



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**APLICAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO EM TINTAS
INDUSTRIAIS**

SILMAR BÁLSAMO BARRIOS

Tese

Porto Alegre, Abril de 2014.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



SILMAR BÁLSAMO BARRIOS

**APLICAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO EM TINTAS
INDUSTRIAIS**

Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Doutor em
Química

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Orientador

Porto Alegre, Abril de 2014.

“Live as if you
were to die
tomorrow. Learn as
if you were to
live forever.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. César Petzhold pela confiança, paciência, orientação e amizade, por todas as oportunidades desde o mestrado e finalmente pela conquista do doutorado.

Ao Prof. Dr. Clemens Weiss pela amizade e apoio no período que estive na Alemanha e todo suporte posterior.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Programa de Pós Graduação em Química e ao *Max Planck Institute for Polymer Research*.

À Killing S/A, especialmente ao Rubens Xavier pelo apoio e ao César Rodrigues, pelo exemplo de profissional de onde sempre tirei inspiração e pelas discussões técnicas que contribuíram muito para o aprofundamento deste trabalho.

Ao grupo do K215, especialmente aos meus queridos IC's Rodrigo Menger, Marina Oliveira e Jéssica Petry, por todo seu suporte e paciência neste longo período, e também ao Douglas Gamba por todo seu apoio.

A todos os colegas e amigos que fiz na Alemanha, especialmente a Ana Dantas, Kilian Shuller, Eugen Aschenbrenner e ao meu compadre Vitor Deichmann.

À Prof. Dr. Emilse Martini, por toda sua orientação da parte de impedância eletroquímica.

À banca por todas suas valiosas contribuições.

Ao CNPQ, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Aos meus eternos amigos.

Às minhas amadas mãe Mary e irmã Silmara, por todo seu enorme apoio e compreensão nas minhas ausências.

Ao amor da minha vida, Angelita, pelo apoio e compreensão nas horas mais difíceis, sem os quais eu não teria conseguido chegar até aqui.

Finalmente ao responsável por tudo, a pessoa que sempre me incentivou a ir além, de ir até o limite, de dar o meu melhor, meu amado pai Silvio Gonzalez Barrios.

Produção Científica no Período de Doutorado (03/2009 a 04/2014)

Artigo publicado em periódico:

Barrios, S. B.; Petry, J. F.; Weiss, C. K.; Petzhold, C. L.; Landfester, K.; “Polymeric coatings based on acrylic resin latexes from miniemulsion polymerization using hydrocarbon resins as osmotic agents” *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 15.

Trabalhos aceitos para apresentação em eventos:

Barrios, S. B.; Weiss, C. K.; Petzhold, C. L.; Landfester, K.; “Utilization of highly stable low VOC nanoemulsions in anticorrosive high performance water-based coatings” Em: *European Coatings Congress 2011*, Anais, Nurenberg, Alemanha.

Barrios, S. B.; Weiss, C. K.; Petzhold, C. L.; Landfester, K.; “Utilization of hydrocarbon resins as osmotic agents in miniemulsion polymerization” Em: *IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering APME 2011*, Anais, Capadócia, Turquia.

Petry, J. F.; Barrios, S. B.; Petzhold, C. L.; “Utilização de Resina Hidrocarbônica como Agente Osmótico na Polimerização em Miniemulsão” Em: *12º Congresso Brasileiro de Polímeros 2013*, Florianópolis, Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE EQUAÇÕES	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XX
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. RESINAS E SUA UTILIZAÇÃO EM TINTAS.....	5
3.2. LÁTEX: FORMAÇÃO DE FILME E PROPRIEDADES	6
3.3. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR	9
3.4. POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	11
3.4.1. FORMAÇÃO DA MINIEMULSÃO	13
3.4.2. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE MINIEMULSÃO.....	14
3.4.3. ESTABILIDADE DA MINIEMULSÃO: MECANISMO DE COALESCÊNCIA E <i>OSTWALD RIPENING</i>	17
3.4.4. FATORES QUE AFETAM A POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO.....	25
3.4.4.1. COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA.....	25
3.4.4.2. INICIADOR.....	27
3.4.4.3. SURFACTANTE	30
3.4.5. AGENTE OSMÓTICO.....	33
3.4.5.1. LIMITAÇÕES DE USO DE HD COMO AGENTE OSMÓTICO E POSSÍVEIS ALTERNATIVAS PARA USO EM TINTAS.....	35
3.4.6. INCORPORAÇÃO DE POLÍMEROS EM LÁTEX E SUA UTILIZAÇÃO COMO AGENTES OSMÓTICOS	36
3.4.7. RESINAS HIDROCARBÔNICAS	40
3.5. DIFERENÇAS ENTRE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO E OUTROS TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO EM FASE HETEROGÊNEA	44
3.5.1. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO PARA APLICAÇÃO EM TINTAS INDUSTRIAIS	48
3.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) NA ANÁLISE DA PROTEÇÃO À CORROSÃO DE METAIS PINTADOS.....	50
3.6.1. EIS NA AVALIAÇÃO DE TINTAS ANTICORROSIVAS.....	54
4. EXPERIMENTAL	56
4.1. MATERIAIS.....	56

4.2. PROCEDIMENTOS E MÉTODOS DE PREPARO	58
4.2.1. MINIEMULSIFICAÇÃO.....	58
4.2.2. POLIMERIZAÇÃO.....	58
4.2.2.1. POLIMERIZAÇÃO PADRÃO	58
4.2.2.2. POLIMERIZAÇÃO COM PÓS-ADIÇÃO DE SURFACTANTE	60
4.3. MÉTODOS DE ENSAIO E ANÁLISES.....	62
4.3.1. ENSAIO DE ESTABILIDADE ACELERADA DA MINIEMULSÃO DE MONÔMEROS	62
4.3.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE COÁGULO FORMADO DURANTE A POLIMERIZAÇÃO.....	63
4.3.3. TAMANHO DE PARTÍCULA (DLS) E POTENCIAL ZETA	64
4.3.4. ENSAIO DE ESTABILIDADE ACELERADA DE LÁTEX (LUMISIZER®).....	64
4.3.5. VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO DE MONÔMEROS	65
4.3.6. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	65
4.3.7. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA PERFORMANCE (HPLC)	65
4.3.8. ENSAIOS EM FILME DE LÁTEX	66
4.3.8.1. ENSAIO DE DUREZA E SECAGEM.....	66
4.3.9. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	66
4.3.10. ENSAIOS EM FILME DE TINTA.....	66
4.3.11. FORMULAÇÕES DE TINTA AVALIADAS.....	67
4.3.12. DESEMPENHO GERAL.....	67
4.3.13. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	68
4.3.13.1. FORMULAÇÕES TESTADAS	68
4.3.13.2. CORPOS DE PROVA	69
4.3.13.3. MÉTODO.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1. ESTABILIDADE DA MINIEMULSÃO DE MONÔMEROS.....	71
5.1.1. ALTERNATIVAS AO HD COMO AGENTE OSMÓTICO: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS COM RESINA HIDROCARBÔNICA (RHC) E N-DECANO..	71
5.1.2. UTILIZAÇÃO DE RHC COMO AGENTE OSMÓTICO: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÍNIMA.....	76
5.2. POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO UTILIZANDO RHC COMO AGENTE OSMÓTICO.....	80
5.2.1. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO COM 20% DE ATIVOS	80
5.2.2. POLIMERIZAÇÃO A 40% DE ATIVOS UTILIZANDO RHC COMO AGENTE OSMÓTICO	82

5.2.3. FORMAÇÃO DE COÁGULO DURANTE A POLIMERIZAÇÃO.....	87
5.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX OBTIDO COM O PROCESSO DE PÓS-ADICÃO DE SURFACTANTE	98
5.2.5. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE RHC.....	100
5.2.6. COMPARAÇÃO RHC COM RESINA ALQUÍDICA	103
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO FILME	105
5.3.1. DUREZA E TEMPO DE SECAGEM.....	105
5.3.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	106
5.4. UTILIZAÇÃO EM TINTAS ANTICORROSIVAS	113
5.4.1. DESEMPENHO COMPARATIVO DAS TINTAS FORMULADAS.....	113
5.4.2. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	115
5.4.2.1. CONCLUSÕES SOBRE AS TINTAS IE002, IE003 E IE005.....	115
5.4.2.2. COMPARAÇÃO TINTAS IE006-1 E IE006-2.....	119
6. CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Ácido Acrílico
AB	Acrilato de Butila
AFM	Microscopia de Força Atômica
AIBN	2,2'azo(bis-isobutironitrila)
CMC	Concentração micelar crítica
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HD	n-hexadecano
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
MAM	Metacrilato de metila
OR	<i>Ostwald ripening</i>
PDI	Índice de polidispersidade de tamanho de partícula
RHC	Resina hidrocarbônica utilizada nesta tese
SDS	Dodecilsulfato de sódio
TG	Temperatura de transição vítrea
TMFF	Temperatura mínima de formação de filme

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da formação de filme de látex demonstrando os três estágios (esquerda) e gráfico ilustrativo da perda de água em função do tempo de secagem, com indicação dos mesmos três estágios de formação. Adaptados de Felton ¹² (à esquerda) e Steward <i>et al.</i> ¹³ (à direita).....	7
Figura 2. Esquema da formação de filme de látex abaixo, próximo e acima da temperatura de formação de filme. Imagens abaixo mostram a morfologia de filme feita por AFM, à esquerda $T \approx TMFF$, à direita $T > TMFF$. Adaptado e extraído de Ludwig <i>et al.</i> ¹⁸	8
Figura 3. Ilustração da iniciação da polimerização radicalar.	9
Figura 4. Ilustração da propagação da polimerização radicalar.	10
Figura 5. Ilustração da polimerização em miniemulsão, demonstrando a identidade das partículas finais de polímero (direita) com as gotas iniciais de monômero (esquerda). ...	12
Figura 6. Representação dos fatores que afetam a formação da miniemulsão e sua estabilidade. Onde “ ΔP ” é a diferença de pressão interna e externa, “ γ ” é a tensão superficial, “ r ” é o raio da esfera e “ C/C_0 ” é a relação da solubilidade da fase dispersa dentro da gota (C) sobre a solubilidade quando $r \rightarrow \infty$ (C_0).	13
Figura 7. Representação da diferença de pressão interna de partículas com diferentes raios, conforme previsto na equação de Young-Laplace. Considerando a tensão superficial $\gamma=50mN/m$	14
Figura 8. Dispensor tipo Ultra-Turrax [®] (esquerda) e princípio de funcionamento de dispensor tipo <i>rotor-stator</i> (centro e direita). Extraído de Urban <i>et al.</i> ⁴⁴	15
Figura 9. Esquema de um ultrassonificador. Acima e a esquerda foto real. Adaptado de Asua ⁴⁰	16
Figura 10. Foto (Microfluidizer TM) e esquema de um homogeneizador de alta pressão. Esquema adaptado de Urban <i>et al.</i> ⁴⁴	17
Figura 11. Ilustração da coalescência de duas partículas de látex. Extraído de Everett ⁴⁸	18
Figura 12. Microfotografias demonstrando o efeito de OR através de mudanças do tamanho de gota de uma emulsão de 1,2-dicloroetano em água com o tempo. Imagens b (acima, esquerda), c (acima, direita) e d (abaixo) mostram a emulsão no tempo de 0, 900 e 3600 s respectivamente, após preparação. Os cantos do trapézio marcam os centros das mesmas partículas. Extraído de Kabalnov <i>et al.</i> ⁵⁸	20
Figura 13. Dependência da taxa de OR global com a fração volumétrica do agente osmótico de acordo com equação de Kabalnov. ⁶⁹ Considerado $\omega c=0,01\omega m$	23
Figura 14. Mudança no excesso de potencial químico em função do tamanho de gota para várias frações molares do componente insolúvel (agente osmótico). Adaptado de Tauer ⁸⁴	25
Figura 15. Influência de diferentes monômeros no tamanho de partícula do homopolímero do respectivo látex obtido por miniemulsão em função do teor de surfactante. MAM = metacrilato de metila; AB = acrilato de butila; LMA = metacrilato de laurila; EST = estireno. Adaptado de Antonietti <i>et al.</i> ³²	26
Figura 16. Diâmetro de partícula em função do conteúdo de sólidos. Adaptado de Landfester <i>et al.</i> ⁸⁹	27
Figura 17. Cinética de polimerização de AB em miniemulsão utilizando AIBN como iniciador a diferentes níveis de surfactante (diferentes raios de partícula), com e sem $NaNO_2$. Dados de polimerização em massa (bulk) adicionados como referência. Adaptado de Luo <i>et al.</i> ¹⁰²	29
Figura 18. Aumento do teor de gel em função da conversão de MAB. Iniciador hidrofóbico e hidrofílico AMBN e KPS, respectivamente. Adaptado de Ghazaly <i>et al.</i> ¹⁰³	30

Figura 19. Miniemulsões com diferentes concentrações de surfactante, refletindo diferenças no aspecto. Adaptado de Fryd <i>et al.</i> ¹⁰⁷	31
Figura 20. A_{surf} em função do diâmetro de partícula. Adaptado de Antonietti <i>et al.</i> ³²	31
Figura 21. Diâmetro de partícula em função de concentração de surfactante (A) e tensão superficial em função do diâmetro de partícula (B). Adaptado de Antonietti <i>et al.</i> ³²	32
Figura 22. Relação entre solubilidade em água ($C_{\infty,1}$) e o grau de <i>Ostwald ripening</i> (WOR1) para alcanos lineares (C9 a C16 denota a o número de carbonos) e alguns monômeros comumente utilizados. Adaptado de Tauer ⁸⁴	34
Figura 23. Distribuição de tamanhos de partícula de látex obtido utilizando poli[MAM] como agente osmótico. Adaptado de Reimers <i>et al.</i> ³³	38
Figura 24. Tamanho de partícula em função do teor de resina alquídica de látex de poli[BA-co-MAM-co-AA]. Adaptado de Wang <i>et al.</i> ¹²⁰	39
Figura 25. Tamanho de partícula e viscosidade da miniemulsão de monômero (esquerda) e viscosidade da fase dispersa (direita) em função do teor de resina alquídica. Fase orgânica constituída por AB, MAM, AA e HD. Teor de surfactante de 2% e total de fase orgânica 50% (em massa). Adaptado de Lopez <i>et al.</i> ¹²⁴	40
Figura 26. Estrutura básica de uma resina hidrocarbônica (RHC).....	40
Figura 27. Morfologia (a) e contraste de fase (b) de látex acrílico + resina hidrocarbônica sintetizado por polimerização em miniemulsão e morfologia (c) e contraste de fases (d) de mistura física de látex acrílico e resina hidrocarbônica. As escalas para as dimensões x e y podem ser vistas na figura. Para z (altura) a escala foi de 0 a 16 nm (imagem a) e de 0 a 25 nm (imagem c). Os pontos claros nas figuras de (b) e (c) foram atribuídos a resina hidrocarbônica. Adaptado de Canetta <i>et al.</i> ¹²³	43
Figura 28. Morfologia (a) e contraste de fase (b) de látex acrílico puro, mostrando as estruturas de partículas não coalescidas. As escalas para as dimensões x e y podem ser vistas na figura. Para z (altura) a escala foi de 0 a 4,5 nm. Adaptado de Canetta <i>et al.</i> ¹²³	44
Figura 29. Comparação de diferentes processos de polimerização heterogênea: (a) macroemulsão ou emulsão convencional; (b) miniemulsão; (c) microemulsão; (d) suspensão. Figura extraída de Antonietti <i>et al.</i> ³²	45
Figura 30. Imagem de uma microemulsão (esquerda) e uma macroemulsão (direita) com tamanhos de gota de 35 nm e 1 μ m, respectivamente. Extraído de Solans <i>et al.</i> ¹³⁴	46
Figura 31. Etapas da polimerização em emulsão convencional. Adaptado de Monteiro ¹³⁵	48
Figura 32. Comparação da absorção de água de filmes de diferentes camadas secas, de resina acrílica de composição monomérica idêntica, obtido por polimerização em solução (A) e macroemulsão (B). Adaptado de Swartz <i>et al.</i> ¹⁴³	49
Figura 33. Onda senoidal do potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.	50
Figura 34. Circuito equivalente associado à interface metal/solução e diagrama de Nyquist associado.	52
Figura 35. Circuito equivalente associado à interface metal/filme poroso/solução.	53
Figura 36. Espectro de infravermelho (FTIR) da resina hidrocarbônica (RHC) utilizada nesta tese.	57
Figura 37. Ilustração do processo de pós-adição de surfactante, mostrando a adição de surfactante após ultrassom, levando a uma miniemulsão de monômeros com maior densidade de surfactante na superfície, o que a torna mais estável.	61
Figura 38. Exemplo de separação de fases em emulsão de monômeros.	63
Figura 39. Exemplo de coágulo formado em uma polimerização por miniemulsão.	64
Figura 40. Exemplo de painel de teste utilizado na avaliação de desempenho das tintas. Dimensão do painel 150x70x1,5mm.	68
Figura 41. Exemplo de placas de aço 1020 polidas e pintadas.	70

Figura 42. Efeitos principais na separação de fases dos fatores escolhidos para análise. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.....	73
Figura 43. Gráfico de superfície de resposta mostrando a interação do efeito da concentração de RHC e Surfactante. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.	74
Figura 44. Gráfico de superfície de resposta mostrando a interação do efeito da concentração de RHC e n-Decano. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.	74
Figura 45. Gráfico de superfície de resposta mostrando a interação do efeito da concentração de Surfactante e n-Decano. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.	75
Figura 46. Resultados de teste de estabilidade acelerada (24h a 60°C) com diferentes teores de resina RHC. Ao alto, quantidades de resina expressas com relação ao monômero. As setas vermelhas foram colocadas apenas como auxiliar aos olhos e indica o nível de separação. Teor de total de monômero de 40% (BA/MAM/AA).	76
Figura 47. Resultados comparativos do diâmetro médio da gota de miniemulsão utilizando HCR (12%) e HD (4%) como agente osmótico.	77
Figura 48. Resultados comparativos do número de moléculas de agente osmótico por gota de miniemulsão (M/G) utilizando HCR (12%) e HD (4%) como agente osmótico.....	79
Figura 49. Esquema de estabilização radicalar de alquil-aromáticos, provável causa do mecanismo de transferência de cadeia da RHC. ¹⁰	80
Figura 50. Espectro de RMN-H1 típico de uma resina acrílica AB/MAM sintetizada através de polimerização em emulsão utilizando RHC como agente osmótico. Sinais correspondentes a RHC, BA (pico 1) e MAM (pico 2) assinalados.....	81
Figura 51. Teor de coágulo formado após polimerização em miniemulsão de AB/MAM/AB (conforme SB504) em função do teor de AB. Miniemulsão estabilizada com agente osmótico resina RHC e 40% de teor de sólidos em massa.	89
Figura 52. Teor de coágulo formado após polimerização em miniemulsão de AB/MAM/AA (conforme SB504) em função do teor de SDS. Miniemulsão estabilizada com agente osmótico RHC e 40% de teor de sólidos em massa.	89
Figura 53. Ilustração do mecanismo de polimerização em miniemulsão. A alta eficiência do processo de formação das gotas de monômero (em amarelo) leva a uma baixa densidade de surfactante (estruturas na forma de bastão, ilustração do meio) na superfície das gotas, causando coalescência (ilustração da esquerda). As estruturas em verde referem-se ao agente osmótico.	92
Figura 54. Teor de coágulo formado após polimerização em miniemulsão de AB/MAM em diferentes processos. Teor de SDS inicial de 0,5% sobre sólidos finais. Teor de SDS pós-adicionado foi de 3%. Miniemulsão estabilizada com agente osmótico resina RHC e 40% de teor de sólidos em massa.	92
Figura 55. Efeitos principais dos fatores do planejamento fatorial para otimização das concentrações de SDS Pré e Pós-adicionados ao processo de ultrassonificação.	94
Figura 56. Superfície de resposta do planejamento fatorial para otimização das concentrações de SDS Pré e Pós-adicionados ao processo de ultrassonificação.	95

Figura 57. Teor de coágulo formado com diferentes teores de SDS na Pós-Adição.	95
Figura 58. Razão entre número de partículas finais (Nf) pelo número de partículas iniciais (N0) em função da concentração de surfactante pós-adicionado.	97
Figura 59. Distribuição de tamanho de partícula de látices preparados com os agentes osmóticos HD (linha vermelha, experiência U720) e RHC (linha verde, experiência U719).	99
Figura 60. Distribuição de tamanho de partícula de látices preparados com diferentes concentrações de agente osmótico RHC.	101
Figura 61. Viscosidade capilar relativa em função da concentração de RHC na solução de monômeros BA e MAM (1:1).	102
Figura 62. Massa molar (Mw) do poli[AB-co-MAM-co-AA] obtido por miniemulsão em função da concentração de RHC.	103
Figura 63. Dureza (ASTM D4366) em função de tempo após aplicação a temperatura ambiente de filmes de látex de poli[AB-co-MAM-co-AA] utilizando HD (exp. U720) e RHC (exp. U719) como agentes osmóticos. Concentrações 4 e 12% sobre sólidos respectivamente.	105
Figura 64. Imagens de AFM de filme de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando HD como agente osmótico. A = imagem topográfica tridimensional. B = imagem topográfica em bidimensional, partes mais claras indicam picos. C = seção transversal. As setas verdes e vermelhas, bem como a linha branca indicam o mesmo ponto de referência nas imagens B e C. Escalas: X/Y=1µm; Z=5nm.	107
Figura 65. Imagem de microscopia de força atômica extraída da literatura de um filme de poli[EST-co-AB] com alta Tg. Fonte: Hellgren <i>et al.</i> ¹⁹²	108
Figura 66. Imagens de AFM de filme de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando RHC como agente osmótico. A = imagem topográfica tridimensional. B = imagem topográfica bidimensional, partes mais claras indicam picos. C = seção transversal. As setas vermelhas, bem como a linha branca indicam o mesmo ponto de referência nas imagens B e C. Escalas: X/Y=1µm; Z=5nm.	109
Figura 67. Imagens de AFM mostram contraste de fases de filmes de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando HD (imagem A) e RHC (imagem B) como agente osmótico. Escalas: X/Y=1µm.	110
Figura 68. Imagens de AFM mostram contraste de fases de filmes de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando HD (imagem A) e RHC (imagem B) como agente osmótico. Escalas: imagem A, X/Y=5 µm; imagem B, X/Y=10 µm.	111
Figura 69. Imagens de AFM de contraste de fases de filme de látex acrílico utilizando resina hidrocarbônica no trabalho de Canetta <i>et al.</i> ¹²³ Escala X/Y=5 µm.	111
Figura 71. Exemplo de resultado de teste de aderência (GR0) utilizando norma ASTM D3359.	114
Figura 72. Reprodutibilidade dos ensaios de impedância eletroquímica.	115
Figura 73. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-002, após 1, 2, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.	116
Figura 74. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-003, após 1, 2, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.	118
Figura 75. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-005, após 1, 2, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.	118

Figura 76. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-006, após 1, 2, 3, 4, 5, 21 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão. Uma demão.....	120
Figura 77. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-006, após 7 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão. Uma demão.....	121
Figura 78. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-006, após 3, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão. Duas demãos.....	122
Figura 79. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com as tintas IE002, IE003 e IE005 após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.....	123
Figura 80. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE006 (uma demão) após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.....	123
Figura 81. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE006 (duas demãos) após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Influência de diferentes agentes osmóticos na polimerização em miniemulsão do estireno. Extraído de Landfester <i>et al.</i> ⁸⁹ *	34
Tabela 2. Características resina hidrocarbônica RHC.....	56
Tabela 3. Formulação utilizada e parâmetros calculados para a polimerização em miniemulsão a 20% de ativos. Condições da polimerização: 2 horas a 72°C. Concentração SDS em água: 3,01 g/L. Concentração de AIBN sobre monômeros: 1,90%.	59
Tabela 4. Formulação utilizada e parâmetros calculados para a polimerização em miniemulsão a 40% de ativos. Condições da polimerização: 2 horas a 72°C. Concentração SDS em água: 2,81g/L. Concentração SDS sobre ativos: 0,42%. Concentração AIBN sobre monômeros: 1,90%.....	60
Tabela 5. Formulação utilizada e parâmetros calculados para polimerização em miniemulsão utilizando o processo de pós-adição. Condições da polimerização: 2 horas a 72°C. Concentração SDS pré-adicionado: 0,4% sobre sólidos teóricos. Concentração SDS pós-adicionado: 3,0% sobre sólidos teóricos. Concentração AIBN sobre monômeros: 1,90%.	62
Tabela 6. Descrição das amostras caracterizadas por <i>EIS</i>	69
Tabela 7. Planejamento fatorial e resultados da avaliação de separação de fases da miniemulsão de BA/MAM a 20% de concentração.	72
Tabela 8. Resultados testes iniciais de polimerização.....	81
Tabela 9. Cálculo da relação monomérica MAM/BA presente no polímero através de espectro de RMN H^1	82
Tabela 10. Resultado da polimerização em miniemulsão utilizando agente osmótico RHC (concentração 12%).	83
Tabela 11. Teor de monômeros livres medido por HPLC da reação de copolimerização de BA/MAM/AA em miniemulsão, conforme descrito na seção 2 – Parte Experimental desta tese.	83
Tabela 12. Distribuição do monômero Ácido Acrílico (AA) no látex SB504 determinada por HPLC e <i>PCD (Particle Charge Distribution)</i> . Resultados extraídos de literatura demonstrados para comparação. Corresponde ao resultado de concentração na superfície obtido pelo correspondente autor.	85
Tabela 13. Caracterização comparativa por GPC do polímero formado na polimerização em miniemulsão dos monômeros MAM, BA e AA, utilizando como agente osmótico a resina RHC. Volumes de retenção para o PMAM/BA/AA e Resina HC são 20,7 e 34,9 mL, respectivamente.	87
Tabela 14. Resultados planejamento fatorial 2. A separação de fases refere-se à proporção em volume da fase aquosa separada (fase inferior) com relação ao volume total. Desvio padrão médio das medições de coágulo foi 1,3%.....	93
Tabela 15. Comparação do látex obtido através dos métodos de pós e pré-adição de surfactante.....	98
Tabela 16. Comparação do látices obtidos com agentes osmóticos RHC e RALQ. Processo utilizado: Pós-Adição de surfactante.	104
Tabela 17. Desempenho das tintas com diferentes látices de Poli[AB-co-MAM-co-AA] obtidos por polimerização em miniemulsão com diferentes agentes osmóticos. Incluído resultados utilizando um látex comercial de referência (<i>benchmark</i>). Para todas as experiências a formulação de tinta utilizada foi a mesma. Resultados de tintas aplicadas sobre painéis de aço com extensor de 150 μ m, após 7 dias de secagem a temperatura ambiente.....	113
Tabela 19. Comparação de HD e RHC como agentes osmóticos.	126

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1)	$\Delta P = 2\gamma r$ (Equação de Young-Laplace).....	13
Equação (2):	$cr = c\infty \exp 2\sigma VmrRT \approx c\infty 1 + 2\sigma VmrRT$ (Equação de Kelvin)	21
Equação (3):	$\Delta\mu r = \mu r - \mu\infty = 02\sigma/rVmpdp \approx 2\sigma Vmr$	21
Equação (4):	$d(\Delta\mu)dr = -2\sigma Vmr2 < 0$	21
Equação (5):	$\omega = drc3dt = 8DC\infty\sigma Vm9\rho dRT$ (Equação LSW).....	22
Equação (6):	$D = 7,4 \times 10 - 12\phi sM0,5T\mu V0,6$	22
Equação (7):	$\omega = \phi m\omega m + \phi c\omega c - 1$ (Equação de Kabalnov).....	23
Equação (8):	$\mu 1r, x2 - \mu 1r = \infty, x2 = 0 = RT\ln 1 - x2 + 2\sigma Vmr$	24
Equação (9):	$Z_C = (2\pi fC_d)^{-1}$	52
Equação (10):	$Z = R_s + RPj\omega Cd - 1RP + j\omega Cd - 1$	52
Equação (11):	$a = R_s + RP - 1RP^2 - 1 + \omega^2 Cd^2$	53
Equação (12):	$b = \omega CdRP^2 - 1 + \omega^2 Cd^2$	53
Equação (13):	$VG = 43\pi r^3$	78
Equação (14):	$N0 = VTVG$	78
Equação (15):	$MG = NAO \times AVGNG$	78
Equação (16):	$\tau_r = \frac{2r\eta}{\gamma}$	90
Equação (17):	$SV = SM\rho SM\rho + 100 - SM \times 100$	96
Equação (18):	$Nf = SVVP$	96

RESUMO

Esta tese de doutorado apresenta a obtenção de resinas acrílicas base-água para uso em tintas anticorrosivas obtidas através de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila (MAM), acrilato de butila (AB) e ácido acrílico (AA) utilizando uma resina hidrocarbônica (RHC) como agente osmótico.

A técnica de polimerização em miniemulsão difere da polimerização em emulsão convencional em vários aspectos, principalmente no que se refere ao local de onde ocorre a polimerização. Na polimerização em miniemulsão não há transferência de monômero pelo meio contínuo ao longo da polimerização. As gotas de monômeros (inicialmente formadas) são suficientemente pequenas e estáveis de forma que a nucleação e crescimento da cadeia polimérica ocorrem nas próprias gotas, que agem como “nano-contêineres”. O sistema é obtido por alto cisalhamento e a alta estabilidade das gotas é garantida pela combinação do componente anfifílico (surfactante) e o agente osmótico, que é solúvel e homogeneamente distribuído na fase descontínua. O agente osmótico tem baixíssima solubilidade na fase contínua e, portanto, cria uma pressão osmótica dentro das gotas, anulando a pressão de Laplace e prevenindo o efeito de *Ostwald ripening*, que é a difusão de massa das gotas menores para as maiores em razão da diferença de pressão. Nesta tese, uma resina hidrocarbônica (RHC) foi utilizada como agente osmótico.

RHC é um polímero de baixo custo largamente utilizado em tintas e adesivos base-solvente. A sua utilização em látex pode aumentar a hidrofobicidade do filme e age como agente osmótico na polimerização em miniemulsão, levando a látices com distribuições, tamanhos de partícula e estabilidade similares quando usado n-hexadecano (HD) como agente osmótico.

Entretanto, quando RHC é utilizado, menor conversão de monômeros e menor massa molar indicam a ocorrência de reação de transferência de cadeia. Análise de microscopia de força atômica (*AFM*) do filme do látex com RHC demonstrou uma morfologia lisa, porém com separação de fases.

Testes em uma formulação de tinta anticorrosiva mostraram maior desenvolvimento de dureza quando utilizado RHC quando comparado com HD. Comparando com uma resina padrão de mercado tanto RHC quanto HD tiveram aderências similares sobre painel de aço, porém durezas mais altas. Entretanto, brilho mais baixo foi obtido quando usado RHC. A

visualização do filme através de *AFM* mostrou separação de fases quando RHC é utilizada, o que pode explicar o menor brilho alcançado.

As tintas anticorrosivas preparadas foram submetidas a ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*). Resultados similares foram obtidos comparando a resina de mercado com os látices com RHC e HD em concentrações padrão de surfactante. Quando utilizado um látex com RHC com menor concentração de surfactante melhores resultados foram obtidos.

ABSTRACT

Waterborne acrylic resins suitable for anticorrosive coatings were obtained by miniemulsion polymerization of methyl methacrylate (MAM), butyl acrylate (AB) and acrylic acid (AA) using a hydrocarbon resin (RHC) as osmotic agent.

Miniemulsion polymerization is powerful technique that allows the incorporation of preformed solventborne polymers in a waterbased matrix. It consists of small, stable, and narrowly distributed droplets in a continuous phase, which acts as “nanocontainers” where the polymerization takes place. The system is obtained by high shear and the high stability of the droplets is ensured by the combination of the amphiphilic component, the surfactant, and the osmotic agent, which is soluble and homogeneously distributed in the droplet phase. The osmotic agent has a lower solubility in the continuous phase and therefore builds up an osmotic pressure in the droplets counteracting the Laplace pressure, preventing the so called Ostwald ripening.

RHC is a cheap polymer widely used for solventborne coatings and pressure sensitive adhesives. Using the as osmotic agent in the miniemulsion polymerization can lead to a higher hydrophobicity for the acrylic latex film, leading to latexes with particle sizes, size distributions and stability comparable to those obtained using n-hexadecane (HD) as osmotic agent.

However, when using RHC, the monomer conversion and molecular weight were lower indicating the occurrence of a chain transfer reaction. Atomic force microscopy (AFM) analysis demonstrated that a smooth film surface with phase separated morphology was formed when using RHC.

Tests in an anticorrosive paint formulation showed fast hardness development for RHC comparing to HD. Comparing with a market resin reference both RHC and HD had equivalent adhesion results on steel panels but higher final hardness. However lower gloss were found when using RHC which supports the AFM phase separation observations.

The anticorrosive paints formulations were submitted to electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis. Similar results were achieved for the market resin compared to RHC and HD with standard surfactant levels. When using RHC latex with less surfactant concentration better results in anticorrosive performance were achieved.

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho será avaliada a aplicação da tecnologia de polimerização em miniemulsão para síntese de látices acrílicos e sua utilização em tintas industriais a base de água.

Desde a década de 1970 a utilização de tintas a base de água no mercado mundial tem crescido, movida por preocupações de saúde e ambientais, que levou a introdução de regulações cada vez mais restritivas ao uso de compostos orgânicos voláteis (VOC) principalmente na Europa e nos Estados Unidos.¹ Hoje praticamente a totalidade das tintas arquitetônicas vendidas no mundo são à base de água. Entretanto somente a partir da década de 1990 regulamentações mais rígidas começaram a surgir para tintas industriais e ainda hoje a tecnologia que domina esse mercado é a base de solvente.^{2,3} Além do tardio movimento regulatório os motivos que levam ao predomínio dessa tecnologia são a grande diversidade de aplicações e tecnologias e o alto desempenho exigido dos recobrimentos, o que é tecnicamente desafiador alcançar com tintas base água. Muitos esforços nos centros de pesquisa acadêmicos e na indústria tem sido realizados com o objetivo de resolver esse problema.

O desenvolvimento de técnicas de polimerização em meio aquoso tem auxiliado muito nesse processo. Nesse contexto, a polimerização em miniemulsão têm sido cada vez mais estudada e aplicada, pois tem muitas vantagens com relação à polimerização convencional em emulsão.⁴

Conforme definido por Wicks⁵, tintas (ou recobrimentos) são formadas pela dispersão física de pigmentos, que conferem cor e cobertura, em um veículo formado por solventes e polímeros. Este veículo, mais comumente chamado de resina, tem a finalidade de definir as principais propriedades da tinta, como durabilidade, dureza, flexibilidade, etc. Os solventes garantem a aplicabilidade e manuseio. Em tintas base água, o solvente é água.

A resina é um polímero que tem por finalidade possibilitar a formação de filme da tinta e determinar seu uso e desempenho. Existem muitas tecnologias disponíveis, que vão de polímeros de alto desempenho - como os acrílicos e epóxi, utilizados para proteção de materiais - até polímeros de baixo custo - como os vinílicos, utilizados nas tintas decorativas.

As resinas acrílicas emulsionadas podem ser sintetizadas em meio aquoso, através de polimerização em emulsão, onde os monômeros acrílicos são polimerizados em presença de iniciador radicalar e emulsificante.

O processo de polimerização em emulsão, aqui chamado de polimerização em emulsão convencional, tem várias limitações, segundo Landfester⁴:

- Utilização de grande quantidade de surfactante, o que deixa o filme final com grande sensibilidade à água;

- Limitação no uso de monômeros altamente hidrofóbicos na composição do polímero;

- Impossibilidade de encapsulamento de materiais;

O processo de polimerização em miniemulsão é muito mais versátil que a polimerização em emulsão convencional, permitindo a formação de grande variedade de polímeros, com diversas composições.

Em geral, miniemulsão consiste na dispersão de pequenas e extremamente estáveis gotas (ou partículas) insolúveis em um meio contínuo. O sistema é obtido através de alto cisalhamento utilizando ultrassom ou homogeneizadores de alta pressão. A alta estabilidade das gotas é assegurada pela combinação de um componente anfifílico (surfactante), que previne a coagulação/ coalescência, e um componente totalmente insolúvel na fase contínua. Tal componente é chamado de agente osmótico, pois estabiliza as gotas contra a pressão exercida pelo pequeno tamanho de partícula (conforme equação de Young-Laplace). Essas pequenas gotas agirão como (nano) contêineres onde a reação irá se realizar, sem transporte de massa através da fase contínua.

Como não há transporte de massa através do meio contínuo, a polimerização em miniemulsão permite a utilização de monômeros hidrofóbicos na composição do polímero. Outra vantagem é a menor quantidade de surfactante normalmente utilizada, pois, como veremos adiante, a concentração de surfactante é, normalmente, menor que a CMC. Essas características da miniemulsão podem garantir, para o recobrimento final, alta hidrofobicidade, o que se traduz em melhor resistência anticorrosiva, por exemplo.

A técnica de polimerização em miniemulsão também permite o encapsulamento de materiais inorgânicos, por exemplo, pigmentos anticorrosivos.⁶

Além disso, uma das grandes possibilidades da polimerização em miniemulsão é a incorporação de resinas obtidas por processos em polimerização em solução, produzindo materiais híbridos, trazendo melhoria de desempenho aos sistemas base-água através de inclusão de características de materiais base-solvente, o que não era possível até então com o uso da técnica de polimerização em emulsão convencional.⁷

2. OBJETIVOS

Esta tese de doutorado tem por objetivo principal estudar a aplicação e vantagens da técnica de miniemulsão na síntese de resina acrílica a base de poli[AB-co-MAM-co-AA], e sua adequação para utilização em tintas industriais anticorrosivas a base de água.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram escolhidos:

- Verificar as vantagens e limitações da utilização de resina hidrocarbônica (RHC) como agente osmótico em polimerização radicalar em miniemulsão, através da:
 - Determinação da concentração mínima de RHC para estabilização da miniemulsão;
 - Comparação da estabilidade e distribuição do tamanho de partícula do látex obtido com RHC e com n-hexadecano (HD) (agente osmótico comumente utilizado na literatura);
 - Comparação de propriedades físicas dos filmes de látices com HD e RHC, e avaliação da sua morfologia através de microscopia de força atômica (*AFM*);
- Avaliação de látices obtidos por miniemulsão com HD e RHC na aplicação tintas anticorrosivas base-água. Tal avaliação consiste em verificar:
 - Uso dos látices em formulação de tinta anticorrosiva e sua avaliação em termos de propriedades físicas;
 - Avaliação da resistência anticorrosiva das tintas preparadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*), e comparação com padrão de mercado;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESINAS E SUA UTILIZAÇÃO EM TINTAS

Tinta é somente um dos inúmeros termos técnicos, tais como recobrimento, acabamento, esmalte, etc., que podem ser utilizados, de forma geral, para a mesma categoria de materiais. São misturas complexas. Apresentam na sua composição basicamente quatro classes de componentes: resinas, pigmentos, solventes e aditivos.⁵

O principal componente, de onde derivam as principais propriedades protetoras, é a resina. A resina é responsável pela formação de filme aderente de uma tinta, conferindo suas principais propriedades como flexibilidade, durabilidade, dureza, entre outras.⁸

Tecnicamente a resina é um polímero que pode ter as mais variadas massas moleculares, estados físicos e identidades químicas. Após formação do filme por evaporação do solvente (secagem física) esse polímero forma uma estrutura coesa que poderá ou não sofrer novas transformações químicas (por exemplo, reticulação).⁹ Seu desenvolvimento data do início da revolução industrial e continua até hoje.

Até o final do século 19, tintas normalmente eram feitas por pintores profissionais e artesãos, que tanto preparavam a tinta quanto aplicavam. Os interiores eram pintados com tintas à base de caseína e os exteriores com tintas à base de óleo de linhaça. A revolução industrial mudou o cenário ao centralizar a produção de tintas e resinas. A primeira patente de uma tinta data do ano de 1867. No começo do século 20 mais de 20 milhões de galões já eram vendidos nos Estados Unidos e as empresas de tinta começaram a proliferar.¹

O mercado de tintas arquitetônicas teve grande avanço tecnológico em 1927, com a introdução de resinas alquídicas, que eram muito mais duráveis que as tintas feitas a base de óleo de linhaça. Os primeiros látices sintéticos (dispersões de resinas em água) a base de SBR (borracha de estireno-butadieno) foram desenvolvidos durante a Segunda Guerra Mundial com o intuito de substituir a borracha natural, escassa naquele período. Isso possibilitou grande avanço tecnológico e, em 1948 mais de 33% das tintas arquitetônicas já haviam sido substituídas por tecnologias a base de látex.

A deficiência do SBR (estabilidade da cor e brilho) motivou o desenvolvimento da tecnologia de látex estireno-acrílico, inicialmente introduzida em 1953. Entre a década de 1950 e 1960 outras tecnologias de látex foram desenvolvidas, como vinil-acrílico, cloreto de

vinila e etileno-acetato de vinila. Acrílicos puros foram desenvolvidos na década de 1960, e se mostraram bastante populares logo de início, em razão de sua grande resistência ao exterior.

Atualmente o mercado mundial de tintas decorativas é dominado pela tecnologia de resina (látex) acrílica e derivados. As resinas acrílicas são utilizadas em diversas aplicações, em razão principalmente de restrições ao uso de solventes orgânicos.⁵ Sua maior vantagem advém de sua fotoestabilidade e resistência à hidrólise, o que garante, para os recobrimentos feitos com essa classe de resinas, alta resistência às intempéries. Podem ser obtidas tanto em solução com solventes orgânicos quanto em emulsão aquosa, formando os látices acrílicos.¹⁰

3.2. LÁTEX: FORMAÇÃO DE FILME E PROPRIEDADES

Látex, por definição, é uma dispersão de polímero em meio aquoso, no qual o polímero é insolúvel. O termo tem sua origem no latim e significa “líquido” ou “fluido”, e do grego “látax” que significa “gota”. Hoje em dia tornou-se um termo genérico que compreende todos os tipos de dispersões poliméricas.¹¹

Com a tendência das últimas décadas de mudança do cenário de recobrimentos base-solvente para base-água, os látices oferecem ótima plataforma para diversas aplicações. Uma das principais vantagens da tecnologia de látex frente outras tecnologias de resinas base-água é a independência da viscosidade com relação à massa molar do polímero, o que facilita o processo de síntese e possibilita utilizar maiores concentrações de polímero.¹²

A formação do filme de látex ocorre pela coalescência das suas partículas, através das etapas de compactação, deformação, coesão e interdifusão das cadeias poliméricas.¹³ Essas partículas encontram-se estabilizadas por forças eletrostáticas ou estéricas que são vencidas pela evaporação da água. Vanderhoff *et al.*^{14,15} descreveram três estágios no processo de secagem (Figura 1). No estágio I, a água evapora da superfície do látex, ocorrendo aumento gradual do teor de sólidos do filme. Estudos determinaram que a taxa de evaporação da água neste estágio é praticamente igual a da água pura, ou da água contendo solução diluída de surfactantes e eletrólitos.^{16,17} Esse é o mais longo dos estágios e dura até o polímero alcançar sólidos em volume de aproximadamente 60 a 70%. O estágio II começa quando as partículas tem o primeiro contato irreversível. A taxa de evaporação de água diminui abruptamente. Esse estágio termina quando a deformação e empacotamento das partículas se completa. O estágio II inicia com o início da formação de filme. A água residual deixa o filme inicialmente via canais entre as partículas e, então por difusão através do filme polimérico formado. É nesta

fase que o filme adquire suas propriedades mecânicas pela interdifusão das cadeias poliméricas, desde que a temperatura esteja acima da temperatura de formação de filme (TMFF).

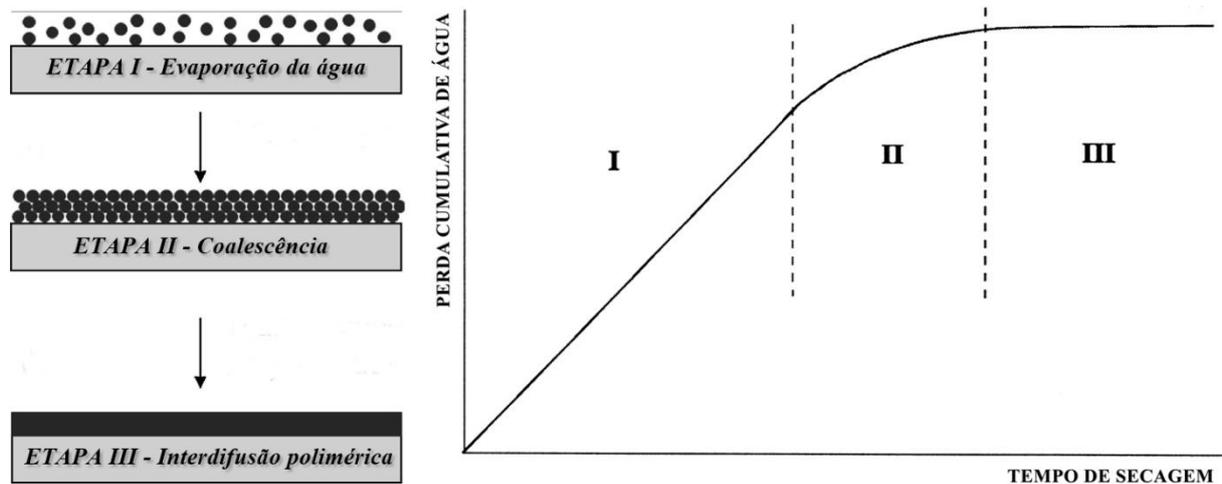


Figura 1. Esquema da formação de filme de látex demonstrando os três estágios (esquerda) e gráfico ilustrativo da perda de água em função do tempo de secagem, com indicação dos mesmos três estágios de formação. Adaptados de Felton¹² (à esquerda) e Steward *et al.*¹³ (à direita).

A TMFF é uma temperatura crítica, acima da qual há a formação de um filme transparente e homogêneo. Abaixo dessa temperatura o filme de látex começa a apresentar defeitos como craqueamento e perda de transparência.¹³ Entretanto, na situação limite onde $T \approx TMFF$, a deformação das partículas tende a não ser completa. Embora uniforme e transparente, o filme possui poros e estruturas hidrofílicas (domínios de surfactante), que podem ser detectados via microscopia de força atômica (AFM) (ver Figura 2). Tal morfologia poderá acarretar perda de propriedades do filme, como resistência a água.¹⁸

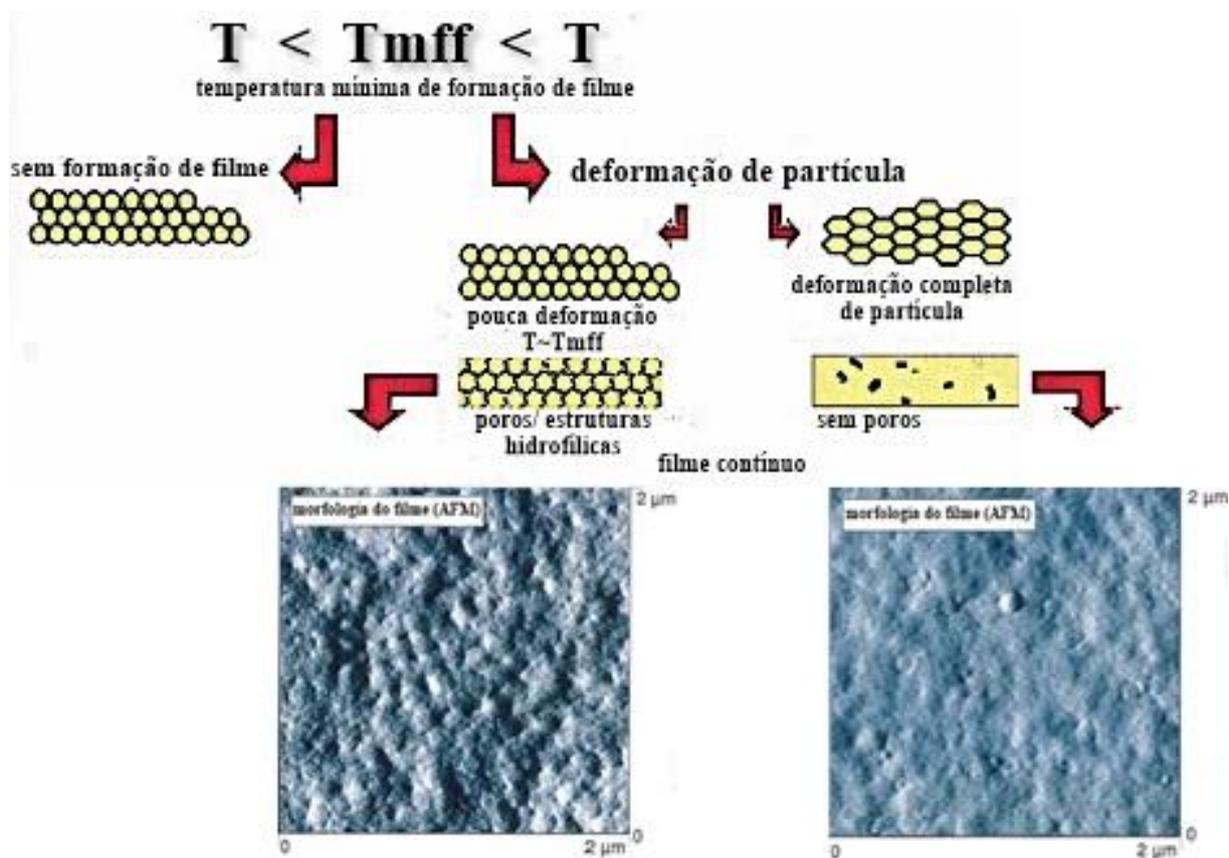


Figura 2. Esquema da formação de filme de látex abaixo, próximo e acima da temperatura de formação de filme. Imagens abaixo mostram a morfologia de filme feita por AFM, à esquerda $T \approx TMFF$, à direita $T > TMFF$. Adaptado e extraído de Ludwig *et al.*¹⁸

Embora tendendo a ser próximo da temperatura de transição vítrea (T_g) de um dado polímero, onde o módulo de cisalhamento e a resistência a deformação mudam abruptamente, tem sido reportado na literatura valores abaixo ou acima dessa temperatura.^{19,20} Tanto MFFT e T_g são influenciados pelos mesmo parâmetros (por exemplo, inclusão de co-monômeros moles irá baixar tanto T_g quanto $TMFF$). Entretanto, co-monômeros que transmitem propriedades hidrofílicas ao polímero (por exemplo, acetato de vinila) tendem a reduzir a $TMFF$ abaixo da T_g pois permitem que a água atue como plastificante (hidroplastificação).²¹⁻²³ Dependendo de sua compatibilidade com o polímero o surfactante também pode ter efeito de diminuição de $TMFF$.²³

Jensen *et al.*¹⁹ demonstraram o efeito do tamanho de partícula de um látex (63 e 458 nm) na $TMFF$. Para o látex com tamanho de partícula menor foi encontrado $TMFF$ de 299 K enquanto que para o de tamanho de partícula maior a $TMFF$ foi de 309 K. A mistura dos dois látices mostrou uma razão linear entre suas frações volumétricas.

É comum na indústria de tintas a adição de solventes (chamados de coalescentes) ao látex de forma a auxiliar no processo de formação de filme, baixando a TMFF a níveis desejados e mantendo a dureza final do filme através de evaporação. Um equilíbrio hidrofílico/lipofílico da molécula de coalescente é necessário de forma a garantir boa plastificação e interdifusão das cadeias poliméricas e ao mesmo tempo boa taxa de evaporação. ^{24,25} Entretanto, a atual tendência é a substituição de coalescentes altamente voláteis por coalescentes de alto ponto de ebulição (baixa volatilidade) de forma a reduzir o teor de compostos orgânicos voláteis (VOC). ²⁶⁻²⁹

A obtenção de látices acrílicos pode ser realizada através de polimerização radicalar em miniemulsão, e será explorada nas próximas seções.

3.3. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR

A polimerização radicalar é caracterizada pela formação de um polímero de alta massa molar imediatamente ao início da reação, conforme descrito por Odian ¹⁰. O iniciador, uma vez com seu centro radicalar ativo, adiciona muitas unidades monoméricas e a massa molar cresce rapidamente. A massa molar do polímero é relativamente inalterada durante a polimerização, embora a conversão geral dos monômeros cresça com o tempo de reação.

A polimerização radicalar, como o nome sugere, é iniciada por radicais livres, sendo propagada através da transferência do centro radicalar para insaturações dos monômeros através da ruptura da ligação π .

Três tipos de reações químicas estão sempre envolvidas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação ocorre quando o iniciador (I) decompõe formando um radical livre ($I\cdot$) que por sua vez se adiciona rapidamente a uma molécula de monômero para formar um segundo radical livre (Figura 3).

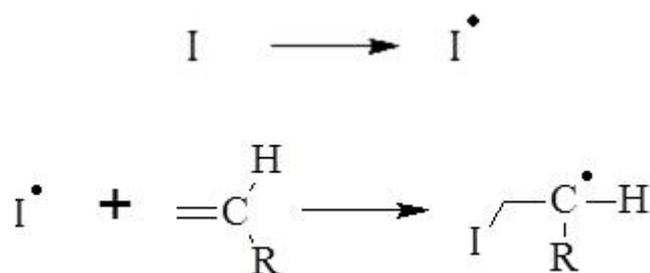


Figura 3. Ilustração da iniciação da polimerização radicalar.

A cadeia do polímero cresce pela propagação da reação, onde o radical livre do monômero adiciona uma segunda molécula de monômero, aumentando a cadeia, ao mesmo tempo em que gera um novo radical livre (Figura 4).

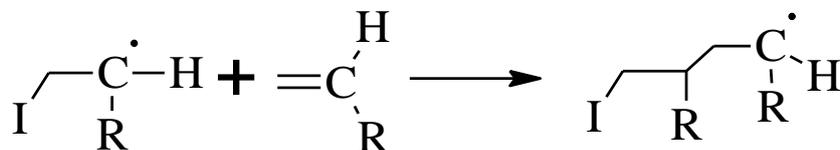


Figura 4. Ilustração da propagação da polimerização radicalar.

A reação de propagação é muito rápida. Tão rápida que uma cadeia com centenas de unidades de monômeros pode crescer em uma fração de segundo, de acordo com Wicks.⁵ As taxas de iniciação e terminação são praticamente as mesmas, porém cerca de 1000 vezes menor que a de propagação.³⁰ A média de vida de uma cadeia em crescimento é cerca de um segundo, o que é muito curto para qualquer manipulação sintética, como funcionalização final ou adição externa de outra composição monomérica. Em razão disso, durante todo o processo de polimerização, a concentração de monômero e polímero excede enormemente a concentração de cadeias em crescimento.

O estágio final é a terminação da cadeia em crescimento, que ocorre por combinação de dois radicais livres ou pelo desproporcionamento do radical gerando uma nova liga dupla.

Muitas vezes, a massa molar observada é menor que a prevista levando em consideração experiência e cálculos de iniciação e desproporcionamento. Esse efeito é devido a terminação prematura de uma cadeia de polímero em crescimento pela transferência de um hidrogênio ou outro átomo para o radical, por espécies presentes no sistema. A adição de agentes de transferência de cadeia é muitas vezes utilizada para controlar a massa molar. Os agentes de transferência de cadeia mais comuns são os mercaptanos, sulfetos, aminas e alquil-aromáticos.¹⁰

Os iniciadores são utilizados em baixa concentração (1 a 4% sobre peso de monômero). Várias classes de iniciadores podem ser utilizadas: compostos com funcionalidade azo como, por exemplo, AIBN (azobisisobutironitrila), peróxidos como BPO (peróxido de benzoíla) e persulfatos como KPS (persulfato de potássio). Cada iniciador possui reatividade, ditada pelo tempo de meia-vida em uma determinada temperatura e solubilidade distintas, que são levadas em consideração na hora da escolha para um determinado sistema.

Os polímeros acrílicos são formados a partir de monômeros tipo acrilato e metacrilato. Muitos monômeros acrílicos podem ser utilizados, desde o ácido acrílico até monômeros hidroxilados, como o acrilato de hidroxietila, que incorpora funcionalidade hidroxílica à cadeia, para posterior reação com isocianato (para formação de recobrimentos a base de poliuretano). Além dos monômeros acrílicos é comum a utilização de outros monômeros vinílicos como, por exemplo, o acetato de vinila e estireno, entre outros.

Quando em meio aquoso, a polimerização radicalar pode ser feita tanto em fase homogênea, como em fase heterogênea. Neste caso ela será chamada de polimerização em emulsão.

O polímero preparado através da polimerização em emulsão é muitas vezes chamado de látex, por ser formado por uma dispersão de um polímero sólido em meio líquido. Muitas variações da polimerização em emulsão existem, sendo que a chamada técnica de polimerização em miniemulsão tem se mostrado muito promissora.

3.4. POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Miniemulsões são sistemas heterogêneos onde gotas nanométricas (30 a 500 nm) de uma fase estão dispersas numa segunda fase contínua. O termo foi proposto pela primeira vez em 1980 por Chou *et al.*³¹ Sua formação contempla uma combinação apropriada de alta energia de cisalhamento, surfactante e a presença de um agente de pressão osmótica totalmente insolúvel do meio contínuo.³² Em razão da estabilidade, cada gota pode ser considerada um reator individual onde uma gama de reações podem ser realizadas, permitindo a formação de nanopartículas estruturadas de sólidos ou líquidos, inorgânicos ou orgânicos em uma matriz polimérica.⁴

A técnica permite substituir com vantagens o processo clássico de polimerização em emulsão (macroemulsão), que hoje predomina como método para obtenção de látices poliméricos para as mais diversas aplicações.⁵

Na polimerização em miniemulsão, as partículas finais de polímero são uma cópia das gotas de monômero iniciais, sendo essa sua principal característica.^{32,33} Na Figura 5 esse conceito é ilustrado.

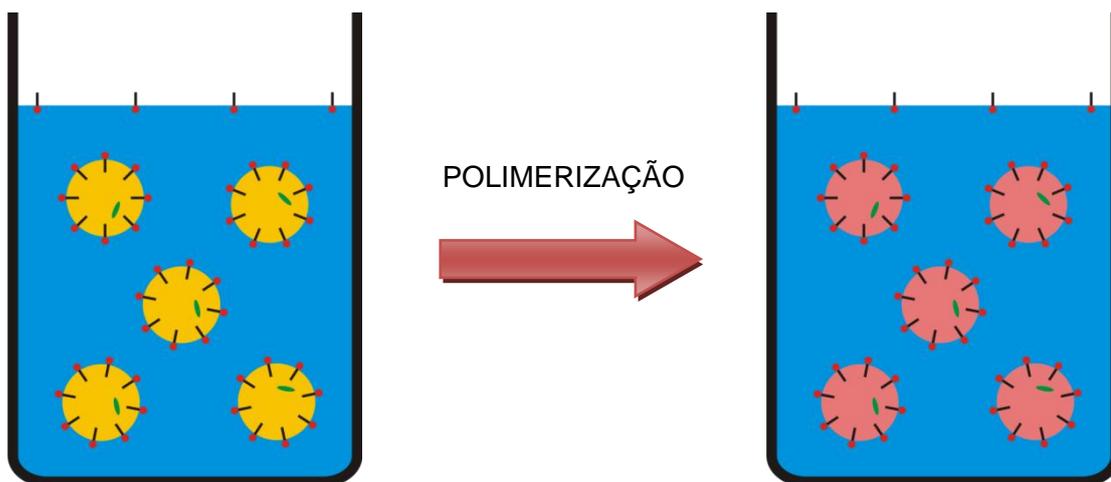


Figura 5. Ilustração da polimerização em miniemulsão, demonstrando a identidade das partículas finais de polímero (direita) com as gotas iniciais de monômero (esquerda).

Estas gotas de monômero variam de 50 a 500 nm em diâmetro. Além disso, a concentração de surfactante normalmente utilizada fica abaixo da CMC e, portanto, não há significativa formação de micelas. Além disso, o uso de iniciadores insolúveis em água e alta área superficial fazem com que a formação dos primeiros radicais ocorra preferencialmente dentro das gotas de monômero. As gotas são estáveis o suficiente para garantir que a polimerização se propague dentro delas, sem difusão de monômero na fase contínua.^{4,34}

O pequeno tamanho das gotas é obtido através de grande transferência de energia para o sistema através de cisalhamento, utilizando equipamentos adequados como ultrasonificadores e misturadores de alta pressão.^{35,36}

Após o cisalhamento é necessário que as gotas formadas sejam estáveis. Os principais fenômenos que podem ocasionar a instabilidade das gotas são a coalescência e a difusão de monômeros das gotas menores para as maiores, em razão da pressão de Laplace.

A coalescência ocorre quando há a junção das gotas chegando, no caso extremo, a separação total dos monômeros da fase aquosa. Esse fenômeno pode ser evitado pela correta escolha do surfactante, bem como pela sua concentração. O surfactante impede a junção das gotas em razão do efeito eletrostático e/ou estérico.

As gotas formadas após cisalhamento apresentam uma distribuição de tamanhos. Essas diferenças de tamanho (raios) fazem com que haja difusão de massa das gotas menores para as maiores, no efeito chamado de *Ostwald Ripening*.³⁷ Esse efeito é consequência da diferença de pressão dentro das gotas com diferentes tamanhos, prevista pela equação de Young-Laplace.

Na polimerização em miniemulsão é possível a utilização de monômeros altamente hidrofóbicos e incorporação de polímeros pré-formados.⁴ Além disso, a quantidade de surfactante utilizada normalmente é mais baixa que na polimerização em emulsão convencional, o que torna os filmes feitos com este tipo de resina muito mais resistentes a umidade. Outra característica interessante de látices obtidos através da polimerização em miniemulsão é a maior resistência ao cisalhamento e estabilidade.³⁸

3.4.1. Formação da Miniemulsão

O pequeno tamanho de gotas obtido na miniemulsão é alcançado através de alta energia de cisalhamento. Essa energia é influenciada, para uma dada composição e concentração monomérica, pelo raio das gotas, a tensão superficial na superfície de contato e a solubilidade da fase dispersa (conforme ilustrado na Figura 6).³⁹

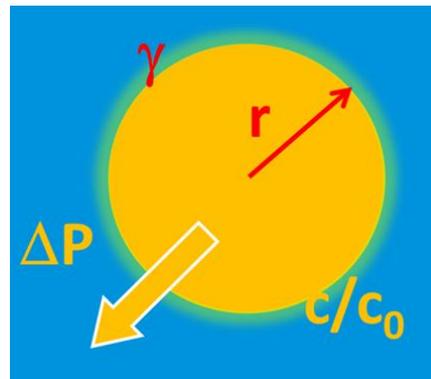


Figura 6. Representação dos fatores que afetam a formação da miniemulsão e sua estabilidade. Onde “ ΔP ” é a diferença de pressão interna e externa, “ γ ” é a tensão superficial, “ r ” é o raio da esfera e “ C/C_0 ” é a relação da solubilidade da fase dispersa dentro da gota (C) sobre a solubilidade quando $r \rightarrow \infty$ (C_0).

A energia então pode ser calculada de acordo com a equação de Young-Laplace:

Equação (1)
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Equação de Young-Laplace})$$

Onde “ ΔP ” é a diferença de pressão interna e externa, “ γ ” é a tensão superficial e “ r ” é o raio da esfera. A equação de Young-Laplace descreve a diferença de pressão na interface entre dois líquidos estáticos. Através dessa equação percebe-se que a formação de uma emulsão convencional com gotas grandes é fácil do ponto de vista energético (raio grande). Porém, para formar pequenas gotas de uma miniemulsão, energia extra é requerida para ultrapassar a grande pressão que resulta do seu pequeno raio.³⁹

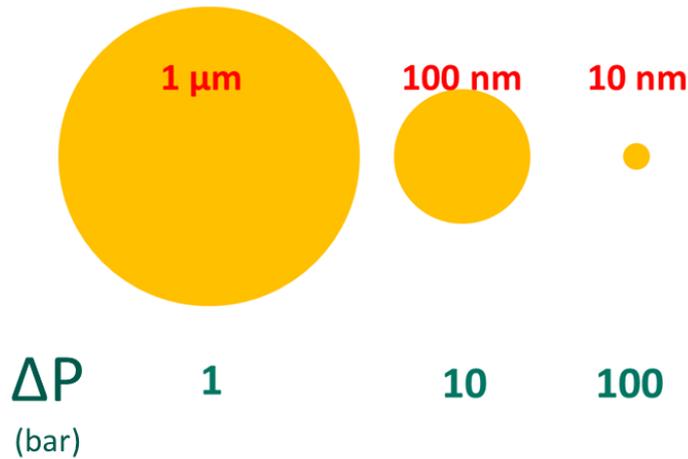


Figura 7. Representação da diferença de pressão interna de partículas com diferentes raios, conforme previsto na equação de Young-Laplace. Considerando a tensão superficial $\gamma=50\text{mN/m}$.

3.4.2. Equipamentos e técnicas de preparação de miniemulsão

Os equipamentos mais comuns para a formação das pequenas gotas em uma miniemulsão estão dentro da categoria dos métodos de emulsificação de alta energia.^{32,40} Os processos mecânicos que geram emulsões nanométricas incluem primeiramente a deformação e ruptura das gotas iniciais macrométricas, seguida de adsorção de surfactante na sua interface.⁴¹ Três grupos de equipamentos têm sido empregados: dispersores tipo *rotor-stator*, que aparecem nos primeiros trabalhos de miniemulsão, e equipamentos de alta eficiência, incluindo geradores de ultrassom e homogeneizadores de alta pressão.

Dispersores como *rotor-stator* (Figura 8) não possuem boa eficiência e não são adequados para produzir uma boa emulsão em termos de tamanho de partícula e polidispersidade em comparação com outros equipamentos. De fato a maior parte da energia é dissipada em forma de calor.^{42,43} Nesses equipamentos uma parte móvel (*rotor*) gira forçando a emulsão a passar por uma parte imóvel (*stator*) gerando forças de inércia e cisalhamento em um fluxo turbulento.⁴⁴

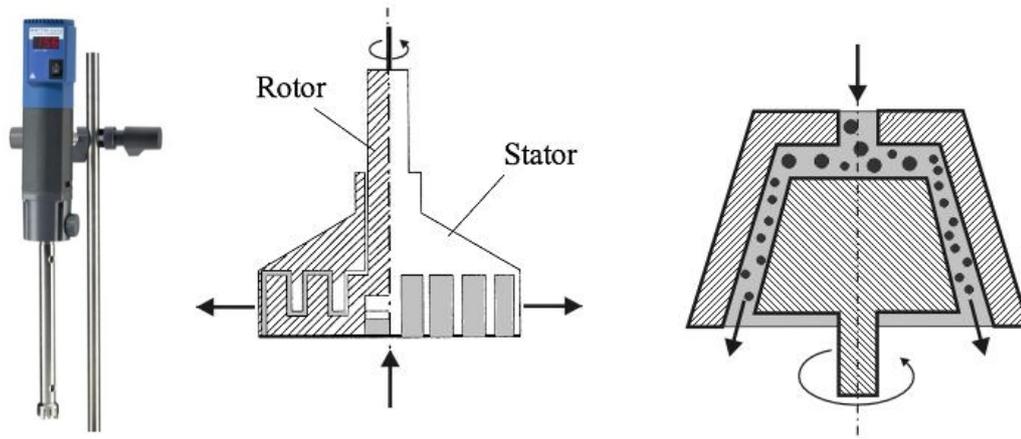


Figura 8. Dispersor tipo Ultra-Turrax[®] (esquerda) e princípio de funcionamento de dispersor tipo *rotor-stator* (centro e direita). Extraído de Urban *et al.*⁴⁴

O princípio de emulsão por ultrassom normalmente é atribuído ao mecanismo de cavitação. O ultrassonificador produz ondas de ultrassom que fazem as moléculas oscilarem sobre sua posição enquanto a onda se propaga. Durante o período de compressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que no período de decompressão as distâncias aumentam. A decompressão resulta em uma pressão negativa que pode causar a formação de vazios ou cavidades (bolhas de cavitação) que podem aumentar em tamanho. No próximo ciclo de compressão da onda essas bolhas são forçadas a se contrair ou podem desaparecer totalmente.⁴⁵ Durante o processo de ultrassonificação, o tamanho da gota vai diminuindo juntamente com a distribuição, que vai estreitando, até alcançar um estado de equilíbrio que será influenciado pela concentração e composição da fase dispersa, além da potência e geometria do equipamento.^{44,46} A dependência no tempo do processo de ultrassonificação está relacionado ao fato que somente uma pequena região em torno da extremidade da sonda recebe, efetivamente, a energia necessária para ocorrer o processo de cavitação (ver Figura 9). Este tipo de equipamento, portanto é mais adequado para preparação de pequenas quantidades, sendo normalmente utilizado em escala de laboratório.

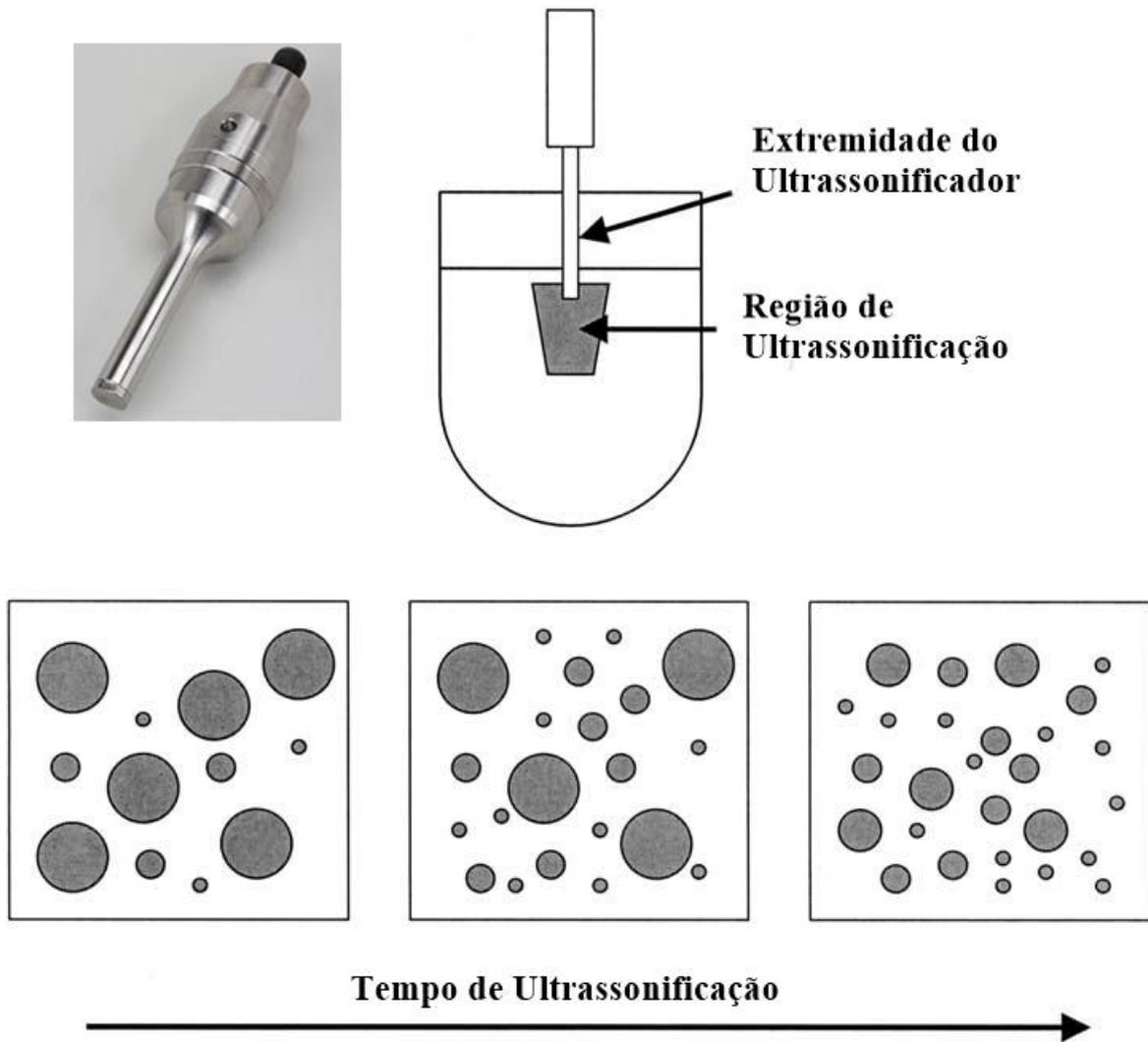


Figura 9. Esquema de um ultrassonificador. Acima e a esquerda foto real. Adaptado de Asua⁴⁰

Os homogeneizadores de alta pressão (mais comuns Microfluidizer™ e Maunton-Gaulin™) são a classe de equipamentos mais usados para preparação de miniemulsões em larga escala e têm sido considerados os mais adequados para uso industrial. O princípio desses equipamentos é fazer com que a emulsão bruta passe por um pequeno orifício a altas pressões (ver esquema na Figura 10). Na entrada do orifício as linhas de fluxo convergem produzindo tanto cisalhamento quanto deformação espacial do fluido.³⁵ O aumento na velocidade do fluido é muito pronunciado quando este deixa a válvula, podendo ocorrer neste momento cavitação. Os resultados de tamanho e distribuição de gota obtidos para este tipo de homogeneizador são similares aos obtidos com ultrassom.⁴¹

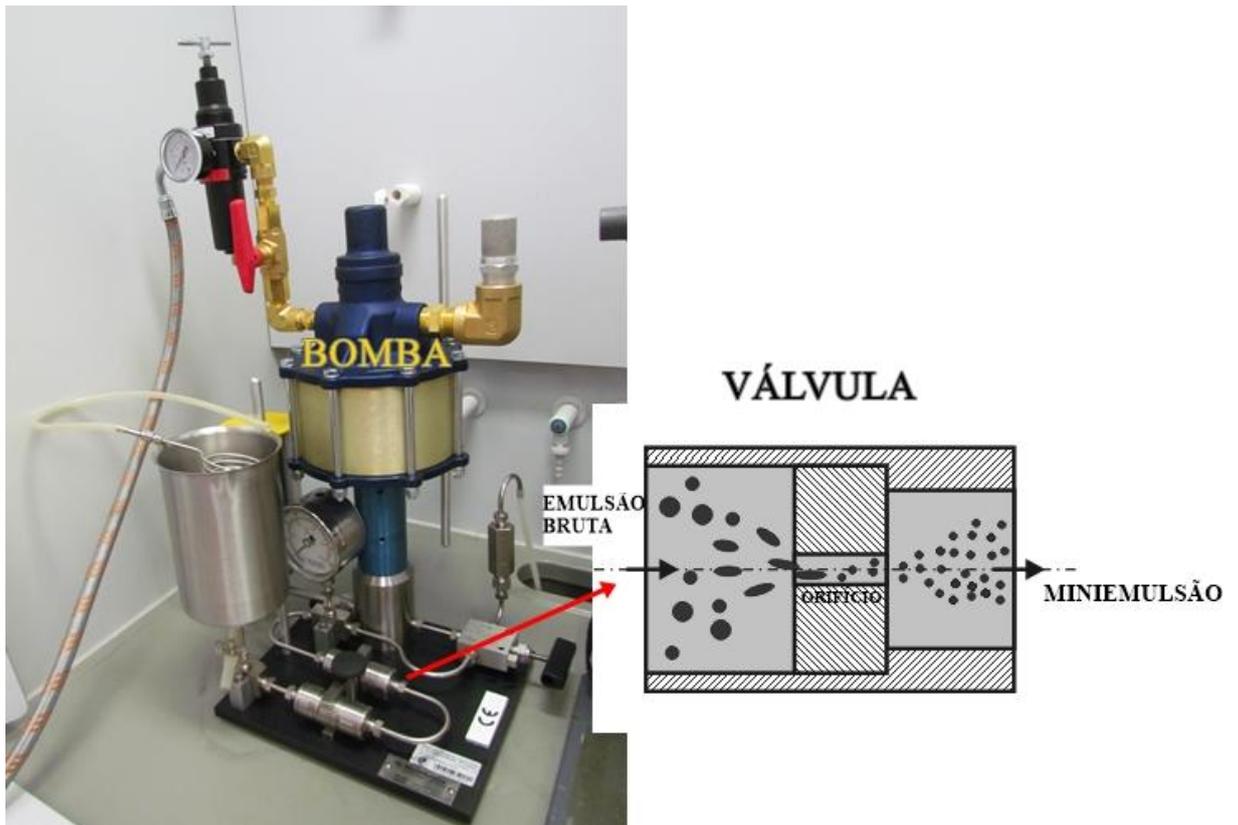


Figura 10. Foto (Microfluidizer™) e esquema de um homogeneizador de alta pressão. Esquema adaptado de Urban *et al.*⁴⁴

3.4.3. Estabilidade da Miniemulsão: Mecanismo de Coalescência e *Ostwald ripening*

A estabilidade de uma miniemulsão pode ser afetada por dois mecanismos distintos: coalescência e *Ostwald ripening* (*OR*). Na coalescência o choque entre duas gotas faz com que haja a junção delas. Já o efeito de *OR* ocorre transferência de massa das gotas menores para as maiores, em razão de diferenças de pressão e solubilidade.

Coalescência é definida como “a união de duas partículas de forma a reduzir sua área total”⁴⁷ (ver Figura 11). Quando duas esferas coalescem para formar uma, a área total é reduzida em 20,6%. A redução da área superficial e, portanto da energia superficial, é a força motriz do mecanismo e, a tendência natural é ocorrer a agregação das partículas de forma espontânea.⁴⁸

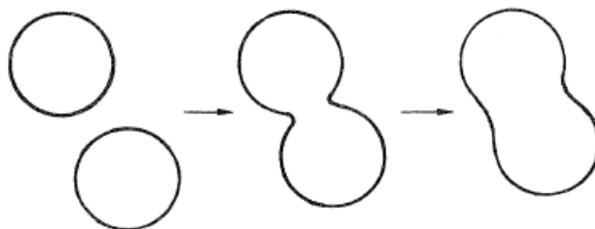


Figura 11. Ilustração da coalescência de duas partículas de látex. Extraído de Everett ⁴⁸

Entretanto, ao aproximarem-se as partículas passam por um máximo de energia devido às forças de repulsão. ⁴⁸ Assim, o sistema tem que ultrapassar uma barreira de energia livre (ΔG) para que ocorra a agregação. Quando a ΔG é suficientemente alta, as partículas serão coloidalmente estáveis. Essa situação é alcançada pelo uso de surfactantes, que conferem repulsão eletrostática (surfactantes iônicos, por exemplo, dodecil sulfato de sódio - SDS) ou estérica (surfactantes não-iônicos, por exemplo álcoois etoxilados).

O problema da coalescência é uma questão que aparece nos primeiros trabalhos na ciência dos coloides, assumindo que sua solução é alcançada pela correta escolha do surfactante. ³² Três pontos principais são importantes a respeito da sua natureza: ⁴⁹ a regra de Bancroft, ^{50,51} a escala HLB de Griffin ^{52,53} e o conceito de temperatura de inversão de fase (*PIT*) de Shinoda. ⁵⁴

De acordo com a regra de Bancroft ^{50,51} a fase na qual o surfactante é mais solúvel tende a ser a fase contínua. Ou seja, surfactantes hidrofílicos (por exemplo dodecil sulfato de sódio – SDS) formam emulsões óleo (fase dispersa) em água (fase contínua), da sigla em inglês *O/W*, enquanto que surfactantes hidrofóbicos (por exemplo monoleato de sorbitano) formam emulsões água em óleo (*W/O*).

A escala HLB de Griffin ^{52,53} vem complementar essa regra, através da criação do conceito empírico do equilíbrio hidrofílico-lipofílico (do inglês *hydrophilic-lipophilic balance* – *HLB*) da molécula de surfactante, que vai caracterizar sua tendência de formação de emulsões *W/O* ou *O/W*. Surfactantes com baixo HLB (>5) tende a estabilizar emulsões *W/O*, enquanto que altos valores de HLB (>16) tendem a estabilizar emulsões *O/W*. Uma forma teórica para cálculo do HLB foi proposta por Davies ^{55,56} e leva em consideração a contribuição dos grupos químicos constituintes da molécula do surfactante.

O conceito de Shinoda, ^{49,54} por sua vez, correlaciona a estabilidade da (macro)emulsão com o comportamento das misturas de óleo-água-surfactante de acordo com

a temperatura. Esse conceito é mais adequado para misturas com surfactantes não-iônicos (por exemplo álcoois graxos etoxilados) e leva em consideração a diferença de solubilidade do surfactante com a temperatura. De forma geral, por esse conceito, emulsão O/W são estáveis em temperaturas abaixo de 20°C. Em temperaturas mais altas, a solubilidade do surfactante muda, tendendo a ficar mais hidrofóbico. O ponto onde a solubilidade muda pode ser determinado aumentando-se gradualmente uma solução de água e surfactante. Na temperatura crítica a solução adquire um aspecto turvo (ponto de névoa). Esse conceito não se aplica a surfactantes iônicos.

Todos os conceitos acima trabalham em conjunto quando da escolha do surfactante adequado para prevenir a coalescência da emulsão. No entanto, esses conceitos são adequados para macroemulsões, onde o tamanho de gota é grande o suficiente para que o efeito OR não seja pronunciado⁴⁸ ou para miniemulsões onde a concentração de surfactante é baixa, numa situação onde as gotas não estão totalmente cobertas.⁵⁷

Quando uma emulsão é criada o resultado é uma distribuição de tamanhos de gota. Mesmo quando o surfactante garante suficiente estabilidade coloidal o fato de haver uma distribuição de tamanhos acarreta em diferentes pressões de Laplace dentro das gotas, o que, com a diminuição do tamanho médio, aumentará a difusão de massa de gotas menores (maior pressão) para gotas maiores (menor pressão) chegando ao ponto das gotas menores desaparecerem completamente.³² Kabalnov *et al.*⁵⁸ demonstrou o efeito visualmente através de microfotografias de uma emulsão não estabilizada, fixada a um canal entre duas superfícies de vidro (ver Figura 12).

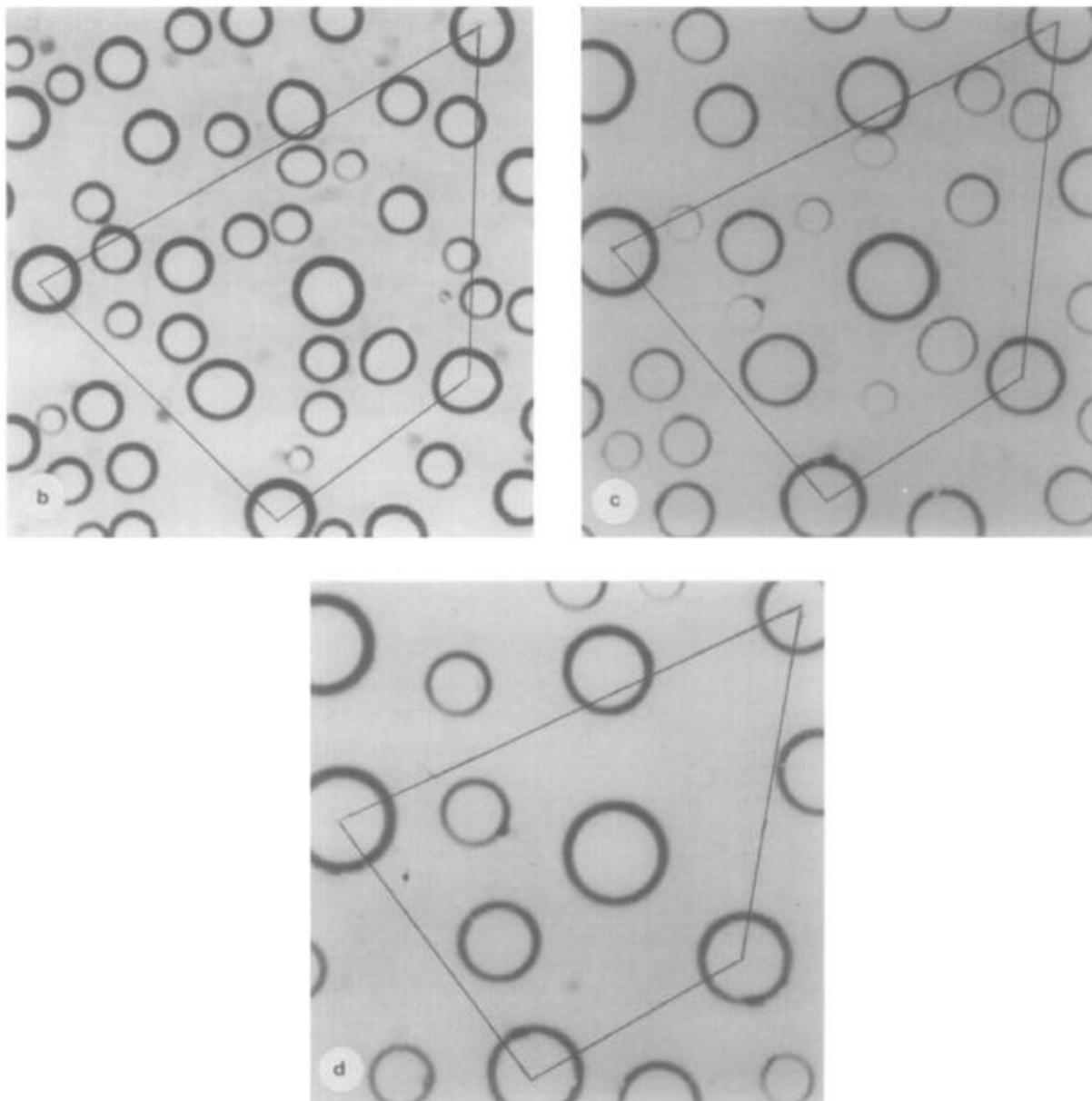


Figura 12. Microfotografias demonstrando o efeito de OR através de mudanças do tamanho de gota de uma emulsão de 1,2-dicloroetano em água com o tempo. Imagens b (acima, esquerda), c (acima, direita) e d (abaixo) mostram a emulsão no tempo de 0, 900 e 3600 s respectivamente, após preparação. Os cantos do trapézio marcam os centros das mesmas partículas. Extraído de Kabalnov *et al.* ⁵⁸

O fenômeno de OR foi primeiramente proposto em 1871 por Lord Kelvin ⁵⁹ e estudado por W.F. Ostwald ⁶⁰ no ano 1900. Kelvin considerou que diferenças de solubilidade são encontradas em gotas de tamanhos diferentes. A equação de Kelvin descreve a solubilidade em função do raio da gota como:

Equação (2):
$$c(r) = c_{\infty} \exp\left[\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right] \approx c_{\infty} \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (\text{Equação de Kelvin})$$

Onde c_{∞} , σ , V_m , r , R e T são a solubilidade da fase dispersa na fase contínua, tensão interfacial, volume molar, raio da gota, constante dos gases e temperatura absoluta, respectivamente.

O efeito demonstrado por Kelvin origina-se da dependência do potencial químico da fase dispersa com o tamanho da gota:

Equação (3):
$$\Delta\mu(r) = \mu(r) - \mu(\infty) = \int_0^{2\sigma/r} V_m(p) dp \approx \frac{2\sigma V_m}{r}$$

Onde $\mu(\infty)$ é o potencial químico da fase contínua e $\mu(r)$ é o potencial químico da fase dispersa na partícula. Em uma emulsão com gotas de diferentes tamanhos, as gotas menores, tendo maior potencial químico, difundem para as gotas maiores. No caso mais simples, quando a tensão interfacial e o volume molar são constantes, o excesso de potencial químico, $\Delta\mu(r) = \mu - \mu(\infty)$ é simplesmente inversamente proporcional ao raio r . Dois aspectos retirados da equação são evidentes: primeiro, o excesso de potencial químico da partícula com respeito a fase contínua é sempre positivo (exceto se a tensão interfacial é negativa), o que significa que a partícula irá tender sempre a ser dissolvida no meio. Segundo, a primeira derivada do potencial químico com respeito ao tamanho é negativa: ⁶¹

Equação (4):
$$\frac{d(\Delta\mu)}{dr} = -\frac{2\sigma V_m}{r^2} < 0$$

Para um conjunto de partículas, a Equação (4) proíbe um estado metaestável entre as partículas. Ou seja, se um conjunto de partículas com tamanho idêntico é preparado, o sistema estará em equilíbrio. Entretanto, se uma pequena perturbação na monodispersidade ocorrer, a condição da Equação (4) irá aumentar a perturbação e levará o sistema para mais longe do equilíbrio metaestável. ⁶¹

Para uma emulsão onde ocorre OR há um raio de gota crítico (r_c) onde a mudança na população das gotas é negligenciável. ⁶² O raio crítico pode ser aproximado pelo raio médio numérico (r_n) das gotas na emulsão. ⁶³ Em 1961 Lifshitz e Slyozov, ⁶⁴ e Wagner ⁶⁵ propuseram uma teoria, posteriormente chamada teoria LSW, que prediz a taxa de OR (ω):

Equação (5):
$$\omega = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8DC_\infty \sigma V_m}{9\rho_d RT} \quad (\text{Equação LSW})$$

Onde ρ_d é a densidade da fase dispersa e D é o coeficiente de difusão da fase dispersa na fase contínua, que pode ser calculado via a correlação dada por Wilke e Chang: ⁶⁶

Equação (6):
$$D = 7,4 \times 10^{-12} \frac{(\phi_s M)^{0,5} T}{\mu V^{0,6}}$$

Onde μ e ϕ_s são a viscosidade da fase dispersa e um fator de correção, respectivamente. Aspecto importante da equação é a significativa dependência da taxa de aumento de OR na solubilidade da fase dispersa.

A teoria LSW é extremamente geral e pode servir como base para a explicação de diversos fenômenos físicos, como o aumento do tamanho de gota de uma dada emulsão com uma fase dispersa com baixa, porém considerável, solubilidade na fase contínua. ^{58,67}

Por outro lado, o modelo LSW ignora contribuições que o mecanismo de coalescência pode causar para aumento do tamanho médio das gotas. Por exemplo, a equação LSW prediz uma dependência do cubo do raio crítico à taxa de OR. Essa dependência foi usada em alguns trabalhos para comprovar o principal mecanismo de degradação de miniemulsões, evidenciado pela mudança linear do cubo do raio médio de gota com o tempo. ⁶⁸⁻⁷¹ Para emulsões onde o principal mecanismo de degradação é a coalescência (macroemulsões concentradas), foi demonstrado que o inverso do quadrado do raio médio da gota ($1/r^2$) varia linearmente com o tempo. ⁷² Entretanto, Wang *et al.* ⁷³ mostraram que o movimento Browniano pode desempenhar papel importante no mecanismo de coalescência. No trabalho foi discutido que a taxa de coalescência induzida pelo movimento Browniano é proporcional ao cubo do raio da gota (r^3). Portanto o uso da relação da taxa de OR com tempo, prevista pelo modelo de LSW, não se aplica a todas as situações.

Schmitt *et al.* ⁷⁴ argumentam que a transferência de massa nas emulsões será não somente influenciada pelo tamanho de partícula mas também por diferenças na composição. Isso é observado quando, por exemplo, dois óleos são emulsificados em separado e a emulsão resultante é misturada. A transferência de massa de uma emulsão para outra será controlado pela entropia de mistura e irá continuar até que a composição das gotas seja idêntica. Curiosamente se a emulsão de maior tamanho de gota contiver o óleo com maior velocidade

de difusão, então a difusão molecular ocorrerá no sentido “inverso”, isto é, das gotas maiores para as menores. Este efeito foi chamado de *ripening* composicional.

Em 1962 Higuchi *et al.* ⁶⁷ propuseram que emulsões instáveis, devido ao OR, poderiam ser estabilizadas pela adição de pequenas quantidades de um terceiro componente, que deveria estar localizado, preferencialmente, na fase dispersa e insolúvel na fase contínua. Desde então muitos estudos e tratamentos teóricos foram feitos relacionados ao mecanismo que opera a estabilização da emulsão. ^{37,58,68,69,75-82}

O primeiro tratamento consistente foi feito por Kabalnov *et al.* ⁶⁹, que desenvolveu a seguinte equação que descreve a taxa de OR para uma fase dispersa com dois componentes.

Equação (7):
$$\omega = \left(\frac{\varphi_m}{\omega_m} + \frac{\varphi_c}{\omega_c} \right)^{-1} \quad (\text{Equação de Kabalnov})$$

Onde ω_i ($i = m$ ou c) é a taxa de OR correspondente às espécies i sozinhas (monômero ou agente osmótico) e φ_i é a fração volumétrica do componente i . Mais recentemente uma variação da equação de Kabalnov foi proposta para baixas frações volumétricas de agente osmótico. ⁸³ A equação de Kabalnov mostra que quando as diferenças de ω_m e ω_c são grandes, pequenas concentrações de agente osmótico têm grande impacto na taxa de OR global. A Figura 13 ilustra esse efeito.

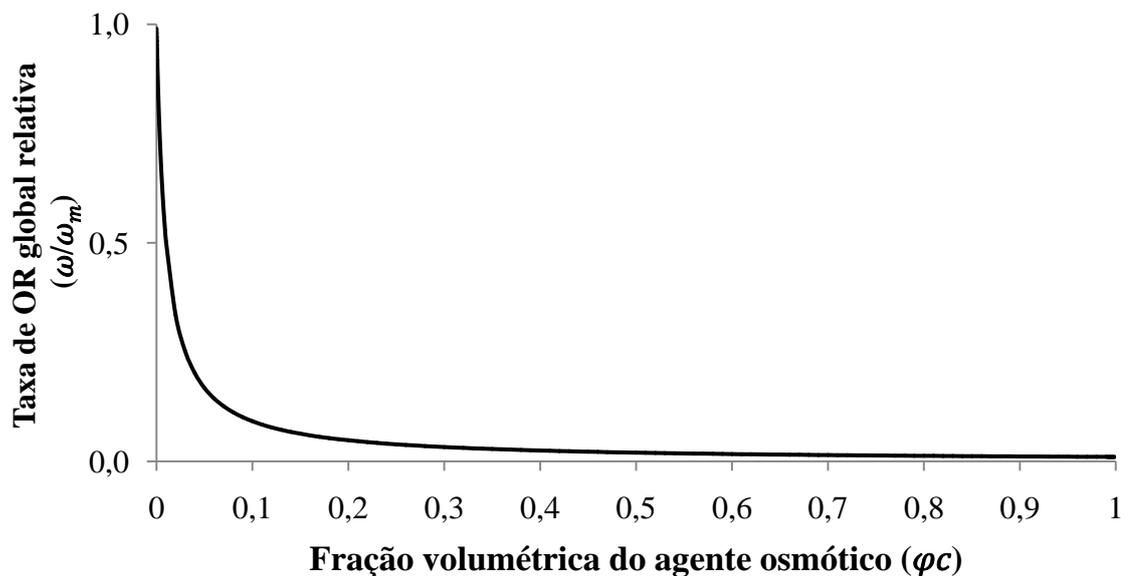


Figura 13. Dependência da taxa de OR global com a fração volumétrica do agente osmótico de acordo com equação de Kabalnov. ⁶⁹ Considerado $\omega_c = 0,01\omega_m$.

Porém o sistema proposto por Kabalnov⁶⁹ somente é suficiente para descrever o aumento por separação de fases e a condição de estabilidade prosposta é melhor aceita como condição para metaestabilidade (ou conjunto monodisperso de partículas de composição exatamente igual).

Webster e Cates⁷⁵ ampliaram o tratamento de Kabalnov e derivaram a condição geral para o volume médio inicial da gota que garante estabilidade, mesmo quando uma polidispersidade arbitrária está presente tanto quanto em tamanho como em composição. Eles diferenciaram aumento de gota por nucleação, considerando flutuações de tamanho ao redor do tamanho de gota médio (alta polidispersidade) ou um prolongamento na distribuição de tamanhos inicial, do aumento por separação de fases, onde uma gota típica isolada é instável, cuja situação era prevista na equação de Kabalnov.

Foi demonstrado que a evolução de uma emulsão é dirigida pela competição entre a pressão osmótica exercida pela espécie insolúvel no meio contínuo (agente osmótico) e a pressão de Laplace das gotas. Assumindo que a tensão interfacial seja independente da composição da gota, que os componentes sejam infinitamente miscíveis entre si, o comportamento ideal da solução sobre toda as faixas de composição e que os volumes molares dos componentes sejam os mesmos, Webster e Cates⁷⁵ após várias simplificações chegaram ao seguinte modelo:

$$\text{Equação (8):} \quad \mu_1(r, x_2) - \mu_1(r = \infty, x_2 = 0) = RT \ln(1 - x_2) + \frac{2\sigma V_m}{r}$$

Onde o sufixo 1 refere-se ao primeiro componente, solúvel, e 2 refere-se ao componente insolúvel no meio contínuo, sendo x_2 a fração molar desse componente. O primeiro termo do lado esquerdo representa o potencial químico para um dado raio e fração molar do componente insolúvel, o segundo termo ao potencial no estado padrão do componente solúvel. Do lado direito o primeiro termo corresponde a lei de Raoult, e o terceiro termo à pressão de Laplace.⁶¹

A equação (8) permite calcular uma condição de estabilidade para as gotas. Considerando diâmetro da gota $D = 2r$, graficamente temos para uma situação hipotética conforme a Figura 14. Para casos onde x_2 é muito pequeno (linha sólida, $x_2=10^{-5}$), $\delta\mu_1(r, x_2)/\delta D < 0$ para todos os valores de diâmetros e o equilíbrio nunca é alcançado. Para os outros casos o ponto de estabilidade é alcançado quando $\delta\mu_1(r, x_2)/\delta D > 0$ (mudança de inflexão da curva).⁸⁴

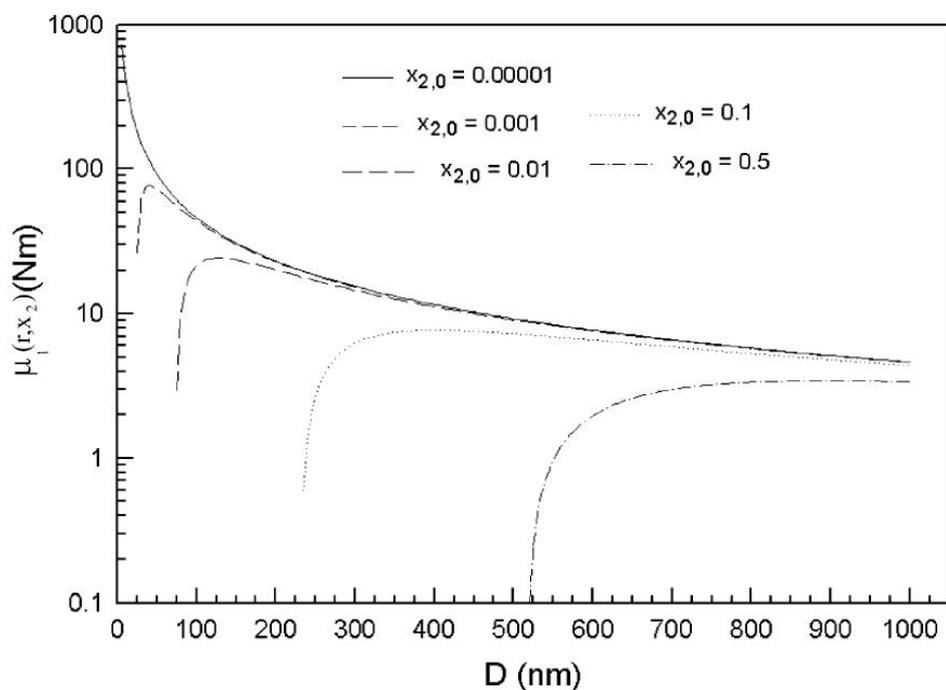


Figura 14. Mudança no excesso de potencial químico em função do tamanho de gota para várias frações molares do componente insolúvel (agente osmótico). Adaptado de Tauer⁸⁴.

3.4.4. Fatores que afetam a polimerização em miniemulsão

3.4.4.1. Composição monomérica

A polimerização radicalar em miniemulsão pode ser realizada com uma variedade grande de diferentes monômeros (por exemplo, estireno, acrilatos, metacrilatos, fluoracrilatos, acrilamidas entre outros).⁴ Monômeros hidrofóbicos podem ser utilizados para este tipo de polimerização, inclusive possibilitando a incorporação de altas concentrações de monômeros (ou mesmo homopolímeros) como o metacrilato de laurila (LMA)⁸⁵ e o acrilato de isobornila (IBOA).⁸⁶

A polimerização de monômeros mais hidrofílicos, como metacrilato de metila (MAM) e acetato de vinila (AV) também é possível.^{87,88} Em caso de monômeros com alta solubilidade em água, como por exemplo ácido acrílico (AA), a nucleação em água deve ser suficientemente suprimida de forma a diminuir a probabilidade de nucleação homogênea secundária. Isso é possível pelo uso de iniciadores hidrofóbicos.³²

A Figura 15 mostra o perfil de tamanho de partícula em função da concentração de surfactante (SDS). Para MAM, AB e EST tamanhos similares são encontrados, enquanto que o monômero hidrofóbico LMA leva a partículas maiores, devido a maior tensão interfacial entre o monômero e a fase aquosa.³²

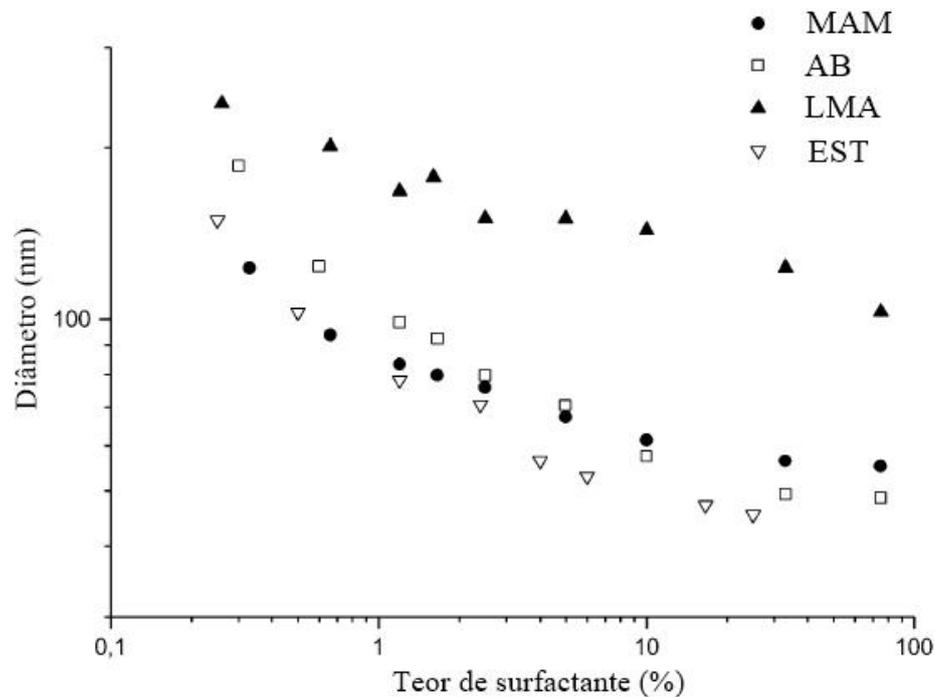


Figura 15. Influência de diferentes monômeros no tamanho de partícula do homopolímero do respectivo látex obtido por miniemulsão em função do teor de surfactante. MAM = metacrilato de metila; AB = acrilato de butila; LMA = metacrilato de laurila; EST = estireno. Adaptado de Antonietti *et al.*³²

Ademais, o tamanho de partícula de um látex obtido por miniemulsão será influenciado pelo teor global de monômeros (teor de sólidos final). Ao contrário de uma emulsão convencional, em miniemulsão, o tamanho de partícula aumenta com o teor de sólidos. Por exemplo, miniemulsões com conteúdo de sólidos de 5 a 25% foram preparadas somente pela variação do conteúdo de água e mantendo a relação monômero/surfactante constante (1,7% de SDS sobre estireno, em massa).³² O tempo de ultrassonificação foi escolhido de forma a garantir tempo de saturação suficiente e o mínimo de tamanho de partícula e as gotas foram prontamente polimerizadas de forma a garantir o estado original da dispersão tão próximo quanto possível. Com o aumento do teor de sólidos o tamanho de partícula aumentou de 67nm (5% sólidos em massa) para 88nm (25% de sólidos em massa).

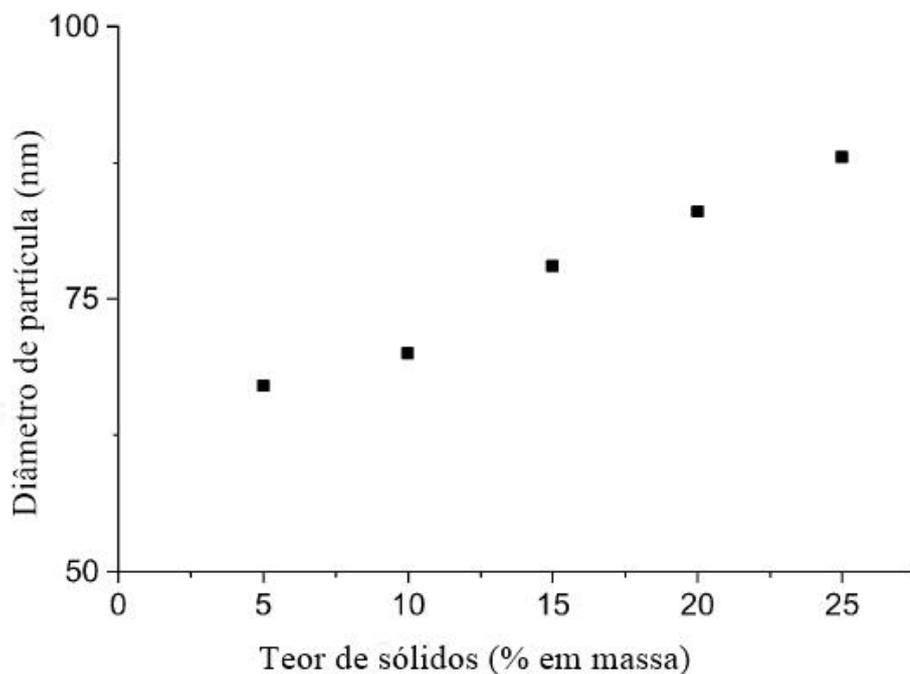


Figura 16. Diâmetro de partícula em função do conteúdo de sólidos. Adaptado de Landfester *et al.*⁸⁹

Além disso, quanto maior o teor de sólidos de uma emulsão, maior será a tendência ao aumento de viscosidade e, também, a formação de coágulos, uma vez que a quantidade de choques das partículas aumenta. Para um sistema de esferas rígidas, a maior fração de fase dispersa para o maior empacotamento possível é de 0,7405 em volume.⁹⁰ Para sistemas polidispersos esse valor pode ser maior, pois as partículas menores podem ocupar os “espaços vazios” das partículas maiores o que do ponto de vista da técnica de miniemulsão é uma desvantagem em razão da obtenção de distribuições mais estreitas de tamanho de partícula. Na prática, para emulsões convencionais, reportam-se valores de até 75% de sólidos, porém muitas vezes com aspecto gel da emulsão. No entanto, emulsões de baixa viscosidade foram obtidas com teores de sólidos que se aproximam de 60%.⁹⁰⁻⁹² Técnicas de distribuição de partícula bimodal e multimodal também são bastante utilizadas.⁹³⁻⁹⁷

3.4.4.2. Iniciador

A escolha de iniciadores para polimerização em miniemulsão vai depender de fatores como teor e composição monomérica. Tanto iniciadores hidrofílicos como hidrofóbicos pode ser utilizados. Contudo, iniciadores hidrofóbicos são preferidos, pois diminuem a probabilidade de nucleação secundária homogênea.⁷¹ A utilização de iniciadores altamente

hidrofóbicos, como peróxido de laurila, com função de agente osmótico, também é reportada na literatura.^{98,99}

A origem dos radicais livres no início da polimerização, quando utilizado iniciador hidrofóbico, gerou grande discussão no passado. Alguns pesquisadores postulavam que a iniciação dentro da gota não é favorável, pois os dois radicais gerados (cada molécula de iniciador gera dois radicais) tem maior probabilidade de terminação do que de propagação e, portanto, o único caminho viável seria os radicais saírem da gota e iniciarem a polimerização na fase contínua (nucleação homogênea), uma vez que na polimerização em miniemulsão não há micelas. Tal fato foi apoiado por alguns estudos de cinética de polimerização, comparando iniciadores hidrofóbicos e hidrofílicos, porém em polimerização em macroemulsão.^{100,101} Entretanto, Luo *et al.*¹⁰² demonstraram que, para miniemulsão, na verdade o que ocorre é uma mistura dos dois mecanismos. Eles estudaram a influência de nitrito de sódio dissolvido na fase aquosa, que age como um *radical scavenger* (substância antioxidante que desativa radicais livres), na polimerização em miniemulsão de AB utilizando iniciador hidrofóbico azobisisobutironitrila (AIBN). O teor de surfactante (Triton X405 – octilfenol etoxilado) foi variado de forma a verificar o efeito do tamanho de partícula na conversão, mantendo a quantidade adicionada sempre ficou abaixo da CMC para não favorecer a nucleação micelar. HD foi utilizado como agente osmótico. Na Figura 17 a comparação da cinética de polimerização pode ser vista. Para a polimerização em miniemulsão sem NaNO₂, a velocidade de reação é muito maior, inclusive quando comparado com a polimerização em massa (*bulk*). Esse efeito é conhecido, chamado de compartimentalização, e tem relação inversa com o tamanho de partícula, o que foi confirmado no trabalho dos autores. Entretanto, quando utilizado NaNO₂, a velocidade de reação cai de forma significativa, confirmando a existência de mecanismo de nucleação homogênea. Neste caso, o efeito de compartimentalização não é observado, havendo uma diminuição da velocidade de polimerização com a diminuição do tamanho de partícula, o que pode ser explicado pela maior probabilidade de radicais saírem da gota quando o raio é menor. De qualquer forma, o fato de a velocidade não cair a zero mostra que o mecanismo de nucleação via gota ainda está presente e é mais significativo quanto maior o tamanho de partícula. Os autores postularam um mecanismo no momento da formação dos dois radicais, um deles sai da gota, deixando o outro que inicia a nucleação na gota.

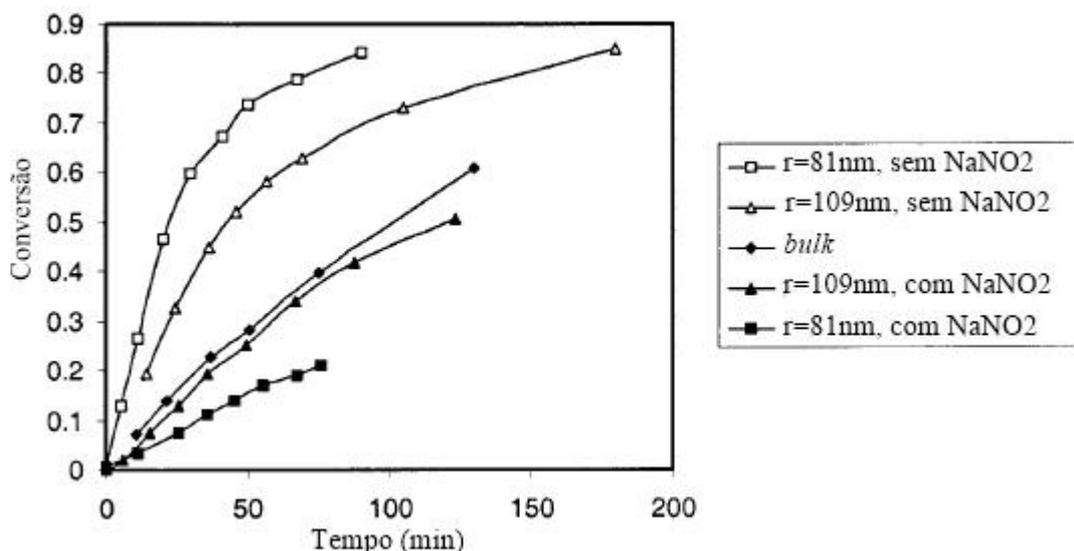


Figura 17. Cinética de polimerização de AB em miniemulsão utilizando AIBN como iniciador a diferentes níveis de surfactante (diferentes raios de partícula), com e sem NaNO₂. Dados de polimerização em massa (bulk) adicionados como referência. Adaptado de Luo *et al.*¹⁰²

Ghazaly *et al.*¹⁰³ compararam iniciadores hidrofóbicos e hidrofílicos na polimerização em miniemulsão de metacrilato de butila (MAB) na presença de monômeros bifuncionais (reticulantes). Foram testados um macromonômero hidrofóbico (Mac), dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) e acrilato uretânico alifático (AUA), utilizando HD como agente osmótico e SDS como surfactante. Os iniciadores testados foram o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) (AMBN), hidrofóbico, e o persulfato de potássio (KPS), hidrofílico. O teor de gel, indicativo do grau de reticulação e, portanto, da reatividade dos monômeros bifuncionais, foi monitorado ao longo da reação. Foram encontradas diferenças em função do iniciador utilizado (Figura 18). O KPS mostrou-se mais efetivo para AUA e EGDMA (mais hidrofílicos), enquanto que o AMBN foi mais efetivo para Mac (hidrofóbico), o que apoia o trabalho de Luo *et al.*¹⁰² Além disso, não foram encontradas diferenças no tamanho de partícula final.

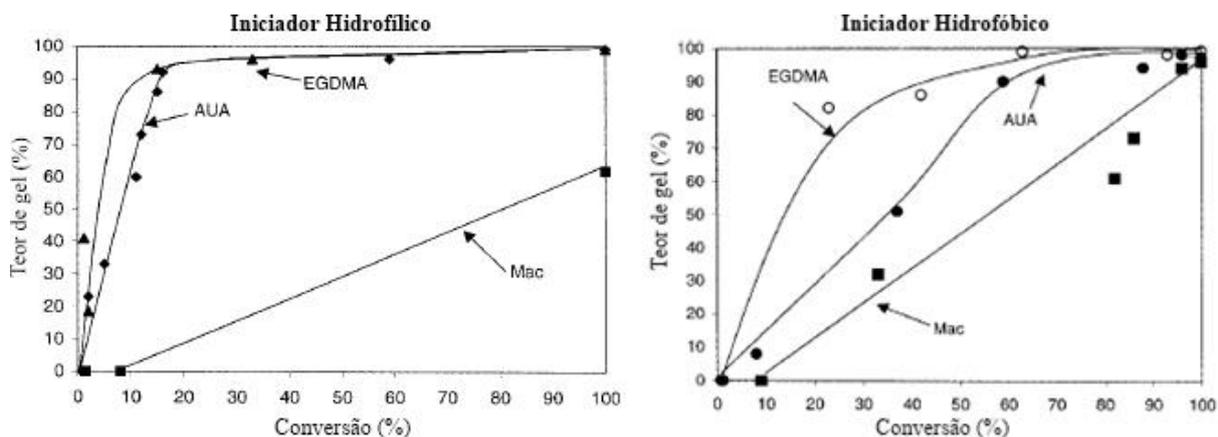


Figura 18. Aumento do teor de gel em função da conversão de MAB. Iniciador hidrofóbico e hidrofílico AMBN e KPS, respectivamente. Adaptado de Ghazaly *et al.*¹⁰³

3.4.4.3. Surfactante

A estabilidade coloidal é normalmente controlada pela utilização de um surfactante (tensoativo). Na literatura o surfactante mais utilizado é o SDS (dodecil-sulfato de sódio), utilizado como modelo em muitos estudos.¹⁰⁴ De forma geral, os surfactantes adequados para polimerização em miniemulsão devem seguir os mesmos requerimentos para polimerização em emulsão:⁴⁰

- Deve ter uma estrutura anfifílica;
- Deve ser solúvel na fase contínua;
- Deve adsorver fortemente e não deve ser facilmente deslocado quando duas gotas colidem;
- Deve reduzir a tensão interfacial para $5 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ou menos;
- Deve promover suficiente potencial eletrocinético (potencial zeta) para as gotas da emulsão. O potencial zeta medido deve ser no mínimo maior que 25 mV em módulo;^{105,106}
- Deve agir em quantidades pequenas;
- Deve ser competitivo, atóxico e de seguro manuseio.

Em miniemulsões, a taxa de fusão-fissão durante a ultrassonificação e, portanto, o tamanho das gotas depende da quantidade de surfactante utilizada (ver Figura 21A).³² Para SDS e estireno a uma concentração de 20% em massa da fase dispersa, o tamanho de partícula pode variar de 180 nm (0,3% em massa de SDS relativo ao estireno) até 32 nm (50% de SDS).³² Em consequência do tamanho, a concentração de surfactante influencia o aspecto da

emulsão, característica importante para aplicações em cosméticos, por exemplo (ver Figura 19).¹⁰⁷



Figura 19. Miniemulsões com diferentes concentrações de surfactante, refletindo diferenças no aspecto. Adaptado de Fryd *et al.*¹⁰⁷

Um fato importante a respeito da formação de uma miniemulsão é que dentro de uma ampla faixa de concentração, após a ultrassonificação, não haverá micelas livres de surfactante. Por exemplo, ao calcular a área que uma molécula de surfactante ocupa na superfície de uma gota (A_{surf}) os valores mostram uma forte dependência no tamanho de partícula. É visto que é possível obter uma ampla faixa de A_{surf} dentro do regime de miniemulsão (ver Figura 20).³²

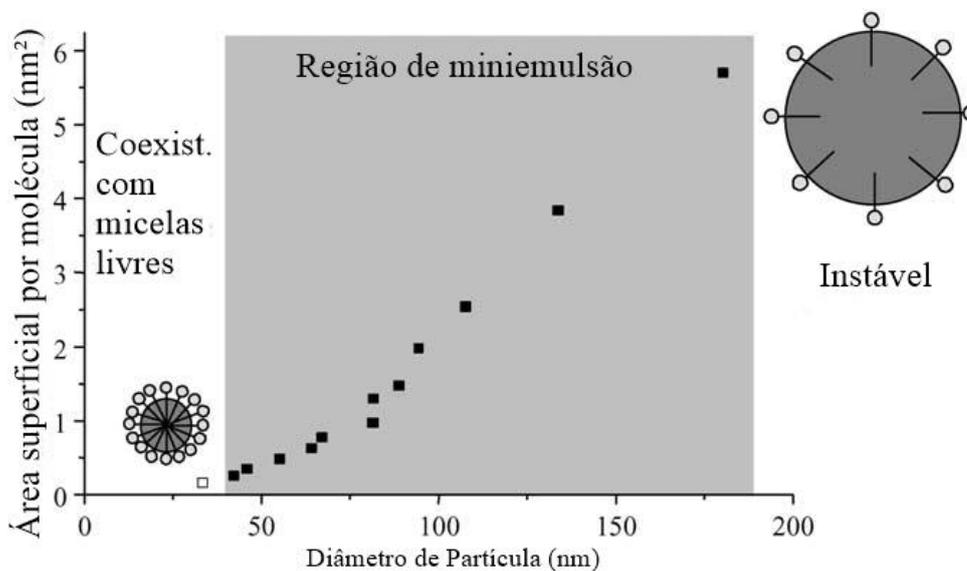


Figura 20. A_{surf} em função do diâmetro de partícula. Adaptado de Antonietti *et al.*³²

É natural que diferentes coberturas de surfactante também irão influenciar as correspondentes tensões superficiais dos látices (Figura 21B). Um aumento da tensão superficial é observado com o aumento do tamanho de partícula ao ponto que em tamanhos acima de 100 nm a tensão superficial é praticamente igual a da água pura, em razão de haver

grande área disponível, deslocando o equilíbrio para mais surfactante adsorvido e menos surfactante livre.³² À medida que o tamanho de partícula diminui, A_{surf} diminui e o equilíbrio desloca-se para surfactante livre, porém ainda muito abaixo da CMC.

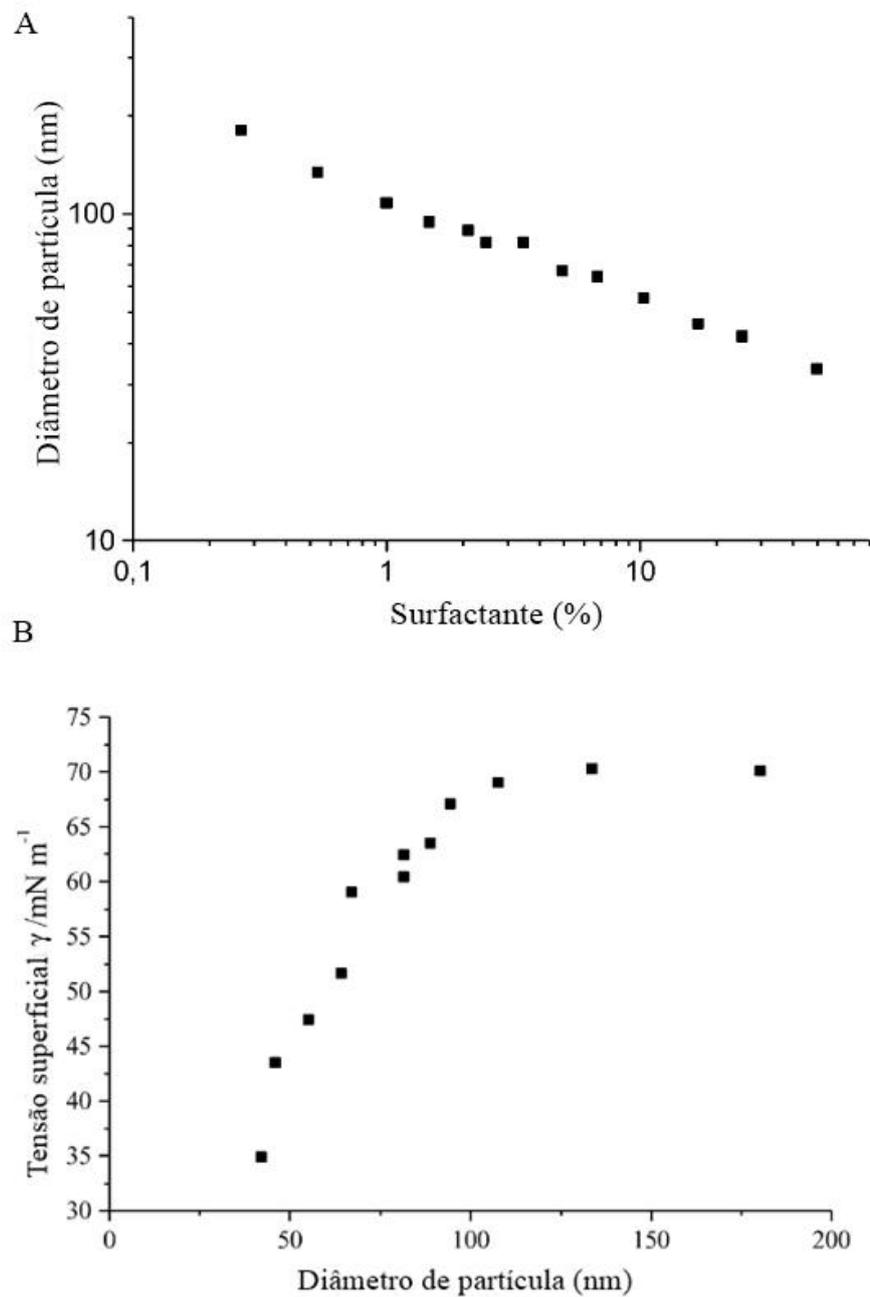


Figura 21. Diâmetro de partícula em função de concentração de surfactante (A) e tensão superficial em função do diâmetro de partícula (B). Adaptado de Antonietti *et al.*³²

Apesar de o surfactante aniônico SDS ser muito utilizado na literatura outros surfactantes já foram explorados.^{31,108-110} Estudo mostrou que surfactantes catiônicos formam

miniemulsões bem definidas com distribuição de tamanhos de partícula bem estreitos, enquanto surfactante não-iônicos os tamanhos obtidos são normalmente maiores.^{111,112}

Uso de *surfmers* (monômeros que agem como surfactantes) já foi descrito em polimerização em miniemulsão.^{113,114} É possível inclusive sintetizar miniemulsões de acetato de vinila utilizando álcool polivinílico como surfactante e hexadecano como agente osmótico.⁸⁷

3.4.5. Agente Osmótico

Conforme dito anteriormente a desestabilização de uma miniemulsão através do mecanismo de OR pode ser suprimida através da adição de um componente altamente insolúvel ao meio contínuo, que irá agir opostamente à pressão de Laplace, criando uma pressão osmótica de forma a manter a composição inicial da gota.⁶⁹ Em razão disso, atualmente o termo mais aceito para descrever esse componente é agente osmótico, sendo também utilizados os termos de co-estabilizante e em alguns casos hidrófobo, ultrahidrófobo ou agente hidrofóbico, quando a miniemulsão é do tipo O/W (miniemulsão direta). O termo co-surfactante, já utilizado em alguns trabalhos, é evitado, pois esse componente, em razão de ter uma composição anfífilica na sua estrutura não tem ação de redução da tensão interfacial.³² O agente osmótico utilizado como modelo em diversos trabalhos na literatura é o n-hexadecano (HD).^{39,57,79,80,114-118} Os agentes osmóticos utilizados em miniemulsão devem ser altamente insolúveis em água para serem efetivos. Entende-se como “altamente insolúvel” uma solubilidade menor de 10^{-10} mL/L.^{69,70} A Figura 22 apresenta uma relação entre a solubilidade me água e o grau de *Ostwald ripening* para alcanos lineares e alguns monômeros normalmente utilizados em polimerização em miniemulsão.

Nesse mesmo trabalho foi demonstrado que para o estireno, uma proporção de 1:250 de moléculas de ultrahidrófobo:monômero é necessária para garantir a formação e estabilidade da miniemulsão. Como regra geral, assume-se que pelo menos uma molécula de agente osmótico deve estar dentro de cada gota de monômero.

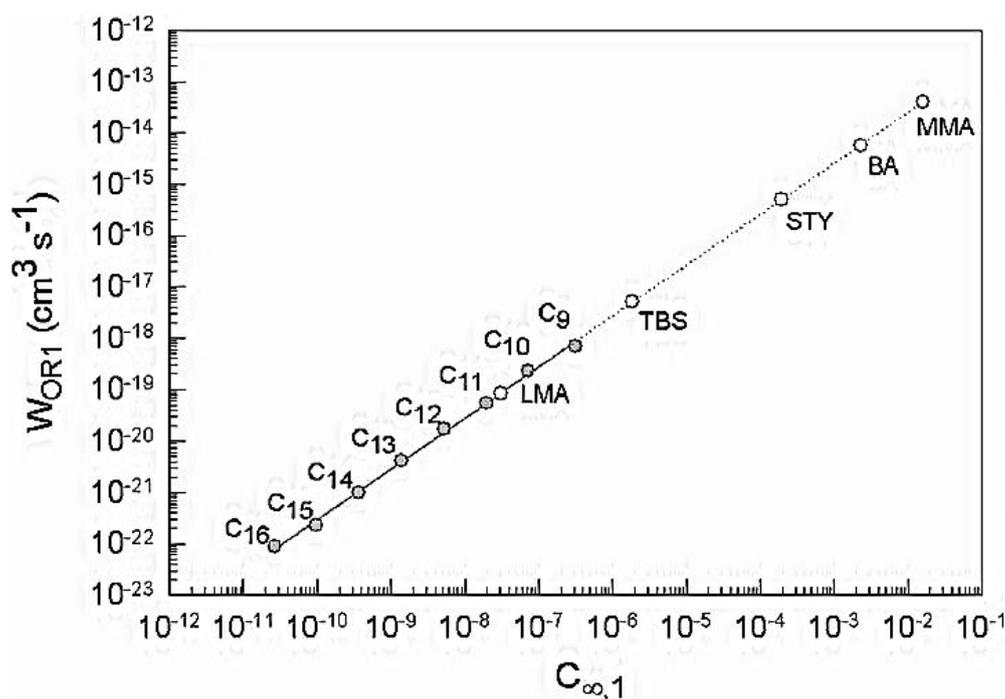


Figura 22. Relação entre solubilidade em água ($C_{\infty,1}$) e o grau de *Ostwald ripening* ($WOR1$) para alcanos lineares (C9 a C16 denota a o número de carbonos) e alguns monômeros comumente utilizados. Adaptado de Tauer⁸⁴.

O tamanho de partícula final da miniemulsão não varia com o aumento da concentração do agente osmótico, e sim com sua natureza (ver Tabela 1).

Tabela 1. Influência de diferentes agentes osmóticos na polimerização em miniemulsão do estireno. Extraído de Landfester *et al.*⁸⁹ *

Agente Osmótico	Concentração (% em peso sobre monômero)	Diâmetro médio (nm)
<i>N</i> -hexadecano	4,2	101,5
<i>N</i> -hexadecano	6,7	100,6
Decahidronaftalina	2,8	78,3
Tetraetilsilano	2,7	99,0
Óleo de oliva	8,8	79,6
Poliéster**	1,7	82,0

*Concentração de estireno de 20%, 1,2% de surfactante SDS e 2,0% de iniciador KPS, quantidades em peso sobre monômero;

**Mw = $1,33 \times 10^4$ g/mol-1 sintetizado a partir do ácido adípico e 1,6-hexanodiol;

Entretanto, Jeng *et al.*⁴⁶ mostraram que diferentes quantidades de n-hexadecano podem afetar a distribuição do tamanho de partícula na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila. Variando o tempo de ultrasonificação os autores mostraram que miniemulsões com diferentes concentrações de agente osmótico mostraram inicialmente uma larga distribuição de tamanhos de partícula, alcançando para um tempo um tempo longo de ultrasonificação um estado crítico de equilíbrio, com uma distribuição mais uniforme. Com o aumento da concentração de n-hexadecano, o tempo de ultrasonificação requerido para alcançar esse estado de equilíbrio foi significativamente reduzido, com redução também no tamanho médio de partícula.

Além de HD, outros materiais também podem ser utilizados como agente osmótico em polimerização em emulsão. Álcool cetílico foi bastante utilizado nos primeiros trabalhos sobre miniemulsão.^{80,119} Muitos outros materiais podem ser utilizados, tais como monômeros hidrofóbicos (por exemplo metacrilato de estearila), compostos alquilbenzênicos e naftênicos, alquilsiloxanos, óleos vegetais, e mesmo materiais poliméricos, por exemplo poli(metacrilato de metila), poliestireno, poliésteres e resinas alquídicas.^{89,120,121}

3.4.5.1. Limitações de uso de HD como agente osmótico e possíveis alternativas para uso em tintas.

Conforme já mencionado, o n-hexadecano tem sido extensivamente utilizado na literatura como agente osmótico em miniemulsão, em razão de sua baixíssima solubilidade em água.⁴⁶ Do ponto de vista prático, contudo, esse composto tem uso limitado, principalmente em tintas, uma vez que pode prejudicar consideravelmente as propriedades do filme de tinta, como, por exemplo, a secagem, em razão de sua baixa volatilidade.

Alternativamente, materiais poliméricos podem ser utilizados como agentes osmóticos e, ainda melhorar as características finais do recobrimento, conforme demonstrado por Wang *et al.*¹²⁰.

Em razão de sua estrutura hidrofóbica e boa solubilidade nos monômeros em estudo, além de sua grande disponibilidade no mercado e baixo custo, as resinas hidrocarbônicas são boas opções para uso como agentes osmóticos.

Outra possível alternativa ao n-hexadecano seria a utilização de alcanos de menor massa molar, como, por exemplo, o n-decano, que, por ser mais volátil, não prejudicaria de forma significativa as propriedades do filme após secagem.

Conforme já mencionado, o n-hexadecano tem sido extensivamente utilizado na literatura como agente osmótico em miniemulsão, em razão de sua baixíssima solubilidade em água.⁴⁶ Do ponto de vista prático, contudo, esse composto tem uso limitado, principalmente em tintas, uma vez que pode prejudicar consideravelmente as propriedades do filme, como, por exemplo, a secagem, em razão de sua baixa volatilidade.

Outra possível alternativa ao n-hexadecano seria a utilização de alcanos de menor massa molar, como, por exemplo, o n-decano, que, por ser mais volátil, não prejudicaria de forma significativa as propriedades do filme após secagem, porém aumentando o nível de compostos orgânicos voláteis do material.

Alternativamente, materiais poliméricos podem ser utilizados como agentes osmóticos e, ainda melhorar as características finais do recobrimento, conforme demonstrado por Wang *et al.*¹²⁰

Em razão de sua estrutura hidrofóbica e boa solubilidade nos monômeros em estudo, além de sua grande disponibilidade no mercado e baixo custo, as resinas hidrocarbônicas são boas opções para uso como agentes osmóticos.

3.4.6. Incorporação de polímeros em látex e sua utilização como agentes osmóticos

Conforme já mencionado anteriormente, resinas base-água obtidas pelos métodos convencionais de uma forma geral têm a tendência de serem sensíveis a umidade, o que prejudica as características de proteção do recobrimento. A possibilidade de incorporar polímeros base-solvente durante a obtenção de látices é uma das aplicações da técnica de miniemulsão mais promissoras.⁷

Polímeros podem ser utilizados como agentes osmóticos uma vez que atendem requisitos de hidrofobicidade, com a vantagem de não serem voláteis, como o n-hexadecano, o que contribui para a redução de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC). Além disso, com a incorporação de polímeros pré-formados, a hidrofobicidade do filme aumenta e,

por consequência, a resistência a água do filme, conforme já dito anteriormente. Contudo, outras características também podem ser incorporadas ao látex. A incorporação de resinas alquídicas, por exemplo, pode melhorar o aspecto e brilho de recobrimentos a base de látex acrílico, além de melhorar a resistência química devido à reticulação adicional do filme causado pelas ligas duplas da fração óleo da resina alquídica.¹²² Em adesivos, a miniemulsão torna possível incorporar agentes taquificantes e borrachas em adesivos à base de látex acrílico, sem a necessidade de utilização de alta quantidade de surfactantes para estabilização da mistura.¹²³

Um dos primeiros trabalhos utilizando polímeros pré-formados como agente osmótico em polimerização em miniemulsão foi publicado em 1996 por Reimers *et al.*³³ Nesse trabalho, os autores estudaram a polimerização em miniemulsão de MAM utilizando poli[MAM] de diferentes massas moleculares (33.000 a 1.050.000 g mol^{-1}). Os autores verificaram que o polímero co-estabilizador com massa molar ao redor de 350.000 g mol^{-1} maximiza a estabilidade (*shelf life*) da emulsão de monômeros. Entretanto, a estabilidade máxima encontrada, 6 horas, foi considerada ainda baixa quando comparado com resultados obtidos com HD (de 3 semanas a 3 meses). Foram utilizadas baixas concentrações de agente osmótico no trabalho (de 1 a 5 partes por 100 de monômero, em massa) e as concentrações molares do agente osmótico não foram consideradas. Através de análise de distribuição de tamanho de partícula final do látex, os autores inferiram que o mecanismo de polimerização na verdade é um mecanismo híbrido entre polimerização em emulsão convencional e miniemulsão. Foram encontradas distribuições bimodais, onde se atribuiu os tamanhos de partícula menores ao mecanismo convencional (nucleação micelar) e os tamanhos maiores ao mecanismo de miniemulsão (nucleação via gota). (Figura 23)

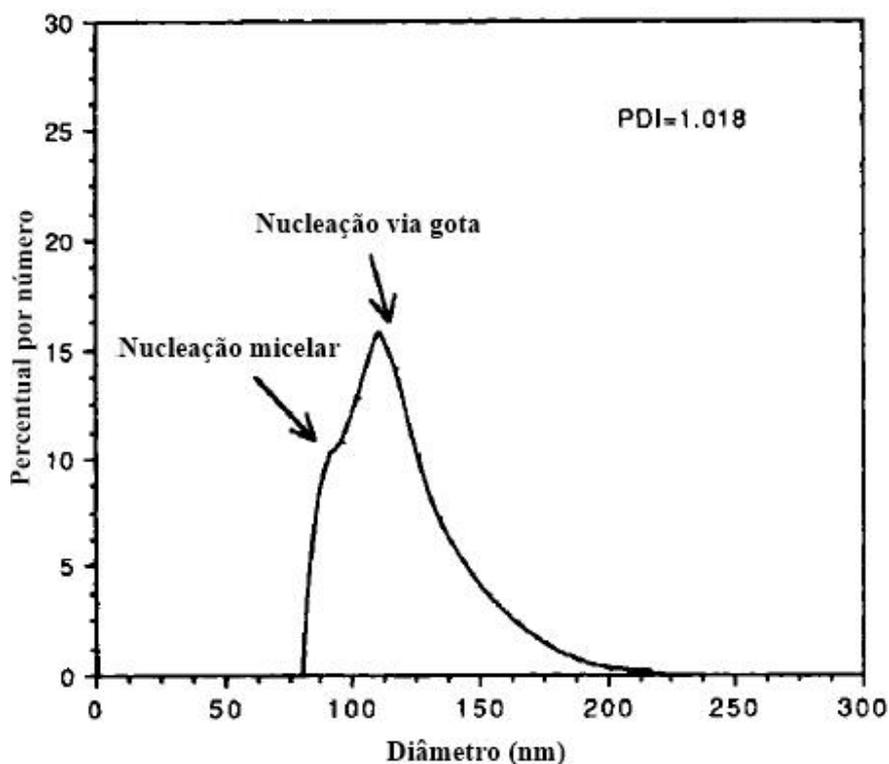


Figura 23. Distribuição de tamanhos de partícula de látex obtido utilizando poli[MAM] como agente osmótico. Adaptado de Reimers *et al.*³³

Uma resina de poli[MAM] e uma resina alquídica foram utilizadas como agentes osmóticos no trabalho de Wang *et al.*¹²⁰ Os autores estudaram a reação de polimerização (em emulsão convencional e miniemulsão) dos monômeros MAM, AB e AA. Alta estabilidade da emulsão de monômeros foi obtida (>50 dias) utilizando poli[MAM] com massa molar (M_w) de $100.000 \text{ g mol}^{-1}$, numa concentração de 4,2 partes em massa por 100 partes de monômero (ppcm). A quantidade de resina alquídica utilizada foi de 100 ppcm. Em outra experiência, sem utilização de poli[MAM], a estabilidade obtida foi de 42 horas (concentração de resina alquídica de 100 ppcm). Os resultados demonstraram que o mecanismo de miniemulsão é o processo preferencial, atribuído a limitações de transporte da resina alquídica no meio aquoso. Foi verificado um aumento do tamanho de partícula do látex ao aumentar o teor de resina alquídica (ver Figura 24). Nenhuma discussão das causas do aumento do tamanho foi reportada. Por fim, uma tentativa de polimerização via emulsão convencional na presença de resina alquídica foi realizada, havendo separação total da resina.

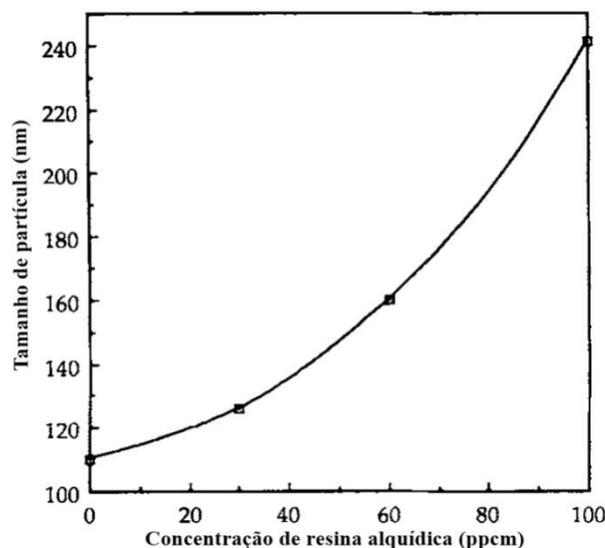


Figura 24. Tamanho de partícula em função do teor de resina alquídica de látex de poli[BA-co-MAM-co-AA]. Adaptado de Wang *et al.*¹²⁰

Shoaf *et al.*¹²² demonstraram que a utilização de resinas alquídicas melhora a resistência química e dureza de filmes de látex acrílicos. Tanto filmes de látex puro quanto de tintas formuladas com os látex produzidos foram testados utilizando métodos de resistência a solventes, dureza, pêndulo e brilho. Nos casos onde houve a incorporação de resina alquídica os resultados foram melhores. O resultado foi atribuído à reticulação adicional proporcionada pela resina alquídica. Além disso, os autores verificaram que a resina alquídica promove melhor formação de filme, provavelmente devido à sua baixa Tg, o que possibilita diminuir a quantidade coalescente da formulação.

Uma resina alquídica também foi utilizada no trabalho de Lopez *et al.*¹²⁴ na formação de uma miniemulsão dos monômeros MAM, AB e AA. O objetivo foi incorporar a resina à mistura de monômeros, com a utilização de HD como agente osmótico adicional. Nesse trabalho foram testadas as eficiências de três métodos de homogeneização (*rotor-stator*, ultrassonificação e homogeneizadores de alta pressão), além de parâmetros como tipo de resina, concentração de emulsificante e influência da viscosidade da fase orgânica no tamanho de partícula. Os autores concluíram que o método de homogeneização por *rotor-stator* não é adequado para obtenção de partículas pequenas (<200 nm), mesmo com longo tempo de agitação (> 1,5 horas). Foram obtidos tamanhos de partícula similares tanto para ultrassonificação quanto para homogeneizador de alta pressão. Para todos os equipamentos o teor de resina alquídica presente influenciou o tamanho de gota (quanto maior a concentração,

maior tamanho de gota), o que se atribui ao aumento da viscosidade da fase orgânica. Influência na viscosidade da emulsão final também foi observada (ver Figura 25).

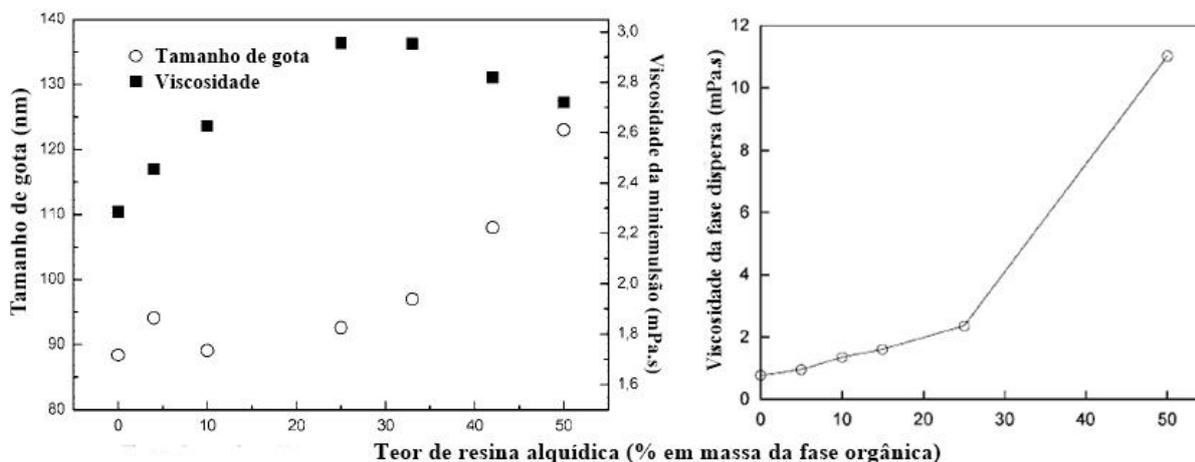


Figura 25. Tamanho de partícula e viscosidade da miniemulsão de monômero (esquerda) e viscosidade da fase dispersa (direita) em função do teor de resina alquídica. Fase orgânica constituída por AB, MAM, AA e HD. Teor de surfactante de 2% e total de fase orgânica 50% (em massa). Adaptado de Lopez *et al.*¹²⁴

Resinas hidrocarbônicas são ótimas candidatas para uso como agente osmótico em polimerização em miniemulsão, em razão da sua alta hidrofobicidade e compatibilidade com a maioria dos monômeros utilizados para síntese de látices acrílicos.¹²³ Na próxima seção serão apresentadas mais informações sobre esta classe de resinas, bem como algumas / suas aplicações serão discutidas.

3.4.7. Resinas Hidrocarbônicas

As resinas hidrocarbônicas são obtidas através da polimerização de frações derivadas do craqueamento de petróleo, como estireno, indeno e seus derivados metilados (Figura 26).¹²⁵ Os polímeros formados através desse processo têm massa molar relativamente baixa (de 400 a 1200g/mol). O principal fabricante brasileiro é a empresa Braskem.

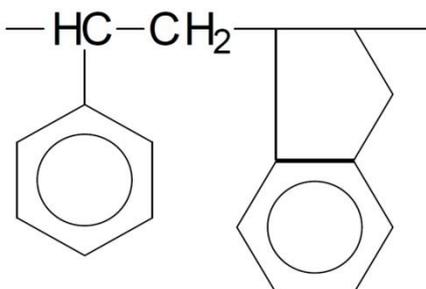


Figura 26. Estrutura básica de uma resina hidrocarbônica (RHC).

Essas resinas têm como característica serem termoplásticas, sólidas a temperatura ambiente, com cor amarelada característica (exceto tipos hidrogenados). Apresentam ponto de amolecimento de 80 a 140°C e índice de acidez abaixo de 0,10 mgKOH.g⁻¹.

Elas são utilizadas nos mais diversos seguimentos de mercado, principalmente em tecnologias base-solvente, como formulações de borracha, onde são empregadas para melhorar a incorporação de cargas, além de melhorar características como elasticidade, resistência ao rasgo e abrasão. Em adesivos agem como taquificantes e controlam o tempo em aberto e a coesão, ao passo que em tintas (base-solvente) são utilizadas como veículo de baixo custo ou como modificante de sistemas alquídicos e epóxi, melhorando secagem e repelência a água, entre outros.

Em tecnologias base-água, as resinas hidrocarbônicas tem aplicação em adesivos sensíveis a pressão (*PSA – Pressure Sensitive Adhesives*), em combinação com látices acrílicos. *PSAs* são inerentemente materiais pegajosos que aderem ao substrato por meio de leve pressão.¹²⁶ O desenvolvimento de *PSAs* base-água oferece uma alternativa “verde” ao eliminar compostos orgânicos voláteis, porém essa tecnologia tem algumas limitações, como baixa adesão a substratos apolares (como plásticos) e sensibilidade a água, o que deixa os filmes de adesivos esbranquiçados e não adequados para uso em etiquetas transparentes, por exemplo.¹²⁷ A baixa adesão em substratos apolares pode ser resolvida pela adição de resinas hidrocarbônicas.^{128,129} Porém sua incorporação no látex requer uso de altas concentrações de surfactante e solventes de forma a garantir a estabilidade do sistema, aumentando a sensibilidade à água.¹²³

Canetta *et al.*¹²³ incorporaram uma resina hidrocarbônica alifática (Mw = 1.700 g.mol⁻¹; ponto de amolecimento = 94°C) em látex acrílico adequado para uso como *PSA*, utilizando polimerização em miniemulsão. A concentração de resina hidrocarbônica utilizada foi de 12 ppcm e a composição monomérica do látex incluiu acrilato de 2-etilhexila, MAM, AA e EST. Os filmes de látices preparados por miniemulsão foram comparados com uma mistura física do látex e da resina hidrocarbônica, incorporado pela utilização de surfactantes externos, através de microscopia de força atômica (AFM) e podem ser visualizados na Figura 27. A morfologia mostrada na Figura 27a e Figura 27c mostram um filme coalescido, onde não se percebe as estruturas das partículas do látex (ver Figura 28), o que sugere que a resina hidrocarbônica tenha como efeito coalescer o filme de látex. A imagem de contraste de fases do látex + resina hidrocarbônica obtida por miniemulsão (Figura 27b) mostra a presença de

um segundo componente que aparece mais claro. Os autores atribuíram a essa parte mais clara como sendo um componente de menor dureza, em razão da menor dissipação de energia dessa região comparada à matriz, que aparece mais escura e presumiram que esses pontos claros tratavam-se da resina hidrocarbônica. A diferença de tamanhos desses pontos foi atribuída a uma provável distribuição de concentrações dentro das partículas de látex. Situação similar foi encontrada na mistura física de látex e resina hidrocarbônica (Figura 27d). Entretanto, o tamanho dos pontos encontrados foi menor nesse caso.

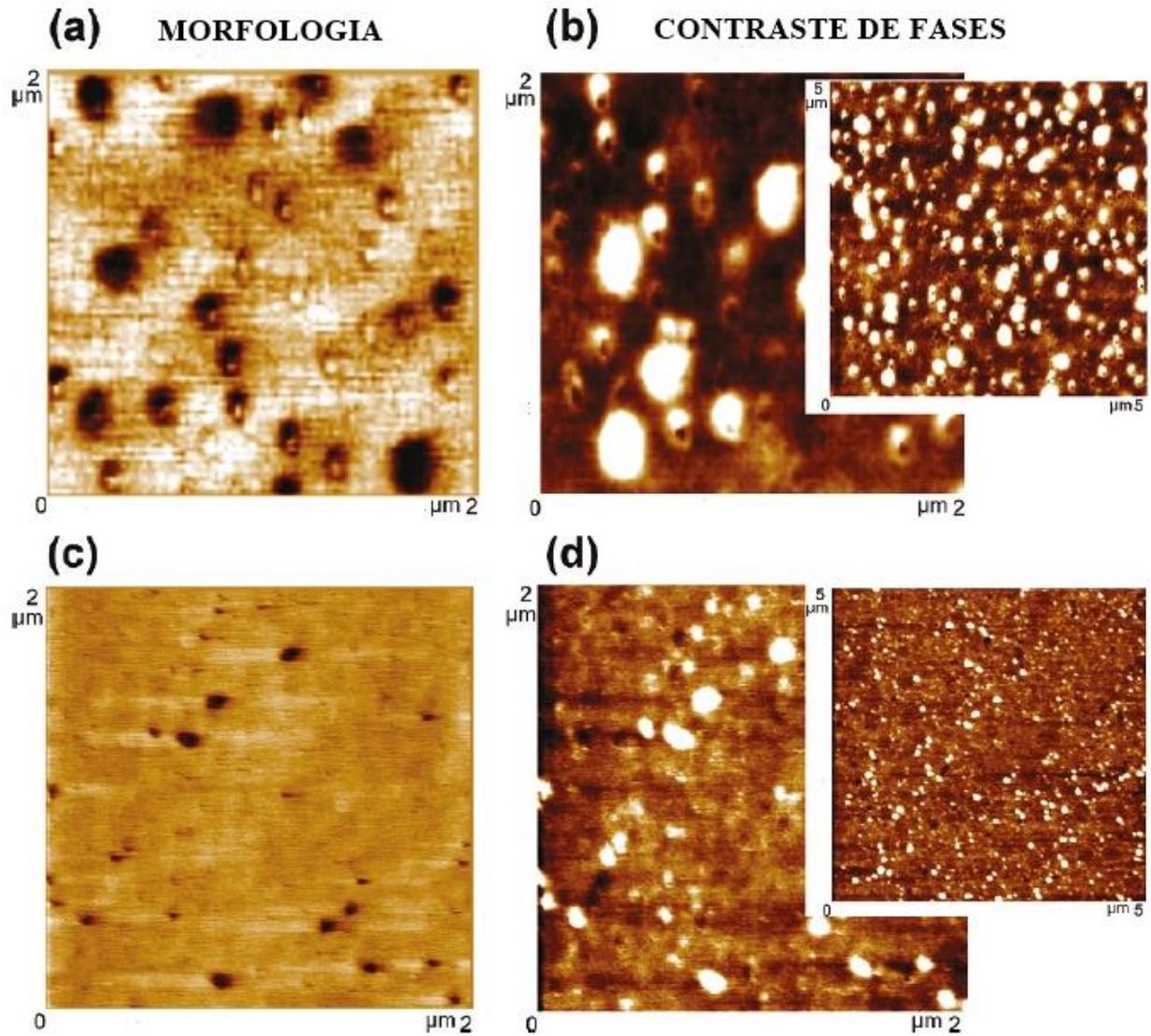


Figura 27. Morfologia (a) e contraste de fase (b) de látex acrílico + resina hidrocarbônica sintetizado por polimerização em miniemulsão e morfologia (c) e contraste de fases (d) de mistura física de látex acrílico e resina hidrocarbônica. As escalas para as dimensões x e y podem ser vistas na figura. Para z (altura) a escala foi de 0 a 16 nm (imagem a) e de 0 a 25 nm (imagem c). Os pontos claros nas figuras de (b) e (c) foram atribuídos a resina hidrocarbônica. Adaptado de Canetta *et al.*¹²³

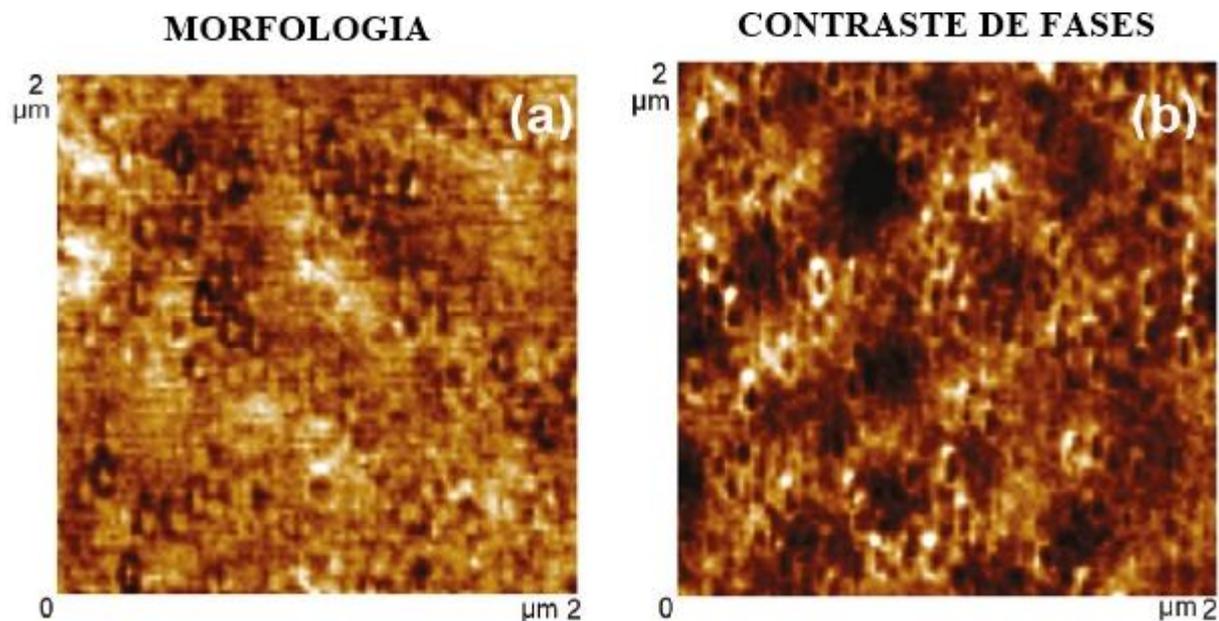


Figura 28. Morfologia (a) e contraste de fase (b) de látex acrílico puro, mostrando as estruturas de partículas não coalescidas. As escalas para as dimensões x e y podem ser vistas na figura. Para z (altura) a escala foi de 0 a 4,5 nm. Adaptado de Canetta *et al.*¹²³

3.5. DIFERENÇAS ENTRE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO E OUTROS TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO EM FASE HETEROGÊNEA

A diferença entre os diferentes tipos de polimerização em fase heterogênea estão muito mais relacionadas ao modo de operação do que ao tamanho das gotas/partículas. Para ilustração, um esquema dos diferentes processos é mostrado na Figura 29.

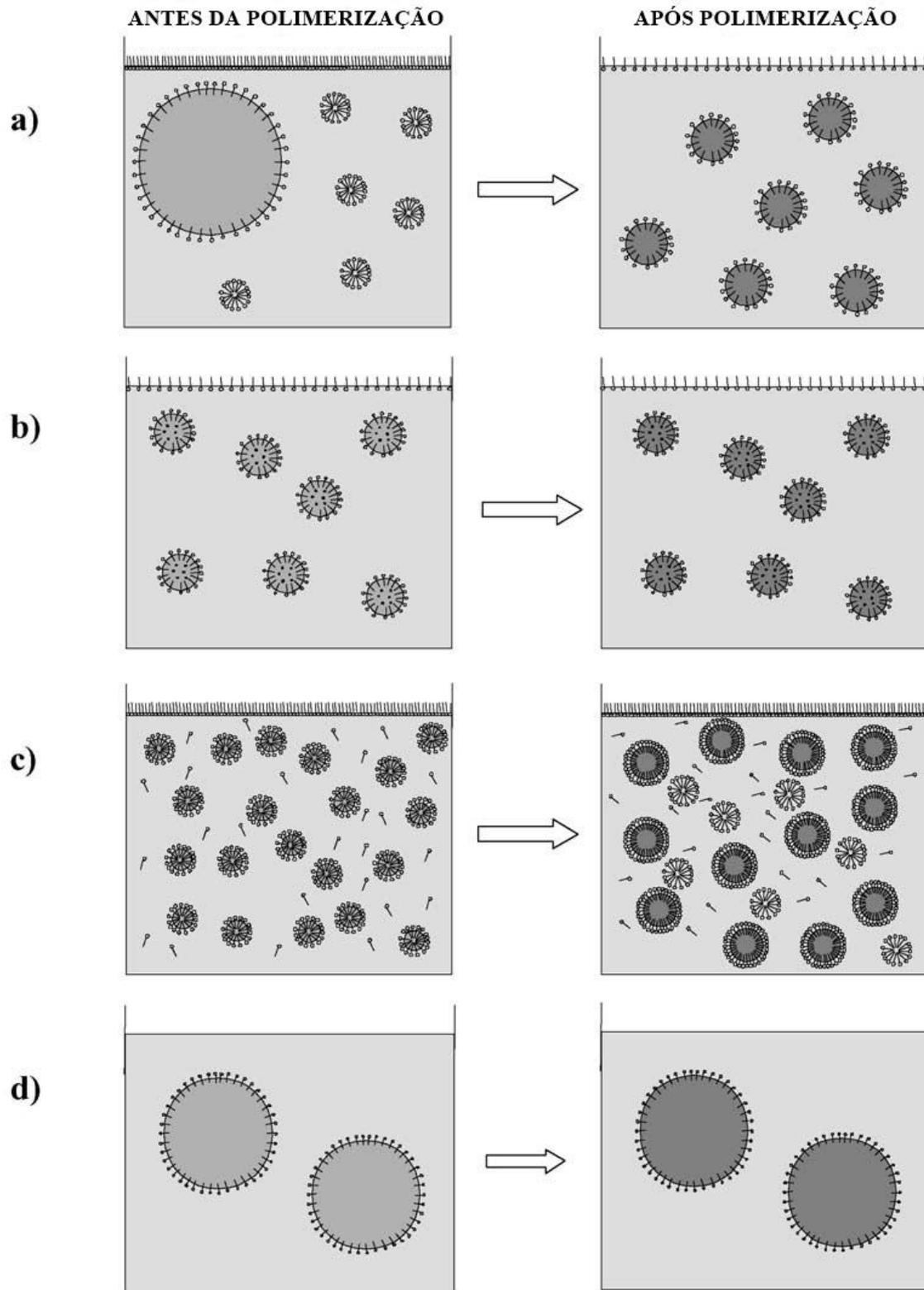


Figura 29. Comparação de diferentes processos de polimerização heterogênea: (a) macroemulsão ou emulsão convencional; (b) miniemulsão; (c) microemulsão; (d) suspensão. Figura extraída de Antonietti *et al.*³².

A polimerização em microemulsão começa de um estado espontâneo, termodinamicamente estável, obtido através de adição de grandes quantidades de surfactantes, onde se obtém uma tensão superficial óleo/água próxima a zero.^{130,131} Diferentemente, na miniemulsão, o estado de equilíbrio é somente alcançado pela ação de alto cisalhamento. A quantidade de surfactante utilizado é muito menor o que resulta em uma tensão superficial muito maior que zero.¹³² A alta quantidade de surfactante que é necessária para a preparação de microemulsão leva a uma cobertura total das partículas e gotas extremamente pequenas, conferindo aspecto transparente à emulsão (ver Figura 30). Uma vez que a iniciação não pode ocorrer em todas as microgotas simultaneamente as primeiras cadeias de polímero são formadas em apenas algumas gotas. A influência da pressão osmótica dessas cadeias desestabiliza as frágeis microemulsões e normalmente leva a um aumento do tamanho de partícula, formação de micelas vazias e nucleação secundária. O produto final é um látex com partículas bem pequenas, da ordem de 5-50 nm, em coexistência com micelas vazias.¹³³



Figura 30. Imagem de uma microemulsão (esquerda) e uma macroemulsão (direita) com tamanhos de gota de 35 nm e 1 μ m, respectivamente. Extraído de Solans *et al.*¹³⁴.

De uma forma geral, na polimerização em macroemulsão, no início existem grandes gotas de monômero, da ordem de 1 μ m, estabilizadas pelo surfactante, e micelas vazias ou com monômero, além de pequena concentração de monômeros solúveis. A mistura tem aspecto leitoso (ver Figura 30) e deve ser agitada constantemente, pois as gotas de monômero são metaestáveis e coalescem se a agitação é interrompida.¹³⁵ Na temperatura de

polimerização o iniciador hidrofílico então forma radicais oligoméricos com os poucos monômeros que se encontram solúveis no meio (nucleação homogênea) até o momento em que esses radicais tornam-se hidrofóbicos o suficiente para entrar nas micelas (intervalo I, ver Figura 31).³² A probabilidade do início da polimerização ocorrer dentro das gotas de monômero é muito pequena, visto que a área superficial criada com a formação das micelas é muito maior. Em outra situação o radical livre do iniciador entra diretamente nas micelas de monômero, chamada de nucleação micelar.¹⁰ Durante a polimerização os monômeros difundem das grandes gotas de monômero através da fase aquosa para as micelas de forma a sustentar o crescimento do polímero (Intervalo II) até o ponto onde todo o monômero é consumido (Intervalo III). Partículas finais de látex com diâmetro maior que 100 nm são formadas.

Na polimerização em miniemulsão, no entanto, as partículas finais de látex correspondem às mesmas gotas iniciais de monômero.¹³⁶ O tamanho final será dado pela “cópia” dessas gotas, que por sua vez tem seu tamanho influenciado pela quantidade de surfactante, composição, viscosidade e concentração da fase orgânica e energia transferida durante o processo de cisalhamento.³⁵ Em polimerização em macroemulsão as partículas finais não correspondem às gotas primárias de monômero, e o tamanho é estabelecido por fatores cinéticos como temperatura, quantidade de iniciador e taxa de nucleação.¹⁰

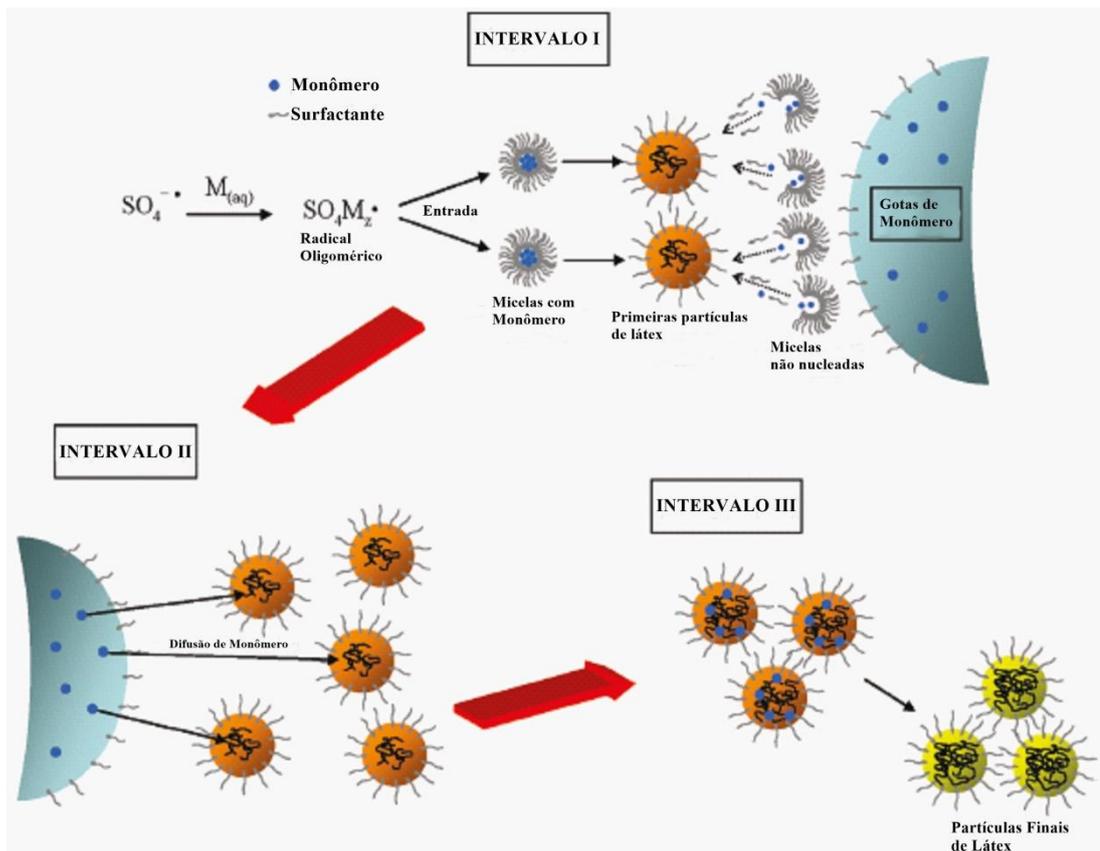


Figura 31. Etapas da polimerização em emulsão convencional. Adaptado de Monteiro¹³⁵

3.5.1. Limitações das técnicas de polimerização em emulsão para aplicação em tintas industriais

A polimerização em microemulsão tem a grande desvantagem de utilizar grande quantidade de surfactante, o que prejudica características como resistência à água dos recobrimentos. Entretanto, essa técnica tem outras aplicações como síntese de fármacos¹³⁷ e estudos acadêmicos de novos polímeros funcionalizados.^{131,133,138} A polimerização em suspensão, por sua vez, é mais utilizada para produção de polímeros de engenharia, como, por exemplo, poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS).^{139,140} Seu grande tamanho de partícula não permite uso em tintas em razão da baixa estabilidade da dispersão.

A técnica de polimerização em emulsão mais utilizada para síntese de látices para a indústria de tintas, hoje, é a macroemulsão, porém sua principal aplicação é para o segmento de tintas decorativas, em razão de sua deficiência no desempenho de proteção a corrosão.

Segundo Zhang *et al.*¹⁴¹ as principais características que estão associadas à falha de proteção anticorrosiva de um recobrimento são absorção e transporte da água no filme, além da acessibilidade da água a interface filme-substrato.

A tecnologia de polimerização em macroemulsão tem como uma desvantagem a impossibilidade de utilização de quantidades baixas de surfactante, pois a concentração deve sempre estar acima da CMC. O surfactante, sendo anfifílico, aumenta a sensibilidade do filme à água. ¹⁴² Swartz *et al.* ¹⁴³ demonstraram que a diferença de absorção de água de resinas com a mesma composição monomérica, porém obtidas por polimerização em solução ou em macroemulsão (ver Figura 32). Verificou-se que os filmes de resina acrílica obtida por polimerização em macroemulsão são mais sensíveis a água, sendo que a sensibilidade aumenta com o aumento da camada seca. Os autores ainda investigaram as propriedades de barreira das mesmas resinas por espectroscopia de impedância eletroquímica. Verificou-se a mesma tendência de pior desempenho para a resina obtida por polimerização em macroemulsão.

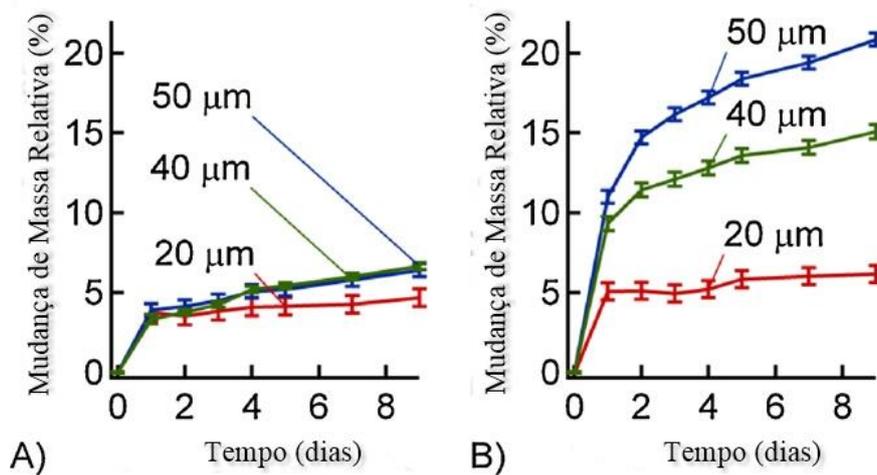


Figura 32. Comparação da absorção de água de filmes de diferentes camadas secas, de resina acrílica de composição monomérica idêntica, obtido por polimerização em solução (A) e macroemulsão (B). Adaptado de Swartz *et al.* ¹⁴³

3.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) NA ANÁLISE DA PROTEÇÃO À CORROSÃO DE METAIS PINTADOS

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (em inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*) é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma onda senoidal de potencial de baixa amplitude como sinal de excitação a um sistema e obtenção de uma onda senoidal de corrente como resposta, em uma grande faixa de frequência (Figura 33). O baixo valor da amplitude garante uma relação linear entre o potencial de excitação e a corrente resposta. A impedância do sistema é definida como a razão entre o módulo do potencial aplicado e o módulo da corrente obtida.¹⁴⁴

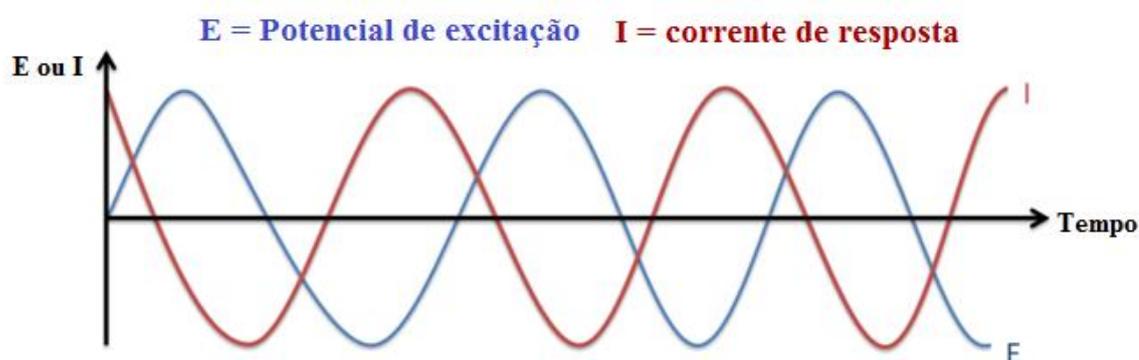


Figura 33. Onda senoidal do potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.

Um metal sem pintura imerso em uma solução desenvolve uma diferença de potencial através da interface metal/solução, definido como Potencial de Corrosão (E_{CORR}). Esse potencial é um potencial misto entre reações eletroquímicas de oxidação do metal, que gera elétrons, e redução do solvente, que os consome e é avaliado em relação a um eletrodo de referência. Quando uma onda de potencial de baixa amplitude sobreposta ao E_{CORR} é aplicada ao metal, a onda senoidal de corrente resposta gera valores de impedância eletroquímica que podem ser analisados por decomposição em elementos de um circuito elétrico equivalente. Os elementos de circuito simulam os fenômenos que ocorrem na da interface metal/solução.

Recobrimentos orgânicos como tintas, quando aplicados em superfícies metálicas têm a capacidade, em maior ou menor grau, de prover uma barreira física entre o metal e agentes agressivos da atmosfera. Tal capacidade protetora será maior ou menor dependendo de diversos fatores, tais como tipo de agente agressivo e sensibilidade do recobrimento a esse agente.⁵ Porém, quando um recobrimento orgânico aplicado sobre uma placa metálica é

imerso em água, por exemplo, a absorção de água por esse recobrimento faz com que sua capacitância aumente ao longo do tempo.¹⁴⁵

Uma das primeiras técnicas utilizadas para medir a capacitância através de métodos simples de aplicação de corrente alternada ao filme/placa de metal. O método consistia na aplicação de uma corrente alternada senoidal de baixa voltagem e frequência de 1 kHz. A capacitância e resistência do filme podiam assim ser medidas.¹⁴⁶

Entretanto, o método de corrente alternada com uma simples frequência fornece informação limitada dos mecanismos de degradação porque a real resistência e capacitância de uma tinta são dependentes da frequência. A *EIS* é o método em que a impedância de um sistema eletroquímico pode ser estudada como função da frequência de uma onda de corrente alternada aplicada.¹⁴⁵

A interpretação de medidas de *EIS* é usualmente feita comparando os dados de impedância com circuitos equivalentes representativos dos processos físicos que acontecem no sistema investigado. Os elementos individuais desses circuitos podem ser determinados e analisados através da análise de impedância em alta gama de frequências de corrente alternada. Após tratamento matemático apropriado (transformada de Laplace), os dados podem ser analisados por gráficos chamados de Nyquist ou de Bode.

Os gráficos de impedância complexa (ou reativa) versus impedância real (ou resistiva) têm a denominação de gráfico de Nyquist. Quando o logaritmo do módulo de impedância e o ângulo de fase é plotado contra o logaritmo da frequência, o gráfico é chamado de Bode.¹⁴⁴

Uma das vantagens da *EIS* é que as funções de impedância mostram muitas das características exibidas por circuitos elétricos passivos, embora as interfaces eletroquímicas, sendo mais ativas e tendo características mais químicas do que físicas, impossibilita algumas vezes tal analogia.

Os elementos mais importantes utilizados em circuitos equivalentes são o resistor, R , o capacitor, C e o indutor, L . O elemento de Warburg, W , é utilizado para modelar a difusão linear ao longo da espessura do filme.

A Figura 34 apresenta o diagrama da possível resposta em impedância da interface metal/solução ao sinal de excitação. O circuito equivalente representado apresenta três elementos: R_s é a resistência avaliada na alta frequência e está associada à resistência da solução adjacente ao metal; R_p é a resistência à polarização e, para o caso de um metal

corroente, é a resistência à transferência de carga através da interface, onde o cátion metálico passa para a solução. Ambas as resistências geram uma impedância resistiva. Quanto maior a impedância resistiva, menor a suscetibilidade à corrosão do metal naquele meio. C_d é a capacitância da dupla camada elétrica resultante da separação de cargas entre o metal e a solução, onde os cátions metálicos hidratados passam para a solução, deixando a placa metálica com excesso de elétrons. A interface metal/solução se comporta, então, como um capacitor de placas paralelas e a impedância capacitiva associada ao sistema é dada por:

Equação (9):
$$Z_C = (2\pi f C_d)^{-1}$$

onde f representa a frequência. Quanto menor a capacitância da dupla camada elétrica, maior a impedância capacitiva e menor a tendência dos cátions metálicos hidratados passarem para a solução. A impedância total do sistema é a soma das impedâncias resistiva e capacitiva e é uma medida da dificuldade do metal se oxidar e passar para a solução como cátion hidratado.

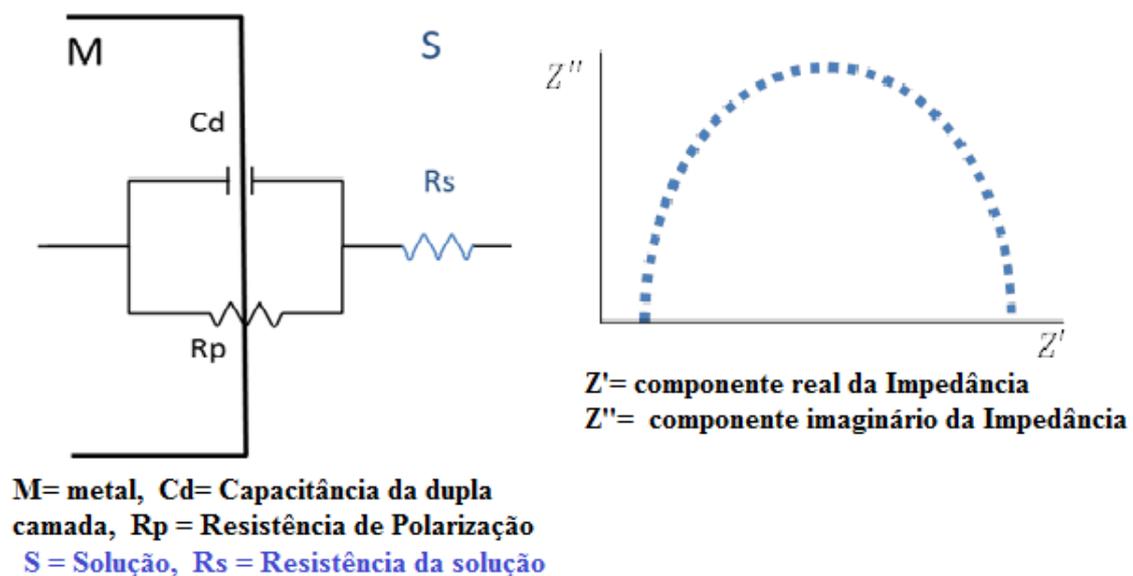


Figura 34. Circuito equivalente associado à interface metal/solução e diagrama de Nyquist associado.

A impedância associada ao circuito equivalente, representado na Figura 34, é um determinante complexo que pode ser decomposto em uma parte real, Z' , e uma parte imaginária, Z'' , e é representado como um arco no diagrama de Nyquist $Z' \times Z''$, mostrado na mesma figura. A impedância total associada a esse circuito é dada por:

Equação (10):
$$Z = R_s + R_p(j\omega C_d)^{-1}/(R_p + (j\omega C_d)^{-1})$$

Onde $j = \sqrt{-1}$ e $\omega = 2\pi f$.

Essa equação tem a forma $Z = a - jb$, onde:

Equação (11):
$$a = R_s + R_p^{-1} / ((R_p^{-2})^{-1} + \omega^2 C_d^{-2})$$

Equação (12):
$$b = \omega C_d / ((R_p^{-2})^{-1} + \omega^2 C_d^{-2})$$

Após arranjo matemático, corresponde à equação de um círculo de raio $R_p/2$ e centro em $(R_s = R_p/2)$ e explica a forma do semicírculo do plano complexo de Nyquist (Figura 34).

Quando uma barreira física é interposta entre o metal e a solução, como um filme de óxido passivante ou filme polimérico, a impedância do sistema varia, podendo, por exemplo, ser representada pelo circuito equivalente mostrado na Figura 35. Se o filme apresenta poros que permitem a passagem de solução em direção ao metal e de produtos de corrosão em direção à solução, R_s representa a resistência da solução e C_d , a capacitância da interface metal/solução no fundo do poro. R_f é a resistência do filme à passagem de íons através dos poros e C_f é a capacitância do filme e está relacionada com a capacidade de polarização das espécies químicas que constituem esse filme, isto é, com sua permissividade. A capacitância do filme é definida como $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$, onde ϵ é a permissividade do filme, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área recoberta com filme e d é a espessura do filme.¹⁴⁴

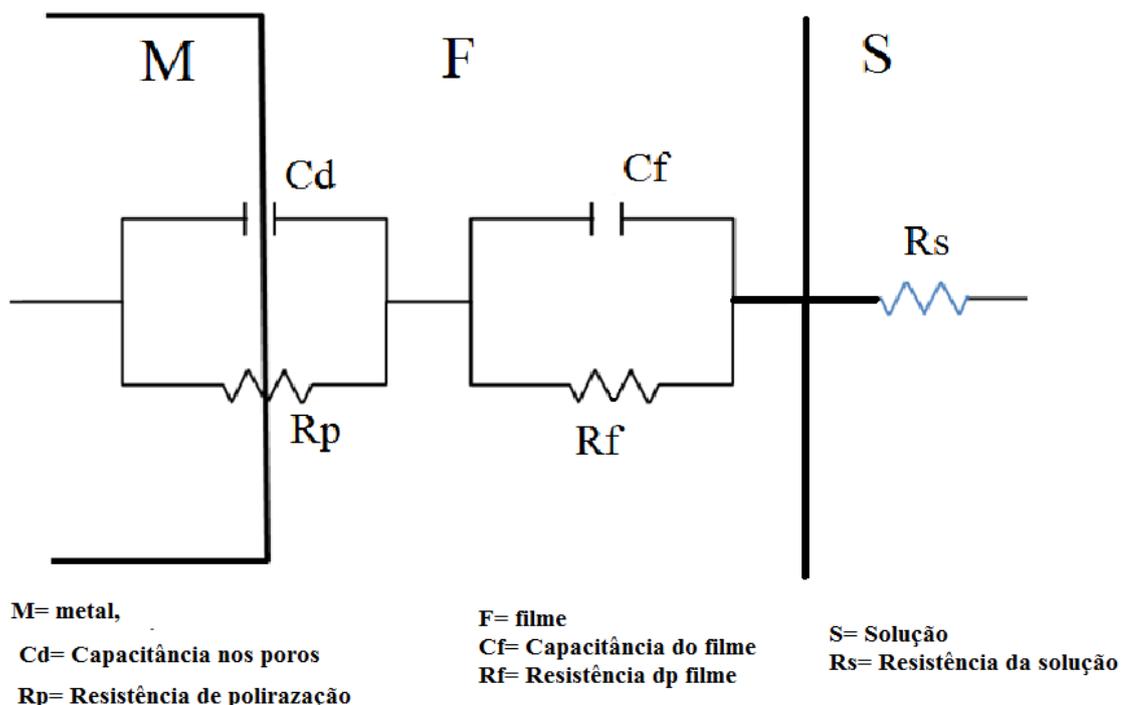


Figura 35. Circuito equivalente associado à interface metal/filme poroso/solução.

O sub-circuito paralelo (C_fR_f) pode ser substituído pela impedância de Warburg se o transporte de massa através do filme polimérico for a etapa determinante da cinética de oxidação do metal nas regiões do substrato não cobertas, ou seja, em contato com a solução.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permite avaliar a capacitância e a resistência de uma superfície metálica recoberta por um filme polimérico e em contato com uma solução eletrolítica ao longo do tempo de imersão. Quanto maior a resistência do filme e menor sua capacitância, maior a dificuldade de oxidação e mais aderido e impermeável será o filme, conferindo proteção contra a corrosão do metal no meio em estudo.

3.6.1. EIS na Avaliação de Tintas Anticorrosivas

A técnica de EIS tem diversas aplicações possíveis na investigação de métodos de proteção corrosiva, como a análise de inibidores de corrosão, recobrimentos poliméricos e também proteção catódica.¹⁴⁷ Abaixo seguem alguns trabalhos publicados na literatura referentes ao uso da técnica de EIS na avaliação de recobrimentos anticorrosivos.

Bethencourt e colaboradores¹⁴⁸ testaram uma tinta anticorrosiva acrílica base-água comercial sobre aço utilizando a técnica de EIS. Os autores verificaram que nas primeiras horas (até 12 horas) de imersão na solução salina houve uma diminuição no arco no diagrama de Nyquist e, em paralelo, houve um decréscimo no módulo de impedância nos diagramas de Bode, indicando um aumento de atividade no sistema. Como modelagem do sistema, um circuito resistivo/capacitivo foi usado e a capacitância e resistência associadas ao filme de tinta pôde ser calculado em função do tempo. Dessa forma foi verificado que nas primeiras 12 horas de exposição há um aumento da capacitância do sistema e uma diminuição da resistência. Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo aumento da condutividade do filme polimérico em razão do número de defeitos na tinta, aumentando a rapidez como a água alcança o substrato.¹⁴⁹ Essa penetração de água resulta na perda de proteção por barreira do filme de tinta e início da corrosão. Porém, após 4 dias, foi verificado aumento da resistência do filme e das propriedades anticorrosivas, atingindo um pico de resistência após 16 dias. Tal característica foi explicada pela ação anticorrosiva dos pigmentos anticorrosivos utilizados na formulação da tinta, iniciada após saturação do filme com água e, conseqüente, solubilização desses pigmentos. Uma vez solubilizados, tais pigmentos podem promover a formação de filmes superficiais de óxidos no metal ou mesmo a formação de compostos insolúveis como

resultado da sua reação com produtos de corrosão.⁵ As propriedades de proteção permaneceram inalteradas por 92 dias até que houve um abrupto decréscimo do arco capacitivo no diagrama de Nyquist.

Soer e colaboradores¹⁵⁰ estudaram as propriedades de barreira de filmes formados a partir da aplicação de látex de copolímeros estireno modificados com anidrido maleico reticulados com ácido adípico dihidrazida (ADH). Após reação com aminas, tais polímeros podem ser emulsionados em água sem utilização de surfactantes.¹⁵¹ Os ensaios foram realizados sobre placas de alumínio. Uma das técnicas utilizadas para caracterização foi EIS. Os resultados foram comparados com o desempenho de um poliéster base-solvente comercial por gráficos de Bode e posterior plotagem de resistência como função do tempo utilizando circuitos equivalentes.

Absorção de água de recobrimentos epóxi de alto teor de sólidos e base-água foram comparadas através da técnica de EIS por Destreeri e colaboradores.¹⁵² Parâmetros como emulsificação interna ou externa, grau de reticulação e tipo de resina e reticulante foram investigados. O método EIS provou ser mais confiável quando comparado a testes gravimétricos. A quantidade de água presente no filme de polímero pode ser estimada por EIS através da modelagem do recobrimento com circuito capacitivo. Uma vez que a constante dielétrica do polímero é baixa ($\epsilon_p=2-8$) comparada a água ($\epsilon_p=80,4$), a absorção de água no filme aumenta consideravelmente a constante dielétrica do polímero. Os autores concluíram que os recobrimentos alto-sólidos tiveram melhor desempenho que os recobrimentos base-água. Referente a estes, foi verificado que a absorção de água está relacionada ao tipo de surfactante. Resinas auto-emulsionáveis tiveram melhor desempenho que resinas que utilizaram surfactantes externos.

Posner e colaboradores¹⁵³ avaliaram a absorção de água e a cinética de difusão das cadeias poliméricas de copolímeros sintetizados por polimerização em emulsão aplicados sobre placas de aço. Os autores compararam uma série de resinas acrílicas com diferentes composições monoméricas e com diferentes temperaturas de transição vítrea (T_g). Usando EIS, os autores concluíram que as resinas baseadas no monômero acrilato de etil-hexila eram menos susceptíveis à absorção de água que resinas baseadas em acrilato de butila (monômero menos hidrofóbico). Conclusão similar foi obtida quando comparada a T_g das resinas, onde se observou que, em geral, resinas com T_g mais baixa tinham menor susceptibilidade a absorção de água.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

A composição de monômeros utilizada foi uma mistura 1:1 (peso) de acrilato de butila e metacrilato de metila (ambos fornecidos por Vetec). Tal mistura tem uma TG teórica de aproximadamente 14°C, o que permite a formação de filme à temperatura ambiente. Modificações com ácido acrílico (Vetec) foram utilizadas para diminuir a viscosidade do látex. Todos os monômeros foram utilizados sem purificação prévia.

O iniciador padrão utilizado foi o AIBN (azoisobutironitrila) (Sigma Aldrich). O teor utilizado foi sempre de 2% sobre a quantidade de monômero.

O surfactante utilizado foi o lauril-sulfato de sódio (Sigma Aldrich).

Além de n-hexadecano e n-decano (ambos Sigma Aldrich) uma resina hidrocarbônica comercial a base de estireno e indeno foi utilizada como agente osmótico, aqui chamada de RHC, cujo fabricante é a empresa nacional Braskem.

Tabela 2. Características resina hidrocarbônica RHC.

Massa molar (Mw) - GPC	Polidispersão (Mw/ Mn) - GPC	Temperatura de Transição Vítreia (Tg)	Ponto de amolecimento (ASTM E-28)	Cor Gardner (ASTM D-1644)	Índice de acidez (ASTM D-974)
1600	2,7	56°C	127°C	Máx. 6	<0,10

O espectro de infravermelho da RHC é apresentado na Figura 36. Picos típicos de compostos aromáticos podem ser vistos em 1602, 1477 e 1451 cm^{-1} (estiramento anel aromático), 3021 e 2920 cm^{-1} (estiramento C-H aromático), 748 e 728 cm^{-1} (estiramento C-H aromático fora do plano). Acima de 3414 cm^{-1} picos característicos de hidroxila são encontrados, provavelmente decorrentes de processos de oxidação durante a fabricação ou mesmo adição ou contaminação com outros compostos.

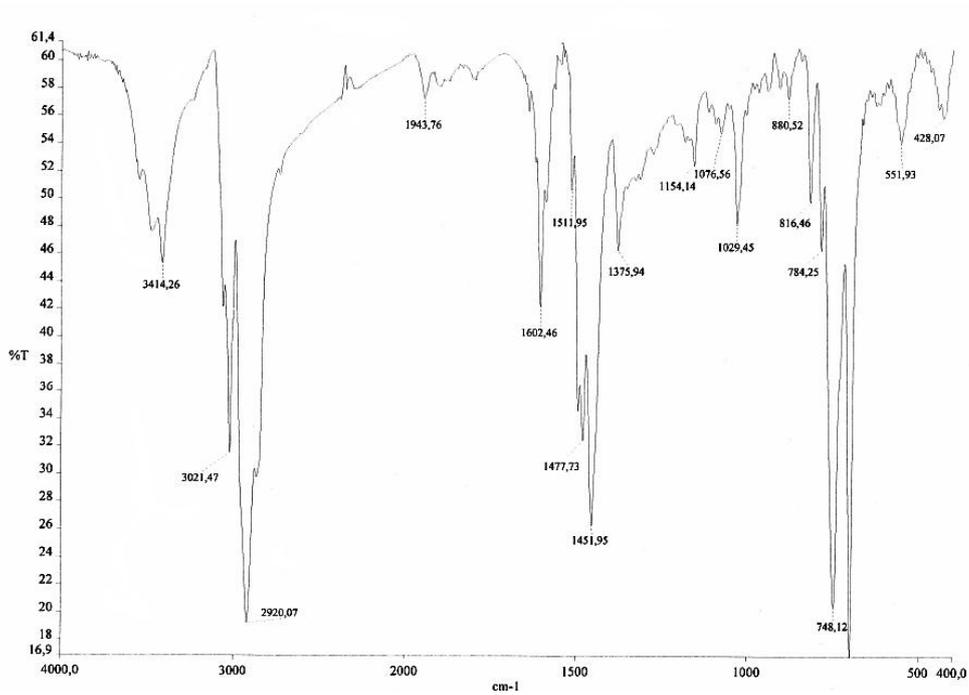


Figura 36. Espectro de infravermelho (FTIR) da resina hidrocarbônica (RHC) utilizada nesta tese.

Todos os materiais acima e outros mencionados no trabalho foram utilizados sem purificação prévia. Água deionizada (MilliQ, resistividade de 18,2 MΩ.cm) foi utilizada.

A composição detalhada de cada látex será dada em cada respectiva seção na seção Resultados e Discussão.

4.2. PROCEDIMENTOS E MÉTODOS DE PREPARO

4.2.1. Miniemulsificação

Para o processo de miniemulsificação inicialmente duas soluções foram preparadas em separado. Em uma solução, correspondente à fase aquosa, foram misturados a água, o surfactante e o monômero ácido acrílico (quando utilizado). Na outra solução RHC foi dissolvida na mistura dos outros monômeros.

Após completa dissolução, as soluções foram misturadas e homogeneizadas com agitador magnético (aproximadamente 500 rpm) por 50 minutos a temperatura ambiente. Após esse período o iniciador foi adicionado à emulsão e, então, homogeneizado por mais 10 minutos.

A emulsão foi ultrasonificada sob banho de gelo em um equipamento Branson W450 por 240s, com pulsos de 5s a 90% de intensidade.

Para o processo de pós-adição de surfactante, nova solução de água e surfactante foi feita e adicionada após a ultrasonificação, durante 5 minutos, antes da polimerização.

4.2.2. Polimerização

4.2.2.1. Polimerização Padrão

Após ultrasonificação a amostra foi transferida para um balão de vidro de 250 mL, com agitador magnético. A saída do balão foi vedada com uma rolha especial de borracha (*stopper*).

A amostra foi então borbulhada com argônio, com auxílio de agulhas de seringa, durante 5 minutos e, após isso, foi levada para um banho termostatizado a 72°C durante 2 horas, com agitação em baixa intensidade.

As primeiras formulações de látices foram preparadas com teor de sólidos baixo (20%) de forma a fazer uma avaliação inicial do sistema. As proporções utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3. Formulação utilizada e parâmetros calculados para a polimerização em miniemulsão a 20% de ativos. Condições da polimerização: 2 horas a 72°C. Concentração SDS em água: 3,01 g/L. Concentração de AIBN sobre monômeros: 1,90%.

Código da experiência	SB064		SB502	
	Quantidade (g)	Proporção fase orgânica (em massa)	Quantidade (g)	Proporção fase orgânica (em massa)
Água	23,92	-	23,92	-
SDS	0,072	-	0,072	-
MAM	3,00	48%	2,64	44%
AB	3,00	48%	2,64	44%
HD	0,250	4%	-	-
RHC	-	-	0,72	12%
AIBN	0,114	-	0,100	-

Entretanto, os látices acrílicos encontrados no mercado tem comumente teor de sólidos mínimo de 40%, o que garante melhor produtividade do reator e competitividade, uma vez que se transporta menos água.

Com o objetivo de aumentar o teor de sólidos final do látex, testes foram realizados aumentando o teor de ativos da miniemulsão para 40%. Com o aumento do teor de monômeros houve grande elevação da viscosidade da miniemulsão após ultrasonificação, causada possivelmente por coalescência.

A estratégia escolhida para diminuir a elevação da viscosidade da miniemulsão foi a adição de pequena quantidade de ácido acrílico (2% sobre monômeros), aumentando a repulsão eletrostática das gotas, prevenindo a coalescência, conforme descrito na literatura.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ Esse teor de ácido acrílico foi utilizado para todos os testes. A composição utilizada, bem como os parâmetros calculados, encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4. Formulação utilizada e parâmetros calculados para a polimerização em miniemulsão a 40% de ativos. Condições da polimerização: 2 horas a 72°C. Concentração SDS em água: 2,81g/L. Concentração SDS sobre ativos: 0,42%. Concentração AIBN sobre monômeros: 1,90%.

Código da experiência	SB504	
	Quantidade (g)	Proporção fase orgânica (em massa)
Água	17,80	-
SDS	0,050	-
MAM	5,17	43,1
AB	5,17	43,1
AA	0,24	2,0
RHC	1,41	11,8
AIBN	0,200	-

4.2.2.2. Polimerização com pós-adição de surfactante

Landfester *et al.*⁸⁹ demonstraram que adicional estabilidade da miniemulsão pode ser obtida a partir de adição de surfactante, posterior à ultrasonificação. Se quantidades suficientemente pequenas são adicionadas, a formação de micelas pode ser evitada, não comprometendo a nucleação dentro das gotas de monômeros. Essa pequena adição teria a função de cobrir a “minigota” de monômero, garantindo assim melhor estabilidade. No trabalho de Landfester, essa segunda adição de surfactante refletiu-se em maior estabilidade da solução de monômeros, gerando um látex com menor tamanho de partícula. Porém, nenhuma menção foi dada à formação de coágulos durante a polimerização. Na pesquisa foram utilizados látices com teor de sólidos relativamente baixos (25%), o que favorece o não aparecimento de coágulos.

O processo de pós adição de surfactante foi utilizado nesta tese como alternativa para redução do teor de coágulo formado durante a polimerização. Na Figura 37 esse processo é ilustrado.

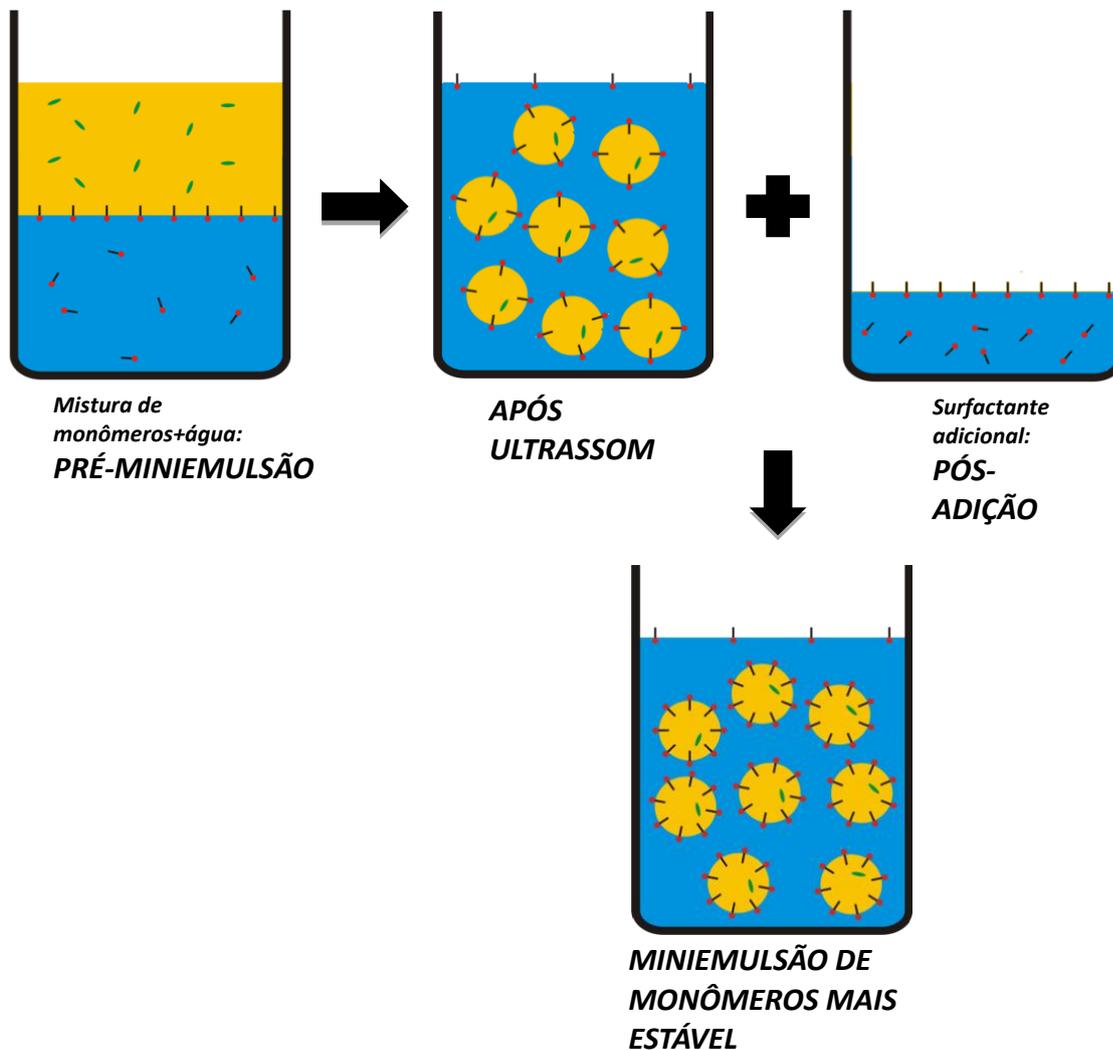


Figura 37. Ilustração do processo de pós-adição de surfactante, mostrando a adição de surfactante após ultrassom, levando a uma miniemulsão de monômeros com maior densidade de surfactante na superfície, o que a torna mais estável.

O processo de pós adição consiste então em adicionar uma certa quantidade de surfactante posterior a ultrassonificação. Na Tabela 5 são mostradas as formulações de resinas utilizando procedimento de pós adição.

Tabela 5. Formulação utilizada e parâmetros calculados para polimerização em miniemulsão utilizando o processo de pós-adição. Condições da polimerização: 2 horas a 72°C. Concentração SDS pré-adicionado: 0,4% sobre sólidos teóricos. Concentração SDS pós-adicionado: 3,0% sobre sólidos teóricos. Concentração AIBN sobre monômeros: 1,90%.

Código da experiência	U719		U720	
	Quantidade (g)	Proporção fase orgânica (em massa)	Quantidade (g)	Proporção fase orgânica (em massa)
Água	14,20	-	14,20	-
SDS	0,050	-	0,050	-
MAM	5,17	43,1%	5,88	47%
AB	5,17	43,1%	5,88	47%
AA	0,24	2%	0,24	1,9%
RHC	1,41	11,8%	-	-
HD			0,50	4%
AIBN	0,200	-	0,200	-
			Pós-Adição	
Água	3,60	-	3,60	-
SDS	0,36	-	0,36	-

4.3. MÉTODOS DE ENSAIO E ANÁLISES

4.3.1. Ensaio de estabilidade acelerada da miniemulsão de monômeros

Um dos principais requisitos para a polimerização em miniemulsão é alta estabilidade da emulsão de monômeros, de forma a manter a identidade gota/ partícula após a polimerização. Esta característica pode ser alcançada pela supressão da coalescência e *Ostwald ripening* durante a polimerização.¹³⁶ Numa polimerização em emulsão convencional, a emulsão de monômeros tem que ser constantemente agitada para manter a homogeneidade. Essa característica é dificilmente visualizada durante o processo de polimerização, mas pode ser facilmente avaliada em testes acelerados de estabilidade da emulsão de monômeros.^{40,120} Tais testes consistem em colocar a emulsão por certo tempo a uma temperatura acima de 60°C, sem agitação. Após esse período, quando a estabilidade da emulsão não é satisfatória, ocorre separação de fases, conforme demonstrado na Figura 38.

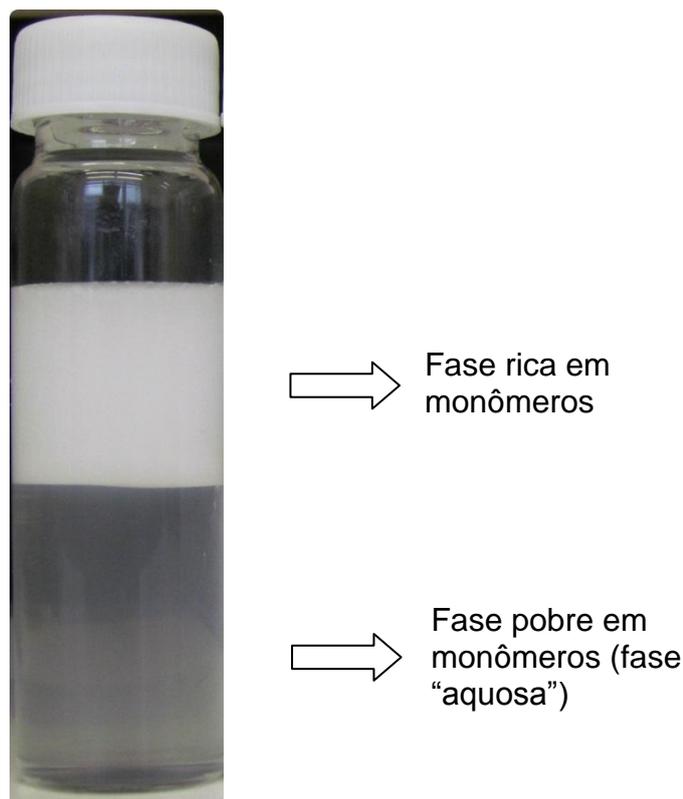


Figura 38. Exemplo de separação de fases em emulsão de monômeros.

Os ensaios de estabilidade acelerada consistiram em submeter a amostra de miniemulsão de monômeros a uma temperatura de 60°C por 24 horas. A amostra foi acondicionada em um frasco de vidro totalmente vedado, de forma a evitar perda de monômeros por evaporação.

Não houve adição de iniciador para os experimentos submetidos a este ensaio, de forma a evitar a polimerização dos monômeros.

4.3.2. Determinação da quantidade de coágulo formado durante a polimerização

A formação de coágulos durante a polimerização em emulsão é tratado como grave problema, principalmente na indústria, pois prejudica a produtividade e danifica equipamentos, além da variação de qualidade do produto. Nos experimentos feitos nesta tese foi observada formação de coágulo durante a polimerização.

Formação de coágulo foi observada nos primeiros 30 minutos do início da polimerização. A quantificação do coágulo foi feita indiretamente, pois não era possível

quantificar diretamente em razão de resíduos que ficavam aderidos nas paredes do reator e no agitador magnético (ver exemplo na Figura 39).



Figura 39. Exemplo de coágulo formado em uma polimerização por miniemulsão.

4.3.3. Tamanho de partícula (DLS) e Potencial Zeta

O tamanho de partícula e sua distribuição e potencial Zeta foram feitos em um equipamento Nano-ZS (Malvern Instruments Company, Reino Unido) a um ângulo fixo de 173°. As amostras foram diluídas com água deionizada (5 gotas da emulsão ou látex por mililitro de água) logo antes do ensaio. A intensidade média do diâmetro de gota/ partícula (média Z) foi dada por medidas de espalhamento de luz. O resultado sempre expressa a média de 3 medições.

4.3.4. Ensaio de estabilidade acelerada de látex (LUMiSizer®)

A estabilidade dos látices foi estimada no equipamento *Dispersion Analyzizer* LUMiSizer®. O equipamento consiste em uma centrífuga analítica onde a sedimentação da amostra é detectada pela transmissão de luz (infravermelho próximo - NIR). São usados sensores ao longo da cubeta de amostra sendo possível, portanto, criar um perfil de sedimentação com o tempo.

Para determinação da estabilidade 2 mL de amostra foram analisados em uma cubeta de vidro circular com dimensões de 1,2 cm de diâmetro e 8,3 cm de comprimento. A rotação da centrífuga foi de 3000 rpm por um período de 21 horas. Comprimento de onda do NIR foi

de 880 nm. A camada de sedimentação considerada para cálculo do tempo de estabilidade foi de 500 μm .

4.3.5. Viscosidade da solução de monômeros

A viscosidade da solução de monômeros foi determinada por um viscosímetro capilar (Schott Instruments) a 20°C. Os resultados foram expressos com relação a mistura de AB e MAM (1:1 em massa) pura.

4.3.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Cromatografia de permeação em gel foi realizada utilizando THF como eluente num equipamento Viscotek VE2001, equipado com detector TODA 302. Quatro colunas reticuladas de poliestireno com tamanho de poros de 500, 10^3 , 10^4 , e 10^5 \AA , foram utilizadas. As massas molares foram determinadas pela calibração contra padrões de poliestireno.

4.3.7. Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)

O percentual de monômero residual em amostras de látex foi determinado por HPLC. Para a análise 2 g da emulsão de polímero foram transferidas para um frasco volumétrico de 10 mL que foi preenchido com metanol até a marca.

Depois de 30 minutos, 1 mL do sobrenadante foi removido com uma seringa e filtrado (membrana de PTFE, tamanho de poro de 0,45 micrometros), sendo transferido para um frasco de para análise de HPLC. 20 μL da solução foram então injetadas na coluna. A fase móvel utilizada foi uma mistura de metanol (grau HPLC) e uma solução a 1% de ácido acético e água (grau HPLC), a 1.0 mL por minuto. Nos primeiros cinco minutos a concentração de água foi reduzida linearmente de 60 para 40% para separação de monômeros com diferentes hidrofiliidades. Esta concentração foi então mantida por 20 minutos e então reduzida para 10% por 7 minutos. Os monômeros foram detectados por detector UV (comprimento de onda 210 nm e 254 nm).

A quantificação foi realizada através de uso de curvas de calibração de soluções dos monômeros com concentração conhecida em metanol.

Traços de derivados de ácido acrílico e mesmo poli[AA] foram encontrados, porém foram descartados dos cálculos por não serem significativos.

4.3.8. Ensaios em filme de látex

4.3.8.1. Ensaio de dureza e secagem

O ensaio de dureza König foi realizado respeitando o método ASTM D3363.

A determinação do tempo de secagem utilizou como critério o tempo suficiente para que uma marca feita com dedo polegar, com pressão superior a 2 kg.cm², desaparecesse em menos de 1 minuto.

Para ambos os ensaios o respectivo látex foi aplicado em uma placa de vidro com extensor de 150 micrometros.

4.3.9. Microscopia de força atômica

As imagens de microscopia de força atômica foram realizadas através do escaneamento dos filmes secos das amostras em um equipamento Dimension (modelo 3100CL) equipado com *cantilever* tipo Olympus (modelo OMCL-AC160TS-W2) operando em modo sem contato em condições de temperatura ambiente. A constante elástica (K) foi de cerca de 42 N/m e a frequência de ressonância (F_0) de cerca de 300 kHz.

As amostras foram preparadas através da deposição da miniemulsão por imersão de lâminas de vidro (dimensões 60x24x0,17mm) diretamente na amostra pura, sem diluição. As lâminas foram deixadas a temperatura ambiente por 7 dias antes da realização do ensaio.

4.3.10. Ensaios em filme de tinta

O processo de polimerização em emulsão possibilita obter polímeros dispersos em água com várias aplicações, como, por exemplo, tintas anticorrosivas base-água, entre outras. Ao contrário de tintas arquetônicas, tintas anticorrosivas requerem que o revestimento tenha propriedades de aderência, barreira e resistência química superiores. A polimerização em miniemulsão entra como ótima ferramenta para obter látices adequados para aplicação anticorrosiva, em razão do controle da composição da resina e possibilidade de introdução de monômeros e materiais altamente hidrofóbicos, como a resina hidrocarbônica (RHC) utilizada como agente osmótico nesta tese. Nesta seção será visto o desempenho da composição de látex obtida com a RHC, empregando o processo de pós-adição de surfactante, comparado

com o látex usando o agente osmótico hexadecano (HD) e também com um látex referência de mercado, cuja principal indicação de uso é para tintas anticorrosivas.

4.3.11. Formulações de tinta avaliadas

As amostras de tinta testadas consistiram de uma mistura de látices preparados pelo processo de polimerização em miniemulsão (conforme processo e composição mencionado na parte experimental desta tese) com uma dispersão de cargas, pigmentos, pigmentos anticorrosivos, aditivos e água, gentilmente cedida por Killing SA Tintas e Adesivos. Tal preparação tem composição proprietária e é utilizada em formulações de tintas anticorrosivas base-água. Para os ensaios de desempenho e espectroscopia de impedância eletroquímica, um látex referência de mercado foi utilizado como comparação. Os látices obtidos por polimerização em miniemulsão foram previamente neutralizados com trietilamina de forma a possibilitar sua incorporação à dispersão de pigmentos e cargas. A formulação final teve um valor calculado de PVC (quantidade de pigmento em volume) de aproximadamente 25%, uma relação PVC/ CPVC (composição crítica volumétrica de pigmento) de 0,56 e um teor de sólidos em volume estimado de 34%.

4.3.12. Desempenho geral

As tintas preparadas foram então aplicadas em painéis de aço laminado a frio (1020) com extensor de 150 μm , a fim de avaliar propriedades básicas como aderência, aspecto e brilho (ver exemplo de painel de teste na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Os resultados foram comparados com uma tinta feita com látex comercial.

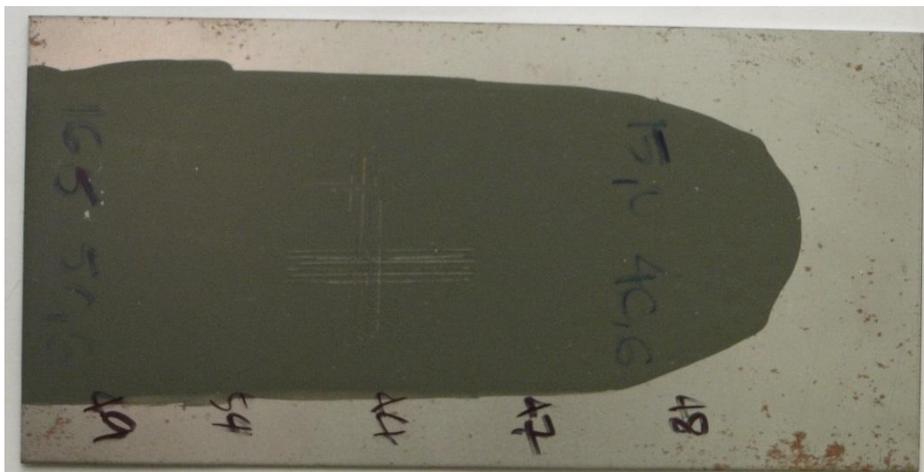


Figura 40. Exemplo de painel de teste utilizado na avaliação de desempenho das tintas. Dimensão do painel 150x70x1,5mm.

4.3.13. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

4.3.13.1. Formulações testadas

Conforme visto na revisão bibliográfica desta tese, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (da sigla em inglês EIS) permite analisar o desempenho anticorrosivo de revestimentos. Essa técnica foi utilizada de forma a verificar a adequação dos látices sintetizados em miniemulsão para utilização em tintas anticorrosivas. Foram testados látices com os agentes osmóticos HD e RHC, conforme concentrações já determinadas anteriormente. Além disso, um látex com teor de surfactante mais baixo foi incluído. Sabe-se da literatura que o surfactante tem impacto negativo na resistência anticorrosiva de um revestimento, sendo uma das principais causas do baixo desempenho anticorrosivo de tintas base-água.¹⁴¹⁻¹⁴³ O efeito de camada seca de tinta também foi avaliado, onde variou-se o número de demãos aplicadas. Como comparação, um látex referência de mercado (indicado para formulação de tintas anticorrosivas) foi utilizado. O teste consistiu na aplicação por imersão das tintas feitas com os látices selecionados, conforme seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, em corpos de prova de aço carbono 1020, conforme seção 4.3.13.2. A descrição das diferentes amostras encontra-se na Tabela 6..

Tabela 6. Descrição das amostras caracterizadas por *EIS*.

Amostra	Descrição Látex	Agente Osmótico (% em massa sobre sólidos teóricos)	Teor Total de Surfactante (% em massa sobre sólidos teóricos)	Número de demãos	Camada Seca Obtida (μm)
IE002	U719	RHC (12)	3,5	2	10-12
IE003	U720	HD (4)	3,5	2	10-12
IE005	Referência de Mercado	NA ^a	ND ^b	2	10-12
IE006-1	U721	RHC (12)	1,7	1	4-6
IE006-2	U721	RHC (12)	1,7	2	10-12

4.3.13.2. Corpos de prova

Os corpos de prova empregados nos testes consistiram de placas de aço 1020 com dimensões de 4 cm de altura por 2 cm de largura por 1 mm de espessura, com orifício com 2 mm de raio, próximo de uma das extremidades, para o contato elétrico.

Cada placa de aço usada nas análises de corrosão foi previamente polida com lixa d'água de granulometria #400 e #600, até que não fossem mais vistos defeitos em sua superfície (arranhões, manchas).

Após, cada placa foi pintada por processo de imersão com tinta de diferentes formulações e armazenada em um dessecador até o momento das análises. Para a amostra IE006-1 apenas 1 demão foi aplicada. Para as demais amostras (IE002, IE003, IE005 e IE006-2) o processo de aplicação consistiu em 2 imersões (2 demãos). Após cada demão o corpo de prova foi deixado por 10 minutos na temperatura ambiente e após mais 10 minutos a temperatura de 80°C. Para aplicação da segunda demão, a placa foi deixada atingir a temperatura ambiente previamente à aplicação. A Figura 41 mostra as placas polidas e pintadas. A Tabela I apresenta a formulação das tintas testadas bem como as camadas obtidas para cada amostra.

^a Não aplicável;

^b Não determinado;



Figura 41. Exemplo de placas de aço 1020 polidas e pintadas.

4.3.13.3. Método

Os testes de corrosão foram realizados em duplicata, na temperatura ambiente e em célula aberta, por imersão dos corpos de prova pintados em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, simulando as condições encontradas na água do mar.

Os conjuntos de corpos de prova foram imersos na solução de NaCl em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos: um de aço 1020 (corpo de prova), como eletrodo de trabalho, outro de calomelano saturado (SCE), como eletrodo de referência, e mais um de fio de platina, como contra-eletrodo.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no Potencial de Circuito Aberto por aplicação de uma onda senoidal de potencial com amplitude de 10 mV, e na faixa de frequência de 1MHz a 10 mHz, em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um analisador com resposta em frequência FRA 2. Os ensaios foram realizados ao longo de 28 dias de imersão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTABILIDADE DA MINIEMULSÃO DE MONÔMEROS

5.1.1. Alternativas ao HD como agente osmótico: planejamento de experimentos com resina hidrocarbônica (RHC) e n-decano.

De forma a verificar a efetividade da resina hidrocarbônica (RHC, ver descrição na parte experimental), testes de estabilidade de uma emulsão dos monômeros BA e MAM foram realizados. Foi utilizada a metodologia de planejamento fatorial, conforme descrito por Barros *et al.*¹⁵⁷. De forma exploratória o solvente n-decano também foi testado como possível alternativa ao HD,

Para esta sequência de experimentos foi utilizada uma composição mássica 1:1 de AB e MAM. O monômero AA não foi adicionado nestes experimentos para não influenciar o efeito do surfactante nos resultados. O teor de monômeros inicialmente foi de 20% (em peso sobre total), de forma a minimizar a coalescência (foco no efeito de *Ostwald Ripening*). Para a formação da emulsão foi utilizado o procedimento padrão, conforme descrito na parte experimental.

Os parâmetros para o planejamento experimental estão descritos abaixo:

Dois níveis e três fatores (2^3) = 8 experimentos randômicos

Níveis dos fatores:

Resina hidrocarbônica RHC: 0,5 – 5,0 ppcm

Surfactante (SDS): 0,4 – 1,2 ppcm

n-Decano: 1,6 – 5,0 ppcm

As concentrações dos fatores foram medidas em “ppcm”, sigla para “partes em massa por cem partes em massa de monômero”.

Tabela 7. Planejamento fatorial e resultados da avaliação de separação de fases da miniemulsão de BA/MAM a 20% de concentração.

Experimento	Variáveis e níveis dos teores utilizados			Resposta: Separação de fases (% em volume)
	<i>SDS</i>	<i>n-Decano</i>	<i>RHC</i>	
1	-1	-1	-1	40
2	1	-1	-1	46
3	-1	1	-1	40
4	1	1	-1	31
5	-1	-1	1	0
6	1	-1	1	0
7	-1	1	1	0
8	1	1	1	0

Os efeitos principais das variáveis foram calculados e pode-se verificar claramente que o principal efeito sobre a estabilidade da emulsão é o teor da resina hidrocarbônica. O efeito principal de uma variável pode ser interpretado matematicamente como a diferença entre a média das respostas quando determinado fator está no nível alto, menos a média das respostas quando o mesmo fator está no nível baixo. Como exemplo, no presente trabalho, a média das respostas para separação de fases quando o fator RHC está no nível mais alto (experimentos 5,6,7 e 8) menos a média das respostas quando esse fator está no nível mais baixo (experimentos 1,2,3 e 4) é:

$$\textit{Efeito Principal HCR} = \frac{(0 + 0 + 0 + 0)}{4} - \frac{(40 + 46 + 40 + 31)}{4} = 39,25$$

Graficamente os efeitos principais das variáveis podem ser observados na Figura 42. A linha contínua que corta os efeitos (separação de fases de aproximadamente 19,6%) é a média

de todos os experimentos. É possível observar que os efeitos das variáveis Surfactante e n-Decano são negligenciáveis, uma vez que o erro estimado para estes experimentos é de 3%.^c

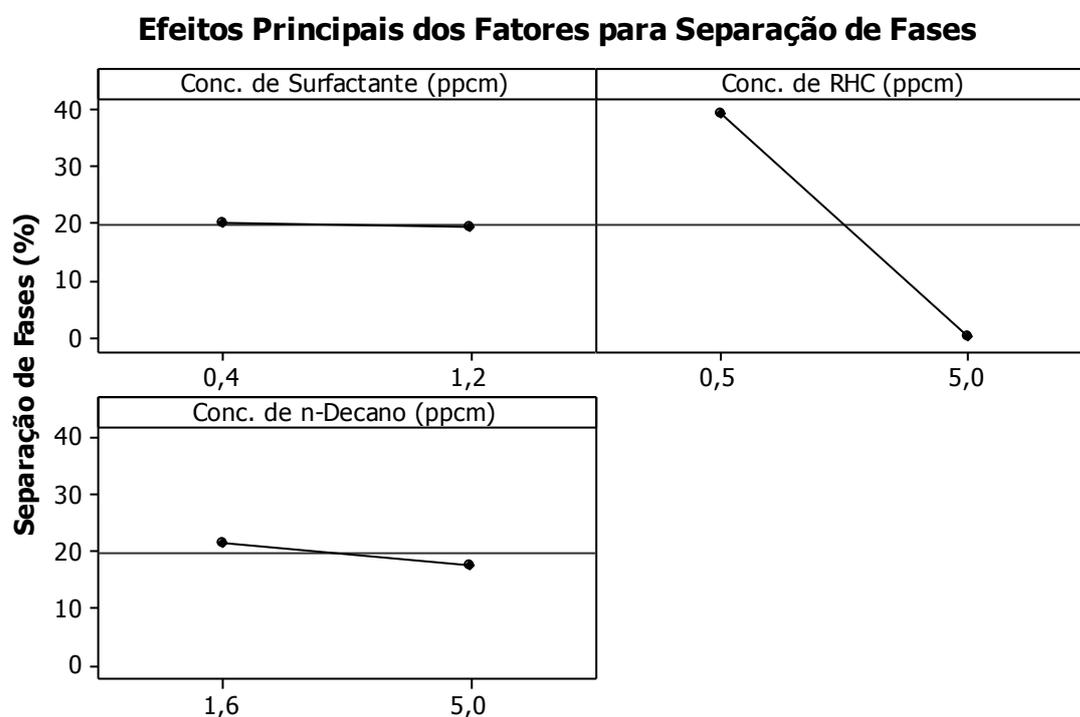


Figura 42. Efeitos principais na separação de fases dos fatores escolhidos para análise. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.

Uma das vantagens da realização do planejamento de experimentos é a possibilidade de visualização de efeitos secundários (sinérgicos) entre os fatores estudados. Uma forma simples e eficaz de visualizar esses efeitos é pela análise de superfície de resposta dos fatores combinados.

A superfície de resposta pode ser visualizada em um gráfico tridimensional, onde os eixos X e Y são os fatores escolhidos e o eixo Z é a resposta. Quando não existe sinergia entre os fatores, a superfície de resposta é um plano com inclinação proporcional aos efeitos principais nos respectivos eixos. Já quando há sinergia entre os fatores a superfície de resposta assume geometrias curvas ao longo da superfície.

Nas figuras Figura 43 e Figura 44 observam-se que a sinergia entre os fatores RHC-Surfactante e RHC-n-Decano é nula e a superfície de resposta aparece como um plano linear.

^cErro estimado com base na metodologia proposta por Barros *et al.*¹⁵⁷, considerando o efeito principal da interação de mais alta ordem do experimento.

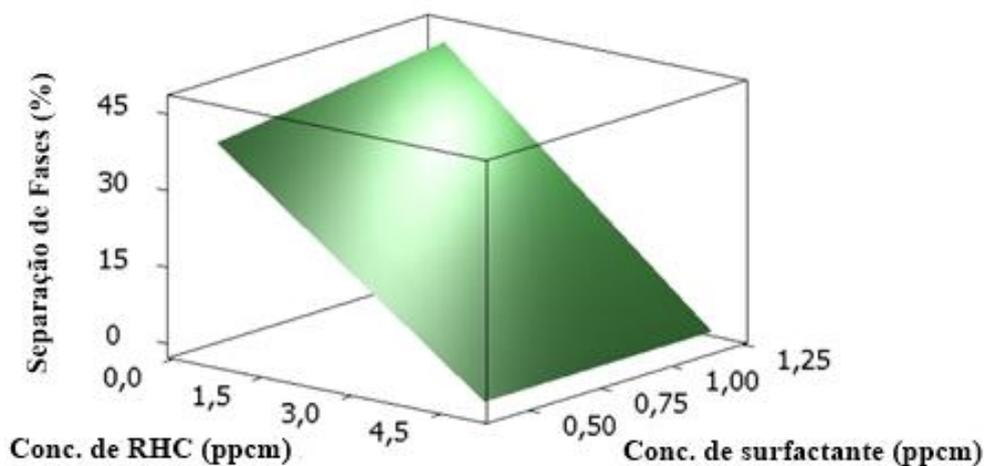


Figura 43. Gráfico de superfície de resposta mostrando a interação do efeito da concentração de RHC e Surfactante. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.

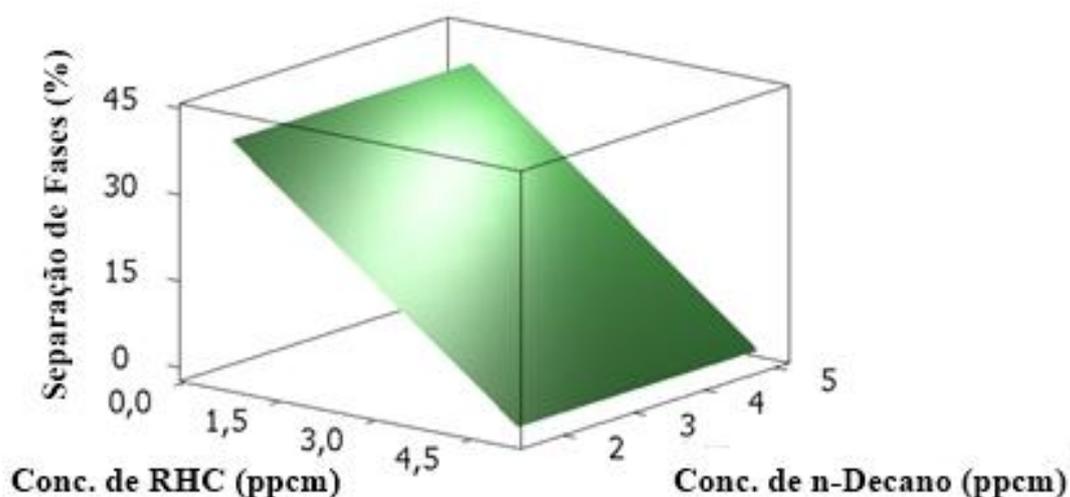


Figura 44. Gráfico de superfície de resposta mostrando a interação do efeito da concentração de RHC e n-Decano. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.

Na análise da interação dos fatores Surfactante-n-Decano, entretanto, observa-se interessante sinergia entre os fatores (Figura 45). A superfície de resposta sugere que há um aumento na separação de fases quando se aumenta a concentração de Surfactante para uma concentração de n-Decano baixa. Quando o valor de concentração de n-Decano é alto, o efeito observado é contrário, com diminuição da separação à medida que se aumenta a concentração de Surfactante. De qualquer forma, tal efeito sinérgico é pequeno e próximo ao erro estimado para o método e, portanto, não pode ser considerado definitivo.

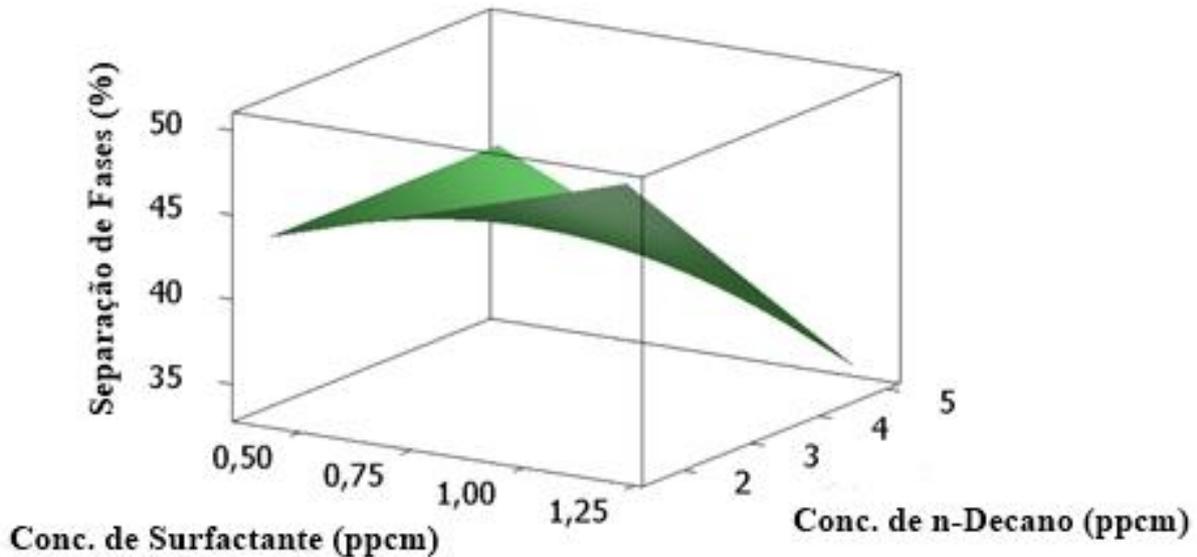


Figura 45. Gráfico de superfície de resposta mostrando a interação do efeito da concentração de Surfactante e n-Decano. As concentrações dos fatores são expressas em partes em massa por cem partes em massa de monômeros (ppcm). Separação de fase medida pela razão da altura total da amostra de emulsão pela altura separada após teste de estabilidade.

Em conclusão, como esperado, o aumento do teor de surfactante não tem efeito na estabilidade da miniemulsão, uma vez que o principal mecanismo de degradação é *Ostwald ripening*. Conforme já visto na revisão bibliográfica, o surfactante tem ação estabilizadora contra o mecanismo de coalescência, porém não é efetivo na degradação difusional causada pela pressão de Laplace. Além disso, altos teores de surfactante podem, inclusive, afetar negativamente a estabilidade da emulsão, em razão da facilitação do transporte de massa entre as gotas por micelas formadas pelo surfactante.^{81,158} Porém, nesse caso, a concentração de surfactante deveria estar acima da CMC, o que não ocorre na miniemulsão.

Por outro lado, a baixa efetividade do n-decano na estabilização da miniemulsão de monômeros pode ser explicada pela sua maior solubilidade em água. Como comparação, o n-hexadecano, que é comumente utilizado como agente osmótico na literatura, tem solubilidade em água 4 ordens de grandeza menor que o n-hexadecano. De acordo com Jeng *et al.*⁴⁶, quanto maior a solubilidade em água do agente hidrofóbico, maior será o grau de *Ostwald ripening*. Os resultados estão de acordo com o observado por Tauer⁸⁴.

Definitivamente, o efeito da concentração de RHC na emulsão de monômeros é o principal fator para estabilização contra separação de fases, demonstrando sua potencialidade para aplicação como agente osmótico na polimerização. As condições testadas até o momento

foram condições iniciais e idealizadas, com teor baixo de ativos e composição monomérica mais simples. Nas próximas sessões a aplicabilidade da RHC será demonstrada na polimerização em condições mais reais, como teor de monômero mais alto (40%) e com inclusão do monômero ácido acrílico, de forma a adequar a composição monomérica às composições usuais de mercado.^d

5.1.2. Utilização de RHC como agente osmótico: determinação da concentração mínima

Miniemulsões dos monômeros AB/MAM/AA (composição 49/49/2 em massa, respectivamente), utilizando SDS como surfactante (0,3% em massa sobre água) e com diferentes quantidades de HCR (0, 4, 6,5, 9 e 12% em massa sobre a soma de ativos → HCR + Monômeros) foram preparadas. A concentração de ativos utilizada foi de 40% em massa, mais próximo de padrão de mercado e foi mantida fixa em todos os experimentos. O procedimento experimental está descrito na parte experimental desta tese.

Somente as miniemulsões com 9 e 12% em massa de RHC ficaram estáveis após 72 horas, conforme observado por inspeção visual na Figura 46.

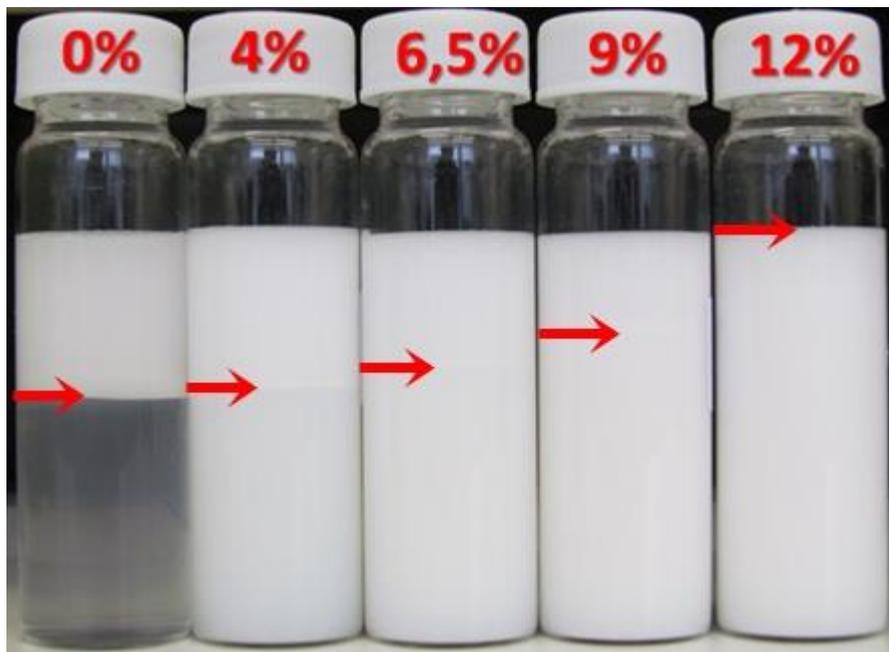


Figura 46. Resultados de teste de estabilidade acelerada (24h a 60°C) com diferentes teores de resina RHC. Ao alto, quantidades de resina expressas com relação ao monômero. As setas

^dO monômero ácido acrílico entra na maioria das composições de resinas acrílicas, tanto em emulsão como em solução, pois confere características de estabilização coloidal às partículas de látex e, também, melhora a aderência do filme em metais, importante característica para aplicações de proteção anticorrosiva.

vermelhas foram colocadas apenas como auxiliar aos olhos e indica o nível de separação. Teor de total de monômero de 40% (BA/MAM/AA).

Por comparação, uma miniemulsão usando n-hexadecano (HD) foi preparada nas mesmas condições experimentais. A quantidade de HD usado foi de 4% em massa sobre a quantidade de monômeros (HD neste caso, não é considerado como “ativo”, pois não forma filme após aplicação do material, em razão de sua volatilidade). O tamanho de partícula dessa miniemulsão foi monitorada por 2 semanas e comparado à miniemulsão com 12% de HCR.. Os resultados são mostrados na Figura 47.

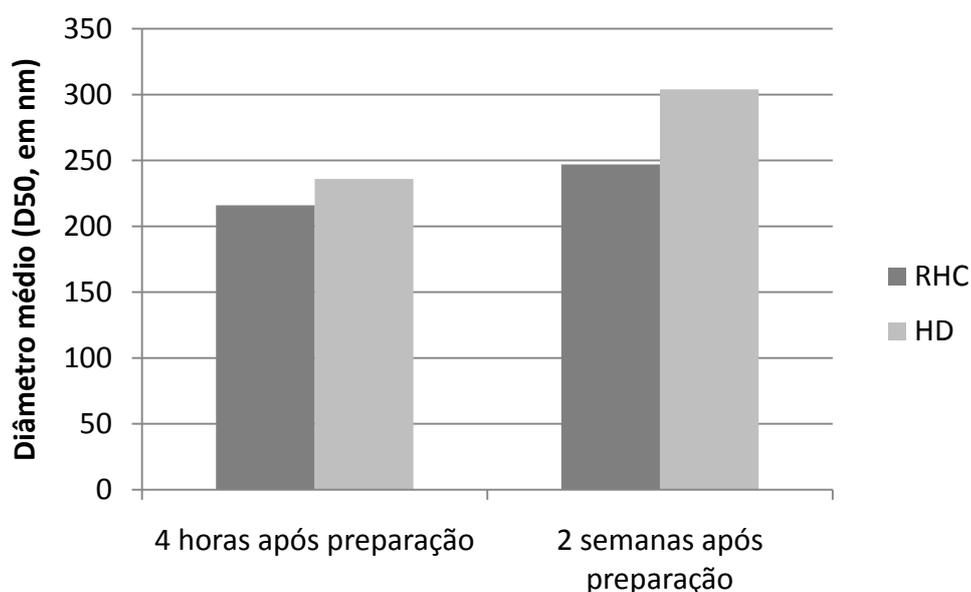


Figura 47. Resultados comparativos do diâmetro médio da gota de miniemulsão utilizando HCR (12%) e HD (4%) como agente osmótico.

O composto HD é usado tipicamente na literatura como agente osmótico em razão de sua alta hidrofobicidade, fácil manuseio e por ser inerte durante o processo de polimerização.

⁴⁶ A concentração utilizada aqui como comparação foi determinada anteriormente em diversos estudos do grupo da Prof. Dr. Katharina Landfester no Instituto Max Planck (Mainz, Alemanha) e, via de regra, é empregada em diversos trabalhos na literatura. ^{39,57,79,80,114-118,159}

Assume-se que essa concentração seja suficiente para preencher cada gota da miniemulsão com quantidade suficiente de agente osmótico para suprimir o efeito OR. Em diversos trabalhos demonstra-se que a estabilização é de fato dependente da concentração molar do agente osmótico na fase dispersa. ^{46,75,76,84} Portanto, para comparar dois agentes osmóticos, o mais adequado é comparar as concentrações molares dos mesmos com as respectivas

estabilidades da miniemulsão. Mais ainda, a forma mais precisa seria comparar a quantidade moléculas por gota em cada situação.

A concentração de moléculas agente osmótico/gota pode ser facilmente obtida, considerando o volume de uma esfera:

Equação (13):
$$V_G = \frac{4}{3}\pi r^3$$

sendo “ V_G ”, o volume de uma gota e, “ r ”, o raio (obtido através da determinação do diâmetro médio da miniemulsão). A partir de “ V_G ” é possível obter o número total de gotas (N_0) em determinada miniemulsão através de:

Equação (14):
$$N_0 = \frac{V_T}{V_G}$$

sendo “ V_T ”, o volume total da fase dispersa (obtido facilmente pela conversão das quantidades em massa de monômeros e agentes osmóticos para volume, utilizando as respectivas densidades). A quantidade de moléculas de agente osmótico por gota será dada por:

Equação (15):
$$M/G = \frac{N_{AO} \times AVG}{N_G}$$

onde “ M/G ” é a quantidade moléculas de agente osmótico por gota, “ N_{AO} ” é a quantidade em mols de agente osmótico e “ AVG ” é o número de Avogadro.

Fazendo esses cálculos para as miniemulsões contendo 4% em massa de HD e 12% em massa de RHC obtêm-se os valores mostrados na Figura 48. Interessante verificar que nas condições iniciais o número de moléculas por gota é praticamente o mesmo para ambos agentes osmóticos, validando os resultados obtidos nos testes de estabilidade com diversas concentrações de RHC. Entretanto após 2 semanas, o número de moléculas de HD é maior que RHC, indicando que menor tendência a OR quando RHC é utilizada.

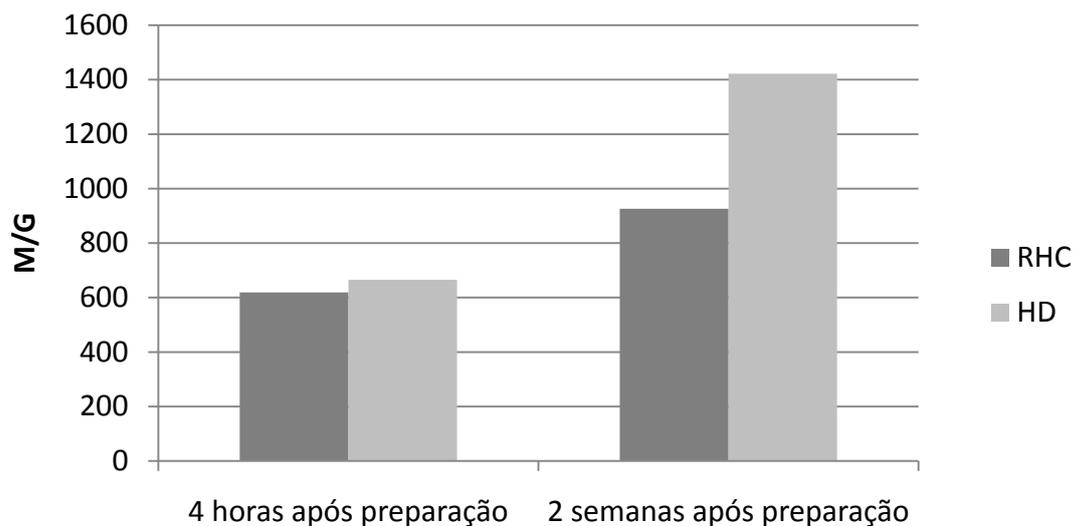


Figura 48. Resultados comparativos do número de moléculas de agente osmótico por gota de miniemulsão (M/G) utilizando HCR (12%) e HD (4%) como agente osmótico.

Os resultados comparativos sugerem que a miniemulsão com RHC tem estabilidade superior a HD e, portanto, preenche as características necessárias para utilização como agente osmótico. As possíveis razões para o bom desempenho na estabilização da emulsão de monômeros com RHC podem ser:

- *Maior massa molecular da RHC, resultando menor difusibilidade e solubilidade em água;*
- *Densidade da fase dispersa com RHC ($0,93 \text{ g.cm}^{-1}$) é levemente superior quando utilizado HD ($0,91 \text{ g.cm}^{-1}$) o que leva a uma menor diferença de densidade com água e menor tendência a separação;*
- *Viscosidade da fase dispersa. Foi verificada que a viscosidade da fase dispersa utilizando 12% de RHC é 50% superior a viscosidade da fase dispersa utilizando 4% HD (viscosidade capilar). Quanto maior a viscosidade, mais difícil ocorrer coagulação de partículas e menor o efeito de Ostwald ripening;¹⁶⁰*

5.2. POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO UTILIZANDO RHC COMO AGENTE OSMÓTICO

5.2.1. Testes de polimerização com 20% de ativos

Nesta seção serão apresentados os resultados das polimerizações realizadas utilizando uma composição monomérica básica, com teor de ativos a 20%. As composições das experiências mais significativas são sumarizadas na seção 4.2.2. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

De forma geral, obteve-se látices com características similares, principalmente em termos de diâmetro médio de partícula. Pouca formação de coágulo foi observada durante a polimerização para ambas as experiências.

Entretanto o valor de teor de sólidos foi mais baixo quando utilizado RHC, sugerindo menor conversão de monômeros. Além disso, outra diferença observada foi a menor massa molar do polímero formado. Ambas as características observadas indicam que a resina hidrocarbônica tem efeito de agente transferência de cadeia.

Agentes de transferência de cadeia são utilizados de forma a controlar a massa molar do polímero através de abstração de hidrogênio ou de outro átomo pela cadeia radicalar em crescimento, durante a polimerização. A presença de hidrogênios alquil-benzílicos no grupamento indeno pode explicar a característica em RHC (Figura 49).¹⁰

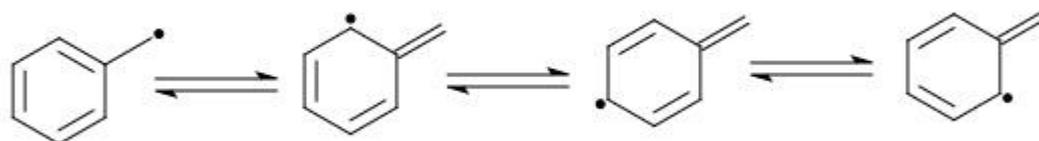


Figura 49. Esquema de estabilização radicalar de alquil-aromáticos, provável causa do mecanismo de transferência de cadeia da RHC.¹⁰

O uso de agentes osmóticos com função de transferência de cadeia é uma interessante possibilidade da polimerização em miniemulsão. Na polimerização em macroemulsão, por exemplo, normalmente mercaptanas de alta massa molar são utilizadas, o que limita seu uso em razão de problemas com transporte de massa através da fase contínua para o lugar da polimerização, o que não ocorre utilizando o mecanismo de polimerização em miniemulsão.¹⁶¹ Alguns trabalhos na literatura já exploraram essa possibilidade.¹⁶²⁻¹⁶⁴

Tabela 8. Resultados testes iniciais de polimerização.

Código	Agente Osmótico	Teor de sólidos	Mw (1/1.000) (g/mol)	Mw/Mn	Tamanho de partícula (D50) (nm)
SB064	HD	18,8%	635	2,1	100
SB502	RHC	18,0%	496	3,0	95

Os látices ainda foram caracterizados por RMN- H^1 para determinar a composição monomérica efetiva dos polímeros sintetizados. Um espectro típico pode ser visualizado na Figura 50. O cálculo da composição MAM/BA presente no polímero é mostrado na Tabela 9.

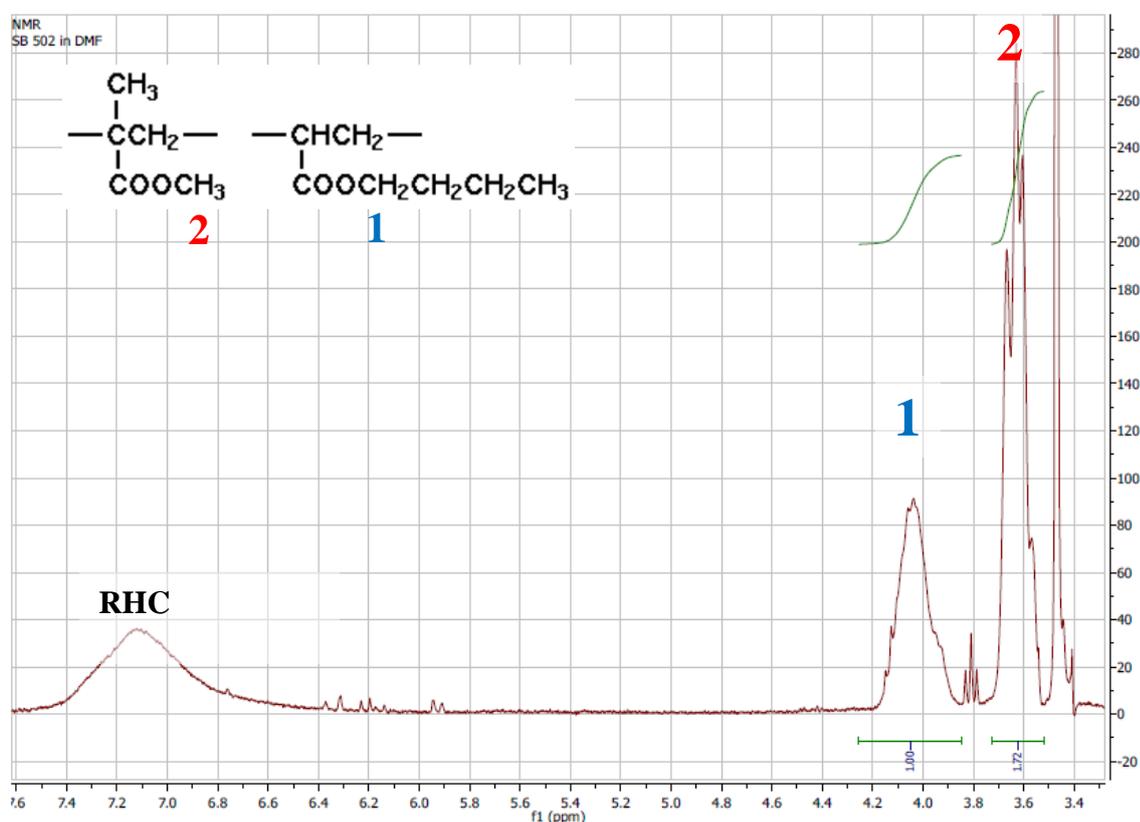


Figura 50. Espectro de RMN- H^1 típico de uma resina acrílica AB/MAM sintetizada através de polimerização em emulsão utilizando RHC como agente osmótico. Sinais correspondentes a RHC, BA (pico 1) e MAM (pico 2) assinalados.

Os resultados sugerem que uma menor quantidade de monômero MAM é incorporada ao polímero quando utiliza-se HCR como agente osmótico. Outra explicação plausível é umas

possíveis formações de frações de homopolímero MAM insolúveis durante a polimerização, devido a sua maior reatividade.¹⁶⁵

Tabela 9. Cálculo da relação monomérica MAM/BA presente no polímero através de espectro de RMN H¹.

Código	Agente Osmótico	Relação Molar MAM/BA	
		Teórica	Determinada por RMN
SB064	Hexadecano	1,28	1,27
SB502	HC Resina	1,28	1,15

Como conclusões parciais desta seção verificaram-se que as polimerizações em miniemulsão a 20% de ativos utilizando os agentes osmóticos HD e RHC resultaram em látices com propriedades semelhantes. Ao utilizar RHC a massa molar obtida é menor, o que sugere ocorrência de transferência de cadeia durante a polimerização quando utilizado este agente osmótico.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados de polimerização em emulsão com teores de ativos de 40%. Uma vez comprovado que o desempenho do agente osmótico RHC tem desempenho similar ao HD, o foco da seguinte seção será na utilização de RHC. Novas comparações entre HD e RHC serão feitas nas seções subsequentes.

5.2.2. Polimerização a 40% de ativos utilizando RHC como agente osmótico

Nesta seção serão apresentados os resultados das polimerizações realizadas utilizando teor de ativos a 40%. Os resultados da polimerização SB504 são apresentados na Figura 46 (ver composição na seção 4.2.2). O rendimento, considerando o teor de sólidos experimental dividido pelo teórico, foi de aproximadamente 92%.

Tabela 10. Resultado da polimerização em miniemulsão utilizando agente osmótico RHC (concentração 12%).

Código	Teor de sólidos experimental	Massa Molar		Diâmetro de partícula (D50) (nm)
		Mw (1/1.000) (g/mol)	Mw/Mn	
SB504	35,2	277	3,2	168

O teor de monômeros livres medido por HPLC ao final da reação corresponde a aproximadamente 1% em peso sobre total de sólidos (ver Tabela 11)^e. Considerando o rendimento de 92%, temos o valor de aproximadamente 11% de coágulo formado para a polimerização. As possíveis causas da formação desse coágulo serão exploradas na Seção 5.2.3.

Tabela 11. Teor de monômeros livres medido por HPLC da reação de copolimerização de BA/MAM/AA em miniemulsão, conforme descrito na seção 2 – Parte Experimental desta tese.

Código	Teor de monômeros livres (% sobre total de sólidos)			
	AA	AB	MAM	Total
SB504	0,31%	0,47%	0,39%	1,17%

O teor de monômeros livres na prática pode ser reduzido pela adição de nova quantidade de iniciador ao látex. Testes foram realizados adicionando 0,4% (sobre monômeros iniciais) do iniciador KPS (persulfato de potássio) ao final da polimerização e deixando mais 1 hora de reação. Obteve-se uma redução do teor de monômeros livres para menor que 0,1%, sem afetar o tamanho de partícula final e massa molar.

Outro interessante resultado desta polimerização é significativa diminuição da massa molar quando comparado com a polimerização código SB502, com menor teor de ativos.

^eDurante a determinação do teor de monômeros livres não foi observada formação significativa de homopolímero de ácido acrílico.

Testes não mostrados aqui sugerem que o principal fator a levar a diminuição da massa molar é a presença do monômero AA. Por exemplo, polimerização feita com a mesma composição de SB504, porém sem AA, resultou em um polímero com Mw de 633.000 g/mol.^f

Foi observado também um maior diâmetro de partícula para o látex da composição SB504 comparado a composição SB502. Esse efeito era esperado, e pode ser explicado pelo aumento da fração orgânica da miniemulsão e pela adição do monômero AA.

Landfester *et al.*⁸⁹ demonstraram que o tamanho de partícula de uma miniemulsão é proporcional ao teor de sólidos para uma determinada composição, cuja explicação reside no fato do estado final da miniemulsão ser atingido durante o processo de ultrasonificação através de uma sucessão de fissões e fusões das gotas de monômero. Quanto maior a fração da fase dispersa, maior a viscosidade da emulsão e maior será a tendência do processo de fusão ocorrer, aumentando o tamanho de partícula final.

Por outro lado, a adição de AA leva também ao aumento do volume hidrodinâmico, aumentando o tamanho de partícula. Este efeito foi observado por Xie *et al.*¹⁶⁶.

Uma forma de avaliar a capacidade de controle morfológico do látex utilizando polimerização em miniemulsão é a medida da concentração de grupamentos ácidos na superfície de cada partícula de látex (Tabela 8). Essa característica foi avaliada neste trabalho, levando a conclusões muito interessantes. A densidade de grupamentos ácidos na superfície foi determinada pela técnica de *PCD – Particle Charge Distribution*. Através da determinação de monômeros livres por HPLC foi possível determinar a distribuição do monômero AA no látex (Tabela 12)).

^f Código da experiência SB503. Resultou em látex com alta viscosidade.

Tabela 12. Distribuição do monômero Ácido Acrílico (AA) no látex SB504 determinada por HPLC e PCD (*Particle Charge Distribution*). Resultados extraídos de literatura demonstrados para comparação. Corresponde ao resultado de concentração na superfície obtido pelo correspondente autor.

Código/ Referência	Distribuição Ácido Acrílico (com relação ao total de AA)			Composição monomérica*	Método polimerização
	Fase Aquosa	Superfície	Interior		
SB504	16,3%	80,4%	3,3%	MAM/AB/AA (49:49:2)	Miniemulsão
Xie et al. ¹⁶⁶	12,7%	51,3%	36,0%	MAM/AB/AA (?:?:2)	Convencional (<i>Seeded</i>)
Slawinski et al. ¹⁶⁷	30,0%	57,0%	13,0%	EST/AA (95:5)	Convencional (<i>Seeded</i>)
Slawinski et al. ¹⁶⁸	8,0%	65,0%	27%	EST/AA (97:3)	Convencional (<i>Seeded</i>)
Oliveira et al. ¹⁶⁹	57,0%	32,0%	11%	MAM/BA/AA (50:47:3)	Convencional (<i>Batch</i>)
Santos et al. ¹⁷⁰	80,0%	20,0%	0,0%	EST/BA/AA (50:47:3)	Convencional (<i>Batch</i>)

* MAM: metacrilato de metila; AB: acrilato de butila; EST: estireno.

A distribuição de AA demonstra como a polimerização em miniemulsão pode ser utilizada para controlar a morfologia final do látex. Mais de 80% do ácido acrílico adicionado encontra-se na superfície da partícula e apenas 3,4% encontram-se no seu interior^g, o que é muito difícil de conseguir utilizando técnica de polimerização em emulsão convencional. Por exemplo Xie et al. ¹⁶⁶ realizaram uma série de determinações e tentativas de otimização da distribuição de AA na polimerização convencional de BA/MAM, similar a esta tese. O objetivo dos autores foi a otimização da presença de AA na superfície das partículas, utilizando diferentes processos de polimerização. O melhor resultado encontrado da distribuição, indicado na Tabela 12, foi de 51,3% de AA na superfície. Nesse trabalho, os autores comentam que quanto maior a concentração de AA no interior da partícula, maior será a susceptibilidade do filme de látex de absorver água. Okubo et al. ¹⁷¹ obtiveram em torno de 60% de grupamentos ácidos na superfície utilizando ácido metacrílico.

^gAssume-se que a quantidade de homopolímero de ácido acrílico seja negligenciável no cálculo.

No entanto, levando em consideração que o valor medido de AA superficial pode provir de homopolímero de AA dissolvido na fase aquosa. Estudo mais aprofundado é necessário para verificação dessa hipótese.

Nesta seção foi possível observar que ao aumentar o teor de ativos na polimerização em miniemulsão obtemos um látex com maior tamanho de partícula comparado a um látex com menor teor de sólidos. O látex obtido teve um teor de monômeros livres de aproximadamente 1% e um teor de coágulo de aproximadamente 11%. A adição do monômero AA possibilitou obter um látex com baixa viscosidade. Essa adição teve como consequência diminuição da massa molar do polímero. Além disso, foi observado que apenas 3,3% do AA adicionado distribuiu-se no interior da partícula de látex, confirmando o mecanismo de polimerização em miniemulsão, com nucleação principal via gota de monômeros.

Na próxima seção será relatado estudo dos principais fatores da formação de coágulo. Além disso, o desenvolvimento de um método para diminuição desse coágulo será demonstrado.

5.2.3. Formação de coágulo durante a polimerização

Conforme já mencionado na seção anterior, o teor de coágulo determinado para a polimerização em miniemulsão conforme experiência SB504 (poli[AB-co-MAM-co-AA] utilizando RHC como agente osmótico) foi de 11% em massa sobre teor de sólidos teóricos totais.

Para verificar se o coágulo formado era causado pela RHC, teste comparativo com HD foi realizado sendo observada formação de coágulo em quantidade similar.

O coágulo formado foi caracterizado por GPC (

Tabela 13). A presença de resina hidrocarbônica, além do copolímero poli[BA-co-MAM-co-AA], foi confirmado no resíduo com proporção parecida ao polímero emulsionado.

Tabela 13. Caracterização comparativa por GPC do polímero formado na polimerização em miniemulsão dos monômeros MAM, BA e AA, utilizando como agente osmótico a resina RHC. Volumes de retenção para o PMAM/BA/AA e Resina HC são 20,7 e 34,9 mL, respectivamente.

Código	PMAM/BA/AA		RHC	
	(Mw(1/1000) (g/mol)	% área do cromatograma	(Mw (1/1000) (g/mol)	% área do cromatograma
SB504	332	76%	1,7	24%
SB504 (Resíduo)	362	72%	1,7	28%

De fato, o cromatograma de GPC sugere que tanto resíduo como polímero emulsionado tem composição semelhante, apesar de não ser possível afirmar com precisão. Assumindo que a composição seja similar pode-se inferir algumas questões sobre o mecanismo de formação do coágulo. É improvável, por exemplo, que o coágulo tenha sido formado por polimerização na fase contínua ou por degradação via *Ostwald ripening*, pois o resíduo teria composição diferente. O mecanismo que melhor explica a coagulação, neste caso, é a coalescência das partículas.

Grande parte dos trabalhos publicados sobre polimerização em miniemulsão utiliza teores de sólidos menores, na sua maioria em torno de 20% da fase dispersa. Wang *et al.*¹²⁰ e Reimers *et al.*¹⁷² trabalharam com polimerização em miniemulsão com composição monomérica semelhante à utilizada nesta tese, porém o teor de sólidos empregado foi de 29%. Nenhuma menção à formação de coágulos foi realizada. Leiza *et al.*⁹⁰ obtiveram látices de poli(acrilato de butila) com 50% de sólidos, onde foi utilizado um processo de polimerização em duas etapas. Tal processo possibilitou a formação de uma distribuição de tamanhos de partícula bimodal, o que diminuiu a viscosidade do látex final (melhor empacotamento das partículas). Porém nesse trabalho foi utilizado bicarbonato de cálcio como tampão de pH, o que prejudica o desempenho anticorrosivo final da resina, porém garante melhor estabilidade ao látex. Além disso, o iniciador utilizado foi o persulfato de potássio, o que pode prejudicar o mecanismo de polimerização em miniemulsão, pois favorece a nucleação homogênea.

Durante o processo de polimerização em emulsão, a coalescência das partículas formadas pode ocorrer devido a diversos fatores. Para a copolimerização do MAM e AB em emulsão convencional, Chern *et al.*¹⁷³ demonstraram que os principais parâmetros que afetam a coalescência das partículas são os seguintes:

- Proporção entre monômeros;
- Força iônica do meio;
- Concentração do emulsificante;

Segundo Chern, quanto maior a proporção de MAM para BA, maior será a tendência de aparecimento de coágulos. A explicação para tal efeito deve-se à área superficial ocupada pela molécula de surfactante. Comparando os homopolímeros, a área ocupada por uma molécula de SDS adsorvida na superfície da partícula é de 0,79 nm² e 0,56 nm² para o PMAM e PBA, respectivamente. Assim, quanto maior a quantidade de MAM, menor a quantidade de SDS adsorvido na superfície, o que levaria a uma redução na estabilidade da emulsão pela menor força de repulsão entre duas partículas. Para comprovar a hipótese dos autores, polimerizações com diferentes composições monoméricas foram realizadas e este resultado não foi verificado nos experimentos realizados nesta tese, conforme mostrado na Figura 51.

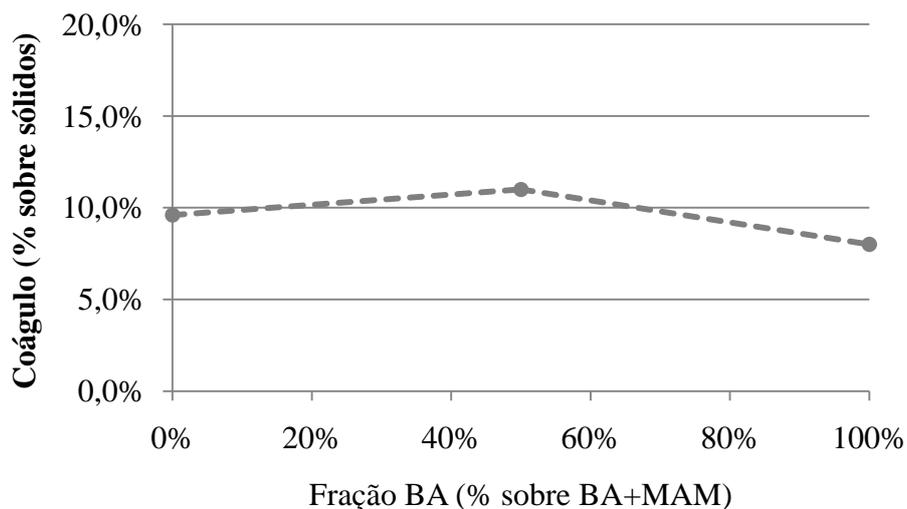


Figura 51. Teor de coágulo formado após polimerização em miniemulsão de AB/MAM/AB (conforme SB504) em função do teor de AB. Miniemulsão estabilizada com agente osmótico resina RHC e 40% de teor de sólidos em massa.

Ainda segundo os autores, quanto maior a concentração de emulsificante, maior será a repulsão eletrônica entre as partículas de látex, devido à maior densidade de carga na superfície das partículas, levando a uma maior estabilização da emulsão. Dessa forma, teores maiores de SDS foram testados na tentativa de diminuir o coágulo formado. Os resultados podem ser visualizados na Figura 52. As diferentes concentrações de surfactante não afetaram significativamente a quantidade de coágulo formado.

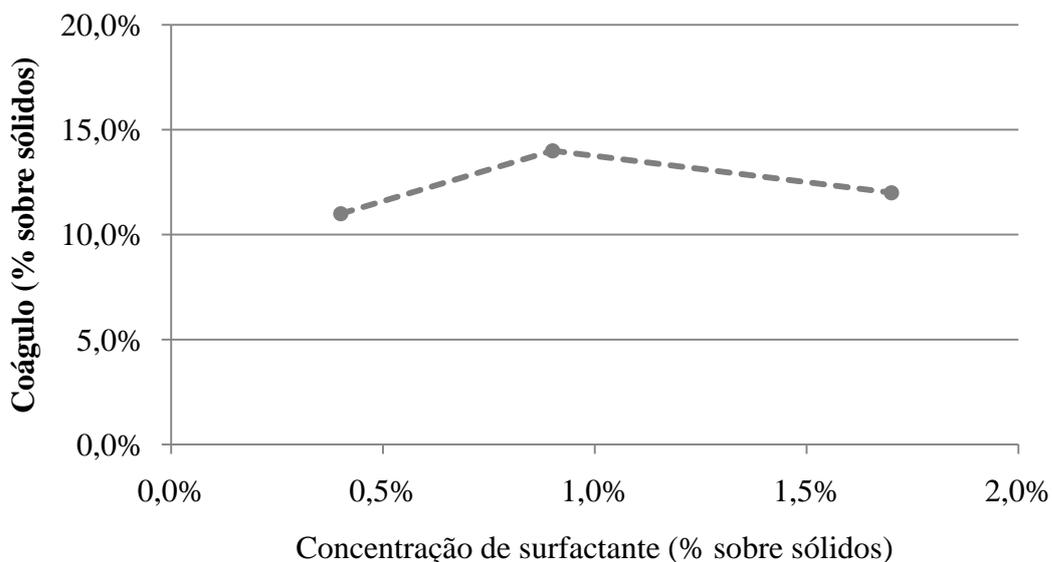


Figura 52. Teor de coágulo formado após polimerização em miniemulsão de AB/MAM/AA (conforme SB504) em função do teor de SDS. Miniemulsão estabilizada com agente osmótico RHC e 40% de teor de sólidos em massa.

Teores maiores de SDS também foram testados. Curiosamente com a concentração de 3,5% houve formação de gel após polimerização. Com 7%, a formação de gel já pôde ser visualizada após a ultrassonificação, na emulsão de monômeros, antes do início da polimerização. A explicação para esses efeitos pode ser encontrada no mecanismo de degradação de emulsões.

Quanto maior o teor de surfactante, menor será o tamanho de partícula da miniemulsão. Por consequência disso, maior o número de partículas presente, diminuindo a quantidade de moléculas de agente osmótico por partícula e, portanto, aumentando a tendência ao efeito de *Ostwald Ripening*, levando a gelificação da emulsão ou separação de fases.

Hecht *et al.*¹⁷⁴ demonstraram, também que usando alta concentração de surfactante, mais gotas são geradas com tamanhos de partícula menores levando ao aumento da taxa de colisão entre as partículas. Entretanto, a partir de uma determinada concentração crítica, a taxa de colisão é tão grande que a barreira de surfactante não é suficiente para prevenir a coalescência levando a gelificação ou separação de fases. Em outras palavras, o acréscimo de proteção eletrostática e barreira devido ao aumento de surfactante competem com o aumento da taxa de colisão entre as partículas.

O fato de ocorrer gelificação ou separação de fases vai depender da viscosidade da fase dispersa e tensão superficial entre as fases. Schmitt *et al.*⁷⁴ demonstraram que a coalescência envolve dois diferentes passos. O primeiro passo consiste na formação de um pequeno canal entre duas gotas vizinhas. O tempo entre dois eventos de formação desse canal convencionou-se como um tempo característico τ_n . Após a formação do canal, o próximo passo é um processo de relaxação governado pela tensão superficial, que termina com a fusão das gotas. O tempo característico dessa relaxação (τ_r) é governado pela competição entre a tensão superficial e viscosidade da fase dispersa demonstrado na equação:

Equação (16):
$$\tau_r = \frac{2r\eta}{\gamma}$$

onde “ γ ”, é a tensão superficial, “ r ”, é o raio da esfera e “ η ”, é a viscosidade da fase dispersa.

Quando não há nenhuma barreira de energia para a coalescência, as gotas irão coalescer assim que colidirem pelo efeito do movimento Browniano. No limite onde $\tau_r \ll$

τ_n , foi determinado, tanto teoricamente quanto experimentalmente, que o tamanho médio de partícula aumenta proporcionalmente ao tempo, levando ao limite de separação total de fases. Uma situação totalmente diferente é esperada quando $\tau_r \gg \tau_n$. A coalescência, agora, é governada pelo mecanismo da relaxação. Essa situação normalmente encontra-se em emulsões de substâncias muito viscosas ou de misturas de polímeros imiscíveis. Os autores demonstraram que, nesses casos, a coalescência tem como consequência um aumento abrupto da viscosidade da emulsão, formando um gel. Observações em microscópio demonstraram que as gotas da emulsão se unem e formam uma estrutura em rede tridimensional.

No presente caso, quando aumenta-se o teor de surfactante, os fatores que afetam o tempo de relaxação τ_r são afetados da seguinte forma: raio “ r ” $\rightarrow 0$, tensão superficial “ γ ” $\rightarrow 0$ e a viscosidade da fase dispersa “ η ” permanece constante. Dessa forma, o raio e a tensão superficial competem de forma a diminuir e aumentar o tempo de relaxação, respectivamente. Porém, a “taxa” de redução do raio da partícula diminui à medida que maior teor de surfactante é adicionado, enquanto que a tensão superficial continua diminuindo de forma constante, acarretando no aumento do tempo de relaxação, levando a formação de gel.

Entretanto, a coalescência somente irá ocorrer se as partículas da emulsão não estiverem com densidade superficial de surfactante suficiente. Durante a ultrassonificação, toda a quantidade de surfactante é utilizada para formação das gotas, levando a um estado metaestável. Isso é equivalente a dizer que na miniemulsão o surfactante é utilizado da maneira mais eficiente possível, porém levando a um estado de mínima densidade de surfactante na superfície da partícula (Figura 53).

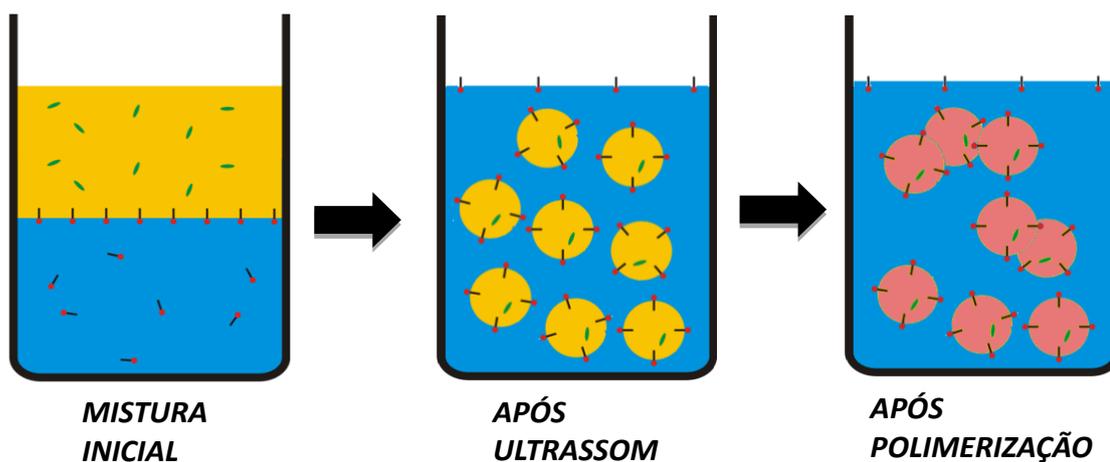


Figura 53. Ilustração do mecanismo de polimerização em miniemulsão. A alta eficiência do processo de formação das gotas de monômero (em amarelo) leva a uma baixa densidade de surfactante (estruturas na forma de bastão, ilustração do meio) na superfície das gotas, causando coalescência (ilustração da esquerda). As estruturas em verde referem-se ao agente osmótico.

Na Figura 54 observa-se que o coágulo formado para o processo de pós-adição é praticamente a metade, quando comparado com o processo convencional. Na experiência mostrada, 3% de surfactante foi pós-adicionado, totalizando 3,5% de surfactante total sobre sólidos. Para o mesmo teor de surfactante houve formação de gel para o processo convencional, conforme já descrito anteriormente.

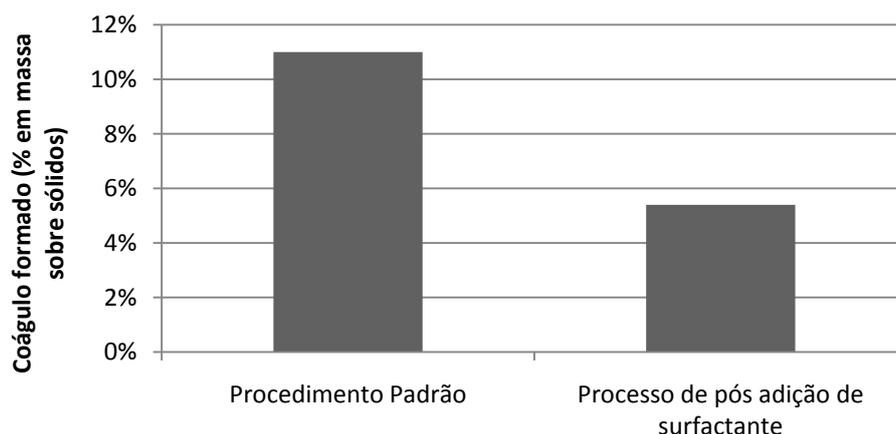


Figura 54. Teor de coágulo formado após polimerização em miniemulsão de AB/MAM em diferentes processos. Teor de SDS inicial de 0,5% sobre sólidos finais. Teor de SDS pós-adicionado foi de 3%. Miniemulsão estabilizada com agente osmótico resina RHC e 40% de teor de sólidos em massa.

Para verificar a influência do surfactante pós e pré-adicionado ao processo de ultrassonificação procedeu-se um planeamento fatorial.

As variáveis escolhidas para o planeamento fatorial foram: o teor de surfactante adicionado da mistura de monômeros+água, chamada de Pré-Adição e o teor de surfactante para pós-adição, chamado de Pós-Adição.

Os parâmetros para o planeamento experimental estão descritos abaixo:

Dois níveis e 2 fatores (22) = 4 experimentos randômicos.

Níveis dos fatores:

SDS na Pré-Miniemulsão (sobre sólidos): 0,2 a 0,9%

SDS na Pós-Adição (sobre sólidos): 1,5 a 6,0%

Os resultados do planeamento podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados planeamento fatorial 2. A separação de fases refere-se à proporção em volume da fase aquosa separada (fase inferior) com relação ao volume total. Desvio padrão médio das medições de coágulo foi 1,3%.

Experimento	Variáveis e níveis dos teores utilizados		Coágulo médio
	<i>SDS Pré-Adição</i>	<i>SDS Pós-Adição</i>	
<i>U721</i>	-1	-1	13,9%
<i>U722</i>	-1	1	3,6%
<i>U723</i>	1	-1	9,9%
<i>U724</i>	1	1	9,0%

Os efeitos primários foram calculados e podem ser visualizados na Figura 55. Verifica-se que o efeito do surfactante adicionado na pós-adição é o mais significativo. Entretanto, observa-se um efeito sinérgico entre os dois fatores avaliados, de forma que o efeito de diminuição da quantidade de coágulo pela adição de surfactante após a ultrassonificação só é pronunciado em concentrações baixas de SDS adicionado antes da ultrassonificação. Este efeito pode ser melhor visualizado graficamente na Figura 56.

Esses resultados confirmam que quanto maior a concentração de surfactante adicionado antes da ultrassonificação, maior o número de gotas/partículas formadas, levando a um maior choque durante a polimerização e, portanto, maior quantidade de coágulo. Por outro lado, ao aumentar a quantidade de surfactante após a ultrassonificação, há um efeito de estabilização das partículas pelo aumento de concentração de surfactante na superfície. Porém, quando o número de partículas formadas é muito alto (quando a concentração de surfactante pré-adicionado é alta) essa estabilização adicional não é suficiente para suprimir a formação de coágulo, pois o número de choques entre as partículas é muito alto.

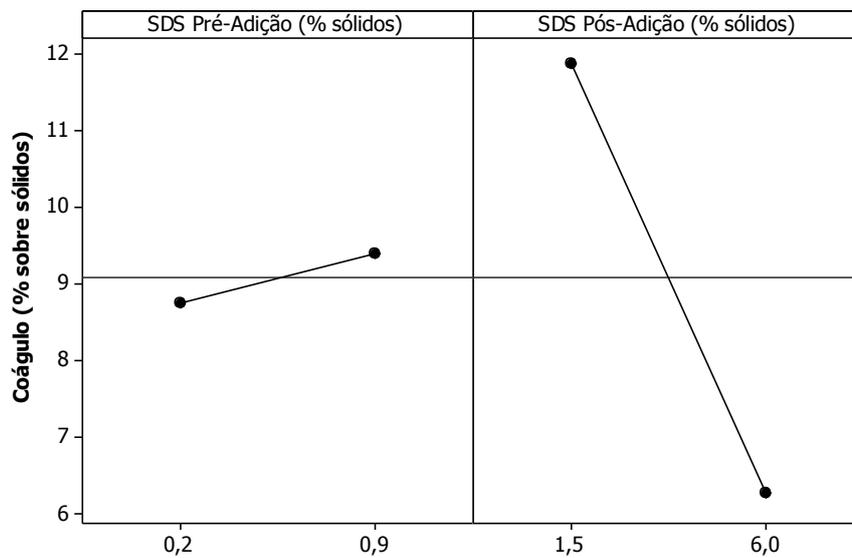


Figura 55. Efeitos principais dos fatores do planejamento fatorial para otimização das concentrações de SDS Pré e Pós-adicionados ao processo de ultrassonificação.

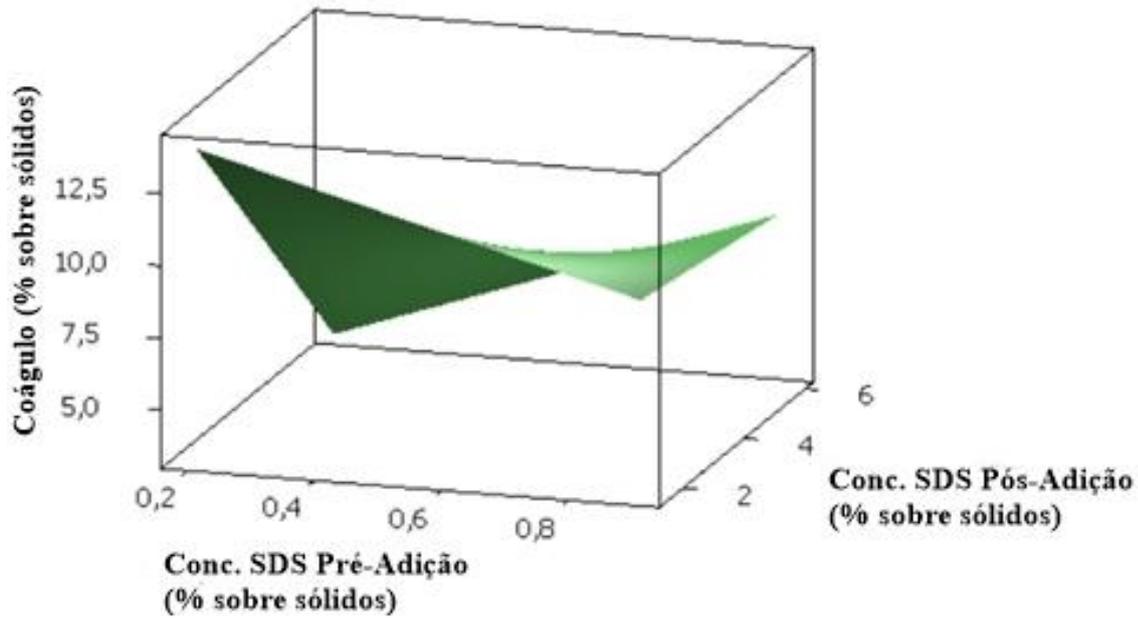


Figura 56. Superfície de resposta do planejamento fatorial para otimização das concentrações de SDS Pré e Pós-adicionados ao processo de ultrassonificação.

Novos testes foram realizados para visualizar o comportamento da quantidade de coágulo formado com teores mais altos de SDS pós-adicionado, mantendo-se o nível de SDS pré-adicionado fixo a um teor 1,2% sobre sólidos. Os resultados são mostrados na Figura 57.

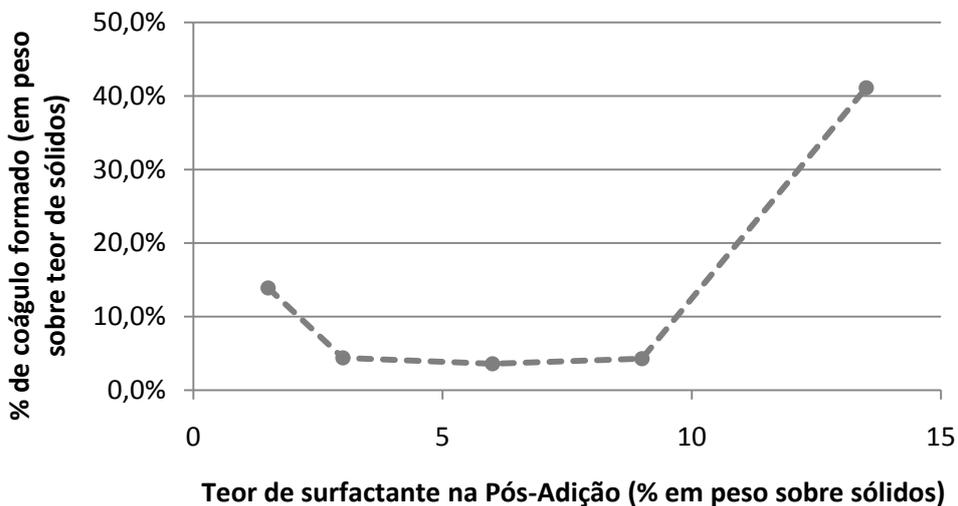


Figura 57. Teor de coágulo formado com diferentes teores de SDS na Pós-Adição.

Como pode ser observado na Figura 57, o teor de SDS na Pós-Adição passa por um mínimo de formação de coágulo entre 3 e 9%, havendo um aumento abrupto a partir de 13%, provavelmente pela mudança de mecanismo de nucleação para micelas devido ao teor mais

alto de surfactante. Consequentemente, há formação de maior número de partículas e, portanto, aumento da quantidade de choques.

Uma forma de inferir a respeito do mecanismo de polimerização é comparar o número de gotas de monômero iniciais (N_0) com o número de partículas de polímero geradas após a polimerização (N_f). No mecanismo de polimerização em miniemulsão ideal a razão N_f/N_0 é igual à unidade. Essa razão pode ser calculada, considerando Equação (14) para cálculo de N_0 e calculando:

Equação (17):
$$S_V = \frac{S_M/\rho}{\{(S_M/\rho)+(100-S_M)\}} \times 100$$

onde S_V e S_M , são as concentrações de sólidos em volume e massa (determinado gravimetricamente) do látex, respectivamente, e ρ , é a densidade do polímero (considerado 1,12g/mL). E considerando o volume de uma partícula (V_p) de raio determinado “r”, conforme Equação (13), o valor de N_f pode, então, ser calculado da seguinte forma:

Equação (18):
$$N_f = \frac{S_V}{V_p}$$

Plotando a razão N_f/N_0 em função da concentração de surfactante pós-adicionado verifica-se que à medida que se aumenta a concentração de surfactante, maior número de partículas finais é gerado (Figura 58). No procedimento padrão (sem pós-adição de surfactante) a razão N_f/N_0 é muito próxima de 1, sugerindo processo de nucleação praticamente apenas nas gotas de monômero. Com o aumento da concentração de surfactante o gráfico sugere que a nucleação via gotas não é mais o único mecanismo. Pressupondo uma concentração de surfactante acima da CMC é possível postular que a nucleação micelar começa a ter papel importante, ao ponto onde fica predominante, ocorrendo aumento da coagulação devido a desestabilização do sistema, conforme visto anteriormente.

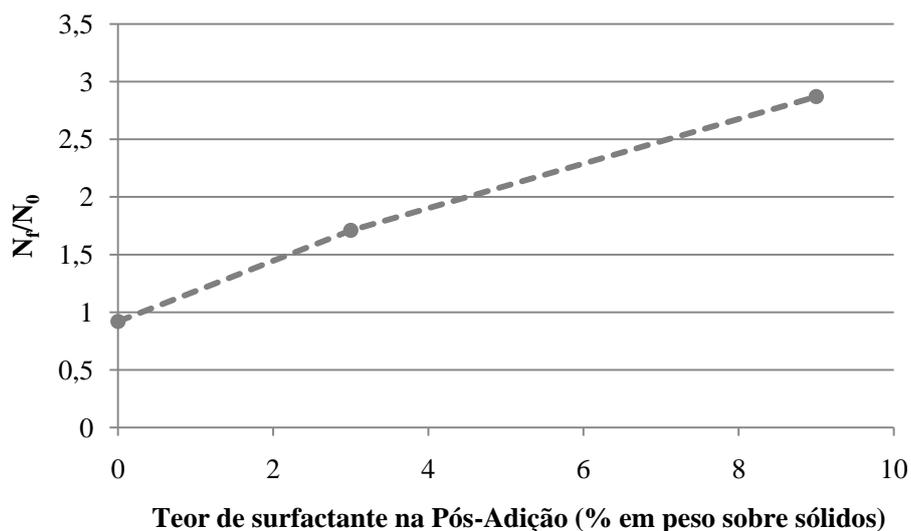


Figura 58. Razão entre número de partículas finais (N_f) pelo número de partículas iniciais (N_0) em função da concentração de surfactante pós-adicionado.

Nesta seção o problema de formação de coágulos da polimerização em miniemulsão de BA/MAM/AA utilizando RHC como agente osmótico foi tratado. Foi possível diminuir o teor de coágulos formados durante a polimerização adicionando uma quantidade extra de surfactante após formação da miniemulsão (ultrassom) e antes da polimerização. Obteve-se uma redução de 11% para menos que 4% de coágulos formados (quantidades em massa sobre teor de sólidos teóricos).

A influência da concentração de surfactante pré e pós adicionada foi avaliada. Concluiu-se que a formação de coágulo depende primariamente do surfactante pós-adicionado. O surfactante pré-adicionado desempenha apenas efeito sinérgico.

Postula-se que o mecanismo de polimerização utilizando o processo de pós-adição seja um híbrido entre a polimerização em miniemulsão e emulsão convencional, em razão da geração de mais partículas durante a polimerização. De qualquer forma o mecanismo proposto é totalmente aceitável do ponto de vista prático, à medida que não há problemas de sedimentação do agente osmótico RHC, embora a desvantagem do processo proposto seja a utilização de uma quantidade maior de surfactante, o que pode prejudicar propriedades anticorrosivas, além de não conseguir eliminar completamente a formação de coágulo.

O processo proposto nesta seção será utilizado como referência no restante desta tese.

5.2.4. Caracterização do látex obtido com o processo de pós-adição de surfactante

Látices obtidos através do processo de pós-adição e utilizando RHC e HD como agentes osmóticos U719 e U720 respectivamente, foram comparados a um látex utilizando o procedimento padrão SB504. Os resultados podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 15. Comparação do látex obtido através dos métodos de pós e pré-adição de surfactante.

Código	Processo	Agente Osmótico	Teor de sólidos (% em massa)	Massa molar		Tamanho de partícula (D50)/PDI	N_f/N_0	Potencial Zeta mV	Estabilidade estimada (LumiSizer)
				Mw (1/1.000)	Mw/Mn				
SB704	Padrão	RHC	35,2	277	3,2	162 nm/ 0,147	0,92	-61,6	38 meses
U719	Pós-Adição	RHC	38,7	332	2,7	138 nm/ 0,111	1,63	-45,3	8 meses
U720	Pós-Adição	HD	38,9	404	2,0	141 nm/ 0,083	1,81	-53,6	4 meses

O látex obtido pelo processo padrão, quando comparado a pós-adição, apresentou teor de sólidos menor em razão da maior formação de coágulos utilizando esse processo. No processo padrão, não há geração de uma segunda população de partículas por nucleação micelar (conforme mostra razão N_f/N_0), como no processo de pós-adição. Esse fato terá efeito direto nas propriedades finais do látex, conforme descrito a seguir:

- Massas molares: como há mais partículas nucleadas no procedimento de pós-adição, a concentração de iniciador por partícula será menor, levando a aumento da massa molecular.

- Tamanhos de partícula: como no procedimento padrão a nucleação via gota é o mecanismo predominante, o tamanho de partícula é maior, pois não há uma segunda nucleação de partículas, como no processo de pós-adição, que leva a uma diminuição do tamanho médio.

- Potencial Zeta: com maior número de partículas, a concentração de surfactante na superfície das partículas será menor, levando a menor densidade da dupla camada eletrônica e, como consequência, menor módulo do potencial Zeta.¹⁷⁵

- Estabilidade: resultado surpreendente, o processo padrão mostra uma estabilidade muito superior ao procedimento de pós-adição. Cabe salientar que amostras de látices comerciais testados com este procedimento mostraram resultados que variaram de 2 a 10 meses. A diferença de potencial Zeta explica parte dessa diferença, porém maiores estudos seriam necessários para chegar-se a uma conclusão.

Com relação às diferenças encontradas para os diferentes agentes osmóticos, verifica-se a mesma tendência anteriormente relatada para uma maior massa molar quando utilizado RHC, em razão de transferência de cadeia durante a polimerização. A estabilidade prevista pelo LumiSizer mostrou um valor levemente superior para RHC. Uma possível explicação reside no fato que a viscosidade da fase dispersa no caso da RHC é maior, o que levaria a maior resistência a coalescência.

Verifica-se que a razão N_f/N_0 é maior quando se utiliza HD. Provavelmente isso ocorre em razão da maior pressão osmótica exercida por RHC, fato já observado nos testes de estabilidade da emulsão de monômeros (Figura 48), causando maior resistência ao mecanismo de nucleação micelar. Com relação aos tamanhos de partícula houve grande similaridade entre os dois agentes osmóticos. Na Figura 59, as distribuições dos tamanhos de partículas são mostradas para comparação e verifica-se leve estreitamento da distribuição quando utilizou-se RHC.

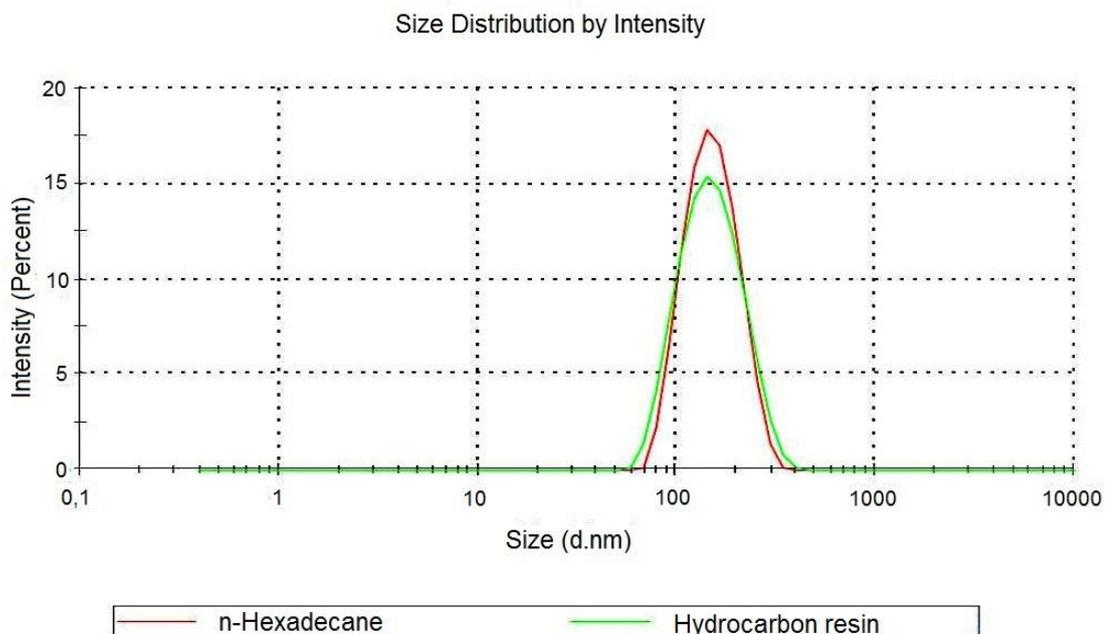


Figura 59. Distribuição de tamanho de partícula de látices preparados com os agentes osmóticos HD (linha vermelha, experiência U720) e RHC (linha verde, experiência U719).

A influência do agente osmótico no tamanho de partícula do látex foi avaliada em diversos trabalhos na literatura. Jeng *et al.*⁴⁶ demonstraram que concentrações baixas de HD na polimerização em miniemulsão de MAM levam a um maior tempo necessário de ultrassonificação para atingir o equilíbrio, levando a uma emulsão de monômeros com tamanhos de gota maiores. Além disso, após a polimerização, um látex com distribuição de tamanhos de partícula bimodais é obtido, em razão da formação de partículas pequenas provenientes de nucleação micelar ou homogênea. Lopez *et al.*¹²⁴ verificaram que ao utilizar resinas alquídicas como agentes osmóticos, o tamanho de partícula aumenta em função da concentração da resina. Os autores atribuíram ao aumento da viscosidade da fase dispersa, o aumento do tamanho de partícula.

5.2.5. Influência da concentração de RHC

Polimerizações em miniemulsão utilizando diferentes concentrações de RHC foram realizadas de forma a verificar sua influência no tamanho de partícula final do látex. O procedimento utilizado foi o de pós-adição de surfactante. Exceto pela quantidade de RHC, as proporções utilizadas foram de acordo com a experiência U719, mantendo-se a concentração de ativos constante e o teor de iniciador proporcional a quantidade de monômeros acrílicos. Os resultados são mostrados na Figura 60.

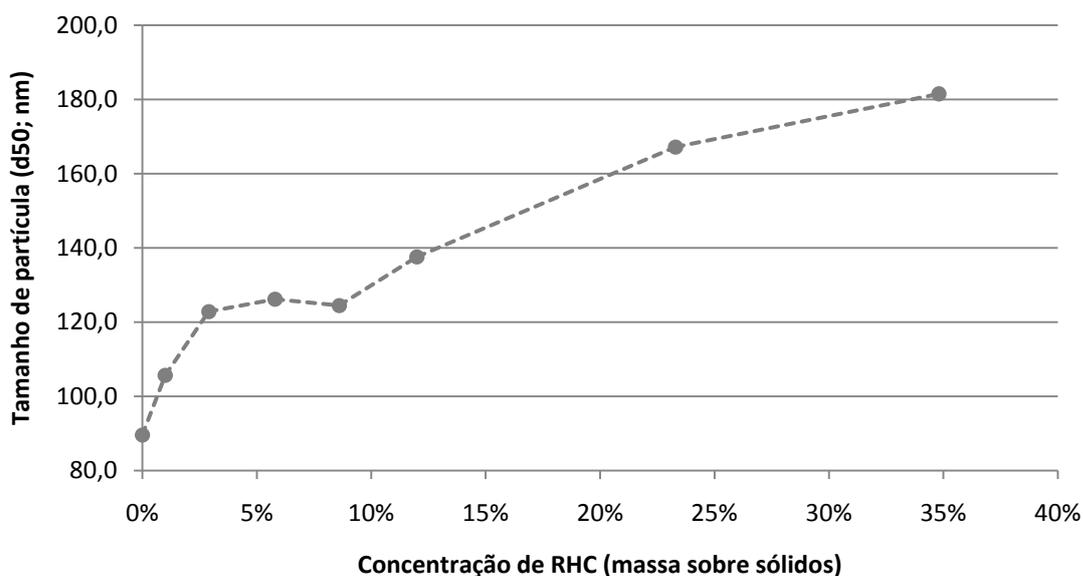


Figura 60. Distribuição de tamanho de partícula de látices preparados com diferentes concentrações de agente osmótico RHC.

Os resultados de tamanho de partícula *versus* concentração de RHC mostram um aumento gradual do tamanho de partícula, com duas regiões com tendências distintas. Na primeira região, entre concentrações de RHC de 0 a 9%, a curva tende assintoticamente para um tamanho de partícula em torno de 125 nm. O comportamento nesta região do gráfico pode ser explicado pela competição do mecanismo de nucleação de partículas. À medida que a concentração de agente osmótico é reduzida, a nucleação micelar e homogênea torna-se importante, o que gera mais partículas, levando a uma diminuição do tamanho médio de partícula, conforme confirmado na literatura.⁴⁶

Entre 9 e 12%, há uma inflexão com mudança da curvatura levando a uma segunda região, entre 12 e 36%, onde há novamente uma tendência assintótica, desta vez para um valor próximo a 200 nm. Não foi possível utilizar concentrações maiores de RHC, devido a impossibilidade de solubilização da resina na solução de monômeros. Este ponto de inflexão provavelmente é o ponto onde o mecanismo de nucleação via gotas de monômero fica dominante, e o aumento do tamanho de partícula ocorre em razão do aumento de viscosidade da fase dispersa.

Conforme observado por Lopez *et al.*¹²⁴ à medida que a concentração da fase dispersa aumenta, há um aumento do tamanho de gota/partícula. Para confirmar esse

pressuposto, ensaios de viscosidade da solução de monômeros e RHC foram realizados. Os resultados encontram-se na Figura 61.

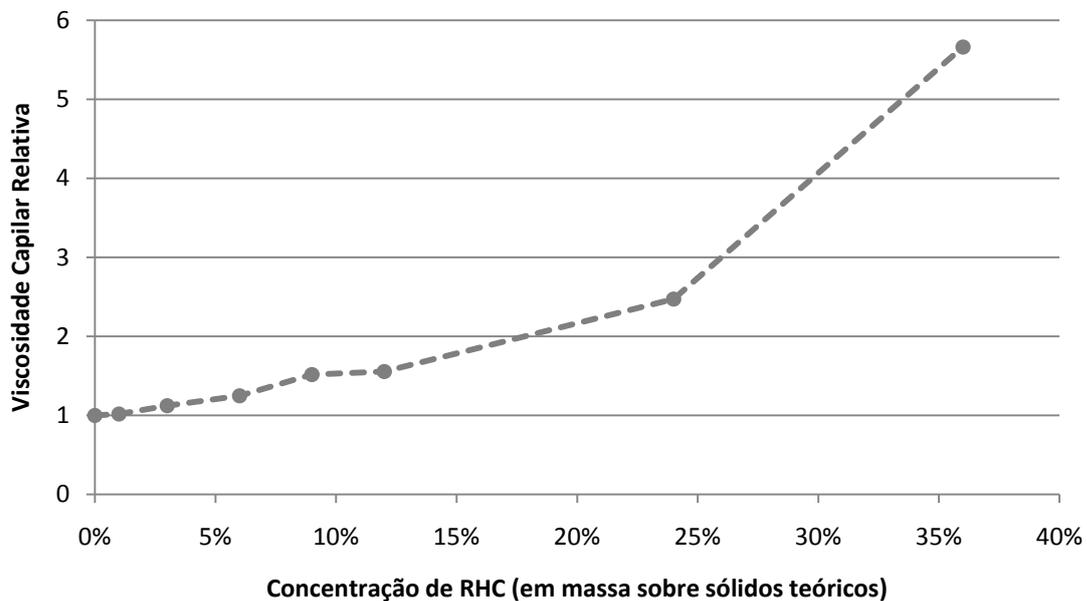


Figura 61. Viscosidade capilar relativa em função da concentração de RHC na solução de monômeros BA e MAM (1:1).

Foi observado um aumento gradual da viscosidade, o que explica o aumento do tamanho de partícula. O tamanho de partícula aumenta em razão de menor efetividade do processo de rompimento de gotas durante a ultrassonificação devido a alta viscosidade da emulsão.^{35,40}

Importante mencionar que a solução de monômeros utilizando HD a 4% tem viscosidade semelhante à solução de monômeros puros, porém o tamanho de partícula é semelhante ao resultado obtido com 12% de RHC, que equivale a uma viscosidade 50% superior.

As massas molares dos látices com diferentes concentrações de RHC foram determinadas, de forma a obter mais informações a respeito do mecanismo de transferência de cadeia observado anteriormente. Os resultados na Figura 62 mostram um decréscimo da massa molar em função do aumento da concentração de RHC, o que dá suporte a presença de mecanismo de transferência de cadeia durante a polimerização.

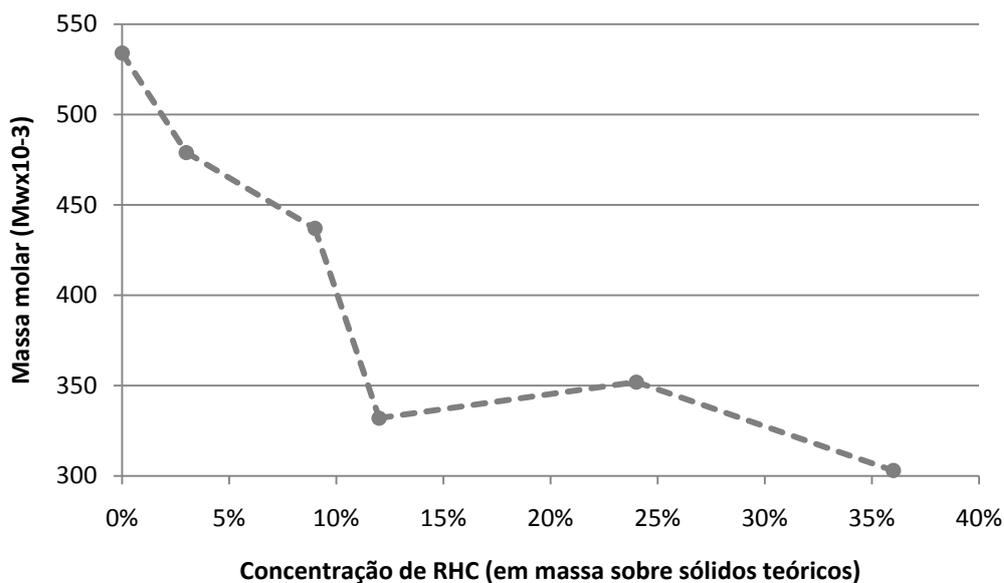


Figura 62. Massa molar (Mw) do poli[AB-co-MAM-co-AA] obtido por miniemulsão em função da concentração de RHC.

5.2.6. Comparação RHC com resina alquídica

Resinas alquídicas estão entre as resinas mais utilizadas em tintas, em razão de sua versatilidade e baixo custo, além de nos últimos anos ter ganho destaque em razão de ser em parte provinda de fonte renovável.^{8,176-178} São essencialmente poliésteres modificados com óleo vegetal que confere ao material a característica de secatividade, ou secagem oxidativa, pela reação do oxigênio do ar com as ligações duplas presentes no óleo (reticulação).¹⁷⁹ Após totalmente seco, ou curado, o filme formado por estas resinas é termofixo, em razão da reticulação, o que confere boa resistência química. Resinas híbridas acrílica-alquídica tem sido bastante estudadas na literatura, pois a combinação das propriedades de resistência das resinas acrílicas com a reticulação e aspecto das resinas alquídicas é muito interessante do ponto de vista de aplicação prática.¹⁸⁰⁻¹⁸³ Essas resinas são materiais interessantes para polimerização em miniemulsão, pois também podem desempenhar o papel de agente osmótico, tal qual a resina hidrocarbônica (RHC) utilizada nesta tese, com a vantagem adicional de fornecer um mecanismo de reticulação durante a formação de filme, conforme vários trabalhos já publicados.^{7,124,184-190}

Com objetivo de confirmar o encontrado na literatura, o látex com RHC (U719) foi comparado a um látex preparado com uma resina alquídica longa em óleo^h (RALQ) como

^hFornecida por Killing SA Tintas e Adesivos.

agente osmótico. Os resultados estão expressos na Tabela 16. A concentração de RALQ utilizada foi exatamente igual à RHC, apesar da massa molar estimada de RALQ ser mais alta (Mw em torno de .3000, porém com polidispersidade alta, Mw/Mn em torno de 25).

Tabela 16. Comparação do látices obtidos com agentes osmóticos RHC e RALQ. Processo utilizado: Pós-Adição de surfactante.

Código	Agente Osmótico	Teor de sólidos (% em massa)	Massa molar		Tamanho de partícula (D50)/ PDI
			Mw (1/1.000)	Mw/ Mn	
U719	RHC	38,7	332	2,7	138 nm/ 0,111
U733	RALQ	37,8	557	3,4	118 nm/ 0,085

Conforme pode ser observado houve diferença significativa na massa molar, sugerindo menor transferência de cadeia quando utilizado RALQ, o que pode significar menor inserção do polímero na cadeia acrílica. Além disso, observa-se menor tamanho de partícula. Uma possível explicação para esse fato é a menor viscosidade obtida quando se utiliza a RALQ, indicando melhor compatibilidade com a solução de monômeros.

De uma forma geral o resultado obtido com a RALQ foi similar à RHC, em termos de aspecto da emulsão final e estabilidade, além do teor de coáguloⁱ. Estudos mais aprofundados seriam interessantes de forma a verificar outras diferenças entre as resinas, bem como desempenho na aplicação final, porém isso está fora do escopo da presente tese.

ⁱO teor de coágulo não pode ser medido, pois não foi feita a determinação de monômeros livres para a experiência com RALQ.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DO FILME

Nesta seção serão mostrados os resultados da caracterização dos filmes puros dos látices de poli[AB-co-MAM-co-AA] obtidos por polimerização em miniemulsão, comparando os agentes osmóticos hexadecano (HD) e a resina hidrocarbônica (RHC).

5.3.1. Dureza e tempo de secagem

A dureza ao longo do tempo de secagem do filme de látex utilizando os agentes osmóticos HD e RHC (4 e 12% sobre sólidos, respectivamente) foi avaliada.

Dureza é uma importante característica que vai influenciar diretamente as possíveis aplicações do produto. Para o caso de aplicação em tintas, a dureza vai influenciar características finais como resistência ao risco, aderência e resistência química e física, além do tempo de secagem.

A Figura 63 mostra as medidas de dureza (método König, ASTM D4366) em dependência do tempo após aplicação do filme de látex a temperatura ambiente. O filme foi aplicado com extensor de 150 μm sobre placa de vidro. Como pode ser visto, a dureza inicial do filme com RHC é maior. Tal resultado era esperado, uma vez que HD age como plastificante nas primeiras horas de secagem. Assim que o hexadecano evapora do filme, a dureza aumenta e após, aproximadamente 120 horas da aplicação, ambos os filmes (HD e RHC) apresentam durezas similares.

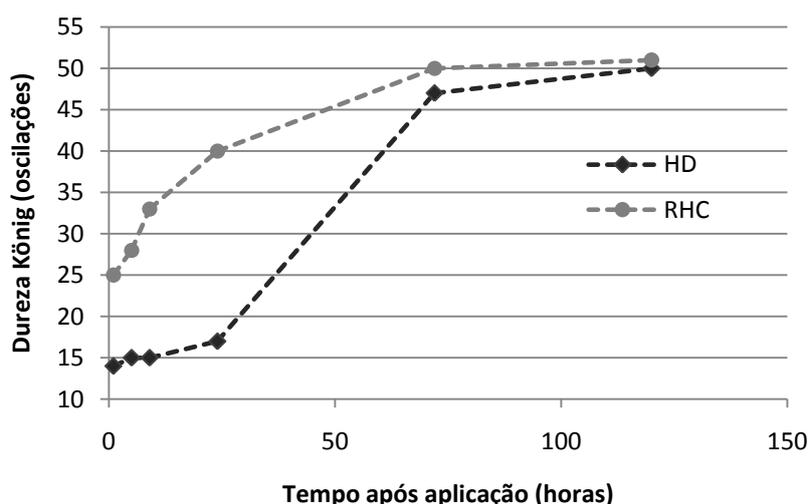


Figura 63. Dureza (ASTM D4366) em função de tempo após aplicação a temperatura ambiente de filmes de látex de poli[AB-co-MAM-co-AA] utilizando HD (exp. U720) e RHC (exp. U719) como agentes osmóticos. Concentrações 4 e 12% sobre sólidos respectivamente.

Como conclusão do resultado de dureza é possível afirmar que o efeito plastificante de HD apresenta influência negativa na secagem final da tinta. Esse fato é uma desvantagem evidente em processos de aplicação industrial, onde são utilizadas condições de secagem em estufa, o que implicaria maior consumo de energia. Entretanto, é possível que o HD favoreça a formação do filme a baixas temperaturas, auxiliando ou mesmo substituindo os agentes coalescentes utilizados na formulação de tinta. Porém estudos de temperatura mínima de formação e morfologia de filme seriam necessários de forma a chegar a uma conclusão definitiva a respeito.

Na próxima seção, um estudo sobre a morfologia encontrada para os filmes mostrará alguns fatos que sugerem que HD não auxilia de forma efetiva na formação de filme.

5.3.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy – AFM*) tem sido utilizada como poderosa ferramenta para estudo de superfícies poliméricas. Através dessa técnica a avaliação da morfologia e separação de fases é possível com resolução comparável à microscopia eletrônica, porém sem a necessidade de uso de tratamento superficial.¹⁹¹ A técnica tem sido extensivamente utilizada para estudo de látices. É possível, por exemplo, avaliar separação de fases de surfactantes¹⁹² a extensão da coalescência de partículas de látex durante a formação de filme¹⁹³ e a degradação do filme durante seu envelhecimento.¹⁹⁴

Os filmes dos látices preparados com HD e RHC foram caracterizados por AFM. Morfologias distintas foram encontradas e podem ser visualizadas nas Figura 64 e Figura 66.

As imagens dos filmes usando HD como agente osmótico (Figura 64) mostraram um padrão de partículas não coalescidas com diâmetros na faixa de 80 a 120 nm, próximas ao que foi obtido para o tamanho de partícula do látex utilizando medida de DLS. Entretanto, não foi observado craqueamento e, além disso, a rugosidade média observada foi de apenas 4,0 nm, sugerindo boa formação de filme. Apesar da baixa rugosidade, a aparência do filme assemelha-se ao que foi descrito na literatura como filmes de látex com alta Tg (ver Figura 65).^{192,195} As imagens de contraste de fase dos filme de látex com HD (Figura 67A) mostraram um padrão que assemelha-se a partículas esféricas justapostas. Trabalhos semelhantes relatam que é muito provável que os interstícios visualizados sejam domínios de surfactante.¹⁹²

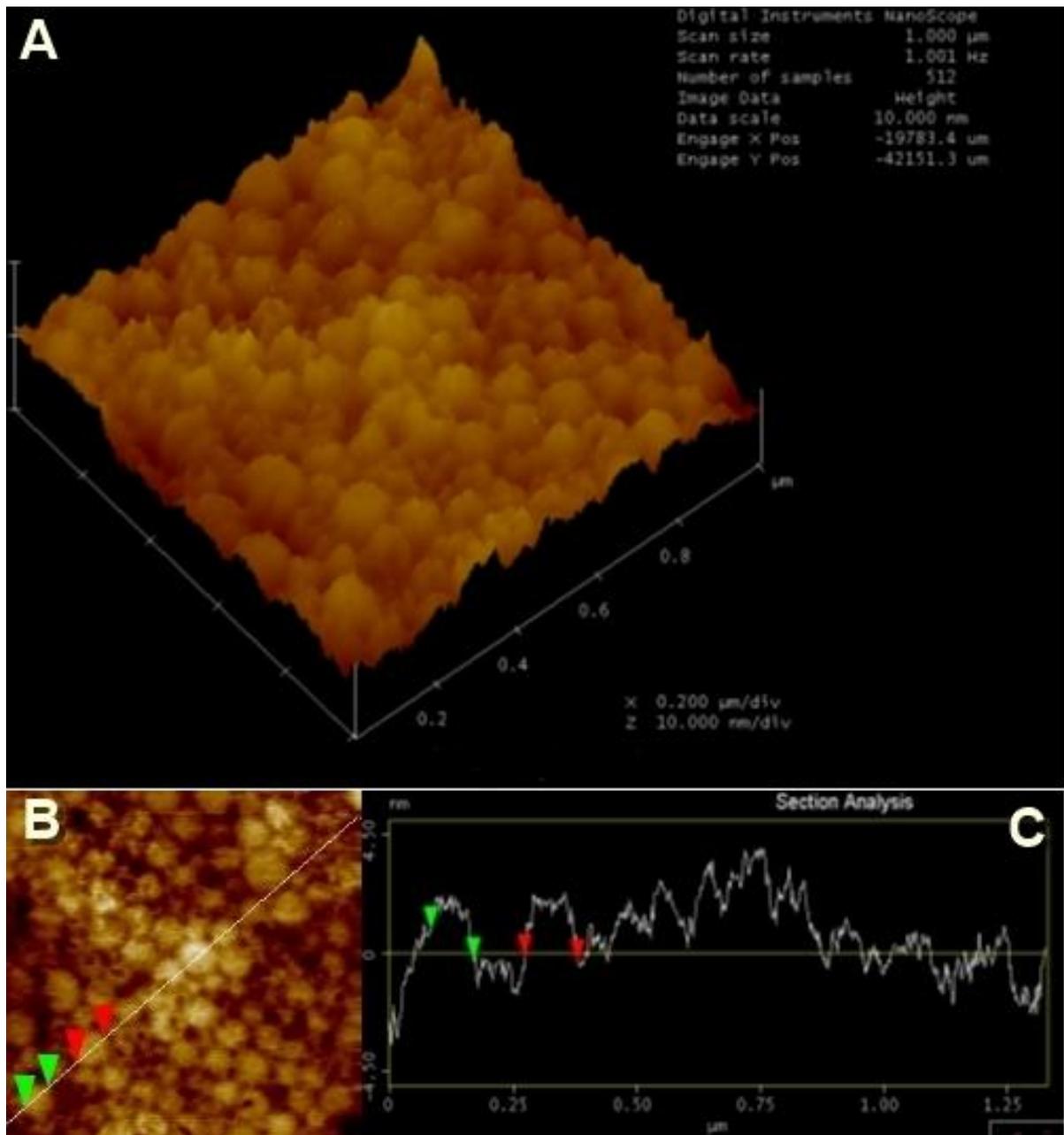


Figura 64. Imagens de AFM de filme de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando HD como agente osmótico. A = imagem topográfica tridimensional. B = imagem topográfica em bidimensional, partes mais claras indicam picos. C = seção transversal. As setas verdes e vermelhas, bem como a linha branca indicam o mesmo ponto de referência nas imagens B e C. Escalas: X/Y=1 μm ; Z=5nm.

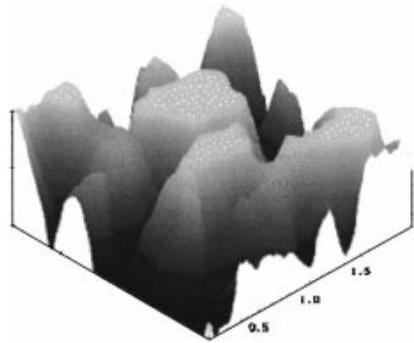


Figura 65. Imagem de microscopia de força atômica extraída da literatura de um filme de poli[EST-co-AB] com alta Tg. Fonte: Hellgren *et al.*¹⁹²

Por outro lado os filmes utilizando RHC mostraram morfologia bem diferente. Saliências em forma de elipse com tamanhos de 85 a 110 nm (eixo menor) e de 150 a 190 nm (eixo maior) podem ser visualizadas (Figura 27). Usando as imagens de contraste de fase (Figura 67B) é possível ver que estas elipses estão na verdade distribuídas homogeneamente ao longo de uma matriz de diferente composição. Postula-se que essas elipses sejam formadas majoritariamente por RHC (menor quantidade com relação ao polímero acrílico). Isso ocorreria em razão da possível incompatibilidade da RHC com a matriz acrílica devido a diferentes polaridades dos polímeros. Ao longo da matriz alguns interstícios de partículas podem ser vistos, porém de forma menos nítida quando comparado com os filmes de látex com HD.

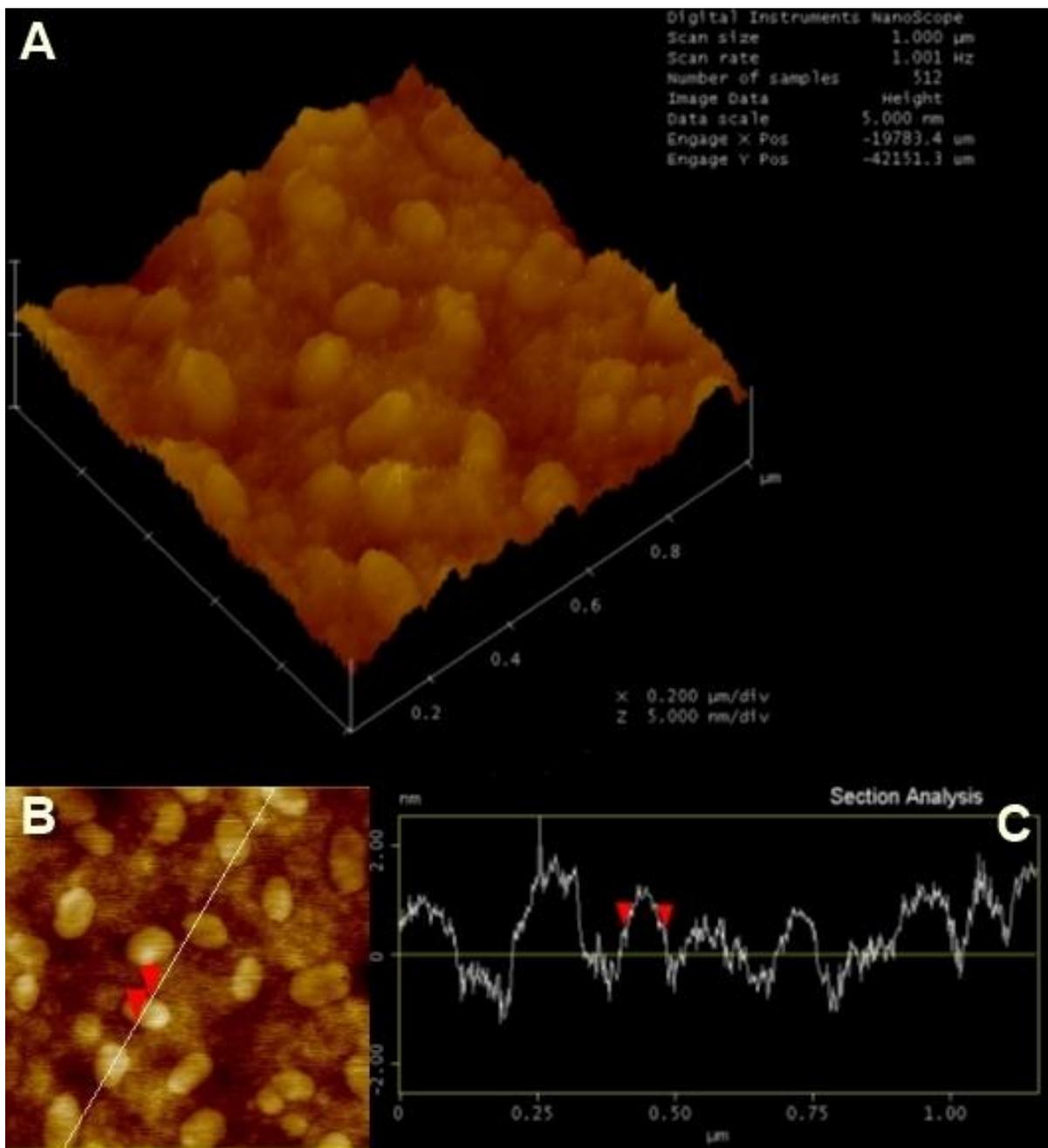


Figura 66. Imagens de AFM de filme de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando RHC como agente osmótico. A = imagem topográfica tridimensional. B = imagem topográfica bidimensional, partes mais claras indicam picos. C = seção transversal. As setas vermelhas, bem como a linha branca indicam o mesmo ponto de referência nas imagens B e C. Escalas: X/Y=1 μm ; Z=5nm.

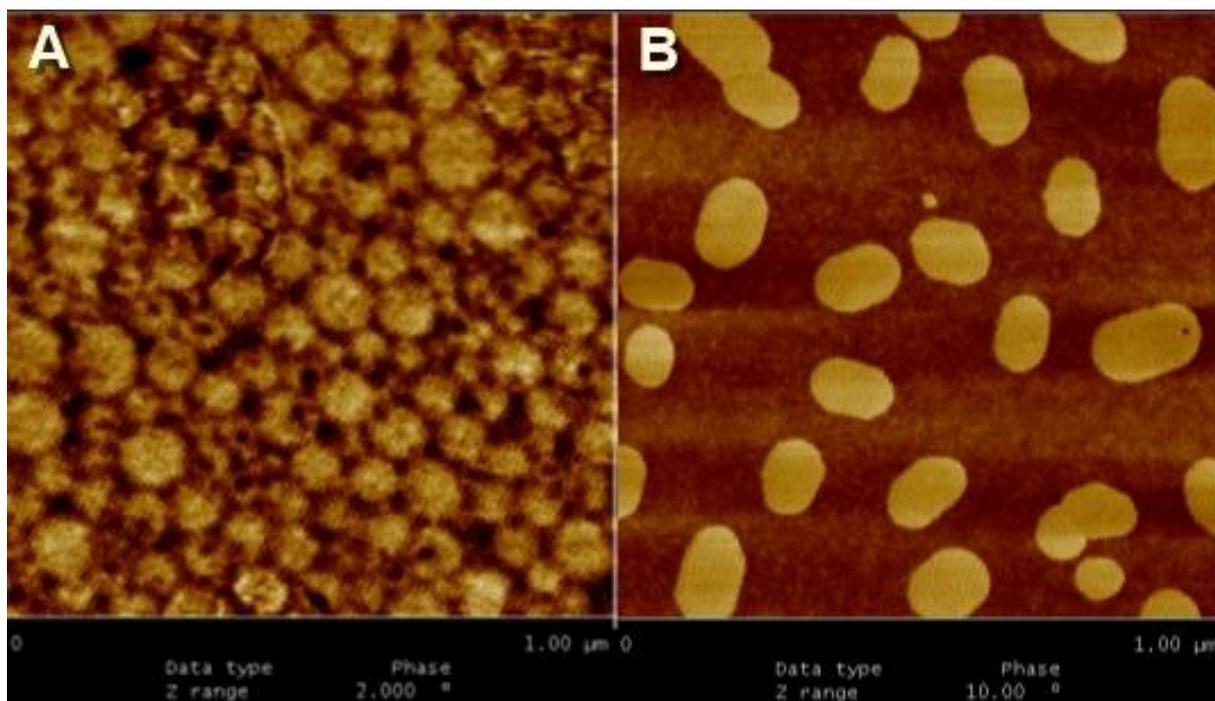


Figura 67. Imagens de AFM mostram contraste de fases de filmes de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando HD (imagem A) e RHC (imagem B) como agente osmótico. Escalas: X/Y=1 μ m.

Conforme já mencionado a Figura 67 mostra a imagem de contraste de fases. A possibilidade de analisar imagens de contraste de fases é uma extensão do AFM tradicional e tem emergido nos últimos 10 anos como importante ferramenta para caracterização de diferentes materiais.^{196,197} A técnica consiste em medir a força entre a extremidade (*tip*) e a superfície pela medição da deflexão do *cantilever* durante a obtenção de imagens topográficas (*tapping mode*), permitindo a obtenção de imagens simultâneas.¹⁹⁸ É possível distinguir diferentes fases em razão da diferença entre as forças de atração entre os materiais. A técnica tem sido chamada por alguns grupos de AFM Bimodal.¹⁹⁹⁻²⁰¹ A imagem mostrada na Figura 67 tem uma escala de 1 μ m e mostra as diferenças entre os látices com HD e RHC, conforme já mencionado nos parágrafos anteriores. Uma idéia mais geral da distribuição de fases nos filmes pode ser vista na Figura 68.

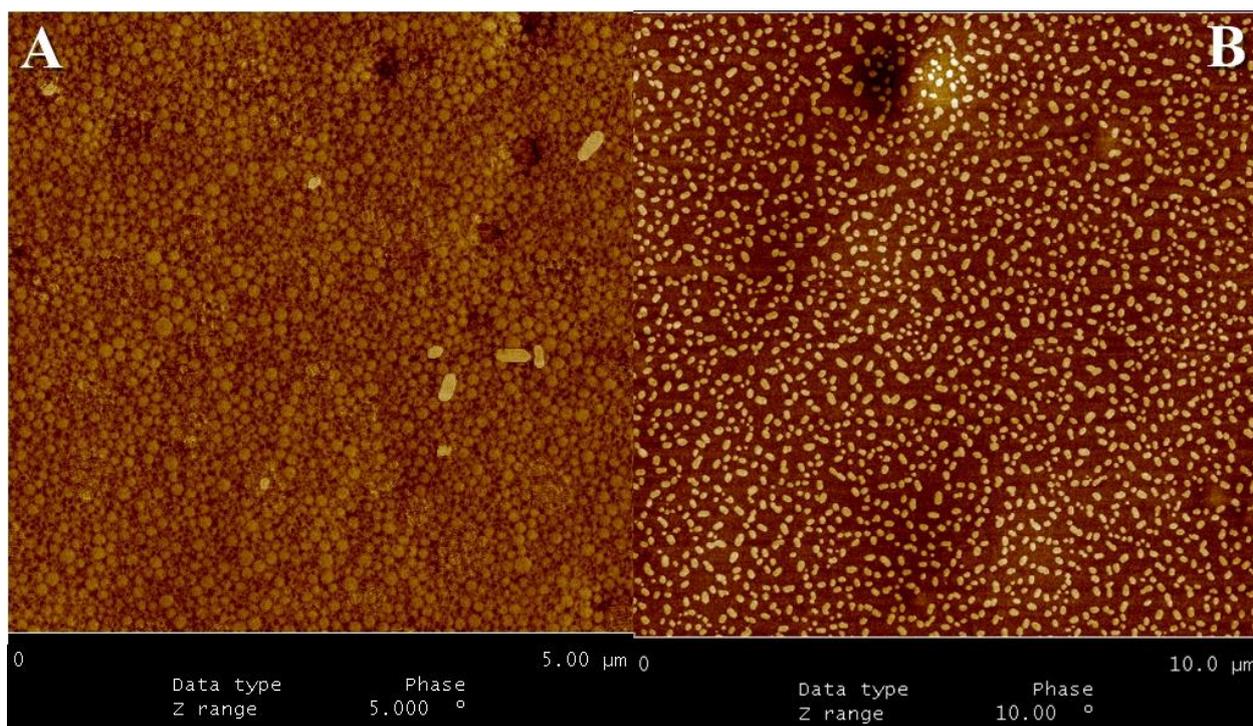


Figura 68. Imagens de AFM mostram contraste de fases de filmes de poli[AB-co-MAM-co-AA] usando HD (imagem A) e RHC (imagem B) como agente osmótico. Escalas: imagem A, X/Y=5 μm ; imagem B, X/Y=10 μm .

É possível verificar a similaridade dos resultados com o que foi obtido no trabalho de Canetta *et al.*¹²³, já mencionado na revisão bibliográfica desta tese. No trabalho os autores incorporaram uma resina hidrocarbônica, com concentrações parecidas a utilizada nesta tese, a um látex acrílico para uso em adesivos.

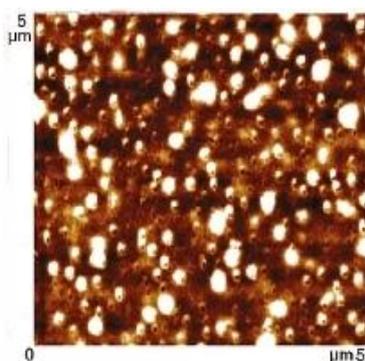


Figura 69. Imagens de AFM de contraste de fases de filme de látex acrílico utilizando resina hidrocarbônica no trabalho de Canetta *et al.*¹²³ Escala X/Y=5 μm .

Nesta seção foram observadas diferenças significativas entre o mecanismo de formação de filme utilizando os agentes osmóticos HD e RHC. Quando utilizado HD, o filme formado tem uma aparência mais típica, onde pode ser visto pequenos círculos justapostos,

indicando que a coalescência das partículas não foi 100%. Por outro lado, o filme com RHC mostrou nítida separação de fases, sugerindo incompatibilidade entre os componentes.

Na próxima seção será demonstrado como essas diferenças podem influenciar as propriedades finais através de aplicação dos látices sintetizados em tintas anticorrosivas.

5.4. UTILIZAÇÃO EM TINTAS ANTICORROSIVAS

O processo de polimerização em emulsão possibilita obter polímeros dispersos em água com várias aplicações, como, por exemplo, tintas anticorrosivas base-água, entre outras. Ao contrário de tintas arquitetônicas, tintas anticorrosivas requerem que o revestimento tenha propriedades de aderência, barreira e resistência química superiores. A polimerização em miniemulsão entra como ótima ferramenta para obter látices adequados para aplicação anticorrosiva, em razão do controle da composição da resina e possibilidade de introdução de monômeros e materiais altamente hidrofóbicos, como a resina hidrocarbônica (RHC) utilizada como agente osmótico nesta tese. Nesta seção será visto o desempenho da composição de látex obtida com a RHC, empregando o processo de pós-adição de surfactante, comparado com o látex usando o agente osmótico hexadecano (HD) e também com um látex referência de mercado, cuja principal indicação de uso é para tintas anticorrosivas.

5.4.1. Desempenho comparativo das tintas formuladas

As tintas preparadas (seção 4.3.11) foram então avaliadas em testes básicos de desempenho e os resultados podem ser vistos na Tabela 17.

Tabela 17. Desempenho das tintas com diferentes látices de Poli[AB-co-MAM-co-AA] obtidos por polimerização em miniemulsão com diferentes agentes osmóticos. Incluído resultados utilizando um látex comercial de referência (*benchmark*). Para todas as experiências a formulação de tinta utilizada foi a mesma. Resultados de tintas aplicadas sobre painéis de aço com extensor de 150 μm , após 7 dias de secagem a temperatura ambiente.

Descrição do latex utilizado	Camada seca obtida (μm)	Aderência (ASTM D3359)	Brilho (ASTM D523 – UB@60°/85°)	Dureza (ASTM D4360 – Número de Oscilações)
U720 (HD)	30-35	GR0	9/32	21
U719 (RHC)	35-45	GR0	9/25	19
Referência de mercado	30-34	GR0	14/38	14

Todos os filmes de tinta tiveram uma aparência homogênea e lisa. As camadas obtidas foram similares, o que possibilitou comparação direta entre os diferentes látices. Ótimos

resultados de aderência sobre o aço foram obtidos, o que é muito importante para aplicação anticorrosiva. O teste de aderência ASTM estabelece uma graduação de 0 a 5, onde “GR0” é 0% de área arrancada e “GR5” é 100% de área arrancada. O teste é feito cortando-se o filme em forma de grade e aderindo uma fita especial a esse corte, arrancando-se em seguida. Na Figura 70 um exemplo de resultado de teste é mostrado.

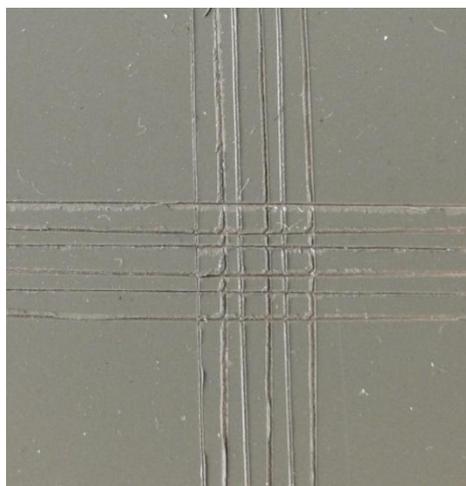


Figura 70. Exemplo de resultado de teste de aderência (GR0) utilizando norma ASTM D3359.

No entanto, algumas diferenças de brilho foram observadas. O brilho mais alto do látex comercial pode ser atribuído a menor dureza do polímero. Brilho mais baixo foi observado quando utilizado RHC, o que é provavelmente causado pela separação de fases determinada por AFM. As durezas de ambos os filmes preparados com os látices com HD e RHC tiveram dureza similar e ambos maiores que o látex comercial. De qualquer forma, todas as durezas podem ser consideradas baixas quando comparadas a resultados de tintas anticorrosivas base-solvente de alto desempenho, que normalmente tem durezas acima de 100 oscilações (por exemplo, tintas a base de poliuretano ou epóxi).

Pelos testes demonstrados nesta seção é possível ver que as formulações utilizando RHC e HD tiveram desempenho similar ou mesmo superior ao encontrado com látex de referência. Na próxima seção será possível verificar a resistência anticorrosiva das tintas e sua adequação para essa aplicação.

5.4.2. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Nesta seção serão apresentados os resultados das tintas formuladas com diversos látices obtidos por miniemulsão em comparação com látex comercial de referência (ver composições e camadas obtidas na seção 4.3.13.1). A Figura 71 apresenta o diagrama de Nyquist para dois corpos de prova pintados com tinta de igual composição (IE002) e com o mesmo tempo de imersão. Comparando os resultados das duplicatas (indicadas pelos sufixos “A” e “B”), todos os experimentos apresentaram um comportamento reprodutível, indicando que foi feito um tratamento uniforme na execução da pintura dos diferentes corpos de prova. Em função desse resultado, os corpos de prova de um conjunto foram analisados e sua duplicata foi utilizada apenas como um referencial de comportamento.

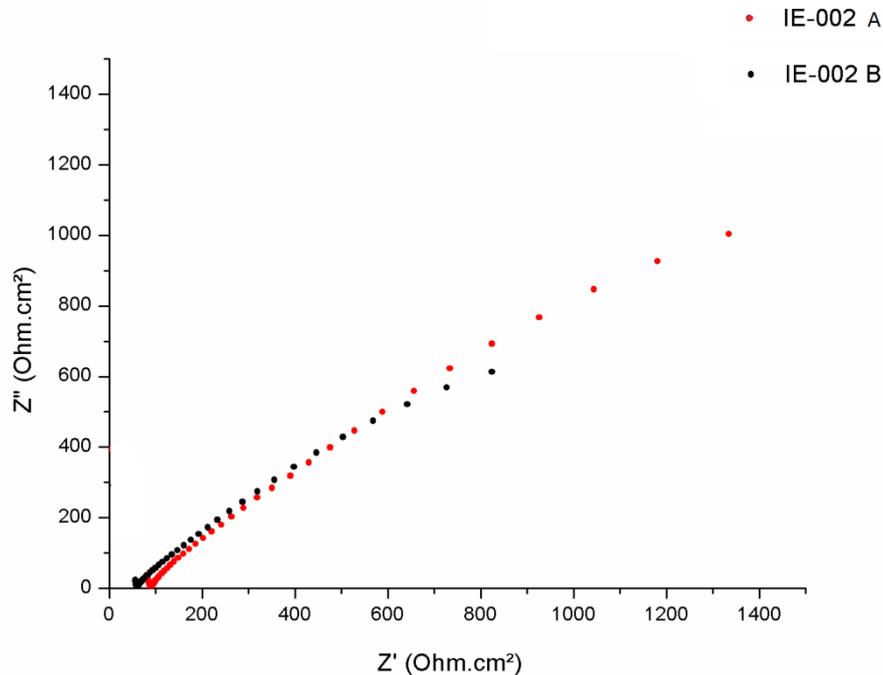


Figura 71. Reprodutibilidade dos ensaios de impedância eletroquímica.

5.4.2.1. Conclusões sobre as tintas IE002, IE003 e IE005

As figura 72, figura 73 e figura 74 apresentam a sobreposição dos diagramas de Nyquist obtidos para os corpos de prova pintados com as tintas IE002, IE003 e IE005, respectivamente, nos 1º, 2º, 7º, 14º e 28º dias de imersão. Independentemente da composição da tinta, no momento da imersão o diagrama de Nyquist apresenta um único arco capacitivo representado pelo circuito equivalente $R_s (R_f C_f)$, onde R_s é a resistência avaliada na alta

frequência e está relacionada com a condutividade da solução; R_f é a resistência da tinta à entrada de solução através de suas cadeias poliméricas e C_f é a capacitância do capacitor elétrico constituído pelo metal base e o eletrólito, com o filme de tinta como dielétrico. Esse resultado mostra que a solução não penetrou através da cadeia polimérica, que atua como barreira física ao meio. No segundo dia de imersão, o arco capacitivo é substituído por um arco na alta frequência e uma reta de Warburg, indicando a penetração de solução através das cadeias poliméricas da tinta. Com o tempo de imersão, a reta de Warburg domina o diagrama de impedância, mostrando a presença de um filme preenchido com solução e uma cinética de oxidação do metal base determinada pelo transporte de massa dos cátions metálicos e de solução através das cadeias poliméricas.

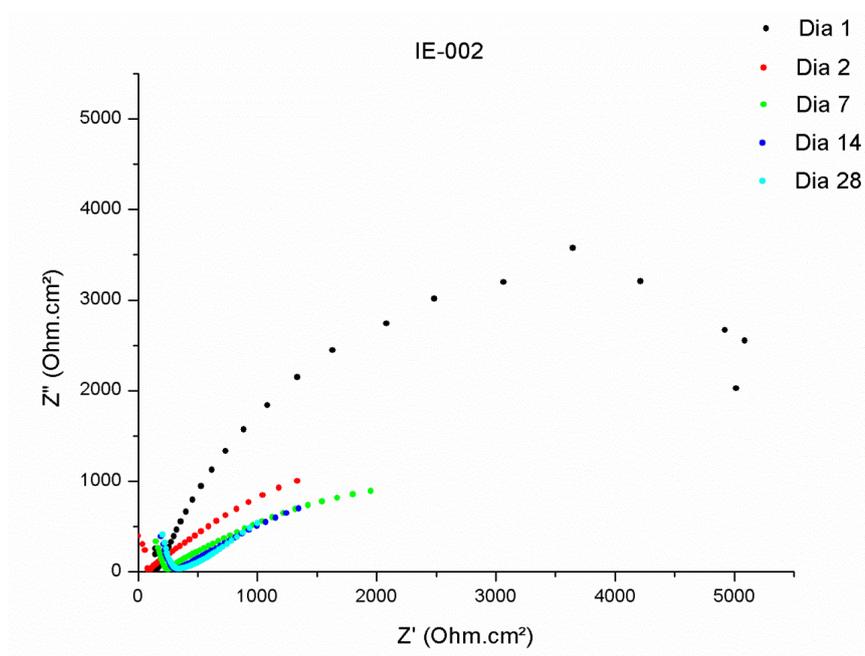


Figura 72. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-002, após 1, 2, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.

Para os corpos de prova pintados com a tinta IE002 (Figura 72), R_S se desloca para maiores valores de impedância real (Z') e a reta que representa a impedância de Warburg diminui de inclinação com o tempo de imersão, até o 4º dia. Após, os diagramas obtidos estão sobrepostos. Esses resultados indicam que a resistência da solução aumentou devido à formação de produtos de corrosão coloidais não dissociados junto à superfície metálica. A diminuição da inclinação da reta de Warburg é causada por contribuições de resistências ao transporte de massa, isto é, a resistência da solução próxima ao corpo de prova, a resistência à oxidação do metal e a resistência da tinta ($R_S + R_p + R_f$, respectivamente). Após 4 dias de

imersão, o somatório das resistências, aliado ao transporte de massa, controlam a cinética de corrosão do substrato metálico.

Os resultados para a tinta IE003 (Figura 73) são semelhantes aos anteriores, mas com menores valores de resistência total ($R_s + R_p + R_f$) e sem a estabilização mostrada pela tinta IE002, a partir do 4º dia de imersão. Provavelmente a presença de 4% de hexadecano na sua formulação altera o grau de adesão do filme ao substrato metálico por ser um líquido com alto ponto de ebulição e que não evapora totalmente durante a aplicação da tinta. Além disso, a ausência da resina RHC na composição deixa o filme menos hidrofóbico e mais susceptível à diminuição de resistência.

O mesmo comportamento também é observado para a tinta IE005, de formulação comercial (Figura 74), mas com menores valores de resistência e que diminuem gradativamente com o tempo de imersão, sem estabilização. O resultado obtido para a amostra comercial, similar à experiência IE003, é inesperado. Tal resina tem como principal aplicação a utilização em sistemas anticorrosivos, tendo sido desenvolvida pelo fabricante para esse fim específico. O desenho da resina utilizada nesta tese usa uma composição monomérica básica, onde não foi utilizada uma composição otimizada para garantir melhor resistência anticorrosiva. Este fato evidencia o potencial da técnica de polimerização em miniemulsão para este tipo de aplicação.

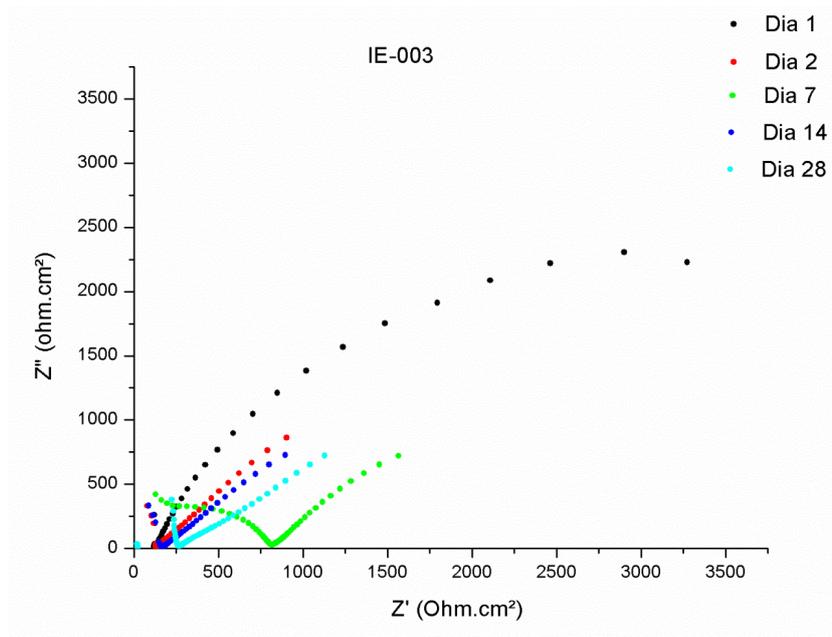


Figura 73. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-003, após 1, 2, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.

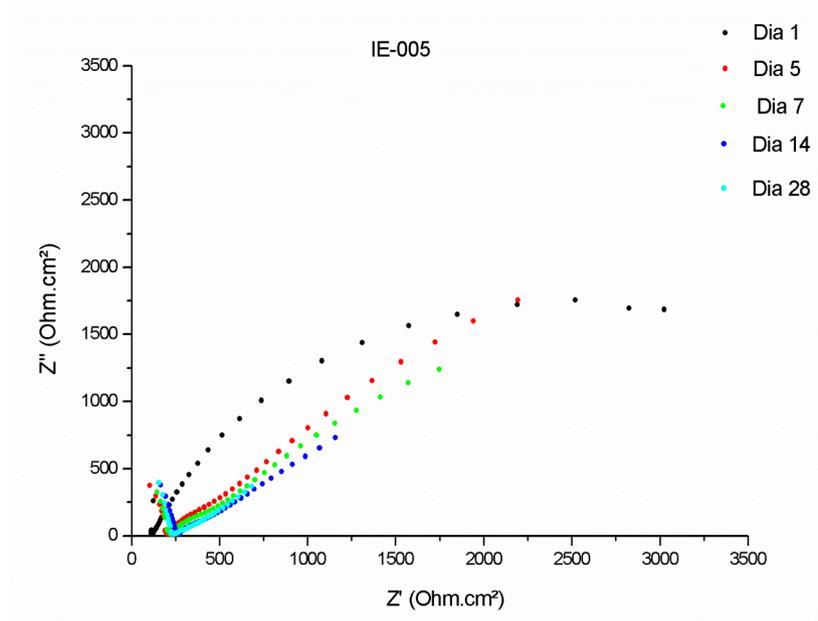


Figura 74. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-005, após 1, 2, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.

Como conclusão parcial tem-se que os corpos de prova de aço 1020 recobertos com tintas de formulação 12% de RHC e 0,364 g de SDS, com ou sem 4% de hexadecano, apresentam o mesmo comportamento quando imersos em solução de NaCl 3,5%. No

momento da imersão a tinta atua como uma barreira dielétrica entre o metal e a solução. Após o segundo dia de imersão, a corrosão do metal tem uma cinética controlada pelo transporte de massa dos cátions metálicos através das cadeias poliméricas, somada à resistência dos produtos de corrosão coloidais junto à solução, à resistência de transferência de carga para oxidação do metal na interface metal/tinta e à resistência da tinta à entrada de solução, atingindo uma estabilização entre o 4º e o 28º dia de imersão, quando os testes foram encerrados. A resistência à oxidação pode ser devido à presença de pigmentos anticorrosivos. Provavelmente, até o 4º dia de imersão ocorre a solubilização do surfactante, que é hidrofílico e passa para a solução, aumentando a área da superfície metálica exposta ao meio, o que provoca uma diminuição na resistência do filme e um aumento de sua capacitância. Uma vez solubilizado o SDS, a fração de RHC na composição da tinta aumenta. A resina RHC, de caráter hidrofóbico, segrega na superfície da tinta, tanto junto ao metal quanto junto à solução. Entre o metal e a tinta, partículas segregadas de RHC podem desempenhar função aderente que, aliado às propriedades anticorrosivas do pigmento anticorrosivo, garante a estabilização. A tinta IE003 apresenta menos estabilidade com o tempo de imersão e menor resistência por que o hexadecano não evapora totalmente, dificultando sua adesão à superfície metálica.

5.4.2.2. Comparação tintas IE006-1 e IE006-2

As Figura 75, Figura 76 e Figura 77 apresentam os diagramas de Nyquist para os corpos de prova de aço pintados com a tinta IE006, onde foi aplicada uma (IE006-1) ou duas demãos (IE006-2), respectivamente, ao longo do tempo de imersão. Para uma demão de tinta, o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo que diminui de diâmetro até o 4º dia de imersão (Figura 75). O circuito equivalente associado ao arco é dado por $R_S (R_f C_f)$. Com o tempo de imersão, R_S aumenta devido aos produtos coloidais de corrosão, que diminuem a condutividade da solução nas imediações do corpo de prova; a resistência do filme (R_f) diminui devido à entrada de solução entre as cadeias poliméricas e a capacitância do filme aumenta (C_f) devido à maior área da superfície metálica exposta à solução. No 7º dia de imersão (Figura 76), a tendência inverte, e a resistência do filme aumenta para valores da ordem de 10^7 ohm.cm^2 , enquanto a capacitância diminui para valores da ordem de 10^{-12} F/cm^2 . Provavelmente, a redução em 50% de surfactante em relação às tintas IE002 e IE003 diminuiu a área do metal base exposta à solução salina, quando o SDS solubiliza, causando menos danos à superfície metálica pela ação corrosiva do cloreto. Com isso, desenvolve-se

uma camada protetora entre o metal e a tinta devido a presença de pigmentos anticorrosivos, que protege o aço de forma mais efetiva, aliada à maior fração de RHC que, devido ao seu caráter hidrofóbico e aderente, mantém a camada de tinta mais fixada. O pigmento anticorrosivo atua como um inibidor de corrosão porque se reduz, a partir da oxidação do ferro.

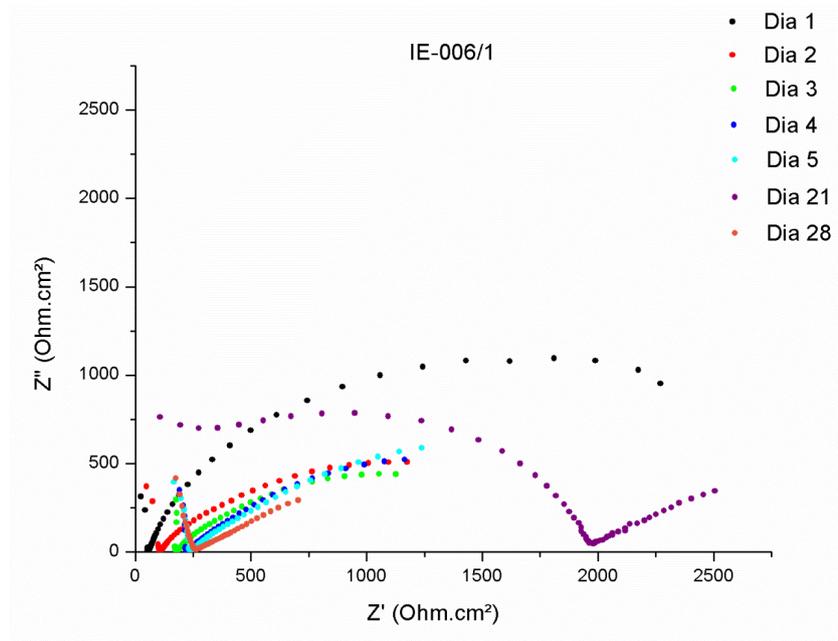


Figura 75. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-006, após 1, 2, 3, 4, 5, 21 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão. Uma demão.

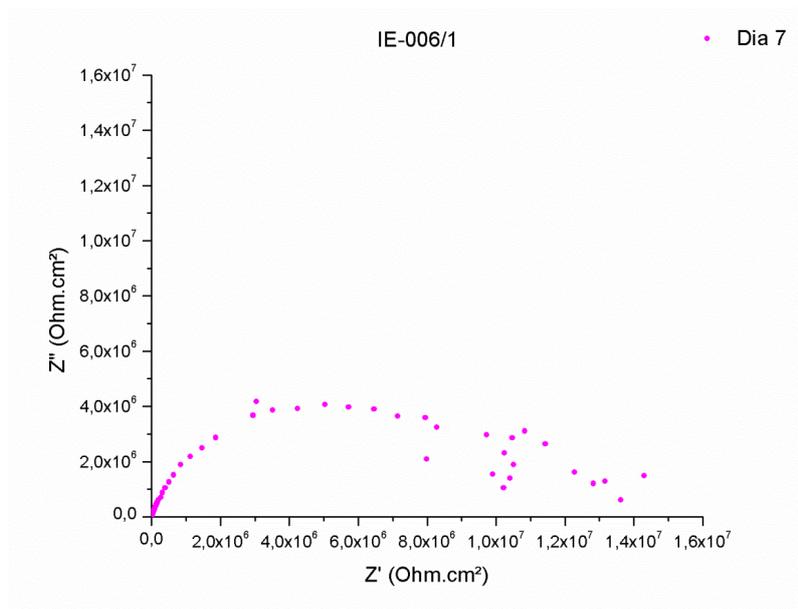


Figura 76. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-006, após 7 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão. Uma demão.

A formação de óxidos provenientes da reação do pigmento anticorrosivo com a superfície confere proteção ao substrato metálico sob a tinta. O resultado é o valor extremamente baixo de capacitância, comprovando a existência de uma barreira dielétrica entre o metal e a solução. Até o final do teste, o diagrama de Nyquist mantém o formato de um único arco capacitivo, indicando que a etapa determinante da cinética de oxidação do ferro é a transferência de carga Fe/Fe^{3+} na interface metal/camada de óxido+tinta, ou seja, o mecanismo de oxidação mudou, em relação às tintas IE002 e IE003. Para duas demãos de tinta (Figura 77), o efeito é mais marcante: a partir do 4º dia de imersão, a resistência do filme aumenta para valores da ordem de 10^9 ohm.cm² e sua capacitância também é da ordem de picofarad/cm². Para ambos os corpos de prova, a resistência diminui e a capacitância aumenta com o tempo de imersão, mostrando a penetração da solução e a ação do cloreto, que solubiliza os óxidos formados. Ainda assim, os valores de resistência são altos, da ordem de 10^3 ohm.cm² para uma demão e 10^5 ohm.cm² para duas demãos de tinta, após 28 dias de imersão.

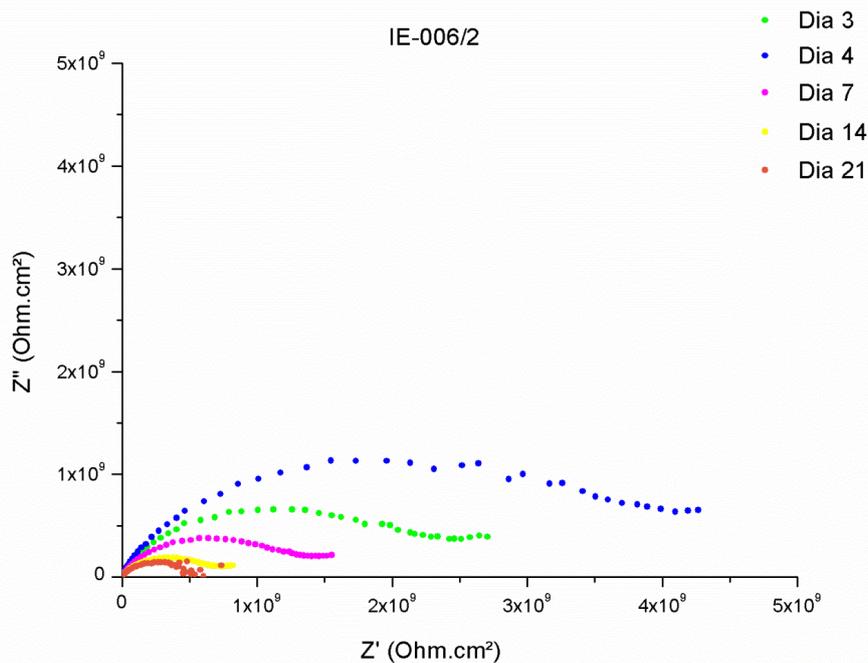


Figura 77. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE-006, após 3, 7, 14 e 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão. Duas demãos.

As Figura 78, Figura 79 e Figura 80 mostram os diagramas de Nyquist obtidos para os corpos de prova pintados com as tintas IE002, IE003 (com 4% de hexadecano), IE005 (comercial), IE006-1 (redução em 50% de surfactante e uma demão) e IE006-2 (redução em 50% de surfactante e duas demãos), após 14 dias de imersão em solução de cloreto. Os resultados mostram que tanto a impedância real quanto a imaginária apresentam valores próximos para os corpos de prova pintados com as tintas IE002, IE003 e IE005, mas são maiores para a tinta IE006, evidenciando sua mais eficiente propriedade anticorrosiva, mesmo com uma camada seca menor. Os valores de impedância real, Z' , mostram que a ordem crescente de resistência das tintas, após 14 dias de imersão, é IE003<IE005<IE002<IE006-1<IE006-2. A resistência está associada, principalmente, com o grau de adesão da tinta ao substrato metálico e com a porosidade do polímero, permitindo a entrada da solução e a corrosão do metal.

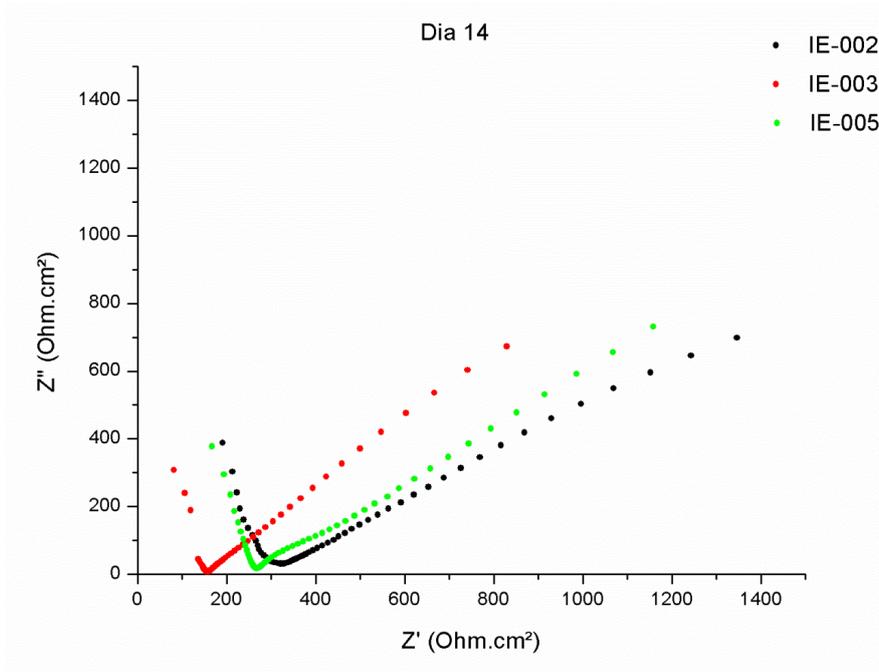


Figura 78. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com as tintas IE002, IE003 e IE005 após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.

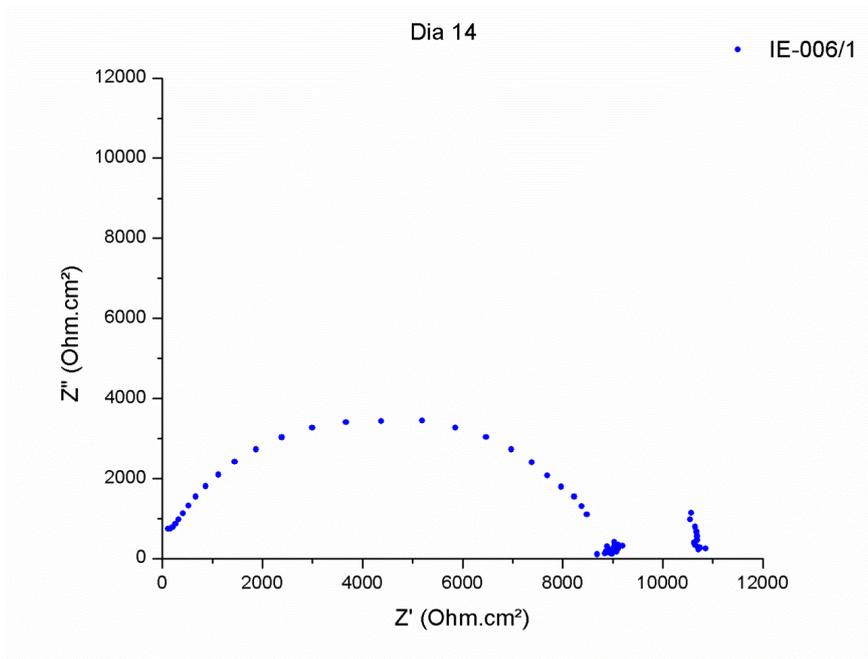


Figura 79. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE006 (uma demão) após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.

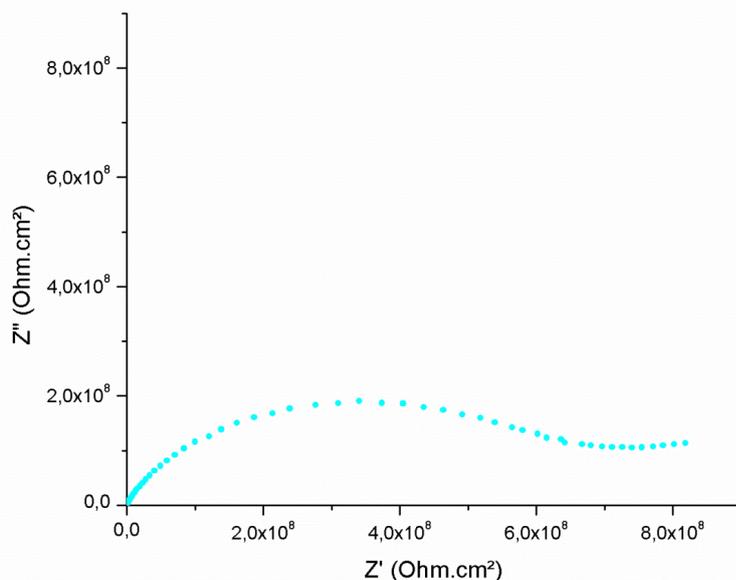


Figura 80. Diagramas de Nyquist para os corpos de prova pintados com a tinta IE006 (duas demãos) após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, no potencial de corrosão.

Como conclusão para os testes de EIS temos que os corpos de prova de aço 1020 recobertos com tintas de formulação 12% de RHC e com redução de 50% de surfactante (0,1824 g de SDS) apresentam um comportamento diverso em relação às formulações de tintas anteriores. Devido à menor quantidade de surfactante, uma menor área do metal base é exposta ao meio corrosivo quando este solubiliza, mantendo o filme de tinta mais aderido, devido à presença de RHC, e mais protetor. Após 3 dias de imersão, uma camada de óxido se deposita pela reação do pigmento anticorrosivo, a partir do filme, sobre a superfície do metal, conferindo propriedades anticorrosivas à tinta, que se mantém após 28 dias quando duas demãos de tinta são aplicadas sobre o corpo de prova. Os resultados evidenciam uma mudança no mecanismo de oxidação da base metálica: para tintas IE002, IE003 e IE005, a etapa determinante da cinética de oxidação é o transporte de massa através da rede polimérica, tanto no sentido de entrada de solução quanto de saída de produtos de corrosão. Para a tinta IE006, a etapa determinante é a energia de ativação para a transferência de carga Fe/Fe^{3+} na interface metal/tinta, devido à adesão mais eficiente da camada óxido + tinta. A ordem crescente de resistência das tintas, após 14 dias de imersão, é $IE003 < IE005 < IE002 < IE006-1 < IE006-2$. A resistência está associada, principalmente, com

o grau de adesão da tinta ao substrato metálico e com a porosidade do polímero, permitindo a entrada da solução e a corrosão do metal.

6. CONCLUSÕES

A avaliação de RHC como agente osmótico mostrou sua adequação a utilização como agente osmótico na polimerização em miniemulsão de AB, MAM e AA.

Foi verificado que, tanto no processo utilizando HD como RHC havia alta formação de grumos durante a polimerização. O processo então foi alterado através de nova adição de surfactante após o ultrassom, o que diminui a quantidade de grumos. Porém, foi observado que com esse processo há um incremento de característica de polimerização em macroemulsão. De qualquer forma esse fato não foi prejudicial uma vez que a incorporação de RHC não foi prejudicada.

O desempenho foi comparado com HD, e verificou-se as seguintes vantagens e desvantagens (Tabela 18):

Tabela 18. Comparação de HD e RHC como agentes osmóticos.

Resina Hidrocarbônica (RHC)	n-Hexadecano (HD)
Quantidade mínima para manter estabilidade do sistema: 12%	Quantidade utilizada 4%
Distribuição do tamanho de gota e partícula similares	
Menor tendência ao efeito de <i>Ostwald ripening</i> (OR).	Maior tendência a OR, porém ainda adequado para uso como agente osmótico.
Pode ser utilizado como agente de transferência de cadeia durante a polimerização	Massa molar não é afetada.
Secagem do látex mais rápida	Secagem mais lenta, em razão de retenção de HD no filme
Morfologia do filme lisa, porém com separação de fases	Morfologia do filme com aspecto mostrando coalescência incompleta

Foi possível comparar também RHC com uma resina alquílica (RALQ). Foi verificado valores similares para tamanho de partícula, porém RALQ não apresentou indícios de transferência de cadeia.

Na avaliação em tinta, HD e RHC apresentaram desempenhos similares, exceto pelo tempo de secagem, onde RHC mostrou secagem mais rápida. Comparando propriedades de

filme de tinta seca com uma tinta feito com látex padrão de mercado, verificou-se resultados de aderência similares sobre painel de aço. RHC apresentou menor brilho, provavelmente causado pela separação de fases do filme, observado por AFM, porém ainda adequado para uso em tinta anticorrosiva. Apesar da dureza inicial ser mais baixa para HD, ao final de sua evaporação, as durezas medidas foram similares para HD e RHC. A dureza da tinta com a resina padrão de mercado foi mais baixa, que explica o brilho mais alto medido.

Na avaliação de resistência anticorrosiva por *EIS*, verificou-se desempenho similar a resina padrão de mercado tanto para HD quanto RHC, utilizando quantidade de surfactante padrão (total 3,5% em massa sobre sólidos). Um látex com RHC com teor de surfactante de 1,7% foi testado e o resultado de resistência anticorrosiva foi superior.

Pelo exposto, conclui-se que a polimerização em miniemulsão é adequada para síntese de látex acrílico e sua utilização em tintas anticorrosivas a base de água, especialmente quando utilizado RHC como agente osmótico, onde se pôde aliar secagem a um bom desempenho anticorrosivo, na medida que a polimerização em miniemulsão permite a utilização de concentrações baixas de surfactante.

O trabalho abre uma frente para a exploração da tecnologia de polimerização em miniemulsão para tintas anticorrosivas. O resultado obtido de resistência anticorrosiva frente a uma resina padrão de mercado, traz novas possibilidades de aumento de desempenho de revestimentos a base de água para essa aplicação.

Como sequência, abaixo seguem sugestões de novos trabalhos:

- Avaliação das propriedades da tinta com teores mais altos de RHC;
- Avaliação de outros tipos de resinas hidrocarbônicas e mesmo outras tecnologias de resina como, por exemplo, resinas epóxi;
- Avaliação de outros surfactantes (ou misturas);
- Desenvolvimento de *scale up* do processo para viabilização de produção industrial;
- Aprofundar o entendimento das diferenças de estabilidade encontradas para os processos de pós e pré-adição de surfactante;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vratsanos, L. A. *J. Coat. Technol.* **2002**, 74, 61-65.
2. Jotischky, H. *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions* **2001**, 84, 11-20.
3. Strametz, H. *Prog. Org. Coat.* **1992**, 20, 447-457.
4. Landfester, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 4488-4507.
5. Wicks, Z. W. J., F. N. ; Pappas, S. P., *Organic Coatings*, John Wiley, **2007**.
6. Nabih, N.; Herrmann, U.; Glasser, G.; Lieberwirth, I.; Landfester, K.; Taden, A. *Prog. Org. Coat.* **2013**, 76, 555-562.
7. Shoaf, G. L. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33, 1788-1796.
8. Barrios, S. B. in *Programa de Pós Graduação em Química*; UFRGS, Porto Alegre, 2008, p 143.
9. Hare, C. H., *Protective Coatings - Fundamentals of Chemistry and Composition*, Technology Publishing Company, Pittsburgh, **1994**.
10. Odian, G., *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
11. Blackley, D. C., *Polymer Lattices: Science and Technology, Second Edition, Volume I: Fundamental Principles*, Chapman & Hall, **1997**.
12. Felton, L. A. *Int J Pharm* **2013**, 457, 423-427.
13. Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, 86, 195-267.
14. Vanderhoff, J. W.; Bradford, E. B.; Carrington, W. K. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1973**, No. 41, 155-174.
15. Poehlein, G. W.; Vanderhoff, J. W.; Witmeyer, R. J. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1975**, 16, 268-273.
16. Croll, S. *Journal of Coatings Technology* **1986**, 58, 41-49.
17. Sheetz, D. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, 9, 3759-&.
18. Ludwig, I.; Schabel, W.; Kind, M.; Castaing, J. C.; Ferlin, P. *Aiche Journal* **2007**, 53, 549-560.
19. Jensen, D.; Morgan, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2845-2849.
20. Eckersley, S.; Rudin, A. *J. Coat. Technol.* **1990**, 62, 89-100.
21. Brodnyan, J. G.; Konen, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, 8, 687-697.
22. Kast, H. *Makromol. Chem., Suppl.* **1985**, 10-11, 447-461.
23. Eckersley, S. T.; Rudin, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 1369-1381.
24. Sullivan, D. A. *J. Paint Technol.* **1975**, 47, 60-67.
25. Winnik, M. A.; Wang, Y.; Haley, F. *J. Coat. Technol.* **1992**, 64, 51-61.
26. Arendt, W. D.; McBride, E. L. *CoatingsTech* **2011**, 8, 26-33.
27. Bohling, J.; Doll, P.; Aviles, R. *FATIPEC Congr.* **2010**, 30th, 377-387.
28. Bohling, J. C.; Manna, K. R.; Doll, P.; Maurice, A.; Frattarelli, D., *Low odor compositions containing esterases and low odor coating compositions*, EP2336240A1, **2011**.
29. Butt, J. R.; Joshi, M.; Strepka, A. M. *Proc. Int. Waterborne, High-Solids, Powder Coat. Symp.* **2010**, 37th, 31-45.
30. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 93-146.
31. Chou, Y.; Elaasser, M.; Vanderhoff, J. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1980**, 1, 129-150.
32. Antonietti, M.; Landfester, K. *Prog. Org. Coat.* **2002**, 27, 689-757.
33. Reimers, J. L.; Schork, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 251-262.
34. Schork, F.; Poehlein, G.; Wang, S.; Reimers, J.; Rodrigues, J.; Samer, C. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 153, 39-45.

35. Manea, M.; Chemtob, A.; Paulis, M.; de, I. C. J. C.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M. *AIChE J.* **2008**, *54*, 289-297.
36. El-Jaby, U.; Farzi, G.; Bourgeat-Lami, E.; Cunningham, M.; McKenna, T. F. L. *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 77-84.
37. Kabalnov, A. S.; Shchukin, E. D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *38*, 69-97.
38. Rodrigues, J.; Schork, F. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66*, 1317-1324.
39. Tadros, T.; Izquierdo, R.; Esquena, J.; Solans, C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108*, 303-318.
40. Asua, J. M. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1283-1346.
41. Anton, N.; Benoit, J. P.; Saulnier, P. *Journal of Controlled Release* **2008**, *128*, 185-199.
42. Walstra, P. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 333-349.
43. Abismail, B.; Canselier, J.; Wilhelm, A.; Delmas, H.; Gourdon, C. *Ultrasonics Sonochemistry* **1999**, *6*, 75-83.
44. Urban, K.; Wagner, G.; Schaffner, D.; Roglin, D.; Ulrich, J. *Chemical Engineering & Technology* **2006**, *29*, 24-31.
45. Aramendia, E.; Barandiaran, M. J.; Grade, J.; Blease, T.; Asua, J. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1552-1559.
46. Jeng, J.; Dai, C.-A.; Chiu, W.-Y.; Chern, C.-S.; Lin, K.-F.; Young, P.-Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4603-4610.
47. Keddie, J. L. *Materials Science & Engineering R-Reports* **1997**, *21*, 101-170.
48. Everett, D. H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, **1988**.
49. Kabalnov, A.; Wennerstrom, H. *Langmuir* **1996**, *12*, 276-292.
50. Bancroft, W. D. *J. Phys. Chem.* **1913**, *17*, 501.
51. Bancroft, W. D. *J. Phys. Chem.* **1915**, *19*, 275.
52. Griffin, W. D. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311.
53. Griffin, W. D. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1954**, *5*, 249.
54. Shinoda, K.; Friberg, S., *Emulsions and Solubilization*, John Wiley & Sons, **1986**.
55. Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena, 2nd ed*, Academic Press., **1963**.
56. Davies, J. T. *Recent Progr. Surface Sci.* **1964**, 129-167.
57. Nazarzadeh, E.; Anthonypillai, T.; Sajjadi, S. *J Colloid Interface Sci* **2013**, *397*, 154-162.
58. Kabalnov, A. S.; Pertzov, A. V.; Shchukin, E. D. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *118*, 590-597.
59. Kelvin, W. T. L. *Proceedings of the Royal Society* **1871**, *7*.
60. Ostwald, W. F. *Z. Physik. Chem.* **1900**, *34*.
61. Kabalnov, A. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2001**, *22*, 1-12.
62. Qi, G.; Schork, F. *Langmuir* **2006**, *22*, 9075-9078.
63. Taylor, P. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *75*, 107-163.
64. Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 35-50.
65. Wagner, C. *Zeitschrift Fur Elektrochemie* **1961**, *65*, 581-591.
66. Wilke, C.; Chang, P. *Aiche Journal* **1955**, *1*, 264-270.
67. Higuchi, W. I.; Misra, J. *J. Pharm. Sci.* **1962**, *51*, 459-466.
68. Wooster, T. J.; Golding, M.; Sanguansri, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 12758-12765.
69. Kabalnov, A. S.; Pertzov, A. V.; Shchukin, E. D. *Colloids and Surfaces* **1987**, *24*, 19-32.
70. Hoang, T.; La, V.; Deriemaeker, L.; Finsy, R. *Langmuir* **2001**, *17*, 5166-5168.
71. Dimitrova, T.; Leal-Calderon, F. *Langmuir* **1999**, *15*, 8813-8821.

72. Deminiere, B.; Colin, A.; Leal-Calderon, F.; Muzy, J.; Bibette, J. *Physical Review Letters* **1999**, *82*, 229-232.
73. Wang, H.; Davis, R. *J Colloid Interface Sci* **1993**, *159*, 108-118.
74. Schimitt, V.; Arditty, S.; Leal-Calderon, F. in *Emulsions: Structure and Interactions*; D. N. Petsev, Ed.; Elsevier Academic Press, 2004, p 607-639.
75. Webster, A. J.; Cates, M. E. *Langmuir* **1998**, *14*, 2068-2079.
76. Webster, A. J.; Cates, M. E. *Langmuir* **2001**, *17*, 595-608.
77. Kabalnov, A. S.; Makarov, K. N. *Colloid Journal of the Ussr* **1990**, *52*, 589-595.
78. Kabalnov, A. S.; Makarov, K. N.; Pertzov, A. V.; Shchukin, E. D. *J Colloid Interface Sci* **1990**, *138*, 98-104.
79. Buscall, R.; Davis, S. S.; Potts, D. C. *Colloid Polym. Sci.* **1979**, *257*, 636-644.
80. Davis, S. S.; Round, H. P.; Purewal, T. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 508-511.
81. Taylor, P. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *99*, 175-185.
82. Soma, J.; Papadopoulos, K. D. *J Colloid Interface Sci* **1996**, *181*, 225-231.
83. Meliana, Y.; Cala, N. A.; Lin, C. T.; Chern, C. S. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2010**, *31*, 1568-1573.
84. Tauer, K. *Polymer* **2005**, *46*, 1385-1394.
85. Chern, C. S.; Chen, T. J. *Colloid and Polymer Science* **1997**, *275*, 546-554.
86. Back, A.; Schork, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 819-833.
87. Wang, S.; Schork, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 2157-2164.
88. Kermabon-Avon, G.; Bressy, C.; Margailan, A. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 1208-1216.
89. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222-5228.
90. Leiza, J. R.; Sudoi, E. D.; ElAasser, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 1797-1809.
91. Dearbina, L. L.; Asua, J. M. *Polymer* **1992**, *33*, 4832-4837.
92. Masa, J. A.; Forcada, J.; Asua, J. M. *Polymer* **1993**, *34*, 2853-2859.
93. Ouzineb, K.; Graillat, C.; McKenna, T. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 745-752.
94. Schneider, M.; Claverie, J.; Graillat, C.; McKenna, T. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1878-1896.
95. Schneider, M.; Graillat, C.; Guyot, A.; McKenna, T. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1897-1915.
96. Schneider, M.; Graillat, C.; Guyot, A.; McKenna, T. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1916-1934.
97. Schneider, M.; Graillat, C.; Guyot, A.; Betremieux, I.; McKenna, T. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1935-1948.
98. Alduncin, J.; Forcada, J.; Asua, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2256-2261.
99. Reimers, J.; Schork, F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 1085-1087.
100. Gardon, J. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1970**, 77-&.
101. Poehlein, G. *British Polymer Journal* **1982**, *14*, 153-158.
102. Luo, Y. W.; Schork, F. J. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 3200-3211.
103. Ghazaly, H.; Daniels, E.; Dimonie, V.; Klein, A.; El-Aasser, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 1721-1730.
104. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2679-2683.
105. Roland, I.; Piel, G.; Delattre, L.; Evrard, B. *Int. J. Pharm.* **2003**, *263*, 85-94.

106. Villanova, J. C. O.; Ayres, E.; Reis, M. O.; Orefice, R. L. *Polymer Bulletin* **2012**, *68*, 931-948.
107. Fryd, M. M.; Mason, T. G. in *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 63*; M. A. Johnson and T. J. Martinez, Eds., 2012, p 493-518.
108. Azad, A.; Ugelstad, J.; Fitch, R.; Hansen, F. *Acs Symposium Series* **1976**, 1-23.
109. Antonietti, M.; Hentze, H. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 840.
110. Putlitz, B.; Hentze, H.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 3214-3220.
111. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2679-2683.
112. Chern, C.; Liou, Y. *Polymer* **1999**, *40*, 3763-3772.
113. Capek, I. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *145*, 1-55.
114. Lim, M.; Chen, H. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 1818-1827.
115. Chern, C. S.; Chen, T. J. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *138*, 65-74.
116. Tang, P.; Sudol, E.; Adams, M.; Elaasser, M.; Asua, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2019-2028.
117. Cao, Z.; Schrade, A.; Landfester, K.; Ziener, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2382-2394.
118. Landfester, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 896-936.
119. Choi, Y.; Elaasser, M.; Sudol, E.; Vanderhoff, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2973-2987.
120. Wang, S.; Schork, F.; Poehlein, G.; Gooch, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 2069-2076.
121. Lin, C.-T.; Wu, J.-M.; Chern, C.-S. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *434*, 178-184.
122. Shoaf, G.; Stockl, R. *Polymer Reaction Engineering* **2003**, *11*, 319-334.
123. Canetta, E.; Marchal, J.; Lei, C.; Deplace, F.; Konig, A.; Creton, C.; Ouzineb, K.; Keddie, J. *Langmuir* **2009**, *25*, 11021-11031.
124. Lopez, A.; Chemtob, A.; Milton, J. L.; Manea, M.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Theisinger, S.; Landfester, K.; Hergeth, W. D.; Udagama, R.; McKenna, T.; Simal, F.; Asua, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6289-6297.
125. Gabriel, G.; Souza, A. J. O.; Ferreira, E. S. Proc. 8° Congresso Brasileiro de Polímeros, Água de Lindóia, **2005**.
126. Creton, C.; Papon, E. *Mrs Bulletin* **2003**, *28*, 419-421.
127. Jovanovic, R.; Ouzineb, K.; McKenna, T. F.; Dube, M. A. *Macromol. Symp.* **2004**, *206*, 43-56.
128. Class, J.; Chu, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 815-824.
129. Comyn, J. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1995**, *15*, 9-14.
130. Candau, F.; Holtzschler, C. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1989**, *86*, 2095-2110.
131. Antonietti, M.; Basten, R.; Lohmann, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 441-466.
132. Hecht, L. L.; Schoth, A.; Munoz-Espi, R.; Javadi, A.; Koehler, K.; Miller, R.; Landfester, K.; Schuchmann, H. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 812-823.
133. Candau, F.; Papon, M.; Anquetil, J. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *153*, 47-59.
134. Solans, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Azemar, N.; Garcia-Celma, M. J. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2005**, *10*, 102-110.
135. Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1159-1168.

136. Landfester, K.; Bechthold, N.; Forster, S.; Antonietti, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 81-84.
137. Gibaud, S.; Attivi, D. *Expert Opinion on Drug Delivery* **2012**, *9*, 937-951.
138. Bourcier, S.; Vancaeyzeele, C.; Vidal, F.; Fichet, O. *Polymer* **2013**, *54*, 4436-4445.
139. Arshady, R. *Colloid and Polymer Science* **1992**, *270*, 717-732.
140. VivaldoLima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 939-965.
141. Zhang, S. Y.; Li, S. J.; Luo, X. W.; Zhou, W. F. *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 2037-2041.
142. Amalvy, J. I. *Pigm. Resin Technol.* **1998**, *27*, 20-27.
143. Swartz, N. A.; Clare, T. L. *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 199-206.
144. Walter, G. W. *Corrosion Science* **1986**, *26*, 681-703.
145. Amirudin, A.; Thierry, D. *Prog. Org. Coat.* **1995**, *26*, 1-28.
146. Buller, M.; Mayne, J. E. O.; Mills, D. J. *Journal of the Oil & Colour Chemists Association* **1976**, *59*, 351-355.
147. Mansfeld, F. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1533-1544.
148. Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Cano, M. J.; Osuna, R. M.; Marcos, M. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 164-168.
149. Potvin, E.; Brossard, L.; Larochelle, G. *Progress in Organic Coatings* **1997**, *31*, 363-373.
150. Soer, W. J.; Ming, W.; Koning, C. E.; van, B. R. A. T. M.; Mol, J. M. C.; Terryn, H. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *65*, 94-103.
151. Soer, W. J.; Ming, W.; Klumperman, B.; Koning, C.; van Benthem, R. *Polymer* **2006**, *47*, 7621-7627.
152. Destrieri, M. D.; Vogelsang, J.; Fedrizzi, L.; Deflorian, F. *Progress in Organic Coatings* **1999**, *37*, 69-81.
153. Posner, R.; Wapner, K.; Amthor, S.; Roschmann, K. J.; Grundmeier, G. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 37-44.
154. Polpanich, D.; Tangboriboonrat, P.; Elaissari, A. *Colloid and Polymer Science* **2005**, *284*, 183-191.
155. dos, S. Z. M.; Wanderley, N. A. O.; Dantas, T. N. C.; Pereira, M. R.; Fonseca, J. L. C. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3314-3324.
156. Qie, L.; Dube, M. A. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2010**, *30*, 654-664.
157. Barros, N. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E., *Como Fazer Experimentos*, Unicamp, Campinas, **2003**.
158. Weiss, J.; Cancelliere, C.; McClements, D. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 6833-6838.
159. Bechthold, N.; Landfester, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682-4689.
160. McClements, D. J.; Henson, L.; Popplewell, L. M.; Decker, E. A.; Choi, S. J. *J. Food Sci.* **2012**, *77*, C33-C38.
161. Schork, F.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J.; Butte, A.; Fontenot, K.; Okubo, M. *Polymer Particles* **2005**, *175*, 129-255.
162. Mouran, D.; Reimers, J.; Schork, F. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1073-1081.
163. Wang, S.; Poehlein, G.; Schork, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 595-603.
164. Lansalot, M.; Farcet, C.; Charleux, B.; Vairon, J. P.; Pirri, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7354-7360.
165. Bradley, M.; Prescott, S.; Schoonbrood, H.; Landfester, K.; Grieser, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6346-6351.
166. Xie, J.; Lu, D.; Zhao, Q.; Yuan, T.; Guan, R. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 929-937.

167. Slawinski, M.; Schellekens, M. A. J.; Meuldijk, J.; Van Herk, A. M.; German, A. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *76*, 1186-1196.
168. Slawinski, M.; Meuldijk, J.; Van Herk, A. M.; German, A. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 875-885.
169. Oliveira, M. P.; Giordani, D. S.; Santos, A. M. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 1196-1205.
170. Santos, A. M.; McKenna, T. F.; Guillot, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 2343-2355.
171. Okubo, M.; Kanaida, K.; Matsumoto, T. *Colloid and Polymer Science* **1987**, *265*, 876-881.
172. Reimers, J.; Schork, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 1833-1841.
173. Chern, C. S.; Hsu, H.; Lin, F. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 1301-1311.
174. Hecht, L. L.; Wagner, C.; Landfester, K.; Schuchmann, H. P. *Langmuir* **2011**, *27*, 2279-2285.
175. Chern, C. S.; Chang, H. T. *Polymer International* **2002**, *51*, 1428-1438.
176. Derksen, J. T. P.; Petrus Cuperus, F.; Kolster, P. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *27*, 45-53.
177. Hofland, A. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *73*, 274-282.
178. Soucek, M.; Johansson, M. K. G. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *73*, 273.
179. Weissenborn, P. K.; Motiejauskaite, A. *J. Coat. Technol.* **2000**, *72*, 65-74.
180. Akbarinezhad, E.; Ebrahimi, M.; Kassiriha, S. M.; Khorasani, M. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *65*, 217-221.
181. Heiskanen, N.; Jämsä, S.; Paajanen, L.; Koskimies, S. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *67*, 329-338.
182. Nabuurs, T.; Baijards, R. A.; German, A. L. *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27*, 163-172.
183. Van Hamersveld, E. M. S.; Van Es, J. J. G. S.; German, A. L.; Cuperus, F. P.; Weissenborn, P.; Hellgren, A. C. *Progress in Organic Coatings* **1999**, *35*, 235-246.
184. Jamali, S. S. *Baspar* **2006**, *8*, 39-44.
185. Janali, S. S. *Baspar* **2007**, *8*, 33-35.
186. Guo, J.; Schork, F. *Macromolecular Reaction Engineering* **2008**, *2*, 265-276.
187. Uschanov, P.; Heiskanen, N.; Mononen, P.; Maunu, S. L.; Koskimies, S. *Prog. Org. Coat.* **2008**, *63*, 92-99.
188. Goikoetxea, M.; Minari, R. J.; Beristain, I.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4871-4885.
189. Minari, R. J.; Goikoetxea, M.; Beristain, I.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 3143-3151.
190. Wang, T.; de, I. H. A. C.; Goikoetxea, M.; Beristain, I.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M.; Keddie, J. L. *Langmuir* **2010**, *26*, 14323-14333.
191. Goh, M. C.; Juhue, D.; Leung, O. M.; Wang, Y.; Winnik, M. A. *Langmuir* **1993**, *9*, 1319-1322.
192. Hellgren, A. C.; Weissenborn, P.; Holmberg, K. *Prog. Org. Coat.* **1999**, *35*, 79-87.
193. Gilicinski, A. G.; Hegedus, C. R. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *32*, 81-88.
194. Sa, M. H.; Eaton, P.; Ferreira, J. L.; Melo, M. J.; Ramos, A. M. *Surf. Interface Anal.* **2011**, *43*, 1160-1164.
195. Rynders, R. M.; Hegedus, C. R.; Gilicinski, A. G. *J. Coat. Technol.* **1995**, *67*, 59-69.
196. Rodriguez, T. R.; Garcia, R. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 449-451.
197. Proksch, R. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*.
198. Butt, H. J.; Berger, R.; Bonaccorso, E.; Chen, Y.; Wang, J. *Advances in Colloid and Interface Science* **2007**, *133*, 91-104.
199. Chakraborty, I.; Yablon, D. G. *Nanotechnology* **2013**, *24*.

200. Garcia, R.; Proksch, R. *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 1897-1906.
201. Kiracofe, D.; Raman, A.; Yablon, D. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2013**, *4*, 385-393.