(GREESH, 2011)
Ácido 2-Acrilamido-2-metilpropano sulfônico	AMPS		
1-alilóxi-2-hidroxipropil sulfonato de sódio	Cops		(GREESH et al., 2008)
N-isopropil acrilamida	NIPAM		

### 3.4. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo no qual o monômero encontra-se disperso em uma fase contínua (geralmente água), com ajuda de surfatante cuja concentração se encontra acima da concentração micelar crítica (CMC), sendo a reação de polimerização iniciada por radicais livres oriundos da decomposição de um iniciador solúvel em água. Neste sistema, a polimerização ocorre nas partículas de polímero inchadas com monômero. Existem três possibilidades para a formação das partículas de polímero: nucleação heterogênea ou micelar, nucleação homogênea ou pela nucleação de gotas. Na nucleação heterogênea ocorre a entrada de radicais nas micelas, que são agregados de surfatante inchados com monômero, já a nucleação homogênea é caracterizada pela precipitação de oligômeros na fase aquosa. Por sua vez, a nucleação das gotas, como o próprio nome sugere, é caracterizada pela entrada de radicais nas gotas de monômero (ASUA, 2002; BECHETOLD; LANDGESTER, 2000; GILBERT, 1995; THICKETT; GILBERT, 2007; OLIVEIRA, 2004; SANTOS, 1996).

Pelo fato das gotas de monômero serem relativamente grandes quando comparadas com o tamanho das micelas (1–10 $\mu$ m e 1,5–20nm, respectivamente), a área de superfície das micelas é muito superior a das gotas e como resultado, a probabilidade de que um radical entre nas gotas de monômero é muito baixa, sendo que, a maioria das partículas é formada pela nucleação micelar ou homogênea, cujo esquema contendo os diversos mecanismos encontrados em uma polimerização em emulsão encontra-se apresentado na Figura 8 (ASUA, 2002; GILBERT, 1995; THICKETT; GILBERT, 2007).

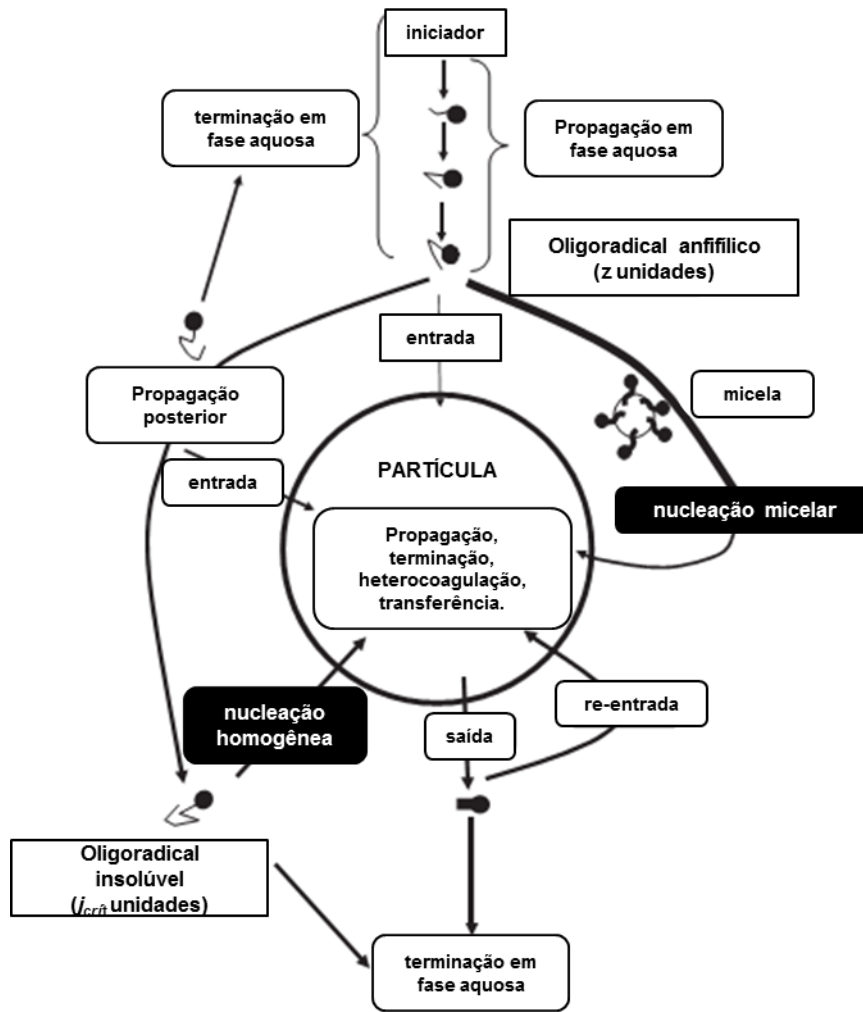


Figura 8 - Esquema completo dos mecanismos presentes em uma típica polimerização em emulsão (THICKETT; GILBERT, 2007).

Uma polimerização em emulsão convencional é caracterizada por três intervalos distintos, como apresentado na Figura 9.

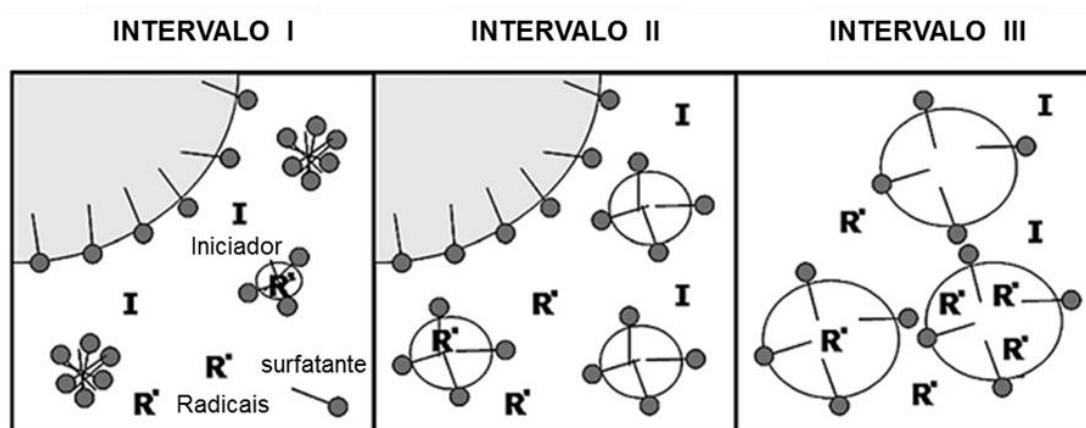


Figura 9 - Esquema com os intervalos de uma polimerização em emulsão (THICKETT; GILBERT, 2007).

O evento mais importante do intervalo I é a nucleação das partículas, sendo uma fase rápida e transitória que ocorre no início da polimerização. Geralmente a conversão encontra-se em torno de 0 a 10% e o sistema apresenta grandes mudanças, pois ocorre a nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que seja definido o número total de partículas, sendo que este número de partículas aumenta neste intervalo e se mantém constante durante os outros dois intervalos.

Já o intervalo II é caracterizado pelo crescimento das partículas de polímero. Neste intervalo a conversão está em torno de 10 a 40% e a velocidade de polimerização pode se manter constante ou, um aumento na velocidade de polimerização pode ser observado neste período de reação, como resultado do efeito gel ou efeito Trommsdorff. Neste intervalo ocorre a diminuição do tamanho das gotas de monômero e, este intervalo termina quando as gotas de monômero são todas consumidas. A transição do intervalo II para o intervalo III depende da solubilidade do monômero, sendo que quanto mais solúvel for o monômero na água, mais rápida será a transição.

No intervalo III temos a etapa final da polimerização em emulsão. Neste intervalo o sistema é formado exclusivamente por partículas de polímero inchadas com monômero e a velocidade de polimerização decresce devido ao consumo do monômero dentro das partículas. O efeito gel também pode ser observado neste último intervalo da polimerização.

O efeito gel ou Trommsdorff-Norish é um efeito especificamente acentuado em sistemas com alta viscosidade e consiste na mudança da constante de terminação da reação

gerada por alterações difusionais que por sua vez são ocasionadas pelo travamento das cadeias poliméricas em crescimento, ou seja, ocorre uma diminuição da mobilidade destas macromoléculas. Com isso, a velocidade de terminação diminui e a velocidade de propagação aumenta, resultando numa auto aceleração da polimerização (TROMMSDORFF; KÖHLE; LAGALLY, 1948; GILBERT, 1995).

O produto obtido após a polimerização do monômero por esta técnica é conhecido como látex. O látex é uma dispersão coloidal estável de uma substância polimérica em meio aquoso. A origem do nome látex vem da seiva da seringueira ou *Hevea brasiliensis* a qual contém o poli-cis-isopreno, mais conhecido como látex de borracha natural (NRL). Para distinguir o produto obtido através da técnica de polimerização em emulsão, o mesmo pode ser denominado látex sintético, enquanto que o látex da seringueira recebe o nome de látex de origem natural (GILBERT, 1995).

Existem diversas vantagens na utilização da técnica de polimerização em emulsão, incluindo a copolimerização, possibilidade de sintetizar látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, tamanho de partículas e distribuição de tamanhos de partículas, etc.), e polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, grau de cristalinidade, distribuição de massa molecular, etc.). Esta técnica também representa do ponto de vista industrial, um método extremamente eficaz para a obtenção de polímeros via radicais livres e possui ainda diversas vantagens quando comparada com outros métodos de polimerização (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; LANDFESTER, 2003; SANTOS, 1996). Dentre estas vantagens encontram-se a minimização dos problemas relacionados à transferência de calor durante a reação através da utilização de água como fase contínua, o produto final da reação é um líquido, são ecologicamente corretas, pois, utilizam na maioria das vezes água como fase contínua, eliminando desta maneira os compostos orgânicos voláteis (VOCs) provenientes de solventes orgânicos e permitem a obtenção de polímeros com elevada massa molecular a uma velocidade relativamente alta.

### **3.4.1. Síntese de nanocompósitos via polimerização em emulsão**

Várias estratégias têm sido relatadas para a preparação de partículas de nanocompósitos via emulsão tais como heterocoagulação, técnicas de automontagem por camadas e polimerização “in-situ”, podendo ser encontrada uma revisão detalhada dessas

rotas na literatura (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011). Dentre as rotas mencionadas à pouco, a polimerização “in-situ” destaca-se como a mais amplamente utilizada.

Em linhas gerais, para facilitar a formação de nanocompósitos do tipo PLSN através da polimerização em emulsão, a argila é normalmente delaminada na fase aquosa e moléculas com características anfifílicas são adicionadas ao sistema de modo que ocorra interação entre a molécula orgânica e a superfície da argila, podendo esta interação ser do tipo eletrostática ou físico-química. Pode-se também utilizar argilas previamente modificadas, também conhecidas como argilas organofílicas, e induzir a nucleação das partículas de polímero na região interlamelar da argila ou na superfície das arestas da mesma (MORAES, 2007). Como mencionado anteriormente, as argilas podem ser modificadas com moléculas reativas como, por exemplo, monômeros catiônicos, iniciadores catiônicos, silanos e surfatantes com grupos vinílicos, o que favorece a delaminação e dispersão da argila no meio durante a polimerização. Na Tabela 3 podem ser encontrados de forma sintetizada as características e resultados dos principais trabalhos reportados na literatura voltados à obtenção de látices híbridos contendo MMT.

Tabela 3 - Principais trabalhos voltados à obtenção de látices híbridos via polimerização *in-situ* em emulsão a partir de MMT organicamente modificada.

<b>Matriz Polimérica</b>	<b>Tratamento orgânico</b>	<b>Modificador reativo</b>	<b>Estrutura obtida</b>	<b>Referência</b>
PAN e PS	AMPS <sup>a</sup>	Sim	Esfoliado	(CHOI et al., 2002; KIM et al., 2002)
PS e PMMA	SHAC <sup>b</sup>	Sim	Esfoliado	(WANG et al., 2002)
P(S- <i>co</i> -MMA)	AMPS <sup>a</sup>	Sim	Esfoliado	(XU et al., 2003)
PS	Tropílio <sup>e</sup>	Sim	Intercalado / Esfoliado	(ZHANG; WILKIE, 2004)
PMMA	SCA <sup>c</sup>	Sim	Esfoliado	(VOORN; MING; VAN HERK, 2006)
PANI	PDPPA <sup>h</sup>	Sim	Intercalado / Esfoliado	(SUDHA; SASIKALA, 2007)
PS	MAA	Sim	Esfoliado	(CHEN et al., 2012)
PS	KRTTS <sup>i</sup> KR39DS <sup>j</sup>	Sim	Esfoliado	(MBALLA MBALLA; HEUTS; VAN HERK, 2013 a)
PS	CPC <sup>f</sup>	Não	Esfoliado	(YEI et al., 2005)
PS	CTAB <sup>d</sup>	Não	Intercalado	(DING et al., 2005)
PMMA	C18DMB <sup>g</sup>	Não	Parcialmente esfoliado	(MENEGETTI; QUTUBUDDIN, 2006)
Core (PBA)- shell (PS)	CTAB <sup>d</sup>	Não	Intercalado / Esfoliado	(WANG et al., 2006)
PMMA	Triton X-100	Não	Intercalado / Esfoliado	(MBALLA MBALLA; HEUTS; VAN HERK, 2013 b)

<sup>a</sup>2-Ácido acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico; <sup>b</sup>Cloreto de estiril dimetil hexadecil amônio; <sup>c</sup>Derivados monoméricos acrílicos de silanos monofuncional e trifuncional; <sup>d</sup>Brometo de cetil trimetil amônio; <sup>e</sup>Perclorato de estiril ciclohexaheptatrienil; <sup>f</sup>Cloreto de cetil piridina; <sup>g</sup>Octadecil-dimetil betaína; <sup>h</sup>Ácido 3-pentadecil fenil fosfórico; <sup>i</sup>Titanato de isopropil tri(ISOESTEAROÍLA); <sup>j</sup>Titanato de isopropil tri(2-propenoila)



Analisando-se os resultados dos trabalhos apresentados na Tabela 3, pode-se verificar que na grande maioria dos casos, a síntese de nanocompósitos PLSN via polimerização em emulsão “*in situ*” resulta em microestruturas contendo lamelas de MMT intercaladas ou esfoliadas na matriz polimérica. Entretanto, a encapsulação e posterior orientação destas estruturas lamelares na matriz polimérica não são facilmente atingidas quando do emprego desta técnica. Somente dois trabalhos relataram até o presente momento resultados satisfatórios na encapsulação real de MMT via polimerização em emulsão via batelada alimentada (semi-contínuo), sendo um deles mediante modificação química prévia da superfície das lamelas com silanos acrílicos, com obtenção de partículas híbridas de PMAA/MMT com morfologia do tipo haltere (VOORN; MING; VAN HERK, 2006) e o segundo, mais recentemente via polimerização de estireno na presença de MMT sódica e de titanatos acrílicos no seio aquoso (MBALLA MBALLA; HEUTS; VAN HERK, 2013 a).

Além da encapsulação individual das lamelas de argila, ganhos de propriedades desejados para a matriz polimérica são dependentes da morfologia das partículas híbridas obtidas neste sistema devido a sua influência na orientação das lamelas durante o processo de formação de filme, conforme pode ser visualizado na Figura 10 (ALI et al., 2009).

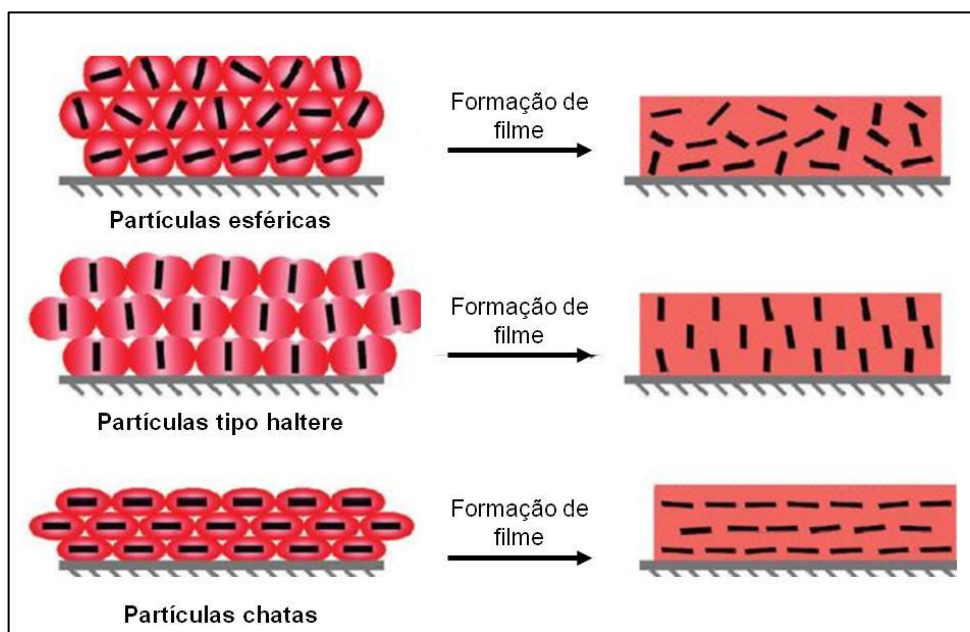


Figura 10 - Representação da relação entre morfologia das partículas híbridas e grau de ordenação das estruturas inorgânicas dispersas no filme formado (ALI et al., 2009).

Uma pesquisa rápida na literatura sobre a preparação de partículas de látex híbrido por polimerização em emulsão convencional (ou seja, polimerização não controlada),

revela que a encapsulação de partículas inorgânicas individuais por esta técnica não é simples. Em muitos casos, partículas com morfologias complexas, tais como pão frutado (“currant-bun”), boneco de neve ou haltere (“snowman-like”), “janus”, armada (“armored”) e assim por diante são obtidas em vez da morfologia desejada do tipo núcleo-casca (“core-shell”) (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011). Tais possíveis estruturas encontram-se apresentadas na Figura 11.

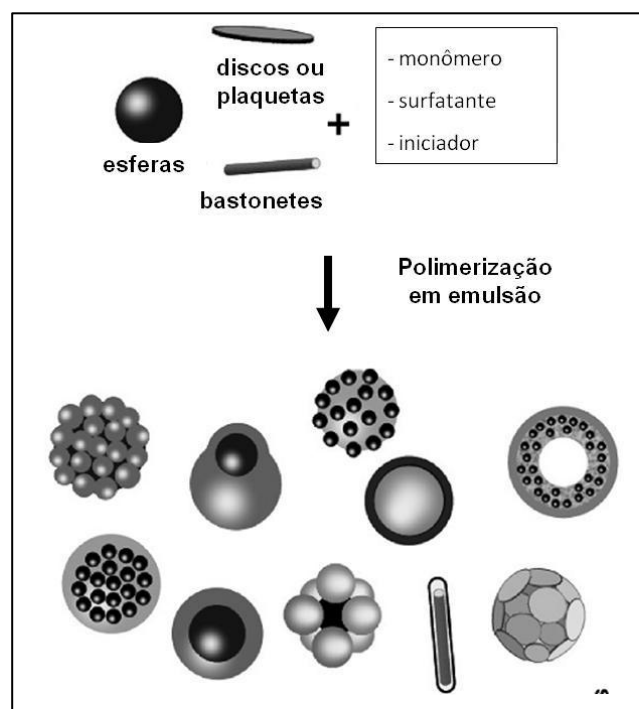


Figura 11 - Representação das possíveis morfologias obtidas através da síntese de nanocompósitos via polimerização em emulsão - adaptado da literatura (BOURGEAT-LAMI; LANSALOT, 2011).

Na literatura diversos trabalhos relatam a encapsulação efetiva por essa rota para partículas esféricas, como o dióxido de titânio (CARIS et al., 1989), ou a sílica (ZOU; WU; SHEN, 2008), utilizando silanos e titanatos como agentes de acoplamento para promover a interação das cadeias poliméricas em crescimento na superfície inorgânica. Entretanto, esta mesma estratégia não apresenta o mesmo grau de sucesso na encapsulação de partículas anisotrópicas (ESTEVEZ et al., 2006; HERRERA et al., 2006). Um estudo recente exemplifica a tendência de partículas anisotrópicas tais como a MMT de se acomodarem na interface das fases, atuando muitas vezes como agente estabilizante auxiliar, ao invés de sucumbirem à encapsulação (ZHANG; CHEN; ZHAO, 2008). Neste trabalho, os autores reportam a obtenção de estruturas armadas no látex de poli(metacrilato

de metila) (PMMA), quando da polimerização de MMA na ausência de surfatantes e na presença de MMT modificada com poli[metacrilato de (2-dimetil amino) etila] (PDMAEMA) e iniciador catiônico, conforme apresentado na Figura 12. Neste caso, a MMT modificada e purificada previamente com o iniciador catiônico e PDMAEMA desempenhou dupla função pois atuou como sítio de iniciação devido à presença dos iniciadores de radicais livres remanescentes na superfície da argila, bem como de estabilizante na polimerização de MMA em emulsão graças às cadeias ionizadas do PDMAEMA presentes no complexo. Devido à geometria da MMT, diversas estruturas complexas conjugadas podem ser observadas na imagem de microscopia de transmissão disposta na Figura 12.

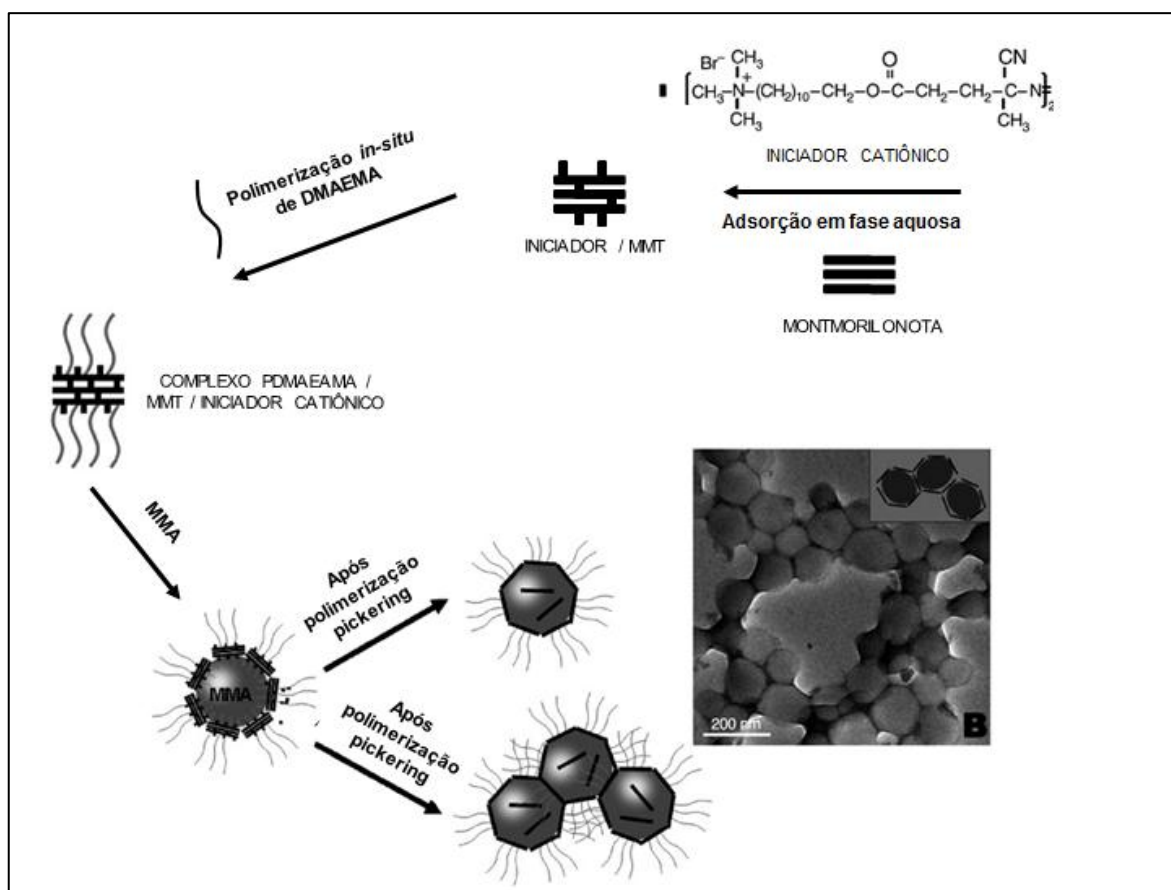


Figura 12 - Representação das estruturas armadas obtidas via polimerização de MMA em emulsão na presença de MMT modificada por PDMAEMA e iniciador catiônico, bem como microscopia eletrônica de transmissão relatada pelos autores (ZHANG; CHEN; ZHAO, 2008).

Sugere-se que a anisotropia das partículas e sua proporção elevada associada a uma alta energia de superfície possam contribuir para uma encapsulação ineficiente. Para

resolver o problema desafiador da encapsulação de nano-objetos inorgânicos com um revestimento fino de polímero, preservando a forma anisotrópica das partículas, novas metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas.

### 3.4.2. Polimerização radical controlada

Durante as últimas décadas o desenvolvimento de novos e revolucionários métodos de polimerização tem viabilizado a utilização das polimerizações via radical livre na síntese de polímeros com estruturas bem definidas, controlando a massa molecular e a distribuição de massa molecular (MWD), além de permitir a preparação de polímeros com arquiteturas complexas, tais como: blocos, estrelas, cíclicos, dendríticos dentre outras (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKY, 2001; FRANCO, 2010). Tais estruturas podem ser visualizadas na Figura 13.

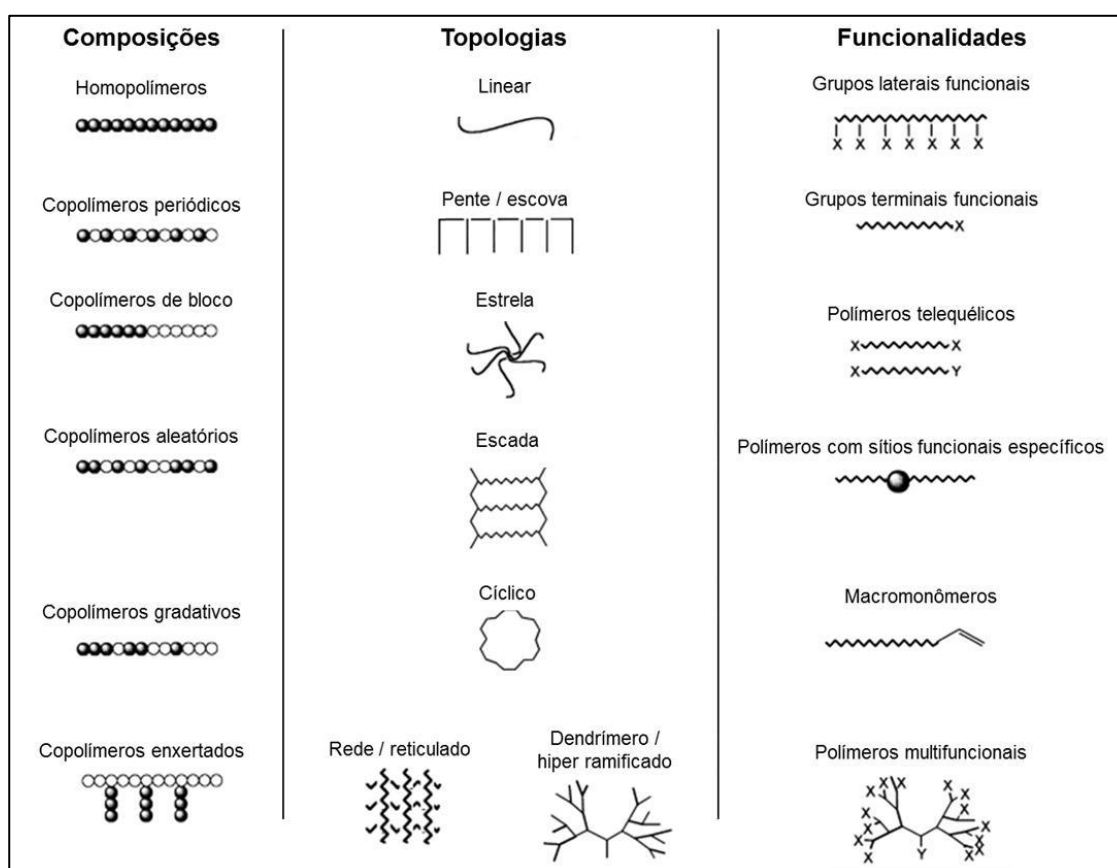


Figura 13 - Representação de possíveis arquiteturas obtidas a partir das técnicas de polimerização radical controlada - adaptado da literatura (QIU; CHARLEUX; MATYJASZEWSKY, 2001).

Estas novas técnicas, além de possibilitarem um melhor controle da estrutura macromolecular, possuem a versatilidade da polimerização via radical livre convencional. Essa versatilidade não é encontrada nos mecanismos convencionais de polimerização “viva”, como a polimerização aniônica e catiônica (BOWES; MCLEARY; SANDERSON, 2007; MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005). Os polímeros sintetizados através destas novas técnicas possuem uma larga aplicação para novos e avançados materiais tais como surfatantes, tintas, adesivos, biomateriais, materiais aplicados à medicina e microeletrônica (SAVE, GUILLANEUF e GILBERT, 2006; LEE, LEE, et al., 2005; MCLEARY e KLUMPERMAN, 2006).

Para que uma polimerização seja considerada controlada deve obedecer aos seguintes requisitos (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005; SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006):

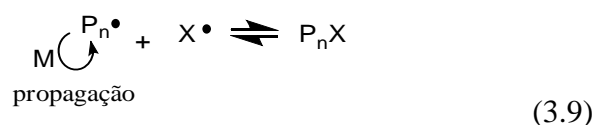
- i. O processo de polimerização deverá ter 100% de conversão. A adição de uma nova carga de monômero deverá dar continuidade à polimerização, ou seja, não existe a terminação das cadeias poliméricas;
- ii. A massa molecular média é linearmente dependente da conversão;
- iii. O número de cadeias poliméricas é constante durante a polimerização;
- iv. A massa molecular pode ser controlada pela relação entre as concentrações de monômero e de agentes de controle; e
- v. A distribuição de massa molecular (MWD) do polímero deve ser baixa ( $MWD < 1,5$ ).

Em uma polimerização radicalar controlada ideal as cadeias são geradas principalmente no início da polimerização, crescem a uma mesma taxa e se mantêm “vivas” durante todo o processo de polimerização, permanecendo desativadas, de maneira reversível, após o consumo total dos monômeros por apresentarem o agente de controle ainda ligado na extremidade da cadeia polimérica. Isso permite a obtenção de arquiteturas moleculares mais complexas com uma estreita distribuição de massa molecular. Entretanto, é importante ressaltar que os mecanismos de terminação e de transferência irreversíveis, na prática, não são totalmente eliminados. Para manter um bom controle de uma polimerização radicalar controlada as condições devem ser escolhidas de modo a

minimizar estes eventos, enquanto o polímero é formado a uma taxa de reação aceitável (SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006).

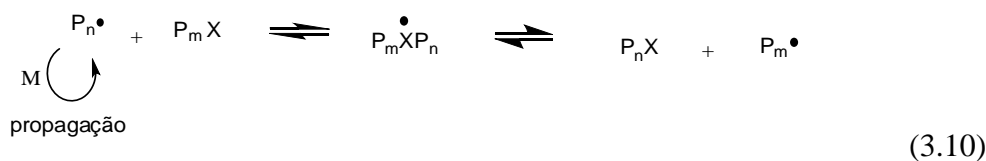
Dentre os mais estudados, destacam-se os três diferentes tipos de CRP listados abaixo:

- O primeiro é baseado em um mecanismo de terminação reversível através de um radical estável presente no meio reacional, e é representado pela polimerização mediada por nitroxídeos (“NMP- Nitroxide Mediated Polymerization”):



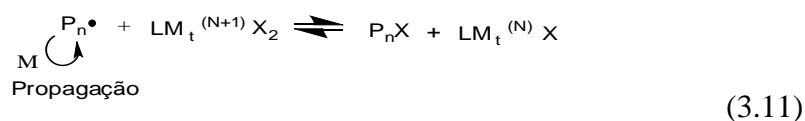
onde  $\text{X}^\bullet$  é um radical estável e  $\text{P}_n\text{X}$  é uma cadeia em crescimento desativada de maneira reversível.

- O segundo é baseado em um mecanismo reversível de transferência de cadeia. Estas reações ocorrem na presença de agentes de transferência de cadeia e são conhecidas como polimerização via transferência de cadeia, pelo mecanismo de adição-fragmentação reversíveis, ou ainda polimerização RAFT (abreviação do inglês “Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer”):



onde  $\text{M}$  é o monômero,  $\text{P}_n^\bullet$  e  $\text{P}_m^\bullet$  são radicais em crescimento,  $\text{P}_m\text{X}$  e  $\text{P}_n\text{X}$  são espécies em crescimento desativadas reversivelmente com um agente de transferência de cadeia e  $\text{P}_m\text{X}^\bullet\text{P}_n$  é um radical intermediário.

- O terceiro é baseado em um processo de terminação reversível, através da transferência reversível de um átomo e é representado pela técnica ATRP (polimerização por transferência de átomos):



onde L é um ligante e  $\text{M}_t^{(N)}$  é um metal de transição com número de oxidação (N).

Em cada caso, a constante de equilíbrio do processo é fundamental na determinação da extensão em que reações indesejáveis (particularmente a terminação de radicais em propagação) poderão ocorrer levando à perda do controle da massa molecular e da característica viva da reação (SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006).

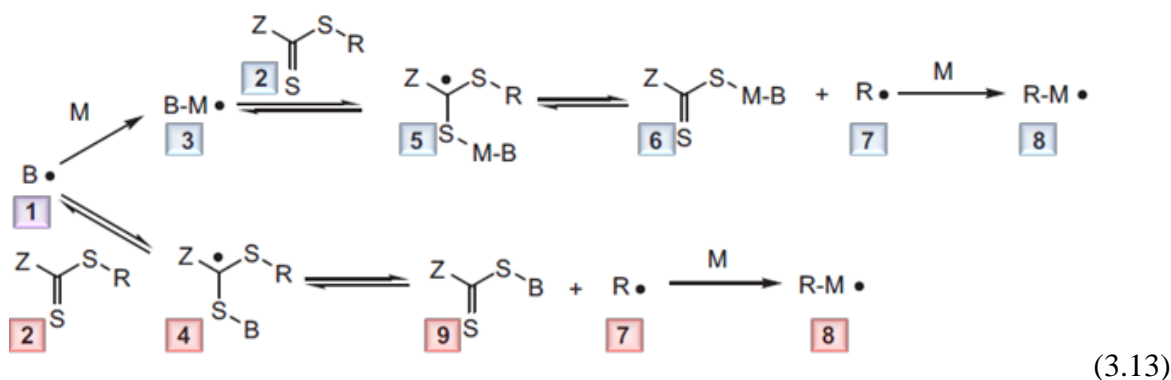
### 3.4.3. Polimerização RAFT

Dentre as técnicas de polimerização radicalar controlada, o método baseado na Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) destaca-se como uma das mais robustas e versáteis técnicas disponíveis (BARNER-KOWOLLIK, 2008).

A técnica RAFT apresenta vantagens com relação às demais técnicas de polimerização radicalar controlada devido ao fato de ser compatível com uma larga variedade de monômeros, grupos funcionais, técnicas de polimerização (massa, solução, suspensão, emulsão e miniemulsão) e condições experimentais (AAMER; TEW, 2007; GANEVA et al., 2007). Neste processo, compostos tiocarbonílicos de estrutura Z-C(=S)-S-R (agentes RAFT), com R e Z convenientemente escolhidos, são utilizados como agentes de transferência de cadeia para mediar o crescimento das cadeias poliméricas através de sucessivos ciclos de atividade/dormência o que minimiza os processos de terminação do tipo radical-radical e conduz a um crescimento de todas as cadeias poliméricas simultaneamente.

Tendo em vista que a polimerização tipo RAFT é uma polimerização via radicais livres, a etapa de geração dos radicais é comum às polimerizações convencionais em que se empregam moléculas que induzem a formação de centros ativos por decomposição térmica, oxirredução ou ainda por estímulos fotoquímicos ou de radiações gama, conforme equação 3.1 apresentada anteriormente.

No entanto, tanto as etapas de iniciação quanto a de ativação do agente de transferência de cadeia são distintos do processo convencional, conforme apresentado na equação 3.13, adaptada da literatura (LOWE; MCCORMICK, 2007).



onde,  $B\bullet$  é a espécie primária com centro ativo radicalar.

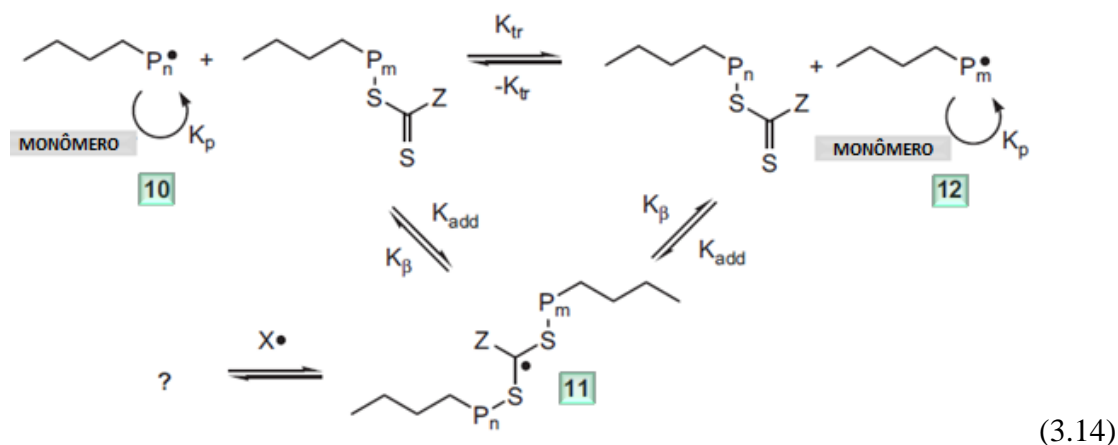
Estes radicais primários gerados (1) podem adicionar uma molécula de monômero (M) para formar um oligoradical (3) ou adicionar uma molécula de agente RAFT (2). Considerando as altas constantes de transferência de cadeia inerentes a maioria dos agentes RAFT, é pouco provável que muitas moléculas de monômero possam ser captadas pelos oligoradicaís formados antes dos agentes RAFT. Dessa forma, as espécies (3) tendem a adicionar (2) e formar o intermediário (5). Tendo em vista que a reação é reversível, as espécies supramencionadas podem eventualmente se fragmentar e regenerar as espécies (2) e (3). Com a escolha correta do par monômero/agente RAFT, o equilíbrio para fragmentação da espécie (5) no sentido da formação das espécies (6) e (7) é favorecido. Para se alcançar fragmentação da espécie (5) neste sentido, o grupo R necessita ter a característica de ser um melhor grupo abandonador radicalar do que e o grupo B-M.

Um cuidado considerável deve ser dado às estruturas dos fragmentos contendo o centro ativo e os fatores que afetam as características de estabilização e fragmentação intrínsecas delas quando da escolha de um dado agente RAFT para um dado monômero. Assumindo-se que a fragmentação neste sentido é favorecida, o novo agente RAFT (6) é formado, bem como o radical R (7), sendo esta reação igualmente reversível no sentido inverso. Se a espécie (7) gerada apresentar uma boa capacidade de reiniciação, então haverá uma grande probabilidade dela adicionar uma unidade de monômero, gerando a espécie (8). O balanço real de reações sequenciais no sentido do crescimento da cadeia é a



geração uma nova cadeia oligômera (8), derivada do fragmento R do agente RAFT inicial e da formação de um novo tiocarboníltio composto (6), com capacidade para atuar como agente RAFT no sistema. Essa sequencia completa de reações representa apenas um ciclo de adição-fragmentação. A segunda possibilidade para o radical primário (1) é adicionar diretamente uma molécula do agente RAFT (2), gerando o radical intermediário (4). Essa reação é reversível e a fragmentação no sentido da direita é o caminho preferencial. Para favorecer a fragmentação, bem como a formação do novo agente RAFT (9) e do radical (7), o grupo R necessita também ter a característica de ser um melhor grupo abandonador radicalar do que e o radical primário (1). Claramente toda essa etapa descrita é bastante complexa devido ao número de reações sequenciais e reversíveis. No entanto, o resumo desta etapa frequentemente referenciada como “pré-equilíbrio RAFT”, consiste na ativação de todas as moléculas dos agentes RAFT gerando novos oligômeros derivados delas. Entenda-se por ativação, a conversão de todos os grupos R dos agentes RAFT iniciais (2) em oligo/macro RAFTs (6). Normalmente, são empregadas relações de 2-10 moléculas de agentes RAFT (2) para cada radical primário (1) presente no sistema, sendo o número de radicais totais no sistema definido pela quantidade da espécie (1) e o número de cadeias poliméricas controlado pela quantidade da espécie (2). Dada à reversibilidade das etapas de adição/fragmentação radicalar, é possível que uma única espécie radicalar “ativa” ou inicie várias moléculas de agente RAFT, embora o número total de centros ativos contendo radical seja baixo se comparado ao número de cadeias poliméricas, que se encontram em sua maioria em estado de dormência (terminadas em um grupo tiocarboníltio).

Uma vez que o pré-equilíbrio é atingido, a polimerização entra na fase principal do equilíbrio RAFT, conforme apresentado na equação 3.14, igualmente adaptada da literatura (LOWE; MCCORMICK, 2007).



Onde,  $K_p$  é a constante de velocidade de propagação,  $K_{add}$  é a constante de adição para a formação do radical intermediário,  $K_\beta$  é a constante de fragmentação do radical intermediário e  $K_{tr}$  é a constante de velocidade de transferência de cadeia.

Esse é o estágio onde predomina a polimerização RAFT e onde a maior parte da propagação da cadeia (consumo de monômero) ocorre. Basicamente esse estágio envolve a transferência de cadeia degenerativa das espécies tiocarboníltio entre cadeias poliméricas (10) e (12) através de espécies intermediárias radicalares (11).

Vale mencionar que como esse é um processo real e reações secundárias não podem ser completamente eliminadas, existe a possibilidade de certo número de cadeias participarem de reações indesejáveis de combinação, desproporcionamento, ou ainda de transferência de cadeia convencionais. Obviamente, estes eventos conduzem a formação de cadeias poliméricas terminadas/inativas que restam como contaminantes no produto de polimerização.

A técnica de polimerização controlada do tipo RAFT, tem sido intensamente estudada devido a sua intensa gama de aplicações. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata sínteses via RAFT em meios homogêneos, em massa ou em solução. É sabido que esses métodos não são os mais adequados para operações em grande escala, especialmente em nível industrial. No caso da polimerização em emulsão, a aplicação do mecanismo RAFT é uma excelente estratégia para a produção de polímeros com estruturas bem definidas e de maneira controlada, assim como látices com morfologias especiais. No entanto, no caso das polimerizações via RAFT, a presença dos agentes de transferência de cadeia (agentes RAFT) pode causar alguns problemas como: separação de fases com a formação de uma camada oleosa colorida, perda da estabilidade coloidal, ou baixo controle da massa molar devido ao baixo poder de difusão do agente RAFT (hidrofóbico) das gotas do monômero para as partículas (ZHOU; NI; YU, 2007).

#### **3.4.4. Polimerização via RAFT em emulsão “*ab-initio*”**

Métodos revolucionários estão sendo desenvolvidos com o objetivo de se superar as limitações apresentadas pela utilização dos agentes RAFT em meio disperso. Nestes novos métodos, conhecidos como polimerizações “*ab-initio*” ou ainda como polimerizações de autoagregação induzida (PISA), utilizam-se agentes RAFT hidrossolúveis que, na presença de monômeros pouco solúveis em água, irão gerar agentes RAFT anfifílicos com

habilidade para atuarem como estabilizantes coloidais e agentes de controle da polimerização no interior das partículas poliméricas (FERGUSON et al., 2002; CHARLEUX et al., 2012).

Conforme a metodologia proposta em trabalho pioneiro da literatura, inicialmente é necessário fazer a escolha de um agente RAFT adequado para realização da polimerização (SAVE; GUILLANEUF; GILBERT, 2006). Em seguida, um monômero hidrofílico adequado é escolhido (ácido acrílico, por exemplo) e induzido à polimerização de forma controlada, em solução, na presença deste agente RAFT. A razão molar entre agente RAFT e monômero é escolhida de acordo com o grau de polimerização desejado. Depois de completada a primeira etapa, o agente RAFT hidrofílico resultante é redisperso em água, com uma pequena quantidade de iniciador, seguida da adição controlada de um monômero hidrofóbico, como por exemplo, o acrilato de n-butila, dando assim sequência ao segundo estágio da polimerização. A adição do monômero hidrofóbico é feita de forma lenta para evitar a formação de gotas de monômero, neste estágio. A quantidade do monômero hidrofóbico a ser utilizada é escolhida novamente de acordo com o grau de polimerização desejado. O resultado final é uma molécula anfifílica contendo um agente RAFT no final de sua extremidade hidrofóbica. Estas moléculas, por apresentarem características de uma molécula de surfatante, são capazes de se autoagregar (“self-assembly”) formando micelas. No início, estas moléculas podem ser capazes de migrar entre as micelas, mas à medida que a polimerização dos monômeros hidrofóbicos no interior das micelas é continuada, a parte hidrofóbica da cadeia atinge um determinado tamanho (grau crítico de polimerização,  $\text{jcrit}$ ) que impossibilita sua migração através da fase aquosa. Neste momento está terminada a etapa de formação de partículas. Com exceção das moléculas que sofreram terminação ou transferência de cadeia irreversível, todas as cadeias na partícula contêm um agente RAFT em sua extremidade e podem, desta forma, crescer de forma controlada com a adição de mais monômero ao meio reacional. As etapas descritas acima estão representadas na Figura 14.

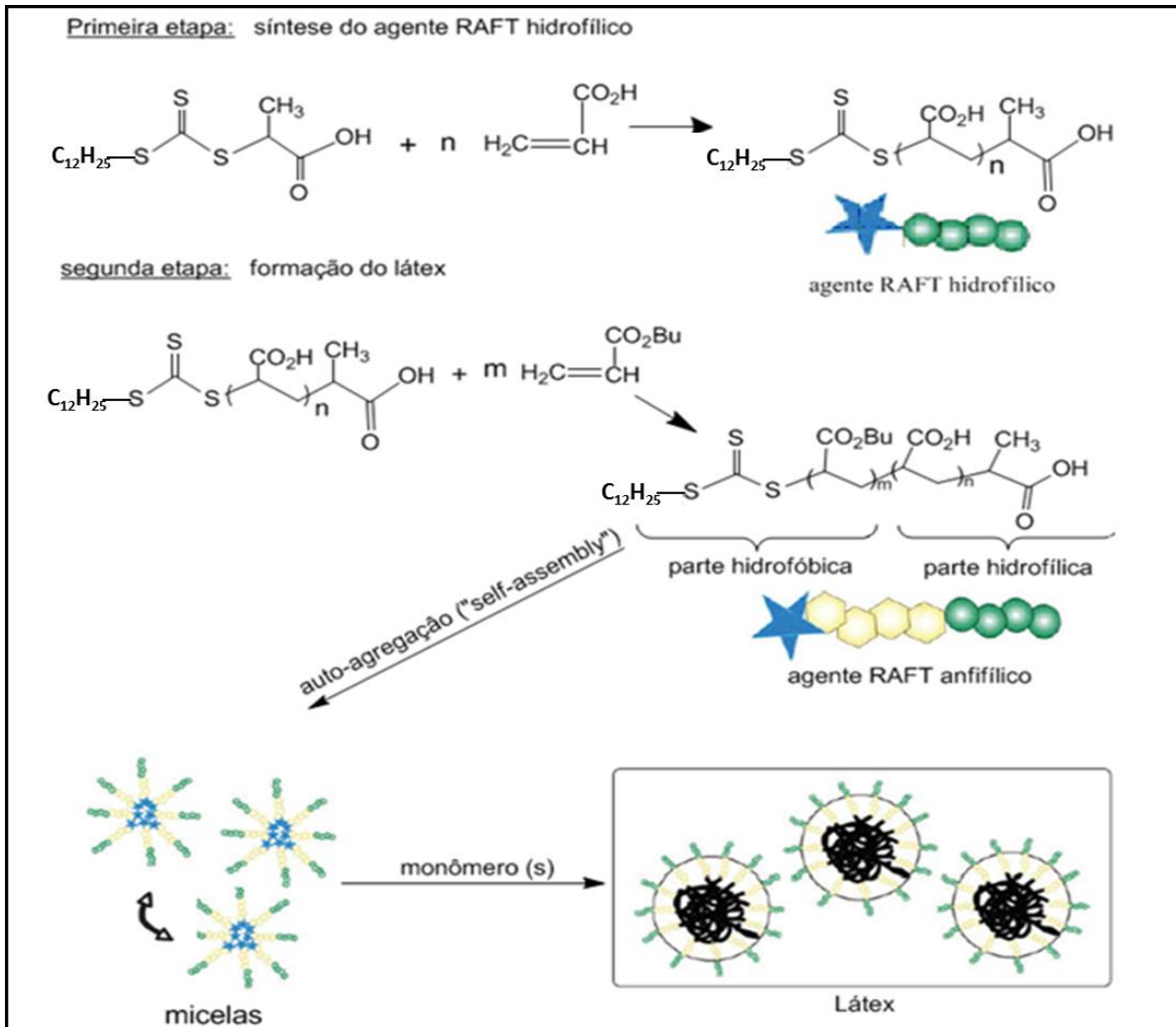


Figura 14 - Esquema representativo da metodologia proposta por Save et al. (2006) para a síntese de látex via polimerização em emulsão do tipo “*ab-initio*” a partir do ácido acrílico e do acrilato de n-butila - extraído da literatura (FRANCO, 2010).

Nesta metodologia, os agentes RAFT anfílicos, além de atuarem no controle da polimerização no interior das partículas, permanecem quimicamente ligados em sua superfície promovendo uma eficiente estabilização coloidal. Com isso, é possível evitar todos aqueles problemas relacionados à presença de surfatantes livres, no caso das polimerizações convencionais (emulsão e miniemulsão), aumentando assim a qualidade e o desempenho na aplicação final dos materiais obtidos por esta nova técnica.

Outro grande avanço na utilização das polimerizações controladas via RAFT “*ab-initio*” em meio disperso é a utilização dos macroagentes de transferência de cadeia RAFT. Estas macromoléculas hidrofílicas quimicamente ligadas a um agente de transferência de cadeia RAFT, na presença de monômeros pouco solúveis em água, irão gerar

macroagentes RAFT anfílicos que possuem a capacidade de atuarem como estabilizantes coloidais e agentes de controle da polimerização no interior das partículas poliméricas. Estes macroagentes RAFT possuem reduzida mobilidade em água e são melhores ancorados na superfície da partícula, via adsorção ou absorção do bloco hidrofóbico. Além disso, os macroagentes RAFT em bloco, anfílicos, podem conferir estabilização estérica às partículas do látex.

Moléculas a base de poli(óxido de etileno) (PEO) possuem um excepcional potencial para a síntese de látices e são consideradas como uma classe importante de surfatantes na indústria. Dos Santos et al. (2007), apresentaram um trabalho pioneiro relatando a síntese de um novo macroagente de transferência de cadeia não-iônico, a base de poli(óxido de etileno), contendo um grupo final tiocarbonílico. O novo macroagente RAFT, denominado PEO-RAFT, foi usado juntamente com o Poli(DMAEMA/H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)-RAFT para a produção de látices de poliestireno com dupla estabilidade coloidal via polimerização em emulsão “*ab-initio*”. Os autores constataram que o uso combinado dos dois macroagentes RAFT não garantia uma eficiente estabilização coloidal, sobretudo em condições alcalinas. Porém, a dupla estabilização coloidal foi confirmada usando o copolímero em bloco PEO-b-Poli(DMAEMA/H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)-RAFT, sintetizado a partir do PEO-RAFT. O copolímero em bloco obteve conferiu estabilidade eletroestérica aos látices, mesmo em condições alcalinas, com valores de pH muito superiores a 7. Os autores também constataram que o poli(DMAEMA), sob condições ácidas, apresentava satisfatória eficiência na estabilização dos látices. Entretanto, a mesma eficiência não foi obtida com a utilização do PEO-RAFT puro, havendo desestabilização e formação de uma camada orgânica colorida. A Figura 15 ilustra o procedimento utilizado neste trabalho.

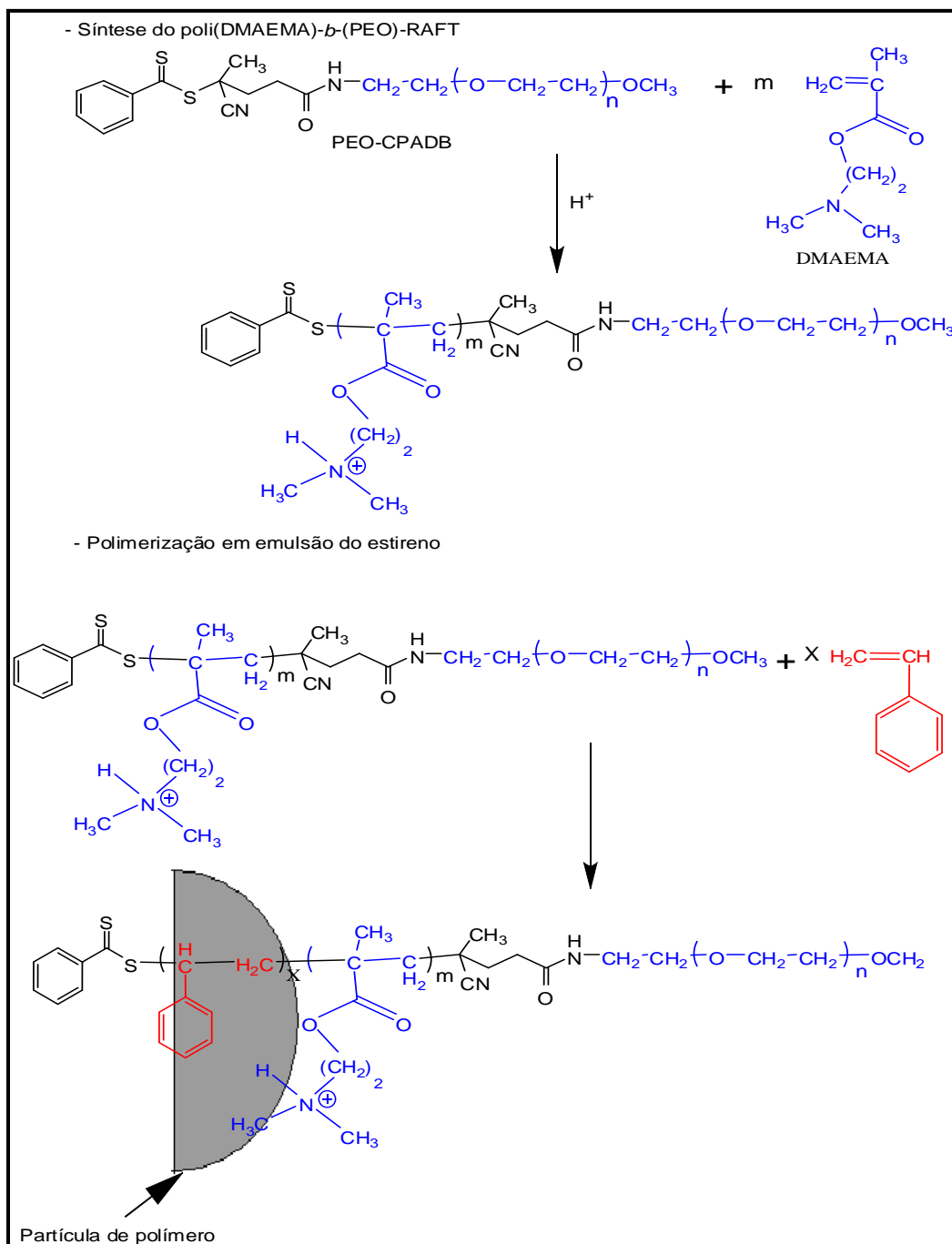


Figura 15 - Metodologia adotada para a síntese de um macroagente RAFT catiônico/não iônico e sua utilização na estabilização e no controle da massa molecular na polimerização em emulsão “*ab-initio*” do estireno (DOS SANTOS et al., 2007) - extraído da literatura (FRANCO, 2010).

Rieger *et al.* (2008), utilizaram macroagentes de transferência do tipo PEO-RAFT tendo como agente de controle o grupo tritocarbonílico em sua estrutura, na polimerização em emulsão “*ab-initio*” do estireno e do acrilato de *n*-butila. Este macroagente RAFT foi obtido a partir da reação entre o éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG) com o

agente de transferência ácido 2-(dodeciltiocarbonotioilto)-2-(metil)propanóico (TTCA). Os autores obtiveram látices estáveis de poliestireno e de poli(acrilato de *n*-butila), com estreita polidispersidade, associado a um aumento linear da massa molecular em função da conversão.

Estes resultados, em comparação com os resultados obtidos por Dos Santos *et al.* (2007), indicam que agentes de controle do tipo PEO-RAFT, sintetizados a partir de um tritioéster, são mais eficientes do que aqueles sintetizados a partir de ditioésteres, no controle e na estabilização coloidal em sistemas de polimerização em emulsão “*ab-initio*”. A Figura 16 mostra um esquema representativo da síntese de um macroagente de transferência de cadeia PEO-RAFT do tipo tritioéster.

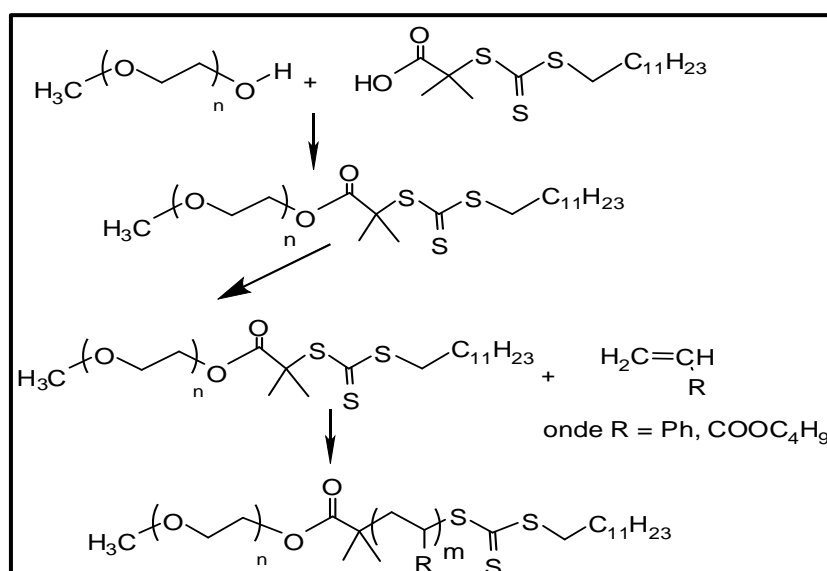


Figura 16 - Metodologia adotada por Rieger et al., (2008) na síntese de látices de PS e de PBuA, utilizando um macroagente de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT - extraído da literatura (FRANCO, 2010).

Charleux *et al.* (2009), avaliaram igualmente o efeito de um macroagente RAFT, a base de poli(óxido de etileno) sintetizado a partir de um agente de transferência de cadeia do tipo tritiocarbonato, porém para polimerização em emulsão “*ab-initio*” do acrilato de *n*-butila (BuA) e na copolimerização do BuA com o metacrilato de metila (MMA). Os autores mostraram que a homopolimerização do BuA era mais rápida, se comparada com a homopolimerização do estireno. No caso da homopolimerização do BuA, foram obtidos maiores valores de conversão e polímeros com estreita distribuição de massas moleculares, confirmando a característica viva/controlada da reação. Os autores evidenciam ainda que o tamanho de partículas, assim como a cinética das reações dependia da massa molecular do

PEO utilizado na síntese do macroagente RAFT. Constatase igualmente que é possível controlar o diâmetro das partículas de látices de PBuA utilizando misturas de macroagentes RAFT, constituídas de PEO de cadeias curtas e cadeias longas, ou ainda adicionando um bloco não-iônico a base de PEO, junto com o macroagente RAFT.

Apesar da habilidade demonstrada pelos macroagentes RAFT contendo blocos não iônicos de PEO para mutuamente conduzir a polimerização via “ab-initio” de forma controlada e a estabilização das partículas formadas, esta se apresentou limitada e dependente da massa molecular do bloco de PEO (RIEGER et al., 2008; RIEGER et al., 2009).

Dessa forma, moléculas contendo simultaneamente PEO e inclusões de blocos hidrofílicos ionizáveis de carga negativa, tais como AA e MAA, vem sendo explorados e apresentando grande versatilidade no que tange condução de reações via RAFT bem controladas, onde uma revisão dos extensivos trabalhos neste sentido pode ser encontrada na literatura (CHARLEUX et al., 2012).

Além dos ganhos supramencionados, a busca por técnicas de incorporações dos blocos de monômeros hidrofílicos permitiu a descoberta recente da habilidade de se obter homopolímeros de AA (CHADUC et al., 2011), de MAA (CHADUC et al., 2012) e de MAA com PEOMA (19 unidades de EO) (ZHANG et al., 2011), bem como copolímeros de bloco de seus derivados com Bua ou Sty via processos simplificados e de forma controlada, onde a síntese dá-se em batelada simples, em meio aquoso mediante a presença destes macroagentes RAFT anfílicos mistos e de forma direta (“one-pot”, ou seja, sem purificação intermediária e mantendo-se o mesmo reator), fato inédito até então. Verificou-se igualmente que pelo ajuste de pH, estes macroagentes RAFT anfílicos mistos podem conduzir a formação de partículas poliméricas de morfologias diferenciadas, tais como esferas, fibras e vesículas (ZHANG et al., 2013), conforme evidenciado na Figura 17.



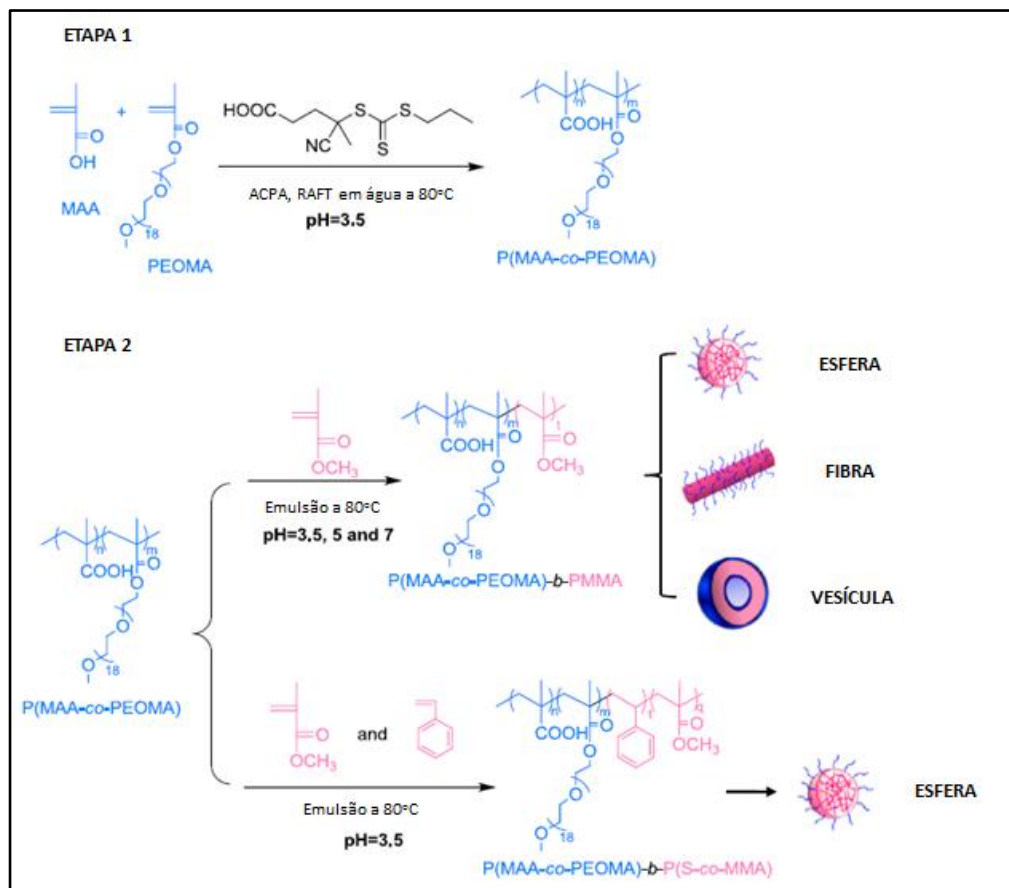


Figura 17 - Rotas de sínteses diretas (one-pot) em fase aquosa mediadas por macroagentes RAFT anfífilos mistos para obtenção de nanoobjetos de poli(MAA-co-PEOMA)-b-PMMA e poli(MAA-co-PEOMA)-b-poli(S-co-MMA) - adaptado da literatura (ZHANG et al., 2013).

Desta forma, estes trabalhos pioneiros mostraram que a eficiência dos macroagentes de transferência de cadeia na nucleação e estabilização de partículas de látex, bem como no controle das massas moleculares dos polímeros obtidos, está intimamente relacionada com a natureza química da função de controle (di ou tritioéster) e também com a característica hidrofóbica do grupo estabilizante (Z) do macroagente RAFT.

### 3.4.5. Macroagentes RAFT como agentes de acoplamento e de estabilização coloidal para a encapsulação de sólidos inorgânicos.

Recentemente, o método de polimerização controlada via RAFT foi relatado na literatura para a encapsulação de alguns de sólidos inorgânicos (HAWKETT; SUCH; NGUYEN, 2007; NGUYEN et al., 2008; ALI et al., 2009). No processo de encapsulação descrito por Hawkett et al. (2007), oligômeros vivos RAFT hidrossolúveis e anfífilos (denominados

como macroagentes RAFT), contendo unidades de ácido acrílico (AA) e acrilato de n-butila (BuA) distribuídos aleatoriamente na cadeia, são usados para estabilizar dispersões de pigmentos inorgânicos. Posteriormente, a extremidade di-tiocarbonila do macroagente RAFT é reativada para a polimerização em emulsão de um monômero hidrofóbico em condições de alimentação com escassez de monômero (“starved-feed”), permitindo a encapsulação da carga inorgânica por uma casca hidrofóbica. O macroagente RAFT sendo anfifílico, também é capaz de estabilizar as partículas do tipo núcleo-casca resultantes. A natureza aleatória dos copolímeros previne à autoagregação destas moléculas em fase aquosa, limitando com isso a formação de partículas de látex isoladas. Neste caso, o local preferencial para a formação do polímero é a superfície das partículas inorgânicas, como pode ser visualizado na Figura 18.

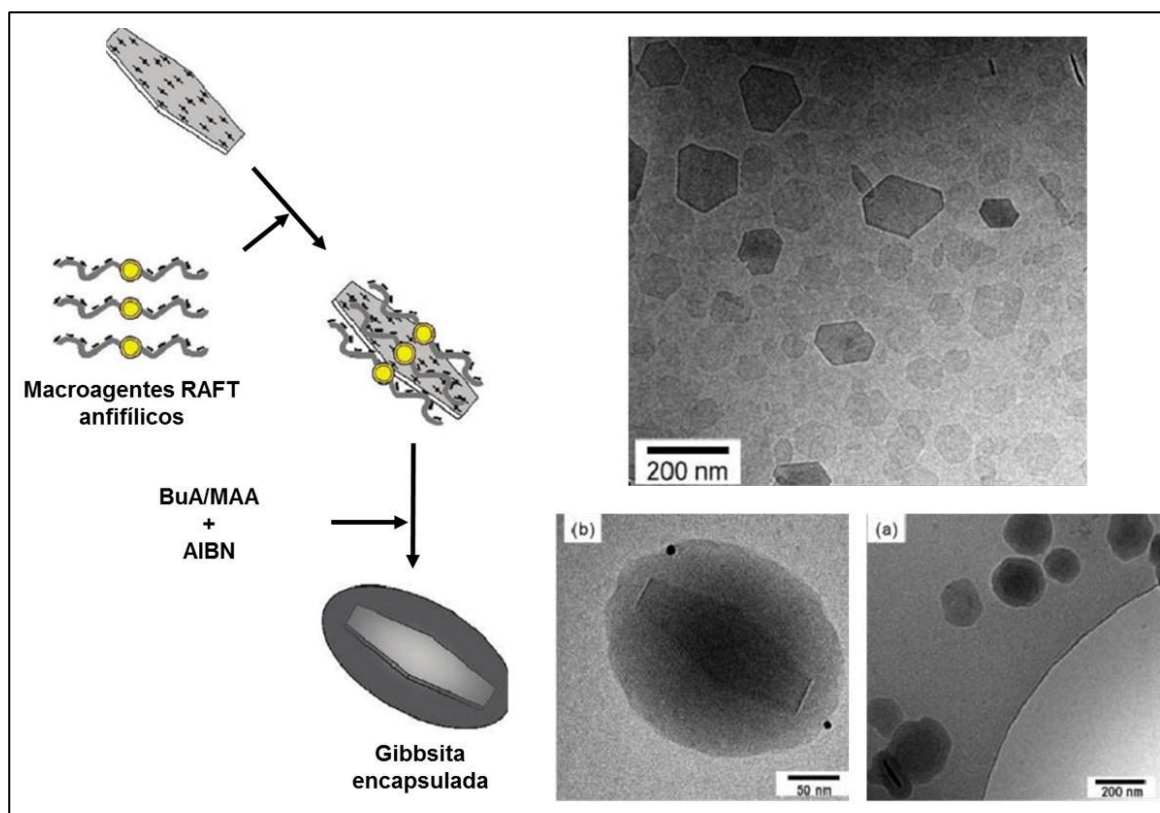


Figura 18 - Representação da encapsulação de gibbsita via polimerização de BuA/MMA em emulsão “ab-initio” utilizando macroagentes RAFT anfifílicos e imagens obtidas via microscopia eletrônica de transmissão em ambiente criogênico para o respectivo látex - adaptado da literatura (ALI et al., 2009).

Esta estratégia foi empregada na encapsulação de dióxido de titânio (NGUYEN et al., 2008), de gibbsita (ALI et al., 2009), sendo mais recentemente empregada para o

revestimento de nanofibras complexas de óxido de gadolínio dopadas com európio e revestidas com dióxido de silício (CARVALHO, 2010), nanopartículas de dióxido de silício (VU, 2011) e nanopartículas de óxido de cério (ZGHEIB et al., 2013). No entanto, resultados satisfatórios de encapsulação envolvendo partículas anisotrópicas de grande razão entre comprimento/largura tais como a MMT não foram relatados até o momento. Além disso, não há nenhum estudo aprofundado publicado que traga um melhor entendimento sobre a interação destes macroagentes RAFT anfífilicos com a superfície de silicatos lamelares negativamente carregados, bem como a partição destes entre as fases presentes no meio reacional, considerando-se as variáveis de processo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os reagentes, equipamentos e métodos utilizados neste projeto de mestrado.

### 4.1. Materiais

Os seguintes reagentes apresentados abaixo foram utilizados conforme recebidos:

- 4-(dimetilamino)piridina (DMAP, 99%, Aldrich);
- Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA, 98%, Aldrich);
- Argila Montmorilonita Cloisite® sódica ( 95 meq/100g, Southern Clay Products)
- Bicarbonato de sódio (99,9%, Synth);
- Diciclohexilcarbodiimida (DCC, 99%, Fluka);
- Dissulfeto de carbono PA (99,5%, Vetec);
- Ferricianeto de potássio PA (99%, Vetec);
- Heptano (99%, Synth);
- Hexano PA (95%, Vetec);
- Hidróxido de amônio (27%, Synth);
- Nitrogênio (líquido e gasoso grau analítico).
- Persulfato de amônio (APS, 98%, Aldrich);
- Propanotiolato de sódio (95%, Fluka);
- Sílica gel com granulometria de 70-230 mesh (Vetec);
- Tetrahidrofurano HPLC (THF, 99%, Aldrich);
- Trimetilsilil diazometano em éter etílico (2M, Aldrich)
- Trioxano PA (99,5%, Synth);

Os seguintes reagentes apresentados abaixo foram utilizados após serem previamente secos e destilados:

- Acetato de etila PA(99,5%, Vetec);
- Diclorometano (99,99%, Anidrol).

- Éter etílico PA (99,5%, Vetec);
- Tetrahidrofurano PA (THF, 99%, Vetec);
- Tolueno (99,8%, Dinâmica);

Já os demais reagentes tiveram procedimentos particulares. O éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG,  $M_n = 2000$  g/mol, Fluka) foi previamente purificado por destilação a vácuo, em presença de tolueno, conforme indicado pela literatura adotada como referência para a rota de síntese dos macroagentes RAFT descrita no item 4.2.1 (XU et al., 2008; FRANCO, 2010). Os monômeros estireno (S) (98%) e ácido metacrílico (MAA) (98%) foram gentilmente cedidos pela BASF e purificados de forma complementar através de destilação em pressão reduzida.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Síntese dos macroagentes RAFT

Devido à eficiência do ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanóico (CPP) como agente RAFT em polimerizações em emulsão “*ab-initio*” e à grande interação de moléculas de poli(óxido de etileno) com a superfície polar das partículas de MMT relatadas na literatura e amplamente discutidas no item 3, dois macroagentes RAFT oriundos da esterificação do CPP com éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG) foram sintetizados e utilizados nesta dissertação. O primeiro deles, denominado MPEG-CPP possui um bloco não iônico de poli(óxido de etileno) com aproximadamente 44 unidades de EO, perfazendo cerca de 2000 g/mol de massa molecular. Para a obtenção do MPEG-CPP, utilizou-se uma adaptação de metodologia descrita na literatura (XU et al., 2008; FRANCO, 2010). Já o segundo deles, denominado MPEG-*b*-PMAA-CPP, possui estrutura mista contendo o mesmo bloco não iônico de MPEG descrito anteriormente e um bloco ionizável de poli(ácido metacrílico) (PMAA) com aproximadamente 41 unidades de MAA, perfazendo cerca de 3500g/mol de massa molecular. Para a obtenção do MPEG-*b*-PMAA-CPP, utilizou-se igualmente uma adaptação da literatura (ZHANG et al., 2011). Ambas as estruturas genéricas podem ser visualizadas na Figura 19.

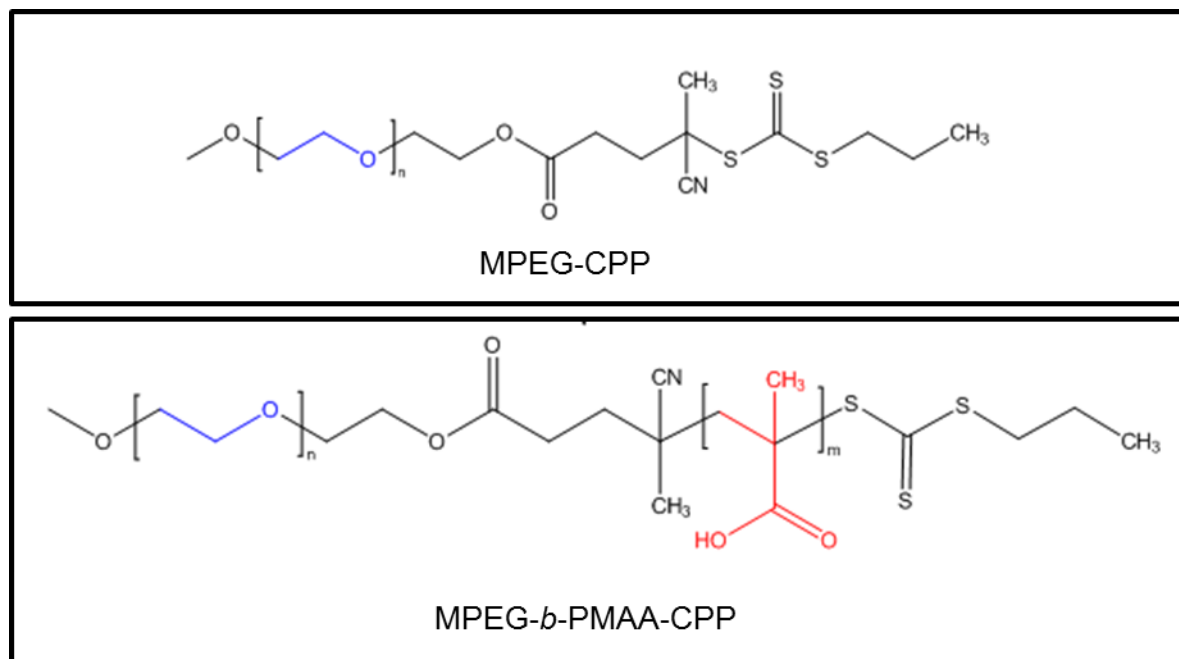


Figura 19 - Estrutura dos macroagentes RAFT sintetizados nesse trabalho.

Nos subitens a seguir, serão abordados de forma detalhada, os preparativos e procedimentos empregados nas rotas de síntese adotadas para obtenção dos macroagentes RAFT supramencionados.

#### 4.2.1.1. Secagem do tetrahidrofurano

Em um balão de 1000 mL foram colocados 500 mL de THF juntamente com hidróxido de potássio anidro. O sistema ficou sob agitação por 24 horas e em seguida foi destilado a 67 °C. O THF destilado foi novamente colocado em um balão de 1000 mL com aparas de sódio metálico e benzofenona. O sistema foi mantido sob refluxo até mudança de coloração do indicador, de incolor para azul. O THF foi então destilado sob pressão atmosférica.

#### 4.2.1.2. Secagem do clorofórmio

O clorofórmio foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 1000 ml foram colocados 500 ml de clorofórmio e pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas e, em

seguida, deixado sob refluxo durante 1 hora sendo, então, destilado a 62 °C sob pressão atmosférica.

#### **4.2.1.3. Secagem do acetato de etila**

O acetato de etila foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 1000 ml foram colocados 500 ml de acetato de etila e pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ). O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas e, em seguida, deixado sob refluxo durante 1 hora sendo, então, destilado a 77 °C sob pressão atmosférica.

#### **4.2.1.4. Secagem do tolueno**

Em um balão de 500 mL foram colocados 250 mL de tolueno e sulfato de magnésio. O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas. Após este período, o tolueno foi filtrado para a remoção do sulfato de magnésio e transferido para outro balão de 500 mL e destilado em presença de  $P_2O_5$ .

#### **4.2.1.5. Secagem do diclorometano**

O diclorometano foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 500 ml foram colocados 200 ml de diclorometano e pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ). O sistema foi mantido sob agitação por um período de 12 horas e, em seguida, deixado sob refluxo durante 1 hora sendo, então, destilado a 40 °C sob pressão atmosférica.

#### 4.2.1.6. Secagem do éter etílico

O éter etílico foi submetido a um processo de secagem de acordo com a seguinte metodologia: em um balão de 1000 ml foram colocados 500 ml de éter etílico em presença de aparas de sódio metálico. O sistema foi mantido em repouso por um período de 12 h e em seguida deixado sob refluxo em presença de benzofenona até que houvesse uma mudança de coloração do indicador de incolor para azul. O éter etílico foi então destilado sob pressão atmosférica.

#### 4.2.1.7. Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, de 125 mL, imerso em um banho de gelo, foram colocados 5,0 g (48,4 mmol) de propanotiolato de sódio e 89 mL de THF anidro. O sistema foi mantido sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. Em seguida, com auxílio de uma seringa de vidro, foram adicionados à suspensão 3,51 mL (58,1 mmol) de dissulfeto de carbono. A adição foi feita lentamente, gota a gota, resultando em uma solução de coloração amarela. Após a adição, a mistura foi mantida sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio e banho de gelo por um período de 1 hora. A solução resultante foi filtrada e o filtrado seco no rota-evaporador, obtendo-se um óleo viscoso de coloração laranja. Este óleo foi dissolvido em 15 mL de água deionizada e colocado em um balão de uma boca de 200 mL, ao qual foi adaptado um funil de adição de 125 mL contendo 60 mL de solução 0,82 M de ferricianeto de potássio  $[K_3Fe(CN)_6]$ . O balão foi, em seguida, imerso em banho de gelo e a adição da solução de ferricianeto de potássio realizada gota a gota, sob agitação magnética. Após a adição, a reação foi mantida, sob agitação, por 1 hora a temperatura ambiente. A mistura resultante foi transferida para um funil de separação ao qual se adicionou 100 mL de éter etílico. Houve separação de fases, sendo a fase orgânica armazenada e a fase aquosa lavada com aproximadamente 300 mL de éter etílico para a máxima extração do produto. As fases orgânicas foram finalmente combinadas e secas em  $MgSO_4$ . O éter etílico foi removido utilizando um rota-evaporador. O produto final, um óleo viscoso de coloração alaranjada, foi caracterizado por espectrometria de RMN  $^1H$ . A Figura 20 apresenta o esquema da síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol enquanto o sistema utilizado para esta reação é exemplificado na Figura 21.



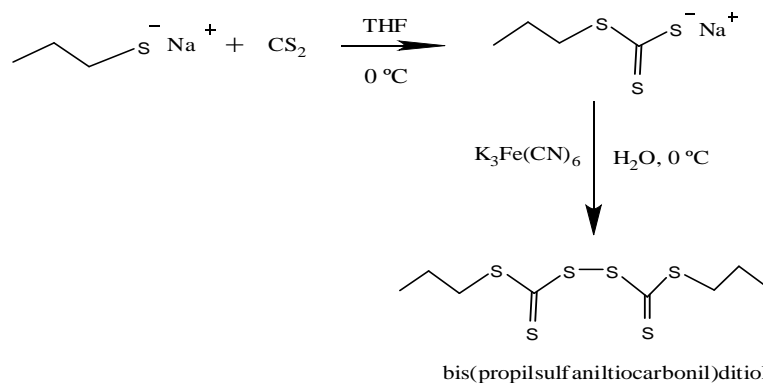


Figura 20 - Esquema da rota sintética do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.



Figura 21 - Sistemas utilizados na síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol.

#### 4.2.1.8. Síntese do ácido 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanóico (CPP)

Inicialmente 5,77 g (19,1 mmol) do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol e 6,00 g (21 mmol) do ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA) foram colocados em um balão de três bocas, de fundo redondo, de 250 mL e, em seguida, dissolvidos em 85 mL de acetato de etila. O sistema foi colocado sob agitação e fluxo contínuo de nitrogênio, à temperatura ambiente por 30 minutos. Após este período, foi aquecido até 98°C e mantido sob refluxo por 12 horas. A Figura 22 mostra o esquema da rota sintética utilizada na obtenção do CPP.

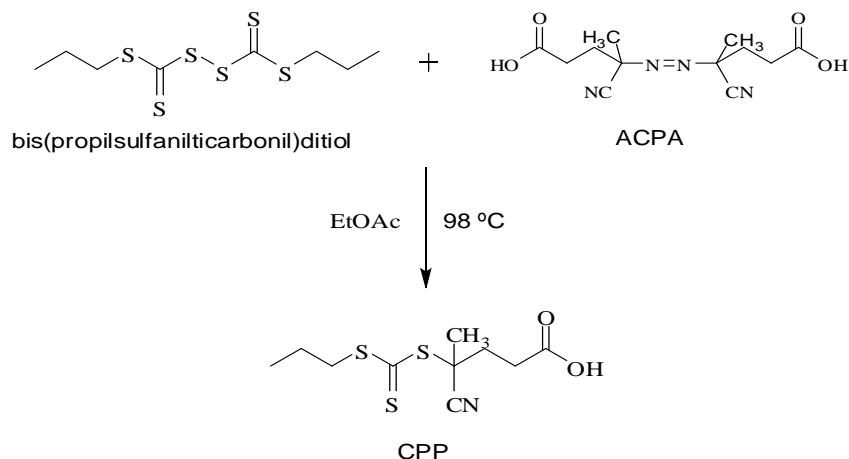


Figura 22 - Esquema da rota sintética utilizada na obtenção do CPP.

Ao término da reação, o solvente foi removido em rota-evaporador. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel (70-230 mesh) como fase estacionária. Uma mistura de éter etílico/heptano, na razão de 1:2, foi utilizada inicialmente como eluente. Após a retirada das primeiras frações, contendo as impurezas, foi utilizado somente éter etílico como eluente. As frações foram separadas e analisadas por cromatografia de camada delgada e reveladas com iodo. As últimas frações, eluídas somente com éter etílico, continham o produto e foram transferidas para um balão de fundo redondo de 250 mL e, posteriormente, secas em rota-evaporador. O produto final, um óleo de coloração avermelhada, foi caracterizado por espectrometria de RMN  $^1\text{H}$ . A Figura 23 mostra os sistemas utilizados na síntese e purificação do CPP empregados nesse trabalho.



Figura 23 - Sistemas utilizados na síntese (I) e na purificação (II) do CPP.

#### 4.2.1.9. Síntese do MPEG-CPP

Inicialmente, 4,0 g (2 mmol) do éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG), 1,13 g (4 mmol) do CCP e 0,25 g (2 mmol) de DMAP foram adicionados em um balão de uma boca, fundo redondo, capacidade para 100 mL e, em seguida, dissolvidos em 50 mL de diclorometano anidro. A solução resultante foi imersa em um banho de gelo e mantida sob agitação magnética por 30 minutos. Após este período, foi adicionado, com o auxílio de uma seringa de vidro, uma solução contendo 0,8518 g (4 mmol) de DCC em 5 mL de diclorometano anidro. O sistema foi mantido a temperatura ambiente, sob agitação magnética e atmosfera de N<sub>2</sub>, por seis dias. Após este período, a mistura foi filtrada para a remoção do DCU e o produto foi precipitado em éter etílico gelado, purificado através de três sucessivas precipitações em éter etílico gelado para a remoção das impurezas. A Figura 24 mostra o esquema da síntese do MPEG-CPP. O produto final, um sólido de coloração amarela (Figura 25), foi caracterizado por espectrometria de RMN <sup>1</sup>H.

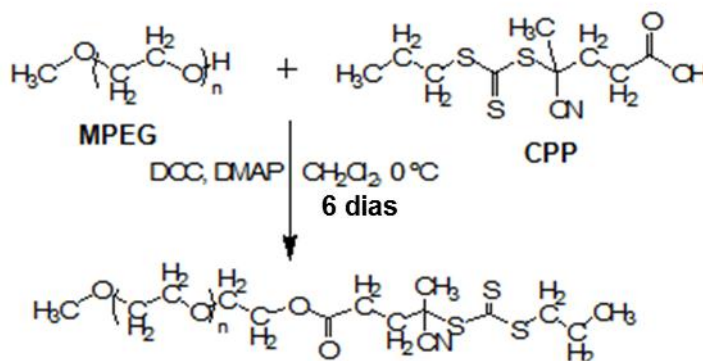


Figura 24 - Esquema da síntese do MPEG-CPP.



Figura 25 - Macroagente MPEG-CPP seco e refrigerado.

#### 4.2.1.10. Síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP

Utilizou-se como reator um balão de três bocas de 25 mL, equipado com fluxo de nitrogênio, agitação magnética e condensador de refluxo. Foram adicionados 1,3712g (0,564mmol) de MPEG-CPP, 2,2828g (26,2mmol) de MAA, 0,0162g (0,0564mmol) de ACPA, 0,3846g (0,4248mmol) de trioxano e 9,4052g de dioxano no reator, sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio e banho a 0°C durante 30 minutos. Em seguida aqueceu-se o banho a temperatura de 80°C, dando início à reação. Amostras em tempos distintos foram coletadas e o grau de avanço da reação foi monitorado até atingir-se cerca de 70% de conversão da reação, ponto no qual a reação foi interrompida para se evitar a perda de controle da característica controlada/viva da polimerização com subsequente aumento do índice de polidispersidade de massa molecular (MWD). Após este período, o produto da reação foi precipitado em éter etílico à temperatura ambiente, purificado através de três sucessivas precipitações para remoção das impurezas. Do produto final, um sólido de coloração amarela, conforme pode ser visualizado na Figura 26, foi separada uma fração para caracterização via RMN <sup>1</sup>H e outra para caracterização por GPC.

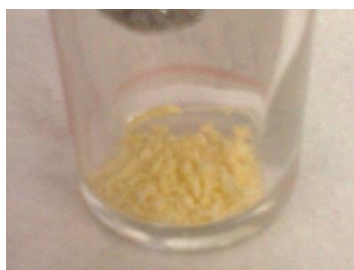


Figura 26 - MPEG-*b*-PMAA-CPP após precipitações em éter etílico a temperatura ambiente.

Na Figura 27, encontra-se o esquema genérico da síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

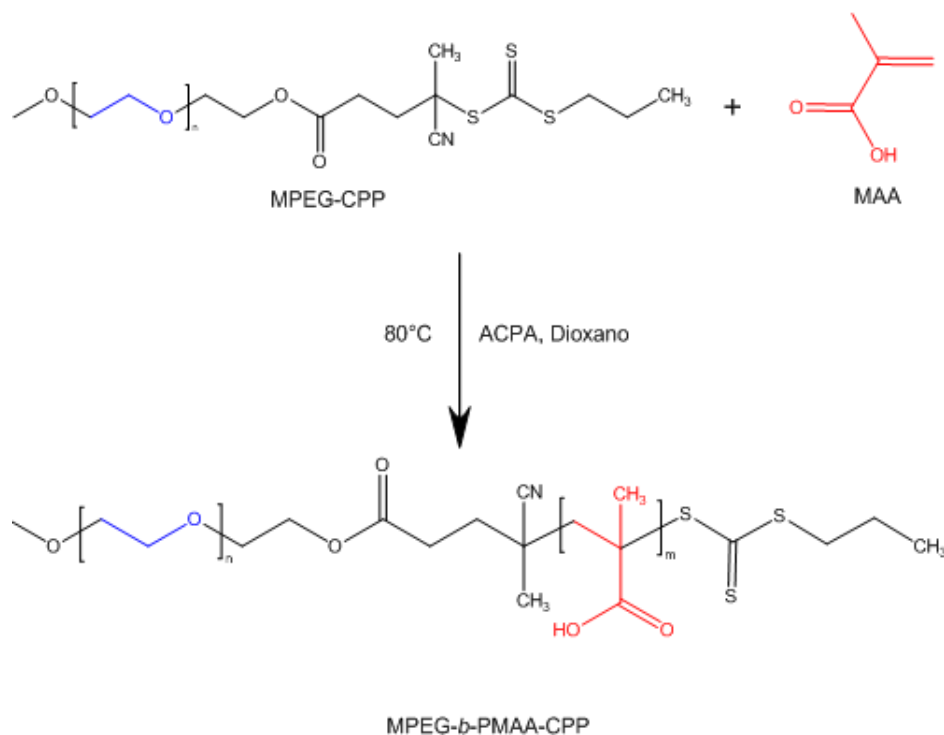


Figura 27 - Esquema da síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

#### 4.2.2. Estudo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT em fase aquosa

Uma vez que os macroagentes RAFT possuem afinidade com a MMT e a partição deles no meio reacional é a chave para o entendimento e discussão dos resultados de polimerização “*ab-initio*” conduzidas na presença de MMT para obtenção dos látices híbridos, duas abordagens distintas porém complementares foram utilizadas neste trabalho. Na primeira delas, determinaram-se os parâmetros da cinética, da termodinâmica e do efeito da concentração no equilíbrio dos macroagentes MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP para a adsorção destas macromoléculas na superfície da argila MMT sódica, dispersa em fase aquosa. Posteriormente, para obter-se um mapeamento da partição dos macroagentes MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP no meio reacional, fez-se um estudo baseado em planejamento de experimentos considerando as variáveis temperatura reacional, concentração de MMT, concentração dos macroagentes RAFT e pH a serem utilizadas na etapa posterior de polimerização “*ab-initio*” para obtenção dos látices híbridos. Ambas as abordagens, serão discutidas em detalhes nos subitens a seguir.

#### **4.2.2.1. Determinação dos parâmetros cinéticos, termodinâmicos e isotérmicos para MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP**

Os ensaios para determinação dos parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos da adsorção do MPEG-CPP e do MPEG-*b*-PMAA-CPP na MMT, foram realizados em sistemas do tipo batelada, utilizando-se como reator frascos cilíndricos de vidro de 50 mL, agitados a 100 rpm e condicionados a temperatura desejada por um agitador orbital acoplado a um banho térmico do tipo Dubnoff. Inicialmente foram preparadas duas soluções-mãe aquosas: uma contendo o macroagente MPEG-CPP ou MPEG-*b*-PMAA-CPP e outra contendo argila MMT. Tais soluções foram utilizadas mediante tomadas de alíquotas com o auxílio de micropipetas volumétricas de 100-1000 $\mu$ L e de 1000-5000 $\mu$ L.

Para determinação da quantidade de MPEG-CPP ou MPEG-*b*-PMAA-CPP adsorvido pela MMT no equilíbrio da adsorção ( $q_e$ ), desenvolveu-se uma metodologia de quantificação indireta de MPEG-CPP livre na fase aquosa no equilíbrio da adsorção ( $C_e$ ), empregando a técnica de espectroscopia de UV-vis. Como as moléculas do MPEG-CPP e do MPEG-*b*-PMAA-CPP apresentam grupos tiocarbonílicos do tipo tritioéster, era esperado a existência de absorvância por parte da molécula na região do ultravioleta. Como dispersões de MMT sódica em água, mostram-se extremamente estáveis e a presença de partículas interfere significativamente na quantificação nessa região de comprimento de onda, fez-se uma varredura de espectro na região de 190 – 1100nm com uma solução de cada macroagente RAFT de concentração igual a 0,01 mmol/L e uma de suspensão de MMT de 5g/L, visando à obtenção do espectro para definição do comprimento de onda onde se observa a maior absorvância e a menor interferência para realização das leituras.

##### **4.2.2.1.1. Avaliação de modelos cinéticos para descrever o processo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT**

Para determinação dos parâmetros cinéticos, foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula, descritos abaixo.

Em 1898, Lagergren descreveu a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido, também conhecida como equação de pseudo 1ª ordem (HO; MCKAY, 2000). Trata-se de uma das equações de velocidade mais aplicadas para adsorção de um soluto em um líquido e pode ser descrita conforme apresentado em 4.1 (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; KAUR; DATTA, 2013).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

Sendo:

$k_1$  - constante da velocidade de adsorção de pseudo 1ª ordem (L.h<sup>-1</sup>).

$t$  - tempo de adsorção (h).

$q_e$  e  $q_t$  - quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>).

Após a integração e aplicação das condições  $q_t = 0$ ,  $t = 0$ ; quando  $q_t = q_e$ ,  $t = t$  tem-se a equação abaixo:

$$\log(q_e - q_t) = \frac{\log q_e - k_1 t}{2,303} \quad (4.2)$$

Com a equação apresentada na forma linearizada pode-se através do gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$  encontrar os valores de  $q_e$  e  $k_1$  (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; KAUR; DATTA, 2013).

Quando os processos de adsorção apresentam como etapa limitante a adsorção química (quimissorção), ou seja, coexistem eventos de atração entre cargas e outros eventos mais intensos envolvendo o estabelecimento de ligações covalentes entre o adsorvente e o adsorvato, um segundo modelo cinético é frequentemente empregado na literatura denominado de modelo de pseudo 2ª ordem e pode ser descrito conforme apresentado na equação 4.3 (HO, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

Sendo:

$k_2$  - constante da velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem (g.mg<sup>-1</sup>.h).

$t$  - tempo de adsorção (h).

$q_e$  e  $q_t$  - quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>).

Integrando a equação e aplicando as condições iniciais tem-se a equação 4.4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.4)$$

Com a equação 4.6, apresentada na forma linearizada, pode-se através do gráfico de  $t/q_t$  vs  $t$  encontrar os valores de  $q_e$  e  $k_2$  (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; KAUR; DATTA, 2013).

Adicionalmente aos supramencionados, quando o processo de adsorção apresenta limitações de velocidade decorrentes de um mecanismo de difusão do adsorvato por poros ou galerias que reservam parte dos sítios ativos na estrutura do adsorvente, o modelo denominado pela literatura de “difusão intrapartícula” apresenta um bom ajuste e é dado pela equação 4.5 (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; KAUR; DATTA, 2013):

$$q_t = k_{dif} t^{0,5} + C \quad (4.5)$$

Sendo:

$k_{dif}$  - constante da velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{h}^{0,5})^{-1}$ ).

$t$  - tempo de adsorção (h).

$q_t$  - quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C$  - valores que podem ser obtidos graficamente.

Dessa forma, a velocidade da difusão das moléculas a serem adsorvidas pelas galerias do adsorvente é obtida pela linearização da curva  $q_t$  vs  $t_{0,5}$  (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; KAUR; DATTA, 2013).



#### 4.2.2.1.2. Avaliação de modelos de isoterma para descrever o processo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT

Para determinação dos parâmetros da isoterma de adsorção, foram avaliados os modelos de Freundlich e de Langmuir, descritos a seguir.

Em 1906, Freundlich apresentou o primeiro modelo de isoterma de adsorção que se tem conhecimento. Desenvolvido em bases empíricas, este modelo é normalmente aplicado a sistemas não ideais de adsorção, tanto em superfícies heterogêneas como para adsorção em multicamadas (FOO; HAMEED, 2010). A expressão linearizada do modelo de Freundlich apresentado pela literatura é dada pela equação 4.8:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.8)$$

Sendo:

$q_e$ - quantidade da espécie estudada adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$ - concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$K_F$ - constante relacionada com a capacidade de adsorção.

$1/n$ - constante de Freundlich.

Se o valor de  $1/n$  é menor do que 1 (adsorção favorável), a capacidade de adsorção aumenta e novos sítios são formados. Quando o valor de  $1/n$  é maior que 1 (adsorção desfavorável), as ligações tornam-se fracas induzindo a uma redução na capacidade de adsorção (JUANG et al., 2007; KAUR; DATTA, 2013). Os valores de  $K_F$  e  $1/n$  podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de  $\log q_e$  vs  $\log C_e$  (FUNGARO; SILVA, 2002; KAUR; DATTA, 2013).

Já em 1916, o químico industrial americano Irving Langmuir deduziu uma expressão para a fração de equilíbrio de uma superfície sólida (adsorvente) coberta por um adsorvato em função da concentração desse adsorvato na fase gasosa ou líquida. O modelo teórico foi desenvolvido baseado nas seguintes hipóteses (MOORE, 1972; MORTIMER, 2008):

- A superfície sólida contém um número fixo de sítios de adsorção. No equilíbrio, em qualquer temperatura e pressão, uma fração dos sítios é ocupada por moléculas adsorvidas;

- Cada sítio pode manter apenas uma molécula adsorvida, formando uma camada única (monocamada) de moléculas adsorvidas sobre a superfície sólida.
- O calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração de ocupação dos sítios.
- Não existe interação entre moléculas situadas em sítios diferentes. A probabilidade de uma molécula condensar sobre um sítio não ocupado ou abandonar um sítio ocupado não depende de os sítios vizinhos estarem ou não ocupados.

A expressão linearizada do modelo de Langmuir apresentada na literatura é dada pela equação 4.6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4.6)$$

sendo:

$C_e$  - concentração da espécie estudada no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$q_e$  - quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_0$  - constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$b$  - constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

O gráfico linear de  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a  $1/Q_0$  e coeficiente linear correspondente a  $1/Q_0 b$  (FUNGARO; SILVA, 2002; KAUR; DATTA, 2013). Além do ajuste linear ao modelo, um parâmetro igualmente importante em uma isoterma descrita por Langmuir é expresso pela constante adimensional denominada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ):

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (4.7)$$

Sendo:

$C_0$  - concentração inicial mais alta avaliada ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$b$  - constante de Langmuir.

O valor desta constante fornece um indicativo sobre a natureza da adsorção no que tange ser desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) (FOO; HAMEED, 2010).

#### 4.2.2.1.3. Avaliação termodinâmica do processo de adsorção dos macroagentes RAFT na MMT

Parâmetros termodinâmicos, tais como a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) fornecem informações sobre a espontaneidade da reação, sobre a natureza exotérmica ou endotérmica, ou ainda qual o tipo de adsorção característico do processo (químico ou físico) (ZHAO et al., 2012).

Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^\circ$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $\Delta G^\circ$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) podem ser determinados pelas equações 11 e 12.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.10)$$

Sendo:

R - constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

T - temperatura absoluta (K).

$K_c$  - constante de equilíbrio termodinâmica padrão definida por  $q_e/C_e$  (mL/g).

Através do gráfico linear de  $\ln K_c$  vs  $1/T$  pode-se estimar os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a  $\Delta H^\circ/R$  e coeficiente linear correspondente a  $\Delta S^\circ/R$  (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; ZHAO et al., 2012).

#### 4.2.2.2. Avaliação da partição de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP no meio reacional simulado via planejamento de experimentos.

Devido ao número de variáveis envolvidas no sistema e à complexidade das interações entre elas no meio reacional empregado para as sínteses dos látices híbridos via polimerização “*ab-initio*”, optou-se pela utilização de ferramentas estatísticas de planejamento de experimentos para avaliação da partição do MPEG-CPP e do MPEG-*b*-PMAA-CPP no meio reacional, bem como estabilidade coloidal do complexo macroagente RAFT/ MMT em fase aquosa.

Estas técnicas envolvem princípios matemáticos para delineamento dos processos estudados, bem como para guiar a análise dos resultados obtidos. Além de permitir a realização de um número reduzido de experimentos, as técnicas de planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta (RSM) possibilitam o estudo do efeito da influência de diversas variáveis simultaneamente sobre as respostas observadas, com dados empíricos e validados estatisticamente (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). Em processos de adsorção sólido-líquido, estas ferramentas vem sendo cada vez mais empregadas pois a quantidade de material adsorvido é função de variáveis como concentração do adsorvente, concentração inicial do material a ser adsorvido, pH e temperatura do meio. Além do número de variáveis, frequentemente observa-se sinergismo entre elas e sem o auxílio de ferramentas estatísticas, esta avaliação tanto qualitativamente quanto quantitativamente torna-se complexa (SINGH et al., 2010; SINGH et al., 2011; ROZIC; NOVAKOVIC; PETROVIC, 2010).

Dessa forma, esta avaliação para os dois sistemas envolvendo os macroagentes RAFT foco deste trabalho foi realizada em duas etapas, sendo um primeiro estudo com planejamento fatorial fracionado do tipo  $2^{4-1}$  (de modelo linear) e uma posterior expansão deste estudo perfazendo um novo planejamento composto central (CCD) tipo esférico (de modelo quadrático). Através da análise de variância (ANOVA), pode-se qualificar e quantificar os erros e a significância dos ajustes dos dados experimentais aos modelos.

No planejamento fatorial fracionado supramencionado, fez-se uma primeira análise da significância do impacto das variáveis independentes nas respostas e da presença de interações entre as variáveis pela avaliação do ajuste ao modelo linear, foi realizado um planejamento do tipo  $2^{4-1}$  com 5 replicas nos pontos centrais, para estimativa do erro

experimental, perfazendo 14 experimentos. Neste planejamento foi possível avaliar o efeito dos 4 parâmetros variados no processo de polimerização “*ab-initio*” no subitem seguinte, sendo estes temperatura, pH, concentração de macroagente RAFT e concentração de MMT no meio sobre 3 variáveis respostas (diâmetro médio de partícula, potencial zeta e quantidade adsorvida de macroagente RAFT), nos intervalos presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Variáveis independentes e limites empregados no planejamento fatorial fracionado  $2^{4-1}$  para a adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT em fase aquosa.

Variável independente	Unidade	Notação	Limites		
			-1	0	1
Temperatura	°C	T	60	70	80
pH		pH	4	6	8
Concentração inicial de macroagente RAFT	mmol/L	[macroRAFT]	1,9	3,65	5,4
Teor de MMT	g/l	[MMT]	8	12	16

Para confecção do planejamento composto central tipo esférico, fez-se uma expansão do planejamento fatorial fracionado anteriormente descrito pela inclusão de novos pontos axiais denominados  $\alpha$  (sendo  $\alpha = k^{1/2}$ ), para avaliação do ajuste ao modelo quadrático e geração de superfície de resposta para predição dos resultados de partição dos macroagentes RAFT, bem como a estabilidade coloidal do complexo macroagente RAFT/MMT em fase aquosa. Neste novo planejamento, foram consideradas igualmente 5 réplicas nos pontos centrais para estimativa do erro experimental, perfazendo 30 experimentos. Neste planejamento, as variáveis independentes foram avaliadas nos intervalos presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis independentes e limites empregados no planejamento central composto (CCD) tipo esférico para a adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT em fase aquosa.

Variável independente	Unidade	Notação	Limites				
			-2	1	0	+1	+2
Temperatura	°C	T	50	60	70	80	90
pH		pH	2	4	6	8	10
Concentração inicial de macroagente RAFT	mmol/L	[macroRAFT]	0,15	1,9	3,65	5,4	7,14
Teor de MMT	g/L	[MMT]	4	8	12	16	20

Em ambos os planejamentos, utilizou-se o software MINITAB versão 15 para geração aleatória dos pontos experimentais, bem como para análise estatística e gráfica dos resultados gerados para estes experimentos.

#### 4.2.3. Polimerizações RAFT em emulsão “*ab-initio*”

Visando à obtenção de látices híbridos PS/MMT, as polimerizações em emulsão de estireno foram realizadas na presença de MMT sódica e de MPEG-CPP ou MPEG-*b*-PMAA-CPP, em sistema do tipo batelada. Para tanto, utilizou-se como reator um balão de três bocas de 125 ml adaptado a um condensador de refluxo e septos de borracha com admissão de nitrogênio gasoso, visando minimizar as perdas de água e de monômero por volatilização bem como tornar a atmosfera isenta de oxigênio, respectivamente. Este sistema foi mantido sob agitação de barras magnéticas e aquecimento controlado por banho de glicerina suportado em chapa elétrica termostatizada, conforme pode ser evidenciado na Figura 28.



Figura 28 - Sistema utilizado nas polimerizações RAFT em emulsão “*ab-initio*”.

Nas reações mediadas por MPEG-CPP, avaliou-se o efeito do tipo de iniciador, das concentrações de MMT, das concentrações do macroagente RAFT e do controle de pH inicial na estabilidade coloidal das partículas formadas bem como na cinética de polimerização do estireno, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições experimentais utilizadas nas polimerizações RAFT em emulsão em presença do macroagente MPEG-CPP para obtenção de látices híbridos de PS/MMT<sup>a</sup>.

Experimentos	MMT em relação ao monômero (% m/m)	Iniciador	pH	MPEG-CPP (mmol/L)
01	0	APS <sup>b</sup>		0,44
02	2,5	APS <sup>b</sup>		0,44
03	5,0	APS <sup>b</sup>		0,44
04	0	ACPA <sup>b</sup>		0,44
05	2,5	ACPA <sup>b</sup>		0,44
06	5,0	ACPA <sup>b</sup>		0,44
07	5,0	APS <sup>b</sup>	7,0 <sup>d</sup>	0,44
08	5,0	APS <sup>b</sup>	8,2 <sup>d</sup>	0,44
09	5,0	APS <sup>b</sup>	9,2 <sup>e</sup>	0,44
10	5,0	APS <sup>b</sup>	10,0 <sup>e</sup>	0,44
11	0	APS <sup>c</sup>		4,4
12	2,5	APS <sup>c</sup>		4,4
13	5,0	APS <sup>c</sup>		4,4
14	0	ACPA <sup>c</sup>		4,4
15	2,5	ACPA <sup>c</sup>		4,4
16	5,0	ACPA <sup>c</sup>		4,4

<sup>a</sup>- Todos os experimentos foram realizados com 20% de teor de sólidos em água destilada e deionizada, perfazendo 50 mL de meio reacional ; <sup>b</sup>- concentração do iniciador: 0,11mmol/L; <sup>c</sup>concentração do iniciador: 0,44 mmol/L, Solução de NaOH(0,1N); <sup>d</sup>- Solução de bicarbonato de sódio; <sup>e</sup>- solução de hidróxido de amônio.

Nas reações mediadas por MPEG-*b*-PMAA-CPP, avaliou-se o efeito do tipo de iniciador, das concentrações de MMT e das concentrações do macroagente RAFT na estabilidade coloidal das partículas formadas bem como na cinética de polimerização do estireno, conforme apresentado na Tabela 7.



Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nas polimerizações RAFT em emulsão em presença do macroagente MPEG-*b*-PMAA-CPP para obtenção de látices híbridos de PS/MMT<sup>a</sup>.

Experimentos	MMT em relação ao monômero (% m/m)	Iniciador	MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP (mmol/L)
17	0	APS <sup>b</sup>	0,44
18	2,5	APS <sup>b</sup>	0,44
19	5,0	APS <sup>b</sup>	0,44
20	0	ACPA <sup>b</sup>	0,44
21	2,5	ACPA <sup>b</sup>	0,44
22	5,0	ACPA <sup>b</sup>	0,44
23	0	APS <sup>c</sup>	4,4
24	2,5	APS <sup>c</sup>	4,4
25	5,0	APS <sup>c</sup>	4,4
26	0	ACPA <sup>c</sup>	4,4
27	2,5	ACPA <sup>c</sup>	4,4
28	5,0	ACPA <sup>c</sup>	4,4

<sup>a</sup>- Todos os experimentos foram realizados com 20% de teor de sólidos em água destilada e deionizada, perfazendo 50 mL de meio reacional ; <sup>b</sup>- concentração do iniciador: 0,1 mmol/L; <sup>c</sup> concentração do iniciador: 0,44 mmol/L, Solução de NaOH(0,1N);

Para condicionamento adequado do meio reacional, foram realizadas duas pré-misturas distintas com os materiais oriundos das pesagens, sendo a primeira resultante da combinação de água, do macroagente RAFT, da argila MMT e estireno, adicionados nesta ordem; e a segunda resultante da combinação de água e de iniciador.

A solução de iniciador e a dispersão contendo os demais reagentes foram homogeneizadas separadamente por 10 minutos, com o auxílio de agitação magnética, e então introduzidas no reator (balão de três bocas), dando início a etapa de remoção de oxigênio do meio reacional por fluxo de nitrogênio, sob agitação magnética por um período de 30 minutos.

Em seguida, o balão foi imerso em um banho de glicerina a 70 °C e a reação foi conduzida por um período de 24 horas. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados durante o período de reação para avaliar a conversão de monômero em polímero, o diâmetro de partícula, o potencial zeta e o pH do meio reacional em função do tempo.

#### **4.2.4. Caracterizações físico-químicas**

##### **4.2.4.1. Análise de diâmetro médio de partículas, polidispersidade, potencial zeta e pH do Látex**

O diâmetro médio (DP), a polidispersidade das partículas de látex (PSD) e o potencial Zeta dos látexes híbridos obtidos nas polimerizações controladas em emulsão do estireno na presença de MMT e do MPEG-CPP ou MPEG-*b*-PMAA-CPP, foram determinados utilizando-se um equipamento Zetasizer Nano ZS, modelo ZEN360, baseado nas técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Espalhamento Eletroforético de Luz (ELS). O resultado final foi obtido a partir da média de 30 medidas, de uma solução diluída de látex em água deionizada e microfiltrada em membrana de PTFE com 0,45 µm de porosidade. O pH do látex foi medido diretamente empregando-se um eletrodo de vidro calomelano e um pHmetro devidamente calibrado.

##### **4.2.4.2. Cinética das polimerizações através de dados de conversão**

A cinética de reação foi acompanhada através de análises de conversão. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados durante o período de reação e colocadas em frasco de vidro contendo hidroquinona. Por fim, a conversão foi determinada por análise gravimétrica em estufa com circulação de ar da marca MARCONI modelo MA037, a 110°C por 2h.

##### **4.2.4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H)**

Os macroagentes RAFT e todos os intermediários foram caracterizados utilizando-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H) em um equipamento da marca Varian, modelo Mercury, 300 MHz, locado no Laboratório de Espectrometria do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP); tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno para fazer a escala. A preparação das amostras foi feita de acordo com a seguinte metodologia: 10-15 mg de amostra foram

dissolvidos em 0,5 mL de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e adicionados em um tubo específico para RMN  $^1\text{H}$ .

#### **4.2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)**

Para identificação qualitativa, determinação quantitativa da composição e verificação da estabilidade térmica do CPP, MPEG, MPEG-CPP, MPEG-*b*-PMAA-CPP, bem como dos látices híbridos utilizou-se um equipamento da marca SHIMADZU, modelo TGA-50.

A termogravimetria dos materiais foi efetuada em cadinho de platina aberto, com razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 e  $900^\circ\text{C}$ .

#### **4.2.4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Para identificação qualitativa do MPEG, MPEG-CPP, MPEG-*b*-PMAA-CPP, bem como determinação das transições vítreas de látices híbridos, utilizou-se um equipamento EXSTAR 6000 da Seiko Instruments, sob fluxo de nitrogênio gasoso e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo de 10 a  $500^\circ\text{C}$ . Foram utilizadas para tal, amostras de cerca de 7 mg, acondicionadas em cadinho de alumínio de tampa fechada com auxílio de uma prensa manual.

#### **4.2.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

A morfologia dos látices híbridos obtidos foi evidenciada pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando-se um microscópio Jeol JEM-1010, operado a 80kV, locado na Universidade Claude Bernard Lyon 1, em Lyon, na França. Para a preparação da amostra foi gotejado látex diluído sob uma grade de cobre recoberta com colódio (formvar) sendo em seguida submetida à secagem a temperatura ambiente.

#### 4.2.4.7. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares bem como os índices de polidispersidade dos reagentes de partida éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG), dos macroagentes RAFT MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP, e de alguns polímeros extraídos dos látices híbridos PS/MMT foram determinadas utilizando-se a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em um equipamento da marca Waters, com detector de índice de refração (RI) modelo 2414 e injetor automático 717 e outro detector de viscosidade e espalhamento de luz (LS) da marca ViscoteK, modelo TDA 302. As análises foram realizadas de acordo com a seguinte metodologia: as amostras foram dissolvidas em THF numa concentração de 10 mg/mL, filtradas em filtro de membrana de PTFE com porosidade de 0,45 µm e depois injetadas no cromatógrafo. As análises foram realizadas empregando colunas PLgel, marca Phenomenex de  $10^3$ ,  $10^4$  e  $10^6$  Å. O THF foi utilizado como eluente, com fluxo de 1 mL/min, a temperatura interna das colunas foi de 30°C. A curva de calibração foi obtida utilizando padrões de poliestireno monodisperso para o MPEG, o MPEG-CPP e para os polímeros extraídos dos látices híbridos. Já para o MPEG-*b*-PMAA-CPP, a curva de calibração foi obtida utilizando padrões de poli(metacrilato de metila).

##### 4.2.4.7.1. Metilação dos grupos ionizáveis do MPEG-*b*-PMAA-CPP para análise de GPC

Especificamente para o MPEG-*b*-PMAA-CPP e por conseguinte os seus polímeros derivados, fez-se necessária uma etapa preliminar de conversão química dos grupos ionizáveis do bloco de PMAA no intuito de adequar sua polaridade ao meio e ao padrão de PMAA utilizado na construção da curva padrão na técnica de GPC. Tal procedimento foi realizado conforme metodologia descrita na literatura (COUVREUR et al., 2003).

#### **4.2.4.7.2. Extração de polímero dos látices híbridos para análise de GPC.**

Especificamente para a realização das análises por GPC dos polímeros presentes nos látices híbridos, fez-se necessária uma etapa preliminar de extração destes do meio contendo MMT no intuito de minimizar distorções de leitura, adequar a polaridade ao solvente utilizado, bem como não causar danos à coluna do equipamento. Tal procedimento fora realizado, conforme descrito a seguir: em 6 tubos de PTFE munidos de tampa rosqueada, foram pesados cerca de 10mg de partículas híbridas secas, que foram subsequentemente completados com aproximadamente 8mL de THF, de forma que as massas finais dos tubos não divergissem em mais do que 0,0010g. Como partículas híbridas secas, são considerados os produtos da secagem direta do látex em estufa convencional para os materiais oriundos dos sistemas contendo MPEG-CPP, bem como os materiais secos finais obtidos da secagem do látex com subsequente tratamento por agente metilante para os materiais oriundos dos sistemas de MPEG-*b*-PMAA-CPP, conforme descrito no subitem anterior. Após agitação manual vigorosa dos tubos fechados, deixou-se em contato por 24h para favorecer o inchamento adequado das partículas híbridas e posterior solvatação das cadeias poliméricas, facilitando a liberação delas no seio do THF. Com o auxílio de uma ultracentrífuga de bancada Beckman, modelo Allegra 64R, realizou-se um ciclo de centrifugação a 20000 rpm, por 1h, sob temperatura controlada de 4°C. Após este período, o sobrenadante foi coletado cuidadosamente com o auxílio de uma pipeta Pasteur e seco a temperatura ambiente, sob vácuo. Este procedimento foi repetido por 2 vezes, até completa remoção de argila do meio, evidenciada pela análise de TGA.

#### **4.2.4.7.3. Cálculo da massa molecular teórica das cadeias poliméricas obtidas nas polimerizações em emulsão de estireno**

As concentrações dos componentes de cada reação foram obtidas a partir da massa molecular teórica desejada, empregando-se a seguinte equação (DOS SANTOS et al., 2009):

$$M_n = \frac{[M]^* MM_M}{[CTA]_0} * X + MM_{CTA} \quad (4.11)$$

Sendo:

$M_n$  - massa molecular teórica (desconsiderando as cadeias originadas pelo iniciador);

$[M]$  - concentração do monômero (mol/L);

$[CTA]_0$  - concentração do CTA no início da polimerização (mol/L);

$MM_M$  – massa molecular do monômero (g/mol);

$X$  - conversão da reação de polimerização;

$MM_{CTA}$  - massa molecular do CTA (g/mol).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos trabalhos experimentais obtidos neste trabalho de mestrado, de forma sequencial adotada no item “Materiais e Métodos”, quando aplicável.

### 5.1. Síntese dos macroagentes RAFT

#### 5.1.1. Síntese do bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol

O bis(propilsulfaniltiocarbonil)ditiol foi obtido pela reação do dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) com o propanotiolato de sódio resultando em um produto oleoso de coloração laranja com rendimento de 77%, um rendimento muito próximo ao obtido por Franco (2010). O produto obtido foi analisado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ , conforme apresentado na Figura 29.

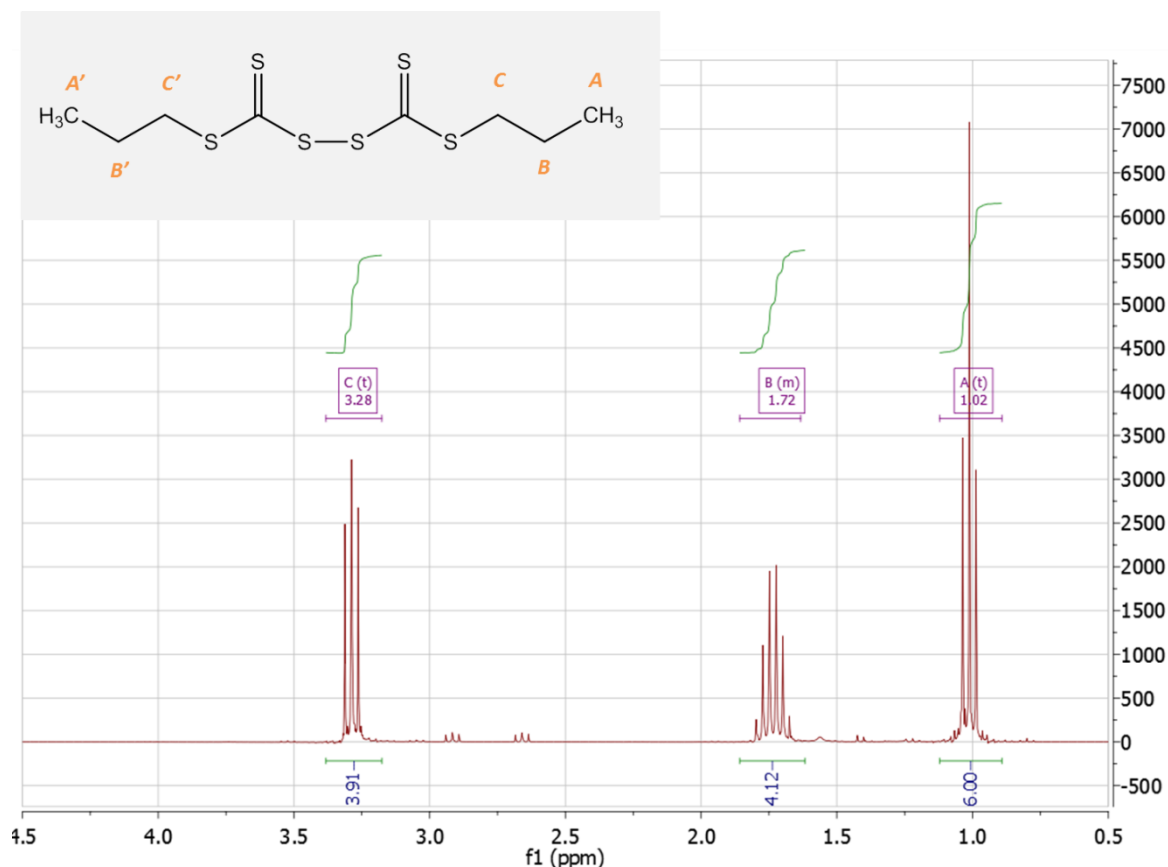


Figura 29 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do bis(propilsulfaniltiocarbonyl)ditiol.

Os deslocamentos químicos observados para o bis(propilsulfaniltiocarbonyl)ditiol foram os seguintes: 1,02 (t, H A,A'); 1,72 (m, H B,B'); 3,28 (t, H C,C'). Esse espectro confirma a obtenção de um produto com elevado grau de pureza, porém com traços de solvente THF, que não comprometeu a sequência da síntese.

### 5.1.2. Síntese do ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonyl)sulfanil pentanóico (CPP)

O ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonyl)sulfanil pentanóico foi obtido pela reação do bis(propilsulfaniltiocarbonyl)ditiol com o ácido 4,4'-azobis(4- cianopentanóico) resultando em um produto sólido de coloração alaranjada, com um rendimento de 65%. Este produto foi caracterizado por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H, conforme apresentado na Figura 30.



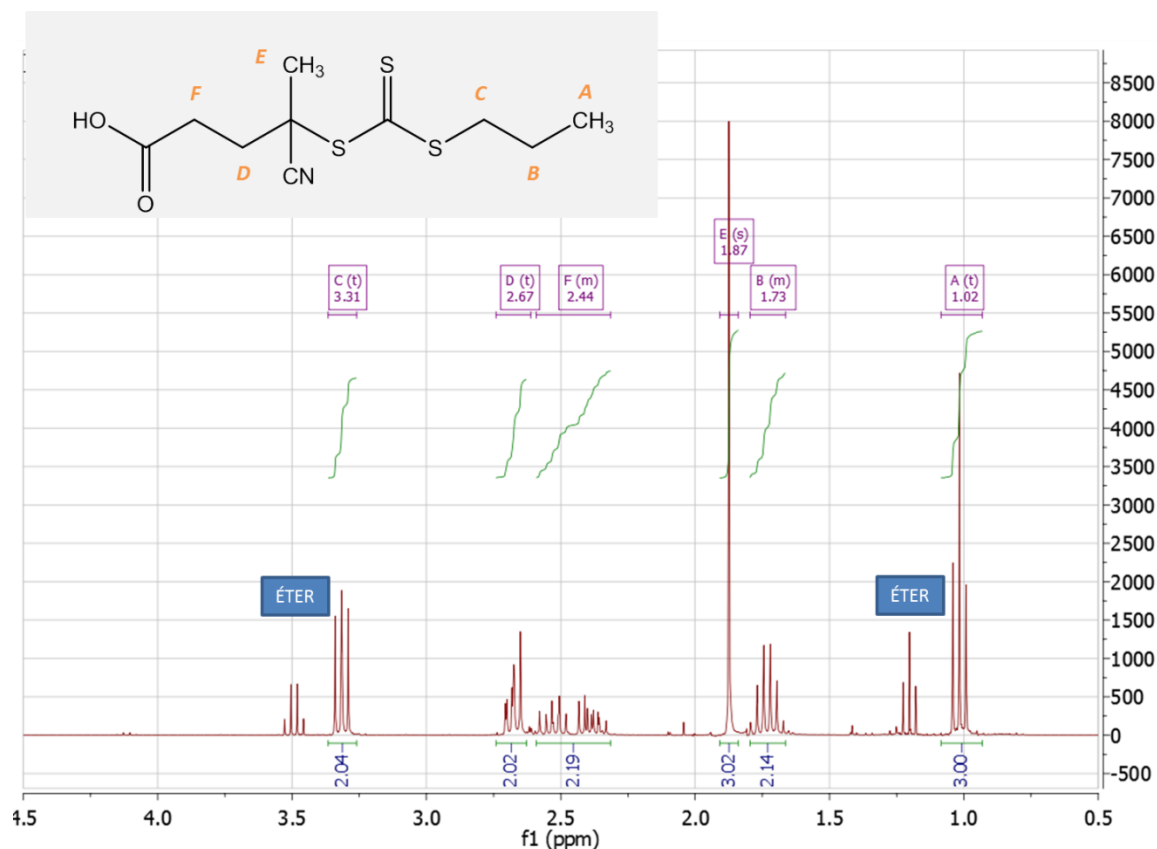


Figura 30 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do CPP

Os deslocamentos químicos referentes aos prótons do CPP observados, foram os seguintes: 1,02 (t, H A); 1,73 (m, H B); 1,87 (s, H E); 2,44 (m, H F); 2,67 (t, H D); 3,31 (t, H C). Apesar de os deslocamentos observados coincidirem com os esperados e as integrações de área revelarem uma boa relação, verificam-se ainda traços de éter etílico (deslocamentos em 1,1 e 3,4), utilizado na coluna de sílica para a purificação do produto (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997). Esse resultado nos evidencia que o éter etílico não foi completamente removido, exigindo a secagem do produto por mais um ciclo no evaporador rotativo sob vácuo, garantindo assim a secagem do produto para a utilização na etapa seguinte.

### 5.1.3. Síntese do macroagente de transferência MPEG-CPP

Sintetizou-se o MPEG-CPP a partir da reação do ácido 4-ciano-4-(propilsulfaniltiocarbonyl)sulfanyl pentanóico (CPP) com éter mono-metílico de poli(etileno glicol) (MPEG) de massa molar de aproximadamente 2000 g/mol em presença de um sistema ativador DCC/DMAP. Na síntese do MPEG-CPP obteve-se um rendimento

de 78%, valor superior aos 67% relatados por Franco (2010), porém inferiores aos 91% relatados por Xu et al (2008). O espectro de RMN  $^1\text{H}$  referente ao PEO-CPP sintetizado encontra-se apresentado na Figura 31.

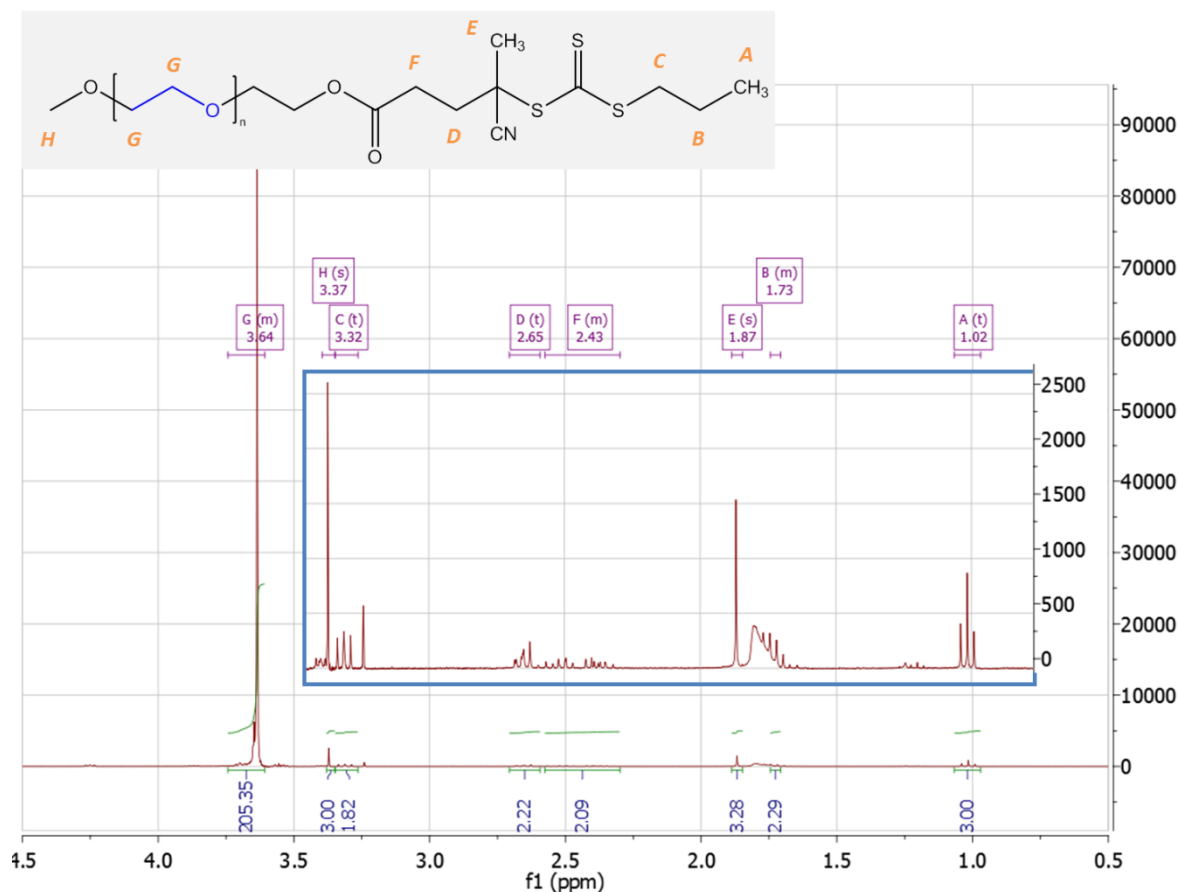


Figura 31 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do MPEG-CPP.

Os deslocamentos químicos referentes aos prótons do MPEG-CPP são os seguintes: 1,02 (t, H A); 1,73 (m, H B); 1,87 (s, H E); 2,43 (m, H F); 2,65 (t, H D); 3,32 (t, H C); 3,37 (s, H H); 3,64 (m, H G). Estes deslocamentos observados confirmam a obtenção do MPEG-CPP. Para o bloco de PEO oriundo do MPEG de 2000 g.mol, teoricamente seriam esperados cerca de 176 hidrogênios referentes aos grupos de etilenoglicol do bloco de MPEG para cada 3 hidrogênios do grupo metila do CPP. No entanto, verifica-se uma relação de 205 para cada 3, evidenciando uma certa distorção que pode estar relacionada à presença de traços de MPEG remanescente no material purificado. Isto pode ser possível, tendo em vista a grande quantidade de MPEG utilizada na síntese e a dificuldade em separá-lo do MPEG-CPP, tendo em vista a semelhança quanto à polaridade, afinidade com solventes e entre as duas moléculas. Considerando que RMN é uma técnica semi-

quantitativa e pequenas quantidades de MPEG não trazem impacto deletério a polimerização, nem à síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP por se tratar de uma molécula sem funcionalidade para mecanismos radiculares, o material presente pôde ser utilizado como agente RAFT na continuidade do trabalho.

As curvas de distribuição de massas molares do reagente de partida MPEG e do MPEG-CPP sintetizado, obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), são apresentados na Figura 32.

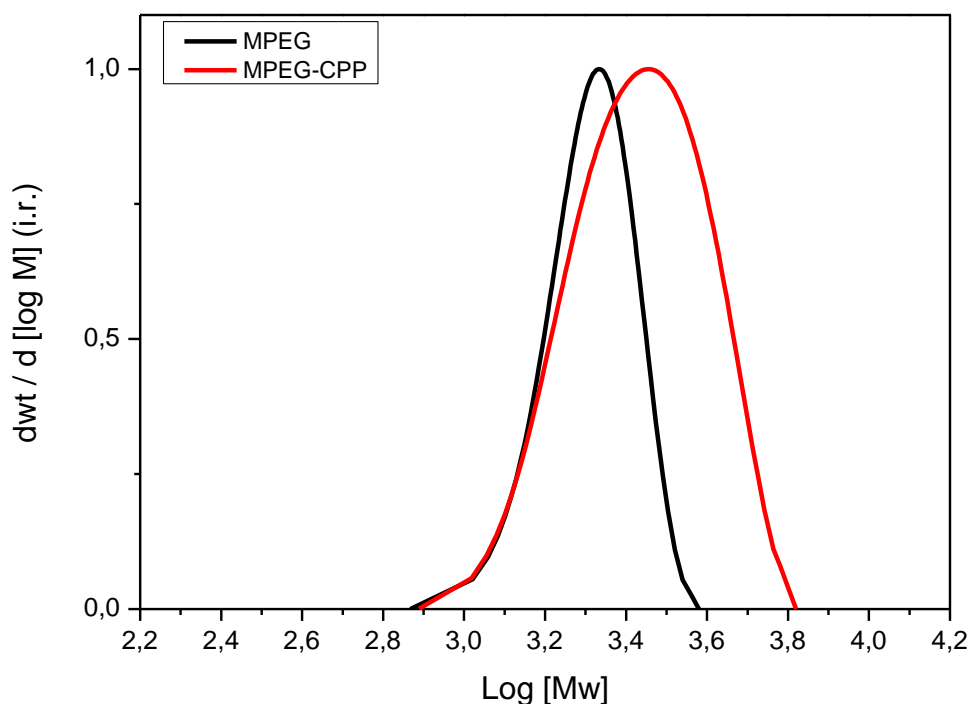


Figura 32 - Curvas de distribuição de massas molar para MPEG e MPEG-CPP obtidas via GPC.

Analisando os resultados apresentados na Figura 32, pode-se notar a existência de uma única de distribuição de massas molares em ambos materiais. Verifica-se para o MPEG-CPP, maior massa molar ponderal e polidispersidade, respectivamente.

Na Tabela 8, encontram-se apresentados os resultados numéricos detalhados das duas curvas supramencionadas.

Tabela 8 - Resultados das análises de GPC para MPEG e MPEG-CPP.

Macromolécula	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Mp (g.mol <sup>-1</sup> )	Mz (g.mol <sup>-1</sup> )	Mz+1 (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mz/ Mw	Mz+1/ Mw
MPEG	1971	2097	2125	2216	2329	1,0639	1,0569	1,1104
MPEG-CPP	1930	2227	1926	2600	3033	1,1536	1,1677	1,3618

Onde, IP: índice de polidispersidade

Os resultados de  $M_n$ ,  $M_w$  e MWD para o reagente de partida MPEG obtidos a partir das análises de GPC apresentados na Tabela 8 confirmam qualitativamente a avaliação feita para a curva e corroboram com aqueles apresentados na ficha técnica do fornecedor (Aldrich). Já os resultados de  $M_n$ ,  $M_w$  e MWD do MPEG-CPP sintetizado evidenciam a obtenção da estrutura com massa molecular semelhante à reportada pela literatura, condizente com a massa molar teórica prevista pela estrutura química e com polidispersidade aceitável para seu uso como agente RAFT em polimerizações controladas (XU et al., 2008; FRANCO, 2010).

#### 5.1.4. Síntese do macroagente de transferência MPEG-*b*-PMAA-CPP

Sintetizou-se o MPEG-*b*-PMAA-CPP a partir da reação de polimerização em solução do ácido metacrílico mediada pelo macroagente MPEG-CPP obtido anteriormente, na presença de trioxano (padrão interno) e iniciada pela decomposição térmica do ACPA. Foi estudada a cinética da reação através das análises de RMN <sup>1</sup>H, comparando a área pico do trioxano com a área do pico pertencente ao MAA, ou seja, ao pico dos prótons do radical metila. A Figura 33 apresenta a curva de conversão ao longo do tempo.

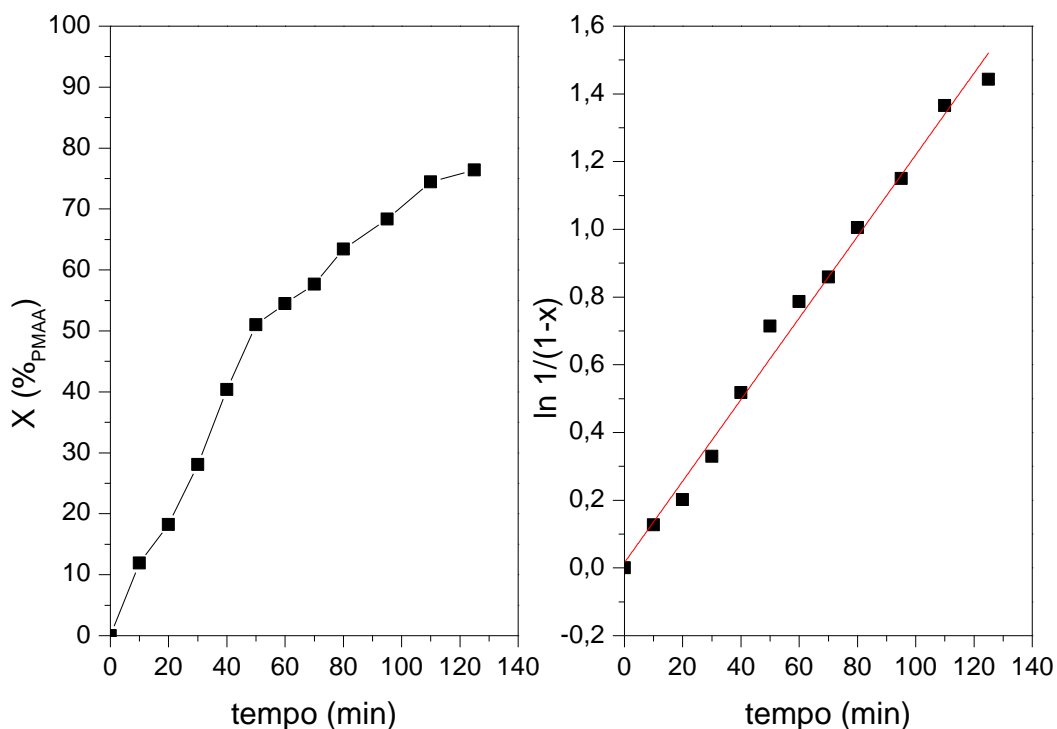


Figura 33 - Gráficos da conversão de MAA em função do tempo e sua linearização a um modelo de primeira ordem na síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP .

Pela visualização do gráfico de conversão em função do tempo apresentado na Figura 33, verifica-se que a reação atingiu uma conversão de 76,2% após duas horas, quando esta foi interrompida.

Igualmente presente na Figura 33, encontra-se o gráfico do ajuste linear ao modelo de primeira ordem dos dados de conversão em função do tempo, no intuito de avaliar se avanço da reação aconteceu de forma controlada. Os parâmetros destes ajustes encontram-se dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros do ajuste linear ao modelo de primeira ordem dos dados cinéticos para a síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP

Referência	Coefficiente linear	Coefficiente angular	Coefficiente de correlação de Pearson
Curva $\ln(1/1(1-x))$ vs $t$	0,01561	0,01205	0,98925

Observando-se as informações apresentadas na Figura 33 e na Tabela 9, verifica-se um bom ajuste dos dados ao modelo de primeira ordem, confirmado pela linearidade

apresentada no gráfico bem como pelo coeficiente de correlação de Pearson ( $r^2$ ) do ajuste do modelo, o que evidencia a eficiência do macroagente RAFT no controle da velocidade da reação de polimerização.

Posteriormente, para alguns tempos pré-determinados, realizou-se uma purificação das amostras, precipitando-as em éter etílico gelado, para a retirada do MAA residual. Em seguida, realizou-se a etapa de metilação e preparação da amostra para análise de GPC. A evolução da massa molecular do macroagente RAFT ao longo da polimerização de PMAA pelas curvas (GPC) é apresentada na Figura 34.

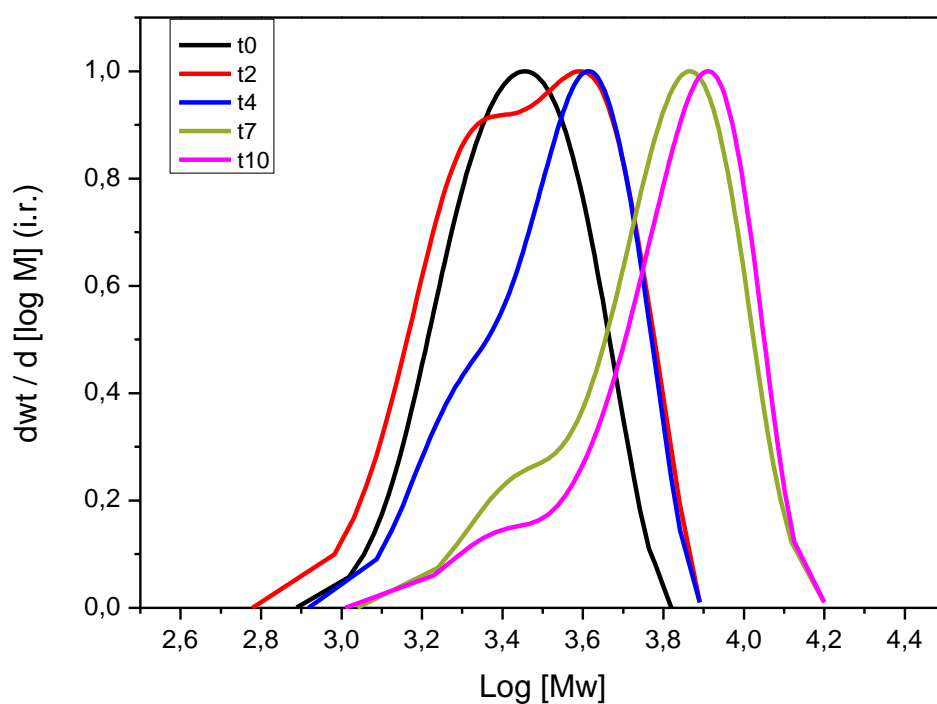


Figura 34 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização de PMAA para síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Na Tabela 10, encontram-se apresentados os resultados numéricos detalhados das curvas supramencionadas de massas molares, polidispersidade e conversão de MAA.

Tabela 10 - Dados cinéticos de conversão e massa molar para síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Amostra	Tempo de reação (min)	Conversão de MAA (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	MWD
t2	10	18,24	2550	3196	1,2533
t4	40	40,37	3362	4159	1,2371
t7	70	57,73	5273	6615	1,2545
t10	110	74,53	5678	7042	1,2402

Os resultados apresentados na Figura 34 e na Tabela 10 evidenciam que aumento da massa molecular em função da conversão aconteceu de forma controlada, apresentando um MWD aproximadamente de 1,3 para todas as alíquotas.

Na Figura 35 e na Tabela 11 são apresentados os gráficos de evolução de massa molar numérica média e do índice de polidispersidade em função da conversão ao longo da reação, bem como os parâmetros do ajuste linear da curva de massa molar numérica por conversão, respectivamente.

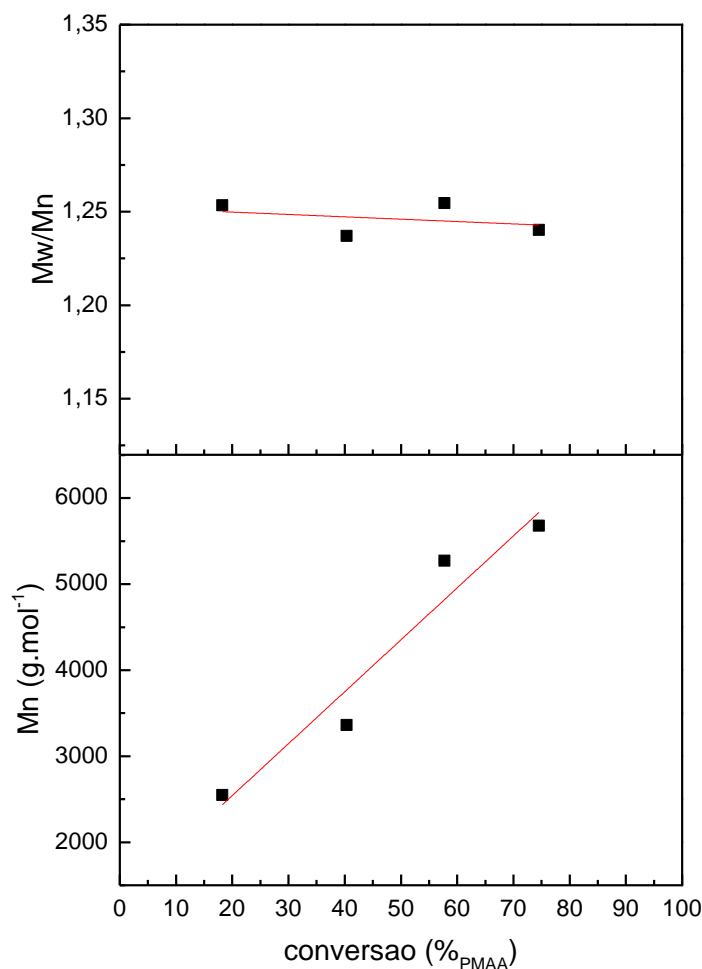


Figura 35 - Evolução da massa molar numérica e do índice de polidispersidade em função da conversão para a síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Tabela 11 - Parâmetros do ajuste linear dos dados de massa molar numérica em função da conversão para a síntese do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Referência	Coefficiente linear	Coefficiente angular	$r^2$
Curva Mn vs X	1335,081	60,369	0,96915

Observando-se os resultados apresentados na Figura 35 e na Tabela 11, verifica-se a linearidade na evolução da massa molecular em função da conversão, confirmado pelo coeficiente de correlação de Pearson igual a 0,96915 da regressão linear dos dados, evidenciando a eficiência do MPEG-CPP no controle da massa molar durante a reação de polimerização de MAA. Verifica-se igualmente que a polidispersão manteve-se praticamente constante ao longo da reação, permanecendo o índice de polidispersidade abaixo de 1,3, valor tipicamente relatado para polimerizações radiculares controladas.



Visando à separação do MPEG-CPP e MAA residuais, realizou-se uma nova precipitação do produto final da reação, dessa vez em éter etílico a temperatura ambiente. Uma fração da amostra foi submetida ao processo de metilação para avaliação da eficiência na purificação do agente RAFT, via GPC. Na Figura 36 e na Tabela 12, encontram-se apresentados a curva de distribuição de massa molar do MPEG-*b*-PMAA-CPP após dois ciclos de precipitação e os resultados numéricos detalhados para esta curva, respectivamente.

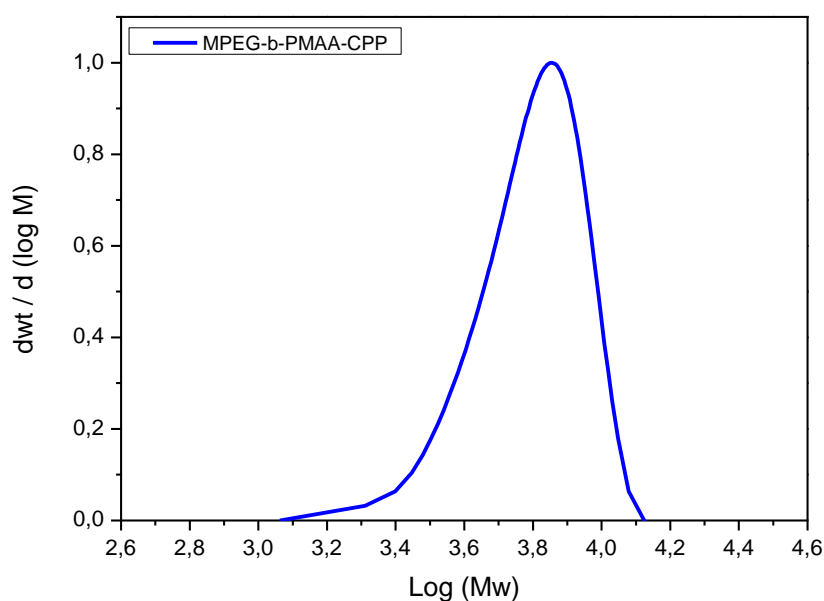


Figura 36 - Curva de distribuição de massa molar para MPEG-*b*-PMAA-CPP obtida via GPC após purificação.

Tabela 12 - Resultados das análises de GPC para MPEG-*b*-PMAA-CPP purificado.

Macromolécula	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Mp (g.mol <sup>-1</sup> )	Mz (g.mol <sup>-1</sup> )	Mz+1 (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mz/ Mw	Mz+1/ Mw
MPEG- <i>b</i> -PMAA- CPP	5747	6519	6877	7188	7762	1,1343	1,1028	1,1907

Onde, IP: índice de polidispersidade

Os valores observados na Tabela 12 para  $M_n$ ,  $M_w$  e MWD do macroagente RAFT com bloco ionizável, de respectivamente, 5747 g/mol, 6519 g/mol e 1,13, bem como a presença de uma única família de distribuição de massa molar na curva apresentada na

Figura 36, evidenciam a eficiência na etapa de purificação do MPEG-*b*-PMAA-CPP pela remoção completa do MPEG-CPP residual.

A Figura 37 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do MPEG-*b*-PMAA-CPP. Os deslocamentos químicos referentes aos prótons do MPEG-*b*-PMAA-CPP são os seguintes: 0,99 (t, H A); 1,71 (m, H B); 1,85 (s, H E); 1,93 (m, H I); 2,41 (m, H F); 2,62 (t, H D); 3,30 (t, H C); 3,36 (s, H H); 3,63 (m, H G).

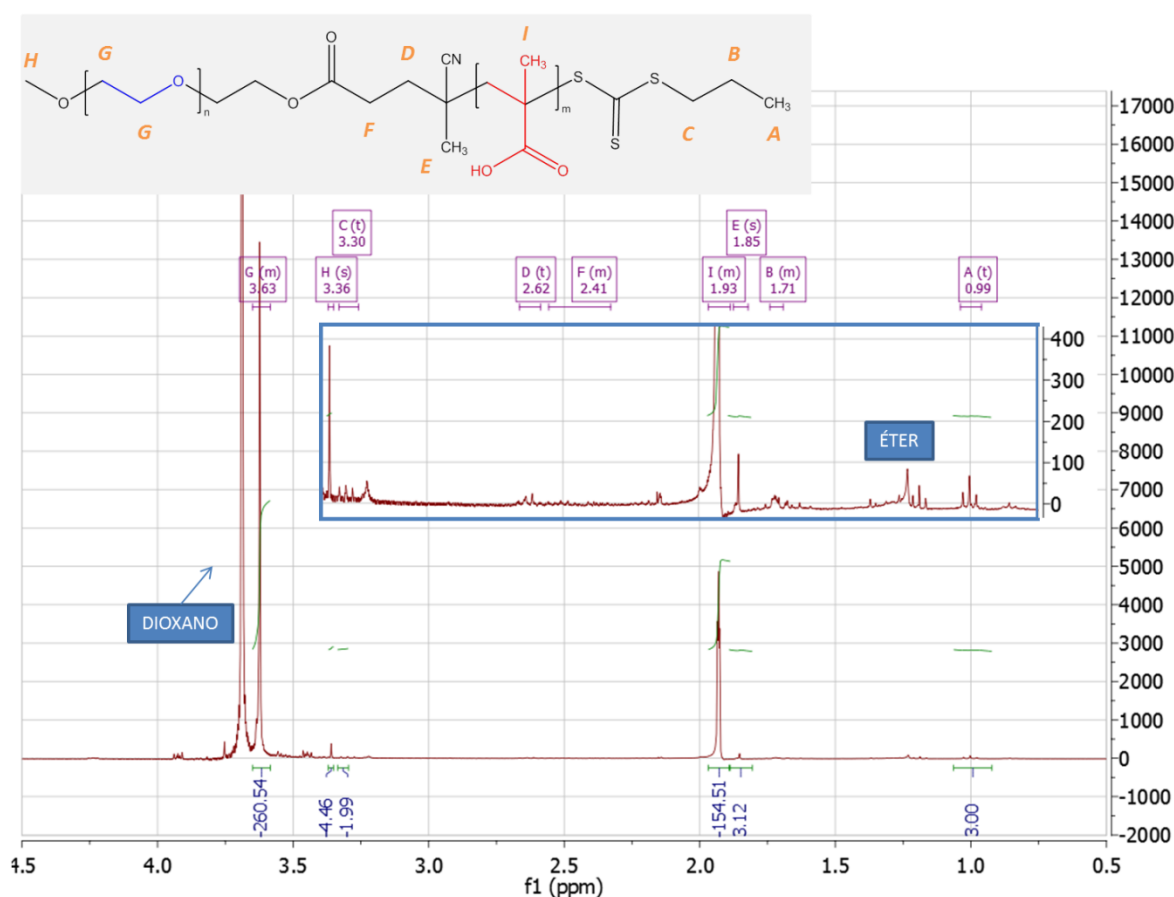


Figura 37 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Os deslocamentos observados na Figura 37, confirmam a obtenção de MPEG-*b*-PMAA-CPP. Os deslocamentos em 1,1 e 3,7, revelam a presença de éter e dioxano, respectivamente, solventes utilizados na rota de purificação o MPEG-*b*-PMAA-CPP obtido e na síntese do bloco ionizável de PMAA (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997). Para a conversão de 74,53%, teoricamente seriam esperados cerca de 130 hidrogênios referentes aos radicais metila do bloco de PMAA contra 176 hidrogênios dos

grupos de etilenoglicol do bloco de MPEG, perfazendo uma relação de PMAA/MPEG de 0,7432. No entanto, pelo observado no  $H^1$  RMN, esta relação encontra-se na ordem de 0,5923, distorção provavelmente gerada em decorrência da presença de moléculas de MPEG-*b*-PMAA-CPP contendo menores blocos de PMAA, evidenciados pela cauda observada na curva de distribuição de massas molares obtida via GPC.

A Figura 38 apresenta as curvas de perda de massa bem como a primeira derivada delas em relação à varredura de temperatura em ambiente pirolítico para as moléculas do CPP, MPEG, MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP obtidas via TGA. Os resultados principais das curvas apresentadas na Figura 38 encontram-se compiladas na Tabela 13.

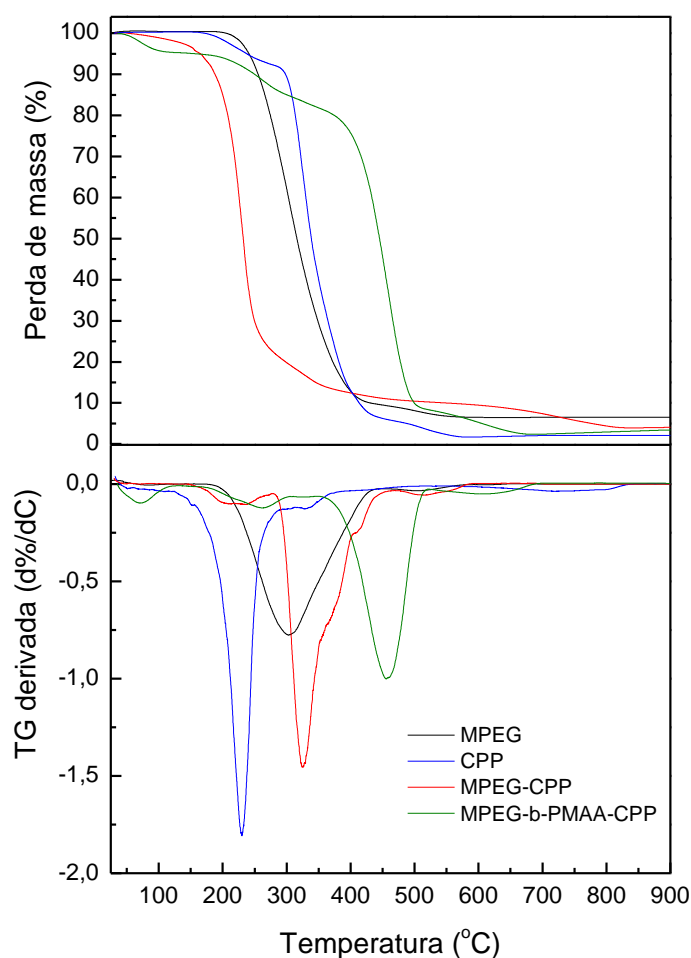


Figura 38 - Curvas de perda de massa em atmosfera pirolítica e respectivas derivadas para CPP, MPEG, MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP obtidas via TGA.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de TGA para MPEG, CPP, MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Referência	Número de eventos de degradação observados	Temperatura de máxima degradação do evento principal (°C)
MPEG	2	229,2
CPP	1	303,8
MPEG-CPP	3	326,3
MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP	4	456,2

Observando-se os perfis de decomposição térmica apresentados na Figura 38 e os dados compilados na Tabela 13, nota-se que MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP apresentam um grau de complexidade crescente quanto ao mecanismo de degradação evidenciado pelo número de eventos observados. Verifica-se igualmente que ambas moléculas apresentam eventos com perfil semelhante aos precursores, porém com deslocamento positivo significativo do evento de perda de massa principal. Tal situação evidencia uma maior estabilidade térmica, potencialmente conferida pelo incremento de massa molecular. Tais resultados confirmam a obtenção de macromoléculas distintas quando comparadas aos seus precursores e com aceitável grau de pureza.

A Figura 39 apresenta as curvas de fluxo de calor em função da variação de temperatura, bem como a primeira derivada delas em relação à varredura de temperatura em ambiente pirolítico para as moléculas do MPEG, MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP obtidas via DSC.

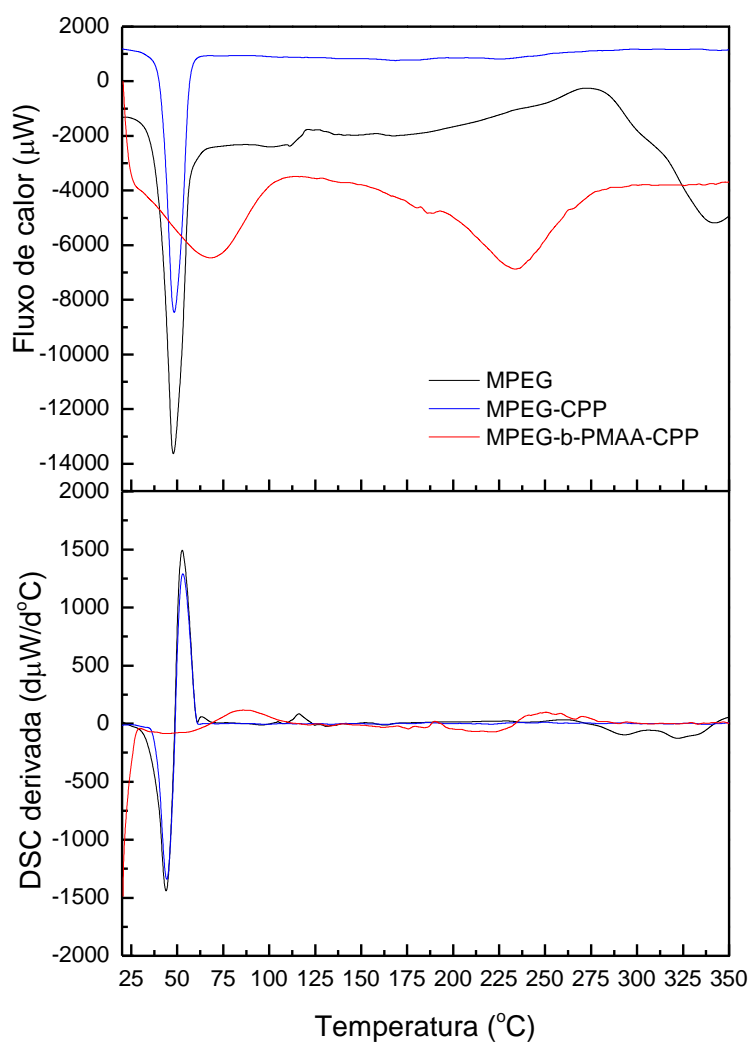


Figura 39 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura sob atmosfera pirolítica e respectivas derivadas para MPEG, MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP obtidas via TGA

Observando-se os perfis de fluxo de calor apresentados na Figura 39, notam-se igualmente semelhanças entre MPEG-CPP, MPEG-*b*-PMAA-CPP e seu precursor MPEG quanto ao evento endotérmico de fusão em 50°C, porém com ganho de complexidade nos eventos observados. Destaca-se a perda de cristalinidade crescente no sentido da formação do MPEG-*b*-PMAA-CPP bem como o desaparecimento da inflexão observada em 110°C para o MPEG, provavelmente em decorrência da mudança significativa na conformidade espacial das macromoléculas em função da inserção do CPP e do bloco de PMAA, dificultando o empacotamento das cadeias. A temperatura de ponto de fusão do MPEG observado no pico endotérmico corrobora o valor informado pelo fabricante (Aldrich). Estes resultados complementam e corroboram igualmente os resultados anteriores

discutidos pelas técnicas avaliadas de RMN, GPC e TGA quanto à obtenção do MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP.

## 5.2. Estudo de adsorção do MPEG-CPP na MMT em fase aquosa

Para a realização dos estudos de adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP, fez-se necessário o desenvolvimento de metodologia adequada para quantificação das concentrações dos macroagentes RAFT nos sistemas em estudo que apresentasse simultaneamente sensibilidade em baixas concentrações, reprodutibilidade e baixo custo para realização de diversas medições intrínsecas ao trabalho. Tendo em vista que as moléculas de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP apresentam grupos tiocarbonil tritioésteres em suas estruturas, era esperada a existência de absorbância por parte da molécula na região do ultravioleta. Como dispersões de MMT sódica em água, mostram-se extremamente estáveis e a presença de partículas interfere significativamente na quantificação nessa região de comprimento de onda, fez-se uma varredura de espectro na região de 190 – 1100nm com uma dispersão de cada macroagente RAFT a 0,1 mol/L e uma de suspensão de MMT de 5g/L, visando à obtenção do espectro para definição do comprimento de onda em que se observa a maior absorbância e a menor interferência para realização da leitura, conforme pode ser observado na Figura 40.

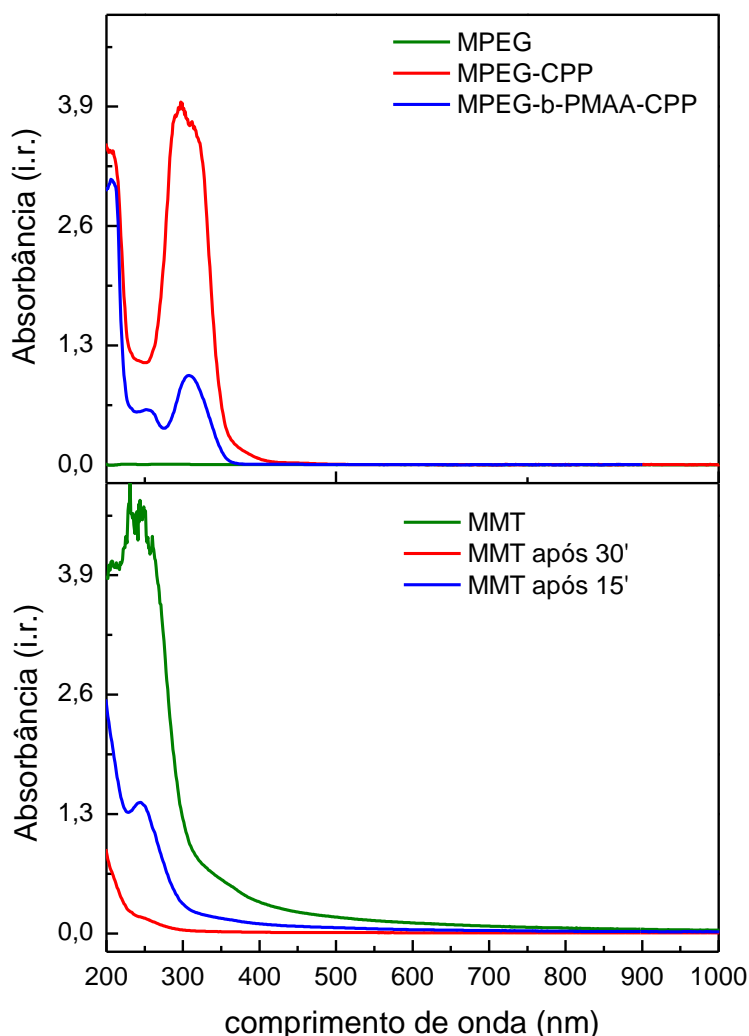


Figura 40 - Espectro de absorvância no UV-vis para MPEG, MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP (superior) e para as suspensões de MMT em fase aquosa, empregando microfiltração em membrana de PFTE com poros de 0,44 $\mu$ m e tempos de centrifugação diferentes (inferior).

Analisando a Figura 40, observa-se que diferentemente do MPEG, tanto o MPEG-CPP quanto o MPEG-*b*-PMAA-CPP apresentam mais de um ponto de alta absorção na região do UV-visível, confirmando a hipótese da contribuição do grupo tiocarbonil tritioésteres nesse evento. Para o MPEG-CPP, dois pontos de máximo são observados sendo o mais intenso a 297 nm e um segundo de menor intensidade a 310nm. Já para o MPEG-*b*-PMAA-CPP, dois picos distintos são observados sendo o mais intenso a 310nm e um segundo de menor intensidade a 255nm. Comparativamente, os sinais observados para o MPEG-CPP são mais intensos do que para o MPEG-*b*-PMAA-CPP, provavelmente em decorrência da contribuição em massa do grupo cromóforo em relação à massa molar do macroagente RAFT. No entanto, verifica-se igualmente que a interferência da absorção da

MMT dispersa na fase aquosa é bastante significativa e que uma metodologia para sua separação do meio antes da quantificação dos macroagentes RAFT faz-se imprescindível para permitir o emprego da técnica de UV-vis nesta determinação. Desta forma, fez-se um estudo de otimização da remoção das partículas de MMT do meio aquoso, empregando centrifugação e microfiltração em membrana porosa de PFTE de (porosidade 0,44  $\mu\text{m}$ ) no qual se avaliou o tempo de centrifugação. Conforme pode ser igualmente observado na Figura 40, o uso combinado de centrifugação e de microfiltração em membrana porosa mostrou-se eficaz quanto a minimização da interferência, sendo a condição ótima atingida centrifugando-se por 30 minutos e microfiltrando-se o sobrenadante com membrana supramencionada. Uma vez que a interferência não chega a ser completamente eliminada em baixos comprimentos de onda, definiu-se trabalhar com no comprimento de onda de 310nm para ambas as moléculas. Dessa forma, visando estabelecer a região aplicável a quantificação segundo a equação de Lambert-Beer, curvas de concentração de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP vs. absorbância foram construídas com dados coletados em duplicata, como pode ser observado na Figura 41.

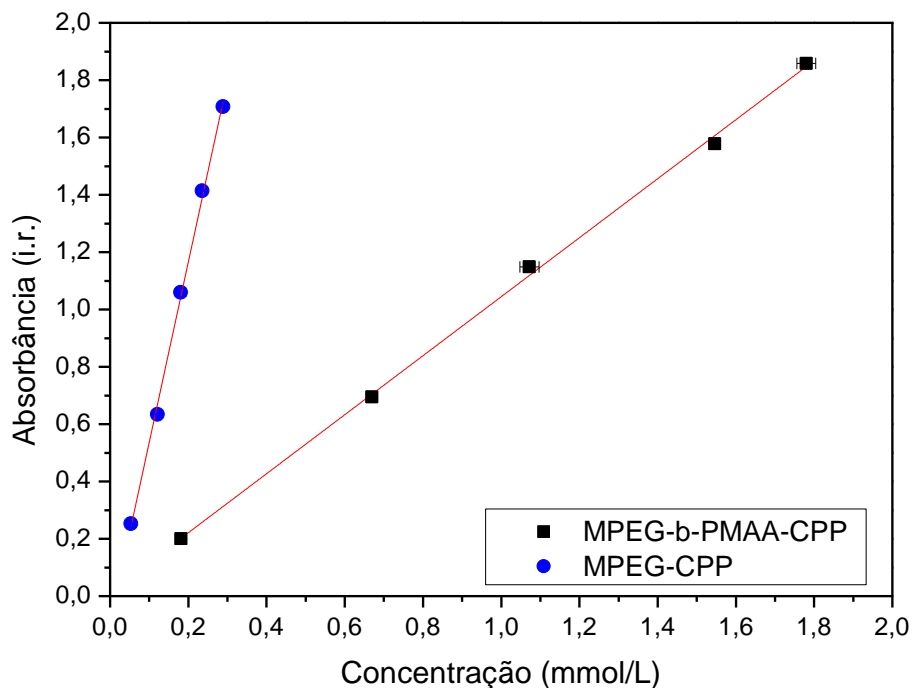


Figura 41 - Curvas de calibração para MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em fase aquosa no comprimento de onda de 310nm.



Tabela 14 - Parâmetros dos ajustes lineares dos dados de absorvância em função das concentrações de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Referência	Coefficiente angular	Coefficiente linear	r <sup>2</sup>
MPEG-CPP	6,2959	-0,0936	0,99830
MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP	1,0292	0,0153	0,99892

Analisando-se a Figura 41 e a Tabela 14, observa-se que na região de concentração observada, a relação concentração de MPEG-CPP e de MPEG-*b*-PMAA-CPP vs. absorvância é linear, seguindo a lei de Beer-Lambert e apresentando boa regressão linear em ambos os casos e além de boa reprodutibilidade. Tal situação nos permite a utilização desta curva de calibração para determinação de PEO-CPP livre na fase aquosa. Verifica-se também que o método apresenta maior sensibilidade às variações de concentração de MPEG-CPP do que de MPEG-*b*-PMAA-CPP, através da análise da inclinação da reta e dos valores dos coeficientes angulares calculados.

### 5.2.1. Determinação dos parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos para a adsorção do MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP na MMT em fase aquosa.

No estudo cinético da adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT, fixou-se os volumes de suspensão de MMT de concentração de 5g/L e dispersão de cada macroagente RAFT a 0,1 mol/L e a temperatura de estabilização do sistema em 30°C, sendo observadas as variações de concentração no equilíbrio de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP para os intervalos de tempo, apresentados na Figura 42.

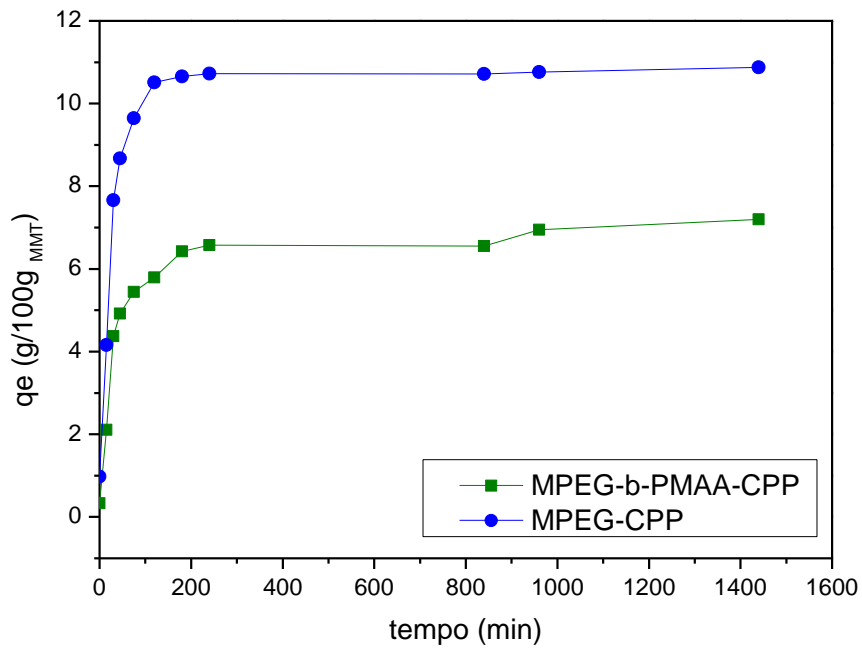


Figura 42 - Gráfico da adsorção em função do tempo para MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Analisando-se a Figura 42, verifica-se que a quantidade adsorvida de MPEG-CPP na ordem de 11g/100g de MMT é alcançada e há o estabelecimento de um “plateau” após 100 minutos indicando o atingimento do equilíbrio do sistema. Já para o MPEG-*b*-PMAA-CPP, este mesmo patamar somente é atingido após 200 minutos, com quantidade adsorvida na ordem de 6,5g/100g de MMT.

Com os dados apresentados na Figura 42, fez-se a avaliação dos ajustes lineares dos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula descritos anteriormente, cujos resultados encontram-se apresentados nas Figuras 43, 44 e 45, bem como na Tabela 15.

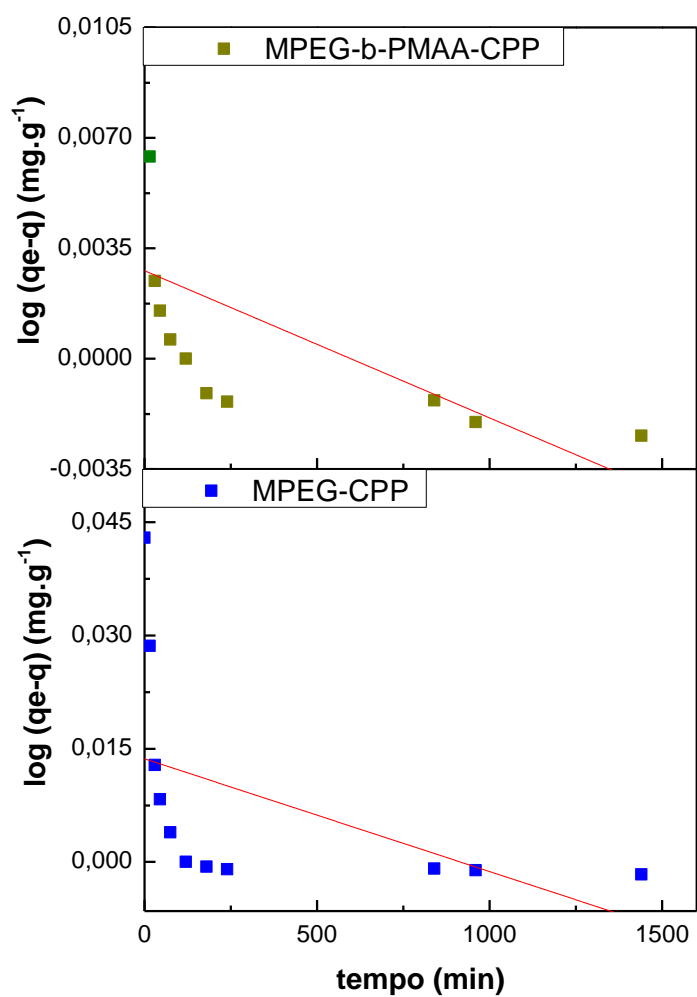


Figura 43 - Ajuste linear ao modelo cinético de pseudo 1<sup>a</sup> ordem para adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

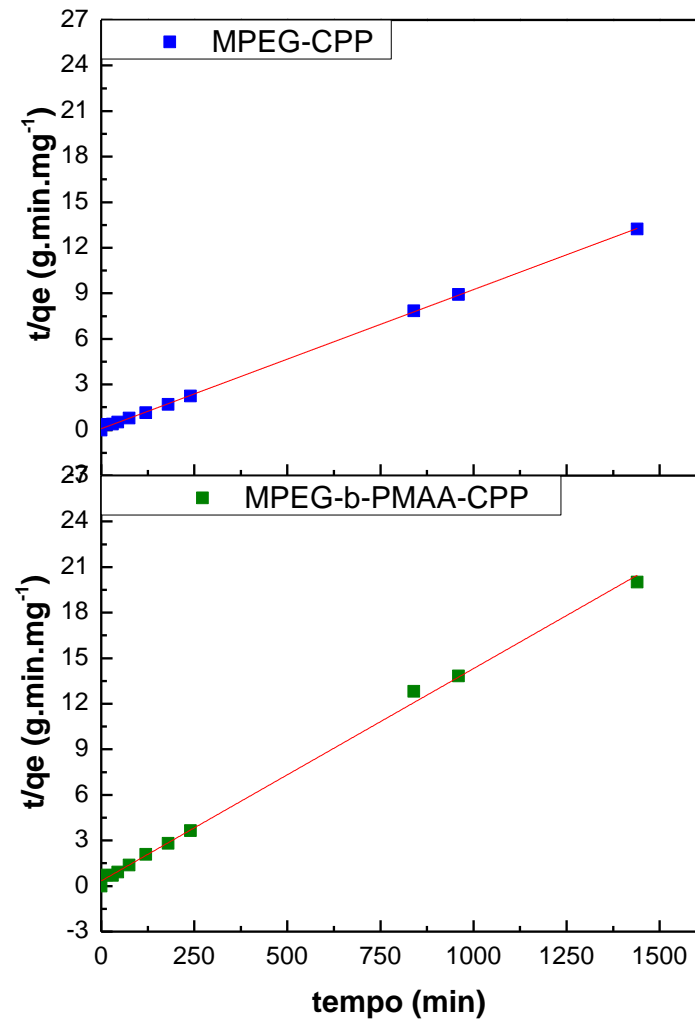


Figura 44 - Ajuste linear ao modelo cinético de pseudo 2<sup>a</sup> ordem para adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

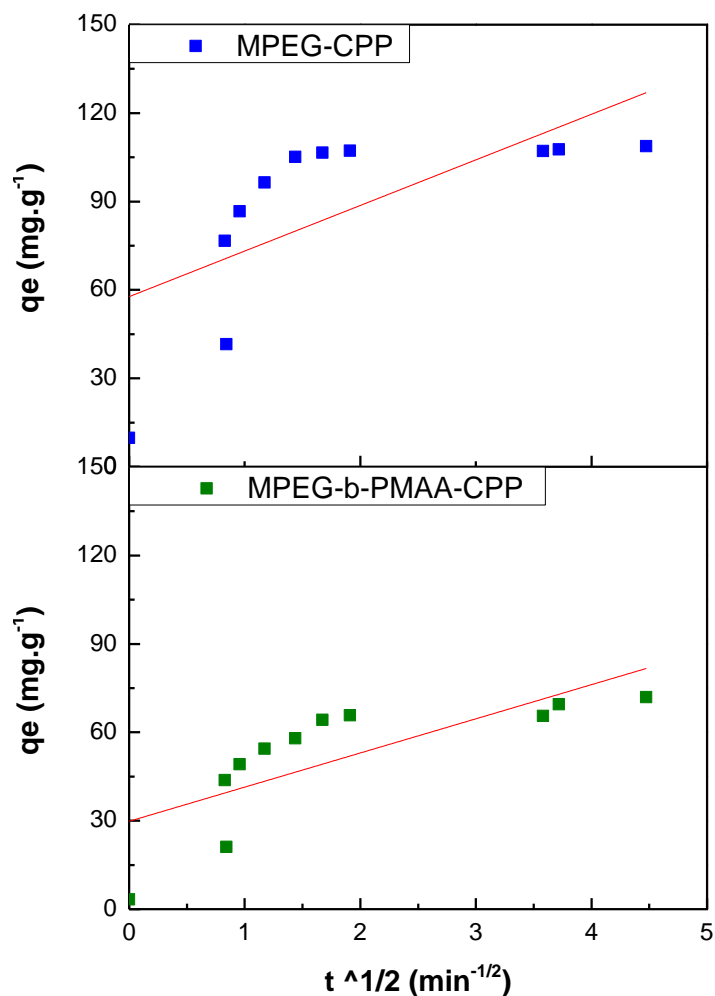


Figura 45 - Ajuste linear ao modelo de difusão intrapartícula para adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Tabela 15 - Parâmetros do estudo cinético da adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Referência	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
	$k_1$	$q_{e1}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$r^2$	$k_2$	$q_{e2}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$r^2$	$k_{in}$	$r^2$
MPEG-CPP	$-1,5 \times 10^{-5}$	1,0138	0,24775	$134,1 \times 10^3$	109,17	0,99980	$7,9 \times 10^{-4}$	0,44845
MPEG- <i>b</i> - PMAA-CPP	$-4,7 \times 10^{-6}$	1,0028	0,36978	$15,2 \times 10^3$	71,52	0,99805	11,59	0,51534

Analisando-se os resultados das Figuras 43, 44 e 45, bem como na Tabela 15, pode-se verificar que o modelo cinético que melhor se ajusta ao processo de adsorção tanto do MPEG-CPP, quanto do MPEG-*b*-PMAA-CPP na MMT é o de pseudo 2ª ordem. Este é um

modelo empírico e não apresenta um significado físico, mas indica a predominância da quimissorção no processo, sendo muito citado na literatura por diversos autores e recentemente aplicado para descrever processos de adsorção em MMT (KAUR; DATTA; 2013). De acordo com a literatura, macromoléculas e polímeros hidrofílicos podem deslocar moléculas de água da superfície da MMT e se associar com cátions trocáveis através de interações do tipo íon-dipolo (THENG, 2012), evidenciando a complexidade do evento e corroborando com o observado pelo ajuste.

Adicionalmente, verifica-se na Tabela 15 que a constante de velocidade para o MPEG-*b*-PMAA-CPP é cerca de 1 ordem de grandeza menor do que a do MPEG-CPP, aliado a valores de  $q_e$  igualmente menores. De acordo com a literatura, aumentos de velocidade e capacidades de adsorção proporcionais são frequentemente observados quando do incremento da massa molar do PEGs a ser adsorvido por MMT (THENG, 2012). No sentido antagônico a essa citação, a adsorção do MPEG-*b*-PMAA-CPP comparada ao MPEG-CPP sugere um efeito deletério da presença do bloco de PMAA na estrutura, que pode estar relacionado a ionização dos grupos ácidos pendentes de acordo com o pH e adquirindo carga de característica similar a da superfície da MMT.

No estudo isotérmico da adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT, fixou-se o tempo de contato em 24h, o volume de suspensão de MMT de concentração 5g/L em 10mL e temperatura de estabilização do sistema em 30°C, sendo observadas as variações de concentração no equilíbrio de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP para os intervalos de concentração iniciais destes macroagentes, conforme apresentados na Figura 46.

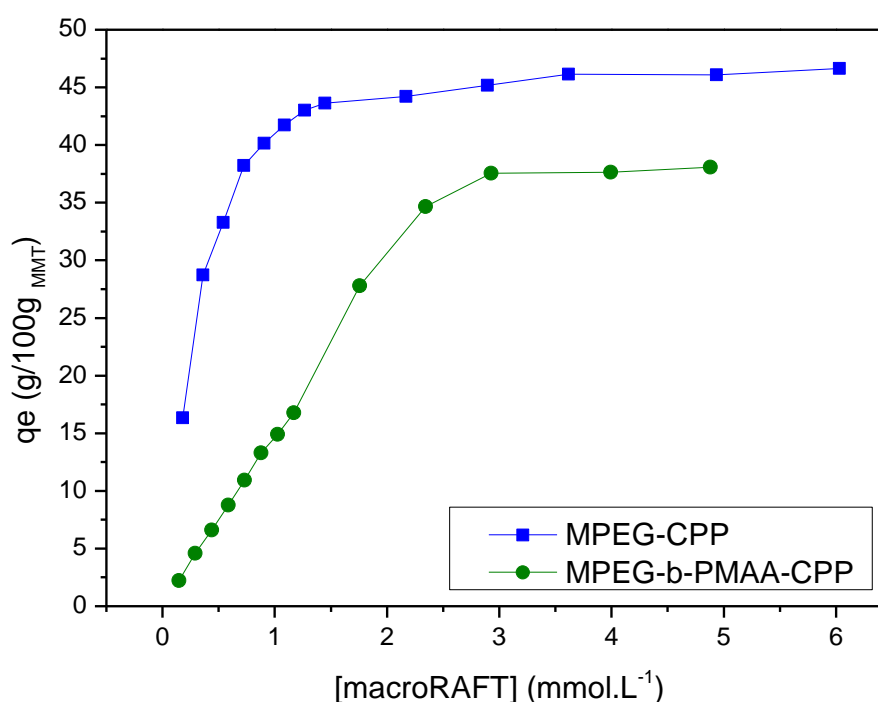


Figura 46 - Gráfico da adsorção em função da concentração inicial para MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Analisando-se a Figura 46, verifica-se que a quantidade adsorvida máxima de MPEG-CPP encontra-se na ordem de 45g/100g de MMT e há o estabelecimento de um “plateau” acima de concentrações iniciais de 1,5 mM, indicando o atingimento a saturação do sistema. Já para o MPEG-*b*-PMAA-CPP, este mesmo patamar somente é atingido acima de concentrações iniciais de 3,0 mM, com quantidade adsorvida na ordem de 37,5g/100g de MMT. Neste estudo do efeito da concentração inicial dos macroagentes RAFT, a diferença de capacidade de adsorção e deslocamento de equilíbrio sinalizadas no estudo cinético MPEG-*b*-PMAA-CPP vs MPEG-CPP tornam-se magnificados, corroborando a idéia de uma adsorção mais complexa para o MPEG-*b*-PMAA-CPP. Na literatura, encontram-se relatos de capacidades máximas de adsorção entre 20 e 32g/100g MMT para PEO de massas molares entre 1500 e 20000 g/mol, com perfil de curva do tipo L (GILES; MACEWANS; NAKHWA, 1960), conforme observado na Figura 46. Vale ressaltar que estas observações foram feitas para MMT ricas em íons cálcio, conhecidamente menos expansivas que as MMT ricas em sódio utilizadas neste trabalho (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). Adicionalmente, a molécula em questão possui terminações diferentes de simples hidroxilas como os poli(etilenoglicóis) avaliados na literatura, grupos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio em posições por vezes desimpedidas. Estes

dois pontos podem explicar os maiores valores de adsorção encontrados no presente trabalho para a MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP, pois a literatura igualmente descreve valores na ordem de 70-80g/100g MMT rica em sódio por derivados de poli(etileno glicóis) de diversas massas molares contendo grupo de trimetil amônio (DAU; LAGALY, 1998).

Com os dados apresentados na Figura 46, fez-se a avaliação dos ajustes lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich descritos anteriormente, cujos resultados encontram-se apresentados nas Figuras 47 e 48, bem como na Tabela 16.

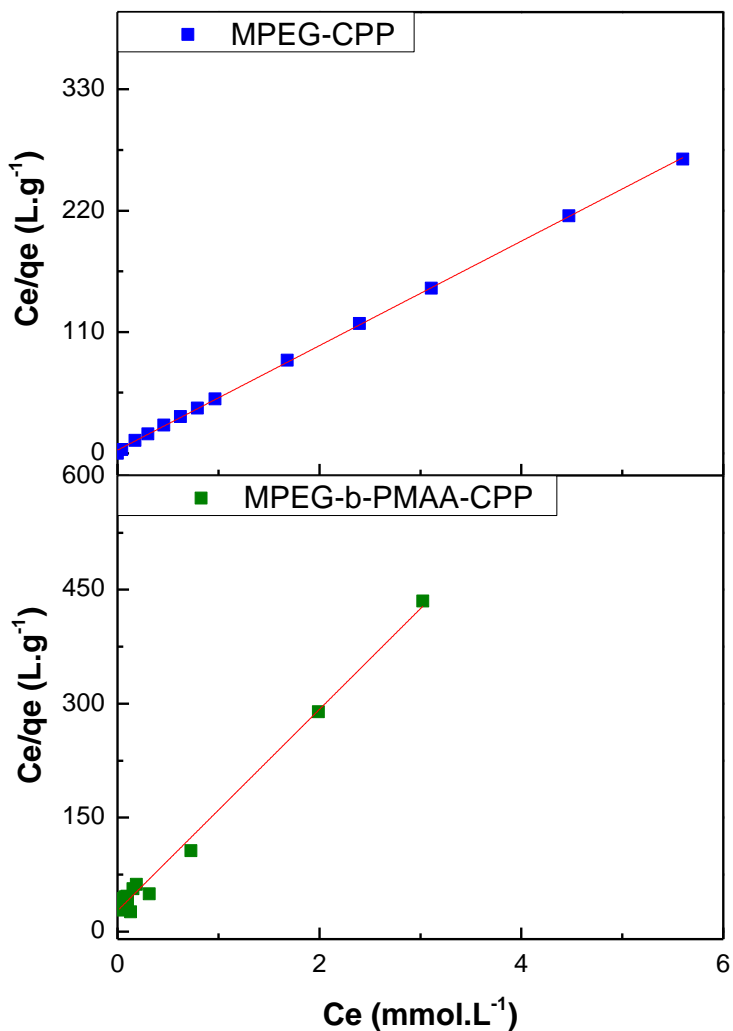


Figura 47 - Ajuste linear ao modelo de Langmuir para adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.



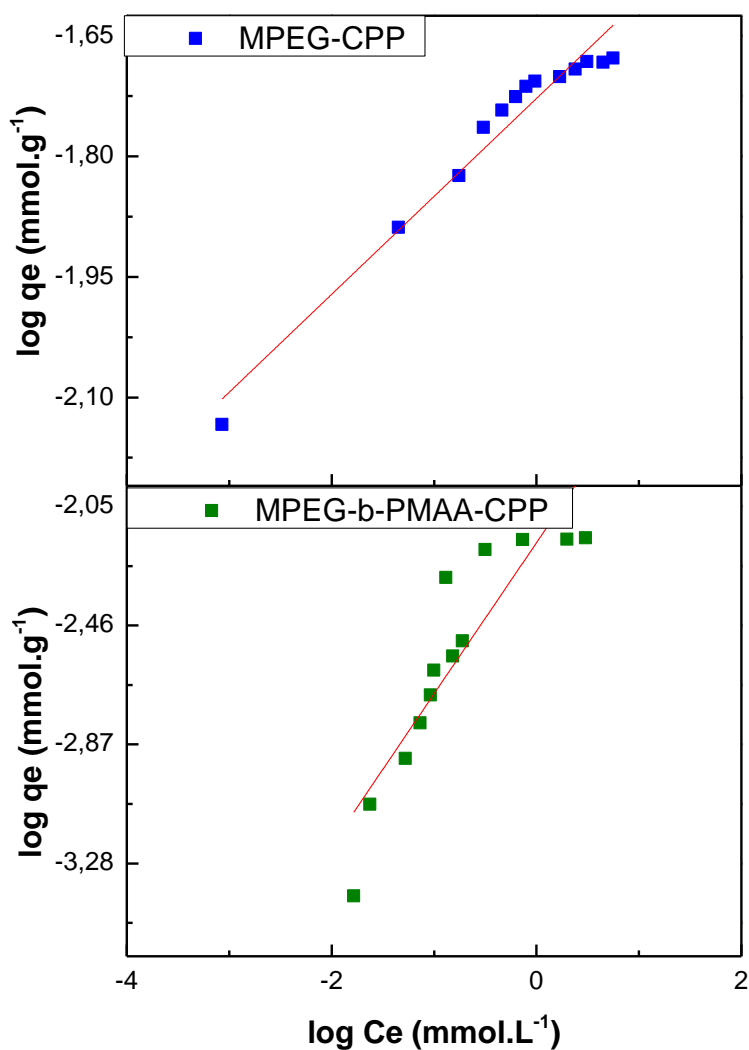


Figura 48 - Ajuste linear ao modelo de Freundlich para adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Tabela 16 - Parâmetros do ajuste linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de MPEG-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Referência	Parâmetros de Langmuir				Parâmetros de Freundlich		
	$Q_0$	$b$	$R_L$	$r^2$	$K_f$	$1/n$	$r^2$
MPEG-CPP	46,88	0,00718	0,010	0,99976	613,14	0,122	0,96067
MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP	41,30	0,00088	0,041	0,99123	0,13	0,521	0,80634

Analisando-se os resultados das Figuras 47 e 48, bem como na Tabela 16, pode-se verificar que o modelo isotérmico que melhor se ajusta ao processo de adsorção tanto do MPEG-CPP, quanto do MPEG-*b*-PMAA-CPP na MMT é o de Langmuir.

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostram que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados da adsorção e os valores de  $R_L$  indicam que a adsorção é um processo favorável nas faixas de concentração estudadas de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP. Esses resultados corroboram com o relatado na literatura para adsorção de compostos contendo poli(óxido de etileno) em silicatos lamelares como a montmorilonita quanto a natureza favorável e tipo de interação em monocamadas (MONGONDRY et al., 2003; THENG, 2012).

No estudo termodinâmico da adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT, fixou-se o tempo de contato em 24h, o volume de suspensão de MMT de concentração 5g/L e dispersão de cada macroagente RAFT a 0,1 mol/L, sendo observadas as variações de concentração no equilíbrio de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP para os intervalos de temperaturas de estabilização do sistema, conforme apresentados na Figura 49.

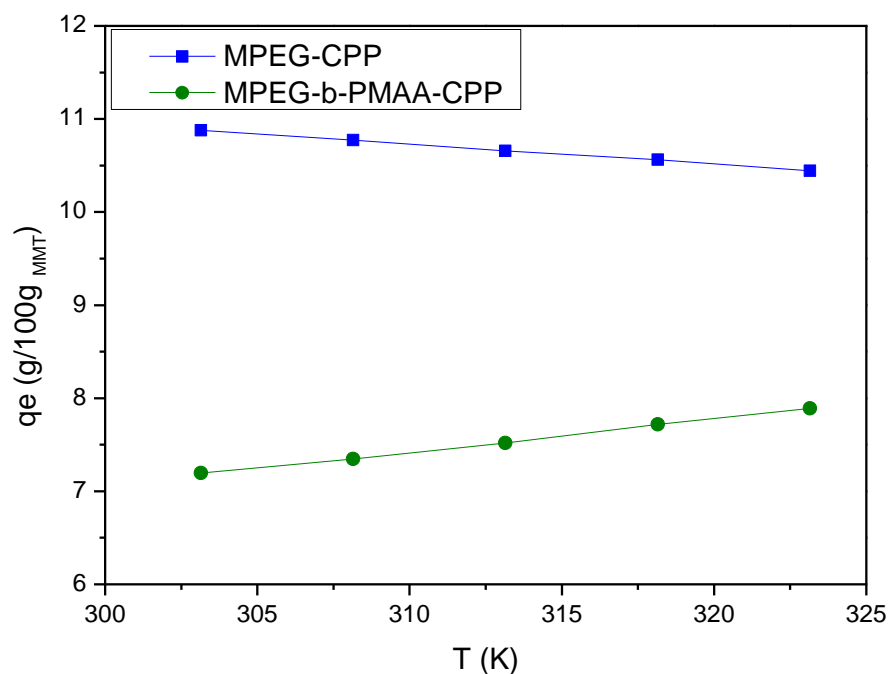


Figura 49 - Gráfico da adsorção em função da temperatura para MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Analisando-se a Figura 49, verifica-se que adsorção de MPEG-CPP em MMT sofre influência negativa quanto ao aumento da temperatura do sistema, porém esta influência é positiva no caso do MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT.

Com os dados apresentados na Figura 49, fez-se a avaliação do ajuste linear das equações termodinâmicas descritas anteriormente, cujos resultados encontram-se apresentados na Figura 50, bem como na Tabela 17.

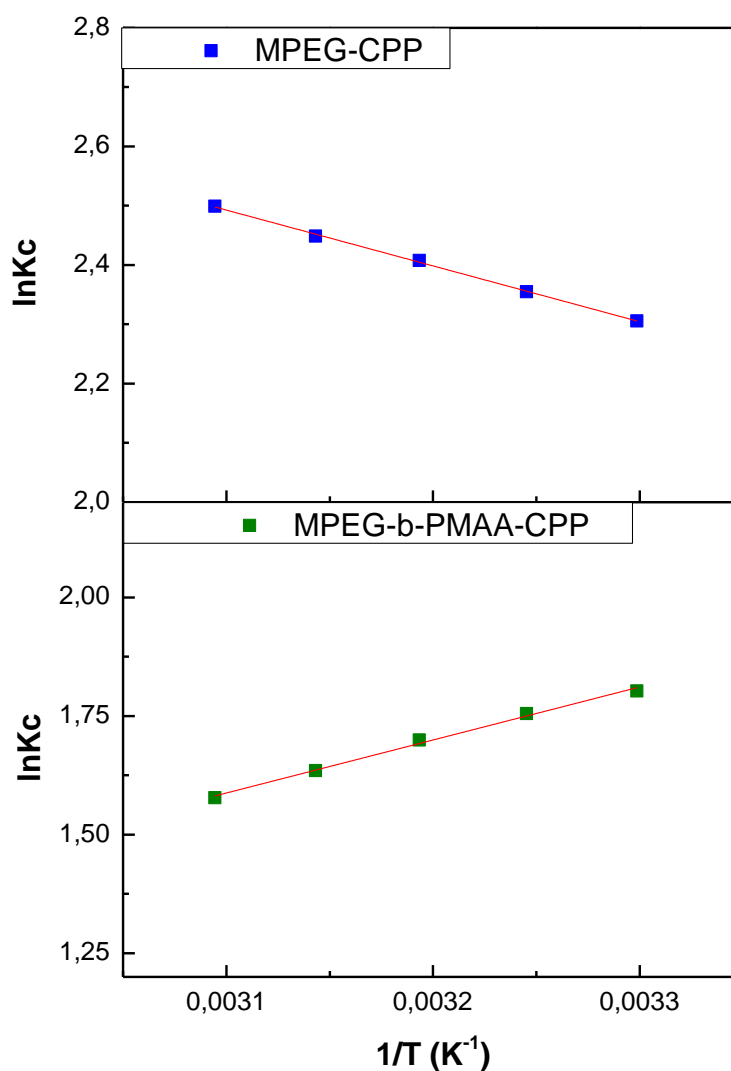


Figura 50 - Ajuste linear as equações termodinâmicas para adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa

Tabela 17 - Parâmetros do ajuste linear das equações termodinâmicas para a adsorção de MPEG-CPP em MMT sódica dispersa em fase aquosa.

Referência	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$r^2$	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	T (K)
MPEG-CPP	-1864,45	10,72	0,99907	-5112,81	303,15
				-5166,38	308,15
				-5219,96	313,15
				-5273,54	318,15
				-5327,11	323,15
MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP	2213,23	-3,72	0,99547	3340,14	303,15
				3358,72	308,15
				3377,31	313,15
				3395,90	318,15
				3414,48	323,15

Analisando-se os resultados da Figura 50, bem como na Tabela 17, pode-se verificar que o ajuste linear dos dados as equações termodinâmicas foi satisfatório apresentando um bom coeficiente de correlação tanto para o MPEG-CPP, quanto para o MPEG-*b*-PMAA-CPP na MMT é o de Langmuir.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos indicam que a adsorção de MPEG-CPP na MMT é um processo exotérmico, com ganho de entropia e espontâneo nas temperaturas observadas. Esses resultados corroboram com o mecanismo proposto pela literatura sobre adsorção de macromoléculas lineares, não iônicas e flexíveis através de mecanismos de dessorção de várias moléculas de água da superfície da argila e posterior adsorção da macromolécula conformada sob a superfície do sólido em trechos estirados, (“trains”), alças (“loops”) e caudas livres (“tails”), presente inicialmente na fase aquosa na conformação de novelo aleatório (THENG, 1982). Dessa forma, o ganho global de entropia e altas energias de adsorção são esperados, conforme observado neste trabalho. Adicionalmente ordem dos valores observados para entropia, entalpia e energia livre corroboram com os relatados na literatura para poli(etileno glicóis) de diferentes pesos moleculares em MMT (PARFITT; GREENLAND, 1970).

Já para a adsorção de MPEG-*b*-PMAA-CPP na MMT, os valores observados na Tabela 17 indicam um processo endotérmico, com pequena redução de entropia e não

espontâneo nas temperaturas observadas. Esta alteração de comportamento quando comparado com seu precursor MPEG-CPP pode estar relacionada à presença do bloco ionizável de PMAA, pois interações de poliânions com esmectitas geralmente resultam em processos floculação e adsorção guiada por troca iônica, troca de ligantes, pontes de hidrogênio ou ainda por interações combinadas com cátions e moléculas de água (THENG, 2012). Esse processo sofre grande influência de pH, força iônica e temperatura, devido a reversibilidade da formação do complexo, bem como da ionização dos grupos ácidos do PMAA.

### **5.2.2. Avaliação da partição dos macroagentes RAFT no meio via planejamento de experimentos.**

Apesar do estudo apresentado anteriormente definir tanto qualitativamente quanto quantitativamente os principais parâmetros da adsorção de MPEG-CPP e de MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT, estas informações tem abrangência restrita para auxiliar o entendimento da partição dos macroagentes no meio reacional considerando-se as condições utilizadas nas polimerizações em emulsão “*ab-initio*”, pois descrevem o evento avaliando-se as variáveis isoladamente. Como nas polimerizações RAFT em emulsão “*ab-initio*”, trabalham-se com diversas variáveis simultaneamente tais como temperatura bem acima da do estudo termodinâmico realizado e variações de pH ao longo do processo em função dos subprodutos da decomposição térmica do iniciador radicalar, uma avaliação do efeito das condições de processo sobre a adsorção de MPEG-CPP e de MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT faz-se necessária para prever a partição dos macroagentes RAFT na fase aquosa e na superfície da argila, bem como a avaliação da estabilidade coloidal do sistema.

Para uma primeira análise dos efeitos, e avaliação da presença de curvatura no modelo empírico linear, foi realizado um planejamento fracionado do tipo  $2^{4-1}$  com 6 replicas nos pontos centrais. Neste planejamento foi possível avaliar o efeito das variáveis pH, concentrações iniciais de MPEG-CPP e de MPEG-*b*-PMAA-CPP, concentração de MMT e temperatura sobre 3 respostas sendo estas o diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ), potencial zeta e quantidade adsorvida de MPEG-CPP ou de MPEG-*b*-PMAA-CPP no equilíbrio ( $q_e$ ).

Os dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionado envolvendo o MPEG-CPP foram tratados estatisticamente e os resultados quanto ao ajuste dos dados ao modelo linear empírico, bem como a avaliação da significância e do impacto dos efeitos principais sobre as variáveis resposta, encontram-se apresentados respectivamente na Tabela 18 e nas Figuras 51, 52 e 53.

Tabela 18 - Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial fracionado do sistema MPEG-CPP/MMT.

Respostas	R <sup>2</sup>	F (ANOVA) <sup>a</sup>	
		Efeitos	Interações
Dp	99,99%	3486,24	2757,37
Potencial Zeta	99,79%	365,02	127,67
qe MPEG-CPP	99,04%	84,40	24,00

<sup>a</sup> F<sub>crit</sub> = 5,19 para  $\alpha = 0,05$ ;

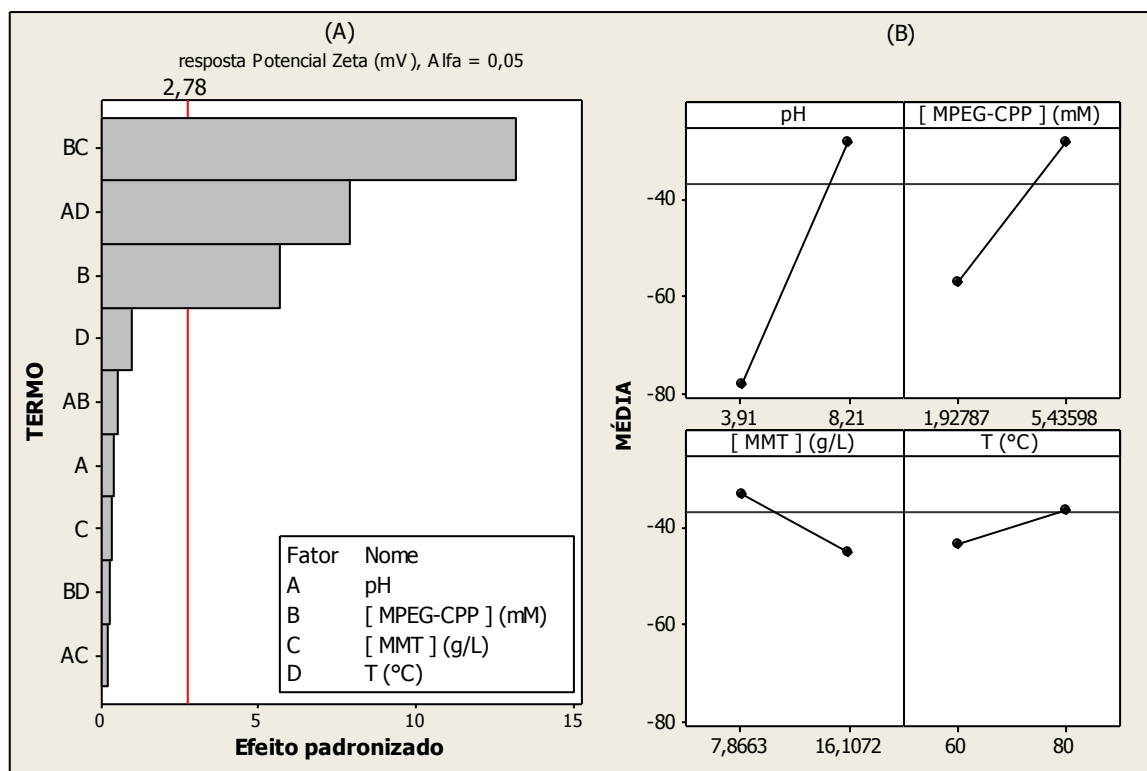


Figura 51 - Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Potencial zeta do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-CPP/MMT.

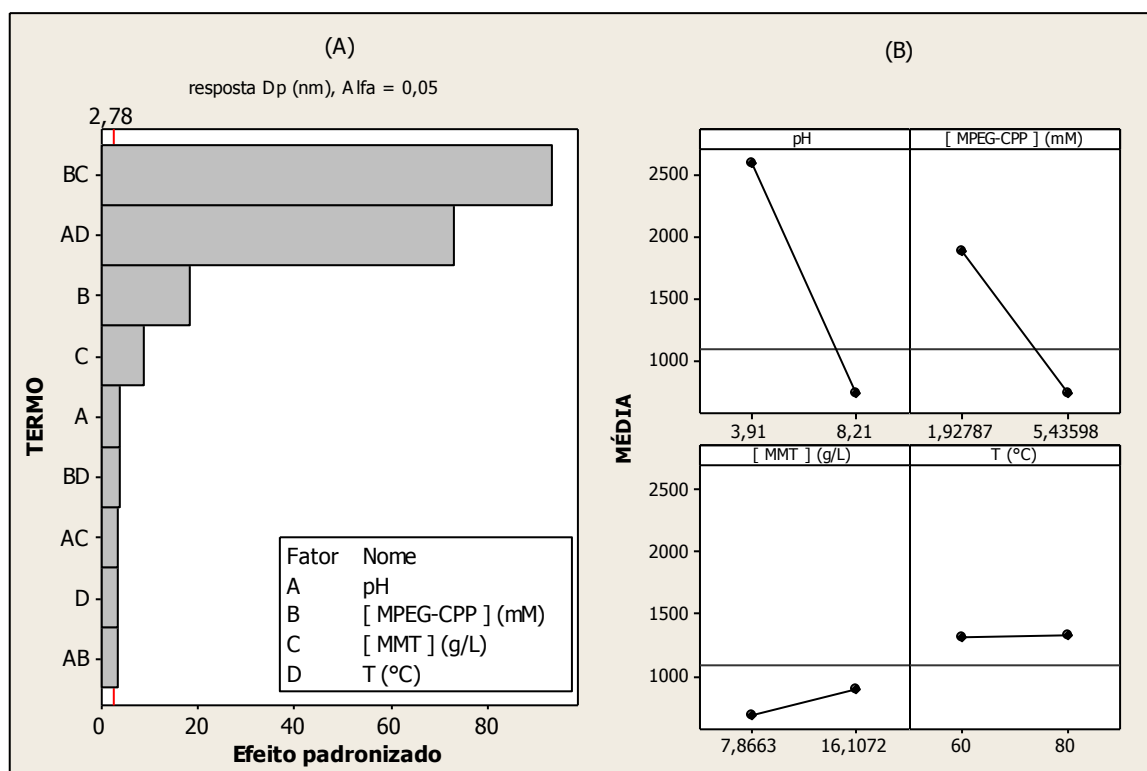


Figura 52 - Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Dp do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-CPP/MMT.

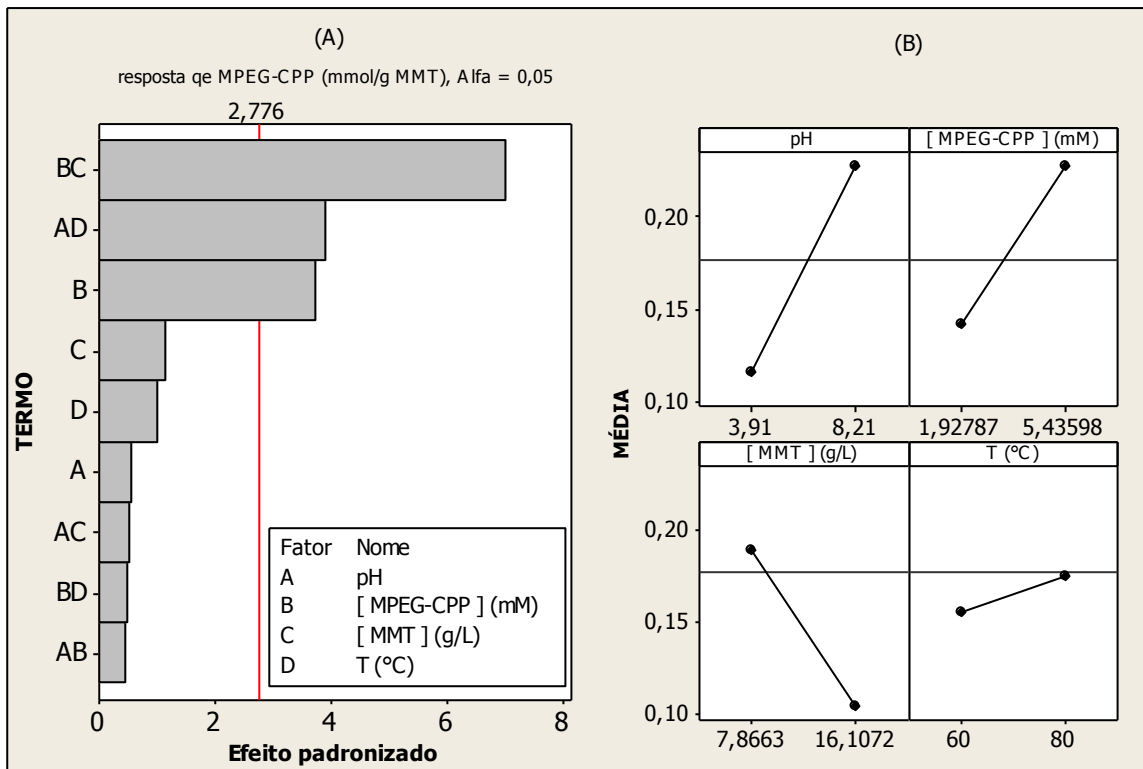


Figura 53 - Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta de MPEG-CPP do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-CPP/MMT.

Analisando-se os resultados da Tabela 18, pode-se verificar que os coeficientes de correlação dos dados aos modelos gerados para as três respostas revelam um bom ajuste e os valores de F tanto para os efeitos das variáveis isoladas, quanto para as interações entre as variáveis foram estatisticamente significativos ( $F > F_{\text{crítico}}$ ). Estes elevados valores mostram que as variáveis dependem significativamente dos fatores estudados. Adicionalmente, a significância evidenciada para as interações nos três modelos, de maior intensidade que as variáveis de forma isolada, revela que o modelo está em ponto de curvatura e que o estudo deve ser expandido para obtenção de um modelo quadrático mais adequado a este perfil (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010).

Analisando-se os resultados das Figuras 51, 52 e 53, no quadro de impacto das variáveis isoladas verifica-se que a temperatura e a concentração de MMT apresentam pequena ou nenhuma influência isoladamente para a variação de  $D_p$ , potencial zeta e da quantidade adsorvida de MPEG-CPP em MMT. No entanto, pela leitura dos gráficos de pareto, evidencia-se que as interações da concentração inicial de MPEG-CPP com a concentração de MMT (BC) e pH com temperatura (AD), apresentaram-se significativos. Dessa forma, estes resultados confirmam a necessidade da manutenção das quatro



variáveis na expansão para planejamento fatorial rotacionado, a fim de se verificar o ajuste ao modelo quadrático.

Os dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionado envolvendo o MPEG-*b*-PMAA-CPP foram tratados estatisticamente e os resultados quanto aos ajustes dos dados ao modelo linear empírico, bem como a avaliação da significância e do impacto dos efeitos principais sobre as variáveis resposta, encontram-se apresentados respectivamente na Tabela 19 e nas Figuras 54, 55 e 56.

Tabela 19 - Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial fracionado do sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT.

Respostas	R <sup>2</sup>	F (ANOVA) <sup>a</sup>	
		Efeitos	Interações
Dp	99,67%	88,55	124,60
Potencial Zeta	95,94%	10,46	4,51
qe MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP	99,99%	9134,99	897,68

<sup>a</sup> F<sub>crit</sub> = 5,19 para  $\alpha = 0,05$ ;

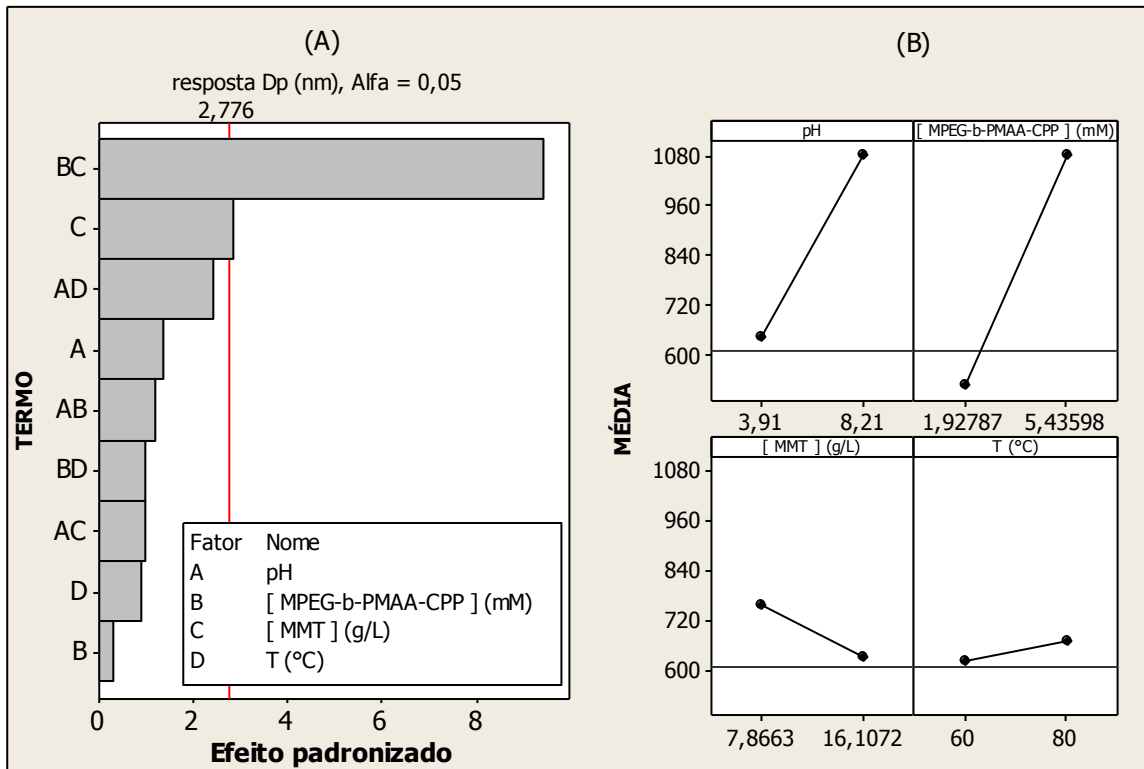


Figura 54 - Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Dp do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-b-PMAA-CPP/MMT.

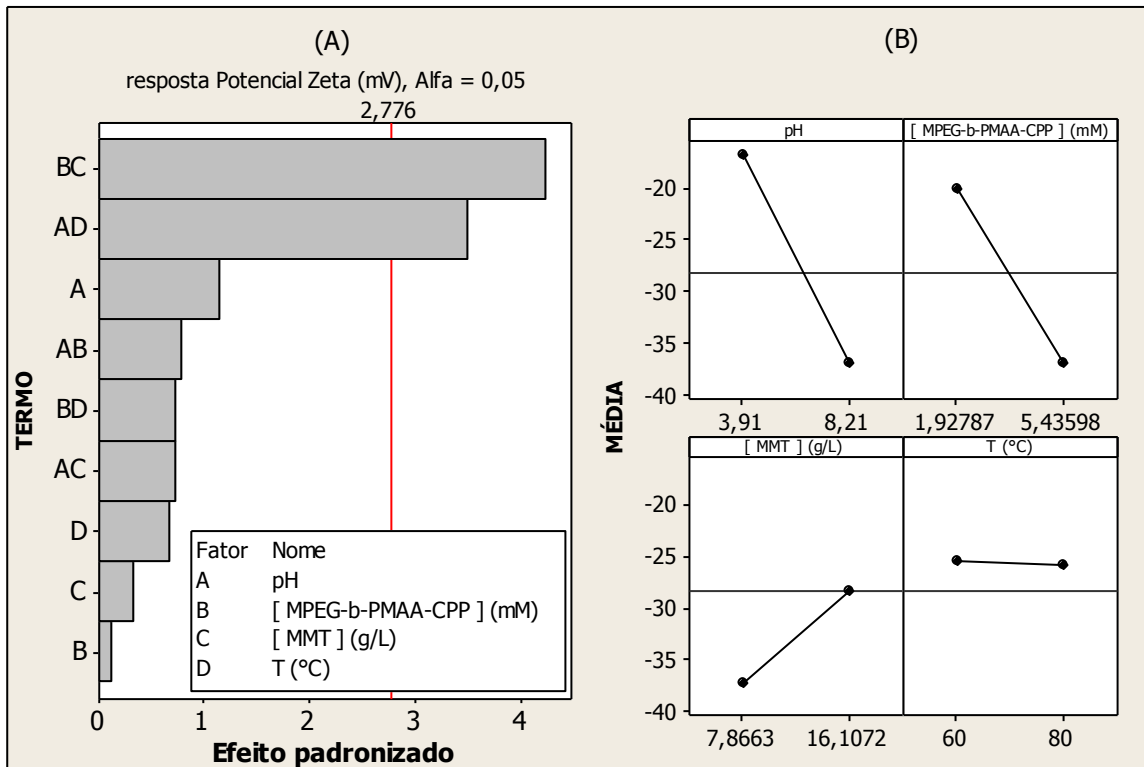


Figura 55 - Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta Potencial zeta do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-b-PMAA-CPP/MMT.

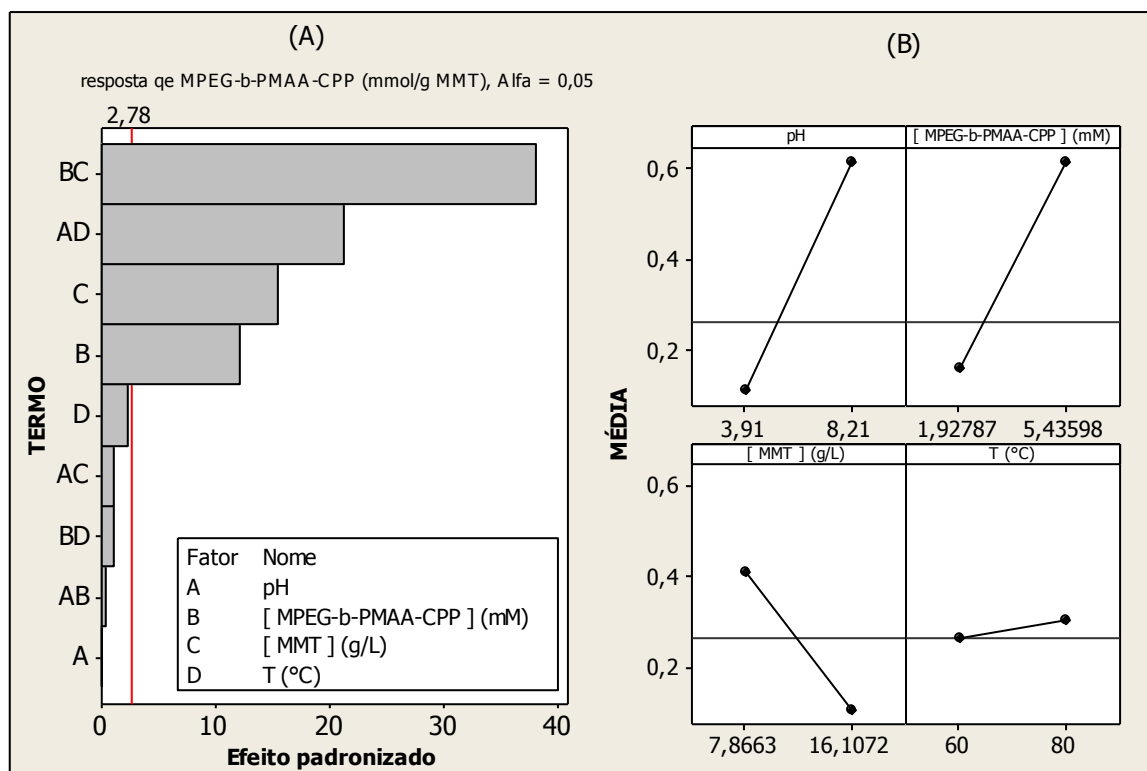


Figura 56 - Significância (A) e impacto das variáveis nos efeitos principais (B) para a resposta qe MPEG-*b*-PMAA-CPP do planejamento fatorial fracionado no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT.

Analisando-se os resultados da Tabela 19, pode-se verificar que os coeficientes de correlação para os modelos gerados para as três respostas revelam um bom ajuste e os valores de F tanto para os efeitos das variáveis isoladas, quanto para as interações entre as variáveis (excluindo-se para o potencial zeta) foram estatisticamente significativos ( $F > F_{\text{crítico}}$ ). Estes elevados valores mostram que as variáveis dependem significativamente dos fatores estudados. De forma similar ao observado para o planejamento fatorial fracionado com o MPEG-CPP, a intensidade das interações indicam a existência de curvatura e a necessidade da expansão do planejamento para verificação do ajuste a um modelo quadrático também para o sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP / MMT.

Analisando-se os resultados das Figuras 54, 55 e 56, verifica-se no quadro de impacto das variáveis isoladas que também para o MPEG-*b*-PMAA-CPP, tanto a temperatura quanto a concentração de MMT apresentam pequena ou nenhuma influência isoladamente. De forma análoga, os resultados apresentados nos gráficos de pareto evidenciam que as interações da concentração inicial de MPEG-*b*-PMAA-CPP com a concentração de MMT (BC) e pH com temperatura (AD), apresentaram-se significativos

para as variações de potencial zeta e quantidade adsorvida de macroagente RAFT em MMT. Dessa forma, estes resultados revelam mesma tendência para ambas macroagentes RAFT quanto à importância das interações e da manutenção das quatro variáveis avaliadas nas etapas subsequentes.

Para a obtenção do planejamento fatorial rotacionado, foram executados experimentos em duplicata nos pontos (+1 e -1) e seis réplicas nos pontos centrais. Os pontos rotacionados foram realizados numa proporção  $\pm\alpha$ , com  $\alpha$  igual à raiz quadrada do número de fatores, ou seja,  $\pm 2$ . Neste planejamento foi possível gerar as superfícies de respostas, utilizando modelos quadráticos completos, para as variações de Dp, potencial zeta e quantidade adsorvida de macroagente RAFT por MMT, com avaliação dos modelos pelo método de regressão e pelo teste F.

Os dados obtidos pelo planejamento fatorial rotacionado envolvendo o MPEG-CPP foram tratados estatisticamente e os resultados dos ajustes dos dados ao modelo quadrático empírico, encontram-se apresentados respectivamente na Tabela 20.

Tabela 20 - Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial rotacionado do sistema MPEG-CPP/MMT.

Variável Resposta	R <sup>2</sup>	F (ANOVA) <sup>a</sup>		
		Efeitos		
		lineares	quadráticos	Interações
Dp	84,56%	10,4	3,71	0,76
Potencial Zeta	68,07%	3,15	0,39	1,97
qe MPEG-CPP	89,49%	26,34	3,28	0,34

<sup>a</sup> F<sub>crit</sub> = 2,46 para  $\alpha = 0,05$

Analisando-se os resultados da Tabela 20, pode-se verificar que de uma forma geral os coeficientes de correlação apresentados pelos modelos gerados para as três respostas decaíram quando comparados com os do fatorial fracionado e mais especificamente para o potencial zeta, cuja queda foi mais acentuada. No entanto, para planejamentos fatoriais rotacionados contendo um número elevado de variáveis e número reduzido de pontos centrais, coeficientes de correlação em torno de 70% são frequentemente relatados para processos químicos e bioquímicos complexos, sendo considerados aceitáveis (ISMAIL;

BOYACI, 2007). Adicionalmente, como o objetivo deste estudo no presente trabalho não é desenvolver plenamente a metodologia de superfície de resposta, em que se busca a otimização dos resultados percorrendo a superfície e validando os pontos desse caminho, mas sim ter uma estimativa da partição dos macroagentes RAFT no meio e o impacto disso na estabilidade coloidal, estes resultados não comprometem a avaliação. Verifica-se na Tabela 20 que os valores de F tanto para os efeitos das variáveis isoladas, foram estatisticamente significativos ( $F > F_{\text{crítico}}$ ). Exceto para o potencial zeta, os efeitos quadráticos foram igualmente significativos, o que não foi observado para as interações delas. Esses resultados reforçam que a escolha de um modelo quadrático foi uma decisão acertada para melhor descrever os eventos.

As curvas de nível de pH vs T para a variação de Dp, potencial zeta e quantidade adsorvida de MPEG-CPP em MMT geradas a partir do modelo ajustado e de valores fixados de concentração inicial de MPEG-CPP e de MMT a serem empregados nos ensaios de polimerização em emulsão, encontram-se apresentadas nas Figuras 57, 58 e 59.

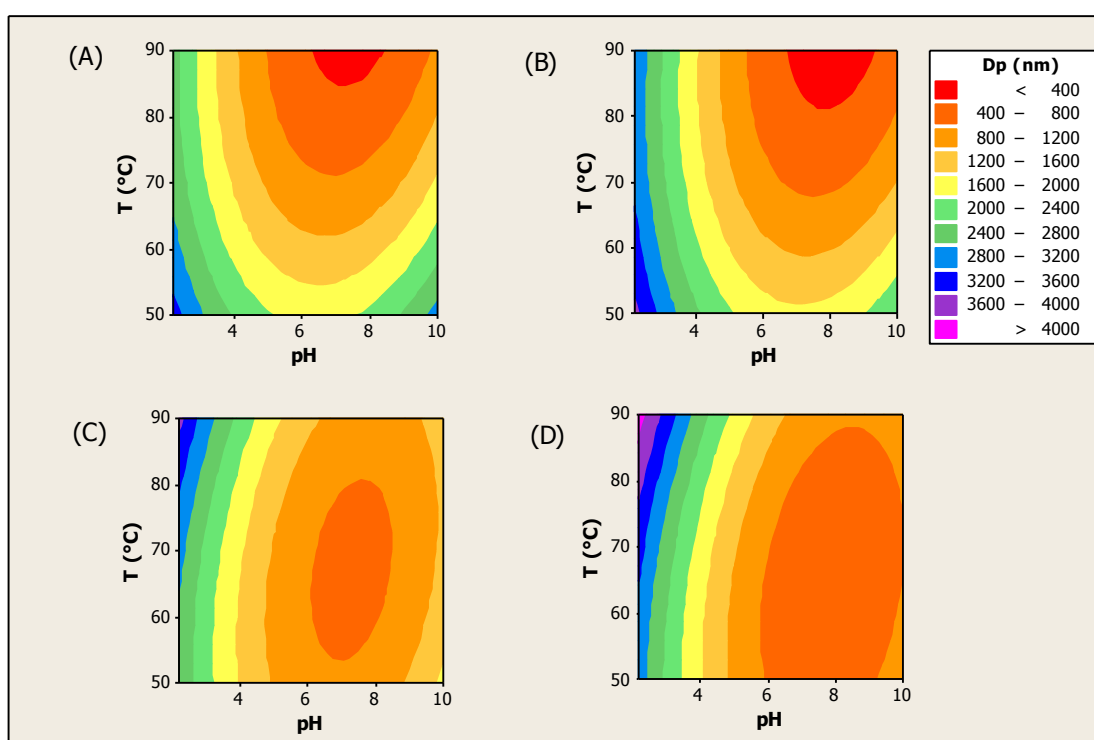


Figura 57 - Curvas de nível do Dp no sistema MPEG-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 57, pode-se verificar que em todos os quatro casos de combinações de concentrações iniciais de MPEG-CPP e MMT, as variações de Dp são mais sensíveis ao pH do que a temperatura para o sistema mediado por MPEG-CPP, sendo a faixa ótima obtida em pH's alcalinos. Para a temperatura empregada no processo de polimerização em emulsão deste trabalho, valores de 400-1200 nm do complexo MPEG-CPP / MMT devem ser esperados para as faixas de pH de 6-8 mas notadamente tendem a valores que podem chegar até 3600nm, em pH's menores que 6. Este efeito deletério pode ser associado a própria natureza da suspensão de MMT em água. De acordo com a literatura, as lamelas de MMT em suspensão podem interagir nas formas de superfície/superfície, superfície/aresta e aresta/aresta dependendo da concentração de sólidos e do pH do meio (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). Especificamente para pH abaixo de 6, coagulações espontâneas na forma de aresta/superfície ou “castelo de cartas” são frequentemente observadas (LAGALY; ZIESMER, 2003).

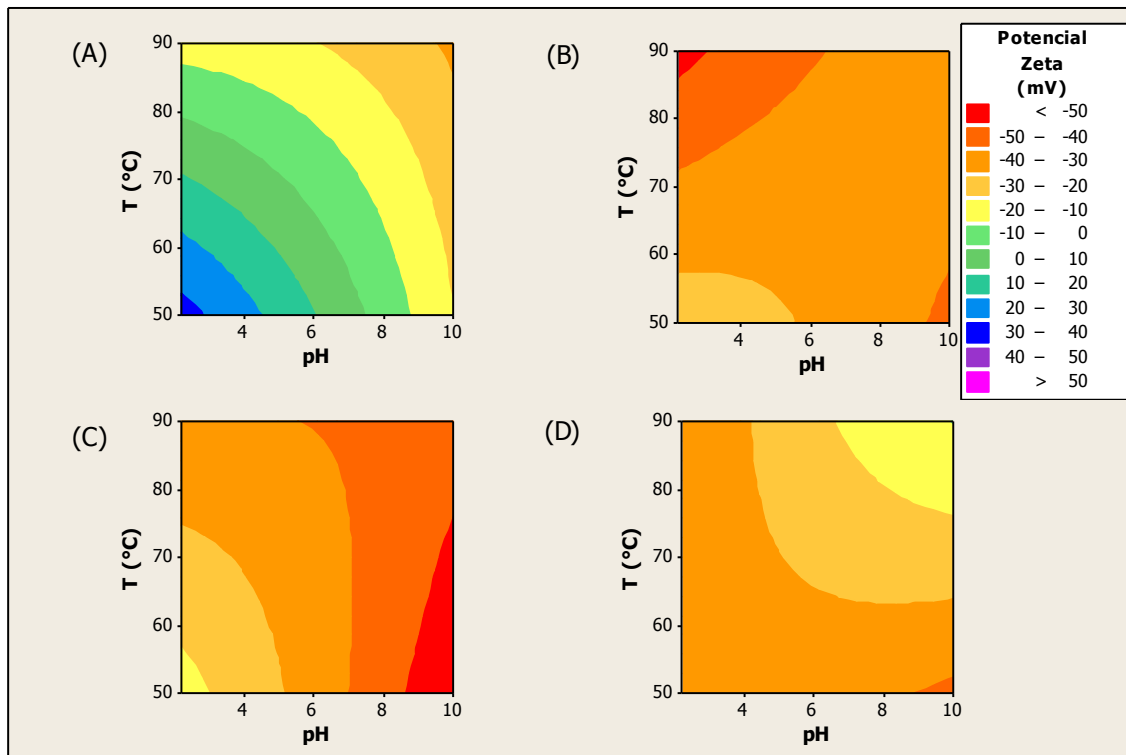


Figura 58 - Curvas de nível do potencial zeta no sistema MPEG-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 58, pode-se verificar que exceto para o caso (A), as demais combinações de concentrações iniciais de MPEG-CPP e MMT, apresentaram uma ampla faixa de potenciais zeta com valores altos em módulo. Para a temperatura de 70°C empregada no processo de polimerização em emulsão, valores de -20 a -50 mV para o complexo MPEG-CPP / MMT devem ser esperados para a faixa de pH de 2-10. No caso específico do caso A, em que as concentrações de MMT e de MPEG-CPP iniciais são baixas, verifica-se um gradiente de potenciais zeta passando de valores positivos para negativos na mudança de pH de ácido para alcalino. De acordo com a literatura, condições ótimas de floculação são frequentemente observadas quando quantidades de macromoléculas introduzidas no meio conseguem neutralizar as cargas da MMT ou conduzir o potencial zeta dela para perto de 0 (BOLTO; GREGORY, 2007). Adicionalmente, mesmo em baixas concentrações, macromoléculas não iônicas tem a habilidade de promover floculação da MMT mesmo em concentrações baixas, pois uma molécula pode promover ligações interlamelares via adsorção e esta adsorção notadamente altera o volume da camada dupla elétrica, reduzindo os valores de potencial zeta (THENG, 2012).

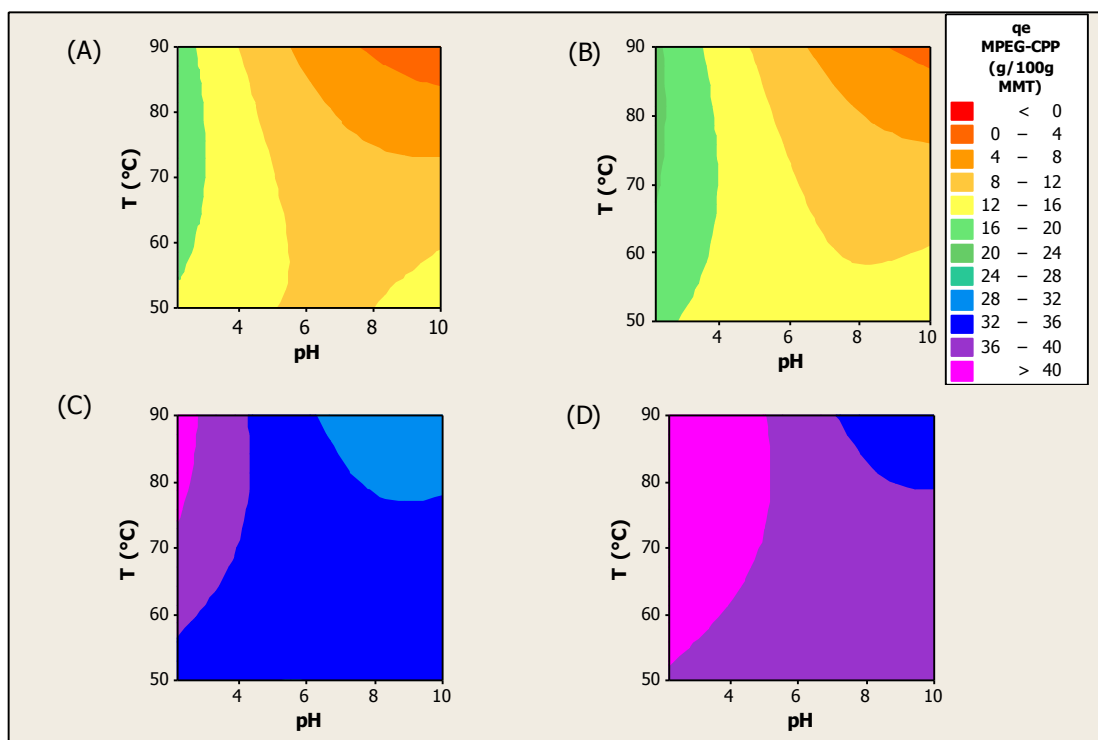


Figura 59 - Curvas de nível de  $q_{e\text{ MPEG-CPP}}$  no sistema MPEG-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 59, pode-se verificar que em todos os quatro casos de combinações de concentrações iniciais de MPEG-CPP e MMT, as variações de  $q_e$  MPEG-CPP são mais sensíveis ao pH do que a temperatura para o sistema mediado por MPEG-CPP, sendo a faixa ótima obtida em pH's ácidos. Adicionalmente, verifica-se o incremento significativo na quantidade adsorvida de MPEG-CPP no equilíbrio para os casos de maior concentração inicial de MPEG-CPP. Para a temperatura empregada no processo de polimerização em emulsão deste trabalho, valores de 8-12 e 36-40g MPEG-CPP adsorvidos /100g MMT devem ser esperados para as faixas de pH de 6-8. No entanto, em pH ácidos estes valores que podem chegar a faixas de 12-20 e acima de 40g MPEG-CPP adsorvidos /100g MMT, para os níveis de 0,44 e 4,4 mM de MPEG-CPP iniciais respectivamente. O efeito positivo do incremento da concentração de MPEG-CPP para a magnificação da quantidade adsorvida bem como a ordem de grandeza dos valores de  $q_e$  observados possuem concordância com os apresentados no estudo de isotermas de adsorção. Apesar de pH's ácidos terem efeito deletério quanto ao grau de dispersão e mobilidade da MMT, por conseguinte impactando teoricamente na disponibilidade de sítios ativos para adsorção, a tendência de observada de aumento de  $q_e$  MPEG-CPP para baixos pH's, pode estar associado ao favorecimento do tipo de interação que rege esse processo envolvendo moléculas a base de poli(etileno glicóis). De acordo com a literatura, macromoléculas e polímeros hidrofílicos são adsorvidos pela superfície da MMT predominantemente via interações do tipo íon-dipolo, porém dependendo das condições do meio, fortes ligações por meio de pontes de hidrogênio entre os grupos silanol e os oxigênios presentes nas cadeias dos polímeros não iônicos podem ser estabelecidas (THENG, 2012). Quanto mais ácido for o pH, maior é a tendência de os oxigênios dos grupos siloxanos estarem protonados, convertendo-os a silanol.

Os dados obtidos pelo planejamento fatorial rotacionado envolvendo o MPEG-*b*-PMAA-CPP foram tratados estatisticamente e os resultados dos ajustes dos dados ao modelo quadrático empírico, encontram-se apresentados respectivamente na Tabela 21.



Tabela 21 - Coeficiente de correlação de Pearson e teste F para os modelos propostos no planejamento fatorial rotacionado do sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT.

Variável Resposta	R <sup>2</sup>	F (ANOVA) <sup>a</sup>		
		Efeitos		
		lineares	quadráticos	Interações
Dp	72,61%	2,41	2,88	1,52
Potencial Zeta	75,55%	6,41	1,12	0,47
q <sub>e</sub> MPEG- <i>b</i> -PMAA-CPP	93,23%	29,35	1,69	2,62

<sup>a</sup> F<sub>crit</sub> = 2,46 para  $\alpha = 0,05$

Analisando-se os resultados da Tabela 21, pode-se verificar uma situação parecida à anteriormente relatada para os coeficientes de correlação do MPEG-CPP e o mesmo comentário é aplicável para os modelos obtidos com o sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT. Verifica-se na Tabela 21 que os valores de F para os efeitos das variáveis isoladas, foram estatisticamente significativos, exceto para Dp ( $F > F_{\text{crítico}}$ ). No entanto, como a diferença entre F<sub>Dp</sub> e F<sub>crit</sub> reside na última casa decimal, podemos considerá-lo no estudo. Adicionalmente, somente os efeitos quadráticos para Dp, e as interações para q<sub>e</sub> MPEG-*b*-PMAA-CPP foram significativos. Esses resultados evidenciam um processo extremamente complexo com efeitos distintos gerados pelas variáveis para as respostas analisadas, reforçando que a escolha de um modelo quadrático foi uma decisão acertada para melhor descrever os eventos.

As curvas de nível de pH vs T para a variação de Dp, potencial zeta e quantidade adsorvida de MPEG-CPP em MMT geradas a partir do modelo ajustado e de valores fixados de concentração inicial de MPEG-CPP e de MMT a serem empregados nos ensaios de polimerização em emulsão, encontram-se apresentadas nas Figuras 60, 61 e 62.

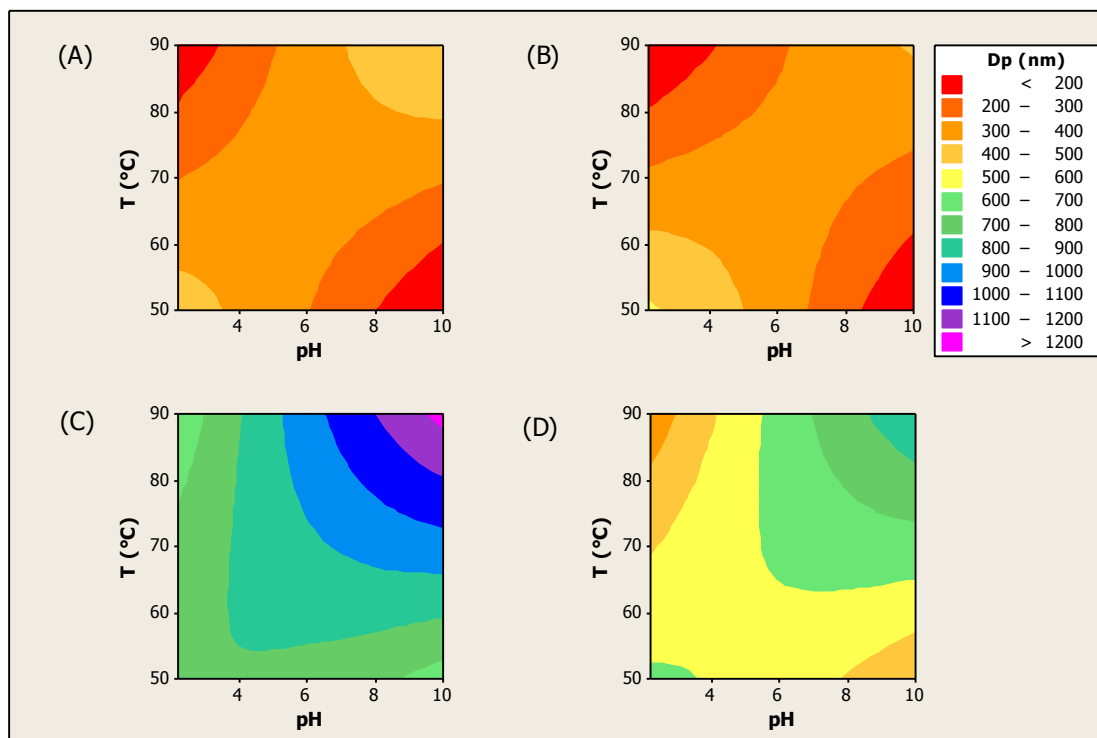


Figura 60 - Curvas de nível de Dp no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 60, pode-se verificar que em todos os quatro casos de combinações de concentrações iniciais de MPEG-*b*-PMAA-CPP e MMT, as variações de Dp são sensíveis as interações de pH e temperatura, sendo a faixas ótimas obtidas em pHs próximos ao neutro e temperaturas na faixa de 70°C. Adicionalmente, verifica-se o efeito deletério em Dp os casos de maior concentração inicial de MPEG-*b*-PMAA-CPP. Para a temperatura de 70°C empregada no processo de polimerização em emulsão, valores de 300-500 e de 500-1000 nm do complexo MPEG-*b*-PMAA-CPP / MMT devem ser esperados para as faixas de pH de 2-10 para as respectivas concentrações iniciais de 0,44 e 4,4 mM de MPEG-*b*-PMAA-CPP. Estes resultados revelam uma resposta de Dp completamente diferente para o sistema contendo MPEG-*b*-PMAA-CPP quando comparado com o análogo contendo MPEG-CPP. Esta interação acentuada de pH vs temperatura, bem como o efeito deletério promovido pelo aumento de concentração inicial de macroagente RAFT em Dp pode estar relacionado a natureza do bloco ionizável de PMAA contido nesta macromolécula. De acordo com a literatura, macromoléculas ou polímeros carregados negativamente podem potencialmente promover a floculação de suspensões de MMT em água e sua intensidade está intimamente relacionada com a

concentração da macromolécula, do pH e da força iônica do meio (THENG, 2012). Vale ressaltar contudo, que o sistema contendo MPEG-*b*-PMAA-CPP mostrou-se capaz de obter dispersões com menores  $D_p$  do complexo macroagente RAFT/MMT que o sistema contendo MPEG-CPP, em todas as condições experimentais de polimerização simuladas.

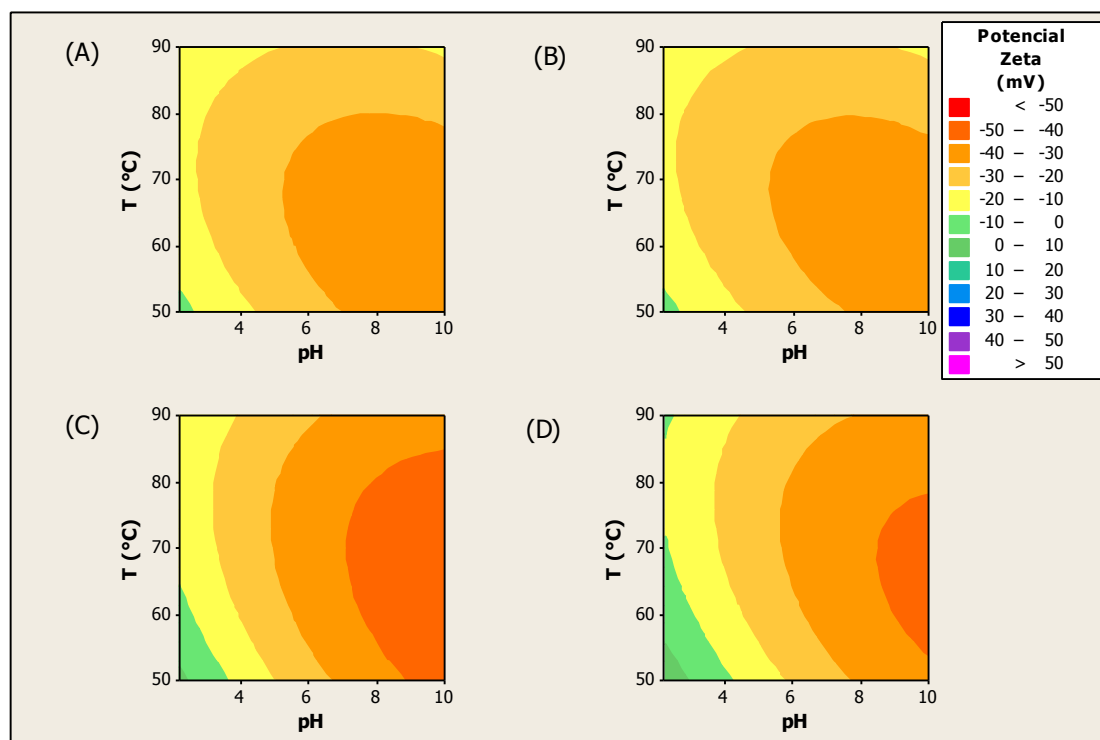


Figura 61 - Curvas de nível de Potencial zeta no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 61, pode-se verificar que diferentemente do observado para o sistema contendo MPEG-CPP, em todas as combinações de concentrações iniciais de MPEG-*b*-PMAA-CPP e de MMT, as variações de potencial zeta foram mais sensíveis ao pH do que à temperatura e apresentaram uma faixa abrangente de potenciais zeta com valores altos em módulo. Para a temperatura de 70°C e na faixa de pH de 2-6, valores de -10 a -30 mV para o complexo MPEG-CPP / MMT devem ser esperados. Todavia, estes valores de potencial zeta podem ser aumentados para a faixa de -30 a -50 mV nos pH's de 6-10. Esses resultados podem estar igualmente relacionados a natureza do bloco ionizável de PMAA contido MPEG-*b*-PMAA-CPP. De acordo com a literatura, a conformação de macromoléculas carregadas negativamente é altamente dependente de força iônica, passando de uma estrutura colapsada ou de novelo aleatório para eventualmente estirada. Essa alteração na

conformação possui impacto direto no potencial zeta do sistema, bem como na capacidade da macromolécula em induzir o sistema a estabilização ou floculação (BOLTO; GREGORY, 2007). Estas afirmativas são condizentes pois a ionização do bloco de PMMA é reversível ( $p_{KA}$  do MMA = 4,66) e a conformação da macromolécula na fase aquosa, bem como seu raio hidrodinâmico dependem destes fatores. Novamente, verifica-se que o sistema contendo MPEG-*b*-PMAA-CPP mostrou-se capaz de obter dispersões mais estáveis do ponto de vista do potencial zeta esperado para o complexo macroagente RAFT/MMT que o sistema contendo MPEG-CPP, em praticamente todas as condições experimentais de polimerização simuladas.

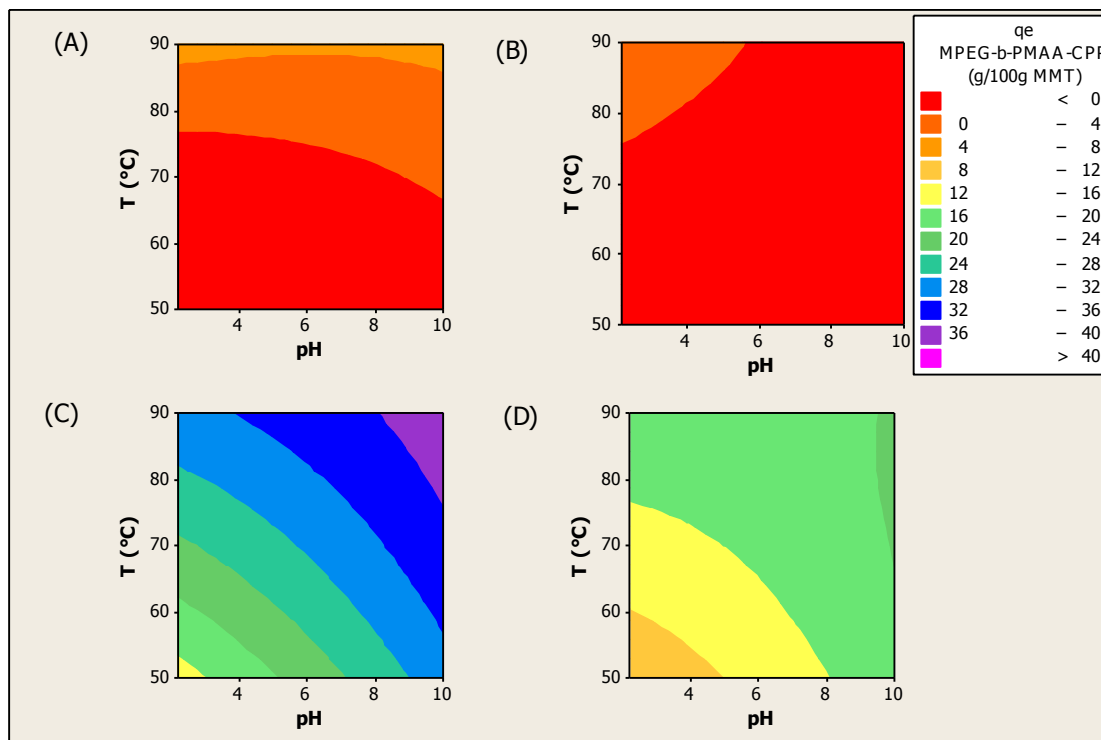


Figura 62 - Curvas de nível de  $q_e$  MPEG-*b*-PMAA-CPP no sistema MPEG-*b*-PMAA-CPP/MMT segundo modelo gerado no planejamento fatorial rotacionado para as variáveis temperatura e pH, mantendo fixos [MPEG-CPP] e [MMT] em: (A) 0,44 mM e 5 g/L; (B) 0,44 mM e 10 g/L; (C) 4,4 mM e 5 g/L; (D) 4,4 mM e 10 g/L

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 62, pode-se verificar que para as combinações envolvendo as concentrações iniciais de 0,44 mM de MPEG-*b*-PMAA-CPP, a quantidade de MPEG-*b*-PMAA-CPP adsorvida pode ser considerada desprezível em toda faixa observada de pH e de temperatura. Já para as combinações envolvendo concentrações iniciais de 4,4 mM de MPEG-*b*-PMAA-CPP, as variações de  $q_e$  MPEG-*b*-PMAA-CPP foram significativas e mais sensíveis ao pH do que a temperatura, sendo a faixa ótima obtida em

pH alcalino. Para a temperatura empregada no processo de polimerização em emulsão e para os níveis de 4,4 mM iniciais de MPEG-*b*-PMAA-CPP, valores de 12-28 g MPEG-*b*-PMAA-CPP adsorvidos /100g MMT devem ser esperados para as faixas de pH de 2-6 mas podem chegar as faixas de 20-36 g MPEG-*b*-PMAA-CPP adsorvidos /100g MMT, em pH acima de 6. O efeito acentuado da concentração inicial de MPEG-*b*-PMAA-CPP no sentido da magnificação da quantidade adsorvida bem como a ordem de grandeza dos valores de  $q_e$ , possuem concordância com os apresentados no estudo de isothermas de adsorção de MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT. De acordo com a literatura, a adsorção de macromoléculas negativamente carregadas por materiais minerais aumenta com o incremento da força iônica do meio e relata que uma certa quantidade de sais é necessária para que a adsorção propriamente dita aconteça (SIFERT; ESPINASSE, 1980; SHAVIV; RAVINA; ZASLAVSKY, 1988; THENG, 2012).

Do ponto de vista da quantidade adsorvida, pode-se concluir que o sistema contendo MPEG-*b*-PMAA-CPP apresenta uma menor quantidade adsorvida de macroagente RAFT que o sistema contendo MPEG-CPP, para todas as situações simuladas. Além disto, diferentemente do observado para o sistema contendo MPEG-CPP, dependendo da concentração inicial de macroagente RAFT no meio, praticamente todo MPEG-*b*-PMAA-CPP permanece livre na fase aquosa.

### **5.3. Obtenção de látices híbridos PS/MMT via polimerização RAFT em emulsão**

Nesta etapa do projeto foram sintetizados látices híbridos do tipo PS/MMT, utilizando tanto o MPEG-CPP quanto o MPEG-*b*-PMAA-CPP como macroagente RAFT de controle de massa molar e de estabilização coloidal, obtendo-se látices na ausência dos surfatantes convencionais. Foram avaliadas diferentes concentrações iniciais de cada macroagente RAFT e de MMT, bem como dois tipos de iniciadores hidrofílicos. Os parâmetros principais analisados nessa etapa foram a velocidade de consumo do monômero (conversão), diâmetro de partícula, potencial zeta e pH ao longo das reações de polimerização RAFT em emulsão conduzidas em sistema batelada.

### **5.3.1. Obtenção de látices híbridos PS/MMT via reações de polimerização RAFT em emulsão, mediadas pelo macroagente MPEG-CPP**

Estes sistemas apresentam um grau de complexidade elevado, tendo em vista a interação da cadeia de PEO com a MMT e a já relatada partição do macroagente MPEG-CPP entre a superfície da argila e a fase aquosa, evidenciada pelos estudos de adsorção deste trabalho (item 5.2). Adicionalmente, cadeias de PEO podem apresentar temperaturas de inversão de fase nas quais a solubilidade pode ser sensivelmente alterada, possibilitando a incorporação pela fase monomérica (SHI; SHAN; SHANG, 2013). Além disto, há relatos na literatura indicando que o MPEG-CPP possui boa solubilidade em estireno, sendo empregado de forma satisfatória em polimerizações em miniemulsão (FRANCO, 2010). Desta forma, a partição da molécula de MPEG-CPP na superfície da argila, bem como nas fases aquosa e monomérica deve ser esperada e possibilita a existência de mais de um mecanismo de nucleação, onde a predominância do tipo de mecanismo é função dos parâmetros de processo e da quantidade de macroagente RAFT presente em cada uma das fases.

Para uma melhor discussão e entendimento dos dados obtidos nas polimerizações mediadas pelo MPEG-CPP, a seguir são apresentadas de forma resumida as potenciais interações entre os principais componentes do sistema, a partição do MPEG-CPP no meio e os prováveis mecanismos de nucleação decorrentes dela, nas Figuras 63, 64, 65 e 66.

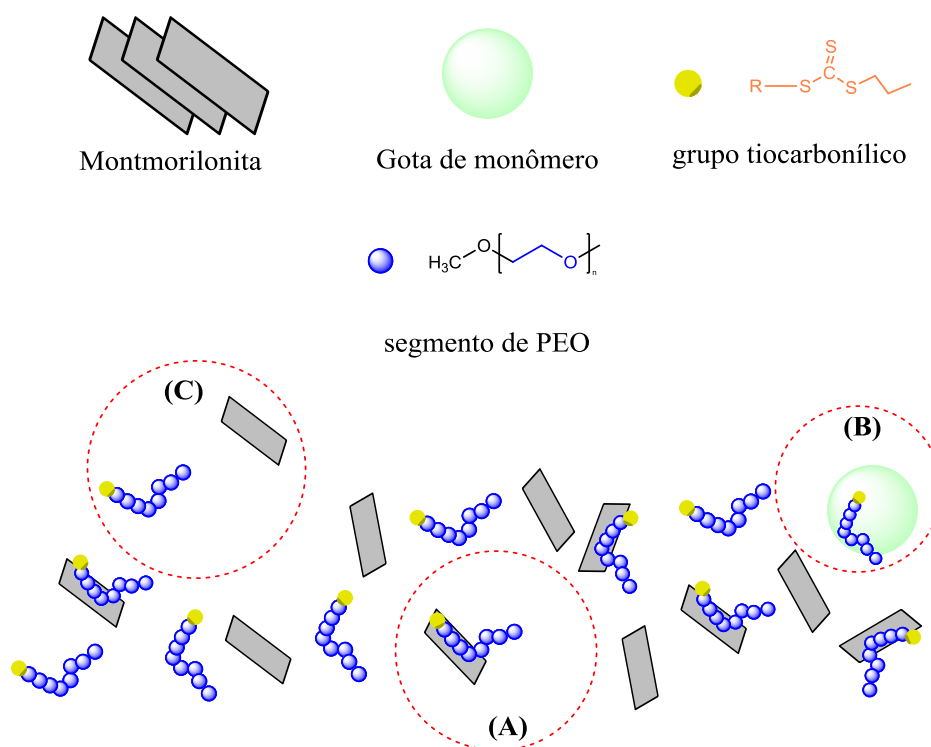


Figura 63 - Potenciais interações entre os componentes do sistema e a partição de MPEG-CPP no meio.

Observando a Figura 63, verifica-se que basicamente existem três componentes presentes no sistema com capacidade potencial de gerar sítios de nucleação para polimerização, sendo estes a superfície do complexo oriundo da adsorção de macroagente RAFT na nanocarga (A), as gotas de monômero (B) e a água (C). Os mecanismos propostos, considerando-se a existência de cada uma destas fases, encontram-se exemplificados nas Figuras 64, 65 e 66, respectivamente.

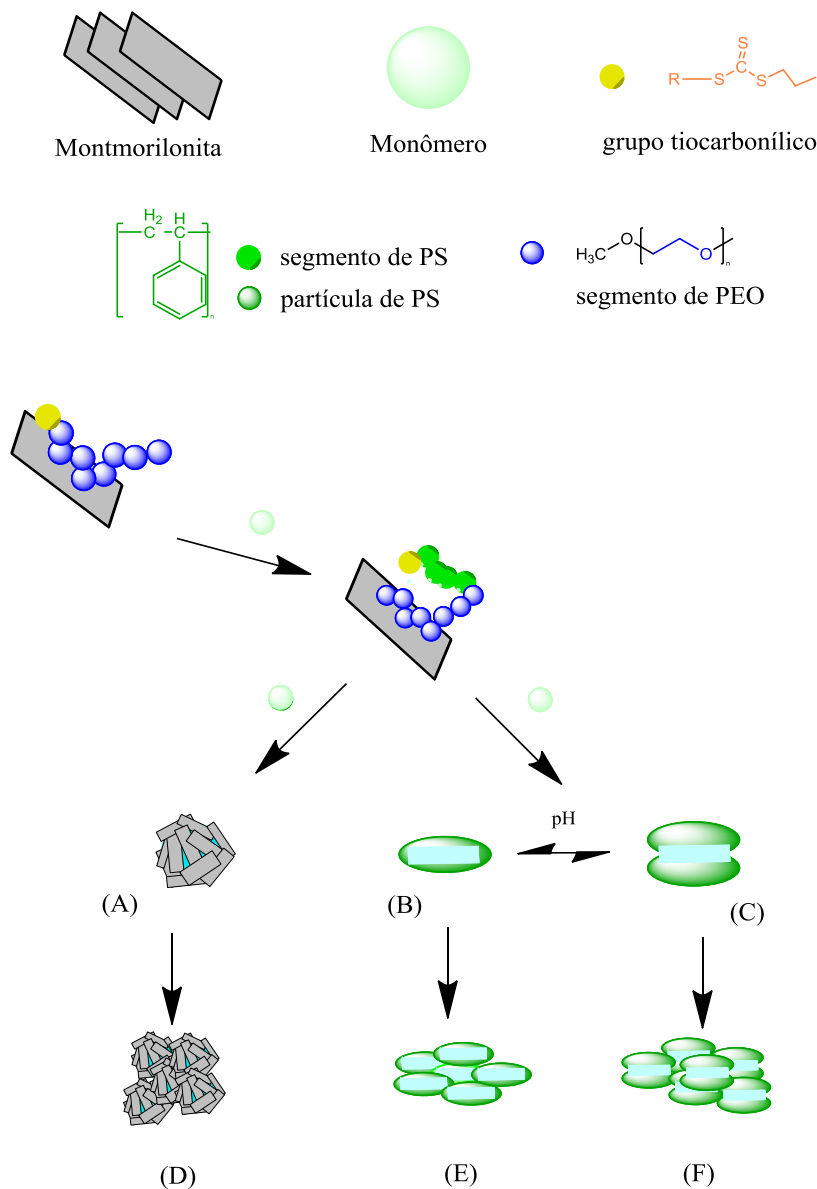


Figura 64 - Proposta de polimerização por nucleação a partir da superfície da argila para reação mediada por MPEG-CPP.

Na Figura 64, uma fração do MPEG-CPP encontra-se presente na superfície da nanocarga, através de interações físicas, permitindo a polimerização a partir da superfície da nanocarga. A medida que a conversão de estireno aumenta, caso o complexo nanocarga/macroagente RAFT/PS formado possua boa estabilidade coloidal, pode-se esperar a encapsulação total das lamelas (B) ou parcial (C). De acordo com a literatura, o pH altera sensivelmente a densidade eletrônica das arestas das lamelas, trecho exposto da estrutura octaédrica cujo comportamento é anfótero (LAGALY; ZIESMER, 2003). Dessa forma, caso cargas positivas sejam atribuídas a aresta, a adsorção de ânions dos iniciadores



radicalares empregados no estudo podem ocorrer via troca iônica e magnificar a polimerização pela superfície, favorecendo a encapsulação total, conforme apresentado em (B). Caso a estabilidade seja baixa nos primeiros instantes de crescimento dos oligômeros na superfície da argila, tendo em vista a ausência de surfatantes convencionais no meio, o complexo nanocarga/macroagente RAFT/PS tenderá a autoagregação para redução de tensões e ganho de estabilidade, promovendo a obtenção de estruturas “armadas” onde a partícula polimérica encontra-se recoberta pelas nanocargas inorgânicas, que promovem a estabilidade coloidal da partícula polimérica via “Pickering” (A) (COLVER; COLARD; BON, 2008; BOURGEAT-LAMI et al., 2010). Em todos os casos mencionados, a medida que a polimerização avança, a manutenção da estabilidade coloidal do complexo nanocarga/macroagente RAFT/PS torna-se cada vez mais importante. Relatos da literatura revelam que silicatos lamelares tais como laponita conferem alta capacidade de manutenção de estabilidade coloidal de partículas poliméricas de PS por estabilização via “Pickering”, na ausência de surfatantes convencionais, mesmo para altos teores de sólidos (BOURGEAT-LAMI et al., 2010). Apesar da relação de aspecto (relação comprimento vs espessura lamelar) menos favorável para estabilização de partículas pequenas quando comparada a laponita, resultados semelhantes foram recentemente relatados para MMT sódica (CHEN et al., 2012).

Caso haja perda de estabilidade coloidal ao longo da polimerização, o sistema tende a compensar reduzindo a área superficial por heterocoagulação dos PLSN, conforme exemplificado na Figura 64 em (D), (E) e (F), respectivamente.

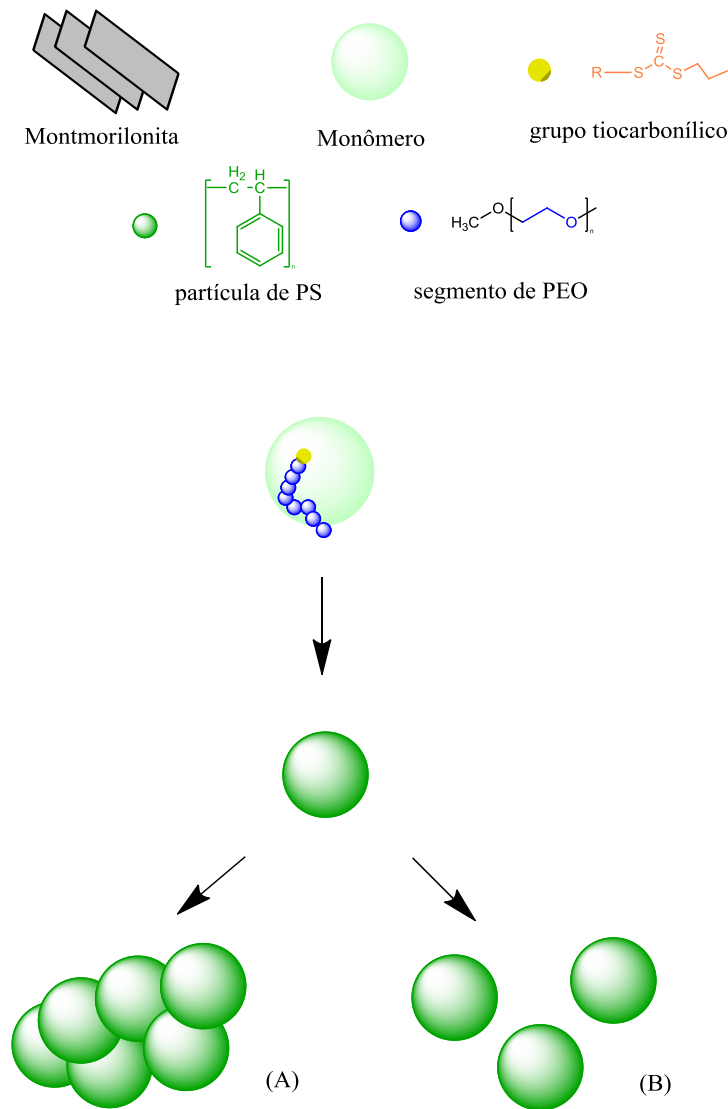


Figura 65 - Proposta de polimerização por nucleação a partir da gota de monômero para reação mediada por MPEG-CPP.

Na Figura 65, uma fração do macroagente MPEG-CPP encontra-se presente na gota de monômero a partir da qual a probabilidade da macromolécula participar da reação é pequena, devido à baixa captação de radicais pelas gotas de monômero em função da área superficial ser baixa. No entanto este mecanismo não deve ser desconsiderado, tendo em vista relatos recentes de grande incorporação de PEGs pela fase monomérica de S e MMA, em temperaturas de polimerização iguais a 85°C, bem próximas a utilizada neste trabalho (SHI; SHAN; SHANG, 2013). No caso da nucleação a partir da gota de monômero, a medida que a polimerização avança, há uma necessidade crescente de estabilização coloidal, onde as cadeias de PEO atuam como principal agente estabilizador. Dependendo

da quantidade de PEO presente na superfície, as partículas podem permanecer estáveis e dispersas no meio (B) ou sucumbir a uma heterocoagulação para redução de área superficial, com ganho de estabilidade coloidal (A). A literatura relata que o MPEG-CPP tem capacidade limitada para gerar látices estáveis quando empregado em processos de polimerização onde esse mecanismo predomina (FRANCO, 2010). No entanto, vale ressaltar a presença da MMT no sistema reacional, podendo contribuir potencialmente à estabilidade coloidal das partículas ao longo da reação, tendo em vista a habilidade dos silicatos lamelares em prover estabilização tipo “Pickering” em processos de polimerização onde a gota é o principal sítio de nucleação (miniemulsão) (BON; COLVER, 2007).

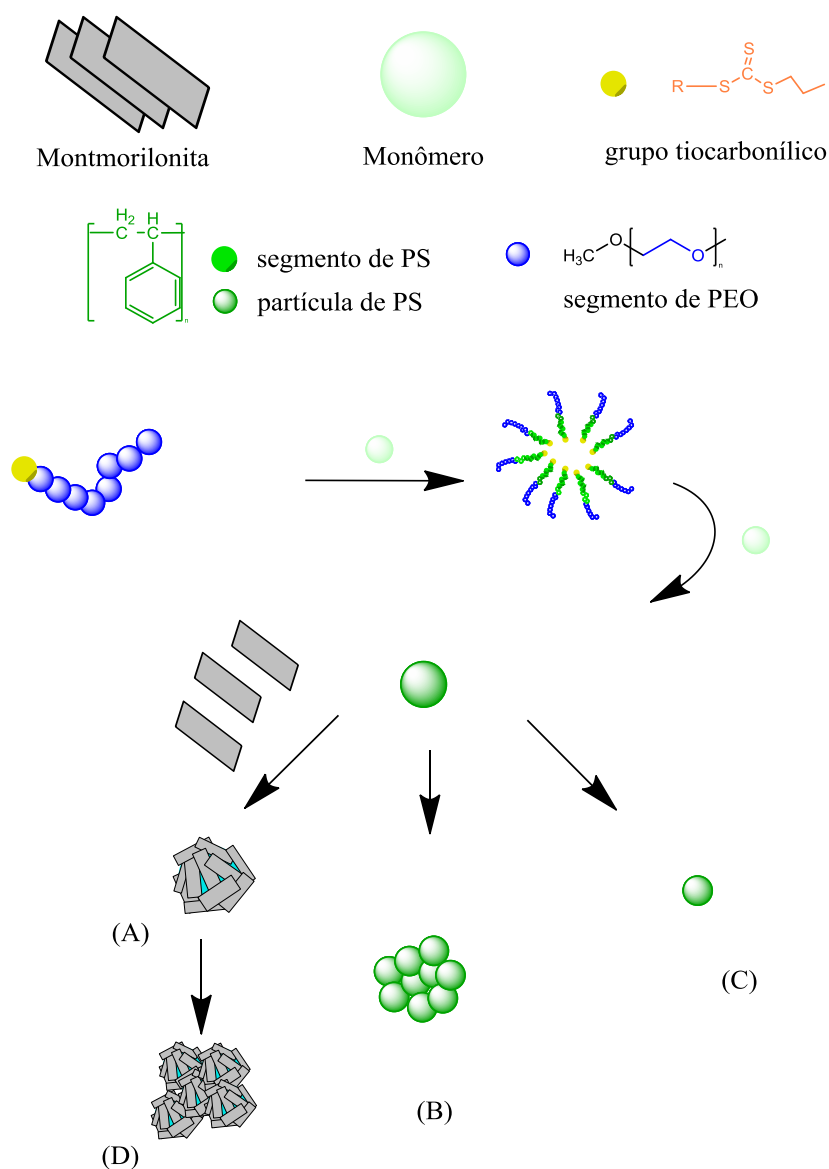


Figura 66 - Proposta de polimerização por nucleação a partir da autoagregação induzida para reação mediada por MPEG-CPP.

Na Figura 66, uma fração do macroagente MPEG-CPP está presente na fase aquosa, permitindo a autoagregação destas macromoléculas após atingir uma característica anfifílica, induzida pela adição de meros de estireno em sua cadeia, permitindo o mecanismo de nucleação homogênea RAFT “ab-initio”. De forma análoga a nucleação micelar em sistemas convencionais, o núcleo hidrofóbico gerado pelas macromoléculas anfifílicas autoagregadas pode se tornar sítio predominante de nucleação no meio, dependendo da quantidade de MPEG-CPP livre na fase aquosa e devidamente iniciada pelos radicais primários. Assim como discutido para o mecanismo de nucleação de gotas, o MPEG-CPP atua como principal agente de estabilização das partículas geradas e as observações feitas anteriormente quanto sua habilidade em estabilizá-las é igualmente importante para definir se as partículas permanecerão estáveis e dispersas no meio (C) ou irão sucumbir a uma heterocoagulação para redução de área superficial, com ganho de estabilidade coloidal (B). No entanto, neste mecanismo de nucleação, a medida que a polimerização avança, a estabilização coloidal destas partículas poliméricas torna-se cada vez mais crítica tendo em vista o efeito combinado da natureza hidrofóbica do PS e da grande quantidade de núcleos potencialmente gerados, com diâmetros diminutos, perfazendo uma área superficial global elevada. Dessa forma, adicionando-se a capacidade limitada do MPEG-CPP na estabilização de partículas de PS já citada à adsorção favorável do MPEG-CPP pela MMT nas condições de processo estudadas (conforme evidenciado no estudo de adsorção do item 5.2), a estabilização via “Pickering” das partículas poliméricas geradas por adsorção de MMT dispersa na fase aquosa durante a polimerização em emulsão (A), deve ser esperada e predominante no processo. Novamente, caso haja perda de estabilidade coloidal ao longo da polimerização, o sistema tende a compensar reduzindo área superficial por heterocoagulação dos PLSN, conforme exemplificado na Figura 66 em (D).

Nas Figuras 67 e 68, encontram-se apresentados os resultados de conversão, diâmetro médio de partículas, potencial zeta e pH para as reações empregando 0,44mM de MPEG-CPP e relação [macroRAFT]/[iniciador] igual a 4/1, variando-se a concentração de MMT, bem como o tipo de iniciador .

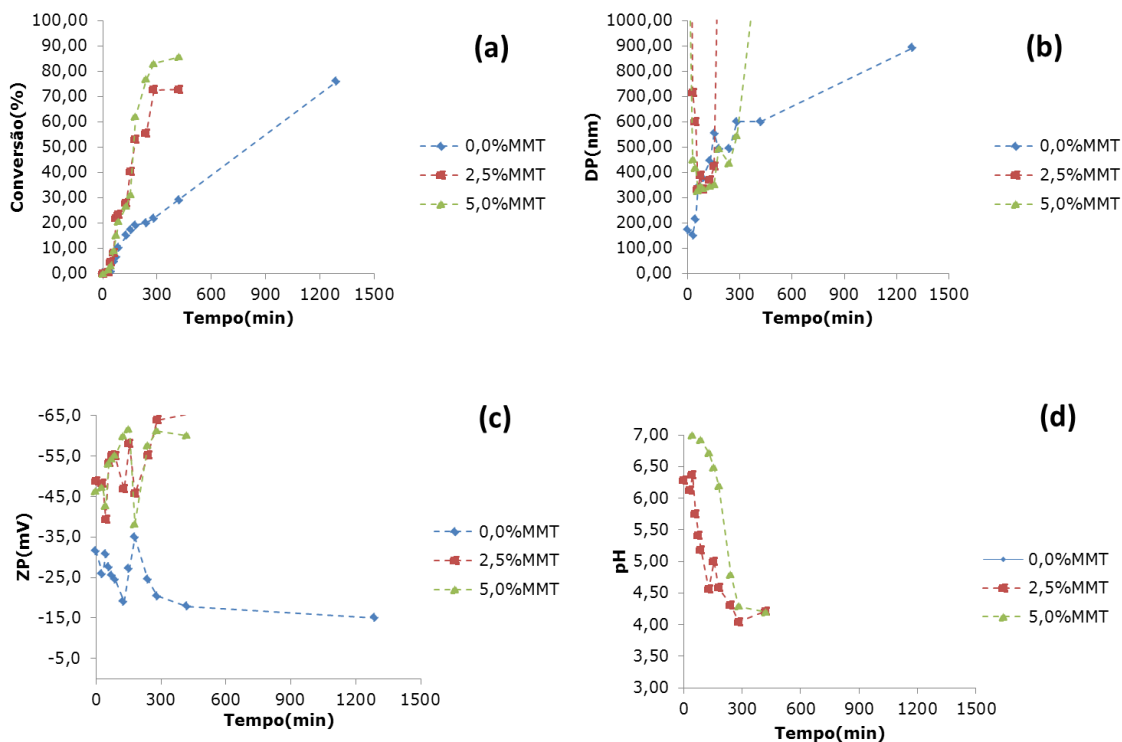


Figura 67 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG-CPP e iniciadas por APS, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 4/1.

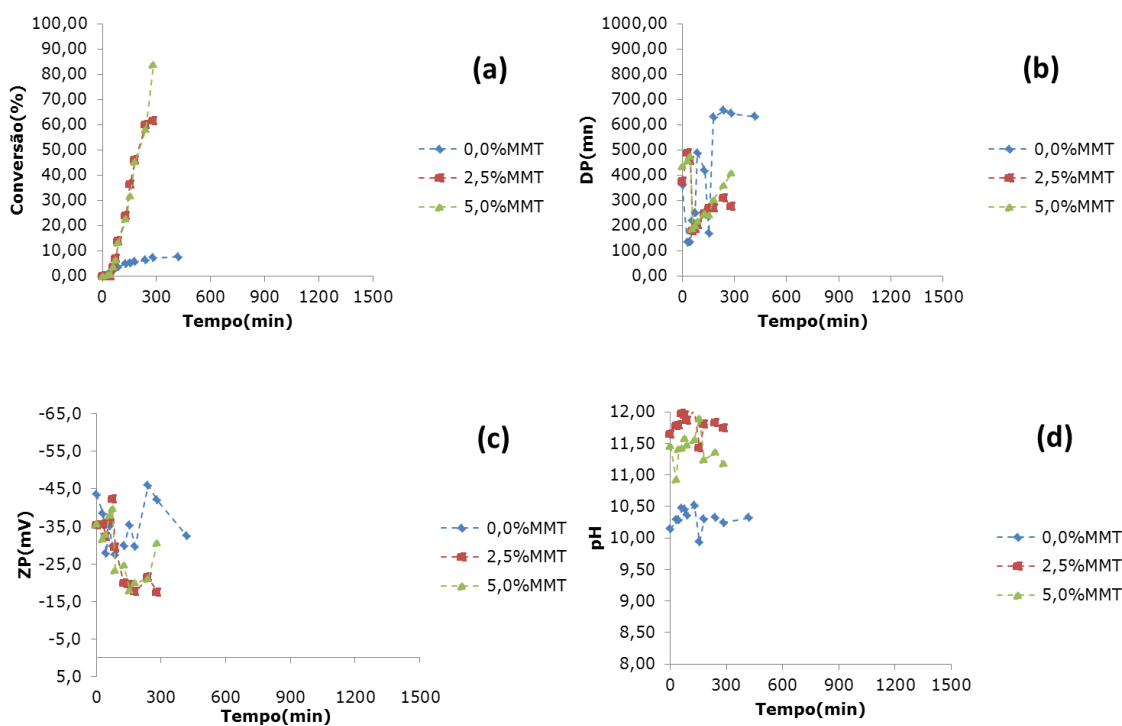


Figura 68 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG-CPP e iniciadas por ACPA, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 4/1.

Nas Figuras Figura 69 e Figura 70, encontram-se apresentados os resultados de conversão, diâmetro médio de partículas, potencial zeta e pH para as reações empregando 4,4mM de MPEG-CPP e relação [macroRAFT]/[iniciador] igual a 10/1, variando-se a concentração de MMT, bem como o tipo de iniciador.

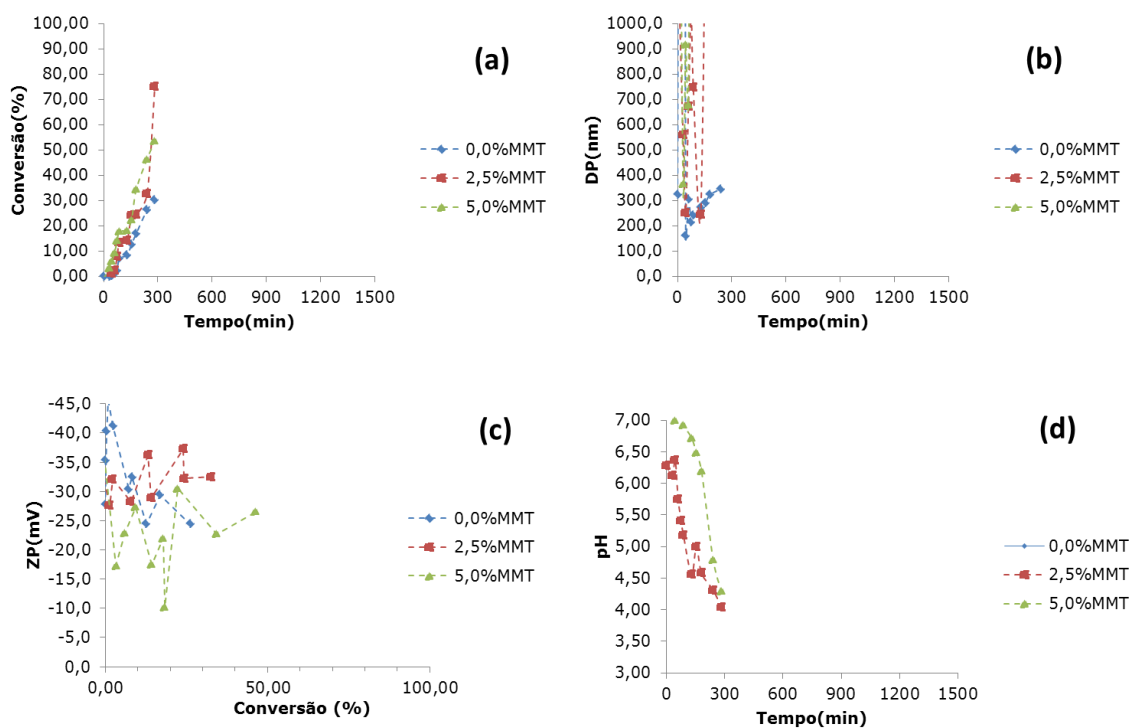


Figura 69 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG-CPP e APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.

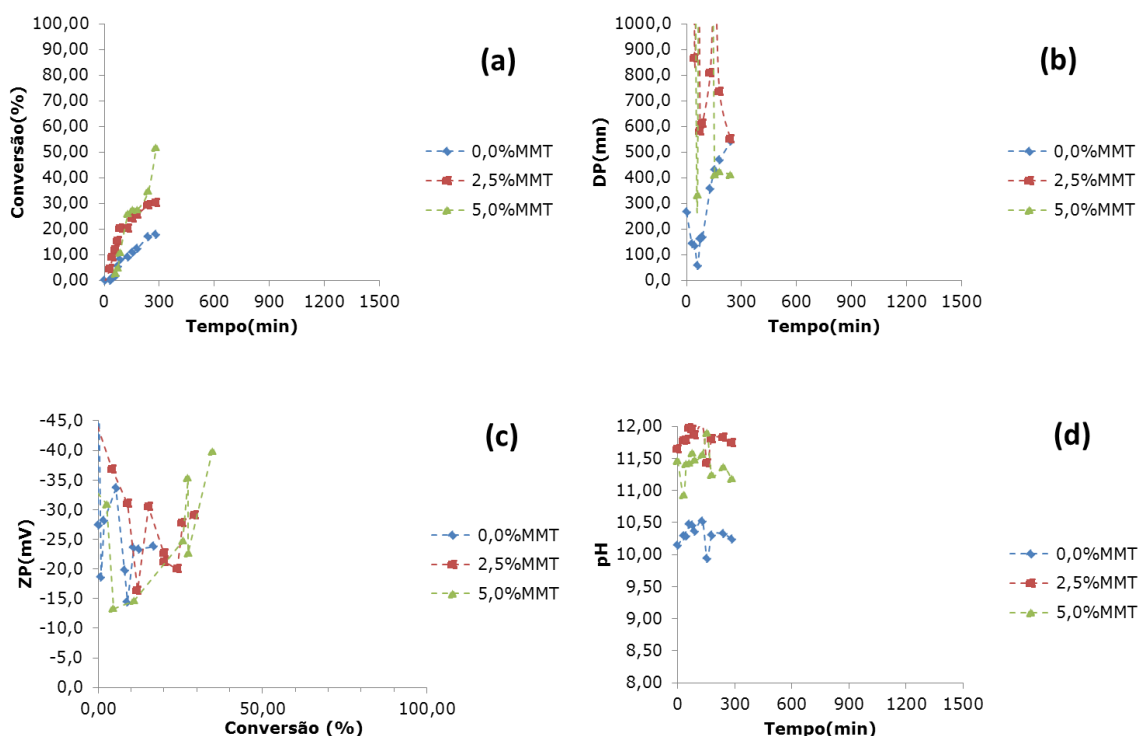


Figura 70 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG-CPP e ACPA, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 10/1.

Avaliando-se os resultados apresentados nas Figuras 67, 68, 69 e 70, verifica-se que na presença de MMT, valores mais elevados de conversão são obtidos para reduzidos tempos de reação, indicando uma alteração no perfil de velocidade de polimerização. Para as reações conduzidas a 0,44mM de MPEG-CPP, iniciadas por APS na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 4/1, verifica-se que a curva de PS apresenta uma evolução mais linear e lenta de conversão de estireno em função do tempo, enquanto que na presença de MMT, verifica-se uma evolução logarítmica e bastante acelerada. Altos valores de Dp com grandes oscilações são igualmente observados para estas reações, conduzidas na presença de MMT, transpondo a escala do gráfico por diversas vezes.

Já para as reações conduzidas a 0,44mM de MPEG-CPP, iniciadas por ACPA na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 4/1, verifica-se que a curva de PS apresenta uma evolução mais linear e lenta de conversão de estireno em função do tempo, enquanto que na presença de MMT, verifica-se uma evolução logarítmica e bastante acelerada.

Tais resultados sugerem a existência de um efeito combinado resultante das interações de MMT/MPEG-CPP e de MMT/iniciador presentes no sistema, acarretando em uma potencial divergência do mecanismo de polimerização controlada. Interações

sinérgicas de iniciadores com MMT, afetando a cinética da reação de polimerização radicalar em emulsão no sentido da aceleração desta, são reportadas na literatura (BONNEFOND; PAULIS; LEIZA, 2011).

Verifica-se, igualmente que o aumento da concentração de MPEG-CPP para os sistemas avaliados, resultou em uma redução tanto na velocidade da reação, quanto na estabilidade coloidal, revelados pelas conversões e pela variação em  $D_p$  em  $t = 300\text{min}$ .

Nota-se também que os sistemas iniciados por ACPA, apresentaram valores reduzidos de  $D_p$  quando comparados com os iniciados por APS. Adicionalmente, observa-se que o pH do meio reacional que emprega ACPA mantém-se predominantemente básico ao longo da reação, ao invés de tender a pHs ácidos como os iniciados por APS. Estes resultados podem ser explicados, tendo em consideração a diferença de preparo das soluções dos iniciadores, bem como característica da decomposição térmica destas moléculas. Diz-se isso pois a dissolução do APS é feita em água deionizada diretamente e a do ACPA demanda solução de hidróxido de sódio para sua completa conversão a sal orgânico e posterior solubilização, bem como a decomposição do íon persulfato gera subproduto ácido e a do ACPA não. Como a disponibilidade de macroagente RAFT em fase aquosa e estabilidade do complexo macroagente RAFT/MMT são função do processo de adsorção, onde o pH do meio tem alta influência (evidenciado no estudo de adsorção apresentado no item 5.2 deste trabalho), a diferença de resposta entre os estudos e iniciadores pode estar associada a este fato.

Vale ressaltar que nenhum dos látices híbridos finais apresentou boa estabilidade coloidal, culminando em coagulação parcial evidenciada por depósitos presentes no fundo do reator ao término das polimerizações.

Visando avaliar o efeito do controle de pH na reação mediada por MPEG-CPP e iniciada por APS, foram mantidas constantes as concentrações de argila (MMT), de macroagente RAFT (MPEG-CPP) e de iniciador (APS), sendo os resultados de conversão, DP e pH observados em função do tempo e os resultados de potencial zeta observados em função da conversão para diferentes pHs, apresentados na Figura 71.



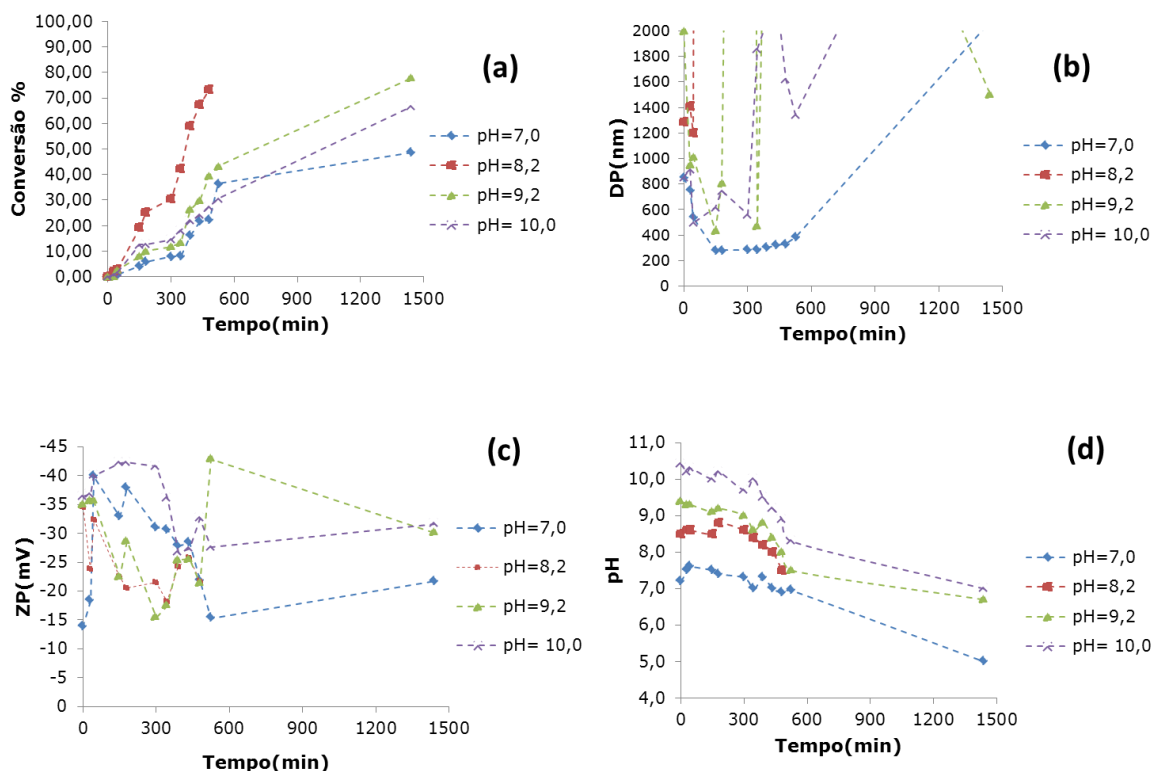


Figura 71 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 5% de MMT, 0,44 mM MPEG-CPP e APS, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 4/1 e sob condicionamento inicial de pH.

Observando os resultados apresentados na Figura 71, verifica-se que a reação conduzida em pH=8,2 apresentou uma velocidade de consumo de monômero maior em relação às demais, com elevados DPs, e potencial zeta decrescentes em módulo ao longo da reação, porém todas apresentam um perfil de crescimento mais linear da conversão em função do tempo. De acordo com a literatura, na faixa de pH de 8 a 11, a MMT encontra a melhor condição de dispersão em fase aquosa, onde as arestas encontram-se com carga negativa e as estruturas tridimensionais entre lamelas são desfeitas (LAGALY; ZIESMER, 2003). Ao mesmo tempo, os estudos de adsorção (subitem 5.2.2), revelam para este sistema mediado por 0,44 mM de MPEG-CPP que a medida que o pH é reduzido, maior é a capacidade de adsorção. A combinação destas situações com os resultados observados acima sugere a predominância do mecanismo de nucleação de partículas a partir da superfície da nanocarga para a reação condicionada em pH = 8, como representado em (A) da Figura 64. À medida que a reação avança, o crescimento da cadeia polimérica sobre a argila proporciona recobrimento de cargas negativas, reduzindo os valores negativos do

potencial zeta do complexo PS/MPEG-CPP/MMT. Tendo em vista que a MMT possui uma relação de aspecto (comprimento por largura lamelar) elevada, os valores elevados DPs bem como suas oscilações acentuadas ao longo da reação, sugerem a ocorrência de eventos de autoagregação do complexo PS/MMT na forma de estruturas armadas, conforme como representado em (D) da Figura 64.

Para a reação conduzida em  $\text{pH}=7,0$ , verifica-se uma velocidade de consumo de monômero lenta, valores de DP constantes e de ZP decrescentes em módulo até 40% de conversão. Esses resultados sugerem a existência de nucleação homogênea por autoagregação induzida, predominando a polimerização RAFT “ab-initio” no início da reação, ocorrendo à formação de micelas no sistema, e em seguida a adsorção da argila sobre a superfície da partícula polimérica, conforme como representado em (A) da Figura 66.

Para as polimerizações conduzidas em  $\text{pH} 9,2$  e  $10,0$  foram observados resultados semelhantes aos resultados encontrados para a reação conduzida em  $\text{pH} 7,0$ , porém seus DPs foram mais altos. O potencial zeta aumentou ao longo da reação, sugerindo a predominância da polimerização a partir da superfície da nanocarga (Figura 64).

De uma forma geral, observou-se uma redução do  $\text{pH}$  durante as reações, evidenciando que o tampão utilizado não foi eficaz para mitigar o impacto da formação de ácido gerado na decomposição do iniciador. Em todas as reações, foram igualmente observadas a existência de conversões limite bem abaixo de 100%, ao término das 1440 minutos de reação, sugerindo uma redução significativa do fluxo de radicais para justificar a queda no consumo de estireno após conversões de 40%. Isso pode ser atribuído a uma heterocoagulação ao longo da reação visando ganhos de estabilidade coloidal, com aumento de DP, como representado em (D, E ,F) da Figura 66.

### **5.3.2. Obtenção de látices híbridos PS/MMT via reações de polimerização RAFT em emulsão, mediadas pelo macroagente MPEG-*b*-PMAA-CPP**

Assim como discutido para o MPEG-CPP no subitem anterior, a partição da molécula de MPEG-*b*-PMAA-CPP na superfície da argila e fase aquosa possibilita a existência de mais de um mecanismo de nucleação, onde a predominância do tipo de mecanismo é função dos parâmetros de processo e da quantidade presente do macroagente RAFT em cada uma das fases. No entanto, é importante ressaltar que a inclusão do bloco

de PMAA neste macroagente RAFT foi avaliada no intuito de promover um efeito de magnificação de estabilidade coloidal e melhor desempenho frente ao MPEG-CPP original em função da dupla estabilização estérica-eletrostática dos blocos de PEO e PMAA ionizados, respectivamente.

Nas Figuras 72, 73, 75 e 74 são apresentados, de forma resumida, os tipos de interações esperadas entre os componentes do sistema, a partição do MPEG-*b*-PMAA-CPP no meio e os prováveis mecanismos de nucleação decorrentes dela. A discussão acerca destas propostas é semelhante aquela feita anteriormente para o MPEG-CPP, adicionando-se o fator da presença do bloco ionizável de PMAA.

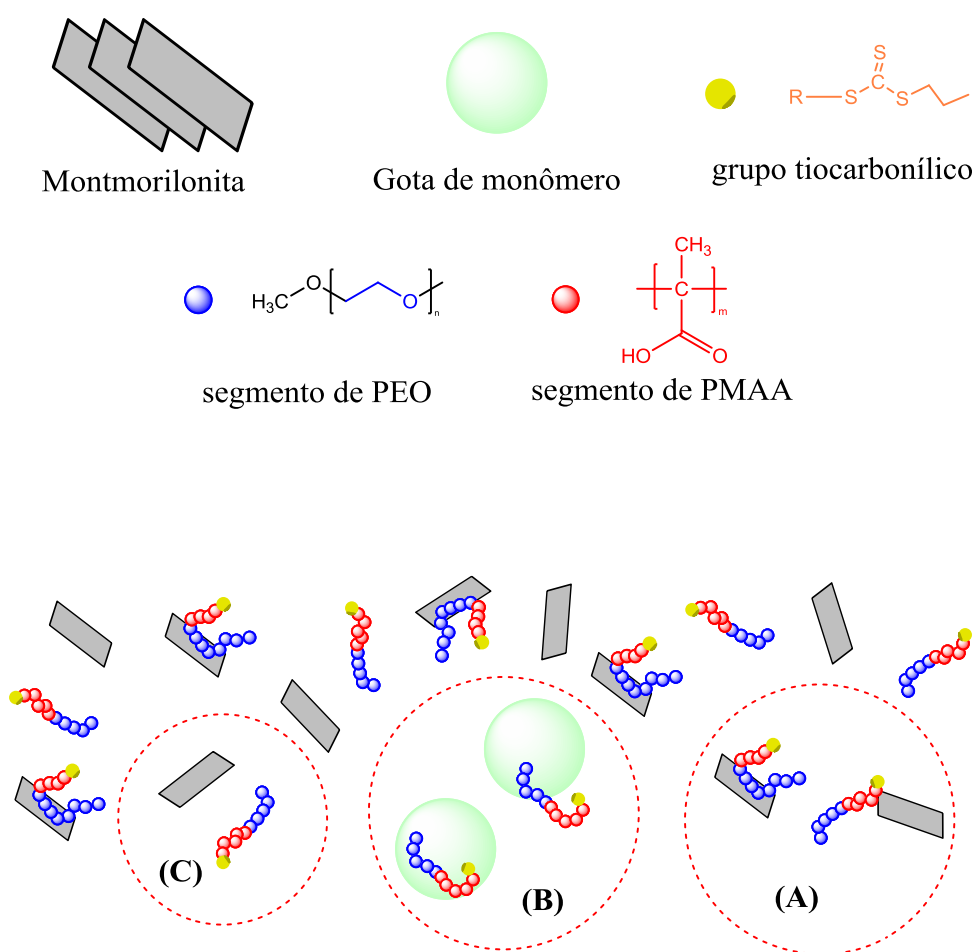


Figura 72 - Tipos de interações entre os componentes do sistema e a partição de MPEG-*b*-PMAA-CPP no meio.

Como a ionização do bloco de PMAA é dependente do pH do meio reacional, a forma como a macromolécula encontra-se disposta na gota de monômero (potencial sítio de nucleação B), bem como na superfície da argila pode mudar, conforme apresentado na Figura 72. No caso da gota de monômero, uma vez que o bloco esteja ionizado, este

segmento preferencialmente deva residir na interface monômero-água ou completamente na fase aquosa. Já no caso da interação do MPEG-*b*-PMAA-CPP com a nanocarga (potencial sítio de nucleação em A), ainda é possível que o bloco de PMAA na forma ionizada interaja com as arestas da lamela, que podem adquirir densidade eletrônica positiva em função do pH (LAGALY; ZIESMER, 2003).

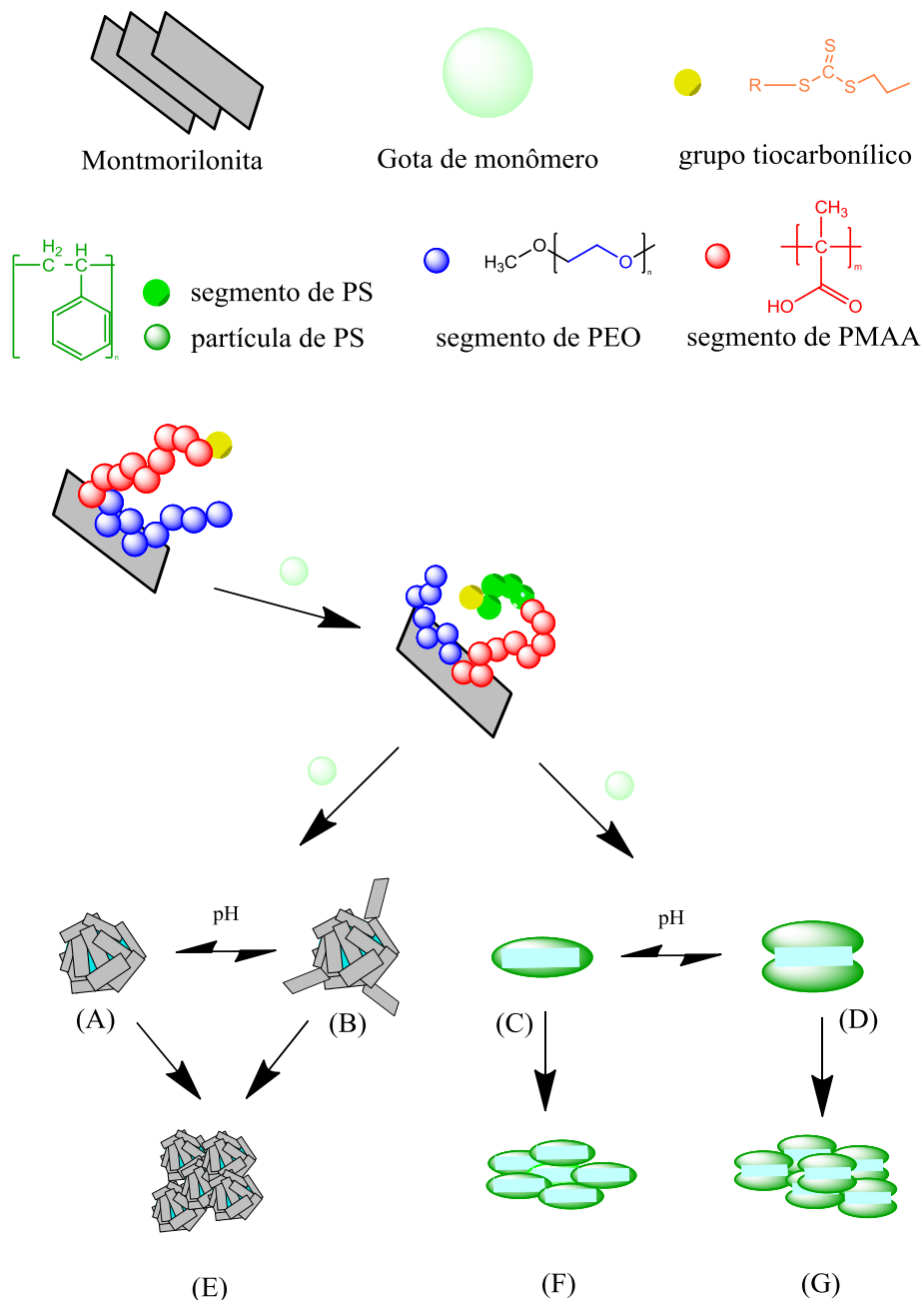


Figura 73 - Proposta de polimerização por nucleação a partir da superfície da argila para reação mediada por MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Como pode ser observado na Figura 73, essa possibilidade de interação do MPEG-*b*-PMAA-CPP pelas arestas da nanocarga, permite a existência de uma segunda morfologia

mais complexa para as estruturas armadas geradas pela nucleação a partir da superfície da argila, seguida de autoagregação, caso a estabilização promovida seja baixa (B). No entanto, dependendo das condições do meio, caso a estabilização seja eficaz durante o crescimento das cadeias poliméricas e esta interação do macroagente RAFT pelas arestas aconteça, pode-se potencialmente favorecer a encapsulação completa das lamelas, conforme apresentado em (C).

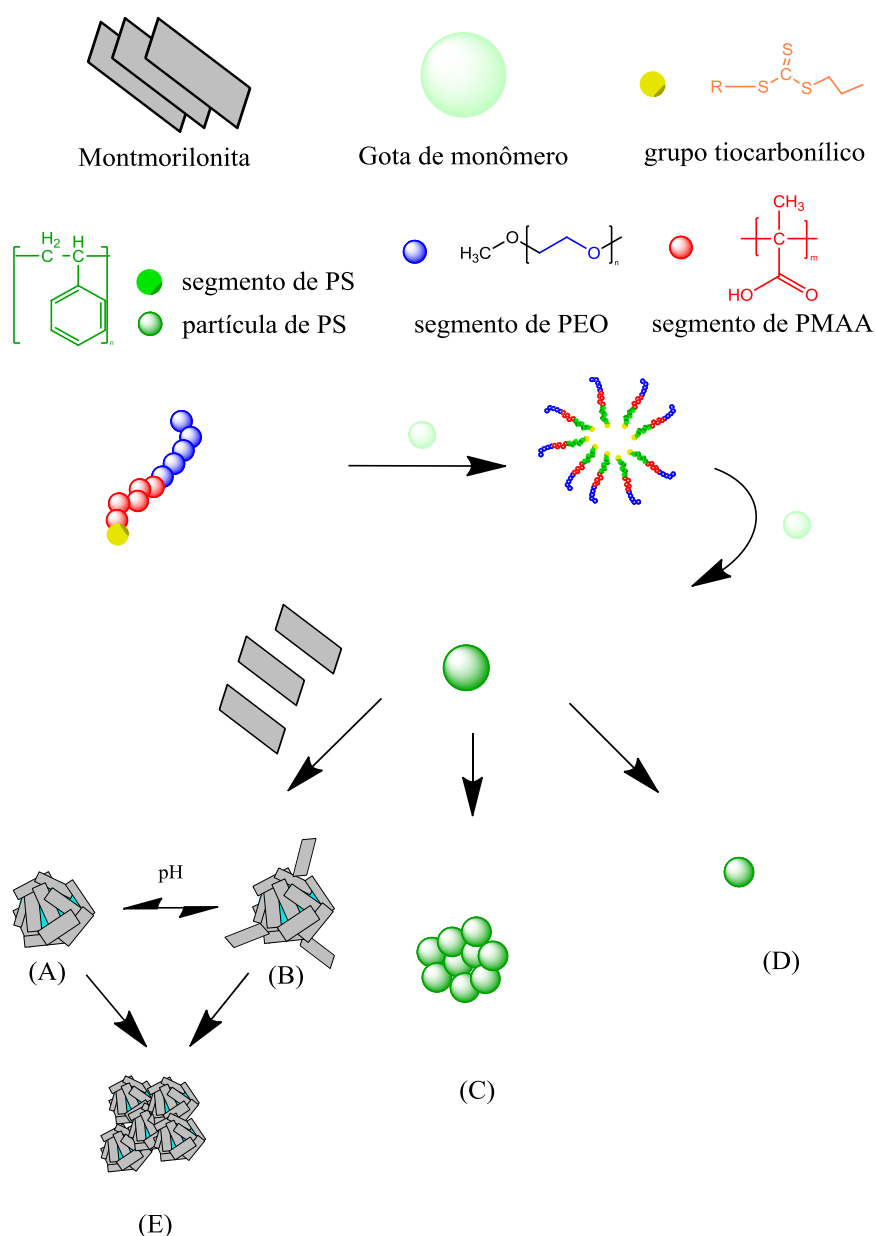


Figura 74 - Proposta de polimerização por nucleação a partir da autoagregação induzida para reação mediada por MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Na Figura 74, pode-se ver novamente que a possibilidade de interação do MPEG-*b*-PMAA-CPP pelas arestas da nanocarga, permite a existência de uma segunda morfologia mais complexa para partículas armadas, agora obtidas via interação da nanocarga dispersa no meio aquoso com as partículas poliméricas geradas pela nucleação homogênea RAFT “ab-initio”, induzida pelo MPEG-*b*-PMAA-CPP (B). Além disto, vale ressaltar que, uma vez ionizado, o segmento de PMAA deve magnificar a estabilidade coloidal das partículas poliméricas geradas por este mecanismo, favorecendo a permanência de partículas de PS dispersas no meio que não sucumbem a heterocoagulação, conforme apresentado em (D).

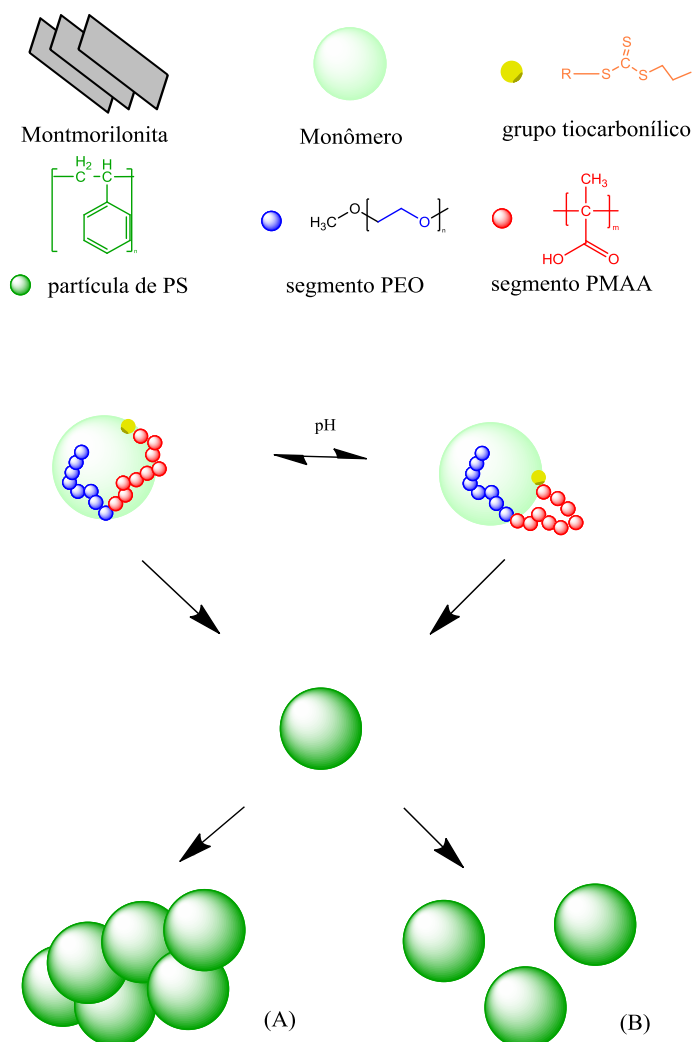


Figura 75 - Proposta de polimerização por nucleação a partir da gota de monômero para reação mediada por MPEG-*b*-PMAA-CPP.

Conforme evidenciado na Figura 75, a possibilidade de ter o bloco ionizado em função do pH e presente na interface gota de monômero-água, pode conferir também um ganho de estabilidade relevante para a gota. Dependendo das condições do meio, este efeito pode acarretar na obtenção de grandes partículas geradas por este mecanismo de nucleação que não sucumbem a heterocoagulação, conforme apresentado em (B).

Inicialmente foram estudadas as reações mediadas pelo MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciadas pelo APS. Os resultados de conversão, DP e pH em função do tempo e os resultados de potencial zeta em função da conversão são apresentados na Figura 76.

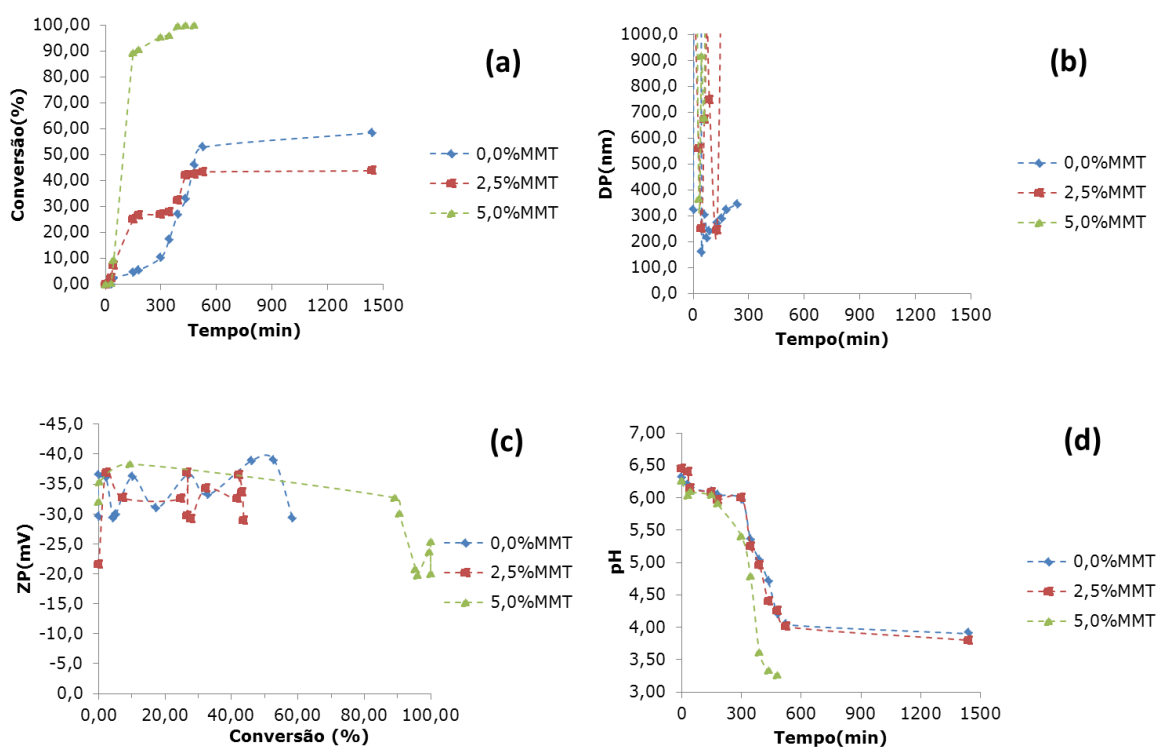


Figura 76 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1.

Observando os resultados obtidos na Figura 76, verificou-se que as reações contendo 2,5% e 5,0% de MMT apresentaram uma velocidade de consumo de monômero maior em relação à reação em branco até  $t = 420$  min, indicando que a presença da carga inorgânica influencia na velocidade de consumo do monômero.

Tais resultados, assim como observados para os sistemas mediados por MPEG-CPP, sugerem a existência de um efeito sinérgico entre a MMT e MPEG-*b*-PMAA-CPP/iniciador presentes no sistema.

Na reação realizada na ausência de argila, observou-se uma baixa conversão (58,4%) após 1440 minutos de reação, com aparente perda de estabilidade, apresentando a formação de coágulos após 525 minutos de reação e aumento de DP. Observaram-se oscilações do potencial zeta ao longo da reação, de forma semelhante aos resultados obtidos com MPEG-CPP. Isto pode estar associado a diminuição do pH durante a reação, pois em pHs ácidos, os grupos carboxílicos, pertencentes ao bloco de PMAA, ficam em sua forma protonada, ou seja, não ionizada e conformação espacial mais próxima ao MPEG-CPP. Tendo em vista a ausência de MMT e o perfil da curva observado acima, sugere-se que a polimerização por autoagregação induzida ou RAFT 'ab-initio' é o mecanismo preferencial, como representado em (C e D) na Figura 74.

Na reação realizada com 2,5% de MMT observou-se uma conversão baixa (43,7%) e com elevados valores de diâmetro de partícula. O potencial zeta diminuiu no início da reação. Isto poderia ser explicado devido à presença da nanocarga dispersa no sistema. Conforme a reação ocorre, percebe-se que os valores de DP e potencial zeta se aproximam dos valores encontrados na reação em branco. Tendo como base os resultados dos estudos de adsorção (subítem 5.2.2) para o sistema mediado por 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP onde praticamente todo macroagente RAFT encontra-se disperso em fase aquosa, aliado ao perfil de conversão observados acima, tem-se um indicativo de que prevalece a polimerização por autoagregação induzida ou RAFT 'ab-initio', como representado em (C e D) na Figura 74.

No final desta reação houve a coagulação do látex, o mesmo fora observado para o sistema contendo MPEG-CPP. Isso se deve ao pH baixo do sistema, em pH baixo o bloco não está na forma ionizada.

Na reação contendo 5,0% de MMT, observou-se uma conversão alta (100,0%) e uma velocidade rápida de consumo de monômero. O DP manteve-se constante (150nm) ao longo da reação, porém o sistema apresentou coágulo após 480 minutos de reação, dificultando a retirada de alíquotas. O potencial zeta aumentou durante a reação, sugerindo o recobrimento da nanocarga pelo polímero formado. Esses resultados sugerem a predominância pela polimerização a partir da superfície da nanocarga (como representado em A e B na Figura 73). No final da reação houve a coagulação do látex, o mesmo fora



observado para o sistema contendo MPEG-CPP. Isso se deve ao pH baixo do sistema, em pH abaixo do pKa do PMAA, o bloco não está na forma ionizada.

Em seguida foram estudadas as reações contendo o iniciador ACPA. Os resultados de conversão, DP e pH em função do tempo e os resultados de potencial zeta em função da conversão são apresentados na Figura 77.

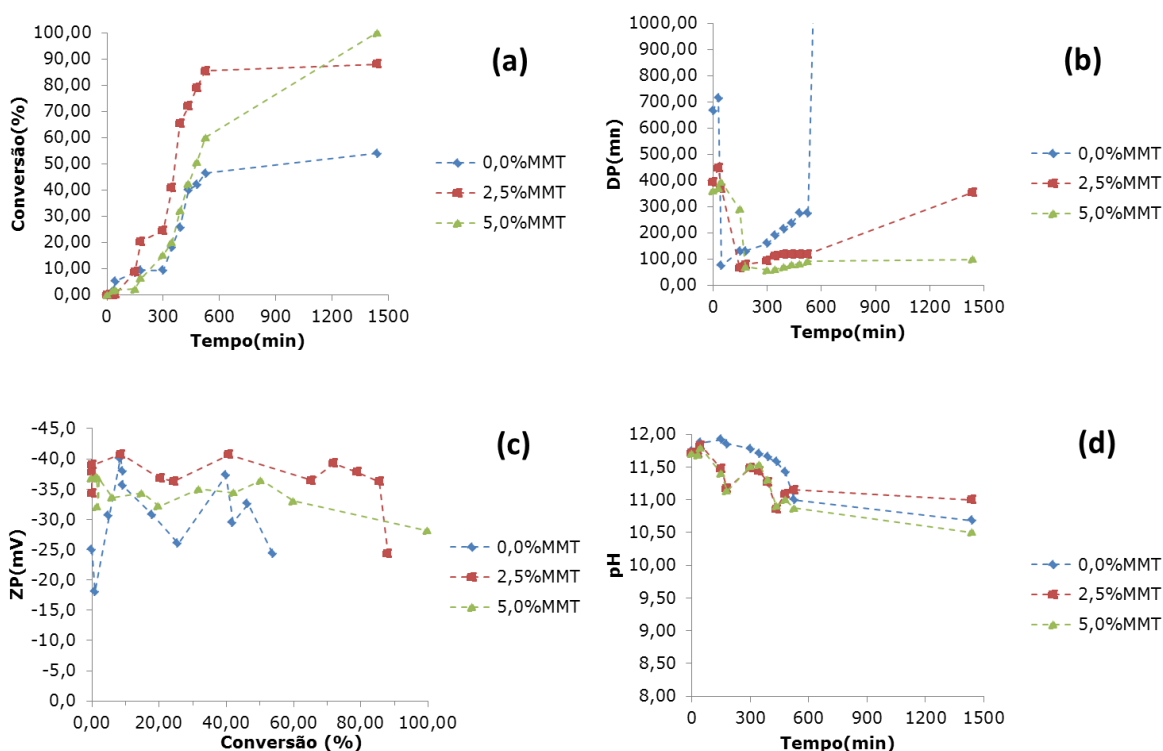


Figura 77 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1.

Observa-se que para as reações contendo o iniciador ACPA, o aumento da concentração da argila não impacta expressivamente na velocidade de consumo de monômero até  $t = 180$  min, como ocorreu nas reações contendo APS, mas é uma clara tendência de maior velocidade de polimerização após isso.

Na reação conduzida na ausência de argila observou-se uma conversão limite de aproximadamente 49% com perda de estabilidade, apresentando visualmente a formação de coágulo após um período de 1440 minutos de reação, aumentando significativamente o diâmetro de partícula e PSD após 600 minutos. De forma análoga ao observado para o APS, tendo em vista a ausência de MMT e o perfil da curva observado acima, sugere-se

que a polimerização por autoagregação induzida ou RAFT ‘ab-initio’ é o mecanismo preferencial, como representado em (C e D) na Figura 74.

Os resultados observados nas reações contendo 2,5% e 5,0% de MMT indicam DPs e potenciais zeta praticamente constantes ao longo da reação, com menores DPs em relação à reação em branco, representando o melhor resultado em termos de DP e estabilidade coloidal dos sistemas estudados até o momento. Esses resultados aliados ao evidenciado pelos estudos de adsorção (subítem 5.2.2) para o sistema mediado por 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP, sugerem a existência de grande quantidade macroagente RAFT presente no sistema disperso em fase aquosa, representado na Figura 74 como (A, B e E).

Não houve uma variação significativa do pH e todos os valores ficaram acima do pKa do PMAA, garantindo a forma ionizada das unidades de MAA, que contribuem de forma significativa para o ganho de estabilidade coloidal.

Nenhuma reação apresentou estabilidade coloidal ao término da reação, tendo as reações sem argila e com 2,5% de MMT apresentado coágulos depois de 24 horas de reação. Já o látex obtido na reação contendo 5,0% de MMT apresentou problemas de estabilidade coloidal após estocagem, revelando coágulos depois de duas semanas de armazenamento, diferenciando da reação contendo MPEG-CPP.

Em seguida utilizou-se novamente o iniciador APS, aumentando a razão [CTA]/[Iniciador]. Os resultados estão apresentados na Figura 78.

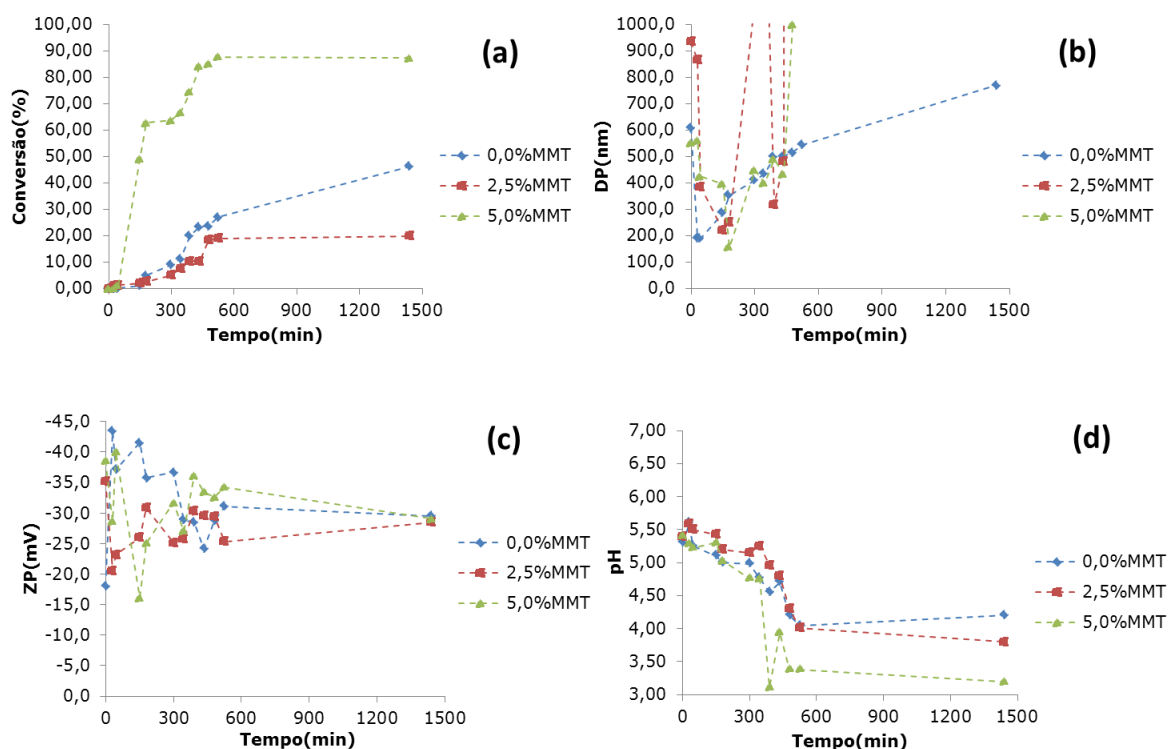


Figura 78 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.

Nos resultados apresentados na Figura 78 observa-se a influência da razão [CTA]/[Iniciador]. Com o aumento da concentração de CTA era esperado um maior tempo de indução, como observado para a reação em branco. Tal comportamento é igualmente observado para a reação conduzida na presença de 2,5% de MMT, porém não se observa indução para a reação com a maior concentração de MMT (5,0%). Isso poderia sugerir um efeito de sinergismo do sistema MMT/CTA, que compensa o efeito da concentração de CTA na indução, quando quantidades maiores de MMT encontram-se presentes no meio e podem promover a aceleração da decomposição do APS.

Percebeu-se também que apesar da contribuição de dupla estabilização promovida pelo bloco de PMAA (iônica) e pelo bloco de PEO (estérica), as reações ainda apresentaram alguns coágulos. Isso pode estar relacionado ao pH do meio, pois em baixos pHs, o bloco não se encontra na forma ionizada, reduzindo esse efeito combinado.

Foi observado que para as reações contendo APS, o controle do pH é fundamental, quando se utiliza macroagentes RAFT contendo grupos ionizáveis, pois o pH diminui

durante a reação, ficando abaixo do pKa do PMAA, dessa forma o bloco não fica na forma ionizada, comprometendo a estabilidade do sistema.

Em seguida o mesmo estudo foi realizado, porém usando outro tipo de iniciador, ACPA (Figura 79).

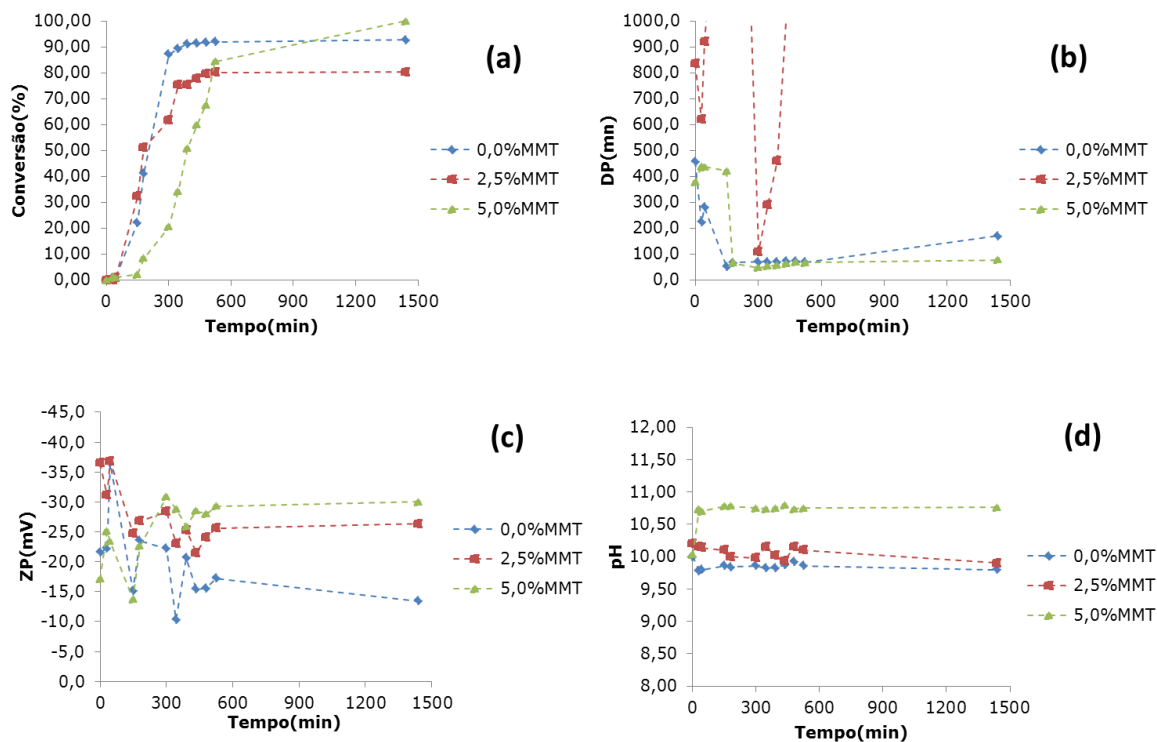


Figura 79 - Gráficos das conversões de estireno (a), Dp (b) e pH (d) em função do tempo, bem como potencial zeta (c) em função da conversão para os sistemas contendo 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e ACPA, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1.

Observou-se que os resultados obtidos para esse sistema foram superiores, em relação a todas as reações anteriormente apresentadas nesse trabalho, do ponto de vista de conversões limites e DP. A conversão aumentou, para as reações contendo argila, chegando próxima de 100% e valores baixos de DP foram obtidos, em torno de 70nm.

Observou-se também que para a reação contendo a maior concentração de argila houve um aumento do tempo de indução, resultado completamente oposto ao obtido para a reação contendo o iniciador APS. No caso do ACPA, quando se aumentou a concentração de MMT, aumentou o tempo de indução. Isso pode ser atribuído pelo efeito da MMT na decomposição dos diferentes iniciadores, em função das possíveis interações formadas entre MMT e o CTA ou o iniciador, para cada caso. Isto depende da posição do iniciador no sistema, livre na fase aquosa ou complexado com as lamelas da argila tendo em vista

que ácidos orgânicos carboxílicos polifuncionais possuem grande habilidade de complexação com óxidos inorgânicos (THENG, 2012).

Com relação ao pH, não houve uma variação significativa, se mantendo constante, em pH básico, garantindo a forma ionizada para o bloco de PMAA. Esta situação pode ser atribuída resultado

As reações realizadas sem argila e com 2,5% de MMT apresentaram coágulos após 24 horas de reação. O látex obtido na reação contendo 5,0% de MMT apresentou estabilidade coloidal durante a síntese e mesmo depois de 2 semanas de estocagem, sugerindo a eficiência do bloco ionizável, tendo em vista o aumento da concentração de RAFT no sistema.

### **5.3.3. Caracterizações dos látices híbridos de PS/MMT obtidos via polimerização RAFT em emulsão.**

Em vista do número de experimentos realizados, do custo e da disponibilidade das técnicas analíticas utilizadas para caracterização, somente alguns látices foram submetidos a caracterização por TGA, DSC, GPC e TEM, respectivamente.

Os resultados de evolução de massas molares obtidas por GPC, bem como diâmetro de partícula em função da conversão para as reações polimerização em emulsão de estireno, mediadas por MPEG-CPP e iniciadas por APS, tendo como variáveis as concentrações de macroagente RAFT e a presença de argila, encontram-se apresentados nas Figuras 80, 81 e 82, assim como nas Tabelas 22, 23 e 24.

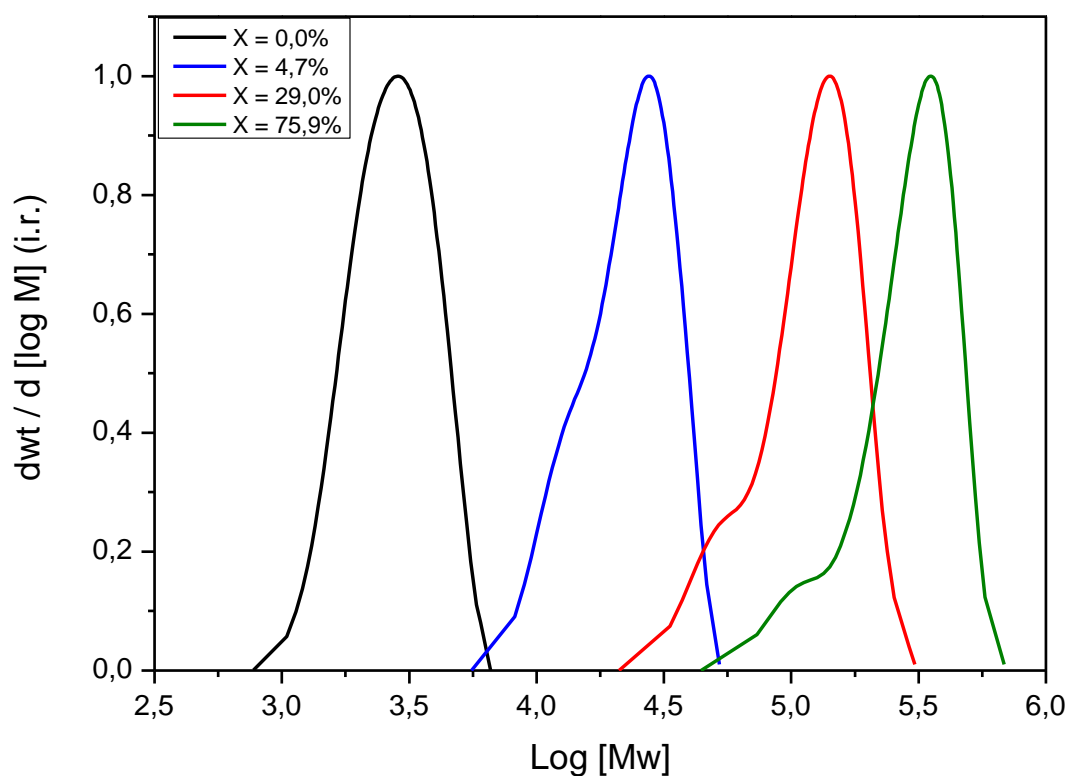


Figura 80 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 1)

Tabela 22 - Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 1).

Conversão de estireno (%)	Dp (nm)	PSD	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mn teórica (g.mol <sup>-1</sup> )
0,0	-	-	1.930*	2.227*	1,15*	1.930*
4,7	337	0,080	22.362	27.660	1,23	23.294
29,0	600	0,186	112.273	140.815	1,25	133.748
75,9	893	0,149	318.678	412.043	1,29	346.930

\* informações de GPC do macroagente RAFT

Onde, IP: índice de polidispersidade

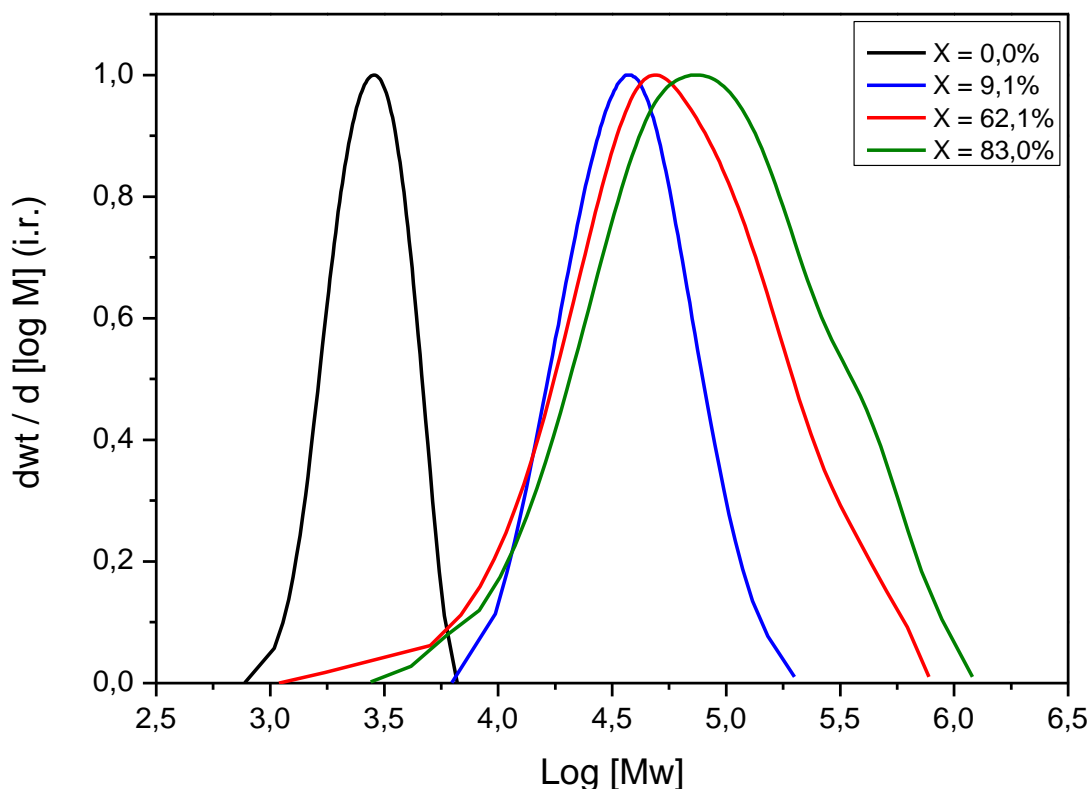


Figura 81 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 3)

Tabela 23 - Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 3).

Conversão de estireno (%)	Dp (nm)	PSD	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mn teórica (g.mol <sup>-1</sup> )
0,0	-	-	1.930*	2.227*	1,15*	1.930*
9,1	327	0,507	30.393	44.325	1,45	17.385
62,1	494	0,419	34.268	99.916	2,91	210.112
83,0	1344	0,294	33.478	139.717	4,17	281.475

\* informações de GPC do macroagente RAFT

Onde, IP: índice de polidispersidade

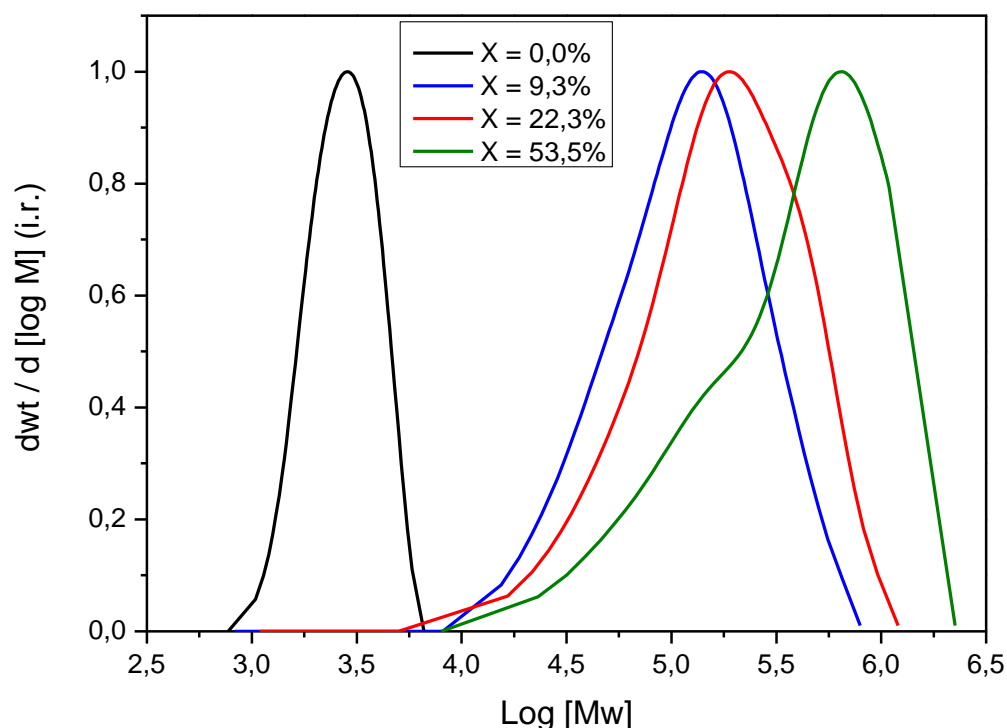


Figura 82 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 10/1 (experimento 13).

Tabela 24 - Dados cinéticos de conversão de estireno e massa molar para polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 10/1 (experimento 13).

Conversão de estireno (%)	Dp (nm)	PSD	Mn ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	Mw ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	IP	Mn teórica ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
0,0	-	-	1.930*	2.227*	1,15*	1.930*
9,3	678	0,242	80.078	159.315	1,98	6.894
22,3	3887	0,097	107.654	235.825	2,19	14.371
53,5	17010	0,161	170.167	430.570	2,53	25.421

\* informações de GPC do macroagente RAFT

Onde, IP: índice de polidispersidade

Observando-se os resultados apresentados nas Figuras 80, 81 e 82, bem como nas Tabelas 22, 23 e 24 revelam que somente a polimerização de estireno mediada por MPEG-CPP e iniciada por APS na ausência de MMT (experimento 1), apresentou uma evolução de massa molar dentro do esperado e de forma controlada, não ultrapassando o MWD de 1,3. Para as polimerizações na presença de MMT (experimento 3 e 13), verifica-se uma evolução expressiva de MWD e a presença de ombros a esquerda das curvas de



distribuição de massas molares obtidas via GPC, sugerindo a presença simultânea de cadeias que sofreram terminações irreversíveis e de cadeias que continuam a crescer de forma controlada.. Para a reação mediada por maior concentração de MPEG-CPP (4,4 mM, experimento 13), ainda que precário, verifica-se um maior controle da reação. Estes resultados sugerem que a presença de argila promove distúrbios no processo e pode estar relacionada a interação MPEG-CPP/MMT, que potencialmente reduz a mobilidade e disponibilidade do macroagente RAFT no sistema.

Na Figura 83 são apresentados os gráficos de evolução de massa molar numérica média em função da conversão de estireno ao longo das reações de polimerização mediadas por MPEG-CPP nos experimentos 1, 3 e 13, respectivamente.

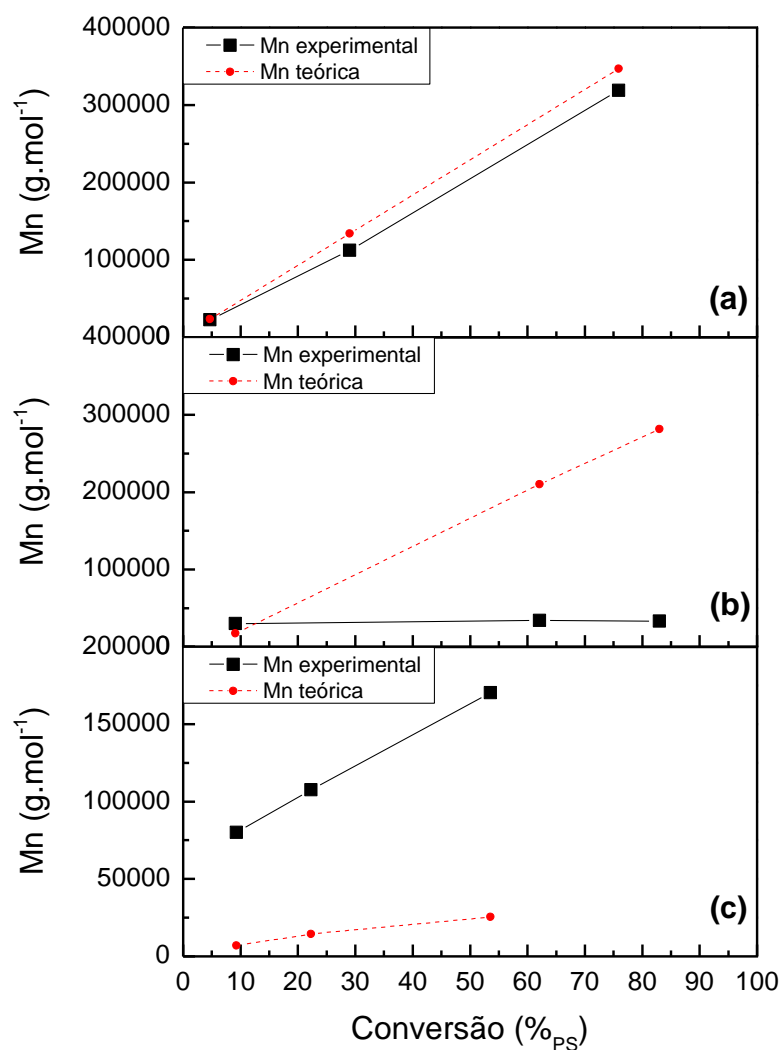


Figura 83 - Evolução da massa molar numérica em função da conversão para os experimentos 1 (a), 3 (b) e 13 (c).

Observando-se os resultados apresentados na Figura 83, verifica-se a linearidade na evolução da massa molar experimental em função da conversão de estireno, assim como boa aproximação entre os valores de  $M_n$  encontrados experimentalmente e os teóricos para a reação mediada por MPEG-*b*-PMAA-CPP na ausência de MMT (experimento 1), evidenciando a eficiência deste macroagente RAFT no controle da massa molar e de forma viva durante a reação de polimerização. Entretanto, para ambas reações realizadas na presença de MMT, verifica-se um grande distanciamento dos valores experimentais quanto comparados com os teóricos. Nota-se que quando mediada por 0,44 mM de MPEG-CPP, a reação não teve comportamento nem vivo, nem controlado. Já para a reação mediada na concentração de 4,4 mM de MPEG-CPP, apesar de não ter um comportamento controlado, verifica-se que a tendência para que esta seja viva.

Os resultados de evolução de massas molares obtidas por GPC, bem como diâmetro de partícula em função da conversão para as reações de polimerização em emulsão de estireno, mediadas por MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciadas por APS, tendo como variáveis as concentrações de macroagente RAFT e a presença de argila, encontram-se apresentados nas Figuras 84, 85 e 86, assim como nas Tabelas 25, 26 e 27.

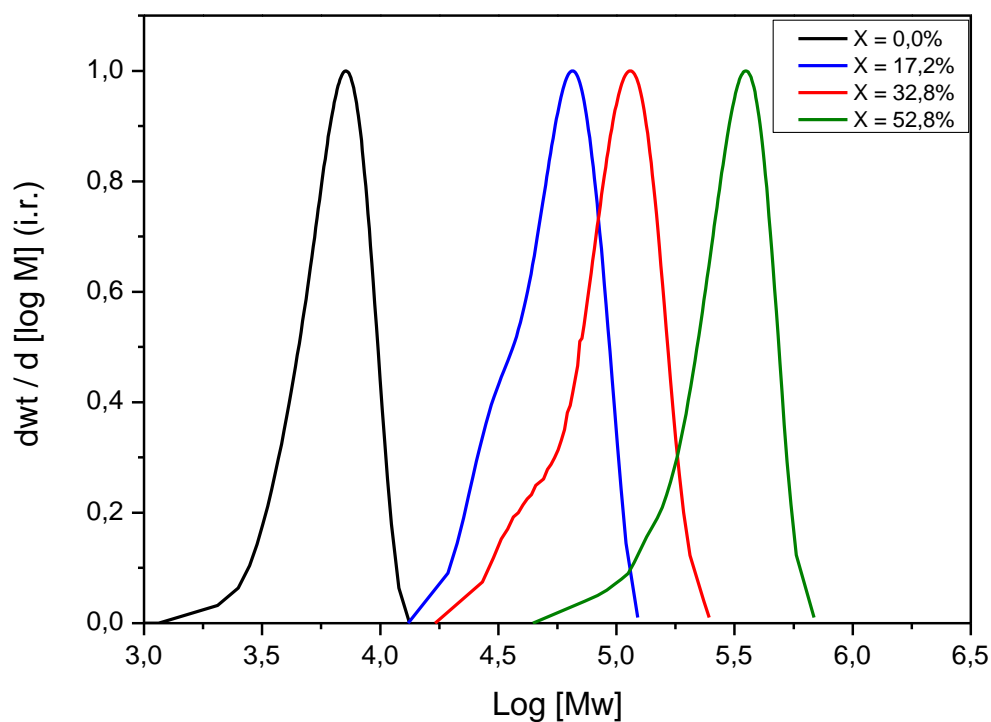


Figura 84 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, mediada por 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 17).

Tabela 25 - Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno, mediada por 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 17)

Conversão de estireno (%)	Dp (nm)	PSD	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mn teórica (g.mol <sup>-1</sup> )
0,0	-	-	5.747*	6.519*	1,13*	5.747*
17,2	393	0,057	81.362	98.159	1,20	84.129
32,8	468	0,078	148.273	184.615	1,24	154.704
52,8	563	0,050	238.678	305.042	1,27	245.561

\* informações de GPC do macroagente RAFT

Onde, IP: índice de polidispersidade

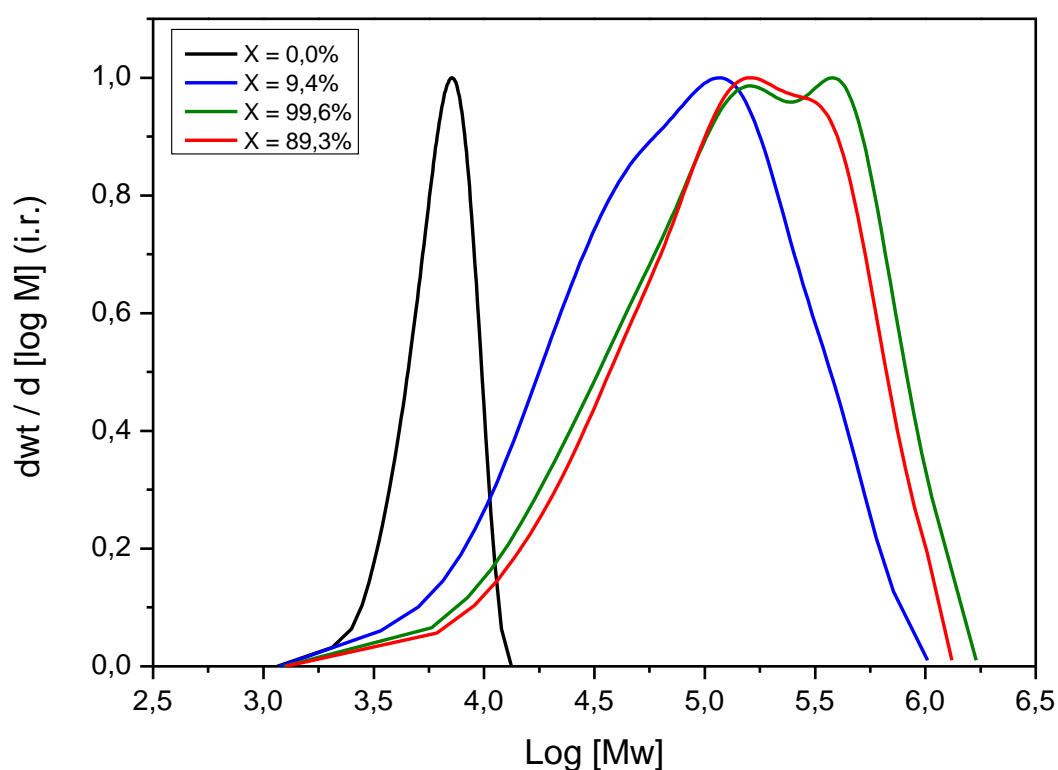


Figura 85 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0% MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 19).

Tabela 26 - Dados cinéticos de conversão de estireno, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0% MMT, mediada por 0,44 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 4/1 (experimento 19).

Conversão de estireno (%)	Dp (nm)	PSD	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mn teórica (g.mol <sup>-1</sup> )
0,0	-	-	5.747*	6.519*	1,13*	5.747*
9,4	75	0,218	33.053	130.877	3,95	48.428
89,3	156	0,126	56.479	238.561	4,22	411.842
99,6	199	0,324	58.674	220.016	3,74	458.522

\* informações de GPC do macroagente RAFT

Onde, IP: índice de polidispersidade

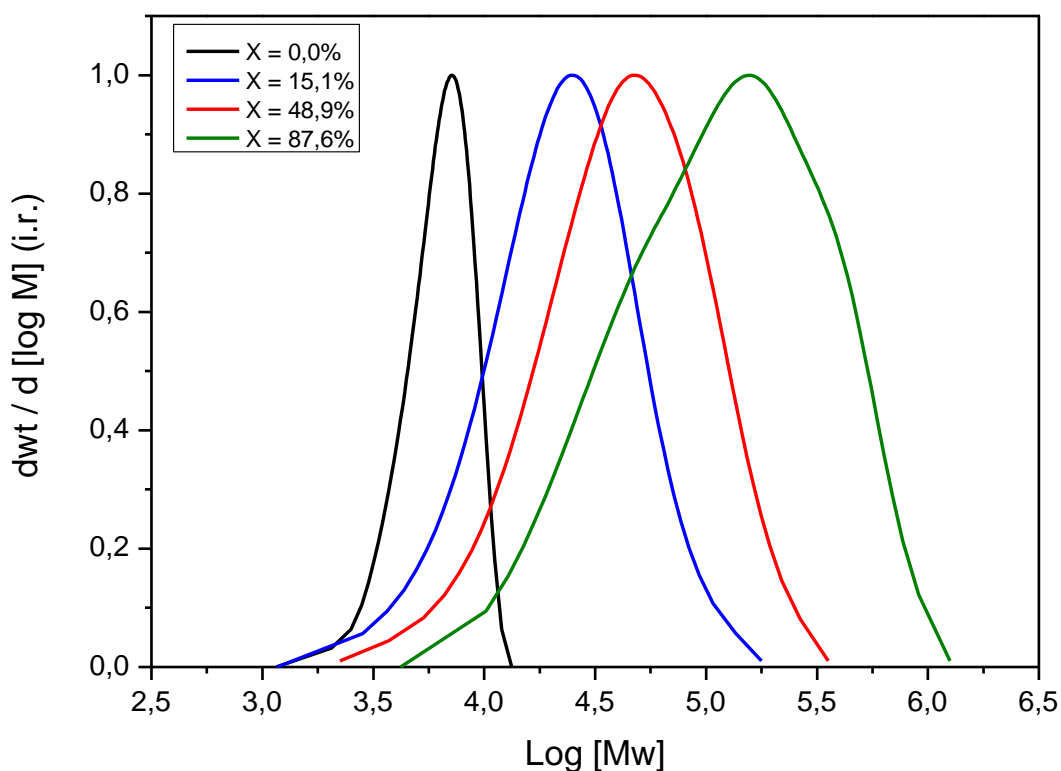


Figura 86 - Evolução de massa molar ao longo da polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0% MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 25).

Tabela 27 - Dados cinéticos de conversão, diâmetro de partícula e massa molar para polimerização em emulsão de estireno, na presença de 5,0% MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 25).

Conversão de estireno (%)	Dp (nm)	PSD	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	IP	Mn teórica (g.mol <sup>-1</sup> )
0,0	-	-	5.747*	6.519*	1,13*	5.747*
15,1	423	0,643	15.686	29.897	1,90	12.605
48,9	394	0,455	26.495	59.789	2,25	27.978
87,6	1431	0,751	66.294	188.252	2,83	45.567

\* informações de GPC do macroagente RAFT

Onde, IP: índice de polidispersidade

Na Figura 87 são apresentados os gráficos de evolução de massa molar numérica média em função da conversão de estireno ao longo das reações de polimerização mediadas por MPEG-*b*-PMAA-CPP nos experimentos 17, 19 e 25, respectivamente.

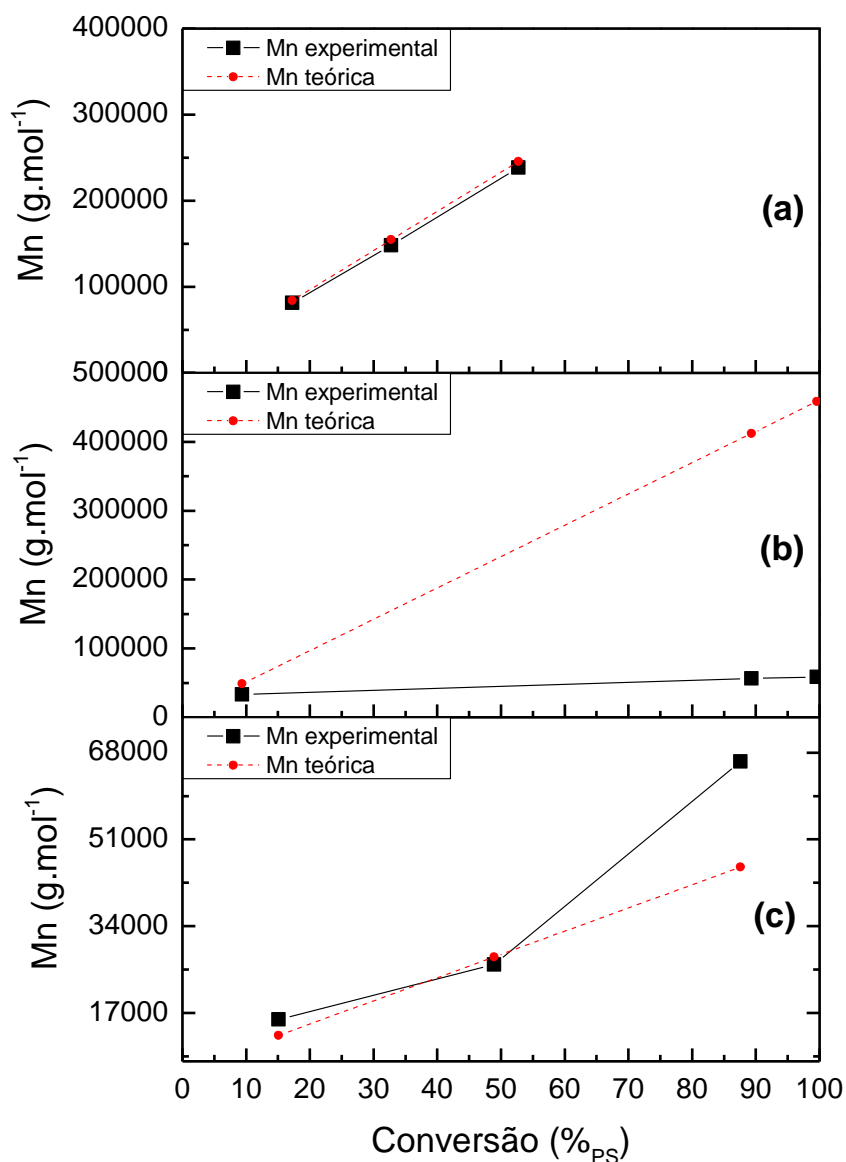


Figura 87 - Evolução da massa molar numérica em função da conversão para os experimentos 17 (a), 19 (b) e 25 (c).

Observando-se os resultados apresentados na Figura 87, verifica-se a linearidade na evolução da massa molar experimental em função da conversão de estireno, assim como boa aproximação entre os valores de  $M_n$  encontrados experimentalmente e os teóricos para a reação mediada por MPEG-*b*-PMAA-CPP na ausência de MMT (experimento 17), evidenciando a eficiência deste macroagente RAFT no controle da massa molar durante a reação de polimerização de forma viva. Analogamente ao observado para as reações

mediadas por MPEG-CPP na presença de MMT, verifica-se uma perturbação na característica de polimerização viva desse sistema, principalmente para a reação mediada na concentração mais baixa de MPEG-*b*-PMAA-CPP (0,44 mM, experimento 19). No entanto, é importante destacar que para a concentração mais alta de MPEG-*b*-PMAA-CPP (4,4 mM, experimento 25), os valores de massa molar experimental e teórica observados encontram-se próximos principalmente até 50% de conversão de estireno, sugerindo perda de controle somente após um determinado ponto da polimerização.

Na Figura 88 e na Tabela 28, são apresentadas as curvas de perda de massa em função da temperatura, suas respectivas derivadas e os resultados numéricos dos ensaios de TGA para o PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), para nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e para nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP (experimento 25).

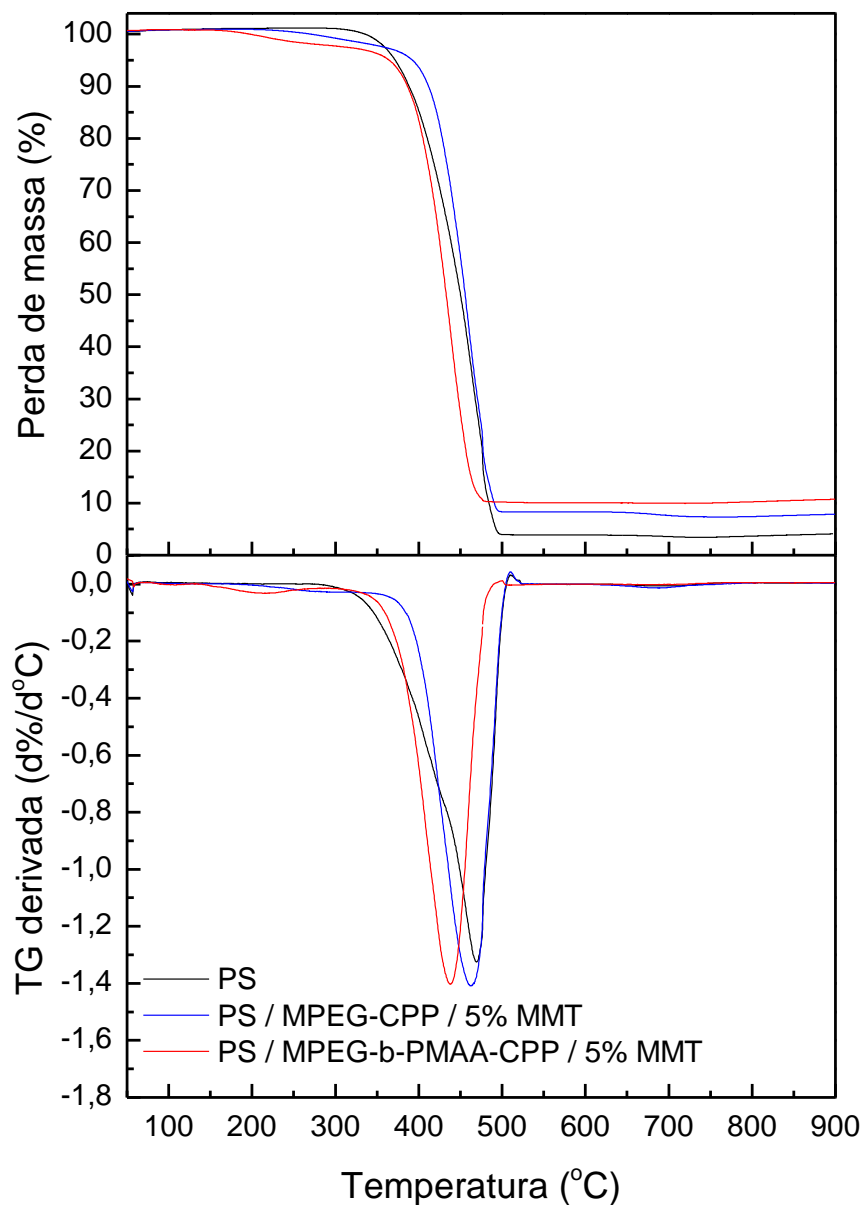


Figura 88 - Curvas de perda de massa em atmosfera pirolítica e respectivas derivadas para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP (experimento 25).



Tabela 28 - Resultados dos ensaios de TGA para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP (experimento 25).

Referência	Número de eventos de degradação observados	Temperatura de máxima degradação do evento principal (°C)	Massa residual (%)
Experimento 1	1	472	4,1
Experimento 13	2	463	7,79
Experimento 25	2	435	10,3

Observando os resultados apresentados na Figura 88 e na Tabela 28, verifica-se que os látices híbridos apresentam uma maior complexidade quanto a degradação térmica em relação à matriz de PS (experimento 1), apresentando dois eventos de degradação. Adicionalmente, verifica-se uma redução na estabilidade térmica dos nanocompósitos, sendo mais acentuada para o produto da reação mediada pelo MPEG-*b*-PMAA-CPP. Estes resultados contradizem o frequentemente relatado na literatura para PLSN de MMT, onde ganhos de estabilidade térmica são observados em função da presença e dos teores de argila em relação à matriz polimérica pura (RAY; OKAMOTO, 2003). No entanto, estes efeitos deletérios de aumento de complexidade nos eventos e redução de estabilidade térmica podem ser explicados pela natureza do complexo macroagente RAFT/MMT (baixa estabilidade dos macroagentes RAFT em relação a matriz de PS verificados nos termogramas das macromoléculas apresentados anteriormente na Figura 39) e pelas diferenças significativas de massas molares observadas para as cadeias de PS dos experimentos em questão (apresentados anteriormente nas Tabelas 22, 24 e 27), respectivamente. Vale mencionar que a diferença dos teores residuais entre os nanocompósitos e a matriz PS são coerentes com o teor de 5% de MMT em relação a massa de monômeros da reação, sendo que a pequena variação observada entre os experimentos 13 e 25 pode ser atribuída a pequenas perdas de argila decorrentes de instabilidade dos látices durante amostragem.

Na Figura 89 e na Tabela 29, são apresentadas as curvas de fluxo de calor em função da temperatura, suas respectivas derivadas e os resultados numéricos dos ensaios de DSC para o PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), para nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP

(experimento 13) e para nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP (experimento 25).

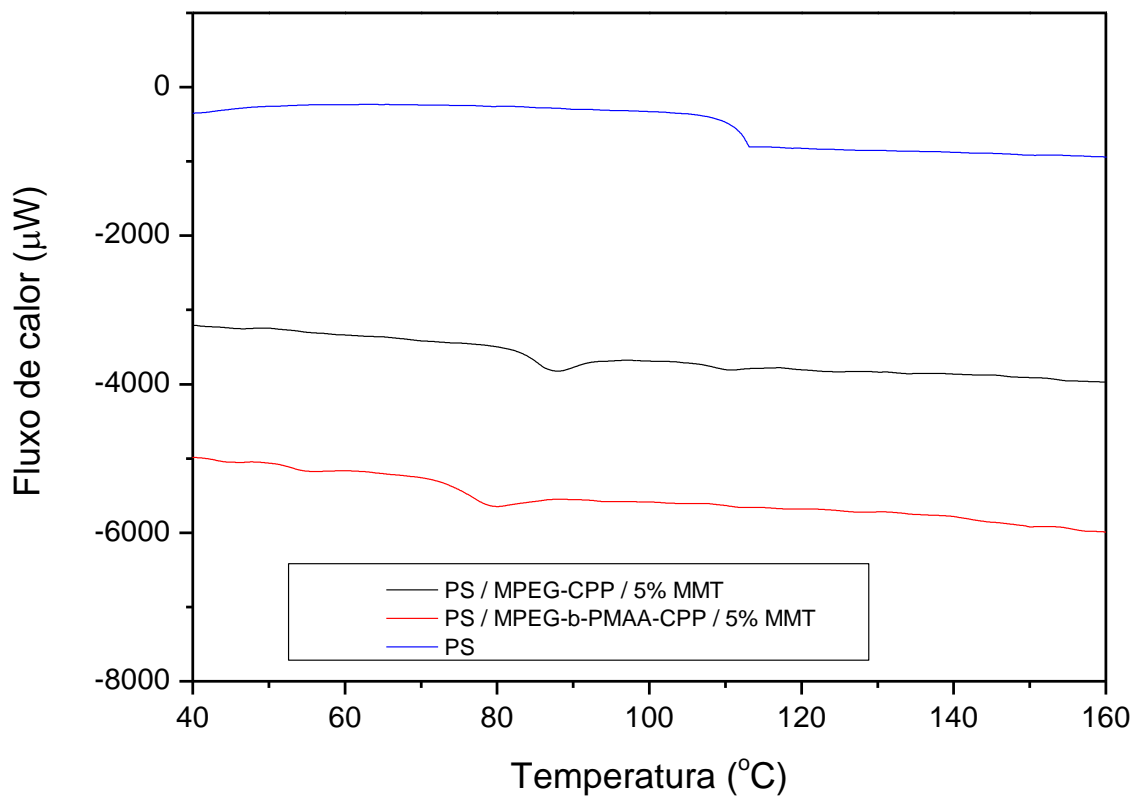


Figura 89 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura sob atmosfera pirolítica para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP (experimento 25).

Tabela 29 - Temperaturas de transição vítrea observadas por DSC para PS obtido via emulsão mediada por 0,44 mM MPEG-CPP (experimento 1), nanocompósito de PS/5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-CPP (experimento 13) e nanocompósito de PS /5% MMT obtido via emulsão mediada por 4,4 mM MPEG-b-PMAA-CPP (experimento 25).

Referência	Temperatura de transição vítrea por DSC (°C)
PS	111,1
PS / 4,4mM MPEG-CPP / 5% MMT	86,2
PS / 4,4mM MPEG-b-PMAA-CPP / 5% MMT	78,9

Observando os resultados apresentados na Figura 89 e na Tabela 29, verifica-se que os nanocompósitos apresentaram um decréscimo na temperatura de transição vítrea em relação a matriz de PS. Novamente, estes resultados contradizem o frequentemente relatado pela literatura para PLSN de MMT, onde a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é aumentada pela adição de MMT (THENG, 2012). De forma análoga ao discutido para os resultados de TGA, estas alterações podem ser associadas a combinação de diferenças de massas molares entre as cadeias de PS. Conforme relatado na literatura, a  $T_g$  do PS é bastante dependente da massa molar e da polidispersidade, podendo ser observados valores próximos a 80°C para massas molares abaixo de 17000 g.mol<sup>-1</sup> (CLAUDY et al., 1983). Adicionalmente, como pôde ser evidenciado nos estudos de adsorção (item 5.2), a interação do complexo macroagente RAFT/MMT com a matriz de PS dá-se de forma complexa, podendo parte do macroagente RAFT não reagido e desorvido da MMT encontrar-se livre no seio da matriz de PS, potencialmente atuando como plastificante. Distorções desse tipo na  $T_g$  são relatadas na literatura para PS obtido via polimerização em miniemulsão mediada macroagentes RAFT contendo PEO na cadeia (DOS SANTOS et al., 2009).

Nas Figuras 90, 91 e 92, a partir das análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) encontram-se reveladas as morfologias dos látices híbridos obtidos a partir da polimerização em emulsão do estireno na presença de 5,0 %MMT, mediada por 4,4 mM de macroagente RAFT na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1, variando-se o tipo de macroagente RAFT e o tipo de iniciador (experimentos 13, 16 e 25).

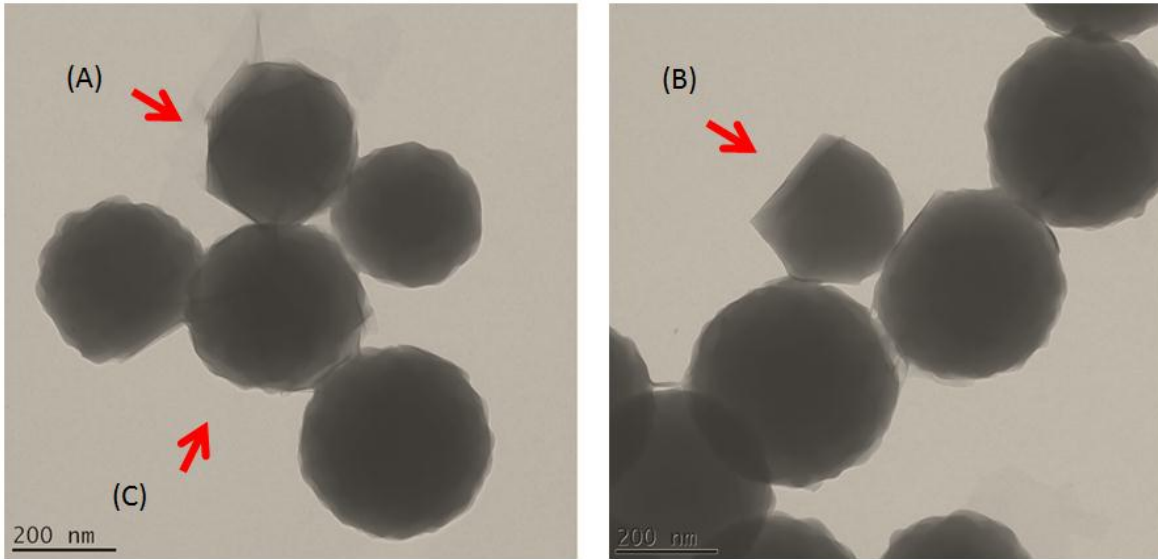


Figura 90 - Imagem de TEM do látex obtido pela polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por APS, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 10/1 (experimento 13).

Na Figura 90, verifica-se a presença de diversas estruturas distintas, com distorções na geometria esférica comumente verificada para partículas de PS obtidas via polimerização em emulsão. Dentre estas, destaca-se a presença de quinas e angulações (A), sugerindo a obtenção de estruturas armadas por MMT via autoagregação. Adicionalmente, nota-se a presença de uma estrutura semi quadrada (B), sugerindo a ocorrência de parcial encapsulação via polimerização a partir da superfície da MMT. De forma generalizada, notam-se rugosidades e estruturas conjugadas (C) ao longo da amostra. Estruturas armadas e rugosidade nas superfícies foram igualmente relatadas na literatura para látices de PS obtidos na presença de laponita, de macroagente RAFT a base de PEO e iniciadas por decomposição térmica de persulfato de potássio (BOURGEAT-LAMI et al., 2010). Como pôde ser evidenciado nos estudos de adsorção (subitem 5.2.2), baixos valores de pH podem conduzir a um aumento da quantidade de MPEG-CPP adsorvida na MMT, seguido de aumentos no  $D_p$  e reduções no potencial zeta do complexo. Dessa forma, o subproduto ácido da reação de decomposição do APS gerado ao longo da reação pode criar o ambiente favorável para uma heterocoagulação das partículas em um esforço de redução de área superficial e de ganho de estabilidade coloidal .

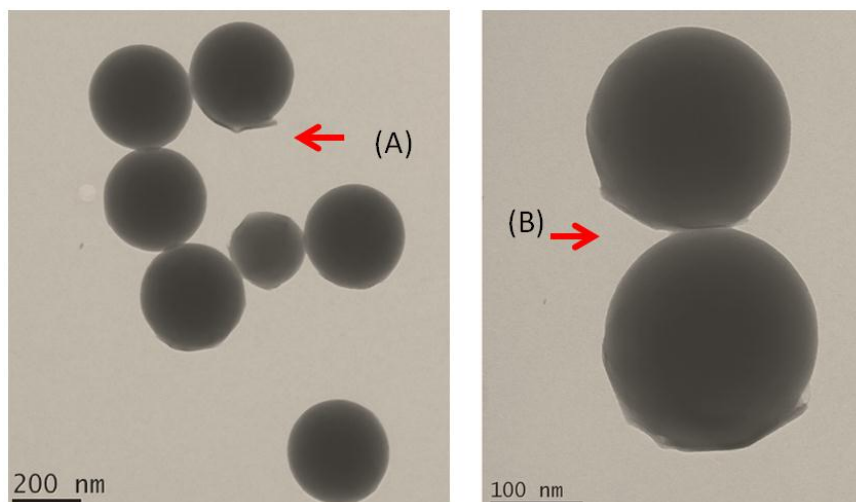


Figura 91 - Imagem de TEM do látex obtido pela polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-CPP e iniciada por ACPA, na relação de  $[CTA]/[I]$  igual a 10/1 (experimento 16).

Na Figura 91, verifica-se novamente a presença de estruturas conjugadas (B), porém sem grandes alterações de geometria e rugosidade aparente das partículas poliméricas, sugerindo a formação delas em decorrência do processo de preparação da amostra para análise de TEM. Não obstante, verifica-se ainda que em menor quantidade do que observado na Figura 90, a presença de estruturas alongadas (A), sugerindo a presença de argila na superfície. O uso de solução de NaOH para a dissolução do ACPA no meio reacional, eleva consideravelmente o pH do meio, como pode ser observado nos resultados das polimerizações iniciadas por ACPA, apresentados nos estudos cinéticos de polimerização em emulsão (subitem 5.3.2). Novamente confrontando com os resultados do estudo de adsorção (subitem 5.2.2), altos valores de pH contribuem para ganhos na estabilidade coloidal deste sistema, favorecendo o mecanismo de polimerização a partir da superfície. Adicionalmente, nesta faixa de pH predomina a atribuição de cargas negativas às arestas da MMT, eliminando a associação na forma de “castelo de cartas”, bem como adsorção de iniciador pelas arestas, justificando a estrutura das partículas híbridas obtidas.

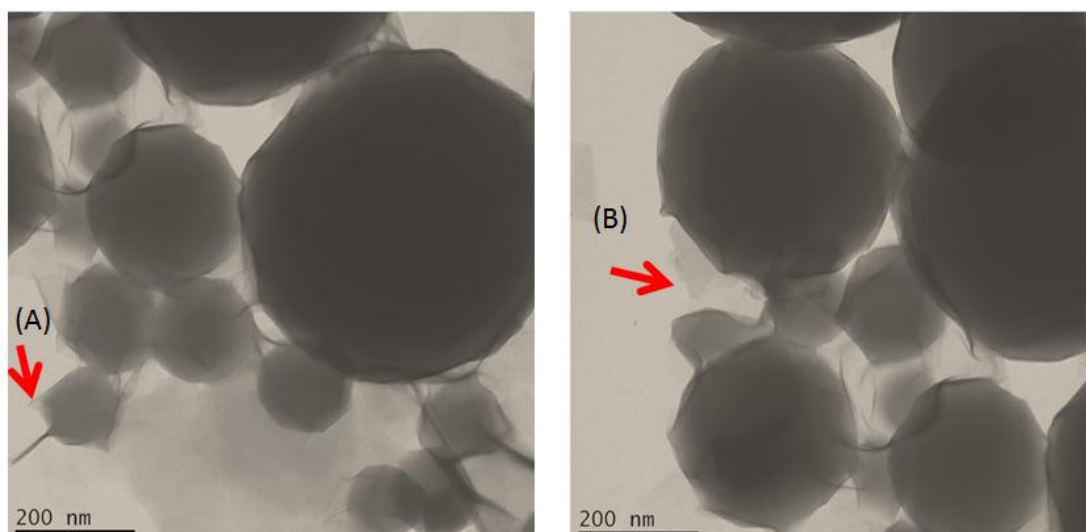


Figura 92 - Imagem de TEM do látex obtido pela polimerização em emulsão de estireno na presença de 5,0 % MMT, mediada por 4,4 mM MPEG-*b*-PMAA-CPP e iniciada por APS, na relação de [CTA]/[I] igual a 10/1 (experimento 25).

Na Figura 92, pode-se observar a presença de estruturas alongadas e ligadas pela aresta à superfície das partículas esféricas (A), sugerindo a presença das lamelas da MMT na superfície das partículas. Observou-se também a presença de partículas com tamanhos diferentes ou bimodal. Estes resultados corroboram com as propostas apresentadas nos esquemas utilizados nas discussões dos estudos cinéticos de polimerização em emulsão (subitem 5.3.2) de coexistência de mais de um mecanismo de nucleação. No caso específico do MPEG-*b*-PMAA-CPP, verificou-se nos estudos de adsorção (subitem 5.2.2), mesmo em maiores concentrações de macroagente RAFT e de MMT, grandes quantidades de MPEG-*b*-PMAA-CPP restam livres nas condições empregadas no experimento 25, favorecendo o mecanismo “ab-initio”.

## 6. CONCLUSÃO

Com relação à síntese do MPEG-CPP, pode-se concluir que, apesar de longa e composta de muitas etapas, a rota sintética empregada foi satisfatória para obtenção da macromolécula a ser empregada como agente RAFT, tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo, evidenciados pelas técnicas de RMN de prótons, GPC, TGA e DSC realizadas nos intermediários e produtos finais de síntese. Tal eficiência foi confirmada durante a polimerização de MAA, mediada por MPEG-CPP para obtenção do MPEG-*b*-PMAA-CPP. A rota de síntese adotada para MPEG-*b*-PMAA-CPP mostrou-se igualmente satisfatória tanto qualitativamente, quanto quantitativamente;

Com relação ao estudo de adsorção, pode-se concluir que a adsorção, tanto para o MPEG-CPP quanto para o MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT pode ser descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, revelando que a quimissorção é importante para o mecanismo de adsorção. Tanto a adsorção de MPEG-CPP quanto a de MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT pode ser descrita pelo modelo de Langmuir, revelando mecanismo favorável e predominantemente em monocamadas sobre a superfície lamelar. A adsorção de MPEG-CPP em MMT mostrou-se um processo espontâneo, exotérmico, acarretando em um aumento de entropia. Já a adsorção de MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT mostrou-se um processo igualmente espontâneo, porém endotérmico, resultando em ligeira redução de entropia. As variáveis pH, temperatura, concentração inicial de macroagente RAFT e concentração de MMT apresentam efeito sinérgico e suas interações são relevantes para os processos de adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT. Especificamente as interações de pH e T, bem como concentração inicial de macroagente RAFT e de MMT, são estatisticamente significativas nos processos de adsorção de MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP em MMT, conforme evidenciado pelos respectivos planejamentos fatoriais fracionados; Os modelos quadráticos obtidos via planejamento fatorial rotacionado puderam descrever de forma satisfatória o efeito das variáveis e de suas interações em Dp, potencial zeta e quantidade adsorvida de macroagente RAFT em MMT, tanto para o sistema contendo MPEG-CPP quanto para o sistema contendo MPEG-*b*-PMAA-CPP; As curvas de nível geradas a partir dos modelos empíricos para Dp, potencial zeta e quantidade adsorvida de macroagente RAFT em MMT, revelam que o pH e as concentrações iniciais de MMT e macroagente RAFT alteram significativamente a partição no meio e a estabilidade coloidal do sistema;

Com relação à síntese dos látices híbridos pode-se concluir que as polimerizações em emulsão, realizadas em processo batelada, e mediadas pelo MPEG-CPP revelam um processo complexo, fortemente influenciado pelo pH e com estabilidade coloidal limitada. A tentativa de controle do pH com o auxílio de tampões para as reações mediadas por MPEG-CPP e iniciadas por APS mostrou-se pouco eficaz no que tange a geração de látices finais estáveis, com menores valores de  $D_p$  e elevadas conversões de estireno. As polimerizações em emulsão, realizadas em processo batelada, e mediadas pelo MPEG-*b*-PMAA-CPP revelaram semelhante complexidade, influência de pH mais acentuada porém nota-se que o bloco de PMAA contribui para obtenção de látices mais estáveis e com menores valores de  $D_p$ ;

Nenhum dos macroagentes RAFT utilizados (MPEG-CPP e MPEG-*b*-PMAA-CPP) mostrou-se eficaz no controle da polimerização em emulsão de estireno iniciadas por APS quando da presença de MMT no sistema, porém a 4,4 mM de concentração inicial de macroagente RAFT, melhores resultados quanto a evolução de massa molar e menores índices de polidispersidade foram observados, fato evidenciado pela análise de GPC; Os látices híbridos contendo MMT obtidos na presença de ambos macroagentes RAFT estudados apresentaram redução na temperatura de transição vítrea e na estabilidade térmica em ambiente pirolítico quando comparados com a matriz de PS, fato evidenciado pelas análises de TGA e DSC. Tais diferenças de propriedades podem ser explicadas pela grande variação de massas molares finais observadas para as cadeias de PS obtidas nos experimentos

Diversas morfologias puderam ser observadas nas amostras avaliadas por TEM, corroborando os complexos mecanismos propostos para nucleação neste trabalho. Adicionalmente, evidencia-se que os sistemas são heterogêneos, e que a rota sintética adotada via batelada não confere um bom controle da polimerização, dada a complexidade das interações existentes entre os componentes. Desta forma, conclui-se que o presente sistema mostrou-se incapaz de promover a encapsulação completa das lamelas de MMT mantendo a anisotropia da MMT no nanocompósito final, que era o objetivo principal proposto neste trabalho.



## REFERÊNCIAS

AAMER, K. A.; TEW, G. N. RAFT Polymerization of a novel activated ester monomer and conversion to a terpyridine-containing homopolymer. **Journal of Polymer Science**, v. 45, p. 5618–5625, 2007.

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

ALI, S. I.; HEUTS, J. P.; 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, p. 10523–10533, 2009.

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

ASH, B. J.; ETAN, A.; SCHADLER, L. S. **Polymer nanocomposite with particle and carbon nanotube fillers**. In: SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; PUTYERA, K. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 2917-2930.

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

BALMER, J. A.; SCHMID, A.; ARMES, S. P. Colloidal nanocomposites particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 5722-5730, 2008.

BARNER-KOWOLLIK, C. **Handbook of RAFT polymerization**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

BECHETOLD, N.; LANDFESTER, K. Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry. **Macromolecules**, v. 33, n. 13, p. 4682-4689, 2000.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. 2nd ed. NY: Elsevier Press, 2006.

BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. **Journal of Polymer Science A**, v. 3, p. 2665–2673, 1965.

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

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, p. 2301– 2324, 2007.

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

BONNEFOND, A.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Kinetics of the emulsion copolymerization of MMA/BA in the presence of sodium montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 110–116, 2011.

BOURGEAT-LAMI, E. Organic-Inorganic nanostructured colloids. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 1-22, 2002.

BOURGEAT-LAMI, E. GUIMARÃES, T.; PEREIRA, A. M.; ALVES, G. M., MOREIRA, J., PUTAUX, J. L.; A. M. SANTOS. 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.; DUGUET, E. Polymer encapsulation of inorganic particles. In: GHOSH, S. K. **Functional coatings by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. Cap. 4, p. 85-152.

BOURGEAT-LAMI, E.; LANSALOT, M. **Organic/inorganic composite latexes: the marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry**. In: VAN HERK, A. M.;

LANDFESTER, K. Hybrid latex particles - preparation with (mini)emulsion polymerization. 1st ed. NY: Springer, 2011.

BOURGEAT-LAMI, E.; SHEIBAT-OTHMAN, N.; SANTOS, A. M. **Polymer clay nanocomposites and soap-free latexes stabilized by clay platelets: state of the art and recent advances.** In: MITTAL, V. Polymer nanocomposites by emulsion and suspension. 1st ed. London: The Royal Society of Chemistry, 2010 .

BOWES, A.; MCLEARY, J. B.; SANDERSON, R. D. AB and ABA type butyl acrylate and styrene block copolymers via RAFT-mediated miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science**, v. 45, p. 588-604, 2007.

BRINKS, M. K.; STUDER, A. Polymer brushes by nitroxide-mediated polymerization. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, p. 1043-1057, 2009.

BRITAIN, W. J.; HUANG, X. **Synthesis and characterization of nanocomposites by emulsion polymerization.** US 6900262 B2, 31 may 2005.

BUKATUVA, G. A.; KUZNETSON, S. A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 6, p. 637-641, 2005.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5. ed. São Paulo: LTC, 2002.

CALVERT, P. **Potential applications of nanotubes.** In: EBBESEN, T. W. Carbon nanotubes: preparation and properties. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 1996.

CAO, G. **Nanostructures & nanomaterials – synthesis, properties & applications.** 1st ed. London: Imperial College Press, 2004.

CARIS, C. H. M.; VAN ELVEN, L. P.; VAN HERK, A. M.; GERMAN, A. L. Polymerization of MMA at the surface of inorganic submicron particles. **British Polymer Journal**, v. 21, p. 133-140, 1989.

CARVALHO, R. **Encapsulação de nanopartículas de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eu<sup>3+</sup> @SiO<sub>2</sub> com agentes RAFT macromoleculares de PAA**. 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro, 2010.

CASERI, W. Inorganic nanoparticles as optically effective additives for polymers. **Chemical Engineering Communication**, v. 196, p. 549-572, 2009.

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

CHADUC, I.; ZHANG, W.; RIEGER, J.; LANSALOT, M.; D'AGOSTO, F. RAFT Polymerization of methacrylic acid in water. **Macromolecules**, v. 45, p. 241–1247, 2012.

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, p. 6753–6765, 2012.

CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. Y.; CANOVA, G.; DENDIEVEL, R.; BOUTHERIN, B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 11, p. 1797–1808, 1999.

CHAZEAU, L.; GAUTHIER, C.; VIGIER, G.; CAVAILLÉ, J. Y. **Nanocomposites**. In: NALWA, H. S. Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2003, v. 2.

CHEN, J.; LIU, H.; HONG, X.; WANG, M.; CAI, C.; ZHANG, Q et al. Polystyrene/MMT nanocomposites prepared by soap-free emulsion polymerization with high solids content. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, p. 1955-1963, 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 Polymer Science**, v. 290, p. 1955-1963, 2012.

CHOI, Y. S.; WANG, K. H.; XU, M.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. **Chemical Materials**, v. 14, p. 2936-2939, 2002.

CLAUDY, P.; LETOFFE, J. M.; CAMBERLAIN, Y.; PASCAULT, J. P. Glass transition of polystyrene versus molecular weight. **Polymer Bulletin**, v. 9, p. 208-215, 1983.

COLVER, P.; COLARD, C. A. L.; BON, S. A. F. Multilayered nanocomposite polymer colloids using emulsion polymerization stabilized by solid particles. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 16850–16851, 2008.

COUVREUR, L.; LEFAY, C.; BELLENEY, J.; CHARLEUX, B.; GUERRET, O.; MAGNET, S. First nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of acrylic acid. **Macromolecules**, v. 36, p. 8260-8267, 2003.

DAU, J.; LAGALY, G. Surface modification of bentonites. II. Modification of montmorillonite with cationic poly(ethylene oxides). **Croatica Chemica Acta**, v. 71, n. 4, p. 983-1004, 1998.

DING, C.; GUO, B.; HE, H.; JIA, D.; HONG, H. Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1781-1786, 2005.

DOS SANTOS, A. M.; LE BRIS, T.; GRAILLAT, C.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M. Combining steric and electrostatic stabilization using hydrophilic macroRAFT agents in an ab initio emulsion polymerization of styrene. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 28, p. 1325–1332, 2007.

DOS SANTOS, A. M.; POHL, J.; LANSALOT, M.; D'AGOSTO, F. Use of a poly(ethylene oxide) macroRAFT agent as both a stabilizer and a control agent in styrene polymerization in aqueous dispersed system. **Macromolecules**, v. 42, p. 946-956, 2009.

ESTEVEZ, A. C. C.; NEVES, M.; BARROS-TIMMONS, A.; BOURGEAT-LAMI, E.; LIZ- MARZAN, L.; TRINDADE, T. Synthesis of SiO<sub>2</sub>-coated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/poly(styrene) nanocomposites by in-situ polymerization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 414-420, 2006.

FAVIER, V.; CAVAILLE, J. Y.; CANOVA, G. R.; SHRIVASTAVA, S. C. Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 1732-1739, 1997.

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

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FRANCO, F. H. **Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT para utilização como estabilizantes coloidal e agentes de controle de massa molecular na polimerização do estireno, via um novo processo de polimerização em miniemulsão**. 2010. 200p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2010.

FU, G. D.; LI, G. L.; NEOH, K.; KANG, E. Hollow polymeric nanostructures – Synthesis, morphology and function. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 1, p. 127-167, 2011.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Use of zeolite from coal bottom ash as adsorbent of metals from water. **Química Nova**, v. 25, p. 1081-1085, 2002.

GANEVA, D. E.; SPRONG, E.; BRUYN, H.; WARR, G. G.; SUCH, C. H.; HAWKETT, B. S. Particle formation in ab initio RAFT mediated emulsion polymerization systems. **Macromolecules**, v. 40, p. 6181-6189, 2007.

GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 138, p. 108-147, 1999.

GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: a mechanistic approach. 1st ed. London: Academic Press, 1995.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, S. N. . S. D. Studies in adsorption. part XI. system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.

GREENLAND, D. J. Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 18, p. 647-664, 1963.

GREESH, N. **Preparation of polymer-clay nanocomposites via dispersion polymerization using tailor-made polymeric surface modifiers**. 2011. 210 p. Stellenbosch: University of Stellenbosch, 2011.

GREESH, N.; HARTMANN, P. C.; CLOETE, V.; SANDERSON, R. D. Impact of the clay organic modifier on the morphology of polymer-clay nanocomposites prepared by in situ free-radical polymerization in emulsion. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 3619-3628, 2008.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 195-203, 2007.

HAWKETT, B. S.; SUCH, C. H.; NGUYEN, D. N. **Polymerizing monomer to form polymer encapsulated solid particulated material used in coating involves adding hydrophilic reversible addition-fragmentation chain transfer agent dispersion to liquid phase of ethylenically unsaturated monomer**. WO2007112503-A, 3 april 2007.

HERRERA, N. L. N. **Synthesis and characterization of polymer/layered silicate nanocomposites by emulsion polymerization using organically-modified synthetic laponite clay platelets**. 2005. 227 p. Thesis (Ph.D.). Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, France, 2005.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564-1571, 2004.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; REYMOND, J. P.; BOURGEAT-LAMI, E. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxy silanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 863-871, 2005.

HERRERA, N. N.; PERSOZ, S.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of polymer latex particles decorated with organically-modified laponite clay platelets via emulsion polymerization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 421-431, 2006.

HERRON, N.; THORN, D. L. Nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters. **Advanced Materials**, v. 10, p. 1173-1184, 1998.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials B**, v. B136, p. 681-689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 735-742, 2000.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composit materials**. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

ISMAIL, D. B.; BOYACI, H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 836-845, 2007.

JORDAN, J.; JACOB, K.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1-11, 2005.

JUANG, L. C.; WANG, C. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C. Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41. **Journal of Environmental Engineering Management**, v. 17, p. 29-38, 2007.



KAUR, M.; DATTA, M. Adsorption equilibrium and kinetics of toxic dye-erythrosine b adsorption onto montmorillonite. **Separation Science and Technology**, v. 48, p. 1370-1381, 2013.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-layered silicate and silica nanocomposites**. Amsterdam: Elsevier, 2005.

KIM, Y. K.; HOI, Y. S.; WANG, K. H.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated PS/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. **Chemical Materials**, v. 14, n. 12, p. 4990-4995, 2002.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 8, p. 1728–1734, 1996.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advanced Colloid Interface Science**, v. 100–102, p. 105-128, 2003.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 227, p. 75-123, 2003.

LAUS, M.; CAMERANI, M.; LELLI, M.; SPARNACCI, K.; SANDROLINI, F. Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 2883-2888, 1998.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11–29, 1999.

LEE, H.; LEE, M. J.; SHIM, S. E.; LEE, B.; CHOE, S. Synthesis of carboxylic acid functionalized nanoparticles by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) miniemulsion polymerization of styrene. **Polymer**, v. 46, p. 3661-3668, 2005.

LEE, J.; TAKEKOSHI, T.; GIANNELIS, E. P. Fire retardant polyetherimide nanocomposites. **Materials Research Society Proceedings**, v. 457, p. 513-518, 1997.

LIU, J.; TANAKA, T.; SIVULA, K.; ALIVISATOS, A.; FRÉCHET, J.-M. Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal–polymer composites in hybrid solar cells. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 6550–6551, 2004.

LOWE, A. B.; MCCORMICK, C. L. Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 283–351, 2007.

LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modelling of mechanical behaviour of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 1607-1616, 2003.

MACEDO, A. G.; MARTINS, M. A.; FERNANDES, S. E.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T.; CARLOS, L. D. Luminescent SiO<sub>2</sub>- coated Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanorods/poly(styrene) nanocomposites by in situ polymerization. **Optical Materials**, v. 32, n. 12, p. 1622-1628, 2010.

MARK, J. E. Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, p. 2905-2920, 1996.

MBALLA MBALLA, M. A. **In-situ control of the morphology of multiphase latex/clay nanocomposites**. 2012. 163 p. Eindhoven, Netherland: Multicopy The Communication Company, 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, p. 501-513, 2013 a.

MBALLA MBALLA, M. A.; HEUTS, J. P. A.; VAN HERK, A. M. The effect of clay on the morphology of multiphase latex particles. **Colloid and Polymer Science**, v. 291, p. 1419-1427, 2013 b.

MCLEARY, J. B.; KLUMPERMAN, B. RAFT mediated polymerisation in heterogeneous media. **Soft Matter**, v. 2, p. 45-53, 2006.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, p. 74-77, 2006.

MIN, H.; WANG, J.; HUI, H.; JIE, W. Study on emulsion polymerization of PMMA/OMMT nano-composites by redox initiation. **Journal of Macromolecular Science**, Part B: Physics, v. 45, p. 623-629, 2006.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. living radical polymerization by the RAFT process. **Australian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 379–410, 2005.

MONGONDRY, P.; BONNANS-PLAISANCE, C.; JEAN, M.; TASSIN, J. F. Mild synthesis of amino-poly(ethylene glycol)s. application to steric stabilization of clays. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 24, p. 681–685, 2003.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay mineral**. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1997.

MOORE, W. J. **Physical Chemistry**. 4th ed. NY: Prentice Hall College Div, 1972.

MORAES, R. P. **Nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares (PSLN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão**. 2007. 208 p. Dissertação (mestrado). ed. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2007.

MORTIMER, R. G. **Physical chemistry**. 3rd ed. NY: Academic Press, 2008, v.2

MYERS, R.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3rd ed. NY: Wiley, 2009.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4a Edição - série Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

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.

NORRISH, K. The swelling of montmorillonite. **Discussions of Faraday Society**, v. 18, p. 120-134, 1954.

NORSTEN, T. B.; SANYAL, A.; SHENHAR, R.; ROTELLO, V. **Polymer mediated self-assembly of nanoparticles**. In: SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; PUTYERA, K. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 2985-2998.

OHASHI, F.; TOMURA, S.; AKAKU, K.; HAYASHI, S.; WADA, S. I. Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 1799-1801, 2004.

OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science & Engineering: C**, v. 3, n. 2, p. 109-115, 1995.

OLIVEIRA, M. P. **Síntese e caracterização de látices acrílicos funcionalizados com diferentes ácidos carboxílicos**. 2004. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2004.

PARFITT, R. L.; GREENLAND, D. J. The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals. **Clay Minerals**, v. 8, p. 305, 1970.

PAYNE, H. F. **Organic Coatings technology**. New York: Wiley, 1961, v. 2.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated Clay Catalysts. **Science**, v. 220, n. 4595, p. 365-371, 1983.

QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKY, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media : homogeneous and heterogeneous systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 2083-2134, 2001.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

REYNAUD, E.; GAUTHIER, C.; PEREZ, J. Nanophases in polymers. **Revue de Metallurgie/Cahiers d'Informations Techniques**, v. 96, p. 169-176, 1999.

RIEGER, J.; OSTERWINTER, G.; BUI, C.; STOFFELBACH, F.; CHARLEUX, B. Amphiphilic poly(ethylene oxide) macromolecular RAFT agent as a stabilizer and control agent in ab initio batch emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 41, p. 4065-4068, 2008.

RIEGER, J.; STOFFELBACH, F.; BUI, C.; ALAIMO, D.; JÉROME, C.; CHARLEUX, B. Surfactant-free controlled/living radical emulsion (co)polymerization of n-butyl acrylate and methyl methacrylate via RAFT using amphiphilic poly(ethylene oxide)-based trithiocarbonate chain transfer agents. **Macromolecules**, v. 42, p. 5518–5525, 2009.

ROZIC, L.; NOVAKOVIC, T.; PETROVIC, S. Modeling and optimization process parameters of acid activation of bentonite by response surface methodology. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 154–158, 2010.

SAKAMANDE, A.; SANDERSON, R. D.; HARTMANN, P. C. Encapsulated clay particles in polystyrene by RAFT mediated miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science**, v. 21, n. 46, p. 7114-7126, 2009.

SANTOS, A. M. **Etude de la copolymerisation en emulsion du styrene avec l'acrylate de n-butyle en presence des acides acrylique et methacrylique: Effet du**. Thèse (Doctorat). Université Claude Bernard I, Lyon, France, 1996.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 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, p. 693-671, 2006.

SEDLAKOVA, Z.; PLESTIL, J.; BALDRIAN, J.; SLOUF, M.; HOLUB, P. Polymer-clay nanocomposites prepared via in situ emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 63, p. 365-384, 2009.

SHAVIV, A.; RAVINA, I.; ZASLAVSKY, D. Flocculation of clay suspensions by an anionic soil conditioner. **Applied Clay Science**, v. 3, n. 3, p. 193–203, 1988.

SHI, Y.; SHAN, G.; SHANG, Y. Role of poly(ethylene glycol) in surfactant-free emulsion polymerization of styrene and methyl methacrylate. **Langmuir**, v. 29, p. 3024–3033, 2013.

SIFFERT, B.; ESPINASSE, P. Adsorption of organic diacids and sodium polyacrylate onto montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 3, p. 381-38, 1980.

SILL, K.; YOO, S.; EMRICK, T. **Polymer nanoparticle composites**. In: SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; PUTYERA, K. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 2999-3014.

SINGH, K. P.; GUPTA, S., SINGH, A. K., SINHA, S. Experimental design and response surface modeling for optimization of Rhodamine B removal from water by magnetic nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, p. 151–160, 2010.

SINGH, K. P.; GUPTA, S.; SINGH, A. K.; SINHA, S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1462–1473, 2011.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay modification by the use of organic cations. green and sustainable chemistry. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 21-25, 2012.

SUDHA, J. D.; SASIKALA, T. S. Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline-clay nanocomposite (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalating agent cum dopant. **Polymer**, v. 48, p. 338-347, 2007.

THENG, B. K. G. **The chemistry of clay-organic reactions**. New York: Wiley, 1974.

THENG, B. K. G. Clay-polymer interactions: summary and perspectives. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 1, p. 1-10, 1982.

THENG, G. B. K. **Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes**. 2nd ed. NY: Elsevier Science, 2012.

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: state of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, v. 48, p. 6965-6991, 2007.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 491–516, 2005.

TROMMSDORFF, E.; KÖHLE, H.; LAGALLY, P. Zur polymerisation desmethacrylsauremethylesters. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 1, p. 169-198, 1948.

USUKI, A; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1179-1184, 1993.

VAIA, R. A.; MAGUIRE, J. F. Polymer Nanocomposites with Prescribed Morphology: Going beyond Nanoparticle-Filled Polymers. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 2736-2751, 2007.

VELDE, B. **Introduction to clay minerals**. London: Chapman & Hall, 1992.

VELDE, B. **Origin and mineralogy of clay minerals**. Berlin: Springer, 1995.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Clay platelets encapsulated inside latex particles. **Macromolecules**, v. 39, p. 4654-4656, 2006.

VU, B. X. **Encapsulação de nanopartículas utilizando agentes RAFT do tipo PAA e PEGA**. Dissertação (Mestrado). 2011. 76 p. Universidade de Aveiro, 2011.

WANG, D.; ZHU, J.; YAO, Q.; WILKIE, C. A. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 14, n. 9, p. 3837-3843, 2002.

WANG, T.; WANG, M.; ZHANG, Z.; GE, X. F. Preparation of core (PBA/layered silicate)-shell (PS) structured complex via  $\gamma$ -ray radiation seeded emulsion polymerization. **Materials Letters**, v. 60, p. 2544-2548, 2006.

WANG, T.; COLVER, P. J.; BON, S. A. F. K. J. L. Soft polymer and nano-clay supracolloidal particles in adhesives: synergistic effects on mechanical properties. **Soft Matter**, v. 5, p. 3842-3849, 2009.

WANG, T.; KEDDIE, J. L. Design and fabrication of colloidal polymer nanocomposites. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147/148, p. 319-332, 2000.

WERNE, T.; PATTEN, E. T. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, p. **Journal of the American Chemical Society**, 1999.

WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, F. T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985-2007, 2004.

XU, M.; CHOI, Y. S.; KIM, Y. K.; WANG, K. H.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS. **Polymer**, v. 44, p. 6387-6395, 2003.

XU, X.; SMITH, A.; KIRKLAND, S. E.; MCCORMICK, C. L. Aqueous RAFT synthesis of pH-responsive triblock copolymer mPEO-PAPMA-PDPAEMA and formation of shell cross-linked micelles. **Macromolecules**, v. 41, p. 8429-8435, 2008.

YEI, D. R.; KUO, S. W.; FU, H. K.; CHANG, F. C. Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from montmorillonite treated with a surfactant/cyclodextrin inclusion complex. **Polymer**, v. 46, p. 741-750, 2005.

ZAPATA, D. A.; PUJOL, R. O.; CODA, F. E. Nanocompuestos de arcilla-polímero. **Técnica Industrial**, v. 281, 2009.



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, p. 607-614, 2013.

ZHANG, J.; CHEN, K.; ZHAO, H. PMMA colloid particles armored by clay layers with PDMAEMA polymer brushes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 2632–2639, 2008.

ZHANG, J.; WILKIE, C. A. A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 301-307, 2004.

ZHANG, W.; D'AGOSTO, F.; BOYRON, O.; RIEGER, J.; CHARLEUX, B. One-pot synthesis of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate)-b-polystyrene amphiphilic block copolymers and their self-assemblies in water via RAFT-mediated radical emulsion polymerization: a kinetic study. **Macromolecules**, v. 44, p. 7584–7593, 2011.

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, p. 2011-2019, 2013.

ZHANG, X.; BOISSE, S.; ZHANG, W.; BEAUNIER, P.; D'AGOSTO, F.; RIEGER, J. Well-defined amphiphilic block copolymers and nano-objects formed in situ via RAFT-mediated aqueous emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 44, p. 4149-4158, 2011.

ZHAO, Y.; XUE, Z.; WANG, L.; WANG, A. Adsorption of congo red onto lignocellulose/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.**, v. 27, n. 5, p. 931-938, 2012.

ZHOU, X.; NI, P.; YU, Z. Comparison of RAFT polymerization of methyl methacrylate in conventional emulsion and miniemulsion systems. **Polymer**, v. 48, p. 6262-6271, 2007.

ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 3893-3958, 2008.