

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

Paula Tibola Bertuoli

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E
DE PROTEÇÃO À CORROSÃO DE UM SISTEMA AQUOSO CONTENDO
PARTÍCULAS NÚCLEO-CASCA (COPOLÍMERO ACRÍLICO/PANI)**

Porto Alegre

2018

PAULA TIBOLA BERTUOLI

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E
DE PROTEÇÃO À CORROSÃO DE UM SISTEMA AQUOSO CONTENDO
PARTÍCULAS NÚCLEO-CASCA (COPOLÍMERO ACRÍLICO/PANI)**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para à obtenção do título de doutora em Engenharia. Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: *Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira*

Coorientador: *Prof. Dr. Ademir José Zattera*

Porto Alegre

2018

PAULA TIBOLA BERTUOLI

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E
DE PROTEÇÃO À CORROSÃO DE UM SISTEMA AQUOSO CONTENDO
PARTÍCULAS NÚCLEO-CASCA (COPOLÍMERO ACRÍLICO/PANI)**

Esta tese foi avaliada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Aprovada em: 17/12/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Kátia Regina Lemos Castagno (IFSul)

Prof. Dr^a. Lisete Cristine Scienza (PPGE3M/UFRGS)

Dr^a. Alessandra Fiorini Baldissera (DEMAT/UFRGS)

Dedico este trabalho aos meus pais, Neri e Delcí,
pelo amor, carinho e principalmente pelo incentivo.

Ao meu noivo Felipe, pelo companheirismo,
amor, compreensão e paciência durante estes anos.

Aos meus irmãos, Juliana e Artur, pelo amor,
incentivo e por sempre estarem do meu lado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por estar sempre presente na minha vida, e tornar tudo possível;

aos meus pais, Neri e Delcí, agradeço por todo amor, carinho e confiança que sempre depositaram em mim. Agradeço pela compreensão e pela ajuda nos momentos mais difíceis;

aos meus irmãos, Juliana e Artur, agradeço por todo carinho, amizade e companheirismo;

ao meu noivo Felipe, pela companhia, compreensão e carinho em todos os momentos. Obrigada pelo seu amor;

à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e por me proporcionar a experiência do doutorado sanduíche;

à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais;

à Universidade de Caxias do Sul (UCS) pela oportunidade de execução deste trabalho no Laboratório de Polímeros (LPOL);

ao meu orientador prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira e ao meu co-orientador prof. Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho;

aos professores Carlos Alemany e Elaine Armelin, da Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), pela orientação, acolhida e pelo interesse no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada pelo incentivo e novas experiências proporcionadas durante o período do doutorado sanduíche;

aos amigos e colegas que fiz durante o período do doutorado sanduíche na UPC, pela acolhida, companhia e toda a ajuda durante e após o período em Barcelona;

aos professores Dr^a. Kátia Regina Lemos Castagno, Dr^a Lisete Cristine Scienza e Dr^a Alessandra Fiorini Baldissera que participaram da avaliação deste trabalho;

aos amigos e colegas de sala Dr. Matheus Zimmerman e Dr^a. Estela Knopp Kerstner Baldin pela amizade, conversas, risadas, conselhos, companhia;

aos técnicos do Laboratório de Polímeros Aline Gehlen, Damiani Paludo Budke e Baltasar Dutra;

ao colega e amigo Joe Tonolli pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa e pela disposição em discutir assuntos relacionados com o trabalho;

aos colegas e amigos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul – *Campus* Vacaria;

à empresa Klintex Insumos Industriais Ltda. pelo fornecimento dos produtos utilizados na etapa de fosfatização dos substratos metálicos e

à todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho.

PUBLICAÇÕES

TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

BERTUOLI, P. T.; BALDISSERA, A.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A.; ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. Polyaniline coated core-shell polyacrylates: control of film formation and coating application for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 128, p. 40-51, 2019.

BERTUOLI, P. T.; ORDOÑO, J.; ARMELIN, E.; PÉREZ-AMODIO, S.; BALDISSERA, A. F.; FERREIRA, C. A.; PUIGGALÍ, J.; ENGEL, E.; DEL VALLE, L. J.; ALEMÁN, C. Electrospun conducting and biocompatible uniaxial and core-shell fibres having poly(lactic acid), poly(ethylene glycol) and polyaniline for cardiac tissue engineering. **ACS Omega**, v. 4, p. 3660–3672, 2019.

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

BERTUOLI, P. T.; TONOLLI, J.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A. Influência da concentração do agente de reticulação divinilbenzeno sobre as propriedades do copolímero acrílico metacrilato de metila/acrilato de butila. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 22**, Natal, Rio Grande do Norte, 2016.

TONOLLI, J.; BERTUOLI, P. T.; FERREIRA, C. A. Síntese de compósitos tipo núcleo-casca utilizando poli(acrilato de butila-co-estireno) como núcleo e polianilina como casca. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 22**, Natal, Rio Grande do Norte, 2016.

RESUMO

Partículas do tipo núcleo-casca onde o núcleo é composto de poli(metacrilato de metila-acrilato de butila) (P(MMA/BA)) e a casca de polialinina (PAni) foram sintetizadas por copolimerização em meio aquoso num processo em dois estágios. No primeiro estágio, partículas de látex de P(MMA/BA) foram obtidas em um processo semicontínuo por polimerização em emulsão via radicais livres. As partículas de P(MMA/BA) foram usadas no segundo estágio como sementes para a formação da casca de PAni. A casca de PAni foi polimerizada sobre as partículas de P(MMA/BA) por polimerização química *in situ*. Ácido acrílico (AA) em diferentes concentrações foi utilizado na formulação do núcleo para verificar sua influência na aderência do látex sobre o substrato metálico. Os látex poliméricos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos pelo método gravimétrico, potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no UV-Vis. Para avaliar o efeito da casca de PAni sobre as propriedades físicas e morfológica dos látex de P(MMA/BA), filmes livres foram obtidos por evaporação do solvente. Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), MEV, microscopia ótica (MO), microscopia de força atômica (AFM), propriedades mecânicas, absorção de água e ângulo de contato. As propriedades físicas e de proteção de substratos metálicos contra a corrosão proporcionada pelos revestimentos obtidos foram avaliadas pelas técnicas de aderência, resistência ao impacto, flexibilidade, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), potencial de circuito aberto (OCP) e exposição à névoa salina. A obtenção de partículas esféricas com morfologia núcleo-casca foi confirmada pelas análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo obtido partículas com a espessura da casca de aproximadamente 3 nm. A presença da PAni na forma dopada foi confirmada pelas análises de UV-Vis, Raman e XPS. A variação do AA na formulação do núcleo não alterou significativamente as propriedades físicas e morfológicas do látex e do filme livre. Contudo, a aderência ao substrato metálico aumentou com a quantidade de AA, sendo que o látex contendo 2% (m/m) foi utilizado para a aplicação e caracterização

das propriedades do filme livre e do revestimento sobre substrato metálico. A realização da diálise e correção do pH foi necessária para obter um revestimento uniforme sobre o substrato de aço carbono e um filme com baixa absorção de água. A presença de uma baixa concentração de PAni (3% em massa) no polímero acrílico alterou a hidrofiliabilidade e as propriedades de absorção da água dos revestimentos e aumentou em três ordens de grandeza a condutividade do filme em relação à condutividade do filme do núcleo. A maior penetração de água na interface revestimento/metal foi constatada após a exposição do revestimento à névoa salina e a realização da migração subcutânea na amostra contendo PAni. Contudo, isso não afetou a capacidade de obtenção da camada passiva para proteção da superfície do aço carbono fosfatizado contra corrosão, mesmo após 20 dias de imersão em soluções agressivas de NaCl 3,5%.

Palavras-chave: Copolímero. Núcleo-casca. Polianilina. Revestimento. Corrosão.

ABSTRACT

Core-shell particles of poly(methyl methacrylate-butyl acrylate (P(MMA/BA)) and a polyaniline shell (PAni) were synthesized by two-stage polymerization. In the first stage, latex particles of P(MMA/BA) were obtained in a semicontinuous process by free radical emulsion polymerization. The P(MMA/BA) particles were used in the second stage as seeds for PAni shell formation. The PAni shell was polymerized on the P(MMA/BA) particles by in situ chemical polymerization. Acrylic acid (AA) at different concentrations was used in the core formulation to verify its influence on the latex adhesion on the metal substrate. Polymeric latexes were characterized by gravimetric method, zeta potential, scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. To evaluate the effect of PAni shell on the physical and morphological properties of latex P(MMA/BA), free films were obtained by evaporation of the solvent. The films were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), SEM, optical microscopy (MO), atomic force microscopy (AFM), mechanical properties, water absorption and contact angle. The physical and corrosion protection properties of latex coatings on metal substrate were evaluated by adhesion, impact strength, flexibility, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), open circuit potential (OCP) and exposure to salt spray. The spherical particles with core-shell morphology were confirmed by the dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy images (TEM) analysis, particles with a shell thickness of approximately 3 nm were obtained. The presence of PAni in the doped form was confirmed by UV-Vis, Raman and XPS analyzes. The variation of AA in the core formulation did not significantly change the physical and morphological properties of latex and free film. However, adhesion to the metallic substrate increased with the amount of AA, and the latex containing 2wt% was used for the application and characterization of the properties of the free film and the coating on metallic substrate. The dialysis and pH correction was necessary to obtain a more uniform coating on the carbon steel substrate and a film with lower water absorption. The presence of a low concentration of PAni (3 wt%) in the acrylic polymer altered the hydrophilicity and water absorption properties of the coatings and increased the film conductivity

relative to the core film conditionality by three orders of magnitude. The increased water penetration at the coating/metal interface was found after exposing the coating to the salt spray and performing the subcutaneous migration on the coating containing Pani. However, this did not affect the ability to obtain the passive layer to protect the surface of phosphatized carbon steel against corrosion, even after 20 days of immersion in aggressive solutions of NaCl 3.5 wt%.

Keywords: Copolymer. Core-shell. Polyaniline. Coatings. Corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Variações na morfologia das partículas formadas por dois ou mais polímeros.....	29
Figura 2. Estrutura simplificada de um polímero conjugado.....	35
Figura 3. Estrutura geral da PANi na forma de base.	36
Figura 4. Reação de oxidação-redução da PANi.	37
Figura 5. Estrutura química dos polarons e bipolarons formados pela dopagem da PANi.....	38
Figura 6. Representação esquemática dos transportes de carga.	38
Figura 7. Oxidação da anilina com APS produzindo PANi dopada com um ácido genérico HA.....	39
Figura 8. Mecanismo de proteção anódica da PANi.	43
Figura 9. Mecanismo de proteção de revestimentos contendo PANi proposto por Tian <i>et al.</i> (2014)	46
Figura 10. Esquema representativo da ligação de hidrogênio que ocorre na interface das partículas de PMMA/PAni.....	48
Figura 11. Processo de obtenção da casca de PANi sobre o núcleo de polimetacrilato de glicidila utilizado por Zhang <i>et al.</i> (2013).	49
Figura 12. Processo de síntese da casca de PANi sobre PMMA utilizado por Lee <i>et al.</i> (2005).	50
Figura 13. Representação esquemática da síntese de partículas do tipo hemisférica revestidas por PANi proposto por Liu <i>et al.</i> (2010).	51
Figura 14. Processo de síntese das partículas núcleo-casca de polimetacrilato de butila/PAni utilizado por Han <i>et al.</i> (2007)	51
Figura 15. Obtenção das partículas núcleo-casca PS/PAni proposto por Chen <i>et al.</i> (2009).....	52
Figura 16. Obtenção das partículas núcleo-casca P(St/BA)/PANi proposto por Yang e Zhu (2015).	53
Figura 17. Fluxograma da obtenção das partículas PS/PAni proposto por Li <i>et al.</i> (2011).	53
Figura 18. Processo de síntese de partículas PS/PAni utilizado por Blinova <i>et al.</i> (2010).	54

Figura 19. Fluxograma dos três processos para a obtenção das esferas ocas de PAni ou PPy.	56
Figura 20. Fluxograma da síntese de partículas núcleo-casca de óxido metálico/PAni e esferas ocas de PAni.....	57
Figura 21. Etapas realizadas para a obtenção das partículas núcleo e núcleo-casca.	61
Figura 22. Reator e haste de agitação utilizados na obtenção das emulsões acrílicas via polimerização em emulsão.	61
Figura 23. Fluxograma do processo de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão.....	65
Figura 24. Fluxograma das etapas desenvolvidas.	65
Figura 25. Aspecto do látex durante síntese da casca de PAni.	77
Figura 26. Aspecto das amostras (A) N 2% AA e do (B) NC 2% AA após diluição. ..	81
Figura 27. Variação do potencial zeta em função do pH dos látex núcleo e núcleo-casca.	82
Figura 28. Representação das cargas negativas envolvendo a partícula do LÁTEX _{núcleo}	82
Figura 29. Espectroscopia de UV-Vis dos látex do núcleo-casca após a diálise.....	84
Figura 30. Sobreposição dos termogramas de (A) TGA e (B) DTG dos filmes dos LÁTEX _{núcleo} após diálise.	85
Figura 31. Sobreposição dos termogramas de (A) TGA e (B) DTG dos filmes do LÁTEX _{núcleo-casca} antes da diálise.	85
Figura 32. Sobreposição dos termogramas de (A) TGA e (B) DTG dos filmes do LÁTEX _{núcleo-casca} após a diálise.	86
Figura 33. Termogramas de DSC dos filmes livres dos (A) LÁTEX _{núcleo} e (B) LÁTEX _{núcleo-casca}	88
Figura 34. Condutividade dos filmes de látex obtida pelo método quatro pontas.....	88
Figura 35. Micrografias obtidas por MEV do látex contendo partículas do (a) núcleo P(MMA/BA) e (b) núcleo-casca P(MMA/BA)/PAni.....	92
Figura 36. Micrografias obtidas por MET do látex contendo partículas do núcleo P(MMA/BA).	93
Figura 37. Micrografias obtidas por MET do látex contendo as partículas núcleo-casca P(MMA/BA)/PAni.....	94
Figura 38. Espectros de FTIR das amostras de látex.....	96

Figura 39. Espectroscopia Raman do filme livre obtido pelo látex P(MMA/BA).	97
Figura 40. Espectroscopia Raman do filme livre obtido pelo látex P(MMA/BA)/PAni nas diferentes condições de pH.	98
Figura 41. XPS de alta resolução para a região do C1s, O1s e S2p dos filmes de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.	101
Figura 42. XPS de alta resolução para a região do N 1s dos filmes de NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni.	104
Figura 43. Micrografias de MEV da região da fratura criogênica dos filmes livres do látex contendo as partículas de (A) P(MMA/BA) e (B) P(MMA/BA)/PAni.	106
Figura 44. Ângulo de contato dos filmes livres dos látex obtidos com a água.	107
Figura 45. Percentual de água absorvida pelos filmes de látex após 24 horas de imersão.	108
Figura 46. Curva tensão x deformação (A) filme seco e (B) filme úmido.	110
Figura 47. Valores de $\sigma_{\text{máx}}$ (A) dos filmes secos e (B) dos filmes úmidos obtidos pela análise de resistência à tração.	110
Figura 48. Valores de $\epsilon_{\sigma\text{máx}}$ (A) dos filmes secos e (B) dos filmes úmidos obtidos pela análise de resistência à tração.	111
Figura 49. Aspecto dos látex contendo partículas de (a) P(MMA/BA) e (b) P(MMA/BA)/PAni _{pH9} aplicados sobre aço carbono.	112
Figura 50. Micrografias da superfície do filme livre do látex contendo as partículas de P(MMA/BA): região da borda e centro do filme.	113
Figura 51. Micrografias (90x90) μm de força atômica dos filmes do látex P(MMA/BA).	114
Figura 52. Micrografias da superfície do filme livre do látex contendo as partículas de P(MMA/BA)/PAni.	114
Figura 53. Força de arrancamento do revestimento obtida pela análise de aderência realizada pelo método <i>pull-off</i>	116
Figura 54. Resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico realizado nos painéis de aço carbono revestimentos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.	118
Figura 55. Variação do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo de imersão dos revestimentos P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.	122
Figura 56. Diagrama de Bode dos revestimentos obtidos com os látex contendo partículas P(MMA/BA) (quadrado) ou P(MMA/BA)/PAni (círculo) aplicados sobre o	

aço carbono após 0 horas, 168 horas, 336 horas e 432 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%	124
Figura 57. Circuitos equivalentes usados para representar o sistema de proteção à corrosão para o tempo de imersão de (a) 0, 168 horas e 336 horas e (b) 432 horas.....	125
Figura 58. Diagrama de Nyquist dos revestimentos obtidos com os látex contendo partículas P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni aplicados sobre o aço carbono após 0 horas, 168 horas, 336 horas e 432 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% ..	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura utilizada para identificar os látex sintetizados e o pH dos LÁTEX _{núcleo} e LÁTEX _{núcleo-casca} após a diálise.....	76
Tabela 2. Teor de sólido teórico e teor de sólido obtido pela análise gravimétrica dos látex contendo partículas do núcleo e núcleo-casca.	78
Tabela 3. Diâmetro das partículas do núcleo e núcleo-casca obtidos pela análise de DLS.	79
Tabela 4. Teor de cinzas em 700°C obtido pela análise de TGA.	86
Tabela 5. Aspecto dos revestimentos após ensaio de aderência e classificação da área deslocada.....	90
Tabela 6. Análise elementar dos filmes livres dos látex das partículas de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni (depois da diálise e com pH 9) obtidos pela técnica de XPS. ...	100
Tabela 7. Energias de ligação e contribuição para o C1s, O1s e S2p das amostras de P(MMA/BA), NC 2% AA e P(MMA/BA)PAni.	102
Tabela 8. Energia de ligação e contribuição para o N1s dos filmes livres dos látex das partículas de NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni obtidos pela técnica de XPS.	104
Tabela 9. Avaliação do grau de empolamento dos painéis de aço carbono revestidos com o látex contendo as partículas de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni submetidos à exposição à névoa salina segundo a norma ASTM D714-02.....	120
Tabela 10. Módulo de impedância em baixa frequência ($ Z _{f=0,1\text{Hz}}$) para os filmes de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.	124
Tabela 11. Parâmetros obtidos pela simulação do circuito equivalente dos resultados da análise de EIS para o sistema revestimento polimérico/substrato metálico após imersão em solução de NaCl 3,5%.	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Características de monômeros utilizados na polimerização em emulsão convencional.	32
Quadro 2. Resumo dos principais componentes da síntese de partículas núcleo-casca.	55
Quadro 3. Formulação empregada na síntese dos LÁTEX _{núcleo}	62
Quadro 4. Formulação empregada na síntese da casca de PANi.	64
Quadro 5. Aspecto das amostras do núcleo e do núcleo-casca (A) antes da diálise, (B) depois da diálise e (C) depois da diálise e pH corrigido para pH 9, após 30 dias de repouso.	80
Quadro 6. Aspecto do revestimento após o teste de aderência por <i>pull-off</i>	115
Quadro 7. Resultado do teste de resistência ao impacto realizado nos painéis de aço carbono revestidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PANi.	117
Quadro 8. Aspecto dos painéis de aço carbono revestidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PANi submetidos a exposição em névoa salina.	119
Quadro 9. Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com o látex P(MMA/BA) ou P(MMA/BA)/PANi submetidos a exposição em névoa salina.	121

SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
AFM	Microscopia de força atômica
AIBN	2,2-azoisobutironitrila
AISI	American Iron and Steel Institute
AM	Ácido metacrílico
APS	Persulfato de amônio
ASTM	American Society for Testing and Materials
BA	Acrilato de butila
CSA	Ácido canforsulfônico
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DBSA	Ácido dodecilbenzenosulfônico
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DS/An	Dodecilsulfato de anilínio
DTG	Derivada termogravimétrica
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Energia dispersiva de raios X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
KPS	Persulfato de potássio
LÁTEX _{núcleo}	Látex contendo partículas do núcleo
LÁTEX _{núcleo-casca}	Látex contendo partículas núcleo-casca
LSS	Lauril sulfato de sódio
OCP	Potencial de circuito aberto
PTol	Ácido p-toluenosulfônico
m/m	Massa/massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de Transmissão
MMA	Metacrilato de metila
MO	Microscopia óptica

N 0% AA	Látex de partículas do núcleo de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila) contendo 0% de ácido acrílico depois da diálise
N 0,5% AA	Látex de partículas do núcleo de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila) contendo 0,5% de ácido acrílico depois da diálise
N 1% AA	Látex de partículas do núcleo de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila) contendo 1% de ácido acrílico depois da diálise
N 2% AA	Látex de partículas do núcleo de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila) contendo 2% de ácido acrílico depois da diálise
NC 0% AA	Látex de partículas núcleo-casca de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila)/PAni contendo 0% de ácido acrílico depois da diálise
NC 0,5% AA	Látex de partículas núcleo-casca de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila)/PAni contendo 0,5% de ácido acrílico depois da diálise
NC 1% AA	Látex de partículas núcleo-casca de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila)/PAni contendo 1% de ácido acrílico depois da diálise
NC 2% AA	Látex de partículas núcleo-casca de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila)/PAni contendo 2% de ácido acrílico depois da diálise
PAni	Polianilina
PAni _{EB}	Polianilina na forma Base esmeraldina
PAni _{ES}	Polianilina na forma Sal esmeraldina
PAni _{LES}	Polianilina na forma Base leucoesmeraldina
PAni _{PGN}	Polianilina na forma Base pernigranilina
PDI	Polidispersão
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores

P(MMA/BA)	Partículas do núcleo de poli(metacrilato de metila/acrilato de butila) obtidas neste estudo utilizando 2% AA após diálise
P(MMA/BA)/PAni	Partículas núcleo-casca de poli(metacrilato de metila/acrilato de butila)/polianilina após diálise e pH corrigido para 9
PGMA	Polimetacrilato de glicidila
PMMA	Polimetacrilato de metila
PPy	Polipirrol
P(St/BA)	poli(estireno-acrilato de butila)
OS	Poliestireno
PVP	poli(N-vinil pirrolidona)
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
$T_{máx}$	Temperatura de máxima degradação
$TS_{teórico}$	Teor de sólido teórico
$TS_{gravimétrico}$	Teor de sólido gravimétrico
SI	Sistema internacional de unidades
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
m/v	massa/volume
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
$\sigma_{máx}$	Tensão máxima
$\epsilon_{\sigma_{máx}}$	Deformação na ruptura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 OBJETIVO	27
2.1 Objetivos específicos.....	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1 Látex polimérico	28
3.2 Síntese de copolímeros acrílicos P(MMA/BA)	31
3.3 Polímeros condutores.....	35
3.3.1 Polianilina (PAni)	36
3.3.1.1 Síntese da polianilina	39
3.3.1.2 Aplicação da polianilina	41
3.4 Partículas núcleo-casca com a polianilina como casca	47
3.5 Sistemas aquosos para proteção contra a corrosão de metais.....	57
4 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1 Materiais.....	60
4.2 Métodos.....	60
4.2.1 Obtenção do látex contendo partículas do núcleo.....	61
4.2.2 Obtenção do látex contendo partículas núcleo-casca	63
4.2.3 Obtenção dos filmes livres.....	64
4.2.4 Aplicação dos látex sobre o substrato metálico fosfatizado	64
4.3 Caracterização	65
4.3.1 Caracterização dos látex	66
4.3.1.1 Teor de sólidos (TS).....	66
4.3.1.2 Distribuição do tamanho médio de partículas (DLS)	67
4.3.1.3 Potencial Zeta.....	67
4.3.1.4 Espectroscopia no UV-Vis	67
4.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
4.3.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	68
4.3.2 Caracterização do filme de látex livre	68
4.3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	68

4.3.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	69
4.3.2.3 Medida da condutividade elétrica	69
4.3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	69
4.3.2.5 Espectroscopia Raman	69
4.3.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	70
4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
4.3.2.8 Ângulo de contato.....	70
4.3.2.9 Absorção de água	71
4.3.2.10 Propriedade mecânica.....	71
4.3.3 Caracterização do látex aplicado sobre o aço carbono fosfatizado	71
4.3.3.1 Medida da espessura média do revestimento	72
4.3.3.2 Microscopia óptica (MO).....	72
4.3.3.3 Microscopia de força atômica (AFM)	72
4.3.3.4 Aderência	72
4.3.3.5 Impacto.....	73
4.3.3.6 Flexibilidade.....	73
4.3.3.7 Ensaio de exposição à névoa salina	74
4.3.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Influência do ácido acrílico nas propriedades do látex e na aderência ao substrato metálico.....	76
5.1.1 <i>Caracterização do látex</i>	76
5.1.1.1 Teor de sólidos (TS).....	77
5.1.1.2 Diâmetro das partículas (DLS)	78
5.1.1.3 Estabilidade pelo método visual	79
5.1.1.4 Potencial zeta.....	81
5.1.1.5 Espectroscopia no UV-Vis.....	83
5.1.2 <i>Caracterização do filme livre</i>	84
5.1.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)	84
5.1.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	87
5.1.2.3 Condutividade.....	88

5.1.3 Caracterização dos LÁTEX _{núcleo} e LÁTEX _{núcleo-casca} aplicados sobre aço carbono fosfatizado pela aderência pelo método da fita adesiva	90
5.2 Avaliação das propriedades do látex contendo as partículas do núcleo e núcleo-casca sobre as propriedades do látex, filme livre e do látex aplicado sobre aço carbono fosfatizado	92
5.2.1 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET)	92
5.2.2 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	95
5.2.3 Espectroscopia Raman	97
5.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	100
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	105
5.2.6 Ângulo de contato.....	106
5.2.7 Absorção de água	108
5.2.8 Propriedades mecânicas	109
5.2.9 Microscopia óptica (MO) e microscopia de força atômica (AFM)	112
5.2.10 Aderência pelo método pull-off.....	115
5.2.11 Resistência ao impacto	116
5.2.12 Flexibilidade.....	117
5.2.13 Exposição à névoa salina	118
5.2.14 Potencial de circuito aberto (OCP)	121
5.2.15 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	123
6. CONCLUSÕES.....	131
7. TRABALHOS FUTUROS.....	133
REFERÊNCIAS	134

1 INTRODUÇÃO

Proteção à corrosão de metais é de grande importância econômica e ambiental. O uso de revestimentos orgânicos e proteção inorgânica tem sido muito utilizada para este fim. Contudo, a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) tem sido uma preocupação crescente. Uma alternativa para minimizar a emissão de COVs é a substituição de revestimentos à base de solventes por revestimentos à base de água.

Dentre os revestimentos à base de água, látex acrílicos tem sido muito utilizados na obtenção de revestimentos isentos de COVs, sendo geralmente obtidos através da polimerização em emulsão de ácidos ou ésteres acrílicos e metacrílicos (ALTINKAYA *et al.*, 2010). Em comparação com os revestimentos base solvente, os revestimentos base água apresentam propriedades de proteção à corrosão inferiores devido à necessidade da adição de grupos hidrofílicos ou surfactantes na síntese do látex e ao mecanismo de formação do filme (ZHANG *et al.*, 2006; 2009).

Para melhorar as propriedades dos revestimentos, têm-se utilizado polímeros condutores que são considerados promissores inibidores de corrosão. Dentre os polímeros condutores a polianilina (PAni) tem atraído atenção devido a sua estabilidade química em condições ambientais, baixo custo, facilidade de polimerização (química e eletroquímica) e dopagem. Na literatura, muitos estudos têm demonstrado a eficácia da PAni na proteção contra a corrosão de diferentes metais (ADHIKARI *et al.*, 2018; AREFINIA *et al.*, 2012; ARMELIN *et al.*, 2008; 2009; BALDISSERA; FERREIRA, 2012; ELKAIS *et al.*, 2013; JAFARZADEH *et al.*, 2016; KINLEN *et al.*, 1999; KOHL; KALEDOVÁ, 2015; MELO, 2005; SAMUI *et al.*, 2003; SATHIYANARAYANAN *et al.*, 2006; WESSLING; POSDORFER, 1999; TIAN *et al.*, 2014).

Diferentes formas de aplicação da PAni para fins de proteção à corrosão têm sido avaliadas, tais como a aplicação do polímero condutor como filme único (BANDEIRA *et al.*, 2017; CHUANBO *et al.*, 2016; ELKAIS *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2009), PAni como aditivo em revestimentos orgânicos (AKBARINEZHAD *et al.*, 2009; ARMELIN *et al.*, 2008; 2009; BALDISSERA; FERREIRA, 2012; CHUANBO *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2017; QIU *et al.*, 2017) e PAni como *primer* (SCHAUER *et al.*, 1998). A utilização da PAni como aditivo tem sido a mais utilizada, contudo sua aplicação em sistemas de proteção contra a corrosão é limitada devido à baixa solubilidade em

solventes orgânicos e processabilidade da PANi, o que dificulta a sua dispersão na matriz polimérica (POUR-ALI *et al.*, 2014).

Uma alternativa para melhorar a processabilidade da PANi e as propriedades de proteção à corrosão dos revestimentos base água é a sua aplicação na obtenção de um sistema núcleo-casca (ABU; AOKI, 2005; COSKUN *et al.*, 2012; VARAKIRKKULCHAI *et al.*, 2015).

Partículas núcleo-casca referem-se a um sistema onde uma partícula de determinado polímero forma o centro, chamado de núcleo enquanto outro polímero faz uma cobertura externa, denominada de casca. Emulsões contendo partículas núcleo-casca são obtidas, normalmente, em duas etapas consecutivas de uma reação de polimerização em emulsão. Contudo, pode-se realizar a polimerização em mais estágios, formando partículas com diversas cascas.

As partículas com morfologia núcleo-casca apresentam algumas vantagens sobre as partículas de polímero puro e as rotas de síntese são geralmente fáceis. Embora a emulsão convencional e a polimerização em suspensão em dois estágios sejam procedimentos preferidos (CHO *et al.*, 2003; MA *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2012a, 2012b), outras metodologias também têm sido empregadas, tais como miniemulsão (XU *et al.*, 2012b), método de inchamento, difusão e polimerização (BLINOVA *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011), utilização de um surfactante reativo (*surfmmer*) (VEGA-RIOS *et al.*, 2013; ZARAGOZA-CONTRERAS *et al.*, 2012). A formação de cascas em partículas centrais permite a incorporação de várias composições na mesma estrutura, produzindo partículas híbridas ou multifuncionais, com tamanhos de partículas controlados. Assim, a composição e a estrutura do núcleo e da casca podem ser moduladas, permitindo o uso de materiais mais sofisticados, como revestimento, e materiais de baixo custo, como núcleo (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012; MA *et al.*, 2013).

Em estudos envolvendo a síntese de partículas núcleo-casca, pesquisadores têm investigado a utilização de diferentes polímeros/copolímeros na obtenção do Núcleo e a PANi na formação da casca (BLINOVA *et al.*, 2010; CHO *et al.*, 2002; 2003; DUBEY *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2005; VEGA-RIOS *et al.*, 2013; VARAKIRKKULCHAI *et al.*, 2015; ZARAGOZA-CONTRERAS *et al.*, 2012). Contudo, a avaliação das propriedades e características dos filmes livres de látex polimérico contendo as partículas núcleo-casca e o estudo da influência da PANi na formação do filme livre tem sido pouco relatada na literatura. Alguns estudos foram

realizados com outros polímeros condutores, tais como polipirrol (PPy) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (HUIJS *et al.*, 2001; JANG *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2013a). Além disso, a aplicação de látex contendo partículas núcleo-casca na proteção à corrosão do aço carbono não tem sido reportado na literatura.

Neste estudo partículas núcleo-casca foram obtidas através da síntese química via polimerização em emulsão, com o núcleo sendo copolímeros acrílicos e a casca sendo a PANi, com o objetivo de obter um filme polimérico com boa dispersão da PANi, sendo avaliada as propriedades físicas, morfológicas e químicas do látex, filme livre e do revestimento e sua aplicação como revestimento base água para a proteção contra corrosão do aço carbono.

2 OBJETIVO

Desenvolver um sistema aquoso (látex) contendo partícula núcleo-casca de poli(metacrilato de metila/acrilato de butila)/Polianilina P(MMA/BA)/PAni com alto teor de sólidos e caracterizá-lo quanto às propriedades do látex, filme livre e sua aplicação como revestimento para a proteção do aço carbono contra corrosão.

2.1 Objetivos específicos

- Obter um látex acrílico contendo partículas núcleo-casca de poli(metacrilato de metila/acrilato de butila) (P(MMA/BA)) com a casca de PAni;
- Avaliar a influência da adição de ácido acrílico (AA) nas propriedades de adesão do látex ao substrato metálico;
- Caracterizar os látex e o filme livre quanto as propriedades físicas, químicas e morfológicas;
- Avaliar as propriedades físicas e de proteção contra a corrosão proporcionada pelo revestimento obtido pela aplicação dos látex sobre o aço carbono.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Látex polimérico

A síntese de látex tem despertado o interesse dos pesquisadores por ser matéria-prima básica para fabricação de muitos produtos industriais, tais como tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, borrachas e termoplásticos, entre outros.

Com a tendência de redução da emissão e uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, látex acrílicos ganharam destaque devido à sua base aquosa, diminuindo os efeitos prejudiciais ocasionados pela emissão dos solventes orgânicos.

Látex são uma dispersão coloidal de partículas poliméricas submétricas (de 30 nm à 1000 nm), com geometria aproximadamente esférica, em meio aquoso. Os látex podem ser naturais ou sintéticos, sendo os látex sintéticos obtidos via polimerização em emulsão. Os látex sintéticos são muito utilizados na indústria de tintas, revestimentos, acabamentos, papel e adesivos. Dependendo da aplicação dos látex, é necessário combinar propriedades de diferentes polímeros, para obter produtos com propriedades específicas (MA *et al.*, 2013; RAO; GECKELER, 2011).

Uma vez que os homopolímeros são produzidos a partir de uma única espécie monomérica, as propriedades desses materiais são pré determinadas e não podem ser modificadas sem a incorporação de componentes químicos adicionais. Por esta razão, a maioria das emulsões comerciais são constituídas por um sistema comonômero, ou seja, combinação de diferentes monômeros.

Quando dois ou mais monômeros são utilizados para obter um produto final temos a formação de um copolímero, que possibilita combinar as propriedades de diferentes monômeros para gerar um produto com características específicas, podendo apresentar propriedades intermediária ou superior a dos homopolímeros. As propriedades, como por exemplo temperatura de transição vítrea (T_g), mecânicas e resistência a solventes, do copolímero resultante podem ser controladas escolhendo um sistema comonômero apropriado.

Além disso, a morfologia final das partículas poliméricas com dois ou mais componentes tem influência sobre as propriedades e aplicação final do polímero, sendo possível obter polímeros com a mesma composição monomérica mas com

diferentes propriedades físicas. Alterações nos parâmetros de síntese tais como, temperatura, solvente, razão molar dos monômeros, entre outras, interferem na distribuição e morfologia das partículas (CARDOSO *et al.*, 1992; ANDERSON; DANIELS, 2003; MA *et al.*, 2013; RAO; GECKELER, 2011).

A obtenção de partículas poliméricas pode ser realizada em apenas uma etapa ou em duas ou mais etapas. As diferentes morfologias que as partículas compostas de dois ou mais polímeros podem exibir, quando preparadas em duas ou mais etapas, estão apresentadas na Figura 1, onde a cor preta representa o polímero 1 e a branca o polímero 2.

Figura 1. Variações na morfologia das partículas formadas por dois ou mais polímeros.



Fonte: Adaptado de Gosecka; Gosecki (2015).

Partículas com morfologia núcleo-casca são definidas como partículas poliméricas que apresentam um núcleo (região central) com morfologia e/ou estrutura molecular diferente da casca (região superficial), sendo provenientes da polimerização de dois ou mais monômeros (DELFINO, 2012; GOSECKA; GOSECKI, 2015; RAO; GECKELER, 2011; MITTAL, 2011; MA *et al.*, 2013; OROPEZA, 2011). Apresentam estrutura específica com características distintas quando comparadas com a simples mistura dos polímeros que os compõem ou de seus copolímeros. Permitem a combinação de materiais com propriedades químicas e físicas distintas que geram um produto final com características próprias e desempenho superior ao encontrado nos materiais individuais. O controle do tamanho e morfologia das partículas, propriedades finais do polímero e compatibilidade em misturas poliméricas também podem ser controlados durante a síntese das partículas

núcleo-casca (BESTETI, 2009; CHAUDHURI; PARIA, 2012; DELFINO, 2012; MA *et al.*, 2013; OROPEZA, 2011).

Para Lee e Ishikawa (1983), a morfologia das partículas sintetizadas pela polimerização em dois estágios depende de como os polímeros estão distribuídos um em relação ao outro. No caso de um monômero ou mistura de monômeros na presença de sementes de polímeros (homopolímero ou copolímero) pode-se obter partículas com morfologia núcleo-casca quando o polímero da casca for miscível no do núcleo e não houver diferença significativa com relação à hidrofobicidade; ou quando o polímero da casca for mais hidrofílico que o polímero do núcleo.

Para produzir partículas com morfologia núcleo-casca é necessário realizar a polimerização subsequente dos monômeros pela combinação de diferentes processos de polimerização. Algumas técnicas de polimerização heterogênea, tais como a polimerização em emulsão, miniemulsão, microemulsão, dispersão e suspensão podem ser empregadas na síntese das partículas núcleo-casca (GOSECKA; GOSECKI, 2015; OROPEZA, 2011). A formação destas partículas pode ocorrer de diferentes maneiras, sendo geralmente obtidas em sínteses de dois ou mais estágios (LIAU *et al.*, 2006; VEGA-RIOS *et al.*, 2013).

Na polimerização em dois estágios, primeiramente são sintetizadas sementes (núcleo) insolúveis em água. No segundo estágio, os monômeros e iniciadores que compõem a casca são alimentados no látex contendo as sementes e uma segunda polimerização ocorre para a formação da casca (GOSECKA; GOSECKI, 2015; OROPEZA, 2011). Pode-se também realizar a polimerização em mais estágios, formando partículas com diversas cascas (XU *et al.*, 2012a).

A polimerização em emulsão é caracterizada por ocorrer em sistemas heterogêneos em que a reação de propagação da cadeia polimérica ocorre nas partículas do polímero. O termo polimerização em emulsão engloba vários processos tais como a polimerização em emulsão convencional, polimerização em emulsão inversa, polimerização em miniemulsão e microemulsão. Dentre estas, a polimerização em emulsão convencional é a mais utilizada industrialmente (ANDERSON; DANIELS, 2003; ODIAN, 2004; QIU *et al.*, 2001).

Na polimerização em emulsão gotas de monômeros, insaturados e pouco solúveis, estão dispersas em meio aquoso contendo um surfactante e são polimerizados via radicais livres obtidos pela decomposição de um iniciador hidrossolúvel. A concentração de surfactante deve ser superior à concentração

micelar crítica para que as micelas sejam obtidas. A propagação da reação de polimerização ocorre dentro das micelas inchadas com monômero. Este tipo de polimerização em emulsão é referido como emulsão óleo em água onde o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua.

A obtenção do látex via polimerização em emulsão flexibiliza a escolha dos monômeros, possibilita a obtenção de látex com diferentes propriedades coloidais (morfologia, tamanho de partícula, formação de filme) e polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, tamanho, morfologia, microestrutura, massa molar, cristalinidade e outras) adaptadas à aplicação.

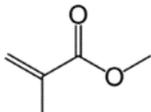
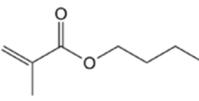
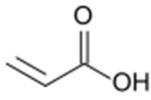
3.2 Síntese de copolímeros acrílicos P(MMA/BA)

A utilização de dois ou mais monômeros na produção do látex é empregado quando se faz necessário obter um produto com características finais intermediárias aos homopolímeros dos monômeros iniciais. Assim, as propriedades do copolímero podem ser controladas escolhendo um sistema de comonômero apropriado, sendo que a estrutura molecular e a reatividade do monômero são as principais características que devem ser observadas, uma vez que a estrutura molecular definirá as propriedades físicas do polímero obtido.

Na polimerização em emulsão convencional, é necessário utilizar monômeros com baixa solubilidade em água. Os monômeros mais empregados na polimerização em emulsão convencional apresentam o grupo vinil substituído por diferentes radicais. Alguns dos monômeros mais utilizados industrialmente e suas principais características estão descritos no Quadro 1.

De um modo geral, os monômeros são classificados em monômeros que conferem dureza ou flexibilidade (em função da T_g do homopolímero) e monômeros com funções específicas, denominados monômeros funcionais. O uso de monômeros funcionais, como o AA e ácido metacrílico (AM), em pequena quantidade, auxiliam na estabilidade coloidal dos látex, atuando como um estabilizante polimérico pela formação de cadeias relativamente hidrofílicas ligadas à superfície das partículas (ARNOLD *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; KOUKIOTIS; SIDERIDOU, 2008).

Quadro 1. Características de monômeros utilizados na polimerização em emulsão convencional.

Monômero	Solubilidade em água		T _g (°C)	* (a)	Propriedades
	% _{massa}	% _{molar}			
Metacrilato de metila (MMA)	2,25	0,419	105		Dureza, durabilidade, resistência UV, alta resistência à tração, moderada absorção de água.
Acrilato de butila (BA)	0,338	0,047	-55		Flexibilidade, boa resistência ao álcali, boa retenção de brilho, baixa resistência à tração, baixa absorção de água.
Ácido acrílico (AA)	∞	∞	112		Estabilidade coloidal e aderência ao substrato

* (a) Estrutura química do monômero.

Fonte: o autor (2018).

Além de conferir estabilidade coloidal às dispersões poliméricas, esses monômeros podem melhorar as propriedades de aplicação dos filmes do látex, proporcionando estabilidade aos pigmentos adicionados à mistura polimérica, bem como promover a adesão do filme ao substrato, condições necessárias para a aplicação dos látex poliméricos com o revestimento (GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

Wang *et al.* (2011) avaliaram o efeito da utilização e variação do monômero funcional AA nas propriedades de uma emulsão acrílica. Eles observaram que a formação de coágulos e o diâmetro das partículas foi mínimo quando o teor de AA incorporado foi de 2% (m/m). Para Hirota *et al.* (2004) a utilização de pequena quantidade de monômeros polares, como AA e AM, na obtenção de tintas e vernizes, tem por objetivo aumentar a estabilidade do látex e a sua capacidade de adesão. Xu *et al.* (2012b) introduziram AA na formulação do núcleo P(MMA/BA) para aumentar a interação entre o núcleo e a casca de PANi.

O estudo e utilização de copolímeros acrílicos é vasto e a combinação de monômeros acrílicos e metacrílicos, como BA e MMA tem grande aplicação

industrial, dentre elas o emprego como ligantes para revestimentos (GONZÁLEZ *et al.*, 2007; 2008). A copolimerização de acrilatos e metacrilatos possibilita a obtenção de materiais com propriedades únicas e pré-definidas obtidas pela variação da composição monomérica do copolímero.

Polímeros à base de ésteres acrílicos e metacrílicos são amplamente utilizados na formulação de vernizes, tintas, adesivos e revestimentos protetores para diferentes superfícies. Dentre os monômeros mais empregados para a produção de revestimentos base água, o BA e MMA são os mais utilizados. Estes dois monômeros, com propriedades diferentes, são combinados para formar copolímeros com as propriedades necessárias para a sua aplicação como revestimento (LAZZARI *et al.*, 2011; PARVATE; MAHANWAR, 2019).

Na literatura muitos trabalhos têm sido desenvolvidos avaliando o efeito da variação na composição de copolímeros P(MMA/BA) sobre as características dos produtos obtidos. Dentre as composições utilizadas na obtenção de copolímeros de P(MMA/BA) para aplicação como ligantes em revestimentos a mais estudada é a formada de 50/50 (m/m) ou 1:1 (BARRIOS, 2014; CHEN *et al.*, 2007; GONZÁLEZ *et al.*, 2007; 2008; 2015; ROMO-URIBE *et al.*, 2016; TIGLI; EVREN, 2005).

Dentre os iniciadores mais utilizados na síntese de copolímeros acrílicos estão o persulfato de amônio (APS) (ARNOLD *et al.*, 2011; KOUKIOTIS; SIDERIDOU, 2008), persulfato de potássio (KPS) (GONZÁLEZ *et al.*, 2007; HASANZADEH *et al.*, 2014; MARIZ *et al.*, 2011; TIGLI; EVREN *et al.*, 2005) e 2,2-azoisobutironitrila (AIBN) (BARRIOS, 2014; CHEN *et al.*, 2007) e dentre os surfactante mais utilizados está o surfactante aniônico lauril sulfato de sódio (LSS) (ARNOLD *et al.*, 2011; BARRIOS, 2014; GONZÁLEZ *et al.*, 2007; HASANZADEH *et al.*, 2014; KOUKIOTIS; SIDERIDOU, 2008; MARIZ *et al.*, 2011; TIGLI; EVREN, 2005).

Barrios (2014) sintetizou látex acrílico pela polimerização em miniemulsão do MMA, BA e AA e avaliou a sua utilização em tintas industriais à base de água. A composição do látex foi de 1:1 (m/m) de BA/MMA utilizando o iniciador o AIBN e o AA na concentração de 2% sobre a quantidade de monômero.

Tigli e Evren (2005) variaram a relação de MMA/BA (1:3; 1:2; 1:1; 2:1 e 3:1 em volume) e constataram que látex obtidos com 1:1 MMA/BA apresentaram propriedades satisfatórias para aplicação como ligantes em tintas industriais.

A composição e a estrutura do copolímero são influenciadas pela reatividade dos monômeros utilizados sendo, a incorporação dos monômeros, função da razão da reatividade dos monômeros M_1 e M_2 . A reatividade é definida como a razão entre a probabilidade de um monômero M_1 adicionar outro igual em relação à probabilidade de adicionar o monômero M_2 a cadeia polimérica em propagação.

Além da reatividade de cada monômero, a estrutura e composição do copolímero formado também dependem do método de alimentação dos monômeros durante a síntese. Em casos onde r_1 (reatividade do monômero M_1) e r_2 (reatividade do monômero M_2) não apresentam valores próximos, inicialmente, o copolímero será mais rico do monômero com maior reatividade.

Estudos realizados por Ross *et al.* (1999) determinaram a reatividade dos monômeros na copolimerização radicalar do acrilato de butila com metacrilato de metila. Eles obtiveram valores médios de reatividade para o BA de $r_{BA}=0,30 \pm 0,03$ e para o MMA $r_{MMA}=1,79 \pm 0,18$.

Se a síntese for realizada em batelada, inicialmente a composição do copolímero terá uma quantidade superior do monômero mais reativo, neste caso o MMA. À medida que a concentração de MMA diminui, o BA começa a ser incorporado em maior quantidade à cadeia polimérica. Assim, um copolímero em bloco será obtido pela copolimerização do MMA com BA em batelada (MA *et al.*, 2013; 2014).

Contudo, quando o processo é semicontínuo, os monômeros são adicionados lentamente, não havendo grande quantidade de monômero disponível no sistema, uma vez que a conversão instantânea é próxima de 100%. A composição do polímero é controlada pela alimentação, ou seja, o copolímero terá a todo momento a mesma composição monomérica que a corrente de alimentação, e a distribuição dos monômeros na cadeia será aleatória.

Os principais métodos de alimentação são em batelada (CHEN *et al.*, 2007), contínuo e semibatelada. Dentre os processos de polimerização em emulsão, o método semi-batelada, também conhecido como semicontínuo, é o mais utilizado (GONZÁLEZ *et al.*, 2007; HASANZADEH *et al.*, 2014; KOUKIOTIS; SIDERIDOU, 2008; MOAYED *et al.*, 2007). Este processo ocorre em dois estágios: o estágio de semeadura e o de alimentação.

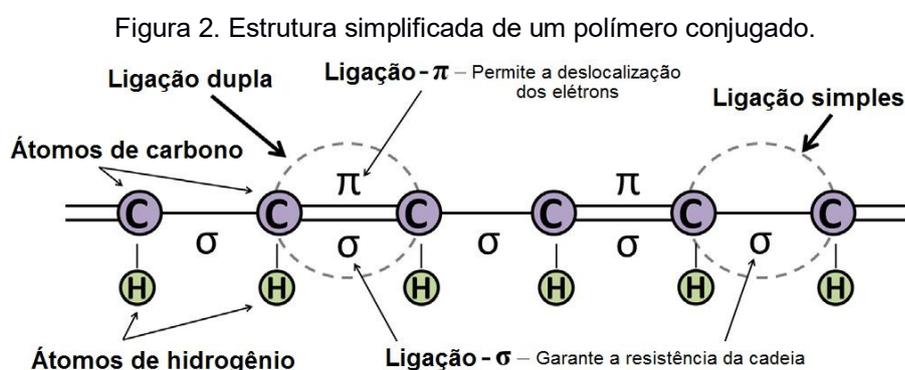
No estágio de semeadura, parte da emulsão contendo o monômero é adicionada ao reator e em seguida parte do iniciador é carregado para iniciar a

polimerização. O número total de sementes é determinado durante o estágio de semeadura, e permanece constante durante a fase de alimentação onde é observado o aumento do diâmetro das partículas.

No processo semicontínuo pode-se ter controle sobre a vazão de alimentação de monômero (puro, solução, em emulsão), iniciadores, surfactantes, aditivos, velocidade de agitação e tipo de agitador, temperatura do sistema, além da quantidade e composição da carga inicial, fatores que influenciam nas características e propriedades do látex obtido (HASANZADEH *et al.*, 2014).

3.3 Polímeros condutores

Polímeros intrinsecamente condutores (PICs), também chamados de “metais sintéticos”, pertencem à classe de polímeros conjugados, uma vez que apresentam insaturações conjugadas, ou seja, possuem em sua cadeia principal segmentos com unidades monoméricas contendo ligações simples e duplas, alternadas entre si. As ligações simples contendo elétrons σ localizados, proporcionam a forte ligação química entre os átomos de carbono da cadeia polimérica. Os elétrons que constituem as ligações π estão deslocalizados por toda a molécula e podem ser facilmente removidos ou adicionados, resultando na formação de um íon polimérico sem interferir na estabilidade da macromolécula (ABU-THABIT; MAKHLOUF, 2015; BALINT *et al.*, 2014; MATTOSO, 1996; MEDEIROS *et al.*, 2012; PALANIAPPAN; JOHN, 2008). A Figura 2 apresenta a estrutura genérica de um polímero conjugado.



Fonte: Adaptado de Balint *et al.* (2014).

Através da oxidação ou redução dos elétrons π da cadeia polimérica, o polímero passa do estado isolante para o condutor. Este processo é chamado de

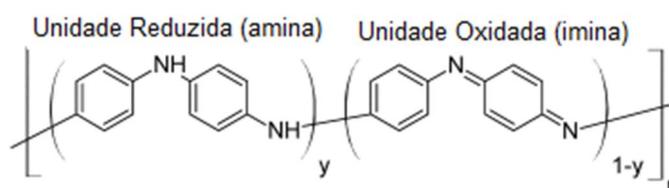
dopagem e resulta na formação de um complexo iônico que consiste de um cátion ou ânion polimérico neutralizado pela presença de um contra íon do dopante (LE MOS, 2012; MATTOSO, 1996; MEDEIROS *et al.*, 2012).

As propriedades elétricas dos PICs podem ser reversivelmente alteradas de isolante para condutora, podendo a condutividade do polímero ser controlada pela quantidade e tipo de agente de transferência de carga (agente dopante) utilizado, além do número de portadores de carga (elétrons ou buracos) e a mobilidade destes portadores.

3.3.1 Polianilina (PAni)

Polianilinas são polímeros derivados da polimerização oxidativa da anilina e apresentam fórmula geral da estrutura química na forma não dopada (forma de base) representada na Figura 3.

Figura 3. Estrutura geral da PAni na forma de base.



Fonte: adaptado de Melo (2005).

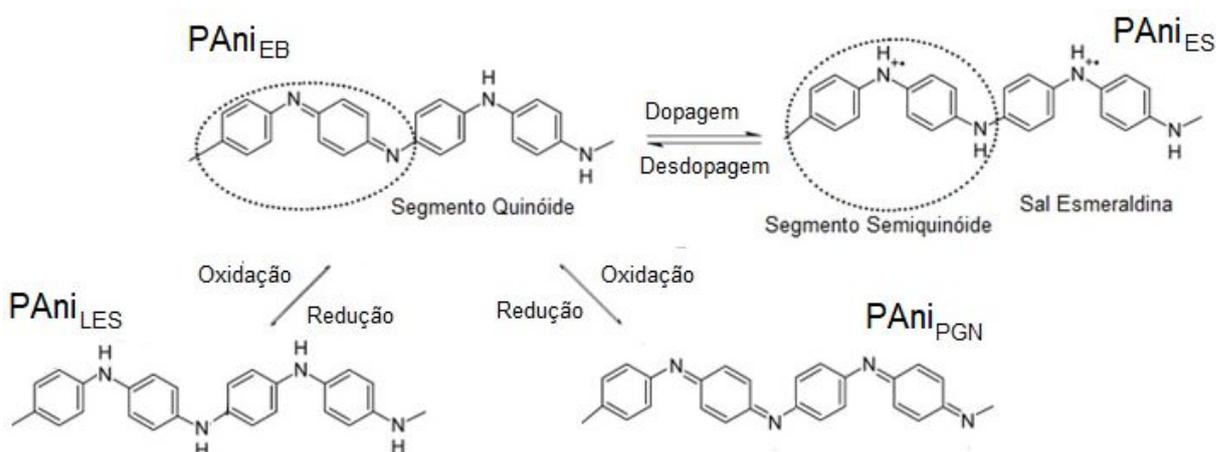
A cadeia polimérica da PAni é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas de espécies reduzidas e oxidadas, sendo que y pode variar de 0 a 1. $y=1$ para o polímero contendo somente nitrogênios amina (estado completamente reduzido) e $y=0$ para o polímero contendo somente nitrogênios imina (estado totalmente oxidado).

O estado totalmente reduzido ($y=1$) e totalmente oxidado ($y=0$) são denominados respectivamente como base leucoesmeraldina (PAni_{LES}) e base pernigranilina (PAni_{PGN}). A forma parcialmente oxidada e parcialmente reduzida ($y=0,5$) é designada como base esmeraldina (PAni_{EB}). Há um número infinito de estados redox possíveis entre a PAni_{LES}, PAni_{EB} e PAni_{PGN}, uma vez que o y pode variar de 0 a 1. Além dos diferentes estados de oxidação, as polianilinas podem apresentar-se na forma protonada (dopada) e desprotonada (desdopada)

(ABU-THABIT; MAKHLOUF, 2015; KOHL; KALEDOVÁ, 2015; MATTOSO, 1996; STEJSKAL *et al.*, 2015).

A Figura 4 apresenta as estruturas da PANi obtidas pelas reações de oxidação-redução e dopagem-desdopagem. A PANi_{LES} pode ser totalmente oxidada para formar a PANi_{PNG} e parcialmente oxidada para formar a PANi_{EB}. A forma da PANi_{EB} pode ser dopada com um ácido forte para formar o sal de esmeraldina (PANi_{ES}), eletricamente condutora. Ao adicionar uma base forte a PANi_{ES} pode ser reversivelmente convertida para PANi_{EB} eletricamente isolante. Dentre as diferentes polianilinas, o sal de esmeraldina (PANi_{ES}) forma condutora da PANi, é a mais utilizada.

Figura 4. Reação de oxidação-redução da PANi.



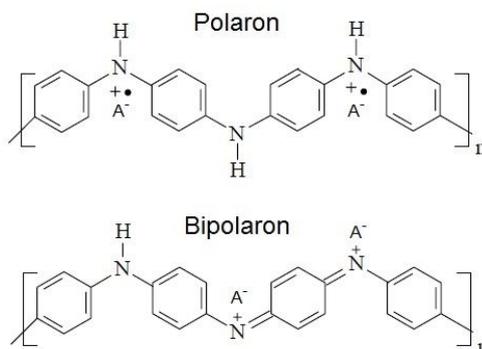
Fonte: Adaptado de Tian *et al.* (2014).

Entre todos os estados de oxidação da PANi, somente o estado sal de esmeraldina apresenta alta condutividade elétrica, sendo considerado o estado dopado da PANi. Os outros estados de oxidação (PANi_{LES}, PANi_{EB}, PANi_{PNG} base e sal) são isolantes elétricos. A condutividade elétrica da PANi_{ES}, se deve à alta mobilidade dos portadores de carga presentes na cadeia da PANi. A condutividade reversível da PANi obtida pela dopagem-desdopagem é a propriedade responsável pela sua vasta aplicação em sistemas de proteção à corrosão.

Quando a PANi_{EB} é protonada, bipolarons são gerados e a partir da transição (reação redox interna) passam à polarons paramagnéticos (Figura 5). Os polarons se separam devido à repulsão eletrostática e são estabilizados pelo íon do agente dopante. A condutividade da PANi_{ES} ocorre devido ao movimento dos polarons através das ligações π , sendo denominados polarons deslocalizados. Os polarons

são cargas transportadoras de condutividade elétrica, por isso sua concentração e mobilidade influenciam na condutividade elétrica do polímero.

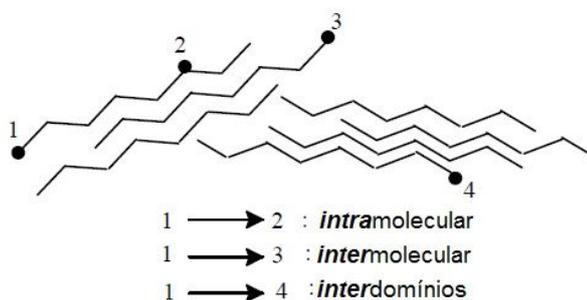
Figura 5. Estrutura química dos polarons e bipolarons formados pela dopagem da PANi.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2004).

Tanto polarons quanto bipolarons podem, através de um rearranjo das ligações duplas e simples, mover-se na cadeia polimérica quando exposto a um campo elétrico. A movimentação dos polarons e bipolarons gera a condutividade elétrica dos polímeros condutores e pode ocorrer pela contribuição intramolecular, intermolecular e interdomínios. Conforme Figura 6, o transporte dos portadores de carga pode ocorrer ao longo da cadeia polimérica (contribuição intramolecular), entre duas cadeias adjacentes (contribuição intermolecular) e de um domínio para outro (contribuição interdomínios) (YILMAZ, 2007).

Figura 6. Representação esquemática dos transportes de carga.



Fonte: Adaptado de Yilmaz (2007).

Quando um campo elétrico é aplicado, ocorre a movimentação dos portadores de carga na cadeia polimérica do PIC através do rearranjo das ligações duplas e simples da cadeia principal. Quando um portador de carga encontra um defeito ou chega ao final da cadeia molecular, os portadores de carga saltam para

as cadeias adjacentes. Em uma mistura entre polímero isolante e condutor, o transporte de carga ocorre somente entre as partículas do polímero condutor.

3.3.1.1 Síntese da polianilina

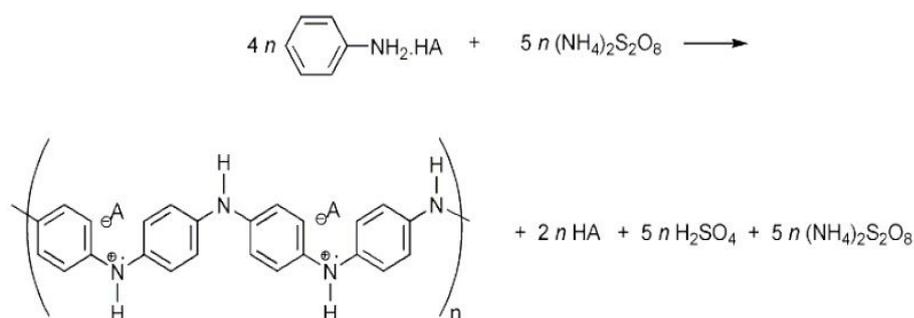
A PANi pode ser obtida pela oxidação do monômero anilina utilizando um método de síntese químico ou eletroquímico. O método de síntese é definido em função da aplicação final do polímero, sendo a síntese por oxidação química o método mais utilizado pois possibilita a obtenção de grandes quantidades de PANi.

Na síntese eletroquímica, a PANi é obtida na forma de filme pela aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos imersos em um eletrólito que contém o monômero, solvente e o agente dopante (BALINT *et al.*, 2014; MEDEIROS *et al.*, 2012; STEJSKAL *et al.*, 2015).

A síntese química é realizada pela oxidação da anilina em meio ácido utilizando um agente de oxidação, produzindo um polímero na forma de pó com elevada pureza, alto peso molecular, baixo grau de cristalinidade e orientação molecular, podendo ser obtida diretamente no estado dopado.

Diferentes agentes oxidantes e ácidos dopantes podem ser utilizados na síntese da PANi. O sistema mais utilizado é o contendo persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈, APS) como agente oxidante e soluções de ácidos inorgânicos (HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄) como dopante (MATTOSO, 1996; MEDEIROS *et al.*, 2012; SATHIYANARAYANAN *et al.*, 2006; SOUSA *et al.*, 2003). A Figura 7 apresenta a reação de polimerização da anilina com APS em solução de ácido monoprótico generalizado como HA.

Figura 7. Oxidação da anilina com APS produzindo PANi dopada com um ácido genérico HA.



Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2003).

Outros agentes oxidantes podem ser utilizados na síntese da PANi, dentre eles estão o dicromato de potássio, iodato de potássio, peróxido de hidrogênio (WANG *et al.*, 2007), cloreto férrico, peróxido de benzoíla (BILAL *et al.*, 2012) entre outros (MARJANOVIĆ, 2013; MEDEIROS *et al.*, 2012; STEJSKAL *et al.*, 2015).

A relação entre o monômero e o agente oxidante pode variar desde excesso de monômero, quantidades equimolares ou excesso de agente oxidante, sendo as propriedades do polímero e rendimento da reação influenciadas pela razão molar utilizada. Quanto menor a quantidade relativa de agente oxidante maior a condutividade do produto obtido e menor o rendimento da reação.

Segundo Yilmaz (2007) o rendimento, composição, condutividade e grau de oxidação do polímero resultante são independentes da relação molar anilina/agente oxidante (r) quando $r \leq 1,5$. Contudo quando $r > 1,5$ ocorre a sobreoxidação da PANi, que resulta na diminuição da condutividade, do rendimento e alteração da morfologia.

Como dopantes podem ser utilizados, além dos ácidos inorgânicos, poliácidos como o polivinilsulfônico, poliestirenosulfônico e ácidos funcionalizados como o ácido canforsulfônico (CSA), ácido p-toluenosulfônico (PTol) e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) (AYAD; ZAKI, 2008; BHADRA *et al.*, 2009; BOTAN, 2006; DUBEY *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2004a; KATARZYNA; KATUNIN, 2016; MEDEIROS *et al.*, 2012; POUR-ALI *et al.*, 2014; VICENTINI, 2006).

Muitos pesquisadores têm sintetizado a PANi na forma de dispersão coloidal, como alternativa para superar o problema da insolubilidade em água e solventes orgânicos e a infusibilidade (polímero termorrígido) (BHADRA *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2002; 2005; MELO, 2005; SHAO *et al.*, 2011).

A PANi no estado coloidal é obtida pela polimerização em emulsão preferencialmente em meio aquoso, contendo surfactantes como o LSS, DBSA ou CSA, podendo conter estabilizantes poliméricos como o poli(vinil álcool), poli(N-vinil pirrolidona) (PVP) que controlam o tamanho de partícula (HABA *et al.*, 2000; HAN *et al.*, 2002; MELO, 2005; STEJSKAL *et al.*, 2015).

A obtenção da PANi na forma de dispersão coloidal tem como vantagens, a síntese de nanopartículas esféricas e de tamanho controlado, PANi com boa solubilidade em solventes orgânicos, polímero com elevado peso molecular independente da temperatura de síntese utilizada, sendo o polímero dopado em uma única etapa durante a síntese. Assim, a PANi na forma coloidal pode tornar-se

solúvel em solventes orgânicos tais como, tolueno, xileno, clorofórmio, m-cresol e água (FONTANA, 2003; HAN *et al.*, 2002; 2005).

As características da PANi obtida pela polimerização química são influenciadas pelo tipo e pureza do solvente, oxidante, relação entre as concentrações dos reagentes, pH, tempo de reação, temperatura, velocidade de agitação, entre outros parâmetros (HAN *et al.*, 2005).

3.3.1.2 Aplicação da polianilina

Polímeros condutores têm sido estudados extensivamente nas últimas décadas em diferentes aplicações, tais como diodos emissores de luz, blindagem contra interferência eletromagnética e dissipação de carga eletrostática, sensores e atuadores, sistemas de conversão de energia, catalisadores, e proteção contra corrosão.

Muitos estudos têm sido realizados com objetivo de desenvolver revestimentos de proteção contra corrosão que sejam ambientalmente aceitáveis e que apresentem propriedades de proteção à superfície metálica em caso de qualquer defeito na película de revestimento. Diferentes metodologias de utilização da PANi na proteção à corrosão têm sido propostas na literatura, tais como a aplicação da PANi como revestimento único (BANDEIRA *et al.*, 2017; CHUANBO *et al.*, 2016; ELKAIS *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2009), como *primer* recoberto com um revestimento convencional (SCHAUER *et al.*, 1998), blendas poliméricas (HABA *et al.*, 2000; MELO, 2005) e como aditivo anticorrosivo (AKBARINEZHAD *et al.*, 2009; ARMELIN *et al.*, 2008; 2009; BALDISSERA; FERREIRA, 2012; CHUANBO *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2017; QIU *et al.*, 2017).

Polímeros condutores, como PPy, PANi, politiofeno, entre outros, em seus vários estados de oxidação interconvertem-se mutuamente, o que permite construir um ciclo redox, e essa propriedade redox é um dos fatores mais importantes para a aplicação dos polímeros na proteção à corrosão.

Diferentes mecanismos de proteção à corrosão dos polímeros condutores têm sido apresentados na literatura:

- (i) liberação do ânion dopante: Quando o metal é exposto, pela falha do revestimento contendo PIC, o polímero é reduzido (reação catódica) devido à dissolução do metal (reação anódica) e os ânions do dopante

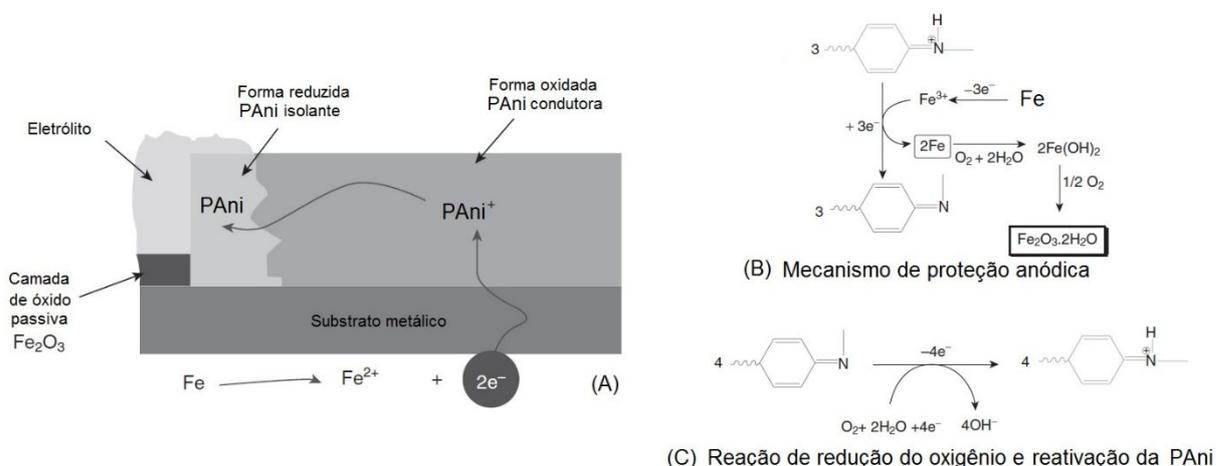
armazenados na estrutura do polímero são libertados para manter a neutralidade da carga e migram através da camada de polímero condutor para o defeito de corrosão, formando uma camada secundária do complexo insolúvel metal-dopante no defeito. Este mecanismo possibilita a utilização de diferentes tipos de inibidores como contra-íons (dopante aniônico) da PANi_{ES}. Assim, o dopante escolhido têm influência sobre a formação da camada do complexo metal-dopante e sua efetiva proteção (DESHPANDE *et al.*, 2014; ABU-THABID; MAKHLOUF, 2014).

- (ii) Proteção anódica: os revestimentos de PIC podem levar à formação de camadas protetoras de óxidos metálicos na superfície do metal, prevenindo a corrosão. Neste caso a carga armazenada no polímero é utilizada para a passivação da superfície do metal (ABU-THABID; MAKHLOUF, 2014; MICHALIK, 2009).
- (iii) Proteção por barreira: os revestimentos poliméricos de PIC formam uma película densa, aderente e de baixa porosidade e mantêm um ambiente básico sobre a superfície metálica, restringindo o acesso dos oxidantes e impedindo a oxidação da superfície metálica. Quanto menos porosa for a camada do polímero melhor é o efeito barreira e menor a taxa de permeação de O₂ e H₂O no revestimento (HASANOV; BILGIC, 2009; SOUZA *et al.*, 2001; TIAN *et al.*, 2014).

A proteção contra corrosão do aço dos revestimentos contendo polímeros condutores se deve principalmente à formação de uma fina camada de óxido, que se forma devido à reação eletroquímica que ocorre entre o polímero condutor e a superfície contendo ferro.

O mecanismo de proteção tem início com a permeação do eletrólito e do processo corrosivo, onde o Fe é oxidado e elétrons são liberados. A dissolução do Fe provoca a mudança catódica do potencial que inicia a redução da PANi. Com isso a carga positiva armazenada na PANi_{ES} é transferida para o defeito resultando na formação de uma camada passiva de óxido metálico (Fe₂O₃) que impede a propagação da corrosão. A PANi_{ES} é então reduzida para a forma PANi_{LES}, conforme ilustrada na Figura 8. Simultaneamente, a PANi_{LES} é reoxidada pela reação de redução do oxigênio que ocorre na superfície do revestimento (Figura 8 (C)).

Figura 8. Mecanismo de proteção anódica da PANi.



Fonte: Adaptado de Abu-Thabid; Makhoulouf (2014).

DeBerry (1985) foi o pioneiro na utilização de revestimentos de PANi em aço inoxidável ferrítico. Ele observou que as amostras de aço inoxidável revestidas com PANi por eletropolimerização apresentaram redução significativa da taxa de corrosão do aço em solução de ácido sulfúrico. A película de PANi em contato com o aço estabilizou a camada passiva de óxido e diminuiu a taxa de dissolução. O autor atribuiu a transferência de elétrons entre a PANi e o metal como o fator responsável por manter a passividade do aço inoxidável.

Plesu *et al.* (2006) alegaram que os revestimentos à base de acrílico contendo PANi dopado, protegem o aço contra a corrosão devido à estabilização da camada de óxido formada na superfície do metal que, por sua vez, impede a dissolução do metal. Por outro lado, Torresi *et al.* (2005) sugeriu que a PANi também pode atuar como um reservatório aniônico, que pode liberar ânions quando ocorre falha no revestimento. Wessling (1997) relatou proteção efetiva contra corrosão de aço inoxidável, ferro e cobre revestidos com PANi. O autor considerou que a formação do filme passivo ocorre devido a reações catalíticas de oxidação-redução. O estudo apontou que o filme de óxido denso manteve o metal na região de passivação e diminuiu a taxa de corrosão.

Na literatura, muitos estudos têm demonstrado a eficiência da PANi na proteção contra a corrosão do aço (ADHIKARI *et al.*, 2018; AREFINIA *et al.*, 2012; ARMELIN *et al.*, 2008; 2009; BALDISSERA; FERREIRA, 2012; ELKAIS *et al.*, 2013; JAFARZADEH *et al.*, 2016; KINLEN *et al.*, 1999; KOHL; KALEDOVÁ, 2015; SAMUI

et al., 2003; SATHIYANARAYANAN *et al.*, 2006; WESSLING; POSDORFER; 1999; TIAN *et al.*, 2014).

Jafarzadeh *et al.* (2016) estudaram o efeito da dispersão da PANi dopada com ácido fosfórico em uma resina de acrilato de poliéster curável por UV sobre o comportamento anticorrosivo. Eles constataram que a adição de até 3% (m/m) da PANi resultou no enobrecimento das propriedades de proteção, sendo que o revestimento contendo 1% (m/m) apresentou melhores propriedades por um período mais longo de tempo. A adição de 5% (m/m) de PANi influenciou negativamente sobre as propriedades protetoras, segundo os autores, pela maior absorção de água devido a hidroflicidade da PANi que facilitou o transporte de água no revestimento e a formação de defeitos no filme.

Sathiyarayanan *et al.* (2006) avaliaram o efeito da adição de 1% (m/m) de PANi dopada com ácido fosfórico em uma resina epóxi e constataram que o revestimento contendo PANi proporcionou a proteção do aço carbono em meio salino e ácido. Devido à natureza condutora do revestimento, a reação de redução do oxigênio ocorre no revestimento enquanto a oxidação do ferro a óxidos passivos ocorre na superfície do substrato exposta e na interface com o filme quando exposto a um meio neutro. Contudo em meio ácido, a proteção do substrato ocorre pela reação catódica onde $\text{PANi}_{\text{ES}} \rightarrow \text{PANi}_{\text{LES}}$.

O comportamento anticorrosivo do revestimento de vinil contendo 1% (m/m) de PANi dopada com DBSA sobre substratos metálicos foi investigado em meio ácido e neutro por Sathiyarayanan *et al.* (2010). As medições de OCP mostraram que os revestimentos compósitos de vinil-PANi foram capazes de manter o potencial em valores nobres enquanto que os revestimentos vinílicos puros, sem adição de PANi, exibiam potenciais menores. Os espectros de FTIR revelaram a formação de complexos protetores de Fe-PANi com uma camada de óxido passivo.

Elkais *et al.* (2013) investigaram o efeito de proteção contra a corrosão de revestimentos contendo PANi dopada com benzoato aplicado eletroquimicamente sobre o aço em diferentes ambientes. Os autores propuseram dois mecanismos de proteção do aço pela PANi: proteção para o aço totalmente revestido e para o aço parcialmente revestido. Os autores propuseram que a proteção da PANi não se limita apenas ao metal revestido com PANi, mas ocorre também no metal sem revestimento próximo ao filme de PANi.

Samui *et al.* (2003) estudaram a incorporação de PANi dopada com HCl como pigmento em um copolímero estireno-acrilato de butila, com concentração variando de 0% até 20%, sobre as propriedades de proteção à corrosão do aço. O sistema contendo 0,1% de PANi dopada com HCl apresentou melhores resultados de proteção à corrosão que os demais revestimentos.

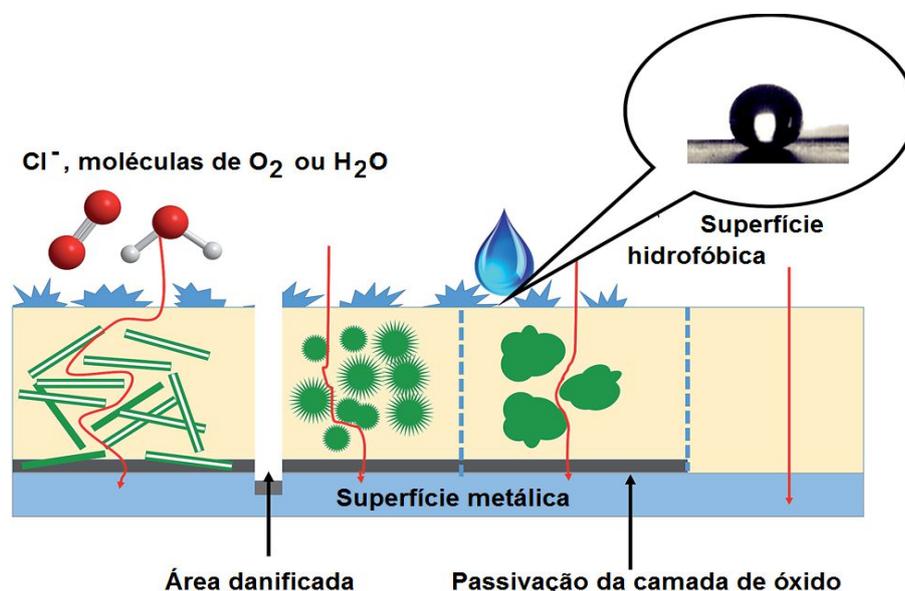
O trabalho desenvolvido por Kohl e Kalendová (2015) teve como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações (0; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20 e 25% m/v) de PANi dopada com diferentes dopantes (HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, PTol e ácido sulfossalicílico), sobre as propriedades anticorrosivas e mecânicas de revestimentos orgânicos base epóxi. As propriedades mecânicas não foram afetadas pela concentração e tipo de dopante. Contudo, estes parâmetros tiveram influência sobre a resistência à corrosão do revestimento. Os revestimentos orgânicos contendo baixas concentrações de PANi (0,1-5%) apresentaram melhor resistência à corrosão, independente do dopante utilizado. A adição de maior concentração de PANi (acima de 10%) reduziu as propriedades anticorrosivas do revestimento resultando no aumento da taxa de corrosão.

Arefinia *et al.* (2012) avaliaram o efeito anticorrosivo do revestimento base epóxi contendo 1% (m/m) de PANi dopada com DBSA aplicado sobre substrato de aço carbono. Os resultados de impedância eletroquímica e XPS mostraram que os revestimentos contendo PANi apresentaram melhor proteção contra a corrosão que o revestimento epóxi puro. Os autores atribuíram este efeito à capacidade da PANi liberar os ânions dopantes quando o processo de corrosão é iniciado no substrato metálico. Através da reação entre os ânions do DBSA liberados pela PANi e os cátions de Fe, observou-se a formação de uma segunda camada de barreira localizada no defeito do revestimento.

Tian *et al.* (2014) apresentaram um mecanismo de proteção dos revestimentos contendo nanoestruturas de PANi, conforme ilustrado na Figura 9. Os autores sugeriram que nanocompósitos contendo PANi aumentam a adesão e as propriedades mecânicas do revestimento aumentando a interação entre o nanocompósito e o substrato. A permeação de íons Cl⁻, H₂O e O₂ são dificultados pela presença de nanoestruturas de PANi dispersas na matriz polimérica. Dentre as formas das partículas, a PANi na forma de nanotubos é a que resulta em maior área de contato da PANi com a matriz, proporcionando proteção superior às demais estruturas. Além disso, os revestimentos contendo PANi podem criar uma camada

de óxido de passivação sobre a superfície metálica protegendo a área do metal exposta, devido à propriedade de *self-healing* da PANI.

Figura 9. Mecanismo de proteção de revestimentos contendo PANi proposto por Tian *et al.* (2014).



Fonte: Adaptado de Tian *et al.* (2014).

A utilização da PANi_{EB} na proteção à corrosão de metais também têm sido avaliada. Baldissera e Ferreira (2012) estudaram o efeito da adição de 0,5% (m/m) de diferentes formas da PANi (PANi_{EB}, PANi_{SE}, PANi_{sulfonada} e PANi_{Fibra}) em uma resina epóxi sobre as propriedades de proteção contra a corrosão do aço exposto à solução de 3,5% NaCl. Os autores constataram que a adição da PANi resultou em melhores propriedades de proteção do aço do que o revestimento epóxi puro. Dentre os sistemas, o revestimento contendo a PANi_{sulfonada} apresentou melhor desempenho de proteção que os demais revestimentos, sendo que a PANi_{EB} resultou em um revestimento com menor proteção devido à alta porosidade da película obtida.

Armelin *et al.* (2009) compararam o desempenho de proteção contra a corrosão de revestimentos base epóxi contendo PANi_{ES} (0,3% m/m), PANi_{EB} (0,3% m/m) e Zn₃(PO₄)₂ (10% m/m). Pelo estudo os autores constataram que a eficiência da proteção seguiu a ordem: epoxi/PANi_{EB} > Epoxi/PANi_{ES} > Epoxi/Zn₃(PO₄)₂. Os autores sugeriram que o mecanismo de proteção da PANi_{EB} está baseado na capacidade deste polímero em armazenar carga. Concluíram que a eletroatividade da PANi parcialmente oxidada poderia ser considerada como

mecanismo de proteção mais eficaz do que o mecanismo baseado na interceptação e transporte de elétrons.

3.4 Partículas núcleo-casca com a polianilina como casca

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando a obtenção de partículas núcleo-casca utilizando diferentes polímeros/copolímeros na obtenção do núcleo e a PANi na formação da casca (CHEN *et al.*, 2007; CHO *et al.*, 2003; HAN *et al.*, 2007; HO *et al.*, 2008; HUIJS *et al.*, 1999; LEE *et al.*, 2012; JEEVANANDA; SIDDARAMAIAH, 2003; MEDEIROS *et al.*, 2005; XU *et al.*, 2012a; 2012b).

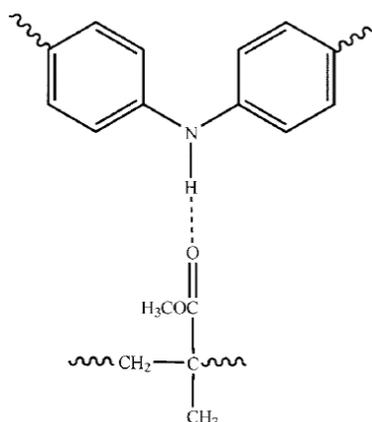
Chen *et al.* (2007) sintetizaram e caracterizaram partículas núcleo-casca poli(acrilato de butila/metacrilato de metila)/polianilina (P(BA/MMA)/PANi) obtidas pela polimerização em emulsão. Eles estudaram o efeito da utilização de diferentes proporções dos monômeros BA e MMA sobre a morfologia do núcleo e o efeito da quantidade de anilina e uso do DBSA como agente dopante da PANi na síntese da casca em solução aquosa contendo HCl. Na síntese do núcleo, o aumento de BA, resultou na formação de partículas de maior tamanho e com limite das partículas indefinido. Além disso, a coagulação das partículas foi mais significativa utilizando maior quantidade de BA. Com o aumento da quantidade de anilina, os autores observaram a formação de uma casca mais uniforme e com maior espessura. Uma casca pouco uniforme foi obtida quando utilizado 3% (m/m) de anilina e uma separação de fase (precipitação da PANi) foi observada quando utilizado 10% (m/m) de anilina o que indicou a nucleação da PANi. A adição do DBSA durante a síntese melhorou a estabilidade das partículas e aumentou a condutividade do filme formado.

Dubey *et al.* (2006) sintetizaram a casca de PANi sobre partículas de polimetacrilato de metila (PMMA) utilizando como dopante o ácido PTol ou CSA em solução aquosa contendo HCl. Os autores observaram a formação de um revestimento não homogêneo, contudo, as partículas de PMMA foram mais densamente revestidas utilizando o CSA como dopante da PANi. Eles atribuíram este resultado a maior interação do CSA com a superfície do PMMA.

Medeiros *et al.* (2005) também avaliaram o efeito da porcentagem de anilina (em relação a massa de PMMA) e da porcentagem de surfactante sobre as propriedades das partículas núcleo-casca. Para eles a síntese destas partículas tem

como vantagem a alteração das propriedades superficiais do PMMA utilizando pequenas quantidades de PANi sem o emprego de solventes orgânicos. A Figura 10 apresenta a possível interação entre a PANi e as partículas de PMMA proposta pelos autores.

Figura 10. Esquema representativo da ligação de hidrogênio que ocorre na interface das partículas de PMMA/PAni.



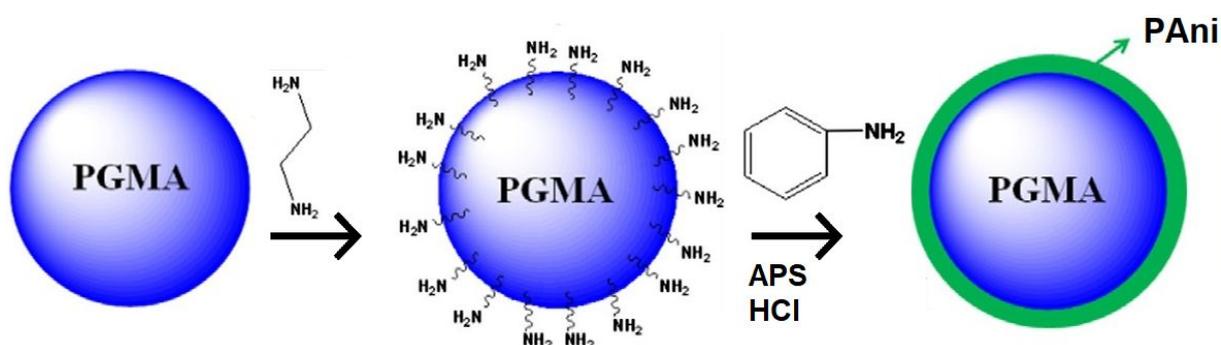
Fonte: Medeiros *et al.* (2005).

Xu *et al.* (2012b) estudaram a síntese das partículas núcleo-casca poli(metacrilato de metila/acrilato de butila/ácido acrílico)/polianilina (P(MMA/BA/AA)/PANi) via miniemulsão, variando a concentração de anilina. Eles observaram que a presença do AA no núcleo aumentou a interação entre o P(MMA/BA/AA) e a PANi, resultando na maior estabilidade e condutividade das partículas obtidas. Os autores atribuíram este resultado a codopagem dos grupos carboxila com a interface do núcleo e da casca. Utilizando baixas concentrações de anilina (50 ou 100 μL para 2g de núcleo), eles observaram a formação de uma camada de PANi descontínua com espessura de 0 a 15 nm. Neste caso a quantidade de anilina não foi suficiente para formar um revestimento uniforme sobre o núcleo e o crescimento da PANi ocorreu pela interação entre $-\text{COOH}$ presente no núcleo e do $-\text{NH}_2$ da anilina. Adicionado 200 μL de anilina, eles obtiveram revestimentos mais uniformes com espessura da casca entre 80-90 nm. Com o aumento da quantidade de anilina para 300 μL a auto nucleação da anilina ocorreu durante o processo de síntese da PANi e aglomerados com aproximadamente 250 nm foram observados. Quanto à condutividade, o maior valor observado foi obtido utilizando 200 μL de anilina.

Zaragoza-Contreras *et al.* (2012) e Vega-Rios *et al.* (2013) sintetizaram e utilizaram um surfactante reativo (*surfmer* - moléculas que apresentam características de surfactante e monômero) dodecilsulfato de anilínio (DS/An) para a obtenção de partículas poliestireno/PAni (PS/PAni). O núcleo de PS foi obtido via polimerização em emulsão utilizando o DS/An como estabilizante e a casca foi sintetizada através da polimerização oxidativa, usando o DS/An como o monômero da PAni. Diferentes concentrações de DS/An foram avaliadas a fim de verificar a influência nas propriedades elétricas e eletroquímicas das partículas núcleo-casca PS/PAni.

Zhang *et al.* (2013) utilizaram uma síntese direta para produzir partículas com estrutura núcleo-casca de polimetacrilato de glicidila (PGMA) com PAni. As partículas de PGMA contendo o grupo glicidila, foram funcionalizadas com o grupo amina utilizando etilenodiamina. A casca de PAni foi obtida usando o método de polimerização *in situ* utilizando anilina em meio aquoso ácido e APS como iniciador, conforme Figura 11.

Figura 11. Processo de obtenção da casca de PAni sobre o núcleo de polimetacrilato de glicidila utilizado por Zhang *et al.* (2013).

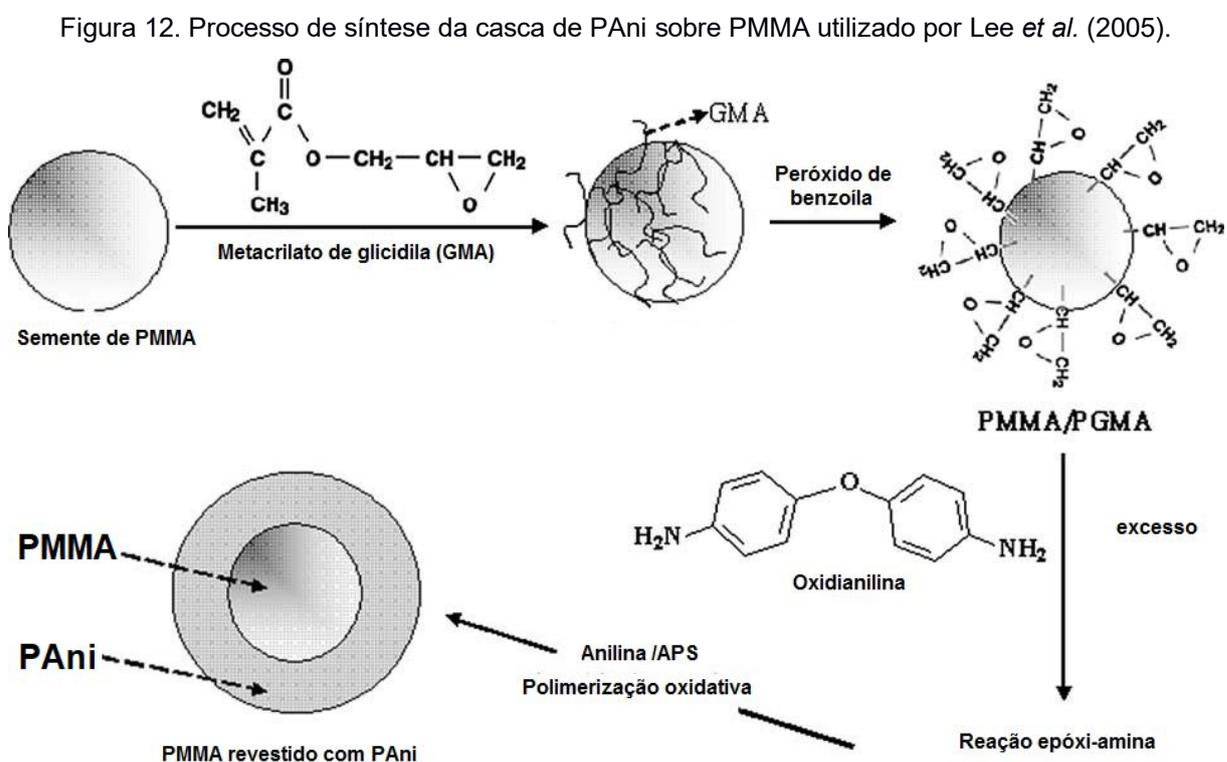


Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2013).

Lee *et al.* (2012) preparam partículas núcleo-casca PMMA/PAni pelo método de polimerização química *in situ*. Neste estudo não foi utilizado nenhum agente dopante, e a emulsão final apresentou coloração marrom escuro. Contudo, os autores confirmaram a formação da casca de PAni pela análise de FTIR e MEV. O efeito do tamanho das partículas de PMMA e da quantidade de anilina sobre a espessura da casca foram avaliados. Constatou-se que, mantendo fixo o tamanho das partículas de PMMA, ocorreu o aumento da espessura da casca com o aumento da quantidade de anilina. Mantendo fixa a quantidade de anilina, observou-se que

quanto maior as partículas de PMMA maior a espessura da casca de PANi, os autores atribuíram esse fato a menor área superficial das partículas maiores.

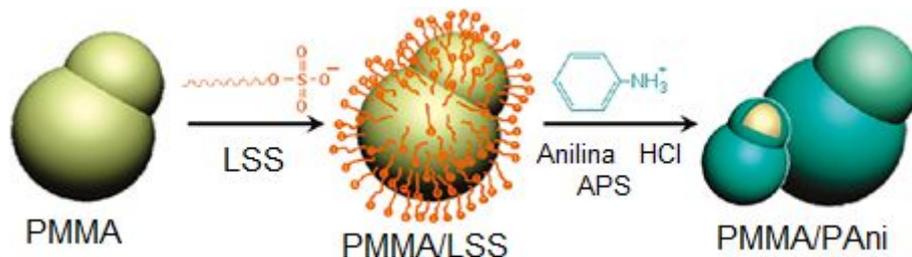
Para conseguir uma espessura uniforme da casca e aumentar a adesão entre a casca de PANi e o núcleo acrílico, Lee *et al.* (2005) funcionalizaram partículas de PMMA com metacrilato de glicidila. As partículas funcionalizadas foram dispersas em acetona contendo oxidianilina para proporcionar a reação entre o grupo glicidil e a amina. A anilina foi polimerizada em um meio aquoso ácido contendo álcool polivinílico como estabilizante e APS como iniciador. A Figura 12 apresenta o fluxograma do processo de polimerização das partículas núcleo-casca utilizada por Lee *et al.* (2005).



Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2005).

Em estudo desenvolvido por Liu *et al.* (2010) partículas com morfologia hemisféricas de PMMA foram revestidas pela PANi, conforme esquema apresentado na Figura 13. Após sintetizar as partículas de PMMA, a superfície do núcleo foi carregada negativamente com moléculas do surfactante LSS. Os íons de anilina obtidos em solução de HCl foram adsorvidos na superfície das partículas através de interações eletrostáticas e polimerizadas pela adição de APS.

Figura 13. Representação esquemática da síntese de partículas do tipo hemisférica revestidas por PANi proposto por Liu *et al.* (2010).



Fonte: adaptado de Liu *et al.* (2010).

Han *et al.* (2007) sintetizaram partículas núcleo-casca de polimetacrilato de butila/PAni seguindo o método descrito no fluxograma da Figura 14. A síntese das partículas foi realizada pelo método de polimerização em emulsão em duas etapas. Na primeira foram obtidas partículas de polimetacrilato de butila com diâmetro de 200 nm e T_g de 35 °C. Estas partículas foram utilizadas como núcleo na polimerização das partículas núcleo-casca. Inicialmente a PVP foi adsorvida nas partículas para proporcionar estabilidade ao núcleo em valores de pH baixos e proporcionar a ancoagem entre o núcleo e a casca. A anilina em ácido clorídrico foi adicionado ao látex juntamente com o iniciador APS. A suspensão verde foi centrifugada e utilizada na formulação de uma tinta gráfica.

Figura 14. Processo de síntese das partículas núcleo-casca de polimetacrilato de butila/PAni utilizado por Han *et al.* (2007).

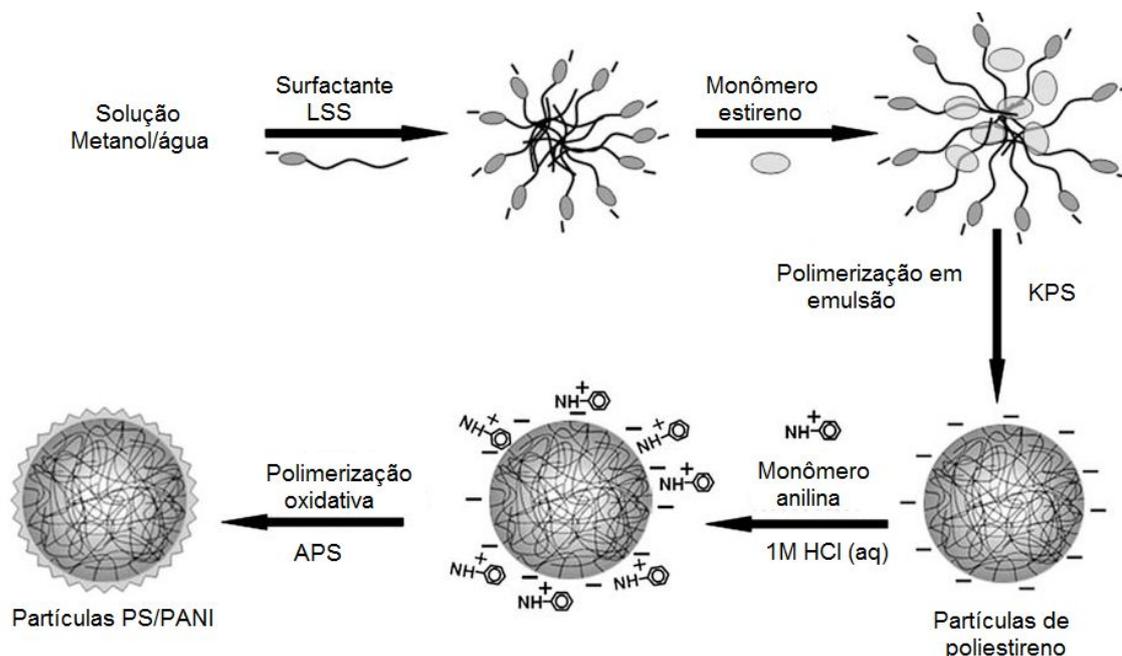


Fonte: Adaptado de Han *et al.* (2007).

Chen *et al.* (2009) sintetizaram partículas de PS via polimerização em emulsão utilizando LSS como surfactante, KPS como iniciador e solução metanol/água como meio dispersante. Após a síntese, as partículas foram recuperadas por filtração e lavadas com etanol. Para revestir as partículas de PS com PANi, os autores realizaram o processo de polimerização oxidativa. Determinada quantidade de PS foi disperso em solução 1M HCl com agitação mecânica durante 6 horas a 0°C. A anilina em solução de 1M HCl foi adicionada em

diferentes razões molares anilina/PS (0,625, 1,25 e 2,5) à suspensão contendo PS e o sistema foi mantido em agitação durante 1 hora. Os monômeros de anilina com carga positiva, foram adsorvidos pela superfície das partículas e PS pela interação eletrostática. O oxidante APS dissolvido em solução de 1M HCl, foi adicionado lentamente ao sistema sob agitação mecânica, sendo utilizada uma razão molar de agente oxidante/monômero de 1:8. A Figura 15 apresenta um fluxograma da preparação das partículas núcleo-casca desenvolvido por Chen *et al.* (2009). Após a polimeização, as partículas foram lavadas e filtradas diversas vezes com metanol e em seguida foram secas em estufa a vácuo a 60 °C durante 24 horas. Os autores observaram a formação de um revestimento de PANi uniforme em toda a superfície do PS e partículas PS/PAni com condutividade elétrica superior em 13 ordens de grandeza em comparação com as partículas de PS.

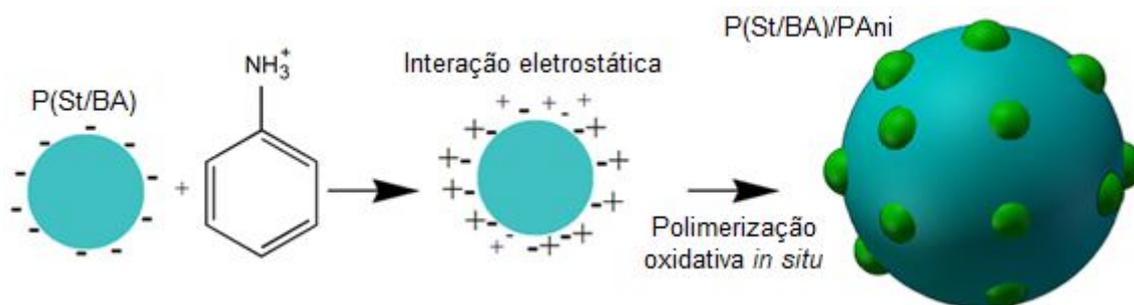
Figura 15. Obtenção das partículas núcleo-casca PS/PAni proposto por Chen *et al.* (2009).



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2009).

Yang e Zhu (2015) propuseram mecanismo de interação da PANi com partículas de poli(estireno-acrilato de butila) (P(St/BA)) contendo grupos fosfato na superfície semelhante ao apresentado por Chen *et al.* (2009). Contudo os autores propuseram que a PANi formou sítios distribuídos na superfície do núcleo, conforme Figura 16.

Figura 16. Obtenção das partículas núcleo-casca P(St/BA)/PAni proposto por Yang e Zhu (2015).

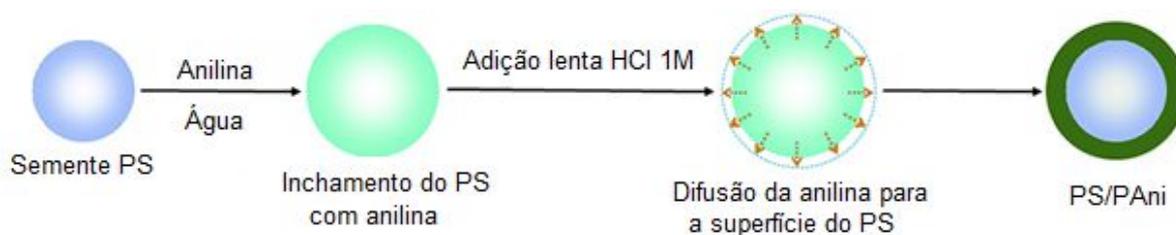


Fonte: adaptado de Yang; Zhu (2015).

Blinova *et al.* (2010), Li *et al.* (2011) e Liu *et al.* (2011) sintetizaram partículas de PS/PAni utilizando um método de inchamento, difusão e polimerização da PAni no núcleo de PS. Primeiramente as partículas de PS foram sintetizadas pelo método de polimerização em dispersão e após foram inchadas com anilina. Devido a anilina líquida ser um bom solvente do PS, ela concentrou-se no interior das partículas (BLINOVA *et al.*, 2010).

Li *et al.* (2011) sintetizaram as partículas núcleo-casca PS/PAni adicionando, de uma vez, a solução de APS e controlando a difusão da anilina para a fase aquosa através da adição lenta da solução de HCl 1M, que em contato com o iniciador proporcionou a polimerização da PAni na superfície das partículas de PS (Figura 17).

Figura 17. Fluxograma da obtenção das partículas PS/PAni proposto por Li *et al.* (2011).

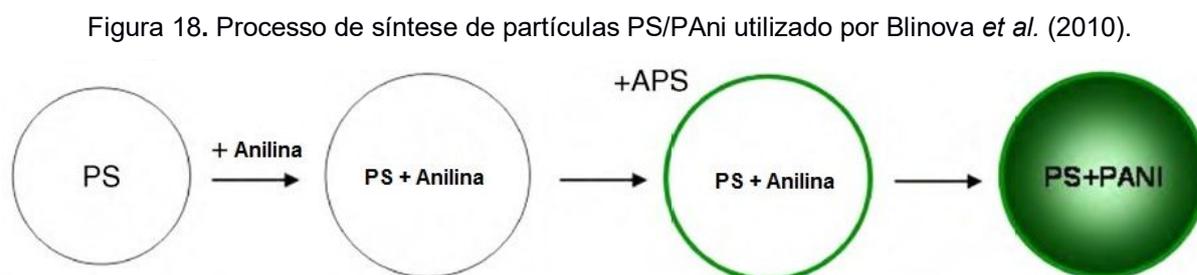


Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2011).

O efeito da adição de diferentes proporções de anilina/PS foi avaliado utilizando as variações de 1:20, 1:12, 1:6, 1:3 e 1:2, mantendo o teor de sólidos de PS em 4% (m/m). Quando a relação anilina/PS foi menor que 1:3, os autores observaram que as partículas apresentaram superfície lisa como a visualizada nas sementes de PS, sendo formada uma fina e uniforme camada de PAni sobre as

partículas. Adicionando uma maior concentração de anilina, foi observado a formação de sítios de PANi na superfície do núcleo (LI *et al.*, 2011).

Blinova *et al.* (2010), após realizarem o inchamento das partículas de PS com anilina, utilizaram apenas a solução do oxidante APS para sintetizar as partículas PS/PAni. A PANi foi polimerizada na interface da partícula com a solução e a polimerização subsequente da anilina ocorreu a partir da interface para o interior da partícula, conforme ilustrado na Figura 18.



Fonte: Adaptado de Blinova *et al.* (2010).

Na literatura muitos trabalhos tem sido realizados visando a obtenção de partículas núcleo-casca, com a casca de PANi. Contudo, a maioria dos trabalhos utilizam, na síntese da casca, um látex com teor de sólidos inferior a 10% (m/m) e obtem as partículas núcleo-casca na forma de pó. Além disso, a obtenção da casca é realizada em meio acidificado com HCl (LEE *et al.*, 2005). O Quadro 2 contém um resumo de alguns trabalhos desenvolvidos e os parâmetros da síntese.

Quadro 2. Resumo dos principais componentes da síntese de partículas núcleo-casca.

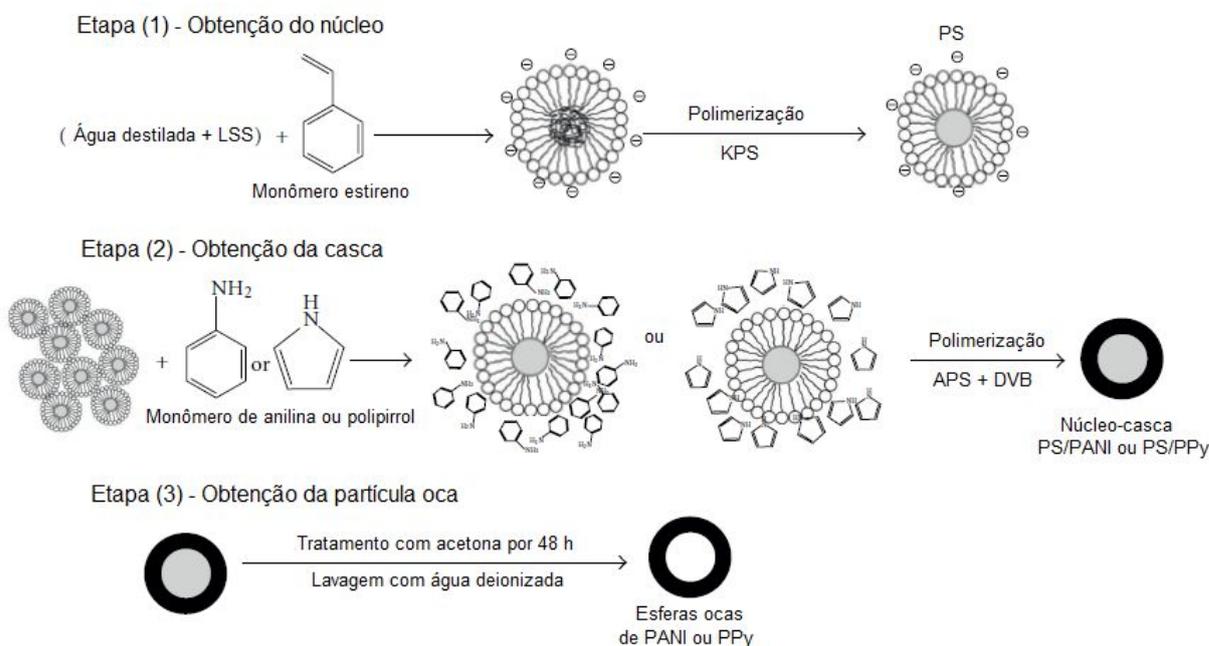
Semente	Teor de Sólidos	Solução	Concentração Anilina	Agente Oxidante	Relação Oxidante/Anilina	Dopante Anilina	Referência
P(MMA/BA)	< 5%	Aquosa/HCl	3, 5 e 10%	APS	1:1 (mol)	HCl e/ou DBSA	CHEN <i>et al.</i> , 2007
P(MMA/BA/AA)	< 5%	Aquosa/HCl	2,5, 5, 10 e 15%	APS	1:1 (m/m)	HCl	XU <i>et al.</i> , 2012b
PS	< 5%	Aquosa/HCl	5%	APS	1,25:1 (mol)	HCl	LIAU <i>et al.</i> , 2006
PS	< 5%	Aquosa/HCl	1,2; 2,4; 3,6; 4,8 e 6.0 mL	APS	1:1 (mol)	HCl	YUN <i>et al.</i> , 2012
PS	4%	Aquosa/HCl	1:20, 1:12, 1:6, 1:3 e 1:2 (Anilina/PS)	APS	1:1 (mol)	HCl 1:1 (mol)	LI <i>et al.</i> , 2011
PS	-	1M HCl	-	APS	1:8 (mol)	HCl	CHEN <i>et al.</i> , 2009
PS	-	Aquosa/HCl	-	APS	0,99; 0,97; 0,95	HCl	SUN <i>et al.</i> , 2017
PGMA	3%	Aquosa/HCl	25%	APS	1:1 (mol)	HCl	ZHANG <i>et al.</i> , 2013
PMMA	10%	Aquosa/HCl	5 10, 15 e 20%	Na ₂ S ₂ O ₈	1:1 (mol)	HCl	MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005
PMMA	< 5%	Aquosa/HCl	20%	APS	1,25:1 (mol)	HCl	CHO <i>et al.</i> , 2003
PMMA	-	Aquosa	Relação 1:0,6 (PMMA/PAni)	APS	1:1 (m/m)	-	LEE <i>et al.</i> , 2012
PMMA	< 10%	Aquosa/HCl	4 e 20%	APS	1,25:1 (mol)	HCl	CHO <i>et al.</i> , 2002
PMMA e vidro	< 10%	Aquosa	10 mmol	APS	1:1 (mol)	p-Tol ou CSA 1:1 (mol)	DUBEY <i>et al.</i> , 2006

Fonte: o autor (2018).

Estudos tem sido desenvolvidos para a obtenção de esferas de PANi ocas (DAI *et al.*, 2011; TAN *et al.*, 2011; YUAN; LIAN, 2009; YUN *et al.*, 2012, ZHU *et al.*, 2007).

Yun *et al.* (2012) obtiveram partículas ocas de PANi e PPy em três etapas, conforme Figura 19. Primeiramente, partículas de PS foram polimerizadas pela polimerização em emulsão utilizando um surfactante aniônico para tornar a superfície do PS carregada negativamente. A PANi ou PPy foram uniformemente revestidos sobre a superfície de PS uma vez que dopados ficam carregados positivamente. Os autores avaliaram o efeito da adição de diferentes quantidades de PANi ou PPy sobre a espessura da casca obtida, mantendo fixa a quantidade de PS adicionada. Partículas verdes com estrutura núcleo-casca foram formadas e purificadas por centrifugação. Finalmente, o PS foi dissolvido em acetona para obter as esferas ocas de PANi ou PPy. A espessura da casca de PANi e PPy foi proporcional à quantidade de monômero adicionada, sendo assim, possível controlar a espessura da casca.

Figura 19. Fluxograma dos três processos para a obtenção das esferas ocas de PANi ou PPy.

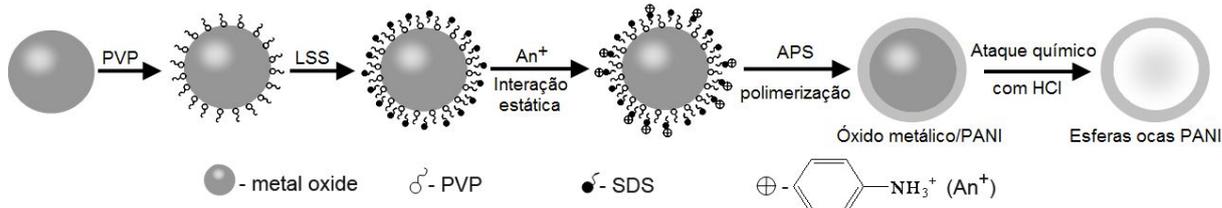


Fonte: Adaptado de Yun *et al.* (2012).

Zhu *et al.* (2007) produziram esferas ocas de PANi utilizando como núcleo partículas de óxido metálico, conforme fluxograma da Figura 20. Inicialmente eles estabilizaram o núcleo com PVP e após adicionaram as partículas em uma solução

contendo APS e LSS. A anilina e HCl foram incorporados a dispersão e a anilina foi atraída para a superfície das partículas pela interação estática proporcionada pela presença do LSS. A PANi foi polimerizada e o núcleo foi removido.

Figura 20. Fluxograma da síntese de partículas núcleo-casca de óxido metálico/PAni e esferas ocas de PANi.



Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2007).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando emulsão contendo as partículas núcleo/casca com a casca sendo formada pela PANi como fluido eletreolítico (CHO *et al.*, 2002; 2003; LEE *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2010). Fluidos eletreolíticos são suspensões que contêm partículas dielétricas dispersas e que tem seu comportamento de fluxo influenciado pela magnitude do campo elétrico.

Contudo, a utilização de látex contendo partículas núcleo-casca com a casca de PANi em revestimentos homogêneos para proteção do aço carbono não tem sido avaliada. O presente trabalho tem por objetivo sintetizar um látex contendo partículas núcleo-casca para ser aplicada como revestimento do aço carbono.

3.5 Sistemas aquosos para proteção contra a corrosão de metais

A aplicação de um sistema aquoso em metais, para a obtenção de um revestimento, vem sendo muito estudada devido à ausência de solventes orgânicos em sua formulação. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos aplicando revestimentos base água em superfícies metálicas para a proteção à corrosão.

González *et al.* (2008) avaliaram o efeito da adição de um monômero fosfatado sobre a propriedade de adesão de um látex produzido por polimerização em emulsão do MMA, BA e AM aplicados sobre substrato metálico. Com o aumento da quantidade de monômero fosfatado adicionado foi constatada melhor aderência do revestimento ao substrato devido às interações químicas estabelecidas com a superfície metálica. O revestimento contendo 5% do monômero fosfatado

apresentou propriedade de aderência, resistência à corrosão e a solventes superiores aos demais revestimentos.

Bagherzadeh *et al.* (2011) avaliaram o efeito de proteção contra a corrosão de um revestimento epóxi base água contendo PANi comercial. Foram utilizadas uma nanopolianilina sal de esmeraldina e uma micro polianilina base esmeraldina. O revestimento contendo a nanopolianilina apresentou melhor eficiência anticorrosiva. Os autores atribuíram este resultado às nanopartículas de PANi (50-60 nm) que formaram uma camada uniforme e estável de óxido na superfície do metal e minimizaram a taxa de dissolução do metal.

Os efeitos dos parâmetros de síntese na resistência à permeabilidade de água e na resistência à corrosão de um revestimento base água aplicado sobre alumínio comercial e aço galvanizado foram investigados por Liu *et al.* (2013).

Li *et al.* (2004b) sintetizaram látex de PANi pelo método de polimerização em emulsão utilizando diferentes concentrações de DBSA ou LSS como emulsificante e dopante da PANi. O efeito de proteção à corrosão foi avaliado aplicando, sobre aço carbono, uma camada do látex base água de PANi e sobre essa camada uma resina acrílica. Os autores observaram a formação de uma camada passiva do filme de PANi obtido utilizando o DBSA, com excelente desempenho anticorrosivo e a formação da passivação na interface do revestimento com o metal.

Gu *et al.* (2016) sintetizaram e incorporaram PANi/PVP dopada com ácido fosfórico em um revestimento epóxi base água. Dentre as concentrações de PANi adicionadas (0,5, 1 e 2% (m/m)) o revestimento contendo 1% (m/m) de PANi/PVP apresentou melhor efeito de proteção a corrosão do que o revestimento epóxi puro. O melhor desempenho de proteção à corrosão foi atribuído às propriedades redox das nanopartículas PANi/PVP e ao efeito inibitório dos íons dopantes.

Elhalawany *et al.* (2014) avaliaram um sistema base água contendo emulsão de PS/BA e diferentes concentrações de nanopartículas de polímeros condutores de poli(orto-anisidina), poli(orto-toluidina) e seu copolímero sobre as propriedades de proteção à corrosão do aço. Eles observaram que os revestimentos contendo as nanopartículas apresentaram maior resistência ao intemperismo e à corrosão que os revestimentos contendo apenas a emulsão PS/BA.

Blendas condutoras à base de água contendo PANi como aditivo para a proteção à corrosão de metais tem sido avaliada por Melo (2005). As blendas foram obtidas pela mistura de suspensão aquosa de PANi (10% em massa) em uma

dispersão aquosa de PMMA. Menores quantidades de PANi não foram avaliadas, uma vez que altas quantidades de polímero isolante afetam a condutividade do sistema e a utilização de maior proporção da PANi afeta negativamente as propriedades do filme. Os revestimentos foram aplicados sobre substratos de ferro, cobre e níquel e a proteção à corrosão foi avaliada em meios corrosivos ácidos e neutros. Os autores constataram que a proteção à corrosão fornecida pela PANi depende da natureza do substrato metálico. As blendas apresentaram resultados eficientes contra a corrosão nos substratos de ferro, níquel e cobre, enquanto os filmes de PMMA não foram capazes de proteger os metais, com exceção do cobre e níquel imersos em meio ácido.

Qiu *et al.* (2017) sintetizaram nanofibras de PANi auto dopadas pela copolimerização da anilina e ácido 2-aminobenzenosulfônico. Os autores avaliaram a adição de 0,5, 1 e 2% (m/m) da PANi em uma resina epóxi base água e constataram que o único sistema que melhorou significativamente o desempenho anticorrosivo foi aquele que continha 0,5% (m/m) de PANi. A adição da PANi facilitou a formação de uma camada passiva composta principalmente por Fe_2O_3 e Fe_3O_4 na superfície do aço.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando obter partículas núcleo-casca de P(MMA/BA) com a casca de PANi. Contudo nenhum trabalho tem sido realizado para a obtenção de uma dispersão de partículas núcleo-casca e a sua aplicação como revestimento. Além disso, a obtenção de partículas núcleo-casca a partir de um látex do núcleo com teor de sólido acima de 10% (m/m) não tem sido relatada na literatura. Por isso, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar partículas núcleo-casca a partir de um látex do núcleo contendo 30% (m/m) de sólidos e avaliar as propriedades do látex, filme livre e a sua utilização na obtenção de um revestimento para o aço carbono fosfatizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a síntese do látex contendo as partículas do núcleo ($LÁTEX_{núcleo}$) foram utilizados como monômeros o metacrilato de metila 99% (MMA), acrilato de butila 99% (BA), ácido acrílico 99% (AA). Todos os monômeros foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos.

Para a obtenção da casca foi utilizada a anilina PA fornecida pela Neon. A anilina foi previamente destilada sob atmosfera de nitrogênio.

Como iniciador da polimerização do núcleo e da casca foi utilizado o persulfato de amônio P.A. fornecido pela Neon.

Os surfactantes utilizados na síntese das partículas núcleo-casca foram o surfactante lauril sulfato de sódio (LSS) e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA). O LSS, fornecido pela empresa Oxiteno, apresenta-se na forma líquida contendo 29% (m/m) de ativos em água e foi utilizado como surfactante na síntese do núcleo. O DBSA (NACURE 5076) contendo 70% (m/m) de ativos em isopropanol, fornecido pela empresa Kings Industries Ltd, GB, foi utilizado como surfactante na síntese da casca e agente dopante da PAni.

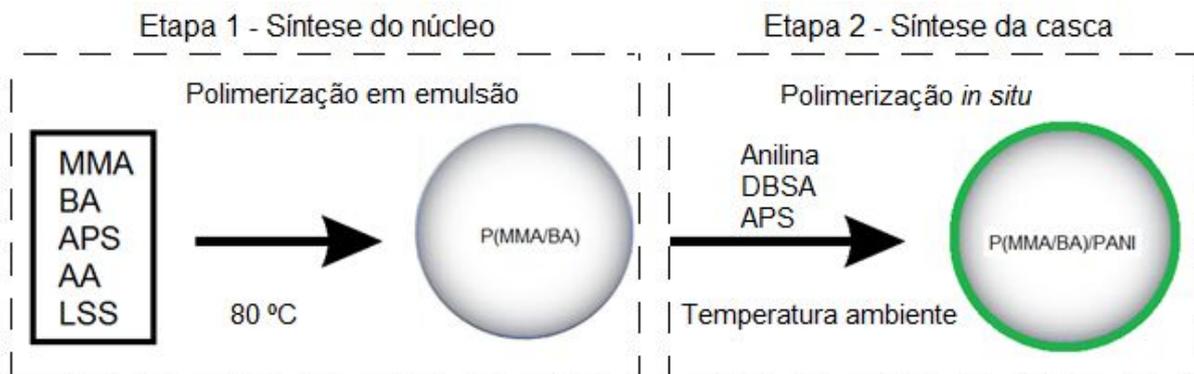
Para correção do pH do látex foi utilizado o hidróxido de amônio 28-30% fornecido pela empresa Neon.

Os látex foram aplicados sobre painéis de aço carbono AISI 1005, com dimensões de 70 mm x 45 mm x 0,75 mm.

4.2 Métodos

Para a obtenção dos látex contendo as partículas núcleo-casca ($LÁTEX_{núcleo-casca}$) foi empregada a polimerização em emulsão em processo semicontínuo, realizada em duas etapas: obtenção do núcleo e após a síntese da casca. A Figura 21 apresenta um fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho.

Figura 21. Etapas realizadas para a obtenção das partículas núcleo e núcleo-casca.



Fonte: o autor (2018).

4.2.1 Obtenção do látex contendo partículas do núcleo

A obtenção dos látex pelo método de polimerização em emulsão foi realizada utilizando um reator de vidro encamisado com capacidade de 1000 mL e tampa removível contendo quatro bocas laterais e uma central, equipado com condensador para refluxo, dois funis de adição e haste de agitação com hélice tipo naval, conforme Figura 22. A agitação mecânica foi mantida na faixa de 250-300 rpm durante toda síntese do núcleo e da casca.

Figura 22. Reator e haste de agitação utilizados na obtenção das emulsões acrílicas via polimerização em emulsão.



Fonte: o autor (2018).

O Quadro 3 apresenta as variações dos reagentes utilizados na síntese do núcleo.

Quadro 3. Formulação empregada na síntese dos LÁTEX_{núcleo}.

		Amostra			
		N 0% AA	N 0,5% AA	N 1% AA	N 2% AA
Componentes (g)	Carga no reator				
	Água	125	125	125	125
	LSS	5	5	5	5
	Pré-Emulsão				
	Água	50	50	50	50
	LSS	5	5	5	5
	BA	50	50	50	50
	MMA	50	50	50	50
	AA	0	0,5	1	2
	Iniciador				
	Água	45	45	45	45
	APS	0,5	0,5	0,5	0,5

Fonte: o autor (2018).

A síntese do LÁTEX_{núcleo} foi realizada através da polimerização em emulsão seguindo as etapas:

- 1°) A água deionizada e surfactante LSS da carga do reator foram adicionados no reator e o sistema foi aquecido a 80 °C sob agitação mecânica;
- 2°) 10% (m/m) da solução de iniciador e 10% (m/m) da pré-emulsão foram adicionados no reator e o sistema foi mantido em agitação por 45 minutos;
- 3°) 60% (m/m) da solução de iniciador e o restante da pré-emulsão foram adicionados no reator, gota a gota, em 1,5 horas sob agitação;
- 4°) O restante da solução de iniciador foi adicionado e o sistema foi mantido em agitação por mais 1 hora para completa reação de polimerização;
- 5°) O aquecimento foi desligado e o sistema foi mantido em agitação até a emulsão atingir a temperatura de 30 °C;

Os LÁTEX_{núcleo} foram armazenados e mantidos em temperatura ambiente (25 °C ± 2°C) até a sua utilização na síntese da casca de PAni.

4.2.2 Obtenção do látex contendo partículas núcleo-casca

Para a síntese da casca de PAni o LÁTEX_{núcleo}, conforme sintetizado, foi adicionado no reator e o sistema foi mantido em agitação mecânica. A síntese foi realizada em temperatura ambiente (25 °C ± 2 °C) pelo método de polimerização *in situ*.

A quantidade de anilina adicionada na síntese da casca foi definida sobre a quantidade de sólidos do látex contendo o núcleo, sendo adicionados 3% (m/m). A quantidade de APS e DBSA foram definidas sobre a quantidade de anilina, sendo utilizada a razão de 1:0,65 (mol) (Anilina/APS) e 1:1 (mol) (Anilina/DBSA). Na pré-emulsão foram adicionados 50% (m/m) de água sobre a quantidade de sólidos totais do núcleo e 150% (m/m) de água na solução do iniciador. A quantidade de água adicionada no iniciador foi necessária para evitar a coagulação das partículas durante a adição do APS. Após a síntese das partículas núcleo-casca, os látex foram armazenados em temperatura ambiente (25 °C ± 2 °C).

O iniciador foi adicionado, gota a gota, ao reator contendo o LÁTEX_{núcleo} em 2 horas e a pré-emulsão PAni/DBSA em 1,5 horas. Da quantidade total de DBSA, 40% foram adicionados à pré-emulsão. Após a adição do iniciador e da pré-emulsão o restante do DBSA foi adicionado, gota a gota, em 30 minutos e o sistema foi mantido em agitação mecânica por mais 1 hora.

As impurezas como excesso de APS, DBSA, oligômeros e subprodutos da polimerização da PAni foram removidas do látex por diálise em água destilada durante 7 dias (González *et al.*, 2015) utilizando uma membrana Fisherbrand. Para todas as amostras a água da última diálise permaneceu com pH entre 4 e 5.

O Quadro 4 apresenta as formulações utilizadas na obtenção da casca de PAni para cada núcleo.

Quadro 4. Formulação empregada na síntese da casca de PANi.

		Amostra			
		NC 0% AA	NC 0,5% AA	NC 1% AA	NC 2% AA
Componentes (g)	Teor de sólido (%)	31,7	31,1	31,3	32,8
	Carga no reator				
	Núcleo	150	150	150	150
	Sólidos (g)	47,55	46,65	46,95	49,20
	Pré-Emulsão				
	Água	23,78	23,33	23,48	24,60
	DBSA	1,96	1,92	1,94	2,03
	Anilina	1,43	1,40	1,41	1,48
	Agente Dopante				
	DBSA	2,94	2,89	2,90	3,04
	Iniciador				
	Água	71,33	79,98	70,43	73,80
	APS	2,27	2,23	2,24	2,35

Fonte: o autor (2018).

4.2.3 Obtenção dos filmes livres

Os filmes livres obtidos foram obtidos adicionando o látex sobre uma placa de vidro e deixado secar a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) durante 72 horas. Para fins de comparação os $\text{LÁTEX}_{\text{núcleo}}$ também foram submetidos ao processo de diálise, da mesma forma que os $\text{LÁTEX}_{\text{núcleo-casca}}$.

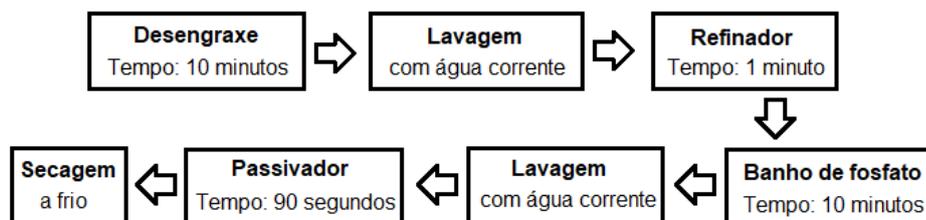
4.2.4 Aplicação dos látex sobre o substrato metálico fosfatizado

Para aplicação dos látex sobre o aço carbono, foi realizada a correção do pH dos mesmos para a faixa de pH 8-9 utilizando uma solução de hidróxido de amônio NH_4OH 28-30% (AGUIRREURRETA *et al.*, 2017). Os látex foram aplicados através da técnica de *solvent casting* sobre substratos de aço carbono.

Os painéis de aço carbono foram previamente lixados utilizando lixas de granulometria 320, 400 e 600 e foram submetidos ao tratamento de fosfatização com

fosfato de zinco pelo método de imersão, seguindo orientação do fornecedor do produto (Klintex Insumos Industriais Ltda.). A Figura 23 apresenta as etapas realizadas no processo de fosfatização. O filme foi formado em temperatura ambiente e seco em estufa por 2 horas a 60 °C.

Figura 23. Fluxograma do processo de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão.

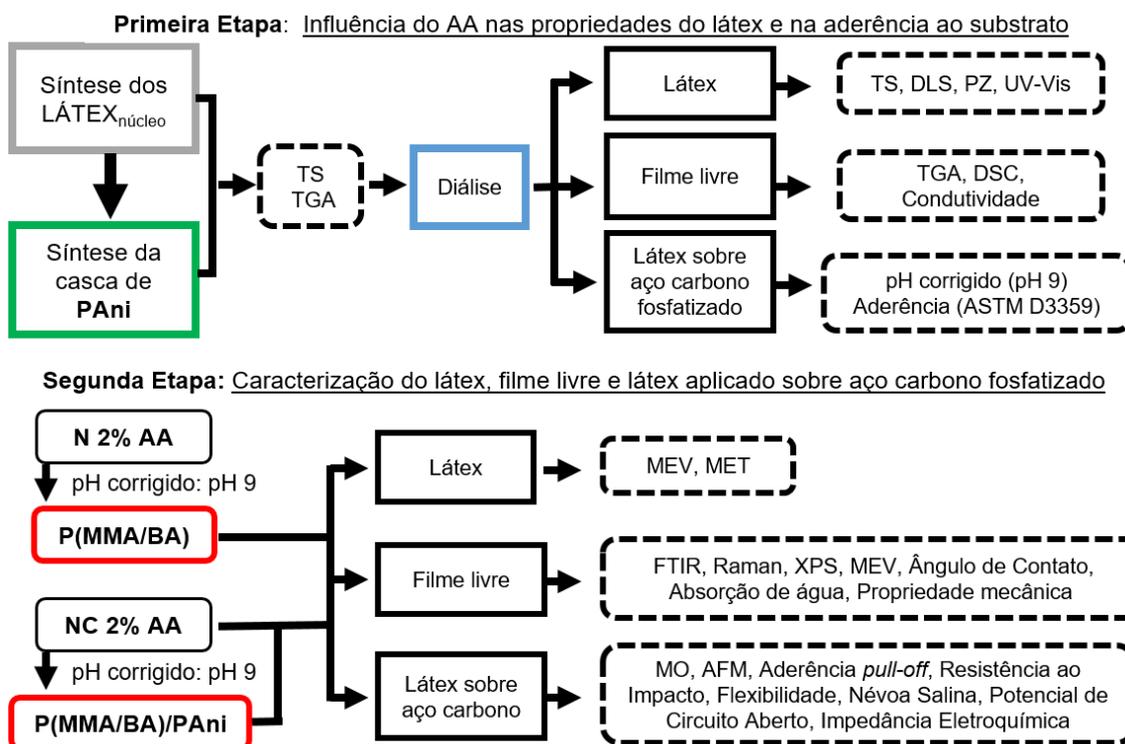


Fonte: o autor (2018).

4.3 Caracterização

O fluxograma apresentado na Figura 24 contém as etapas desenvolvidas e as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais obtidos neste trabalho.

Figura 24. Fluxograma das etapas desenvolvidas.



Fonte: o autor (2018).

Parte das caracterizações do látex (UV-Vis e MEV), do filme livre (Raman, XPS e MEV) e do látex aplicado sobre o aço carbono fosfatizado (ângulo de contato, MEV, absorção de água, propriedade mecânica, MO e AFM) foram realizadas durante o período do Doutorado Sanduíche na Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

4.3.1 Caracterização dos látex

Os látex foram caracterizados pelo teor de sólido pelo método gravimétrico, distribuição do tamanho médio (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta e espectroscopia de UV-Vis.

4.3.1.1 Teor de sólidos (TS)

O teor de sólidos teórico ($TS_{\text{teórico}}$) foi estimado pela soma de todos os reagentes que compõem o sólido (monômeros, iniciador, surfactante) dividido pela quantidade total de todos os reagentes adicionados no sistema.

O teor de sólidos também foi determinado pelo método gravimétrico onde aproximadamente 2 g do látex foram adicionados sobre um vidro de relógio, deixado secar a temperatura ambiente e após colocado em estufa por 2 horas a 110 °C. Após, as amostras foram mantidas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e posteriormente foram pesadas novamente. A diferença entre a massa, antes e após a secagem, foi utilizada para determinar a porcentagem de teor de sólidos presente nos látex obtidos utilizando a Equação 1.

$$\text{Teor de sólido (\%)} = \frac{WS}{WU} \times 100\% \quad (1)$$

Onde WU e WS são a massa do látex antes e após a secagem em estufa, respectivamente.

A medida do teor de sólidos foi realizada nas amostras do LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca} antes e depois da diálise.

4.3.1.2 Distribuição do tamanho médio de partículas (DLS)

A análise de DLS foi realizada no equipamento NANO-Flex da Microtrac baseado no princípio do espalhamento de luz dinâmico. Para realizar a medida a amostra foi diluída em água (1:10²).

4.3.1.3 Potencial Zeta

A estabilidade do látex foi avaliada utilizando a técnica de potencial zeta. A medida foi realizada no equipamento ZETA-Check da Microtrac. O potencial zeta dos látex foi avaliado em função do pH utilizando uma solução de NH₄OH 15% (m/v). A faixa de pH avaliada foi do pH da amostra após a diálise até pH 9.

4.3.1.4 Espectroscopia no UV-Vis

O estado de oxidação e a formação da banda polaron das partículas núcleo-casca foram identificadas pela espectroscopia no UV-Vis em um espectrofotômetro UV-vis-NIR Shimadzu 3600. As amostras foram diluídas em 10⁻⁵ para a realização da análise. Os espectros foram registrados no modo de absorbância na faixa de 300 nm a 1000 nm com velocidade de varredura de 60 nm·min⁻¹. A coleta e análise dos dados foram controlados pelo software UVProbe versão 2.31.

4.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV das partículas núcleo e núcleo-casca foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Focus Ion Beam Zeiss Neon 40 instrument (Carl Zeiss, Germany) operando em uma voltagem de 5 kV. O látex foi diluído (1:10⁴) e disperso em banho ultrassônico durante 30 segundos. Uma gota da amostra foi adicionada sobre o suporte e deixado secar em geladeira, à temperatura de 7 °C ± 2 °C por 24 horas. Após, as amostras foram acondicionadas em dessecador até a sua utilização. Um revestimento de carbono foi aplicado sobre as amostras usando um Mitec K950 Sputter Coater.

4.3.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de MET foram obtidas no microscópio eletrônico JEOL JEM 2010. O látex foi diluído (1:10⁴) e disperso em banho ultrassônico. Uma gota da amostra diluída foi adicionada no suporte de cobre revestido com filme carbono/formvar com 200 mesh da marca Pelco Ted Pella e deixado secar em geladeira, à temperatura de 7 °C ± 2 °C por 24 horas. Após, as amostras foram acondicionadas em dessecador até a sua utilização. Para facilitar a visualização das partículas, uma gota da solução 0,5% (m/m) de acetato de uranila foi colocada sobre a amostra.

4.3.2 Caracterização do filme de látex livre

Para a obtenção do filme livre, o látex foi colocado sobre superfície de vidro e mantido em temperatura ambiente por 24 horas para formar o filme e após foi colocado em estufa na temperatura de 60 °C por 2 horas. Os filmes de látex livres foram caracterizados pela análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), medida da condutividade elétrica pelo método quatro pontas, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato, absorção de água e propriedade mecânica.

4.3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foram realizadas em equipamento SHIMADZU TGA-50, em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL·min⁻¹. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e uma faixa de temperatura de 25 °C até 700 °C. A análise de TGA foi realizada no filme livre obtido pelo LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca} antes da diálise e após a diálise.

4.3.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um equipamento TA Instruments Q100 na faixa de temperatura de -30 °C até 50 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

4.3.2.3 Medida da condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos filmes livres foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400. O método das quatro pontas é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos e a medida da voltagem entre os terminais internos.

4.3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos na região compreendida entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, utilizando um espectrômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific com resolução de 4 cm⁻¹. A análise foi realizada pelo método de transmissão.

4.3.2.5 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada em um microscópio confocal Raman Renishaw inVia Qontor comandado através de um microscópio especial adaptado Leica DM2700 M com laser de He/Ne com excitação de 785 nm. Os espectros foram obtidos no intervalo de 783 cm⁻¹ à 1858 cm⁻¹. O tempo de exposição foi de 1000 s, a potência do laser foi ajustada para 1% da potência nominal de saída e cada espectro foi coletado com 60 acumulações.

Para verificar a influência da diálise e da alteração de pH do látex contendo a casca de PANi, realizou-se a análise de Raman nas amostras do látex NC 2% AA antes da diálise, após a diálise e com correção do pH para 9.

4.3.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada em um equipamento SPECS *System* equipado com uma fonte de raio X de alta intensidade XR50 de Mg/Al (1253 eV/1487 eV) operando a 150 W, posicionada perpendicularmente ao eixo de análise, e usando um detector Phoibos 150 MCD-9 XP (SPECS *System*). Os espectros foram realizados com uma energia de 20 eV e pressão abaixo de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, utilizando como referência interna o pico C 1s com uma energia de ligação de 284,8 eV. Para cada amostra foram obtidos espectros no intervalo de 0 a 1200 eV aplicando 1 eV/etapa. A deconvolução dos picos dos espectros de XPS de alta resolução foi realizada pela curva Gaussiana/Lorentziana e a composição da superfície foi determinada usando os fatores de sensibilidade do fabricante.

4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV da fratura criogênica dos filmes livres foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Focus Ion Beam Zeiss Neon 40 instrument (Carl Zeiss, Germany) operando em uma voltagem de 5 kV. Para analisar a morfologia dos filmes foi avaliada a fratura criogênica dos filmes livres. Um revestimento de carbono foi aplicado sobre as amostras usando um Mitec K950 Sputter Coater.

4.3.2.8 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato foi realizada sobre o filme do látex utilizando o método da gota séssil em um medidor de ângulo de contato OCA-15C da DataPhysics Instruments GmbH com auxílio do software SCA20. As medidas foram realizadas utilizando água MilliQ como solvente a temperatura ambiente. A gota séssil (2 μ L) foi colocada sobre a superfície do filme utilizando uma seringa com uma agulha metálica (Hamilton 100 μ L). O método de elipse foi aplicado para ajustar a função matemática ao contorno da gota analisada. A medida do ângulo foi examinada em 20 gotas em diferentes posições do filme.

4.3.2.9 Absorção de água

Para avaliar a absorção de água dos filmes de látex foram cortadas 10 amostras com dimensões de 30 mm de comprimento x 3 mm de largura. As amostras permaneceram em um dessecador por 3 dias e após foram pesadas e imersas em água deionizada, por 24 horas, na temperatura ambiente de $25\text{ °C} \pm 2\text{°C}$. O percentual de água absorvido (M_t) foi determinado a partir da Equação 2, sendo W_t a massa da amostra após 24 horas de imersão em água e W_0 a massa inicial da amostra.

$$M_t(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

4.3.2.10 Propriedade mecânica

As propriedades mecânicas dos filmes livres foram avaliadas usando uma máquina universal de ensaios Zwick GmbH & Co., modelo Z2.5/TN1S com software de teste integrado testXpert (Zwick). As amostras usadas para os testes de tensão-deformação consistem de corpos de provas retangulares com dimensões de 30 mm de comprimento x 3 mm de largura com espessura de $130\ \mu\text{m} \pm 15\ \mu\text{m}$. A separação inicial foi ajustada em 10 mm e a velocidade de alongação foi de $20\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas a partir das curvas de tensão-deformação derivadas de ensaios de tração uniaxial. As propriedades avaliadas foram tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e deformação na ruptura ($\epsilon_{\sigma_{\text{máx}}}$). Todos os ensaios mecânicos foram conduzidos à temperatura ambiente. Os parâmetros mecânicos relatados neste trabalho foram baseados na média entre 10 medidas independentes para cada filme. Realizou-se a análise de propriedades mecânicas nos filmes livres secos e após imersão em água deionizada por 24 horas.

4.3.3 Caracterização do látex aplicado sobre o aço carbono fosfatizado

Os látex aplicados sobre o aço carbono foram caracterizados pela medida da espessura média, análise visual, microscopia óptica (MO), microscopia de força

atômica (AFM), aderência, resistência ao impacto, flexibilidade, exposição à névoa salina e impedância eletroquímica (EIS).

4.3.3.1 Medida da espessura média do revestimento

Para determinar a espessura média dos revestimentos foi utilizado um medidor de espessura Elcometer®345 para substratos metálicos seguindo o método descrito na norma ASTM D7378-10. As medidas foram realizadas em seis pontos distintos da amostra, sendo que para cada ponto foram realizadas três medidas.

4.3.3.2 Microscopia óptica (MO)

Para avaliar a superfície dos filmes realizou-se a análise de MO utilizando um microscópio Zeiss Axioskop 40 (Carl Zeiss Microscopy, LLC, USA) com câmera digital Zeiss AxiosCam MRC5 (Carl Zeiss Microscopy, LLC, USA).

4.3.3.3 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de AFM foram obtidas pelo modo *tapping* (modo não contato) com um microscópio AFM Dimension 3100 e um controlador NanoScope V (Veeco Instruments Inc.) em temperatura ambiente. Uma sonda de silicone modelo Tap150-G (Budget SensorsR) com uma frequência ressonante e constante de mola de 150 kHz e $5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente, foram usadas. A frequência de varredura de linha foi definida em 0,8 Hz e o tamanho da janela de varredura variou de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ a $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Os dados foram adquiridos utilizando o software Reasearch NanoScope (v. 7.30) e posteriormente, foram analisados utilizando o software de análise Nano-Scope Analysis (v. 1.20).

4.3.3.4 Aderência

O teste de aderência foi realizado seguindo o método da fita adesiva (método B) da norma ASTM D3359-09 para os LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca} e o método de *pull-off* descrito na norma UNE-EN-ISO 4624 para as amostras contendo o núcleo e

núcleo-casca com 2% de AA e pH corrigido para 9. Para realizar o teste de aderência pelo método da fita adesiva, foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita adesiva 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada e, com o auxílio de uma borracha, a região foi alisada durante 90 segundos para garantir o bom contato da fita ao substrato metálico. A fita foi removida com um único movimento em um ângulo de 180° com a superfície e a área ensaiada será comparada com os padrões da norma adotada.

Para realizar o teste de aderência pelo método de *pull-off* um agarrador foi colado diretamente na superfície do revestimento utilizando um adesivo epóxi. Após o tempo de cura do adesivo (24 horas), utilizando um medidor de tensão, foi realizada a medida da força de arrancamento do agarrador e a classificação da natureza da falha foi avaliada pelo método visual. A preparação da amostra, a fixação do agarrador e a avaliação da ruptura foram realizadas de acordo com a norma UNE-EN-ISO 4624.

4.3.3.5 Impacto

O teste de resistência ao impacto foi realizado no equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner conforme norma ASTM D2794-93 (2010), aplicando a força de impacto de forma direta e reversa. A análise foi realizada em triplicata e uma avaliação visual foi realizada.

4.3.3.6 Flexibilidade

O teste de flexibilidade do revestimento aplicado sobre o aço carbono foi realizado seguindo o método do mandril cônico descrito na norma ASTM D522-93a (2008), empregando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner. A flexibilidade do revestimento foi avaliada pela presença ou ausência de fissuras ou defeitos no filme.

4.3.3.7 Ensaio de exposição à névoa salina

Os revestimentos aplicados sobre o aço carbono foram expostos a névoa salina em uma câmara fechada da marca BASS modelo USX-6000/2012 de acordo com a norma ASTM B117-11, utilizando solução de NaCl 5% (m/v), com pH de 6,5 a 7,2 e temperatura de $35 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As bordas e o furo das amostras foram protegidos com cera de abelha e uma incisão em forma de X foi realizada no revestimento para verificação da migração subcutânea. O ensaio foi realizado em triplicata.

Durante o ensaio de exposição à névoa salina, o grau e a intensidade de empolamento foram classificados conforme a norma ASTM D714-02 (2009).

A classificação do grau de empolamento segundo a norma ASTM D714-02 (2009) é realizada quanto ao tamanho e quanto a frequência. As bolhas foram classificadas quanto ao tamanho em uma escala de 0 a 10, onde número 10 representa a “ausência de bolhas”, bolhas número 8 representam o menor tamanho de bolha facilmente identificadas a olho nu e as bolhas de número 6, 4 e 2 representam progressivamente tamanhos maiores de bolhas. A classificação quanto a frequência é realizada utilizando uma escala de quatro frequências para cada tamanho de bolha, designadas como D (Densa), MD (Médio-Densa), M (Média) e F (Pouco).

Após a névoa salina, foi realizada a avaliação da migração subcutânea conforme a norma ASTM D 1654-08.

4.3.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS foi realizada utilizando uma célula de três eletrodos composta pelo eletrodo de referência eletrodo de calomelano saturado (ECS), contra eletrodo (espiral de platina) e eletrodo de trabalho (painel de aço carbono revestido com o látex).

As medidas de EIS foram realizadas expondo uma área de $0,785 \text{ cm}^2$ da amostra em uma solução de 3,5% (m/v) de NaCl. Os dados de EIS foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE BV – AUTOLAB PGSTAT302, auxiliado pelo software Nova 2.1, aplicando uma faixa de frequência

de 100 kHz a 0,1 Hz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de circuito aberto tomando 10 frequências por décadas. As medidas foram realizadas como função do tempo de imersão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Influência do ácido acrílico nas propriedades do látex e na aderência ao substrato metálico

5.1.1 Caracterização do látex

Os látex obtidos foram nomeados de acordo com sua composição, conforme Tabela 1, onde também estão contidos os valores de pH dos látex após a etapa de diálise.

Tabela 1. Nomenclatura utilizada para identificar os látex sintetizados e o pH dos LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca} após a diálise.

Nomenclatura	Núcleo	pH
N 0% AA	-	4,9
N 0,5% AA	-	4,7
N 1% AA	-	4,6
N 2% AA	-	4,3
NC 0% AA	N 0% AA	3,6
NC 0,5% AA	N 0,5% AA	3,8
NC 1% AA	N 1% AA	3,9
NC 2% AA	N 2% AA	4,1

Fonte: o autor (2018).

Os LÁTEX_{núcleo} apresentaram diminuição no valor de pH com a incorporação do AA. Efeito contrário foi observado para os látex contendo partículas núcleo-casca (LÁTEX_{núcleo-casca}). A diminuição do pH com o aumento de AA presente no LÁTEX_{núcleo} pode ser atribuído à ionização dos ácidos carboxílicos que aumentam o grau de acidez do látex (WAN *et al.*, 2017).

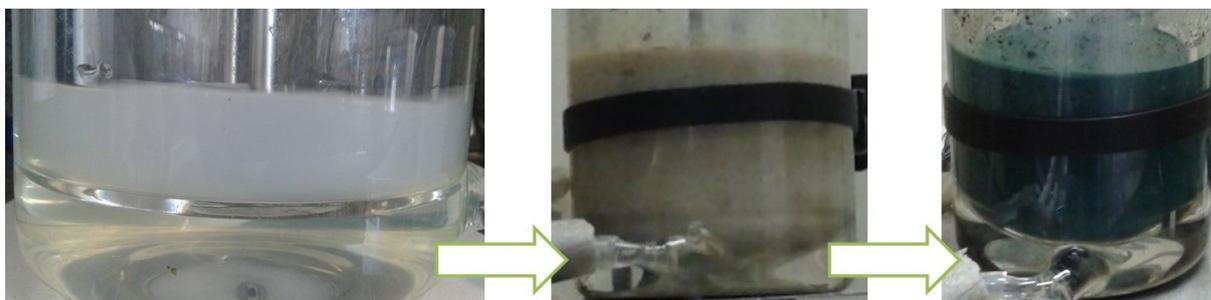
Os LÁTEX_{núcleo-casca} apresentaram pH=1,6 antes da diálise devido a utilização de excesso de APS e DBSA necessário para a oxidação e dopagem da PANi, respectivamente. Após a diálise o pH dos LÁTEX_{núcleo-casca} permaneceu entre 3,6-4,1, devido a eliminação dos subprodutos gerados na polimerização da PANi e

excesso de DBSA. Constatou-se que após a diálise o pH dos LÁTEX_{núcleo-casca} aumentou com a incorporação do AA.

Com a síntese da casca de PANi, foi constatada a diminuição do valor do pH do látex, quando comparado com o valor do pH do respectivo LÁTEX_{núcleo}, sendo a maior diferença observada para as amostras isentas de AA.

Durante a síntese das partículas núcleo-casca foi observada a alteração da coloração do látex (Figura 25), inicialmente branco, para marrom e após para verde, cor característica da PANi na forma sal de esmeraldina. A alteração da cor do látex confirma a polimerização e dopagem da PANi (STEJSKAL *et al.*, 1994; MIRMOHSENI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2011).

Figura 25. Aspecto do látex durante síntese da casca de PANi.



Fonte: o autor (2018).

5.1.1.1 Teor de sólidos (TS)

A Tabela 2 apresenta os valores do teor de sólido teórico ($TS_{\text{teórico}}$) e do teor de sólido obtido pela análise gravimétrica ($TS_{\text{gravimétrico}}$) antes e após a diálise.

Os LÁTEX_{núcleo} foram sintetizados para apresentarem teor de sólido acima de 30% (m/m), o que foi confirmado pela análise gravimétrica. Os LÁTEX_{núcleo-casca} obtiveram $TS_{\text{gravimétrico}}$ de aproximadamente 22% (m/m). A redução do teor de sólido dos LÁTEX_{núcleo-casca} ocorreu devido à necessidade de elevada quantidade de água na solução contendo o APS para evitar a coagulação das partículas durante a sua adição.

Comparando o $TS_{\text{teórico}}$ e $TS_{\text{gravimétrico}}$, observou-se que não ocorreram perdas significativas durante a síntese das partículas. Após a etapa de diálise, observou-se a redução do teor de sólido dos látex devido à remoção dos reagentes que não reagiram e do excesso de DBSA presente no látex.

Tabela 2. Teor de sólido teórico e teor de sólido obtido pela análise gravimétrica dos látex contendo partículas do núcleo e núcleo-casca.

Amostra	TS _{Teórico} (%)	TS _{gravimétrico} (%) ⁽¹⁾	TS _{gravimétrico} (%) ⁽²⁾
N 0% AA	31,3	31,7 ± 0,1	26,2 ± 0,2
N 0,5% AA	31,5	31,1 ± 0,1	25,9 ± 0,4
N 1% AA	31,6	31,3 ± 0,1	26,1 ± 0,2
N 2% AA	31,8	32,8 ± 0,1	26,9 ± 0,1
NC 0% AA	22,2	22,9 ± 0,7	18,3 ± 0,5
NC 0,5% AA	21,2	22,3 ± 1,2	18,1 ± 0,6
NC 1% AA	21,3	22,5 ± 1,3	18,5 ± 0,9
NC 2% AA	21,7	21,9 ± 0,7	17,9 ± 0,3

(1) Teor de sólido após a síntese e (2) Teor de sólido após a diálise.

Fonte: o autor (2018).

5.1.1.2 Diâmetro das partículas (DLS)

A Tabela 3 apresenta o diâmetro das partículas dos látex após a diálise obtidos pela análise de DLS. As partículas do núcleo apresentaram diâmetro médio de 73,7 nm ± 6,8 nm. Com a adição do AA ocorreu uma diminuição no tamanho das partículas do núcleo, sendo o maior diâmetro observado para as partículas isentas de AA e o menor diâmetro para as partículas contendo 2% (m/m) de AA.

Wang *et al.* (2011) ao investigarem o controle de umidade dos látex acrílico variaram a quantidade de AA adicionado no copolímero de BA e MMA. Os autores constataram que a quantidade de coágulos e diâmetro médio das partículas foi menor quando utilizado 2% AA. A adição de menor e maior concentração de AA resultou em partículas de maior diâmetro. Quando o teor de AA foi menor que 2%, o monômero polimerizou-se com os monômeros de BA e MMA para formar a partícula polimérica, sendo que alguns –COO– do AA contribuíram para estabilizar o sistema e reduzir o conteúdo do coágulo. No entanto, quando utilizado uma concentração superior a 2% (m/m) os autores observaram o aumento no tamanho de partícula e a formação de coágulos devido a ocorrência da homopolimerização que resultou na adesão das partículas de P(MMA/BA) nos homopolímeros de AA.

Tabela 3. Diâmetro das partículas do núcleo e núcleo-casca obtidos pela análise de DLS.

Nomenclatura	Diâmetro (nm)	PDI*
N 0% AA	80,9	0,79
N 0,5% AA	75,3	1,12
N 1% AA	74,2	0,96
N 2% AA	66,3	1,25
NC 0% AA	99,4	0,97
NC 0,5% AA	101,2	1,05
NC 1% AA	98,3	0,85
NC 2% AA	91,1	0,77

* Polidispersão

Fonte: o autor (2018).

A preparação de sementes (núcleo) monodispersas e com tamanho pequeno favorece a obtenção de uma maior área superficial o que contribui para a obtenção de partículas com morfologia núcleo-casca (MITTAL, 2011).

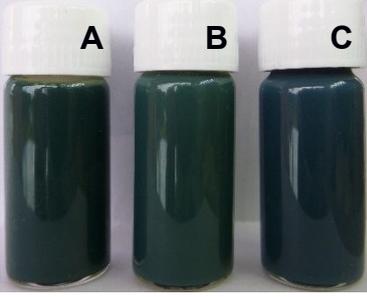
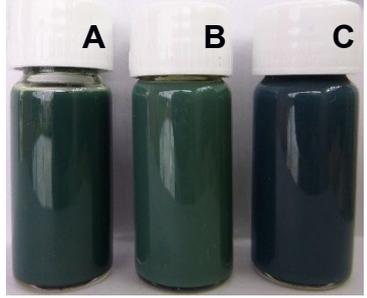
Após a síntese da casca, observou-se o aumento do tamanho das partículas em relação ao núcleo correspondente. Xu *et al.* (2012b) sintetizaram partículas de P(MMA/BA/AA) com diâmetro entre 50-70 nm e após a formação da casca de PAni o diâmetro das partículas aumentou para 80-90 nm.

5.1.1.3 Estabilidade pelo método visual

O Quadro 5 apresenta o aspecto das amostras antes, após a diálise e com pH corrigido para 9 depois de 30 dias em repouso. Todos os látex apresentaram estabilidade coloidal, não sendo observada a precipitação das partículas.

As amostras do látex contendo o núcleo apresentaram mesmo aspecto (cor e estabilidade) antes e após diálise, por isso optou-se em apresentar apenas os resultados do látex N 2% AA.

Quadro 5. Aspecto das amostras do núcleo e do núcleo-casca (A) antes da diálise, (B) depois da diálise e (C) depois da diálise e pH corrigido para pH 9, após 30 dias de repouso.

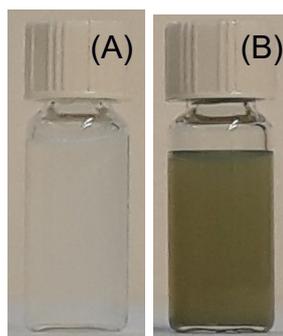
Amostra	30 dias
N 2% AA	
NC 0% AA	
NC 0,5% AA	
NC 1% AA	
NC 2% AA	

Fonte: o autor (2018).

Para os LÁTEX_{núcleo-casca}, observou-se a alteração da tonalidade da cor verde dos látex com a diálise e correção do pH com NH₄OH 15% (m/m). Zhang *et al.* (2011) observaram que a alteração da cor da PANi está relacionada com o estado/grau de protonação/dopagem. Eles atribuíram a alteração da tonalidade de verde para um verde mais intenso ao aumento da protonação da PANi. Yang e Zhu (2015) também constataram a alteração de cor do sistema contendo partículas de poli(estireno/acrilato de butila)/PANi conforme o aumento da conversão da anilina.

Para visualizar a presença de aglomerados realizou-se a diluição dos látex em 10⁻². Todas as amostras do LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca} apresentaram a mesma coloração e confirmou-se a ausência de aglomerados e precipitados, conforme constatado na Figura 26.

Figura 26. Aspecto das amostras (A) N 2% AA e do (B) NC 2% AA após diluição.

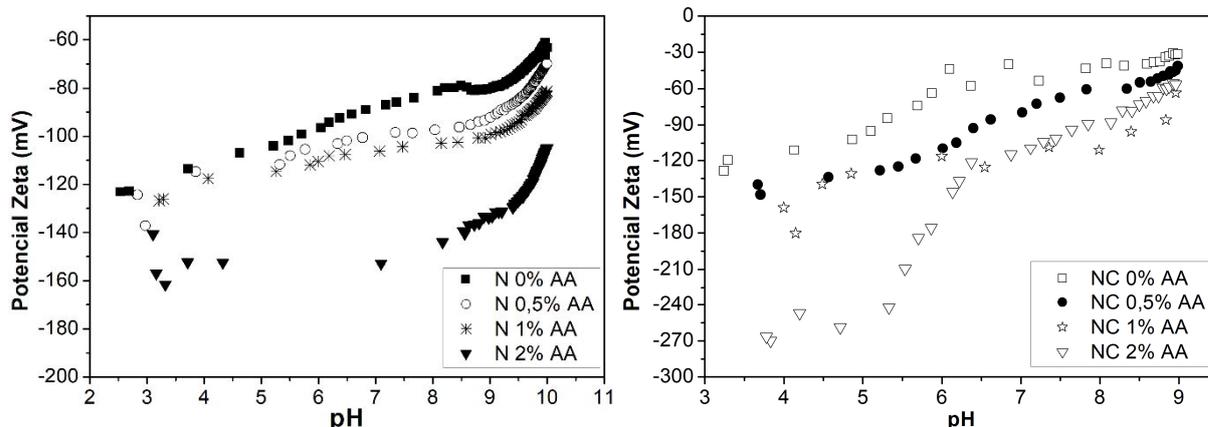


Fonte: o autor (2018).

5.1.1.4 Potencial zeta

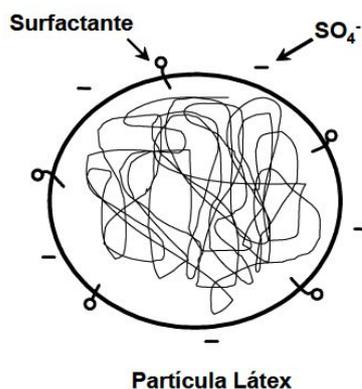
A Figura 27 apresenta os resultados da medida de Potencial Zeta em função do pH das amostras do LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca}. Todas as amostras apresentaram valores de potencial zeta negativos e abaixo de -30 mV em toda a faixa de pH analisada, indicando que as partículas estão carregadas negativamente e que os látex apresentaram estabilidade coloidal pela repulsão eletrostática das partículas. Observou-se o aumento do valor (em módulo) do potencial zeta dos LÁTEX_{núcleo} com o aumento do teor de AA adicionado na síntese, ou seja, com o aumento na concentração de AA as partículas aumentaram a força de repulsão entre elas, resultando em um látex com maior estabilidade.

Figura 27. Variação do potencial zeta em função do pH dos látex núcleo e núcleo-casca.



Fonte: o autor (2018).

Na síntese das partículas do núcleo utilizou-se o surfactante aniônico em concentração acima da concentração micelar crítica, sendo assim, as partículas foram formadas dentro das micelas. Com isso, após a síntese, as partículas permanecem envolvidas pelas moléculas do surfactante aniônico gerando uma carga negativa na interface com o meio aquoso. O valor negativo do potencial zeta também pode estar relacionado a presença dos radicais livres (SO_4^-) gerados na decomposição do iniciador utilizado na síntese. Devido a sua polaridade os grupos SO_4^- ficam localizados na interface entre as partículas e o meio aquoso, conforme esquema da Figura 28 proposto por MELO (2005) (CAMLI *et al.*, 2010; MOAYED *et al.*, 2007). O aumento da quantidade de AA adicionado na síntese das partículas resultou na maior quantidade de grupos $-\text{COO}^-$ presente na superfície do núcleo, formando partículas com maior carga negativa e subsequente maior repulsão eletrostática entre elas (WANG *et al.*, 2011).

Figura 28. Representação das cargas negativas envolvendo a partícula do LÁTEX_{núcleo}.

Fonte: Adaptado de Melo (2005).

A maior quantidade de AA nas amostras do LÁTEX_{núcleo-casca} resultou na obtenção de um látex mais estável, ou seja, com valores mais negativos de potencial zeta, sendo que a amostra NC 2% AA apresentou um sistema com maior estabilidade. Para as partículas recobertas com a PAni, também foi constatado que partículas com menor diâmetro apresentaram maior estabilidade.

Em comparação com o potencial zeta do respectivo núcleo, a formação da casca de PAni resultou em partículas com valores de potencial zeta mais positivos, para a amostra NC 0% AA e NC 2% AA (em pH acima de 6).

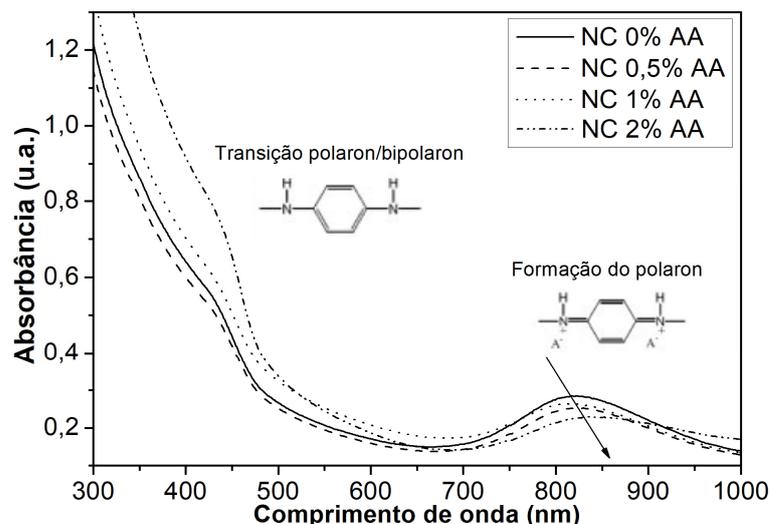
Com o aumento do valor de pH, observou-se a diminuição do valor (em módulo) do potencial zeta das partículas. Contudo, mesmo em pH 9 as partículas apresentam estabilidade coloidal, permanecendo o potencial zeta com valor abaixo de -30 mV. Isso pode ter ocorrido devido à utilização do NH₄OH, adicionado para aumentar o pH do meio, que resultou na formação do cátion NH₄⁺, que se movimenta no fluido sob a influência da atração eletrostática com a partícula carregada negativamente (González *et al.*, 2015). O aumento do pH com adição de amônia resultou na neutralização das cargas negativas e isso resultou na redução da repulsão eletrostática e no aumento do valor do potencial zeta.

5.1.1.5 Espectroscopia no UV-Vis

A Figura 29 apresenta os espectros de UV-Vis dos LÁTEX_{núcleo-casca} após a diálise. Os látex apresentaram bandas de absorção entre 420-460 nm e entre 820-850 nm. A banda acima de 800 nm é atribuída à excitação do nitrogênio imina dos segmentos quinóides da PAni dopada (formação do polaron) e a banda entre 420-460 nm está associado à formação de um nível de dopagem devido a transferência de carga entre as porções benzenóide e quinóide da PAni dopada (transição polaron/bipolaron). (ABEL *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2016).

Estas bandas de absorção têm origem nas transições do polaron resultante do processo de dopagem e indicam que a PAni está na forma dopada (FONTANA, 2003; GAO *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2002; SHIN *et al.*, 2005; STEJSKAL *et al.*, 1994; 2015; YANG; ZHU, 2015; ZHANG *et al.*, 2011).

Figura 29. Espectroscopia de UV-Vis dos látex do núcleo-casca após a diálise.



Fonte: o autor (2018).

Com o aumento da concentração de AA ocorreu o deslocamento da banda de absorção de 822 nm (NC 0% AA) para 845 nm (NC 2% AA). O deslocamento da banda de absorção sugere um grau de protonação maior dos nitrogênios imina ($-N=$), o que resulta em um incremento no número de transportadores de carga (polarons), maior deslocalização dos estados polarônicos e consequentemente na maior condutividade elétrica do material (MANZOLI *et al.*, 2011; PERRIN *et al.*, 2015; SHEEPATHI; HOLZE, 2006). Isto indica que o látex NC 2% AA apresentou maior grau de protonação que os demais látex.

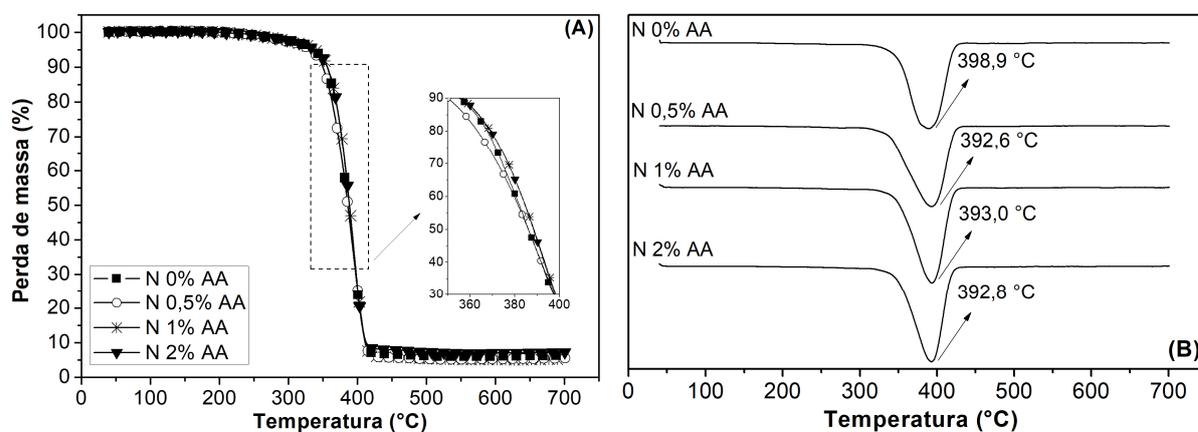
5.1.2 Caracterização do filme livre

Os filmes livres dos látex contendo diferentes concentrações de AA foram obtidos pela evaporação do solvente em superfície de vidro e foram caracterizados pelas análises de TGA, DSC e condutividade.

5.1.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A sobreposição dos termogramas de TGA e as derivadas termogravimétricas (DTG) dos filmes do látex do núcleo, núcleo-casca antes e depois da diálise estão apresentados na Figura 30, Figura 31 e Figura 32, respectivamente.

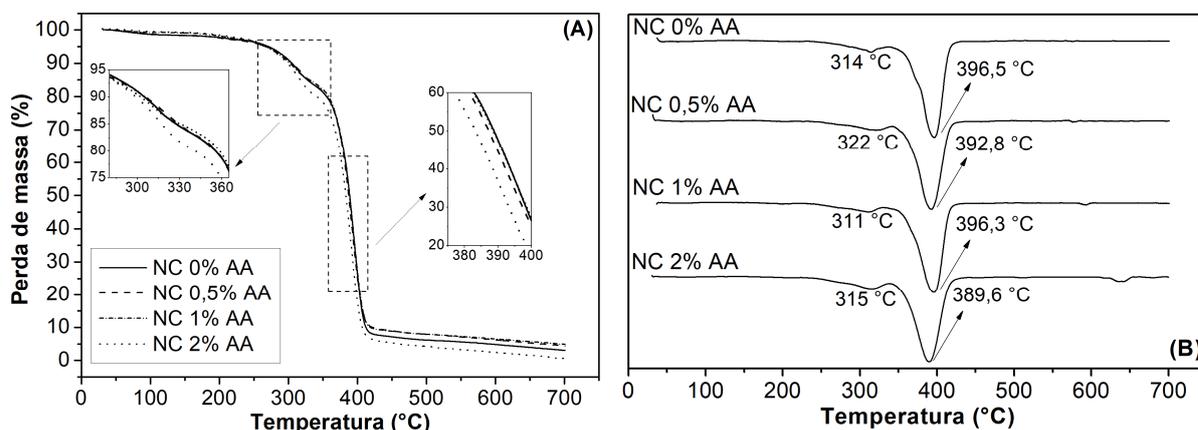
Figura 30. Sobreposição dos termogramas de (A) TGA e (B) DTG dos filmes dos LÁTEX_{núcleo} após diálise.



Fonte: o autor (2018).

Os filmes do látex do núcleo apresentaram início de perda de massa em 300 °C com temperatura de máxima degradação ($T_{máx}$) em 398,9 °C para o látex N 0% AA. A incorporação do AA ocasionou a redução da $T_{máx}$ para aproximadamente 393 °C.

Figura 31. Sobreposição dos termogramas de (A) TGA e (B) DTG dos filmes do LÁTEX_{núcleo-casca} antes da diálise.

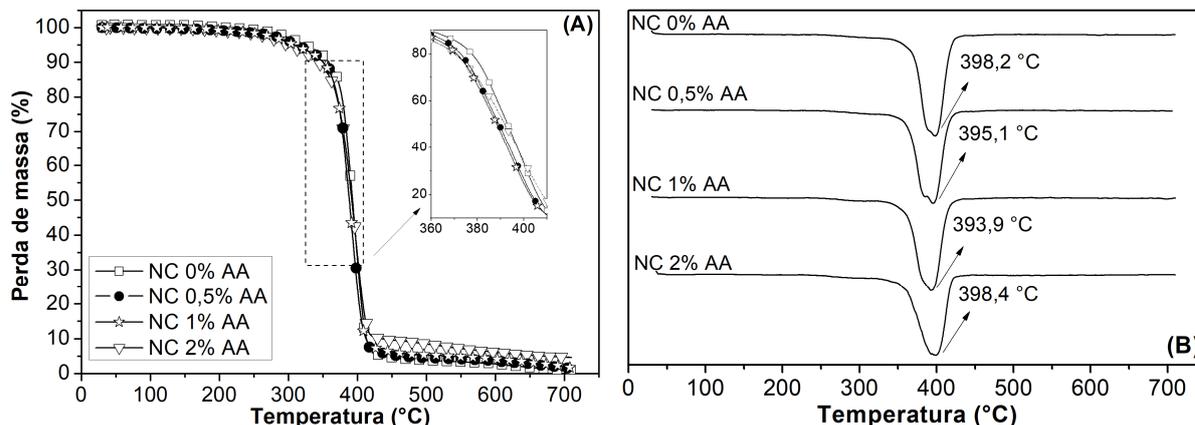


Fonte: o autor (2018).

Antes da diálise, os filmes de LÁTEX_{núcleo-casca} apresentaram dois eventos de perda de massa. O primeiro evento, com $T_{máx}$ em aproximadamente 315 °C ocorreu devido à degradação do DBSA livre presente nos filmes e o segundo evento ocorreu devido à degradação do polímero (CHEN *et al.*, 2013b; VICENTINI, 2006; YANG; ZHU, 2015). Após a diálise, o evento de perda de massa com $T_{máx}$ em 315 °C não foi

observado. Isso pode estar relacionado com a eliminação do excesso de DBSA durante a diálise.

Figura 32. Sobreposição dos termogramas de (A) TGA e (B) DTG dos filmes do LÁTEX_{núcleo-casca} após a diálise.



Fonte: o autor (2018).

Comparando as propriedades térmicas dos filmes obtidos com os LÁTEX_{núcleo} (Figura 30) e LÁTEX_{núcleo-casca} (Figura 32) após a diálise, constatou-se que a formação da casca de PANi resultou no aumento da $T_{máx}$ de aproximadamente 5,6 °C para o látex contendo 2% (m/m) de AA em relação ao látex N 2% AA.

Das *et al.* (1998) e Moraes (2005) sugeriram que a maior estabilidade térmica de blendas contendo PANi ocorreu devido à formação de interações do tipo ligação de hidrogênio entre os polímeros. Contudo, comparando a $T_{máx}$ dos látex N 0% AA e NC 0% AA, observou-se que a casca de PANi não ocasionou alteração na $T_{máx}$. Assim, a presença do AA pode estar influenciando na $T_{máx}$ dos LÁTEX_{núcleo-casca} aumentando a interação do núcleo com a casca de PANi.

A Tabela 4 apresenta o teor de cinzas em 700 °C obtido pela análise de TGA.

Tabela 4. Teor de cinzas em 700°C obtido pela análise de TGA.

Amostra	Teor de cinzas (%)	Amostra	Teor de cinzas (%)
N 0% AA	5,2	NC 0% AA	0,7
N 0,5% AA	5,5	NC 0,5% AA	1,6
N 1% AA	6,3	NC 1% AA	1,9
N 2% AA	7,3	NC 2% AA	4,6

Fonte: o autor (2018).

Com o aumento da concentração do AA adicionado observou-se o aumento no teor de cinzas tanto para as amostras do LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca}. Isso pode estar relacionado à adição do AA ter sido realizada sobre a quantidade de MMA e BA, sendo a concentração destes iguais em todas as formulações.

Com a formação da casca, ocorreu a diminuição do teor de cinzas em comparação com o teor de cinza do núcleo contendo a mesma concentração de AA. A diminuição do teor de cinzas das amostras do LÁTEX_{núcleo-casca} pode estar relacionada à decomposição da PANi, que ocorre em aproximadamente 500°C (CHEN *et al.*, 2013b; LIU *et al.*, 2010; MEHTO *et al.*, 2014; MIRMOHSENI *et al.*, 2016) e também ao menor teor de sólidos dos LÁTEX_{núcleo-casca} em relação ao LÁTEX_{núcleo}.

Para Chen *et al.* (2007) a diminuição do teor de cinzas para as amostras contendo PANi ocorreu devido a maior interação da PANi com as partículas do núcleo através da coagulação, deformação e fusão das partículas durante o aquecimento.

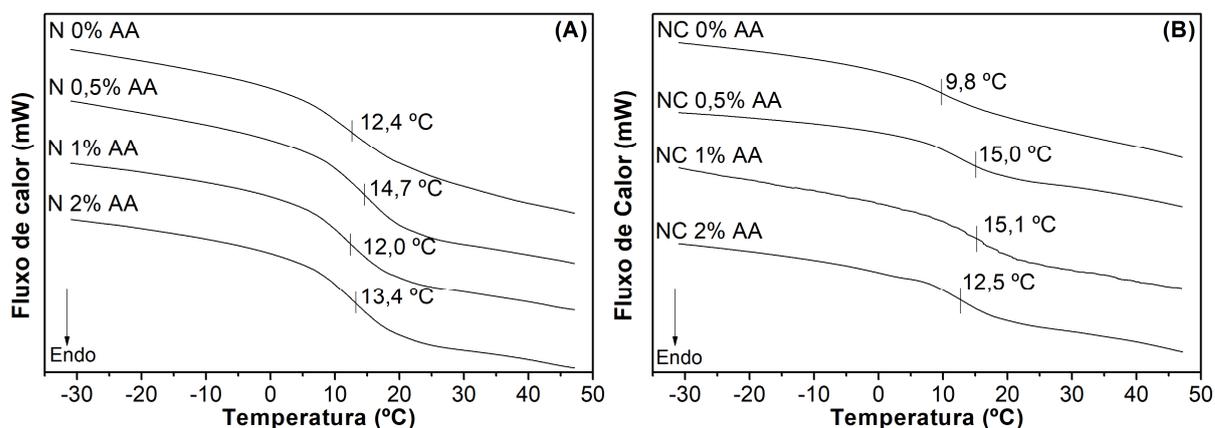
5.1.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A Figura 33 apresenta os resultados da análise de DSC dos filmes dos látex. Avaliando os resultados obtidos pela análise de DSC, constatou-se que todos os filmes dos LÁTEX_{núcleo} e LÁTEX_{núcleo-casca} apresentaram T_g abaixo da temperatura ambiente ($25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$). Essa condição é necessária para se obter um filme à temperatura ambiente (CHEN *et al.*, 2007; MIRMOHSENI *et al.*, 2016). Em relação ao núcleo observou-se uma variação pouco significativa da T_g com a incorporação do AA.

Segundo Mirmohseni *et al.* (2016) a utilização de uma baixa fração mássica de AA ($w_{AA} = 0,027$) não apresenta um efeito significativo na T_g do copolímero, mesmo introduzindo grupos funcionais ácidos (grupos carboxílicos) que resultam na maior estabilidade e adesão ao substrato.

Com a formação da casca de PANi, a T_g dos LÁTEX_{núcleo-casca} não sofreu alteração significativa (superior a 5°C) demonstrando que a camada de polianilina depositada sobre o núcleo não influenciou significativamente a T_g das amostras.

Figura 33. Termogramas de DSC dos filmes livres dos (A) LÁTEX_{núcleo} e (B) LÁTEX_{núcleo-casca}.



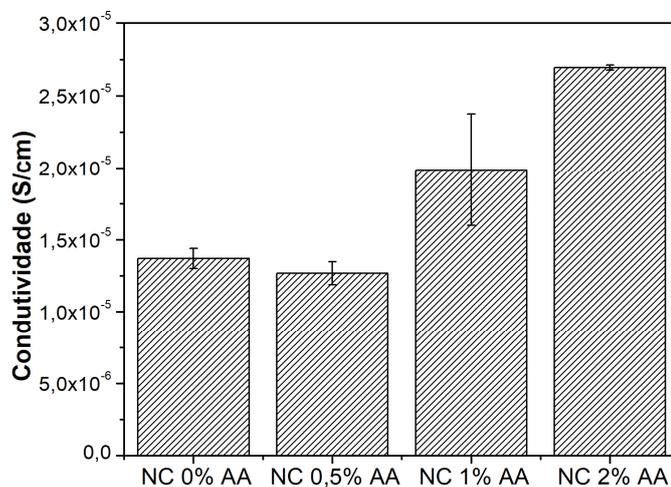
Fonte: o autor (2018).

Chen *et al.* (2007) ao avaliar as propriedades térmicas das partículas de P(MMA/BA)/PAni observaram a ocorrência de uma única T_g e atribuíram a mesma ao polímero do núcleo, uma vez que a PAni não apresentou T_g pela análise de DSC. Os autores constataram que a formação da casca de PAni resultou em um pequeno aumento na T_g do núcleo correspondente devido a restrição do movimento da cadeia polimérica.

5.1.2.3 Condutividade

As condutividades dos filmes do látex obtidas pelo método quatro pontas estão apresentadas na Figura 34.

Figura 34. Condutividade dos filmes de látex obtida pelo método quatro pontas.



Fonte: o autor (2018).

Os filmes do LÁTEX_{núcleo-casca} apresentaram aumento da condutividade elétrica de 3 ordens de grandeza quando comparado com a condutividade dos filmes do LÁTEX_{núcleo} ($3,16 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Segundo análise de UV-Vis, o látex NC 2% AA apresentou maior grau de protonação, o que sugere uma maior condutividade. Este resultado corrobora com as medidas obtidas pelo método quatro pontas, onde o filme do látex NC 2% AA apresentou maior condutividade ($2,7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) que as demais amostras. O aumento no valor da condutividade também é uma evidência de que a PANi presente na matriz acrílica está no estado dopado.

A baixa condutividade dos filmes do látex do núcleo-casca pode ser devido à baixa concentração de anilina adicionada na síntese das partículas núcleo-casca (3% (m/m)) em relação aos monômeros MMA/BA que resultou no comportamento semicondutor do filme.

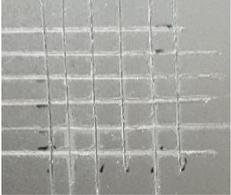
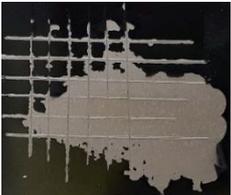
Para Martins (2008), quando um polímero condutor é adicionado em uma matriz polimérica isolante, existe uma concentração crítica em que ocorre um aumento significativo da condutividade da blenda polimérica. Quando a concentração do aditivo condutor é baixa (abaixo de 10% (m/m)), a condutividade da mistura é próxima a do material isolante, uma vez que a fase condutora está completamente dispersa e uniformemente distribuída na matriz polimérica. A condutividade da mistura polimérica está limitada à passagem de transportadores de cargas de uma partícula de polímero condutor para outro. Ao adicionar 2,5% de PANi dopada com DBSA em uma matriz elastomérica, o autor obteve uma blenda com condutividade de $4,71 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Para concentrações de PANi superiores a 15% (m/m) a condutividade atingiu valores próximos a $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Cho *et al.* (2003) ao avaliar a condutividade de partículas de PMMA revestidas com PANi obtiveram valores de condutividade na ordem de $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Jia *et al.* (2007) estudaram a condutividade elétrica de compósitos de epóxi contendo PANi e obtiveram compósitos com condutividade máxima de $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Gurunathan *et al.* (2013) obtiveram dispersões aquosas de poliuretano contendo diferentes concentrações de PANi (2, 4 e 6 % m/m) com condutividade entre $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.1.3 Caracterização dos $LÁTEX_{núcleo}$ e $LÁTEX_{núcleo-casca}$ aplicados sobre aço carbono fosfatizado pela aderência pelo método da fita adesiva

O ensaio de aderência foi realizado para avaliar se os revestimentos apresentam uma boa adesão ao substrato, o que é necessário para que os mesmos apresentem boas propriedades de proteção contra a corrosão. O pH dos látex aplicados sobre o aço carbono, previamente fosfatizado, foi corrigido para a faixa de pH 8-9 utilizando uma solução de NH_4OH 25%. O ensaio de aderência foi realizado em duplicata e o aspecto das amostras após o ensaio está ilustrada na Tabela 5. A classificação da aderência foi realizada segundo a norma ASTM D3359-09.

Tabela 5. Aspecto dos revestimentos após ensaio de aderência e classificação da área deslocada.

	Espessura (μm)	Aspecto após teste de aderência		Classificação	% de área removida
Núcleo	51 ± 5			4B	Menor que 5%
NC 0% AA	40 ± 4			0B	Maior que 65%
NC 0,5% AA	50 ± 8			1B	35% - 65%
NC 1% AA	43 ± 6			1B	35% - 65%
NC 2% AA	45 ± 5			5B	0%

Fonte: o autor (2018).

As amostras do filme dos LÁTEX_{núcleo} apresentaram o mesmo comportamento quanto à aderência ao substrato metálico por isso foi apresentado apenas o aspecto do revestimento N 2% AA após o teste de aderência.

Pela análise visual, constatou-se que a aderência dos filmes do LÁTEX_{núcleo-casca} aplicados sobre o substrato de aço carbono aumentou com a incorporação do AA. O filme do látex NC 2% AA foi o sistema núcleo-casca que apresentou melhor aderência ao substrato. Para Hirota *et al.* (2004) a utilização de pequena quantidade de monômeros polares, como AA e AM, na obtenção de tintas e vernizes, tem por objetivo aumentar a estabilidade do látex e a sua capacidade de adesão. Assim, a adição de 2% de AA foi necessária para garantir a aderência do látex contendo partículas núcleo-casca, uma vez que a presença de uma maior quantidade de surfactante influenciou nas propriedades de aderência dos LÁTEX_{núcleo-casca}.

Segundo Gao *et al.* (2016) a adesão do revestimento ao substrato metálico é atribuída principalmente pela presença de grupos funcionais polares (hidroxilas, éter, amino e éster) que apresentam forte interação de coordenação com o metal.

Uma vez que apenas a amostra NC 2% AA apresentou aderência satisfatória ao substrato metálico, optou-se por avaliar sua aplicação como revestimento do aço carbono. Para fins de comparação e para verificar a influência da casca de PAni sobre as propriedades do sistema também foi avaliado o revestimento obtido com o látex N 2% AA.

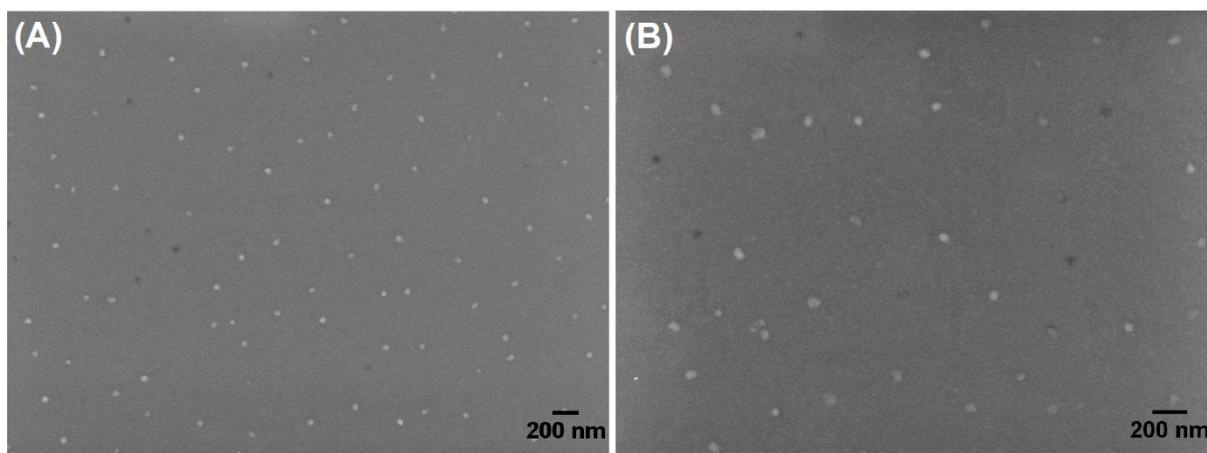
5.2 Avaliação das propriedades do látex contendo as partículas do núcleo e núcleo-casca sobre as propriedades do látex, filme livre e do látex aplicado sobre aço carbono fosfatizado

Nesta etapa, para melhor interpretação dos resultados, a nomenclatura das amostras foi alterada. O látex contendo as partículas núcleo-casca depois da diálise permaneceu com a nomenclatura NC 2% AA. Contudo, as amostras N 2% AA e NC 2% AA com pH corrigido para 9 foram identificadas como P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni, respectivamente.

5.2.1 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET)

Na Figura 35, estão apresentadas as micrografias dos látex contendo as partículas núcleo P(MMA/BA) e núcleo-casca P(MMA/BA)/PAni com as amostras preparadas em uma diluição de 1:10⁴. Para evitar a coalescência das partículas, devido a T_g estar abaixo da temperatura ambiente (abaixo de 15 °C), foi realizada a diluição dos látex, sendo que a mesma diluição foi realizada para ambas as amostras do núcleo e núcleo-casca. Uma vez que o teor de sólidos dos látex contendo as partículas P(MMA/BA) foi maior que o contendo as partículas P(MMA/BA)/PAni foi possível visualizar maior quantidade de partículas nas micrografias do núcleo.

Figura 35. Micrografias obtidas por MEV do látex contendo partículas do (a) núcleo P(MMA/BA) e (b) núcleo-casca P(MMA/BA)/PAni.

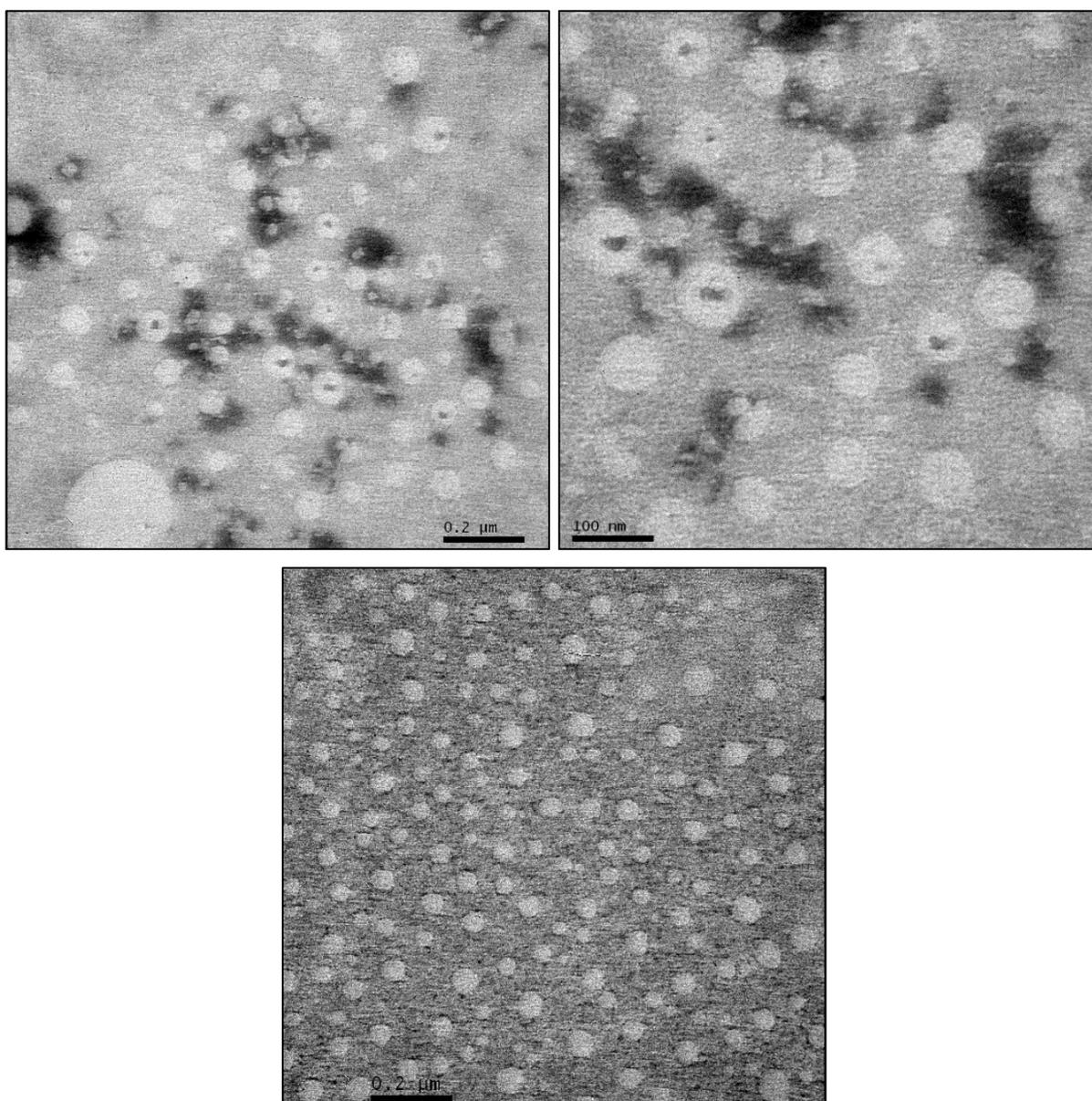


Fonte: o autor (2018).

Pelas micrografias de MEV dos látex observou-se a formação de partículas esféricas e a obtenção de partículas de P(MMA/BA)/PAni com tamanho superior ao das partículas P(MMA/BA).

A Figura 36 e Figura 37 apresentam as micrografias de MET das amostras do látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni, respectivamente.

Figura 36. Micrografias obtidas por MET do látex contendo partículas do núcleo P(MMA/BA).

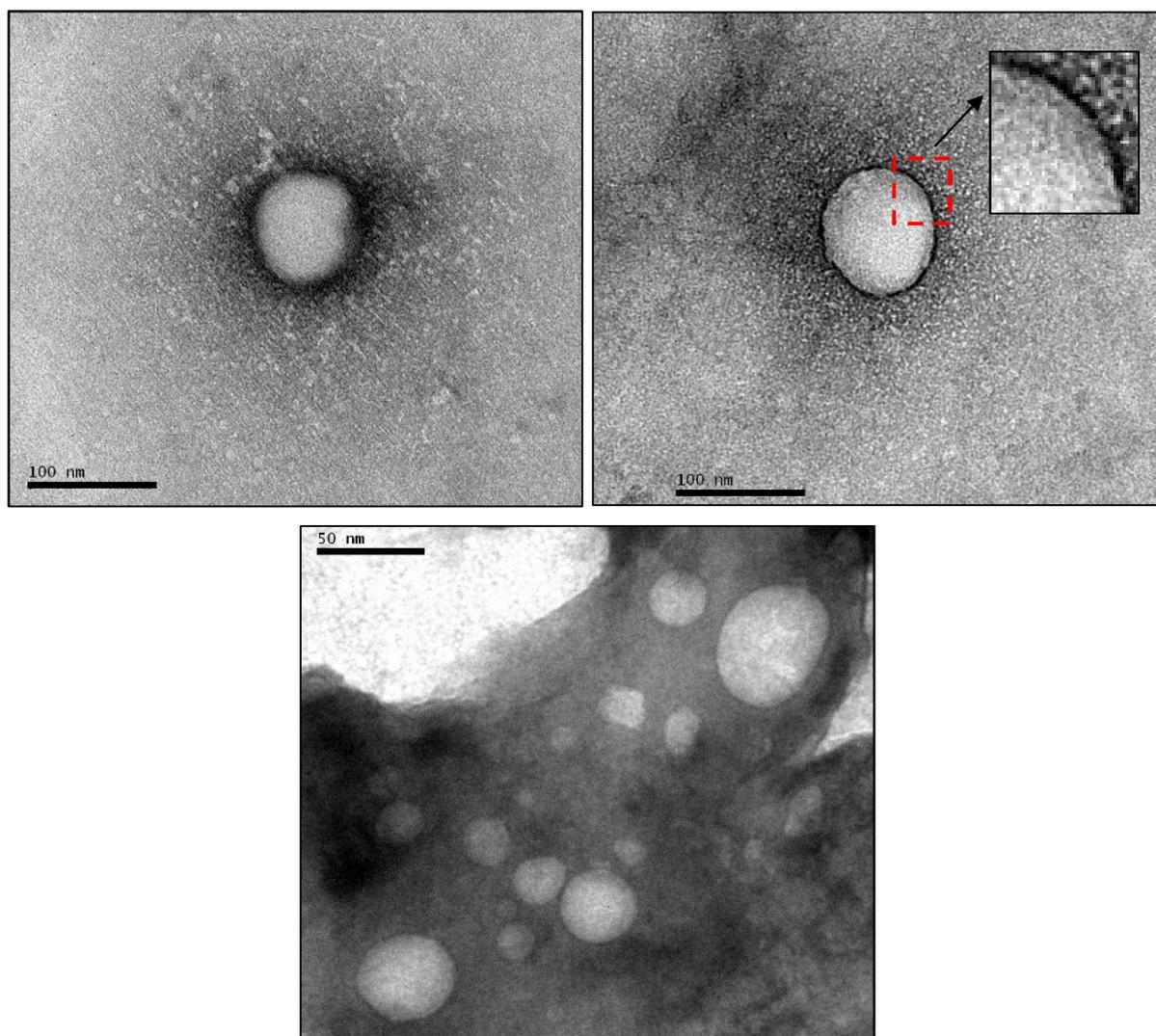


Fonte: o autor (2018).

Analisando as micrografias de MET das partículas do núcleo, observa-se partículas com geometria esférica com diâmetro médio de $72,6 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ (obtido utilizando o software ImageJ). O tamanho das partículas estimado pelas imagens de

MET corrobora com os resultados obtidos pela análise de DLS, onde as partículas do núcleo apresentaram diâmetro médio de aproximadamente 70 nm. Xu *et al.* (2012b) ao analisar as partículas de P(MMA/BA/AA) obtiveram micrografias semelhantes.

Figura 37. Micrografias obtidas por MET do látex contendo as partículas núcleo-casca P(MMA/BA)/PAni.



Fonte: o autor (2018).

Ao comparar as micrografias das partículas do núcleo e núcleo-casca, pode-se observar a presença de uma camada delgada recobrindo o núcleo (área central de cor clara) de aproximadamente $3,3 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$ (espessura obtida utilizando o software ImageJ). Além disso, constatou-se que as partículas núcleo-casca apresentaram diâmetro médio $78,4 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$.

Comparando os valores dos diâmetros médios obtidos pela análise de DLS e MET para as partículas de P(MMA/BA)/PAni observou-se uma diferença entre os valores dos diâmetros obtidos em cada análise. Na análise de DLS o diâmetro hidrodinâmico foi medido e a presença do surfactante/dopante DBSA pode ter influenciado no valor desta medida. Quando o pH do látex está acima do pKa do DBSA ($pK_a = -1,8$), as cadeias do ácido sulfônico que estão na superfície das partículas estão em seu estado ionizado e, portanto, estendidas. O estiramento das cadeias em pH baixo (pH 4,1) leva ao aumento efetivo na fração volumétrica das partículas.

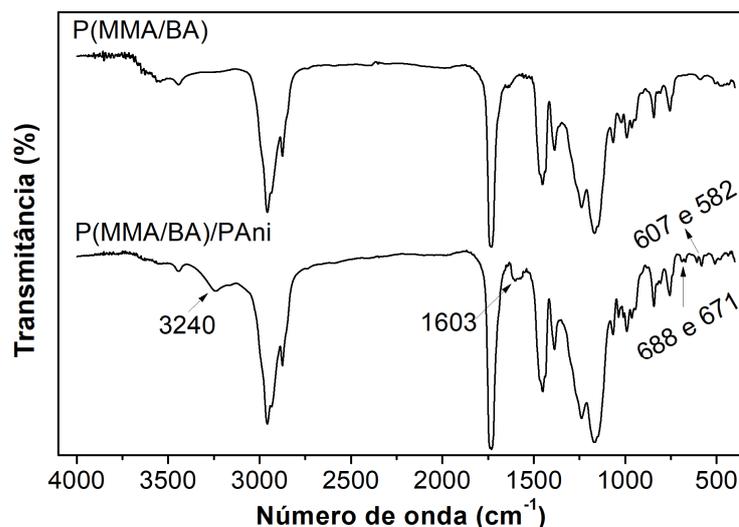
Chen *et al.* (2007) e Xu *et al.* (2012b) também utilizaram a análise de MET para observar a formação da camada de PAni sobre o núcleo e o tamanho das partículas. Eles observaram que as partículas apresentaram duas cores, sendo a mais clara situada no centro da partícula o núcleo P(MMA/BA) e a mais escura foi atribuída a casca de PAni. Chen *et al.* (2007) constataram que as partículas núcleo-casca apresentaram tamanho superior às partículas do núcleo e atribuíram este fato a coagulação das partículas que ocorreu durante o processo de síntese da PAni sob condição ácida. Liu *et al.* (2011) e Wang *et al.* (2009) obtiveram micrografias semelhantes.

Apesar dos diâmetros médios obtidos serem semelhantes aos mencionados por Xu *et al.* (2012b), a casca de PAni foi mais homogênea do que as pesquisas relatadas anteriormente (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012). A coagulação de partículas usualmente observada para a síntese do núcleo-casca de PAni não ocorreu, provavelmente devido ao maior pH (4,1) do látex contendo as partículas de P(MMA/BA)/PAni, comparado a outros trabalhos (pH 0,7) (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

5.2.2 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos filmes livres do látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni estão apresentados na Figura 38.

Figura 38. Espectros de FTIR das amostras de látex.



Fonte: o autor (2018).

No espectro de FTIR do filme do látex P(MMA/BA), foi observada bandas características dos polímeros MMA e BA. As bandas de absorção em 3441 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} e 2874 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento simétrico do -OH do grupo carboxila, ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo -CH_2 , respectivamente. A banda em 1735 cm^{-1} é uma banda de absorção característica da carboxila (C=O) e a banda em 1163 cm^{-1} foi atribuída a vibração de estiramento das ligações éter (O-C-O). A banda em 1452 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} foram atribuídas à deformação simétrica do -CH_2 e à flexão dos grupos O-CH_3 . Os resultados corroboram com os obtidos por Xu *et al.* (2012b), Jang *et al.* (2005) e Romo-Uribe *et al.* (2016).

Comparando os espectros de FTIR dos filmes do látex contendo o núcleo e o núcleo casca, observou-se o aparecimento de bandas características da PAni. Novas bandas foram observadas em 3240 cm^{-1} , correspondentes a deformação do grupo (-N-H) da amina e a banda em 1603 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações C=C do anel aromático na sua forma quinóide. A banda em 582 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação C=N-C do anel aromático e as bandas em 607 cm^{-1} e 688 cm^{-1} podem ser devido à vibração do -C-C e -C-H do anel aromático, respectivamente. A ausência da banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} , indica que todo o monômero adicionado no sistema participou da reação, não sendo detectada nenhuma ligação C=C no látex sintetizado.

Devido à sobreposição de bandas de absorção dos grupos da matriz polimérica e dos grupos sulfóxidos do DBSA em aproximadamente 1100 cm^{-1} , a

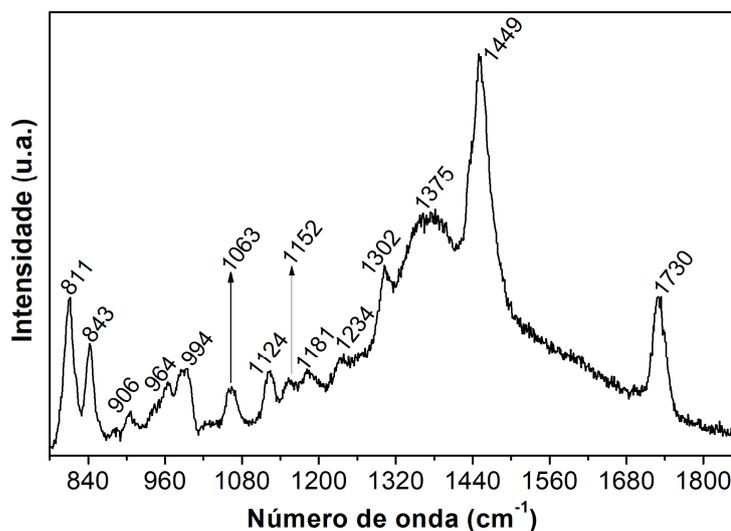
identificação de moléculas do agente dopantes não foi detectada por espectroscopia no infravermelho.

Os resultados obtidos a partir do FTIR corroboram com os observados na literatura e indicam a presença da PANi no látex contendo as partículas núcleo-casca (ADHIKARI *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2012; HAN *et al.*, 2005; POUR-ALI *et al.*, 2014; YILMAZ, 2007; YANG; ZHU, 2015; WANG *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2012b).

5.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada nos filmes livres obtidos pelo látex contendo as partículas do núcleo (Figura 39) e núcleo-casca (Figura 40) para verificar a presença das bandas características da PANi_{ES}, bem como avaliar o efeito da diálise e da alteração de pH sobre a dopagem da PANi.

Figura 39. Espectroscopia Raman do filme livre obtido pelo látex P(MMA/BA).

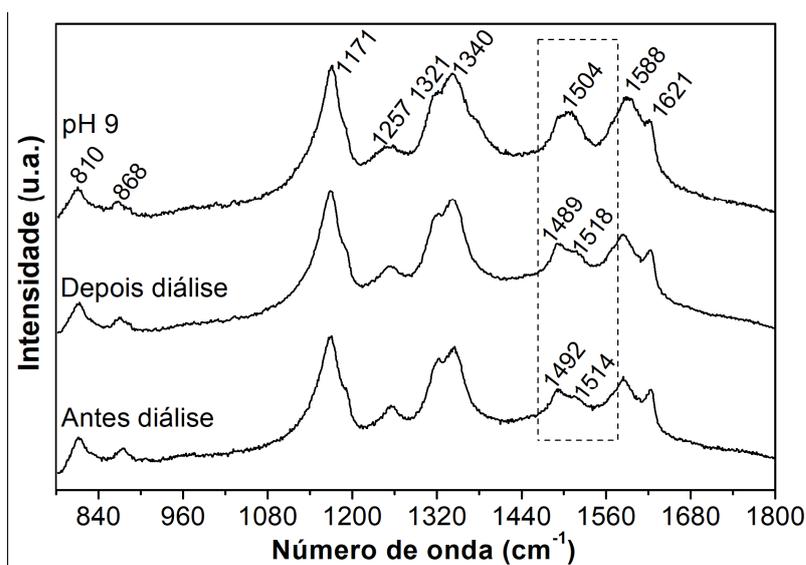


Fonte: o autor (2018).

A espectroscopia Raman do látex de P(MMA/BA) apresentaram bandas características dos polímeros que o compõem (CHEN *et al.*, 2015; THOMAS *et al.*, 2008; WILLIS *et al.*, 1969). A banda em 811 cm^{-1} , 843 cm^{-1} , 964 cm^{-1} e 994 cm^{-1} correspondem ao alongamento simétrico da ligação C-O-C, deformação da ligação $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ e O- CH_3 , respectivamente. As bandas em 1063 cm^{-1} e 1124 cm^{-1} correspondem ao alongamento da ligação $-\text{C}-\text{C}$ da cadeia polimérica. O alongamento assimétrico da ligação C-O-C- foi confirmada pela presença das

bandas em 1152 cm^{-1} e 1181 cm^{-1} e o alongamento da ligação C=O e C-O nas bandas de 1234 cm^{-1} e 1302 cm^{-1} . As bandas em 1375 cm^{-1} e 1449 cm^{-1} ocorreram devido ao estiramento simétrico no plano da ligação -C-H do CH_3 e do O- CH_3 , respectivamente. O alongamento da ligação C=O foi observado na banda em 1730 cm^{-1} .

Figura 40. Espectroscopia Raman do filme livre obtido pelo látex P(MMA/BA)/PAni nas diferentes condições de pH.



Fonte: o autor (2018).

Os espectros dos filmes contendo PAni apresentaram bandas características do polímero condutor. Segundo Melo (2005) mesmo com pequenas proporções de PAni na mistura polimérica, os espectros Raman mostram bandas do polímero condutor devido ao efeito Raman ressonante. Comparado ao infravermelho, a espectroscopia Raman é melhor indicada para a detecção de ligações não polares e/ou com pouca polaridade na casca de PAni, como anéis aromáticos e grupos C=N.

Verificou-se, em todos os espectros de Raman dos filmes livres contendo PAni, a ocorrência das bandas características da forma condutora em 1321 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} . A banda em torno de 1340 cm^{-1} com um ombro em 1321 cm^{-1} origina-se do modo de estiramento do cátion radical C-N⁺ e está associado às estruturas polarônicas deslocalizadas. Este pico é uma banda característica para a forma imina protonada de PAni e confirma que o polímero está em sua forma semicondutora. Além disso, o pico forte em torno de 1171 cm^{-1} , atribuído à vibração de flexão C-H

dos cátions radicais semiquinóides também confirma que a PANi se encontra em sua forma condutora.

As demais bandas identificadas no espectro Raman foram associadas aos anéis benzenóide e quinóide da forma de sal de esmeraldina da PANi. A faixa em 1621 cm^{-1} é atribuída principalmente à vibração de alongamento do C-C do anel benzenóide e a banda em 1588 cm^{-1} foi atribuída à vibração de alongamento do C=C do anel quinóide. A banda em torno de 1489 cm^{-1} com um ombro em 1518 cm^{-1} é atribuída a vibração de alongamento da ligação C=N nos anéis quinóides (forma imina) e a flexão da ligação N-H da unidade semiquinóide. A banda devido ao alongamento C-N nas unidades benzenóide e quinóide é observada a 1257 cm^{-1} . A banda a 868 cm^{-1} está ligada ao C-N-C e à deformação do anel benzeno na forma polarônica ou bipolarônica do sal de esmeraldina e a banda a 810 cm^{-1} ocorreu devido às deformações do anel de benzeno (BLÁHA *et al.*, 2011; CIRIC-MARJANOVIC *et al.*, 2008; IZUMI, 2006; JAFARZADEH *et al.*, 2016; LINDFORS; IVASKA, 2005; MELO, 2005; SHAKOOR; RIZVI, 2010; TRCHOVÁ *et al.*, 2014).

A amostra de látex das partículas NC 2% AA antes e após a diálise apresentaram a banda referente a vibração de alongamento da ligação C=N nos anéis quinóides e a flexão da ligação N-H das unidades semiquinóides em torno de 1492 cm^{-1} com um ombro em 1514 cm^{-1} , respectivamente. Com a correção do pH para 9 ocorreu o aparecimento de uma única banda em 1504 cm^{-1} que pode ser atribuída a vibração de alongamento da ligação C-N do anel semiquinóide típico da PANi_{ES} (BLÁHA *et al.*, 2011; IZUMI, 2006; TRCHOVÁ *et al.*, 2014).

Verificou-se que os látex de P(MMA/BA)/PANi apresentou menor intensidade da banda referente à vibração de alongamento do C-C do anel benzenóide (1621 cm^{-1}) e aumento na intensidade da banda em 1588 cm^{-1} (vibração de alongamento do C=C do anel quinóide). Isso pode ter ocorrido devido à presença de uma maior quantidade de anéis quinóides resultante da conversão das unidades benzenóides em quinóides pela reação de oxidação da PANi.

Para Ciric-Marjanovic *et al.* (2008) quando se utiliza solução de hidróxido de amônio para corrigir o pH espera-se que as unidades semiquinóides sejam convertidas em estruturas quinóides, e que as bandas características da PANi na forma dopada desapareçam. Nas amostras dos látex de NC2% AA e

P(MMA/BA)/PAni observou-se a existência da banda em 1340 cm^{-1} com ombro em 1321 cm^{-1} , bandas características das bandas da forma condutora.

Ainda para Ciric-Marjanovic *et al.* (2008) isso pode ser explicado pela presença de uma fração da forma protonada presente em produtos poliméricos após o tratamento com NH_4OH , ou seja, uma dopagem residual. Lindfors e Ivaska (2005) também observaram que a banda dos radicais semiquinona a 1340 cm^{-1} ainda está presente nos espectros Raman da PAni em pH 9. Eles propuseram que uma fração menor da forma PAni_{ES} foi preservada e/ou que um filme PAni foi parcialmente excitado para a forma PAni_{ES} pela luz do laser do Raman direcionadas à amostra, resultando nas vibrações de estiramento C-N⁺.

González *et al.* (2015) avaliaram o efeito do uso do NH_4OH e NaOH como agente neutralizante e constataram que a principal diferença entre os dois é a volatilidade do NH_3 . Devido ao NH_4OH ser uma base fraca, em solução aquosa ocorre um equilíbrio entre o cátion de amônia (NH_4^+) e a amônia. Como o NH_3 é um composto volátil, durante o processo de secagem do filme ocorre a sua evaporação, alterando o equilíbrio eletroquímico para a formação de amônia, diminuindo a concentração de NH_4OH . O efeito da evaporação do NH_3 resulta na queda do pH e na protonação da PAni à medida que a película está sendo formada.

5.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição dos filmes livres obtidos pelos látex contendo as partículas P(MMA/BA), NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni foi determinada por XPS. A Tabela 6 apresenta a composição elementar da superfície das amostras analisadas que apresentaram como elementos principais o O 1s, C 1s, S 2p e N 1s.

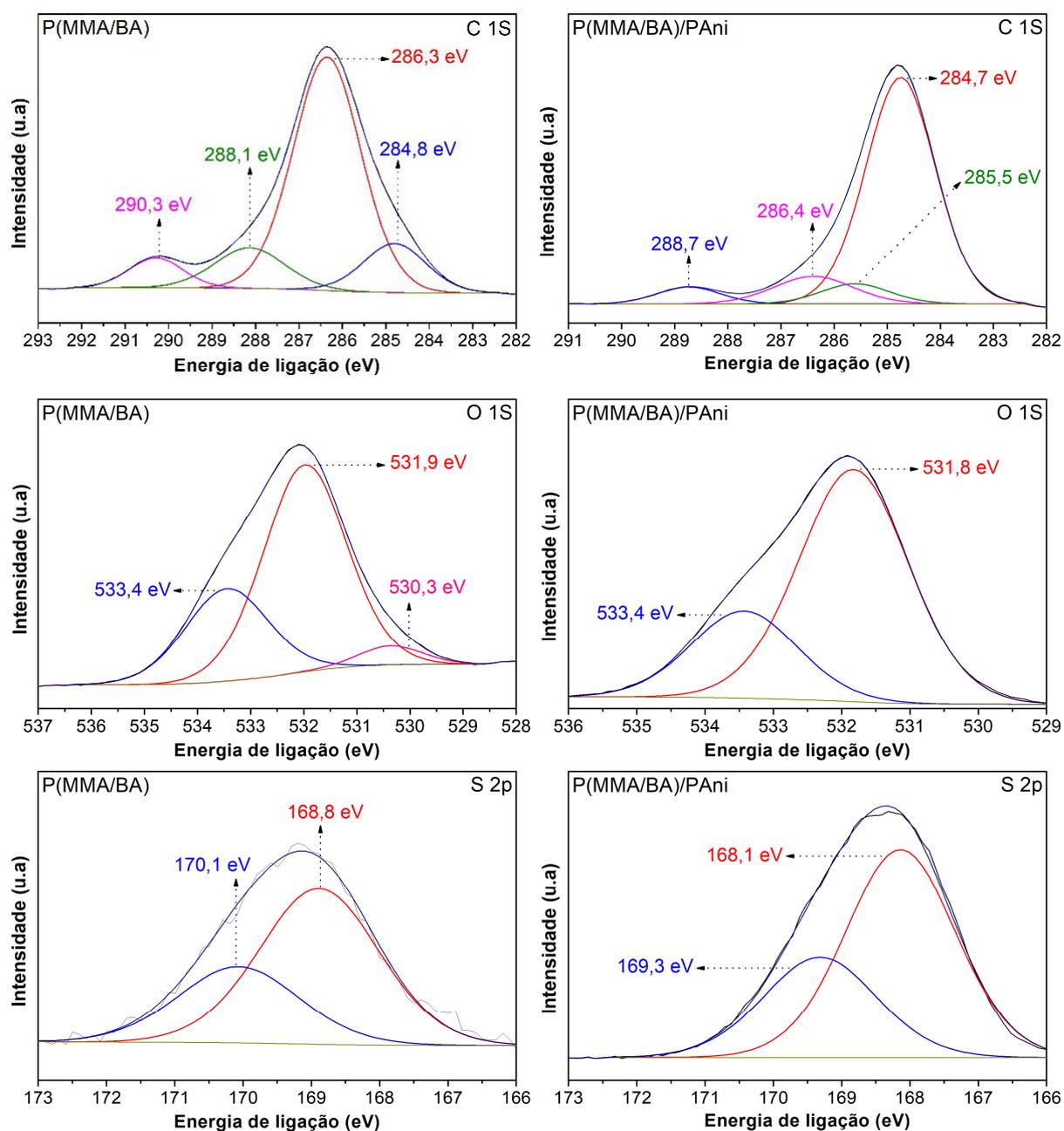
Tabela 6. Análise elementar dos filmes livres dos látex das partículas de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni (depois da diálise e com pH 9) obtidos pela técnica de XPS.

Amostra	C (%)	O (%)	N (%)	S (%)
P(MMA/BA)	83,22	15,51	0	1,27
NC 2% AA	80,68	14,2	1,28	3,83
P(MMA/BA)/PAni	80,42	15,14	1,15	3,23

Fonte: o autor (2018).

Os espectros de XPS de alta resolução para a região do C 1s, O 1s e S 2p com a deconvolução das bandas dos filmes livres dos látex das partículas de P(MMA/BA), NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni são apresentados na Figura 41 e a Tabela 7 apresenta os resultados obtidos pelas deconvoluções das bandas dos espectros dos elementos analisados.

Figura 41. XPS de alta resolução para a região do C1s, O1s e S2p dos filmes de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.



Fonte: o autor (2018).

Os resultados obtidos com a deconvolução dos picos de espectro dos elementos C 1s e O 1s estão de acordo com a estrutura química do copolímero e corroboram com os descritos na literatura (GIRARDEAUS; PIREAUX, 1996; SEZEN, 2008; ZHANG *et al.*, 2014). Além dos elementos C 1s e O 1s, o filme de P(MMA/BA) contém o elemento S, proveniente do surfactante e agente de oxidação utilizados na síntese das partículas.

Tabela 7. Energias de ligação e contribuição para o C1s, O1s e S2p das amostras de P(MMA/BA), NC 2% AA e P(MMA/BA)PAni.

Amostra	Energia de ligação (eV)		Contribuição (%)		Composição		
	(A)	(B)	(A)	(B)			
P(MMA/BA)	C 1s	284,8		13,2		-C-C-; -C-H	
			286,3		67,6		-C-S; O-C-
			288,1		12,2		-C=O
			290,3		7,0		-O-C=O
		530,3		4,6		-	
	O 1s	531,9		65,9		-C=O; -COO	
			533,4		29,5		C-O-C; C-OH
	S 2p	168,8		50,5		-SO ₃ H	
			170,1		49,5		-C-S
	NC 2% AA (A) e P(MMA/BA)/PAni (B)	C 1s	284,7	284,7	77,1	72,2	-C-C-; -C-H
			285,3	285,5	6,8	13,7	-C-N; -C=N
			286,4	286,4	10,8	9,6	-C-S; O-C-
			288,7	288,7	5,3	4,5	-C-N ⁺ ; -C=N ⁺
O 1s		531,9	531,8	73,8	72,7	-C=O; -COO	
			533,4	26,2	27,3	C-O-C; C-OH	
S 2p		168,3	168,1	50,5	50,5	-SO ₃ H	
			169,4	49,5	49,5	-C-S	

Fonte: o autor (2018).

O espectro C1s para o filme do látex de P(MMA/BA) apresentou quatro bandas principais. A banda em 284,8 eV foi atribuída aos átomos de carbono alifático ligados com carbono do mesmo tipo ou ao hidrogênio. A banda mais intensa

em 286,3 eV foi atribuída às ligações simples entre os átomos de carbono e oxigênio (-C-O) e às ligações do carbono ao enxofre (-C-S). As bandas de fraca intensidade em 288,1 eV e 290,3 eV, podem ser atribuídas à presença de grupos -C=O e -O-C=O, respectivamente (GIRARDEAUS; PIREAUX, 1996; ZHANG *et al.*, 2014).

Na deconvolução do espectro do O 1s foi possível identificar duas bandas de maior intensidade, a primeira em 531,9 eV atribuída a -C=O e -COO⁻ e a segunda em 533,4 eV correspondente às ligações -C-O-C- e -C-OH. Uma pequena banda em 530,3 eV foi observada e atribuída a moléculas de oxigênio absorvidas na superfície devido à contaminação pelo ar (GIRARDEAUS; PIREAUX, 1996; MEHTO *et al.*, 2014; SEZEN, 2008; ZHANG *et al.*, 2014).

As principais bandas de enxofre encontradas foram relacionadas à -SO₃H (168,1-168,8 eV) e -C-S (169,3-170,1 eV) (MAHAT *et al.*, 2015). O enxofre presente no núcleo de P(MMA/BA) foi proveniente do surfactante (LSS) utilizado na síntese e nas partículas núcleo-casca ao LSS e ao dopante DBSA.

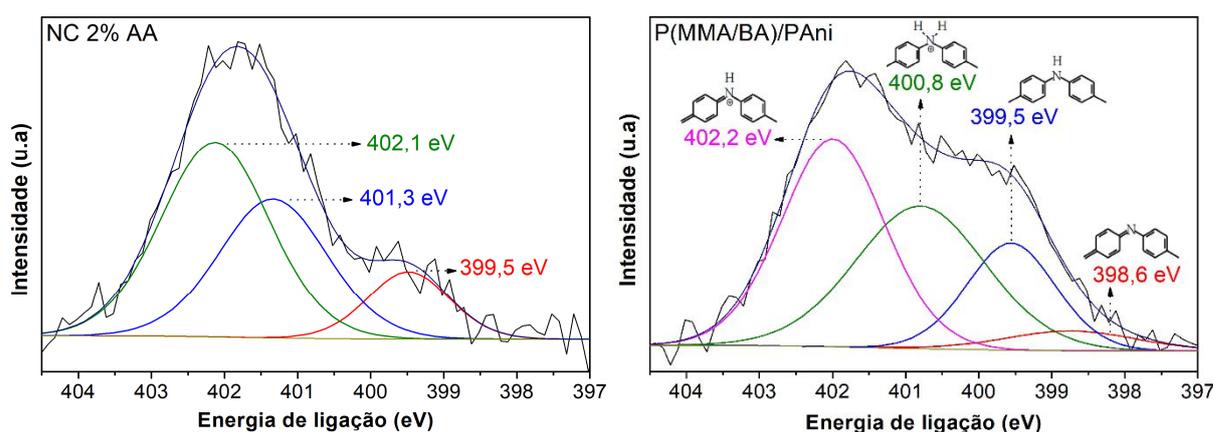
Os filmes do látex de P(MMA/BA)/PAni apresentaram quatro componentes principais: C, N, O e S. Os filmes de P(MMA/BA)/PAni apresentaram banda de alta intensidade em 284,7 eV que corresponde as ligações do -C-C- e -C-H. As ligações do -C-N e -C=N foram confirmadas pela presença da banda em 285,3 eV. Em 286,4 eV ocorreu a banda correspondente a ligação -C-O e a banda em 288,7 eV corresponde as ligações -C-N⁺ e -C=N⁺ (GOLCZAK *et al.*, 2008; MEHTO *et al.*, 2014; SREEDHAR *et al.*, 2006). Para o elemento O 1s foram observadas apenas as bandas em 531,9 e 533,4 eV.

Pode-se observar que o filme obtido com o látex contendo as partículas P(MMA/BA)/PAni apresentaram maior intensidade na banda em 284,7 eV, referente as ligações C-C e C-H, que representou aproximadamente 77,1% da quantidade total do elemento C 1s. Como a análise de XPS detecta os principais elementos presentes na superfície da amostra pode-se atribuir a elevada contribuição do C-C e C-H à estrutura da PAni e do agente dopante DBSA presentes na superfície da amostra.

A partir da deconvolução das bandas do espectro de XPS de alta resolução do elemento N1s dos filmes do látex P(MMA/BA)/PAni (Figura 42) foi determinada a quantidade de nitrogênio imina (=N-), amina (-NH-) e de nitrogênios positivos (=NH⁺ e -NH₂⁺) (Tabela 8). As bandas com energias de ligação de 398,6 eV e de

399,5 eV estão relacionadas com os nitrogênios imina e amina, respectivamente. De acordo com a literatura, as bandas em torno de 400,8 eV e 402,2 eV são atribuídas aos nitrogênios protonados $-NH_2^+$ (polarons) e $=NH^+$ (bipolarons), respectivamente (KOWALSKI *et al.*, 2014; QIU *et al.*, 2017; MAHAT *et al.*, 2015; MEHTO *et al.*, 2014; MULLER *et al.*, 2011; SHIN *et al.*, 2005; SREEDHAR *et al.*, 2006).

Figura 42. XPS de alta resolução para a região do N 1s dos filmes de NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni.



Fonte: o autor (2018).

Tabela 8. Energia de ligação e contribuição para o N1s dos filmes livres dos látex das partículas de NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni obtidos pela técnica de XPS.

Amostra	Energia de ligação (eV)		Contribuição (%)		Composição
	A	B	A	B	
NC 2% AA (A)	-	398,6	-	5,0	=N-
P(MMA/BA)/PAni (B)	399,5	399,5	13,3	18,3	-NH-
	401,3	400,8	36,1	35,7	$-NH_2^+$
	402,1	402,2	50,6	41,0	$=NH^+$

Fonte: o autor (2018).

Para verificar o efeito do ajuste de pH dos látex contendo PAni comparou-se os resultados da composição química obtida pela deconvolução dos espectros de alta resolução do N 1s para as amostras NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni.

A relação de enxofre para nitrogênio (S 2p/N 1s) foi de 2 e 1,7 para a amostra NC 2% AA e P(MMA/BA)/PAni, respectivamente. Este valor foi elevado devido à presença de excesso de DBSA e do resíduo da reação de polimerização da PAni

com APS. Contudo pode-se confirmar que a casca de PANi se aproxima do estado condutivo de sal de esmeraldina no estado sólido (MAHAT *et al.*, 2015).

O grau de protonação da PANi está relacionado com o número de transportadores de carga. Este influencia diretamente na condutividade do polímero semiconductor e pode ser determinado a partir da razão entre as intensidades das bandas de nitrogênios positivos (400,8 e 402 eV) e todas as bandas presentes no espectro de XPS do N 1s. A correção do pH para 9 ocasionou a redução no grau de protonação da PANi de 86,7% para 76,7%. O filme de NC 2% AA não apresentou a imina quinoide (=N-) apenas 13,3 % da amina benzenóide (-NH-). Além disso, com o ajuste de pH para 9 foi observada a contribuição de 5% da imina e 18,3% da amina. Com a correção do pH para 9 observou-se uma alteração significativa na concentração de =NH⁺ (bipolarons) que reduziu de 50,6% para 41%. A quantidade de -NH₂⁺ (polarons) se manteve próxima. Isso ocorreu devido à desdopagem dos polarons que foram convertidos em imina quinoide.

Blinova *et al.* (2006) e Yu *et al.* (2015) observaram que quando a concentração do ácido dopante é superior à necessária para realizar a dopagem da PANi_{EB}, além dos nitrogênios imina, os nitrogênios amina tornam-se protonados. Golczak *et al.* (2008) observaram que os nitrogênios imina são preferencialmente protonados. Os nitrogênios amina são protonados somente em soluções contendo ácido mais fortes.

Os resultados observados pela análise de XPS estão de acordo com os resultados de Raman, que confirmam a presença de uma maior quantidade de anéis quinóides na amostra de P(MMA/BA)/PANi indicando o seu menor grau de protonação.

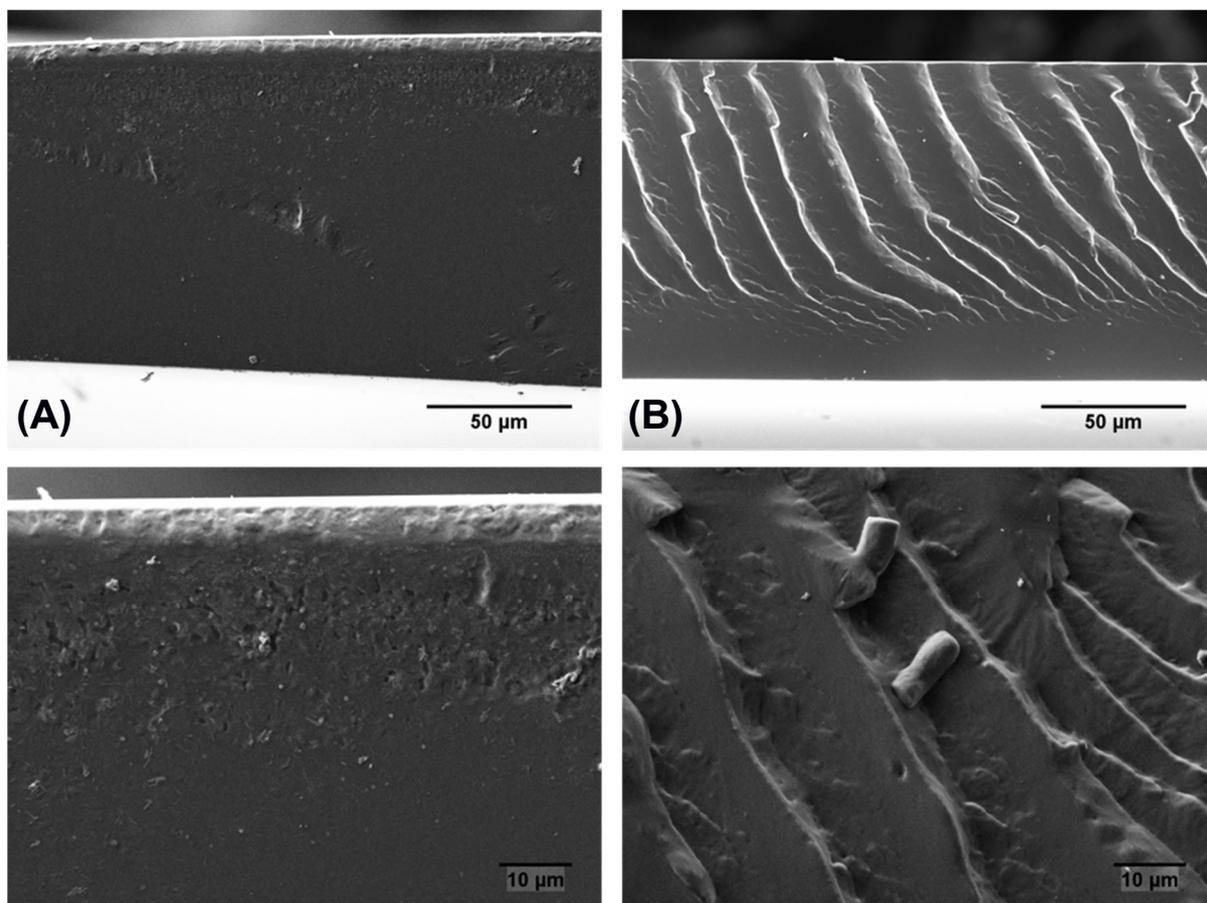
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 43 apresenta as imagens de MEV da fratura criogênica dos filmes livres de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)PANi.

O filme de P(MMA/BA) apresentou a formação de vazios/poros próximo à superfície (região de contato com o ar durante a secagem). Isso pode estar relacionado ao processo de secagem ter ocorrido de forma mais rápida (conforme discussão do item 5.2.9). No filme de P(MMA/BA)/PANi não foi observado nenhum

defeito ou presença de aglomerados de PANi, contudo constatou-se a formação de um filme com comportamento mais frágil que o filme sem PANi (Figura 43 b).

Figura 43. Micrografias de MEV da região da fratura criogênica dos filmes livres do látex contendo as partículas de (A) P(MMA/BA) e (B) P(MMA/BA)/PANi.



Fonte: o autor (2018).

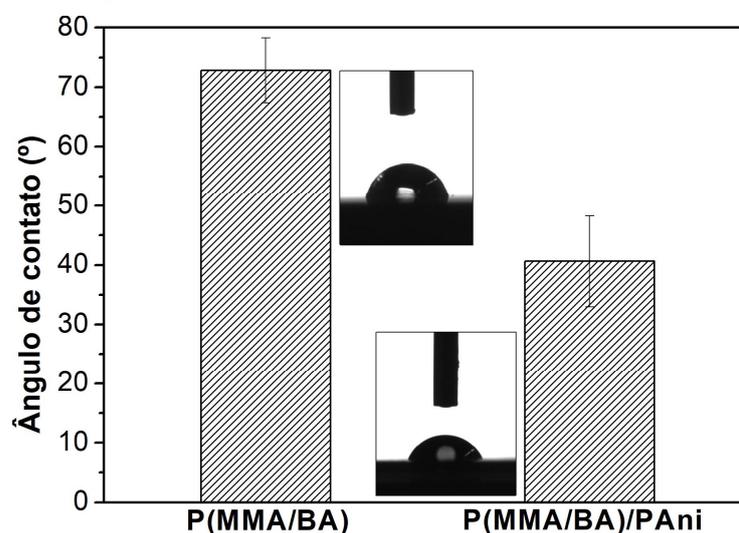
Resultado semelhante foi observado por Lu *et al.* (2017) que ao avaliarem a adição de diferentes concentrações de PANi (0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5% em massa) em uma resina poliuretânica-acrílica constataram que a presença de maior quantidade de PANi resultou em revestimentos com morfologia frágil e atribuíram este resultado ao entrelaçamento das cadeias poliméricas com a estrutura rígida da PANi.

5.2.6 Ângulo de contato

A hidrofobicidade das superfícies dos revestimentos obtidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PANi foram avaliadas através de medidas de ângulo de

contato. Os resultados (Figura 44) mostram que o ângulo de contato do revestimento de P(MMA/BA) foi de $72,8^\circ \pm 5,4^\circ$, o que implica que a superfície de revestimento apresenta moderada hidrofobicidade (ZHANG *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2017). O revestimento de P(MMA/BA)/PAni apresentou um ângulo de contato de $40,6^\circ \pm 7,6^\circ$ indicando a hidrofiliicidade e maior facilidade para absorver a água, quando comparado com o revestimento de P(MMA/BA). O DBSA utilizado como agente dopante da PAni, é um surfactante com caráter hidrofílico, mesmo com a neutralização, parte dos grupos hidrofílicos podem estar localizados na superfície do filme resultando na sua maior hidrofiliicidade.

Figura 44. Ângulo de contato dos filmes livres dos látex obtidos com a água.



Fonte: o autor (2018).

Aguirreurreta *et al.* (2017) observaram que aumentando a quantidade de surfactante utilizada na síntese das partículas, menores valores de ângulo de contato foram verificados. Eles atribuíram este resultado a migração do surfactante para a interface do filme com ar produzindo uma superfície mais hidrofílica. Quando os filmes foram lavados com água, foram obtidos valores de ângulo de contato mais altos, indicando que o surfactante migrado foi removido da interface filme/ar.

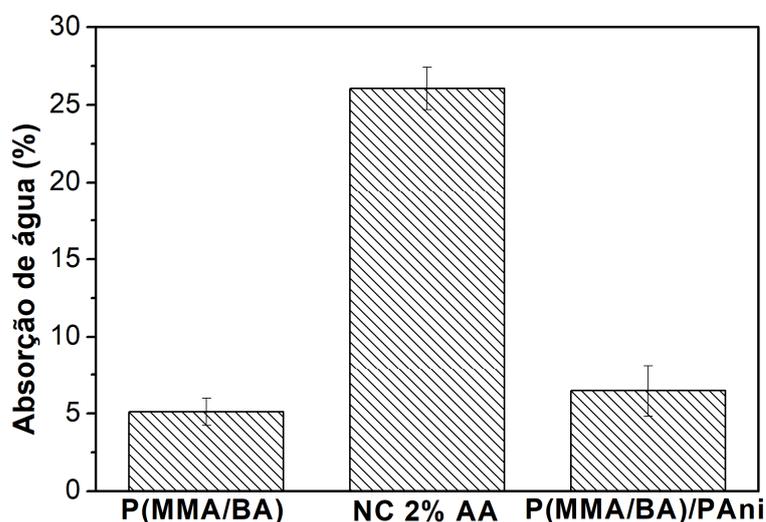
Gao *et al.* (2016) ao avaliarem o efeito da adição de nanopartículas de PAni em resina epóxi base água observaram que a adição de substâncias hidrofílicas influencia a capacidade de resistência à água dos revestimentos diminuindo o valor de ângulo de contato.

Assim, a utilização do DBSA como surfactante e dopante da PANi resultou no aumento da hidrofiliabilidade do revestimento de P(MMA/BA)/PANi. Para corroborar com os resultados da análise de ângulo de contato, realizou-se a medida do percentual de água absorvida pelo filme livre.

5.2.7 Absorção de água

O percentual de absorção de água foi avaliado pela imersão dos filmes de látex livre em água deionizada durante 24 horas e está apresentado na Figura 45.

Figura 45. Percentual de água absorvida pelos filmes de látex após 24 horas de imersão.



Fonte: o autor (2018).

O filme do látex de P(MMA/BA) absorveu 5,11% ± 0,9% de água e teve sua coloração alterada de transparente para branco e opaco após absorção de água. Agarwal e Farris (1999) e Jiang *et al.* (2017) também observaram esta alteração após avaliarem filmes de látex acrílico.

Jiang *et al.* (2017) estudaram o mecanismo de branqueamento de filmes de látex poliméricos expostos a água. Eles atribuíram a alteração de cor à formação de domínios de água no interior do filme que crescem com o tempo de exposição.

Com a formação da casca de PANi o percentual de água absorvida aumentou para 26,05% ± 1,37% e a adição de NH₄OH para ajustar o pH do látex para 9 resultou na diminuição do percentual de água absorvido para 6,47% ± 1,64%. Os

resultados de absorção de água corroboraram com os resultados de ângulo de contato, onde foi observado a maior hidroflicidade do revestimento contendo PANi.

Para Kientz e Holl (1993) os surfactantes utilizados para estabilizar as partículas poliméricas podem se encontrar, depois da formação do filme do látex, dissolvidos no polímero, agindo como um plastificante; formando domínios no interior do filme ou migrando para as interfaces do filme com o ar ou com o substrato; ou formando uma camada contínua na superfície do filme.

Durante a formação do filme de látex, com a coalescência das partículas, os surfactantes absorvidos na superfície das partículas começam a ser liberados e são arrastados pela água residual para a interface filme-ar ou formam precipitados de sal no interior do filme, facilitando a absorção de água (AGARWAL; FARRIS, 1999; JIANG *et al.*, 2017).

Para a amostra NC 2% AA a presença do DBSA facilitou a absorção de água, uma vez que a amostra de P(MMA/BA) apresentou absorção de água de 5,11%. A redução do teor de água absorvido pelo filme P(MMA/BA)/PANi pode ter ocorrido devido a neutralização do DBSA livre e do DBSA presente na estrutura da PANi dopada com a adição do NH₄OH. A neutralização do DBSA presente na estrutura da PANi pode ser confirmada pela redução do grau de dopagem observado pela análise de XPS.

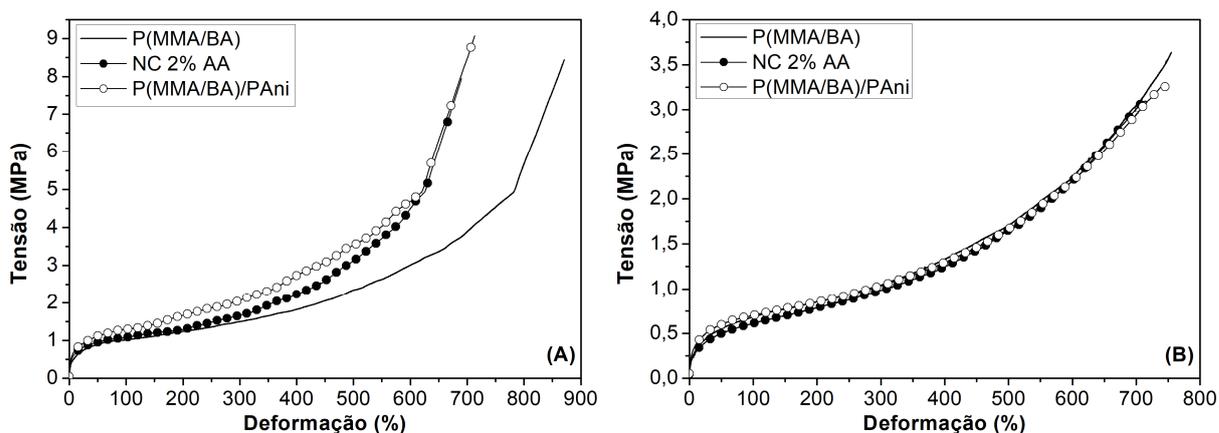
As amostras imersas em água foram submetidas ao teste de tração, para avaliar a influência da água sobre as propriedades mecânicas dos filmes livres.

5.2.8 Propriedades mecânicas

Os filmes livres obtidos pelo látex foram avaliados quanto às propriedades mecânicas pelo teste de tração. A Figura 46 apresenta o comportamento de resistência à tração dos filmes secos e dos filmes úmidos obtidos com os látex sintetizados na forma de curva tensão x deformação e as Figura 47 e Figura 48 contém os valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e deformação na ruptura ($\epsilon_{\sigma\text{máx}}$), respectivamente.

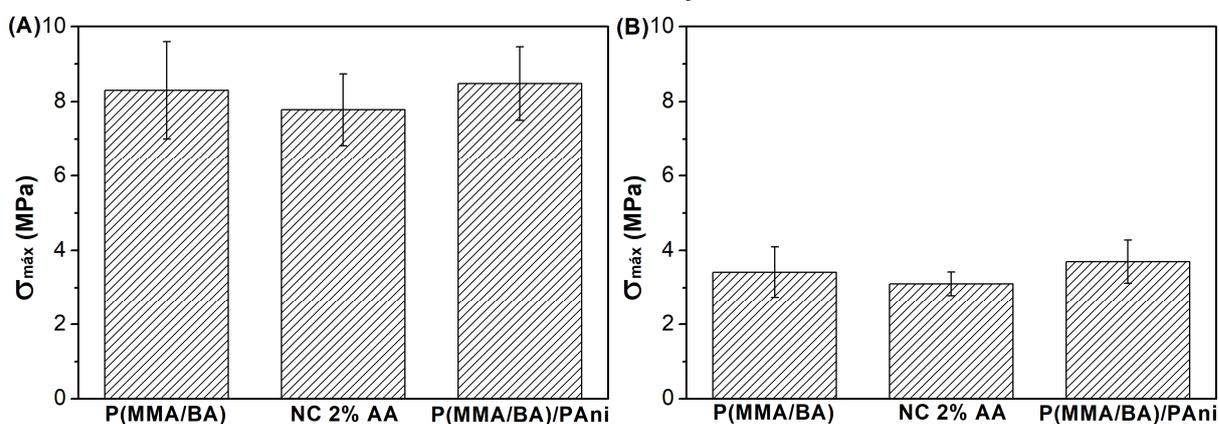
As curvas de tensão versus deformação exibiram deformação elástica sem tensão de rompimento aparente, comportamento típico de materiais elastoméricos (SILVA *et al.*, 2014; PARVATE; MAHANWAR, 2019).

Figura 46. Curva tensão x deformação (A) filme seco e (B) filme úmido.



Fonte: o autor (2018).

Ao analisar as propriedades dos filmes após a absorção de água, constatou-se a redução no σ_{\max} das amostras analisadas. A σ_{\max} foi menor para os filmes úmidos do que para os filmes secos indicando que a rigidez dos revestimentos diminuiu quando a hidratação do polímero aumentou.

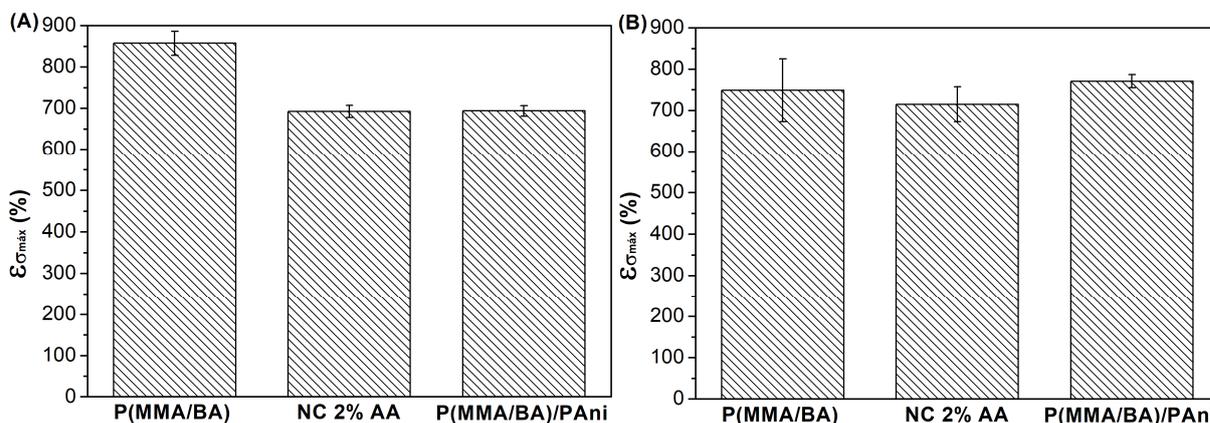
Figura 47. Valores de σ_{\max} (A) dos filmes secos e (B) dos filmes úmidos obtidos pela análise de resistência à tração.

Fonte: o autor (2018).

A hidratação afeta particularmente as propriedades mecânicas dos filmes sólidos da seguinte maneira: (i) os grupos polares (ácido e éster) estabelecem ligações de hidrogênio com a água e essas moléculas atuam como plastificantes, diminuindo σ_{\max} ; e (ii) fragmentos moleculares com grupos carregados tornam-se mais móveis (AGARWAL; FARRIS, 1999). No entanto, ao comparar os resultados

obtidos pelos filmes com e sem a casca de PANi esses efeitos foram relativamente baixos em ambas as amostras.

Figura 48. Valores de $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ (A) dos filmes secos e (B) dos filmes úmidos obtidos pela análise de resistência à tração.



Fonte: o autor (2018).

O filme de P(MMA/BA) seco apresentou maior $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ que os filmes contendo PANi. Como também constatado pelas micrografias de MEV da fratura criogênica do filme de P(MMA/BA)/PANi, a presença da PANi resultou na formação de um filme com características mais frágil que o filme de P(MMA/BA) devido a presença dos anéis benzênicos na cadeia polimérica (LU *et al.*, 2017).

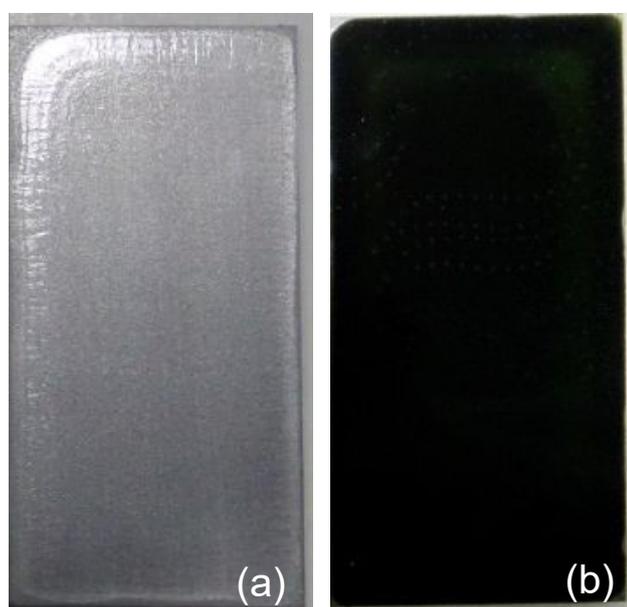
A correção do pH para 9 não influenciou na $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ nos filmes secos de P(MMA/BA)/PANi, contudo aumentou a σ_{\max} para valor próximo ao do revestimento de P(MMA/BA). Efeito semelhante foi observado nas análises realizadas após a absorção de água.

O $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ do filme P(MMA/BA) reduziu de aproximadamente 860% para aproximadamente 750% após a absorção de água. Efeito contrário foi observado para as amostras contendo PANi, onde $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ aumentou de aproximadamente 693% para 715% e 770% para os filmes de NC 2% AA e P(MMA/BA)/PANi, respectivamente. Após a absorção de água, parte do surfactante presente no filme pode ter sido removido pela água e isso resultou no melhor reordenamento das partículas e conseqüentemente no maior alongamento dos filmes contendo PANi. Aguirreurreta *et al.* (2017) observaram que após a imersão dos filmes de P(MMA/BA/MA) em água o surfactante migrado foi removido da interface filme/ar.

5.2.9 Microscopia óptica (MO) e microscopia de força atômica (AFM)

Os látex aplicados sobre o substrato metálico apresentaram uma distribuição uniforme do látex, conforme visualizado na Figura 49. Contudo ao realizar uma análise visual do aspecto dos revestimentos, constatou-se que o revestimento obtido com o látex contendo partículas de P(MMA/BA) apresentaram marcas tais como sulcos (no centro) e linhas (nas bordas).

Figura 49. Aspecto dos látex contendo partículas de (a) P(MMA/BA) e (b) P(MMA/BA)/PAni_{pH9} aplicados sobre aço carbono.

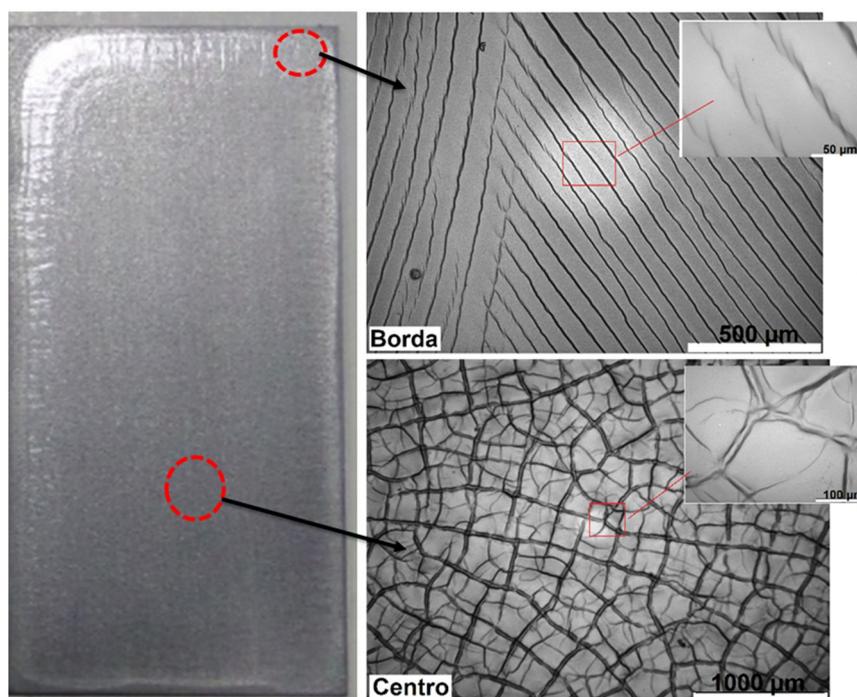


Fonte: o autor (2018).

Como observado na MO, o filme de P(MMA/BA) apresentou a formação de sulcos na superfície do revestimento, o filme de P(MMA/BA)/PAni formou um revestimento uniforme sem marcas aparentes. As micrografias da amostra de P(MMA/BA) obtida pela microscopia óptica estão apresentadas na Figura 50.

Observou-se a formação de sulcos/linhas na superfície do filme obtido com o látex do núcleo após a secagem. A morfologia do revestimento de P(MMA/BA) foi diferente nas bordas e no centro, sendo observado a formação de sulcos na forma de linhas nas bordas e sulcos irregulares no centro.

Figura 50. Micrografias da superfície do filme livre do látex contendo as partículas de P(MMA/BA): região da borda e centro do filme.



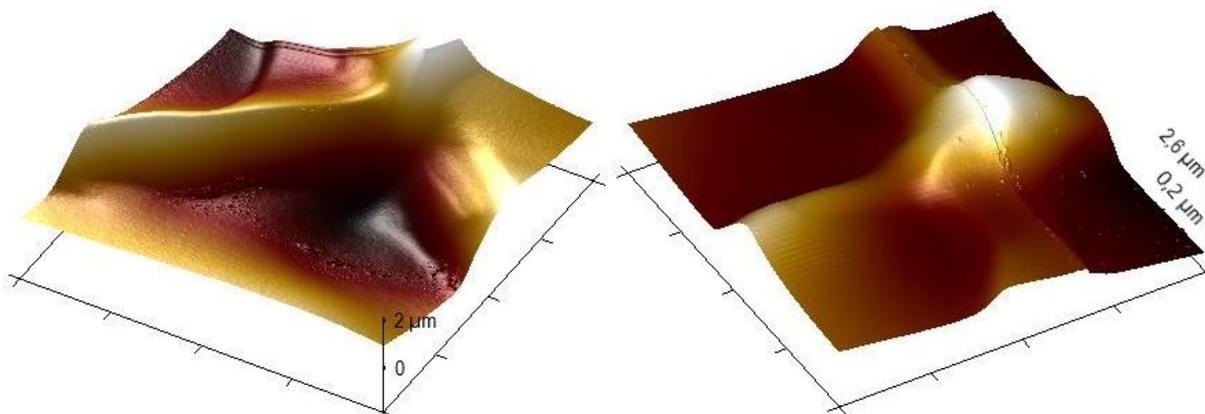
Fonte: o autor (2018).

A formação do filme de revestimentos base água envolve três etapas: (i) evaporação da água e ordenação das partículas; (ii) deformação e reordenamento de partículas; e (iii) coalescência das partículas, isto é, a interdifusão do polímero através da interface partícula-partícula, como provado por Meincken e Sanderson (2015) pela microscopia de força atômica. Quando colocado sobre a superfície do substrato, o látex forma um menisco nas bordas, onde a secagem inicia e a formação do filme inicia da borda para o centro, com o deslocamento da interface entre a fase dispersa e o filme seco (KEDDIE, 1997; LUDWIK *et al.*, 2007).

Para confirmar que os sulcos/linhas presentes na superfície dos filmes de P(MMA/BA) não atingiram a superfície do substrato metálico e causaram defeitos que comprometam a eficiência de proteção do filme foi realizada a análise de AFM. A Figura 51 apresenta as micrografias da superfície do filme do látex P(MMA/BA).

Pelas micrografias de AFM foi constatado que os sulcos/linhas foram superficiais, apresentando uma altura de aproximadamente 2 µm, que não compromete na eficiência do revestimento uma vez que os filmes apresentaram espessura média de $70,8 \mu\text{m} \pm 1,3 \mu\text{m}$. A formação destes defeitos superficiais pode ter ocorrido devido ao processo de evaporação da água.

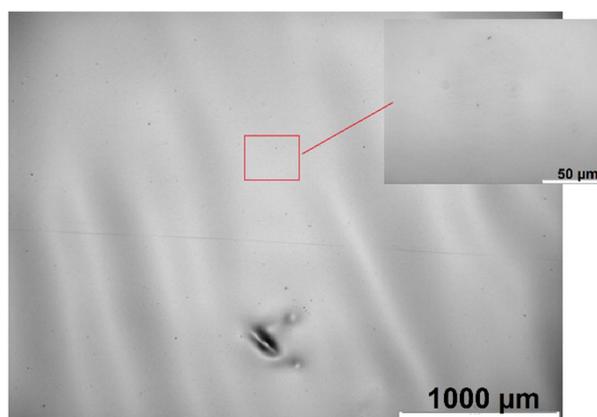
Figura 51. Micrografias (90x90) μm de força atômica dos filmes do látex P(MMA/BA).



Fonte: o autor (2018).

Os sulcos ou linhas aparentes observados na superfície dos filmes de P(MMA/BA) não foram observados nas micrografias ópticas dos filmes P(MMA/BA)/PAni (Figura 52). A micrografia do filme contendo PAni confirmou a formação de um filme contínuo, sem a formação de fissuras e vazios.

Figura 52. Micrografias da superfície do filme livre do látex contendo as partículas de P(MMA/BA)/PAni.



Fonte: o autor (2018).

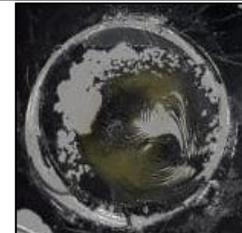
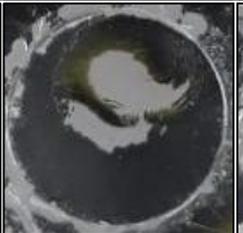
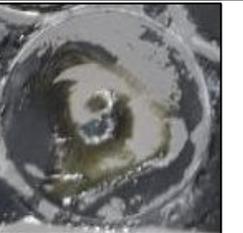
A ausência de defeitos na superfície dos filmes contendo PAni pode ser explicado pelo processo mais lento de evaporação da água durante a formação do filme que facilitou o processo de coalescência. Quando as partículas do núcleo são cobertas pela PAni, essas moléculas retardam a evaporação do solvente, ocasionando o melhor reordenamento das partículas e processo de formação de filme. Além disso, o látex contendo PAni apresenta menor teor de sólidos que o látex

P(MMA/BA) o que também resulta na evaporação mais lenta da água e no melhor reordenamento das partículas. Assim, os defeitos presentes na superfície do filme de látex P(MMA/BA) ocorreram principalmente devido a rápida evaporação da água da superfície do filme.

5.2.10 Aderência pelo método *pull-off*

A aderência pelo método *pull-off* foi realizada em 9 pontos da amostra revestida com os látex sendo obtido o valor da força de arrancamento do revestimento e a avaliação visual da região de análise foi realizada seguindo a norma UNE-EN-ISO 4624. O aspecto da superfície do revestimento analisada e as medidas da força de arrancamento obtidos no teste de aderência pelo método *pull-off* estão apresentadas no Quadro 6 e Figura 53, respectivamente.

Quadro 6. Aspecto do revestimento após o teste de aderência por *pull-off*.

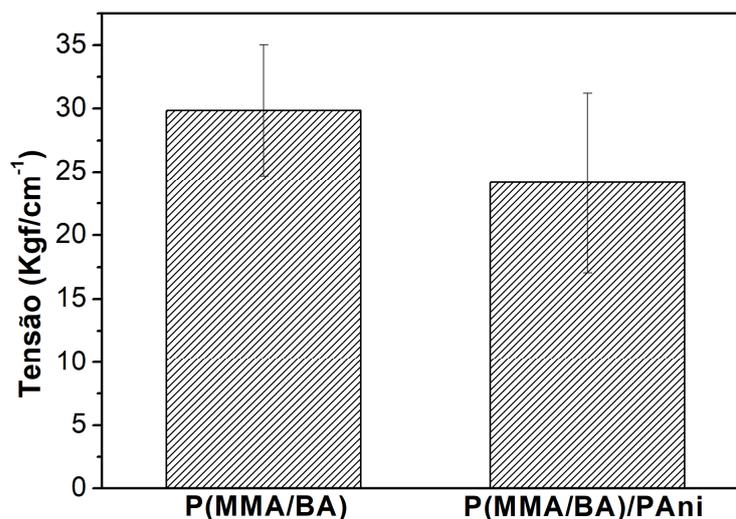
Amostra	Aspecto da região de análise		
P(MMA/BA)			
P(MMA/BA)/PAni			

Fonte: o autor (2018).

Avaliando o aspecto da região de análise (Quadro 6), constatou-se que as amostras apresentaram ruptura mista, ou seja, ruptura coesiva e adesiva do revestimento. A força de arrancamento dos revestimentos obtidos aplicando o látex de P(MMA/BA) de $29,8 \text{ Kgf}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 5,1 \text{ Kgf}\cdot\text{cm}^{-1}$ e aplicando o látex de P(MMA/BA)/PAni foi de $24,1 \text{ Kgf}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 7,0 \text{ Kgf}\cdot\text{cm}^{-1}$. A menor força de arrancamento do filme obtido pelo látex P(MMA/BA)/PAni pode estar relacionado a presença do surfactante DBSA que está interferindo na aderência do filme ao

substrato. Como observado por Kientz e Holl (1993) os surfactantes utilizados para estabilizar as partículas podem migrando para as interfaces do filme com o ar ou com o substrato.

Figura 53. Força de arrancamento do revestimento obtida pela análise de aderência realizada pelo método *pull-off*.



Fonte: o autor (2018).

5.2.11 Resistência ao impacto

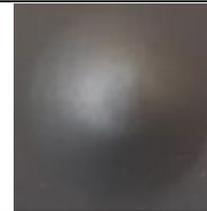
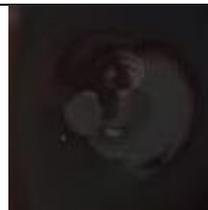
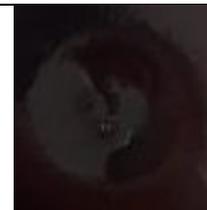
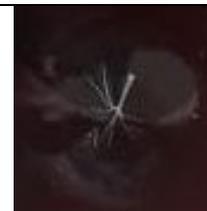
O aspecto dos painéis de aço carbono revestidos com o látex contendo as partículas de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni submetidos ao ensaio de resistência ao impacto está apresentado no Quadro 7. Utilizou-se uma carga de 2 kg a uma distância de 50 cm da amostra, resultando em uma força de impacto de 100 kg·cm aplicada sobre revestimentos com espessura de $67 \mu\text{m} \pm 8 \mu\text{m}$ e $73 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$, para os revestimentos de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni, respectivamente.

Com base na análise visual das amostras submetidas ao teste de impacto foi observado que o revestimento de P(MMA/BA)/PAni apresentou resistência ao impacto inferior ao revestimento de P(MMA/BA), uma vez que o revestimento apresentou fissuras e deslocamento no impacto reverso.

Conforme observado na análise de propriedades mecânicas, a presença da estrutura rígida da PAni resultou na formação de um revestimento mais frágil que o revestimento de P(MMA/BA). Lu *et al.* (2017) ao avaliarem revestimentos de poliuretano contendo diferentes concentrações de PAni constataram que a

resistência ao impacto diminuiu com a incorporação da PAni. Eles atribuíram este efeito à ligação da estrutura rígida da PAni à cadeia polimérica de poliuretano, aumentando o grau de ramificação das cadeias macromoleculares. Assim, a presença da PAni dificultou a flexibilidade molecular intrínseca e a mobilidade da cadeia do revestimento quando submetido a uma força instantânea.

Quadro 7. Resultado do teste de resistência ao impacto realizado nos painéis de aço carbono revestidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.

Amostras	Força de impacto 100 kg·cm		
	Direto		
P(MMA/BA)			
	Reverso		
			
P(MMA/BA)/PAni	Direto		
			
	Reverso		
			

Fonte: o autor (2018).

5.2.12 Flexibilidade

A Figura 54 apresenta o resultado do ensaio de flexibilidade por mandril cônico realizado sobre os painéis de aço carbono revestidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.

Figura 54. Resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico realizado nos painéis de aço carbono revestimentos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.



Fonte: o autor (2018).

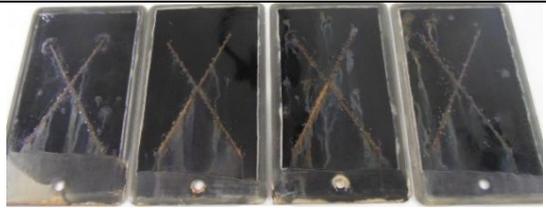
A análise qualitativa das amostras submetidas ao teste de flexibilidade por mandril cônico indicou a inexistência de trincas, fissuras ou deslocamento. A presença da PAni na estrutura do revestimento não influenciou na flexibilidade do revestimento.

5.2.13 Exposição à névoa salina

O desempenho de proteção à corrosão dos revestimentos de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni aplicados sobre o aço carbono fosfatizado foi avaliado pela exposição à névoa salina. A espessura dos revestimentos utilizados para a análise de névoa salina foram de $70,8 \mu\text{m} \pm 1,3 \mu\text{m}$ e $79,1 \mu\text{m} \pm 3,3 \mu\text{m}$ para o P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni, respectivamente. O Quadro 8 apresenta o aspecto dos revestimentos ao longo das 504 horas de exposição à névoa salina.

Todas as amostras apresentaram produto de corrosão na região da incisão após 24 horas de exposição. Após 168 horas de imersão pode-se observar a formação de pontos com produto de corrosão na amostra P(MMA/BA)/PAni distribuídas na superfície do revestimento. A Tabela 9 apresenta o grau e a intensidade de empolamento dos revestimentos no decorrer do ensaio de desempenho à corrosão.

Quadro 8. Aspecto dos painéis de aço carbono revestidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni submetidos a exposição em névoa salina.

Tempo de exposição	Amostra	
	P(MMA/BA)	P(MMA/BA)/PAni
0 horas		
48 horas		
168 horas		
240 horas		
336 horas		
408 horas		
504 horas		

Fonte: o autor (2018).

Tabela 9. Avaliação do grau de empolamento dos painéis de aço carbono revestidos com o látex contendo as partículas de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni submetidos à exposição à névoa salina segundo a norma ASTM D714-02.

Tempo de exposição (horas)	Amostra	
	P(MMA/BA)	P(MMA/BA)/PAni
24	8M ^a	-
48	-	8M ^a
96	8MD ^b	6M ^a ; 8MD ^c
168	-	4M ^b
240	-	4MD ^b
336	6M ^a	2M ^b
408	6M ^b	2MD ^b
504	4M ^b	-

Fonte: o autor (2018).

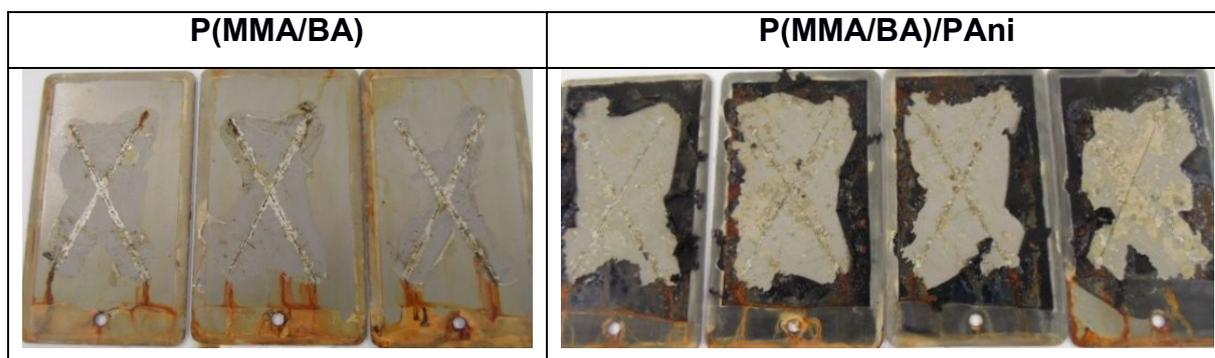
- (a) Empolamento na incisão;
- (b) Empolamento na incisão e na superfície do revestimento;
- (c) Empolamento na superfície do revestimento.

Pode-se observar a ocorrência de pontos de corrosão na superfície do revestimento contendo PAni. Segundo Jiang *et al.* (2017) o ângulo de contato é afetado apenas pela hidrofiliicidade na interface ar-filme e a absorção de água depende da existência de agregados hidrofílicos dentro do filme e da capacidade destes em absorver água e de sua acessibilidade. Conforme constatado na análise de XPS e pela medida no ângulo de contato, pode-se verificar a presença de DBSA na superfície do revestimento P(MMA/BA)/PAni e com a análise de absorção de água verificou-se o maior teor de água absorvido pela amostra contendo PAni.

Assim, a maior quantidade de surfactante na superfície do revestimento contendo PAni facilitou a penetração do eletrólito e a acessibilidade deste aos agregados de surfactantes presentes no interior do revestimento resultando no acesso do eletrólito ao metal e na formação de produto de corrosão.

O aspecto das amostras após a migração subcutânea esta apresentado no Quadro 9. Observou-se o deslocamento de uma maior área do revestimento e a ocorrência de ataque de corrosão nas amostras contendo PAni, o que confirma a maior penetração de eletrólito na interface revestimento/metal.

Quadro 9. Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com o látex P(MMA/BA) ou P(MMA/BA)/PAni submetidos a exposição em névoa salina.



Fonte: autor (2018).

Como relatado por Gao *et al.* (2016) a presença de grupos polares aumenta a interação do filme com o substrato. Contudo, quando moléculas de água penetram na interface do revestimento com a superfície metálica a interação entre os grupos polares e o metal são rompidas devido a estes grupos terem forte interação com a água.

Ao realizar a análise de névoa salina, o revestimento foi exposto a condensação do eletrólito e a presença de uma maior quantidade de oxigênio e íons Cl^- durante as 504 h de exposição. Assim, quando o revestimento apresentou um defeito, a presença da PAni não agregou propriedades que inibiram a penetração do eletrólito na interface revestimento/metal resultando no deslocamento do revestimento, além disso a maior quantidade de surfactante presente no filme também contribuiu para a maior penetração do eletrólito e menor aderência do filme ao substrato.

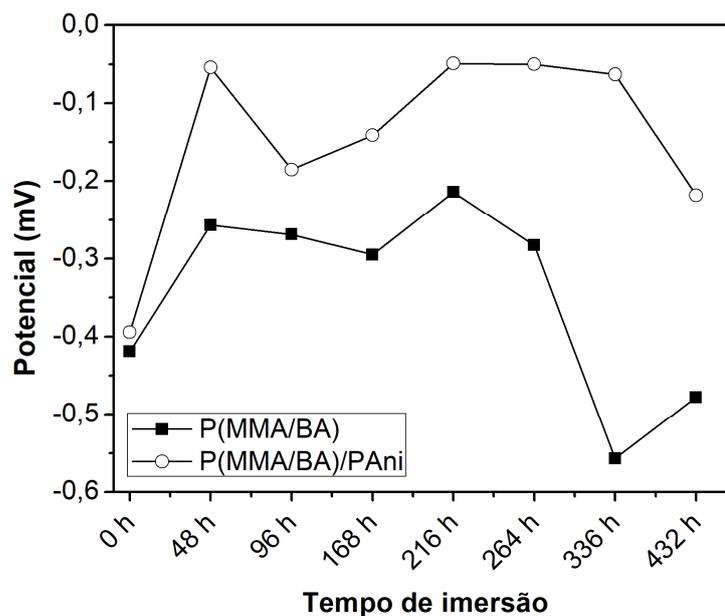
5.2.14 Potencial de circuito aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido antes de realizar a análise de impedância eletroquímica (EIS), e os valores em função do tempo de imersão estão apresentados na Figura 55.

Durante o período de imersão, observou-se que os valores de OCP do revestimento P(MMA/BA)/PAni foram mais positivos que o apresentado pelo revestimento P(MMA/BA), indicando a menor propriedade anticorrosiva do revestimento isento de PAni. A variação do OCP do revestimento contendo PAni

para valores de potenciais mais nobres foi relatado por diferentes pesquisadores e é explicado pela formação de uma camada passiva na interface revestimento/substrato (AZIM *et al.*, 2006; CHEN; LIU *et al.*, 2011; SATHIYANARAYANAN *et al.*, 2005; 2006; 2010).

Figura 55. Variação do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo de imersão dos revestimentos P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni.



Fonte: o autor (2018).

Nos trabalhos desenvolvidos por Azim *et al.* (2006) e Sathiyarayanan *et al.* (2005) as medidas de OCP foram utilizadas para avaliar a eficiência do revestimento em meio salino. Os autores observaram uma queda nos valores de OCP no período inicial da análise (5 dias de imersão) e após um aumento de potencial. O aumento do OCP foi atribuído à passivação do aço pela presença da PAni no revestimento base epóxi. A eficiência da PAni na proteção à corrosão ocorreu quando adicionado concentração maior que 1% (m/m) do polímero condutor.

Sathiyarayanan *et al.* (2010) ao avaliarem o OCP do revestimento contendo 1% (m/m) de PAni sulfonada em resina vinílica observaram que a presença da PAni manteve os valores de OCP do revestimento em região mais nobre, enquanto os revestimentos sem PAni apresentaram mudança do potencial para a região ativa.

Chen e Liu (2011) avaliaram revestimentos epóxi base água contendo diferentes concentrações de PAni (1, 2,5 e 4% (m/m)) e constataram que os

revestimentos mantiveram valores de potenciais mais nobres, em comparação com o revestimento epóxi puro, durante as 700 horas de exposição à solução de 3% NaCl e atribuíram esse efeito a passivação do ferro.

5.2.15 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de EIS foram realizadas a fim de avaliar as propriedades de proteção à corrosão dos revestimentos obtidos com os látex contendo partículas de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni aplicado em aço carbono, previamente fosfatizado, após diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 3,5% (m/m). A espessura dos revestimentos utilizados para a análise de EIS foram de $70,8 \mu\text{m} \pm 1,3 \mu\text{m}$ e $79,1 \mu\text{m} \pm 3,3 \mu\text{m}$ para o P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni, respectivamente.

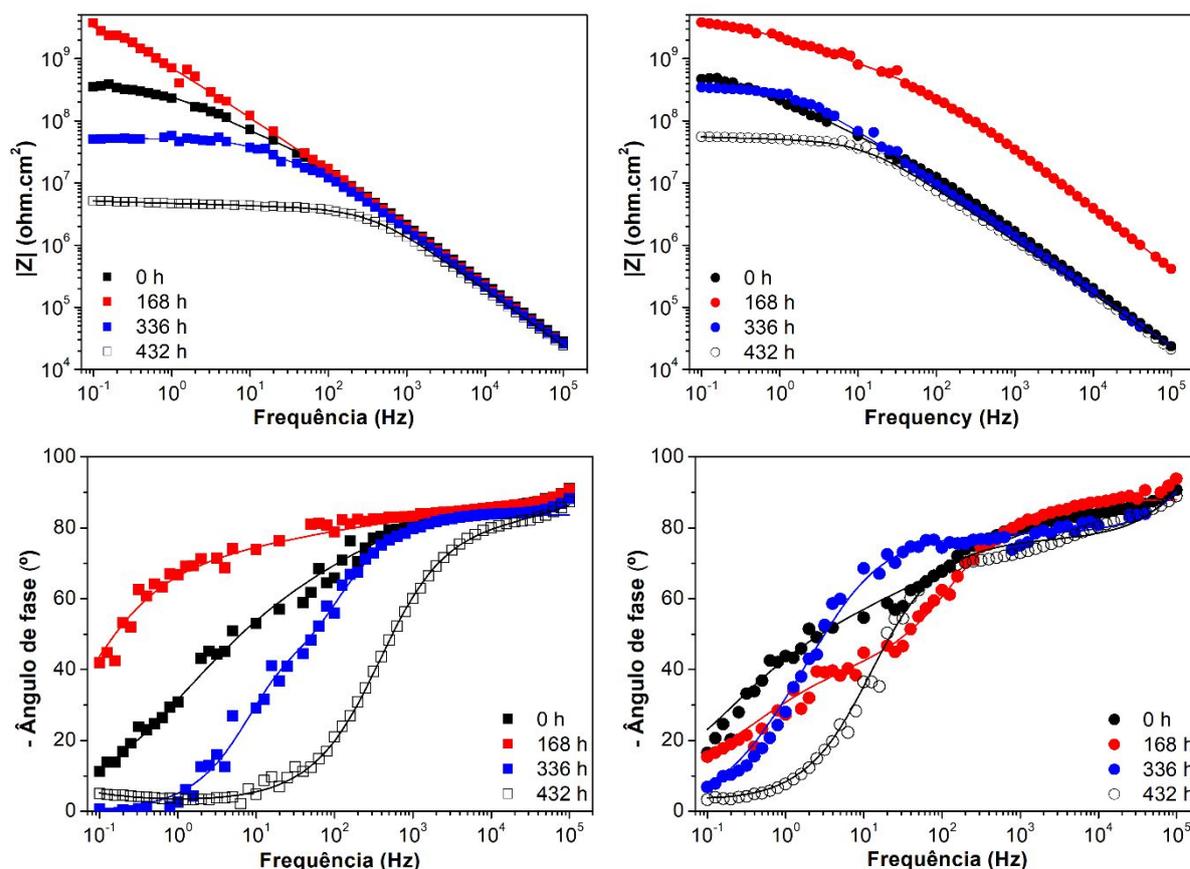
Para revestimentos orgânicos, o espectro de impedância pode ser dividido em duas partes distintas. A parte em altas frequências que está relacionada com as propriedades do revestimento e em baixas frequências relacionada às reações ocorridas na interface metal/revestimento (POUR-ALI *et al.*, 2016). Assim, o módulo de impedância (expresso como $|Z|$) em baixa frequência pode ser usado para comparar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos. Na Figura 56 está apresentado os diagramas de Bode das amostras nos diferentes tempos de imersão e na Tabela 10 os valores de $|Z|$ na frequência de 0,1 Hz.

A partir das curvas de Bode verificou-se que o revestimento P(MMA/BA) apresentou menor valor de $|Z|$ que o revestimento P(MMA/BA)/PAni em todos os tempos de imersão. Após 168 h de imersão, ambos os revestimentos obtiveram um aumento no valor de $|Z|$ que pode estar relacionado ao fato de que os poros no interior da camada de revestimento foram bloqueados com produtos de corrosão e/ou formação de uma camada passiva, sendo o movimento iônico na camada de revestimento momentaneamente interrompido (BEHZADNASAB *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2016; GONÇALVES *et al.*, 2011; MOHAMMADLOO *et al.*, 2014; QIU *et al.*, 2017).

Após 168 h de imersão, o revestimento P(MMA/BA) apresentou uma redução mais acentuada do valor de $|Z|$ em relação ao revestimento contendo PAni. Em 432 horas de imersão o revestimento contendo PAni apresentou valor de $|Z|$ uma ordem de grandeza superior ao revestimento acrílico. Após o eletrólito atingir a

superfície do substrato, a presença da PANi no revestimento acrílico dificultou a dissolução anódica pela formação de uma camada passiva, o que resultou no maior valor $|Z|$ para este revestimento (QIU *et al.*, 2017).

Figura 56. Diagrama de Bode dos revestimentos obtidos com os látex contendo partículas P(MMA/BA) (quadrado) ou P(MMA/BA)/PANi (círculo) aplicados sobre o aço carbono após 0 horas, 168 horas, 336 horas e 432 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.



Fonte: o autor (2018).

Tabela 10. Módulo de impedância em baixa frequência ($|Z|_{f=0,1\text{Hz}}$) para os filmes de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PANi.

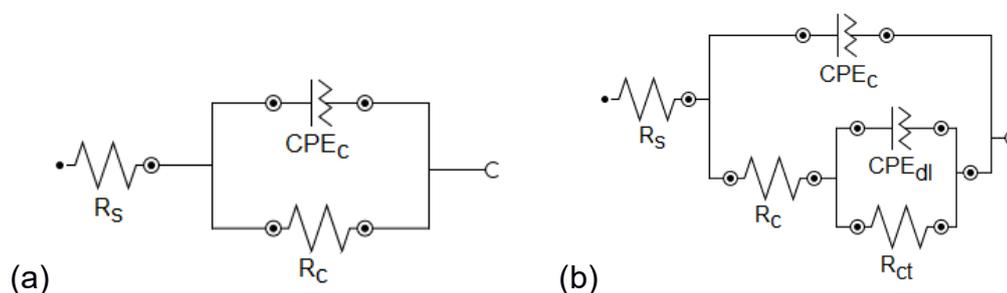
	$ Z _{f=0,1\text{Hz}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$			
	0 h	168 h	336 h	432 h
P(MMA/BA)	$3,5 \times 10^8$	$3,2 \times 10^9$	$5,0 \times 10^7$	$5,1 \times 10^6$
P(MMA/BA)/PANi	$4,7 \times 10^8$	$3,8 \times 10^9$	$3,6 \times 10^8$	$5,5 \times 10^7$

Fonte: o autor (2018).

Bagherzadeh *et al.* (2012; 2014) ao avaliar revestimentos epóxi base água constataram que os revestimentos com alto $|Z|$ em baixas frequências apresentaram menor porosidade e defeitos, resultando na excelente proteção contra corrosão. Segundo os autores o maior $|Z|$ em baixas frequências indica que o revestimento é mais resistente à corrosão. Estudos realizados por Gao *et al.* (2016) também corroboram com os resultados.

Para auxiliar na comparação do comportamento eletroquímico dos revestimentos foi obtido o circuito equivalente que representa os sistemas em estudo, sendo os modelos de Randle (Figura 57 (a)) e de Mansfeld (Figura 57 (b)) utilizados para descreverem o comportamento dos eletrodos revestidos, onde R_s é a resistência do eletrólito, R_c é a resistência do revestimento (poro), CPE_c a capacitância do revestimento, R_{ct} a resistência de transferência de carga e CPE_{dl} a capacitância da dupla camada.

Figura 57. Circuitos equivalentes usados para representar o sistema de proteção à corrosão para o tempo de imersão de (a) 0, 168 horas e 336 horas e (b) 432 horas.



Fonte: o autor (2018).

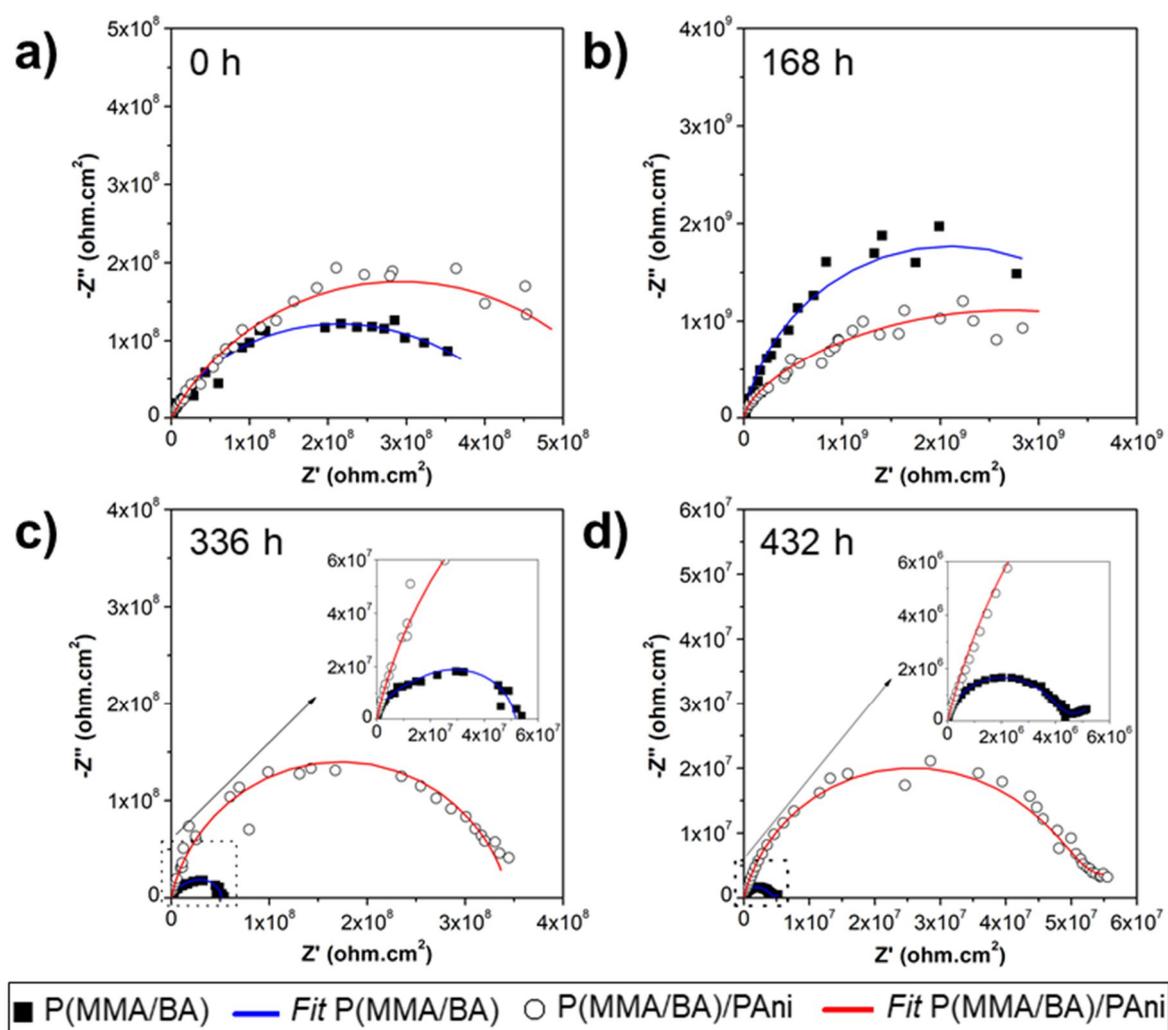
Para o revestimento P(MMA/BA), o circuito de Randle foi utilizado para representar o sistema nos tempos de imersão de 0 e 168 horas. Após 336 horas de imersão as curvas de EIS foram modeladas utilizando o circuito de Mansfeld devido ao aparecimento de uma segunda constante de tempo observada no diagrama de Bode (Figura 56). Para o revestimento de P(MMA/BA)/PAni o circuito equivalente que melhor representou os dados experimentais no tempo de imersão inicial (0 horas) foi o circuito de Randle. Devido a maior hidrofobicidade do revestimento contendo PAni, conforme constatado no teste de absorção de água e ângulo de contato, após 168 horas de imersão o modelo utilizado foi o circuito de Mansfeld.

Uma segunda constante de fase (baixa frequência) apareceu devido à formação de uma nova interface gerada pela reação do eletrólito com o substrato metálico.

O uso do elemento de constante de fase (CPE) em vez da capacitância foi considerado uma vez que o sistema não é ideal. O CPE está associado ao parâmetro n que descreve um capacitor ideal para $n=1$ e um resistor ideal para $n=0$.

A Figura 58 apresenta os diagramas de Nyquist para os diferentes tempos de imersão com o respectivo *fitting* obtido utilizando os modelos do circuito relatados e a Tabela 11 apresenta os valores de R_s , R_c , CPE_c , R_{ct} , CPE_{ct} e n para os revestimentos obtidos com o látex P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni, em solução de 3,5% NaCl.

Figura 58. Diagrama de Nyquist dos revestimentos obtidos com os látex contendo partículas P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni aplicados sobre o aço carbono após 0 horas, 168 horas, 336 horas e 432 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.



Fonte: o autor (2018).

Tabela 11. Parâmetros obtidos pela simulação do circuito equivalente dos resultados da análise de EIS para o sistema revestimento polimérico/substrato metálico após imersão em solução de NaCl 3,5%.

	Tempo	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_c ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	N	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n
P(MMA/BA)	0	48,6	$4,3 \times 10^8$	$1,2 \times 10^{-10}$	0,71	-	-	-
	168	76,7	$4,2 \times 10^9$	$2,3 \times 10^{-10}$	0,89	-	-	-
	336	43,8	$2,5 \times 10^7$	$1,6 \times 10^{-10}$	0,93	$2,7 \times 10^7$	$6,4 \times 10^{-8}$	0,89
	432	48,6	$3,9 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-10}$	0,90	$6,4 \times 10^5$	$9,9 \times 10^{-6}$	0,54
P(MMA/BA)/ PAni	0	28,3	$5,8 \times 10^8$	$6,2 \times 10^{-10}$	0,68	-	-	-
	168	39,6	$6,2 \times 10^8$	$1,2 \times 10^{-11}$	0,91	$4,6 \times 10^9$	$1,3 \times 10^{-10}$	0,52
	336	50,1	$2,5 \times 10^8$	$3,7 \times 10^{-10}$	0,87	$9,2 \times 10^8$	$2,3 \times 10^{-10}$	0,75
	432	58,3	$5,3 \times 10^7$	$4,6 \times 10^{-10}$	0,86	$9,5 \times 10^7$	$3,4 \times 10^{-7}$	0,75

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a simulação, o revestimento P(MMA/BA) apresentou, no semicírculo de alta frequência, uma variação do n de 0,71 à 0,93 e o P(MMA/BA)/PAni de 0,68 à 0,91, indicando que ambos os filmes possuem um comportamento capacitivo. O semicírculo em baixa frequência em 432 horas de imersão para o revestimento P(MMA/BA) apresentou n de 0,54, o que representa a ocorrência do processo difusional do eletrólito.

No tempo de imersão inicial ambos os filmes têm um comportamento capacitivo, sendo os valores de R_c muito semelhantes. O valor CPE_c do revestimento P(MMA/BA)/PAni ($6,2 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$) no estágio inicial é maior que P (MMA/BA) ($1,2 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$). O CPE_c no tempo inicial de imersão corrobora com o resultado de absorção de água e de ângulo de contato, onde foi constatada a maior hidrofobicidade do revestimento contendo PAni em comparação ao revestimento de P(MMA/BA).

Após 168 horas de imersão, o R_c aumentou e o CPE_c diminuiu, à medida que a solução eletrolítica atingiu a superfície do metal e os produtos de corrosão ou a camada de passivação começaram a crescer. Para Gonçalves *et al* (2011) e Baldissera *et al*. (2010) o aumento da R_c e a diminuição do CPE_c ocorreu devido à formação de óxidos que bloqueiam os poros, dificultando a transferência de massa. Este efeito pode ser confirmado pelas curvas de Bode, onde após 168 horas de

imersão, o revestimento P(MMA/BA)/PAni apresentou um significativo aumento no valor de $|Z|$, que pode estar relacionado ao fato da formação da camada de passivação.

Durante todo o tempo de imersão o valor do CPE_c do revestimento contendo PAni foi maior que o do revestimento P(MMA/BA), contudo a amostra P(MMA/BA)/PAni apresentou a maior resistência do revestimento. A presença de uma quantidade maior de surfactante no filme pode estar facilitando o fluxo do eletrólito no revestimento.

Para o revestimento P(MMA/BA), observou-se que o R_c aumentou de $4,3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $4,2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 168 horas de imersão e diminuiu para $2,5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 336 horas de imersão. A difusão de moléculas eletrolíticas e espécies iônicas através dos poros de revestimento resultou em um declínio acentuado nos valores R_c do revestimento P(MMA/BA), após 336 horas de imersão. A flutuação nos valores de R_c foi atribuída ao acúmulo de produtos de corrosão nos poros de revestimento (QIU *et al.*, 2017).

Ao contrário, o substrato recoberto com filmes de P(MMA/BA)/PAni apresentou valores de R_c constantes ($\sim 10^8$), sendo reduzido apenas uma ordem de grandeza após 432 horas de imersão ($5,3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

O revestimento de P(MMA/BA) e P(MMA/BA)/PAni apresentaram a formação completa do arco capacitivo após 336 horas de imersão. Isto pode estar relacionado a difusão do eletrólito corrosivo na interface revestimento/metal. Em 432 horas de exposição, o revestimento P(MMA/BA) apresentou a tendência à formação de um segundo arco capacitivo devido à ocorrência de reações eletroquímicas na interface revestimento/metal que progrediram devido ao acesso do eletrólito ao substrato metálico (BEHZADNASAB *et al.*, 2013; MOHAMMADLOO *et al.*, 2014).

Segundo Behzadnasab *et al.* (2011) os revestimentos que apresentam apenas um arco capacitivo possuem resistência elétrica elevada, indicando a presença de um filme que impede a penetração de espécies corrosivas como a água, oxigênio e outros íons, na interface do revestimento/metal. Quando ocorre a difusão do eletrólito no interior do revestimento e este entra em contato com o substrato, ocorre o início das reações eletroquímicas e um segundo semicírculo é visualizado no diagrama de Nyquist.

Após 336 horas de imersão, a resistência do revestimento P(MMA/BA)/PAni ($2,5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) foi superior ao do P(MMA/BA) ($2,5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) demonstrando a efetiva influência da PAni sobre as propriedades anticorrosivas do revestimento acrílico.

Em 336 h de imersão, a presença da PAni no revestimento resultou no maior valor de R_{ct} e menor valor de CPE_{ct} . A presença da PAni dopada no revestimento pode estar estimulando o efeito de passivação e como resultado a formação de um filme passivo e maior R_{ct} . Qiu *et al.* (2017) verificaram que a adição de 0,5% (m/m) de PAni foi suficiente para passivar a superfície do aço confirmado pelo maior valor de R_{ct} e menor C_{dl} apresentado pelo revestimento.

De acordo com Sathiyarayanan *et al.* (2006) e Chen e Liu (2011), os revestimentos que apresentam valores de R_{ct} superiores a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ proporcionam proteção contra a corrosão do aço carbono de forma eficiente.

Considerando que a força de aderência e as espessuras de filme são similares para ambas as camadas do revestimento, os maiores valores de R_c dos filmes com baixo teor de PAni (3% m/m) confirmam o efeito benéfico do polímero condutor no revestimento acrílico. Dessa forma, a morfologia homogênea observada por MEV, na seção transversal dos filmes P(MMA/BA)/PAni, demonstrou que ele atua como uma barreira para a entrada de íons e a formação de trajetos ionicamente condutores ao longo do revestimento ajudou no efeito protetivo provavelmente pela capacidade da $PAni_{ES}$ capturar elétrons livres da superfície do metal e formar camada de passivação.

Assim, a presença de PAni dopado no revestimento pode estimular o efeito de passivação e resultar em melhores propriedades de proteção à corrosão que o observado para o polímero puro. Resultados semelhantes foram obtidos por Qiu *et al.* (2017) e Jafarzadeh *et al.* (2016). Os primeiros autores constataram que a formulação epóxi à base de água contendo PAni foi capaz de passivar a superfície do aço carbono, apresentando altos valores de R_{ct} e baixos valores de CPE_{dl} ; enquanto os últimos autores relataram que apenas 1% (m/m) de PAni dopada com ácido fosfórico, foi suficiente para converter um filme de proteção de curto prazo (natureza de acrilato de poliéster) em um sistema de proteção de longo prazo quando exposto à solução de NaCl 3% (m/m).

Em estudo desenvolvido por Chen e Liu (2011) a resistência dos revestimentos epóxi base água contendo PANi apresentaram valores de R_{ct} superiores ao apresentado pelo revestimento epóxi puro, indicando a melhor proteção à corrosão dos revestimentos contendo PANi. Os autores atribuíram esse efeito a formação de uma fina camada passiva de Fe_2O_3 , mais densa, na superfície do ferro.

Assim, a presença de 3% (m/m) de PANi revestindo partículas de P(MMA/BA) resultou na formação de um revestimento com distribuição homogênea da PANi e na formação de uma camada de passivação que resultou em melhores propriedades de proteção à corrosão que o revestimento acrílico.

6. CONCLUSÕES

Látex de P(MMA/BA)/PAni foram obtidos pela polimerização em emulsão em duas etapas, sendo utilizado um látex contendo partículas do núcleo com aproximadamente 30% (m/m) de sólidos.

A polimerização e dopagem da PAni foram confirmadas pela alteração da cor do látex do núcleo de branco para verde, o que indicou a obtenção da PAni na forma do sal esmeraldina e pela análise de UV-Vis que apresentou banda de absorção característica da PANI_{ES}.

A obtenção de partículas esféricas com estrutura núcleo-casca foi confirmada pela análise DLS e MET, sendo obtido partículas núcleo-casca com a espessura de casca de aproximadamente 3 nm.

A variação da quantidade de AA (0, 0,5, 1 e 2 % (m/m) em relação a quantidade de monômero MMA/BA) incorporada na síntese das partículas núcleo-casca não alterou as propriedades do látex, contudo alterou a aderência do látex no substrato de aço carbono fosfatizado com fosfato de zinco. Pelo teste de aderência foi constatado que a amostra que apresentou melhor aderência ao substrato foi o filme do látex NC 2% AA.

Os filmes de P(MMA/BA)/PAni exibiram valor de condutividade três ordens de magnitude superior aos do filme de P(MMA/BA), confirmando também que a PAni está na forma de sal de esmeraldina (estado dopado) na matriz acrílica.

A correção de pH para 9 resultou na diminuição do nível de dopagem da PAni, conforme constatado pela análise de XPS. Contudo, a realização da diálise e correção do pH foi necessária para obter um revestimento mais uniforme sobre o substrato de aço carbono e um filme com menor absorção de água.

A presença da PAni recobrando o núcleo de P(MMA/BA) resultou na formação de um revestimento uniforme, sem a formação de aglomerados de PAni, conforme observado pelas micrografias de MEV da fratura criogênica.

As propriedades mecânicas dos filmes não foram significativamente alteradas pela presença da PAni. Após a absorção de água, constatou-se a redução no $\sigma_{\text{máx}}$ das amostras analisadas.

A presença da PANi não alterou a flexibilidade do revestimento. Contudo observou-se que ao ser aplicada uma força instantânea a presença da PANi ocasionou a formação de trincas e deslocamento do revestimento.

Quando o revestimento foi exposto a um ambiente mais agressivo e à um defeito (incisão em X), a presença da PANi não proporcionou propriedades que inibiram a penetração do eletrólito na interface revestimento/metal resultando no maior deslocamento do revestimento.

Contudo, o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a PANi proporcionou a formação de uma camada passiva entre o revestimento/metal, resultando em melhores propriedades de proteção à corrosão que o revestimento sem PANi. Este efeito também foi confirmado pela medida de potencial de circuito aberto.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar o latex P(MMA/BA)/PAni na formulação de uma tinta convencional e avaliar as propriedades de proteção contra corrosão;
- Aplicar o latex como *primer*;
- Sintetizar partículas de P(MMA/BA)/PAni utilizando um surfactante reativo e avaliar as propriedades de proteção contra a corrosão.

REFERÊNCIAS

- ABEL, S. B.; MOLINA, M. A.; RIVAROLA, C. R.; KOGAN, M. J.; BARBERO, C. A. Smart polyaniline nanoparticles with thermal and photothermal sensitivity. **Nanotechnology**, v. 25, p. 495602, 2014.
- ABU, Y. M.; AOKI, K. Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, p. 133-139, 2005.
- ABU-THABIT, N. Y.; MAKHLOUF, A. S. H. Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection. In: MAKHLOUF, A. S. H. Handbook of smart coatings for materials protection. **Metals and Surface Engineering**, n. 64, cap. 17, p. 459-486, 2014.
- ADHIKARI, A.; KARPOORMATH, R.; RADHA, S.; SING, S. K.; MUTTHUKANNAN, R.; BHARATE, G.; VIJAYAN, M. Corrosion resistant hydrophobic coating using modified conducting polyaniline. **High Performance Polymers**, v. 30, p. 191-191, 2018.
- AGARWAL; FARRIS, 1998. Water absorption by acrylic-based latex blend films and its effect on their properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1407-1419, 1999.
- AGUIRREURRETA, Z.; DE LA CAL, J. C.; LEIZA, J. R. Preparation of high solids content waterborne acrylic coatings using polymerizable surfactants to improve water sensitivity. **Progress in Organic Coatings**, v. 112, p. 200-209, 2017.
- AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; FARIDI, H. R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 361-364, 2009.
- ALTINKAYA, S. A.; TOPCUOGLU, O.; YUREKLI, Y.; BALKOSE, D. The influence of binder content on the water transport properties of waterborne acrylic paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 417-425, 2010.
- ANDERSON, C. D.; DANIELS, E. S. Emulsion polymerisation and applications of latex. **Rapra Review Reports**, v. 14, n. 4, 2003.
- AREFINIA, R.; SHOJAEI, A.; SHARIATPANAHI, H.; NESHATI, J. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 502-508, 2012.

- ARMELIN, E.; PLA, R.; LIESA, F.; RAMIS, X.; IRABARREN, J. I.; ALEMÁN, C. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. **Corrosion Science**, v. 50, p. 721-728, 2008.
- ARMELIN, E.; ALEMÁN, C.; IRIBARREN, J. I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 88-93, 2009.
- ARNOLD, C.; KLEIN, G.; MAALOUM, M.; ERNSTSSON, M.; LARSSON, A.; MARIE, P.; HOLL, Y. Surfactant distribution in waterborne acrylic films 2. **Surface investigation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 374, p. 58-68, 2011.
- AYAD, M., M.; ZAKI, E. A. Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3741-3747, 2008.
- AZIM, S..S.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containing organic coating. **Progress in Organic Coatings**. v.56, p. 154-158, 2006.
- BAGHERZADEH, M. R.; GHASEMI, M.; MAHDAVI, F.; SHARIATPANAHI, H. Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new water-based epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 348-352, 2011.
- BAGHERZADEH, M. R.; MOUSAVINEJAD, T.; AKBARINEZHAD, E.; AHMADI, M. Highly protective performance of water-based epoxy coating loaded with self-doped nanopolyaniline synthesized under supercritical CO₂ condition. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, 1977-1984, 2014.
- BALDISSERA, A. F.; FERREIRA, C. A. Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 241-247, 2012.
- BALDISSERA, A. F.; FREITAS, D. B.; FERREIRA, C. A. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent. **Materials and Corrosion**, v. 61, p. 790-801, 2010.
- BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 2341-2353, 2014.

- BANDEIRA, R. M.; DRUNEN, J.V.; GARCIA, A. C.; TREMILIOSO-FILHO, G. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215–224, 2017.
- BARRIOS, S. B. **Aplicação de polimerização em miniemulsão em tintas industriais**. 2014. 154 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zircônia. **Corrosion Science**, v. 75, p. 134-141, 2013.
- BESTETI, M. D. **Proteção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão**. 2009. 178 f. Dissertação (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783-810, 2009.
- BILAL, S.; GUL, S.; ALI, K.; SHAH, A-U-H. A. Synthesis and characterization of completely soluble and highly thermally stable PANI-DBSA salts. **Synthetic Metals**. 162, p. 2259-2266, 2012.
- BLÁHA, M.; RIESOVA, M.; ZEDNIK, J.; ANZLOVAR, A.; ZIGON, M.; VOHLIDAL, J. Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 1217-1225, 2011.
- BLINOVA, N. V.; REYNAUD, S.; ROBY, F.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The polymerization of aniline in polystyrene latex particles. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1598-1602, 2010.
- BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J. Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions. **Polymer**, v. 47, p. 42-48, 2006.
- BOTAN, R. **Síntese e caracterização de polianilinas protonadas com diferentes ácidos protônicos funcionalizados**. 2006. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso

(Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CARDOSO, A. L. H.; CARDOSO, A.; GALEMBECK, F. Obtenção e caracterização de látex copoliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 32-36, 1992.

CAMLI, S. T.; BUYUKSERIN, F.; BALCI, O.; BUDAK, G. G. Size controlled synthesis of sub-100 nm monodisperse poly(methylmethacrylate) nanoparticles using surfactant-free emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, p. 528-532, 2010.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2373–2433, 2012.

CHEN, H. Y.; SHEN, H. P.; WU, C. H.; CHIU, W. Y.; CHEN, W. C.; TAI, H. J. Core-shell composite latexes derived from PEDOT:PSS dispersion and the preparation of conductive, flexible and transparent films. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 5351–5358, 2013a.

CHEN, C.-H.; KAN, Y.-T.; MAO, C.-F.; LIAO, W.-T.; HSIEH, C.-D. Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blend films. **Surface & Coatings Technology**, v. 231, p. 71-76, 2013b.

CHEN, C-F.; LEI, I-A.; CHIU, W.-Y. Mixed-Surfactant-Induced Morphology Change of Polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, 2012. DOI 10.1002/app.

CHEN, C. F.; LEE, K. H.; CHIU, W. Y. Synthesis and characterization of poly(butyl acrylate-methyl methacrylate)/Polianiline core-shell latexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 823-830, 2007.

CHEN, E.-C.; LIN, Y.-W.; WU, T.-M. Fabrication, morphology and thermal degradation behaviors of conductive polyaniline coated monodispersed polystyrene particles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 550–557, 2009.

CHEN, F.; LIU, P. Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 2694–2702, 2011.

CHEN, X.; LAUGHLIN, K.; SPARKS, J. R.; LINDER, L.; FAROZIC, V.; MASSER, H.; PETR, M. In Situ Monitoring of Emulsion Polymerization by Raman Spectroscopy: A Robust and Versatile Chemometric Analysis Method. **Organic Process Research & Development**, v. 19, p. 995-1003, 2015.

- CHO, Y. H.; CHO, M. S.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Electrorheological characterization of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) suspensions. **Colloid Polymer Science**, v. 280, p. 1062-1066, 2002.
- CHO, M. S.; CHO, Y. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) microsphere: size effect. **Langmuir**, v. 19, p. 5875-5881, 2003.
- CHUANBO, H.; YIANG, L.; YAZHOU, K.; YUSHI, D. Anticorrosion properties of modified polyanilines and its derivatives coatings. **Progress in Chemistry**, v. 28, p. 1238-1250, 2016.
- CIRIC-MARJANOVIC, G.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1375-1387, 2008.
- COSKUN, E.; MARTINEZ-RAMIREZ, S. M.; ANTUNEZ-FLORES, W.; HERNANDEZ-ESCOBAR, C. A.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Improving polyaniline processability by grafting acrylic copolymer. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 344-351, 2012.
- DAI, X.-Y.; ZHANG, X.; MENG, Y.-F.; SHEN, P.-K. Preparation of hollow carbon spheres by carbonization of polystyrene/polyaniline core-shell polymer particles. **New Carbon Materials**, v. 26, p. 389-395, 2011.
- DEBERRY, D. W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. **Electrochemical Science and Technology**, v. 132, p. 1022-1026.
- DELFINO, C. **Síntese e caracterização de dispersão aquosa híbrida poliuretano-acrílica**. 2012, 93 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- DESHPANDE, P. P.; JADHAV, N. G.; GELLING, V. J.; SAZOU, D. Conducting polymers for corrosion protection: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, p. 473-494, 2014.
- DUBEY, R.; BAG, D. S.; VARADAN, V. K.; LAL, D.; MATHUR, G. N. Polyaniline coating on glass and PMMA microspheres. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 441-445, 2006.

- ELHALAWANY, N.; MOSSAD, M. A.; ZAHRAN, M. K. Novel water based coatings containing some conducting polymers nanoparticles (CPNs) as corrosion inhibitors. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 725-732, 2014.
- ELKAIS, A. R.; GVOZDENOVIC, M. M.; JUGOVIC, B. Z.; GRGUR, B. N. The influence of thin benzoate-doped polyaniline coatings on corrosion protection of mild steel in different environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 670-676, 2013.
- FONTANA, J. A. C. **Síntese e caracterização de polianilinas em meio aquoso-etanólico na presença de DBSA**. 142 f. 2003. Dissertação (Programa Interdisciplinar de Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- GAO, X. Z.; LUI, H. I.; CHENG, F.; CHEN, Y. Thermoresponsive polyaniline nanoparticles: Preparation, characterization, and their potential application in waterborne anticorrosion coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 682-691, 2016.
- GIRARDEAUS, C.; PIREAUX, J. J. Analysis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 4, p. 134-136, 1996.
- GOLCZAK, S.; KANCIURZEWSKA, A.; FAHLMAN, M.; LANGER, K.; LANGER J. J. Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. **Solid State Ionics**, v. 179, p. 2234-2239, 2008.
- GONÇALVES, G. S.; BALDISSERA, A. F.; RODRIGUES JR, L. F.; MARTINI, E. M. A.; FERREIRA, C. A. Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 313-323, 2011.
- GONZÁLEZ, E.; BARANDIARAN, M., J.; PAULIS, M. Isolation of the effect of the heavy layer length on the mechanical properties of waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 137-143, 2015.
- GONZÁLEZ, I. ASUA, J. M.; LEIZA, J. R. The role of methyl methacrylate on branching and gel formation in the emulsion copolymerization of BA/MMA. **Polymer**, v. 48, p. 2542-2547, 2007.
- GONZÁLEZ, I.; MESTACH, D.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Adhesion enhancement in waterborne acrylic latex binders synthesized with phosphate methacrylate monomers. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, p. 38-44, 2008.

- GOSECKA, M.; GOSECKI, M. Characterization methods of polymer core-shell particles. **Colloid Polymer Science**, v. 293, p. 2719-2740, 2015.
- GU, L.; ZHAO, X.; TONG, X., MA, J.; CHEN, B.; LIU, S.; ZHAO, H. C.; YU, H. B.; CHEN, J. M. Facile preparation of polyaniline nanoparticles and their dispersion for waterborne anticorrosion coatings, **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p.1621-1631, 2016.
- GURUNATHAN, T.; RAO, C.R. K.; NARAYAN, R.; RAJU, K. V. S. N. Synthesis, characterization and corrosion evaluation on new cationomeric polyurethane water dispersions and their polyaniline composites. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 639-647, 2013.
- HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A. Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions. **Synthetic Metals**, v.110, p. 189-193, 2000.
- HAN, D.; CHU, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; LV, Z. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. **Colloid and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, p. 179-187, 2005.
- HAN, M. G.; CHO, S. K.; OH, S. G.; IM, S. S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 53-60, 2002.
- HAN, M. G.; SPERRY, J.; GUPTA, A.; HUEBNER, C. F.; INGRAM, S. T.; FOULGER, S. H. Polyaniline coated poly(butyl methacrylate) core-shell particles: roll-to-roll printing of templated electrically conductive structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 1347-1352, 2007.
- HASANOV, R.; BILGIC, S. Monolayer and Bilayer Conducting Polymer Coatings for Corrosion Protection of Steel in 1 M H₂SO₄ solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 435-445, 2009.
- HASANZADEH, I.; MAHDAVIAN, A. L.; SALEHI-MOBARAKEH, H. Particle size and shell composition as effective parameters of MFFT for acrylic core-shell particles prepared via seeded emulsion polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1874-1882, 2014.
- HIROTA, W. H.; REIS, M. M.; SAYER, C.; GIUDICI, R; ARAÚJO, P. H. H. Efeitos da temperatura e do tipo de iniciador na redução do teor de monômero residual durante

- reações de copolimerização em emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 51-56, 2004.
- HO, C-H.; LIU, C-D.; HSIEH, C-H.; HSIEH, K-H.; LEE, S-N. High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization. **Synthetic Metals**, v. 158, p. 630-637, 2008.
- HUIJS, F. M.; VERCAUTEREN, F. F.; RUITER, B.; KALICHARAN, D.; HADZIIOANNOU, G. Shell morphology of core-shell latexes based on conductive polymers. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1151-1152, 1999.
- IZUMI, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**. 2006. 144 f. Tese (Instituto de Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2006.
- JAFARZADEH, S.; CLAEISSON, P. M.; SUNDELL, P. E.; TYRODE, E.; PAN, J. Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 154-162, 2016.
- JANG, J.; OH, J. H. Fabrication of a highly transparent conductive thin film from polypyrrole/poly(methyl methacrylate) core/shell nanospheres. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 494-502, 2005.
- JEEVANANDA, T.; SIDDARAMAIAH, M. R. Synthesis and characterization of polyniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 569-578, 2003.
- JIA, Q. M.; LI, J. B.; WANG, L. F.; ZHU, J. W.; ZHENG, M. Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with diferente morphologies. **Materials Science and Engineering A**, v. 448, p. 356-360, 2007.
- JIANG, B.; TSAVALAS, J. G.; SUNDBERG, D. C. Water whitening of polymer films: Mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 56-66, 2017.
- KATARZYNA, K.; KATUNIN, A. The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid. **Synthetic Metals**, v. 214, p. 45-49, 2016.
- KEDDIE, J. L. Film formation of látex. **Materials Sciene and Engineering**, v. 21, p. 101-170, 1997.

- KINLEN, P. J.; FRUSHOUR, B. G.; DING, Y.; MENON, V. Synthesis and characterization of organically soluble polyaniline and polyaniline block copolymers. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 758-761, 1999.
- KIENTZ, E.; HOLL, Y. Distribution of surfactants in latex films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, p. 255-270, 1993.
- KOHL, M.; KALEDOVÁ, A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 96-107, 2015.
- KOWALSKI, G.; PIELICHOWSKI, J.; GRZESIK, M. Characteristics of Polyaniline Cobalt Supported Catalysts for Epoxidation Reactions. **The Scientific World Journal**, v. 2014, ID 648949,9 p., 2014.
- KOUKIOTIS, C.; SIDERIDOU, I. D. Preparation of high solids stable translucent nanolatexes of MMA/BA copolymers and MMA/BA/Veova-10 terpolymers with low MFFT using green industrial surfactants. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 116-122, 2008.
- LAZZARI, M.; SCALARONE, D.; MALUCELLI, G.; CHIANTORE, O. Durability of acrylic films from commercial aqueous dispersion: Glass transition temperature and tensile behavior as indexes of photooxidative degradation. **Progress in Organic Coatings**, 70 (2011) 116-121.
- LEE, D. I.; ISHIKAWA, T. The formation of "inverted" core-shell latexes. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 21, p.147-154, 1983.
- LEE, I. S.; CHO, M. S.; CHOI, H. J. Preparation of polyaniline coated poly(methyl methacrylate) microsphere by graft polymerization and its electrorheology. **Polymer**, v. 46, p. 1317-1321, 2005.
- LEE, Y.; KIM, E.; KIM, K.; LEE, B. H.; CHOE, S. Polyaniline effect on the conductivity of the PMMA/Ag hybrid composite. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 195-202, 2012.
- LEMOS, H. G. de. **Desenvolvimento de nanocompósitos a base de polímeros eletrônicos orgânicos**. 2012. 86 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados), Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo, 2012.

- LI, J.; Fang, K.; Qiu, H.; Li, S.; Mao, W. Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 142, p. 107-111, 2004a.
- LI, Y.; WANG, Z.; WANG, C.; ZHAO, Z.; XUE, G. Controlling the morphology of micrometre-size polystyrene/polyaniline composite particles by Swelling-Diffusion-Interfacial-Polimerization Method. **Polymer**, v. 52, p. 409-414, 2011.
- LI, X-G.; HUANGA, M-R.; ZENGA, J-F.; ZHU, M-F. The preparation of polyaniline waterborne latex nanoparticles and their films with anti-corrosivity and semi-conductivity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 248, p. 111–120, 2004b.
- LIAU, W-B.; SUN, Y-T.; YANG, L-Y.; WANG, L-Y.; CHIU, W-Y.; HSIEH, K-H.; TSENG, S-M. Morphology and characterization of conductive films based on polyaniline-coated polystyrene latexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 5406-5413, 2006.
- LINDFORS, T.; IVASKA, A. Raman based pH measurements with polyaniline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, p. 320-329, 2005.
- LIU, Y. D.; FANG, F. F.; CHOI, H. J. Core-Shell Structured Semiconducting PMMA/Polyaniline Snowman-like Anisotropic Microparticles and Their Electrorheology. **Langmuir**, v26, p. 12849–12854, 2010.
- LIU, Y. D.; PARK, B. J.; KIM, Y. H.; CHOI, H. J. Smart monodisperse polystyrene/polyaniline core-shell structured hybrid microspheres fabricated by controlled releasing technique and their electro-responsive characteristics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 17396-17402, 2011.
- LIU, M.; MAO, X.; ZHU, H.; LIN, A.; WANG, D. Water and corrosion resistance of epoxy-acrylic-amine waterborne coatings: Effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment. **Corrosion Science**, v. 75, p. 106-113, 2013.
- LU, F.; SONG, B.; WANG, J. Preparation and Characterization of Acrylic Polyurethane/Polyaniline Nanocomposite Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 2679-2691, 2017.
- LUDWIK, I.; SCHABEL, W.; KIND, M., CASTAING, J.-C.; FERLIN, P. Drying and Film Formation of Industrial Waterborne Latices. **AIChE Journal**, v. 53, p. 549-560, 2007.

- OROPEZA, M. V. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas núcleo-casca de poliestireno e polimetacrilato de metila obtidas por polimerização em emulsão sem emulsificante e foto iniciada**. 2011, 277 f. Tese (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- MA, J-Z.; LIU, Y-H.; BAO, Y.; LIU, J-L.; ZHANG, J. Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design. **Advances in Colloid and Interface Science**, v197-198, p. 118-131, 2013.
- MA, J.; LU. M.; ZHANG, H. Poly(methyl methacrylate)-b-poly(butyl acrylate) block copolymers synthesized via RAFT emulsion polymerization. **Journal of Macromolecular Science**, v. 51, p. 279-285, 2014.
- MAHAT, M. M.; MAWAD, D.; NELSON, G. W.; FEARN, S.; PALGRAVE, R. G.; PAYNE, D. J.; STEVENS, M. M. Elucidating the deprotonation of polyaniline films by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, p. 7180-7186, 2015.
- MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R. T.; CORREA, A. A.; ALVES, W. F.; LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P. Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness. **Sensors**, v. 11, p. 6425-6434, 2011.
- MARJANOVIĆ, G. C. Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p. 1-47, 2013.
- MARIZ, I. D. A.; LEIZA, J. R.; DE LA CAL, J. C. Competitive particle growth: A tool to control the particle size distribution for the synthesis of high solids content low viscosity latexes. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 938-946, 2011.
- MARTINS, R. R. **Blendas de elastômero termoplástico SEBS e polianilina: preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas**. 2008. 64 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388-397, 1996.

- MEDEIROS, D. W. O.; TRINDADE NETO, C. G.; DOS SANTOS, D. E. S.; PAVINATTO, F. J.; DOS SANTOS, D. S.; OLIVEIRA, O. N.; JOB, A. E.; GIACOMETTI, J. A.; DANTAS, T. N. C.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Preparation and characterization of PANI-PMMA dispersions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, p. 267-273, 2005.
- MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62-77, 2012.
- MEHTO, V. R.; RATHORE, D.; PANDEY, R. K. Optical and Structural Properties of Electrodeposited Polyaniline/Q-CdS Composites. **Polymer Composites**, v. 35, p. 1864 – 1874, 2014.
- MELO, L. O. **Blendas condutoras a base de água para proteção à corrosão**. 2005. 137 f. Tese, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- MICHALIK, A. **Conductive polymers for corrosion protection: a critical investigation**. 2009, 167 f. Thesis (Faculty of Chemistry and Biochemistry), Ruhr-Bochum-University, Germany, 2009.
- MIRMOHSENI, A.; GHARIEH, A.; KHORASANI, M. Waterborne acrylic-polyaniline nanocomposite as antistatic coating: preparation and characterization. **Iran Polymer Journal**, v. 25, p. 991-998, 2016.
- MITTAL, V. **Advanced polymer nanoparticles: synthesis and surface modifications**. London: Taylor and Francis, 2011.
- MOAYED, S. H.; FATEMI, S.; POURMAHDIAN, S. Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 312-319, p. 2007.
- MOHAMMADLOO, H. E.; SARABIA, A. A.; HOSSEINI, R. M.; SARAYLOO, M.; SAMEIE, H.; SALIMI, R. A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid based conversion coating. **Progress in Organic Coatings**, n. 77, p. 322-330, 2014.
- MULLER, D.; GARCIA, M.; SALMORIA, G. V.; PIRES, A. T. N.; PANIAGO, R.; BARRA, G. M. O. SEBS/PPy.DBSA Blends: preparation and evaluation of electromechanical and dynamic mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 351-359, 2011.

- ODIAN, G. **Principles of polymerization**, Fourth Edition, JOHN WILEY & SONS, INC., 2004.
- OROPEZA, M. V. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas núcleo-casca de poliestireno e polimetacrilato de metila obtidas por polimerização em emulsão sem emulsificante e foto iniciada**. 2011. 277 f. Tese (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- PALANIAPPAN, S.; JOHN, A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 732-758, 2008.
- PARVATE, S.; MAHANWAR, P. Insights into the preparation of water-based acrylic interior decorative paint: tuning binder's properties by self-crosslinking of allyl acetoacetate-examethylenediamine. **Progress in Organic Coatings**, v. 126, p. 142-149, 2019.
- PERRIN, F. X.; PHAN, T. A.; NGUYEN, D. L. Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanoparticles in Phosphonic Acid Amphiphile Aqueous Micellar Solutions for Waterborne Corrosion Protection Coatings. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 2015. DOI: 10.1002/pola.27602
- PLESU, N.; ILIA, G.; PASCARIU, A.; VLASE, G. Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends. **Synthetic Metals**, v.156, p. 230-238, 2006.
- POUR-ALI, S.; DEGHANIAN, C.; KOSARI, A. In situ synthesis of polyaniline-canphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 85, p. 204-214, 2014.
- POUR-ALIA. S.; KIANI-RASHID, A.; BABAKHANI, A.; DAVOODI, A. Enhanced protective properties of epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating on na ultrafine-grained metallic surface. **Applied Surface Science**, v. 376, p. 121-132, 2016.
- QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 2083-2134, 2001.
- QIU, S.; CHEN, C. CUI, M., LI, W.; ZHAO, H.; WANG, L. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 213-222, 2017.

- RAO, J. P.; GECKELER, K. E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 887-913, 2011.
- REYES-MERCADO, Y.; VÁZQUEZ, F.; RODRÍGUES-GÓMEZ, F. J.; DUDA, Y. Effect of the acrylic acid content on the permeability and water uptake of poly(styrene-co-butyl acrylate) latex films. **Colloid Polymer Science**, v. 286, p. 603-609, 2008.
- ROMO-URIBE, A.; ARCOS-CASARRUBIAS, J. A.; REYES-MAYER, A.; GUARDIAN-TAPIA, R. Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO₂ nanoparticles. In-situ semi-batch emulsion polymerization. **European Polymer Journal**, v. 76, p. 170-187, 2016.
- ROOS, S. G.; MULLER, A. H. E.; MATYJASZEWSKI, K. Copolymerization of *n*-Butyl Acrylate with Methyl Methacrylate and PMMA Macromonomers: Comparison of Reactivity Ratios in Conventional and Atom Transfer Radical Copolymerization. **Macromolecules**, v. 32, p. 8331-8335, 1999.
- SAMUI, A. B.; PATANKAR, A. S.; RANGARAJAN, P. C.; DEB, P. C. Study of polyaniline coatings paint for corrosion prevention. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 1-7, 2003.
- SATHIYANARAYANAN, S.; KARPAKAM, V.; KAMARAJ, K.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 1426-1431, 2010.
- SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G.; TRIVEDI, D.C. Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 297-301, 2005.
- SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6313-6319, 2006.
- SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C. D. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 20-27, 1998.
- SHAKOOR, A.; RIZVI, T. Z. Raman spectroscopy of conducting poly(methyl methacrylate)/polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 237-240, 2010.

- SHAO, L.; QIU, J.; LIU, M.; FENG, H.; LEI, L.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; QIN, L. Synthesis and characterization of water-soluble polyaniline films. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 806-811, 2011.
- SHIN, J. S.; KIM, J. H.; CHEONG, I. W. Colloidal and thermal stability of polyaniline-coated multi-core shell polystyrene latexes prepared using sulfonated N-hydroxyethyl aniline. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 246–255, 2005.
- SILVA, M. J. Da.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-DBSA composite. **Materials Research**, v. 17, p. 59-63, 2014.
- SOUSA, R. A.; ARAÚJO, O. A.; FREITAS, P. S.; De PAOLI, M. A. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. **Química Nova**, v. 26, p. 938-942, 2003.
- SOUZA, S. De.; SILVA, J. E. P. Da.; TORRESI, S. I. C. De.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, R. M. Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 4, p. B27-B30, 2001.
- SUN, L.; SUN, X.; ZHENG, Y.; LIN, Q.; SU, H.; WANG, Y.; QI, C. Preparation and characterization of core-shell polystyrene/polyaniline/Pd composites and their catalytic properties for the reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, 2017.
- SEZEN, H. **Investigation on electrical charging/discharging properties of thin PS/PMMA polymeric films by dynamic X-Ray photoelectron spectroscopy**. 87 f. 2008. Thesis (Institute of Engineering and Sciences), Bilkent University, Turkey, 2008.
- SHEEPATHI, S.; HOLZE, R. Spectroelectrochemistry and Preresonance Raman Spectroscopy of Polyaniline-Dodecylbenzenesulfonic Acid Colloidal Dispersions. **Langmuir**, v. 22, p. 5196-5204, 2006.
- SREEDHAR, B.; SAIRAM, M.; CHATTOPADHYAY, D. K.; MITRA, P. P.; RAO, D. V. M. Thermal and XPS Studies on Polyaniline Salts Prepared by Inverted Emulsion Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 499–508, 2006.
- STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; BOBER, P.; HUMPOLÍČEK, P.; KASPÁRKOVÁ, V.; SAPURINA, I.; SHISHOV, M. A.; VARGA, M. **Conducting polymers: Polyaniline**, In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley Online Library, p. 1-44, 2015.

- STEJSKAL, J.; SPIRKOVA, M.; KRATOCHVIP, P. Polyaniline dispersions 4. Polymerization seeded by polyaniline particles. **Acta Polymer**, v. 45, p. 385-388, 1994.
- TAN, L.; CAO, L.; YANG, M.; WANG, G.; SUN, D. Formation of dual-responsive polystyrene/polyaniline microspheres with sea urchin-like and core-shell morphologies. **Polymer**, v. 52, p. 4770-4776, 2011.
- TIAN, Z.; YU, H.; WANG, L.; SALEEM, M.; REN, F.; REN, P.; CHEN, Y.; SUN, R.; SUN, Y.; HUANG, L. Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings. **RSC Advances**, v. 4, p. 28195–28208, 2014.
- TIGLI, R. S.; EVREN, V. Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, p. 144-150, 2005.
- THOMAS, K. J.; SHEEBA, M.; NAMPOORI, V. P. N.; VALLABHAN, C. P. G.; RADHAKRISHNAN, P. Raman spectra of polymethyl methacrylate optica fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 10, p. 055303-055307, 2008.
- TORRESI, R. M., SOUZA, S. SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C. Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: Corrosion protection mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.2213-2218, 2005.
- TRCHOVÁ, M.; MORÁVKOVÁ, Z.; BLÁHA, M.; STEJSKAL, J. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 28-38, 2014.
- VARAKIRKKULCHAI, P.; KONGPARAKUL, S.; PRASASSARAKICH, P. Polyaniline/polyacrylate core-shell composites: Preparation, morphology and anticorrosive properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 84-91, 2015.
- VICENTINI, D. S.; **Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilinas/Poliuretano Termoplástico Conductoras de Eletricidade**. 2006. 65 f. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006
- VEGA-RIOS, A.; HERNÁNDEZ-ESCOBAR, C. A.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A.; KOBAYASHI, T. Electrical and electrochemical properties of polystyrene/polyaniline core-shell materials prepared with the use of a reactive surfactant as the polyaniline shell precursor. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 64-71, 2013.

- WAN, H.; SONG, D.; LI, X.; ZHANG, D.; GAO, J.; DU, C. A new understanding of the failure of waterborne acrylic coatings. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 7, p. 38135-38148, 2017.
- WANG, Y.; JING, X.; KONG, J. Polyaniline nanofibers prepared with hydrogen peroxide as oxidant. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 269-275, 2007a.
- WANG, Y.; SHI, Y.; XU, X.; LIU, F.; YAO, H.; ZHAI, G. Preparation of PANI-coated poly(styrene-co-styrene sulfonate) nanoparticles in microemulsion media. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 345, p. 71-74, 2009.
- WANG, R.-M.; WANG, J.-F.; WANG, X.-W.; HE, Y.-F.; ZHU, Y.-F.; JIANG, M.-L. Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 369-375, 2011.
- WESSLING, B. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1313-1318, 1997.
- WESSLING, B.; POSDORFER, J. Nanostructures of the dispersed organic metal polyaniline responsible for macroscopic effects in corrosion protection. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1400-1401, 1999.
- WILLIS, H. A.; ZICHY, J. I.; HENDRA, P. J. The Laser-Raman and Infra-red Spectra of Poly(Methyl Methacrylate). **Polymer**, v. 10, p. 737-746, 1969.
- XU, C.; QIU, T.; DENG, J.; MENG, Y.; HE, L.; LI, X. Dynamic mechanical study on multilayer core-shell latex for damping applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 233-239, 2012a.
- XU, X.; SHI, Y.; SUN, L. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-butyl acrylate-acrylic acid)/Polianiline core-shell nanoparticles in miniemulsion media. **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, p. 1401-1406, 2012b.
- YANG, F.; ZHU, A. Preparation and characterization of polyaniline-poly(styrene-acrylate) composite latexes. **Polymer Bulletin**, v. 72, p. 2503-2518, 2015.
- YILMAZ, F. **Polyaniline: Synthesis, characterization, solution properties and composites**. 2007. 167 f. Thesis (The Graduate School of Natural and Applied Science), Middle East Technical University, Turquia, 2007.

- YU, J.; ZHOU, T.; PANG, Z.; WEI, Q. Flame retardancy and conductive properties of polyester fabrics coated with polyaniline. **Textile Research Journal**, v. 0, p. 1-9, 2015.
- YUAN, Y., LIAN, Y. Polystyrene microspheres coated with smooth polyaniline shells: Preparation and characterization. **Tsinghua Science and Technology**, v. 14, p. 546-550, 2009.
- YUN, S. R.; KIM, G. O.; LEE, C. W.; JO, N. J.; KANG, Y.; RYU, K. S. Synthesis and control of the shell thickness of polyaniline and polypyrrole half hollow spheres using the polystyrene cores. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A.; STOCKTON-LEAL, M.; HERNÁNDEZ-ESCOBAR, H.; HOSHINA, GUZMÁN-LOZANO, J. F.; KOBAYASHI, T. Synthesis of core-shell composites using an inverse surfmer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, 231-236, 2012.
- ZHANG, H.; LU, J.; WANG, X.; LI, J.; WANG, F. From amorphous to crystalline: Practical way to improve electrical conductivity of water-borne conducting polyaniline. **Polymer**, v. 52, p. 3059-3064, 2011.
- ZHANG, J-D.; YANG, M-J.; ZHU, Y-R.; YANG, H. Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate. **Polymer International**, v. 55, p. 951-960, 2006.
- ZHANG, S. W.; LIU, R.; JIANG, J. Q.; BAI, H. Y. Film formation and mechanical properties of the alkoxysilane-functionalized poly(styrene-co-butyl acrylate) latex prepared by miniemulsion copolymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 56-61, 2009.
- ZHANG, W. L.; PIAO, S. H.; CHOI, H. J. Facile and fast synthesis of polyaniline-coated poly(glycidyl methacrylate) core-shell microspheres and their electro-responsive characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 100-106, 2013.
- ZHANG, Y.; CHENG, J.; YANG, Z. Construction of wettability gradient surface on copper substrate by controlled hydrolysis of poly(methyl methacrylate-butylacrylate) films. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 163-168, 2014.
- ZHU, C.-L.; CHOU, S.-W.; HE, S.-F.; LIAO, E.-N.; CHEN, C.-C. Synthesis of core/shell metal oxide/polyaniline nanocomposites and hollow polyaniline capsules. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1-6, 2007.