



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Rosita Manoel Luciano

**Dispersões aquosas de poli (acrilato de butila-co-estireno) a base de polianilina para
obtenção de recobrimentos condutores**

Florianópolis
2023

Rosita Manoel Luciano

**Dispersões aquosas de poli (acrilato de butila-co-estireno) a base de polianilina para
obtenção de recobrimentos condutores**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme M.O. Barra/UFSC
Coorientador: Prof. Dr. Pedro H. H. Araújo/UFSC
Coorientador: Prof. Dr. Michael Peterson/UNESC

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Luciano, Rosita Manoel

Dispersões aquosas de poli (acrilato de butila-co
estireno) a base de polianilina para obtenção de
recobrimentos condutores / Rosita Manoel Luciano ;
orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra,
coorientador, Pedro Henrique Hermes Araújo, coorientador,
Michael Peterson, 2023.

144 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Polimerização
em emulsão. 3. Polímeros Condutores. 4. Nanotecnologia. 5.
Recobrimentos Orgânicos. I. Barra, Guilherme Mariz de
Oliveira. II. Araújo, Pedro Henrique Hermes. III.
Peterson, Michael IV. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. V. Título.

Rosita Manoel Luciano

**Dispersões aquosas de poli (acrilato de butila-co-estireno) a base de polianilina
para obtenção de recobrimentos condutores**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 02 de junho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Claudia Sayer, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre Gonçalves Dal Bó, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Eduardo Zapp, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023

Este trabalho é dedicado à minha pessoa no mundo,
minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha família, por imprimir em mim a importância do estudo e o valor da educação. Em especial à minha mãe pelo amor e apoio incondicional, que juntamente com meu pai, (*in memoriam*), me ensinaram a maior lição da vida: o amor, honestidade, caráter, fé, humildade, vontade para o trabalho e disciplina que me incentivou chegar até aqui.

Ao meu orientador, Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por me aceitar no seu grupo de pesquisa e a confiança em meu trabalho. Aos meus coorientadores, Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo, pelo empenho, ideias, discussões, dedicação, por tudo e tanto em todos os momentos. Ao Michael Peterson, por viabilizar meus ensaios na UNESC, que permitiram a conclusão deste.

Ao Rogério Antônio Campos pelo trabalho desempenhado junto à Coordenação do PGMAT, pela atenção comigo durante todo este curso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, ao professor João Batista Neto, coordenador do programa e a todos os professores que contribuíram para minha formação.

Ao Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) pela disponibilidade dos recursos físicos do LAPPA e pela oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização do trabalho.

Ao Laboratório Chemical Research and Application Team - CREATE, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Campus de Blumenau, pelos ensaios eletroquímicos.

Aos professores, Dr. Alexandre Dal Bó, Dr. Rodrigo Cercena e Dr. Eduardo Zapp, pelas contribuições nos ensaios e discussões dos resultados e compartilhamento de literaturas.

Aos colegas de curso, em especial à Luiz Ecco e à amiga Jucilene Feltrin pela companhia, amizade e incentivo sempre.

A Resicolor Tintas e Vernizes pelo auxílio nos materiais e flexibilidade no meu horário de trabalho, em especial à Vanessa Zanelatto, pelo auxílio nas reações, no reator e dedicação que construiu este trabalho junto comigo.

A Deus por todas as bênçãos na minha vida.

“É algo em que acredito, e que tem que ser feito. É algo que sei fazer, que quero fazer e que me sinto feliz fazendo” (ARMSTRONG).

RESUMO

Nesta tese de doutorado, dispersões aquosas de nanopartículas condutoras de poli (acrilato de butila-co-estireno) (PABS), com as mesmas proporções monoméricas e condições experimentais, mas variando as concentrações de polianilina (PANI), foram produzidas pela polimerização *in situ* da anilina (ANI) na presença da emulsão de PABS e pela mistura física da PANI no látex. Os polímeros foram produzidos pelo método de polimerização em emulsão semeada e alimentada a 80°C, sob atmosfera de nitrogênio e usando persulfato de sódio como iniciador. Foi investigado o método de preparação do látex mais adequado para estabilizar a PANI na dispersão aquosa. Os látices obtidos se apresentaram com uma estreita curva de distribuição de tamanho de partículas, com valores de potencial zeta (ζ) negativos e inferiores a -25 mV que indicam partículas estáveis na dispersão devido à repulsão entre partículas causadas pela elevada carga superficial, o que evita formação agregados ao longo do tempo. Os látices na forma de filmes “livres” obtidos pela polimerização *in situ* da anilina na emulsão de PABS e mistura física da polianilina no látex apresentaram valores de condutividade elétrica de $5,9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para concentrações de 3% m de PANI, respectivamente. As dispersões aquosas na forma que se encontram foram aplicadas sobre aço carbono 1020 lixado para avaliação da aderência e desempenho anticorrosivo. Os látices apresentaram boa aderência a seco, por apresentar temperatura de transição vítrea que indica que o látex desenvolvido apresenta boas propriedades de formação de filme, mas com restrições no desempenho de aderência á úmido que comprometeram as propriedades anticorrosivas. As características de adesão, propriedades eletroquímicas e térmicas da mistura de PABS contendo PANI não foram impactadas pelo método de preparação do látex. Nas micrografias de AFM e MEV foi possível verificar que as dispersões aquosas, desenvolvidas através da polimerização *in situ*, apresentaram maior homogeneidade nos filmes. As medidas de impedância mostraram que as amostras com incorporação de 1% m de PANI apresentaram melhores propriedades anticorrosivas, provavelmente em função a falhas no efeito barreira produzido pelo revestimento com PANI 3% m, da baixa aderência à úmido e/ou a camada de óxidos férricos produzidos pela atuação eletroquímica da PANI contida no revestimento ou a carga de DBSA, que deve sensibilizar o filme. As dispersões aquosas desenvolvidas neste trabalho apresentam potencial de aplicação para uso em revestimentos contra a corrosão, evidenciados nos ensaios eletroquímicos, em que se recomenda a polimerização *in situ* como melhor método de obtenção, indicando maior estabilidade, condutividade elétrica e homogeneidade do filme de látex produzido.

Palavras-chave: látex; polianilina; recobrimentos orgânicos.

ABSTRACT

In this doctoral thesis, aqueous dispersions of conductive poly m(butyl-co-styrene acrylate) nanoparticles (PABS), with the same monomeric proportions and experimental conditions, but varying concentrations of polyaniline (PANI), were produced by in situ polymerization of aniline (ANI) in the presence of the PABS emulsion and by the physical mixture of PANI in the latex. The polymers were produced by the seeded and fed emulsion polymerization method at 80°C, under nitrogen atmosphere and using sodium persulfate as initiator. Initially, the most suitable conductive latex preparation method to stabilize PANI in aqueous dispersion was investigated. The obtained latices showed a narrow particle size distribution curve, with negative zeta potential (ζ) values and less than -25 mV, which indicate stable particles in dispersion due to the repulsion between particles caused by the high surface charge, which prevents formation of aggregates over time. Latices in the form of “free” films obtained by in situ polymerization of aniline in the PABS emulsion and physical mixing of polyaniline in the latex showed electrical conductivity values of $5,9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ and $1,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ for concentrations of 3% m PANI, respectively. The aqueous dispersions as they are were applied on sanded 1020 carbon steel to evaluate adhesion and anti-corrosion performance. The latices showed good dry adhesion, due to the glass transition temperature, which indicates that the latex developed has good film-forming properties, but with restrictions on wet adhesion performance that compromised the anticorrosive properties. The adhesion characteristics, electrochemical and thermal properties of the PABS mixture containing PANI were not impacted by the latex preparation method. In the micrographs of AFM and SEM it was possible to verify that the aqueous dispersions, developed through in situ polymerization, presented greater homogeneity in the films. The impedance measurements showed that the samples incorporating 1% m PANI showed better anticorrosive properties, probably due to failures in the barrier effect produced by the coating with PANI 3% m, the low adherence to wet conditions and/or the layer of oxides ferric compounds produced by the electrochemical action of the PANI contained in the coating or the DBSA charge, which should sensitize the film. The aqueous dispersions developed in this work have potential application for use in coatings against corrosion, evidenced in electrochemical tests, in which in situ polymerization is recommended as the best method of obtaining, indicating greater stability, electrical conductivity and homogeneity of the latex film produced.

Keywords: latex; polyaniline; organic coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de um esqueleto conjugado, adaptado de Ahmed <i>et al</i> : uma cadeia que contém alternância ligações simples e duplas	23
Figura 2 - Estrutura de vários polímeros intrinsecamente condutores (PICs).....	24
Figura 3 - Condutividade de vários PICs em relação ao cobre e ao mercúrio líquido	26
Figura 4 – Fórmula geral da PANI	27
Figura 5 – Estados de oxidação da PANI	27
Figura 6 - Processos de dopagem e estrutura do Sal de Esmeraldina.....	28
Figura 7 - Curva clássica da Teoria da Percolação, relacionando a condutividade de um material polimérico em função da fração volumétrica do aditivo condutor	36
Figura 8 - Polimerização em emulsão	51
Figura 9 - Polimerização em emulsão: Intervalo I.....	52
Figura 10 - Polimerização em emulsão: Intervalo II	53
Figura 11 - Polimerização em emulsão: Intervalo III.....	53
Figura 12 - Esquema de representação das etapas de formação de filme de látex	54
Figura 13 - Esboço de um filme úmido contendo uma mistura coloidal de grandes partículas com diâmetro d_l e pequenas partículas com diâmetro d_s . O filme é delimitado na parte inferior por um substrato e no topo pela interface ar-água que cai com uma velocidade de v_{ev}	56
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental proposto	62
Figura 15 - Equipamento de produção de polimerização em emulsão em escala laboratorial. 65	
Figura 16 Diagrama da síntese das partículas de PABS e PABS-PANI - core shell.....	66
Figura 17 - Equipamento de produção de polimerização <i>in situ</i> da ANI sobre o látex PABS em escala laboratorial	66
Figura 18 - Equipamento de produção de síntese da PANI em escala laboratorial.....	68
Figura 19 - Diagrama da blenda do látex PABS e PANI - PABS + PANI.....	69
Figura 20 - Eletrômetro para medição da condutividade elétrica.....	71
Figura 21 - Esquema do equipamento para medida de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.....	72
Figura 22 - Imagens das dispersões aquosas, da PANI e suas blends produzidas após 30 dias de repouso em temperatura ambiente	83
Figura 23 - Condutividade elétrica dos filmes ‘livres’ de PABS puro e sua mistura, PABS+PANI.....	85

Figura 24 - Condutividade dos filmes ‘livres’ de PABS puro e com a PANI sintetizada <i>in situ</i> , PABS-PANI	86
Figura 25 - Condutividade dos filmes "livres" de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com a proporção de látex/PANI de 97/3, antes e após lavagem do filme em água	87
Figura 26 – Esquema de uma partícula de látex	89
Figura 27 - Esquema do modelo da dispersão aquosa de PANI em DBSA	91
Figura 28 - Distribuição de tamanho de partícula (DTP) das dispersões aquosas: PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, 1 dia e 30 dias após a preparação.....	92
Figura 29 - Espectros de FTIR para as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 3% de PANI.....	93
Figura 30 - Espectros de FTIR para as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 2% de PANI.....	93
Figura 31 - Espectros de FTIR para as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% de PANI.....	94
Figura 32 - Termogramas de DSC para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 3% de PANI.....	97
Figura 33 - Termogramas de DSC para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 2% de PANI.....	97
Figura 34 - Termogramas de DSC para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% de PANI.....	98
Figura 35 - Esquema adaptado com os três tipos de água presentes na superfície de uma partícula de látex.....	99
Figura 36 - Termogramas de TGA para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 3% de PANI.....	100
Figura 37 - Termogramas de TGA para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 2% de PANI.....	100
Figura 38 - Termogramas de TGA para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% de PANI.....	101
Figura 39 - Imagens de AFM pelo contato intermitente das amostras de PABS 15% a) e b) e PABS-PANI 3% c) e d) e PABS+PANI 3% e) e f).....	102
Figura 40 - Imagens de MEV da amostra de PABS 15% com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x	104
Figura 41 - Imagens de MEV da amostra de PANI com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x	105

Figura 42 - Imagens de MEV da amostra de PABS-PANI com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x	106
Figura 43 - Imagens de MEV da amostra de PABS+PANI com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x	106
Figura 44 - Imagens de MEV das amostras de PABS 15% (a), PANI (b), PABS-PANI 3% (c) e PABS+PANI 3% (d) com ampliações de 5000x	107
Figura 45 - Painel de aço carbono com aplicação dos látices: PABS, PABS-PANI e PABS+PANI.....	108
Figura 46 - Gráfico do OCP do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos sem defeito (PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% e 3% de PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% m.....	116
Figura 47 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras do Aço 1020 sem revestimento e revestido com as amostras de PABS, PABS-PANI 1% e PABS+PANI 1% (sem defeito intencional) antes da imersão e após 144h de imersão em NaCl 3,5% m.....	118
Figura 48 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras do Aço 1020 sem revestimento e revestido com as amostras de PABS, PABS-PANI 3% e PABS+PANI 3% (sem defeito intencional) antes da imersão e após 96 h de imersão em NaCl 3,5% m.....	118
Figura 49 - Imagens da região de teste nos corpos de prova com as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, com 1% de PANI antes (recorte à esquerda) e depois (recorte à direita) da queda do OCP	119
Figura 50 - Imagens da região de teste nos corpos de prova com as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, com 3% de PANI antes (recorte à esquerda) e depois (recorte à direita) da queda do OCP	119
Figura 51 - Gráfico do OCP do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos com defeito intencional (PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% m.	120
Figura 52 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI (com defeito intencional e 1% de PANI) antes e após horas de imersão em NaCl 3,5% m.....	121
Figura 53 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI (com defeito intencional e 3% de PANI) antes e após horas de imersão em NaCl 3,5% m.....	121

Figura 54 - Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos sem defeito intencional (aço carbono 1020, PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) com 5 minutos de imersão em NaCl 3,5%	123
Figura 55 - Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos sem defeito intencional (Aço carbono 1020, PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.	125
Figura 56 - Diagrama de Bode módulo do aço carbono 1020 com revestimentos sem defeito (Aço carbono 1020, PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%	126
Figura 57 - Gráfico da resistência total (R_t) e da capacitância dos revestimentos (C_c) PABS, PABS-PANI e PABS+PANI e do Aço carbono 1020 em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos da literatura com diferentes propostas de métodos para processamento da PANI.....	30
Tabela 2 - Estudos realizados objetivando o desenvolvimento de revestimentos com PANI..	38
Tabela 3 - Tabela 3 - Trabalho na literatura com uso de PANI em emulsão.....	44
Tabela 4 - Composição monomérica e propriedades do filme	57
Tabela 5 - Relação de materiais utilizados e características técnicas publicadas.....	63
Tabela 6 - Fórmula estrutural e proporção monomérica típica dispersão aquosa acrílica estirenada.....	64
Tabela 7 - Fórmula estrutural e quantidade percentual utilizada na síntese da PANI.....	67
Tabela 8 - Classificação de aderência conforme a NBR 11.003, para amostras com espessura menor que 70 μm	78
Tabela 9 - Classificação de aderência conforme a NBR 11.003 [121], para amostras com espessura igual ou maior que 70 μm	79
Tabela 10 - Características Físico-químicas: teor de sólidos mássico teórico e prático, pH para as dispersões aquosas, PANI e suas blendas	81
Tabela 11 - Características das partículas: tamanho médio de partícula em intensidade (dp), índice de polidispersão (PDI) e potencial Zeta (ζ)	88
Tabela 12 - Características das partículas: tamanho médio de partícula em intensidade (dp), índice de polidispersão (PDI) e potencial Zeta (ζ)	90
Tabela 13 - Número de onda e respectivas atribuições	96
Tabela 14 - Medição das espessuras dos látices: PABS, PABS-PANI (1% e 3%) e PABS+PANI (1% e 3%).....	109
Tabela 15 - Avaliação da aderência em grade das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, conforme a norma ABNT NBR 11.003.....	111
Tabela 16 - Avaliação da aderência em grade das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, em função do tempo de imersão em água.....	114
Tabela 17 - Valores de OCP inicial, o OCP mais negativo registrado e o OCP final, das amostras sem e com revestimento: PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, com defeito com 1% e 3% de PANI.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
AAM	Acrilamida
ABA	Poli (Acrilonitrila - butadieno – acrilato)
AFM	Microscopia de Força Atômica
ANI	Anilina
APS	Persulfato de Amônio
APP	Polifosfato de Amônio
BA	Acrilato de Butila
BE	Base de Esmeraldina
BET	Área Superficial Específica
cmc	Concentração Micelas Crítica
CSA	Ácido Canforsulfônico
DBSA	Ácido dodecilbenzenossulfônico
DLS	Difração de Luz Dinâmico
DMF	N, N-dimetilformamida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTP	Distribuição de Tamanho de Partícula
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletrônica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GO	Óxido de Grafeno
HLB	Balanço Hidrofílico-Lipofílico
IPA	Isopropanolamida
KPS	Persulfato de Potássio
MBA	N, N'-metileno-bis-acrilamida
MBT	2-Mercaptobenzotiazol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Metacrilato de Metila
MMT	Montmorilonita
NFC	Negro de Fumo Condutor
NMP	N- metil-2-pirrolidinona
NP	Número de Partículas
NV	Não Voláteis

OCP	Potencial de Circuito Aberto
PABS	Poli (acrilato de butila-co-estireno)
PAGO	Polianilina-óxido de Grafeno
PAM	Poliacrilamida
PANI	Polianilina
PGO	Nano Compósitos de Grafeno/PANI
PIC	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PMHS	Poli (metidro-siloxano)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
P(MMA/BA/A)	Poli (metacrilato de metila-co-acrilato de butila)
PPA	Poliftalamida
PPD	P-fenilenodiamina
PS	Poliestireno
PVAc	Acetato de Polivinila
PVB	Polivinil Butiral
PVP	Polivinilpirrolidona
PY	Pirrol
Rc	Resistência do Revestimento
SBR	Borracha de butadieno-estireno
SDS	Dodecil Sulfonato de Sódio
SE	Sal de Esmeraldina
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
SiX ₄	Silano
SSA	Ácido Sulfossalicílico
STY	Estireno
TEMED	N, N, N ₀ , N ₀ -tetrametiletildenodiamina
TEOS	Tetraetoxissilano
TGA	Análise Termogravimétrica
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TIN	Nitreto de Titânio
TMFF	Temperatura Mínima de Formação de Filme
UV	Ultra Violeta
WEP	Epoxi Base Água

XPS	Poliestireno Reticulado
ZWC	Tinta base água rica em Zinco
σ	Condutividade
ζ	Potencial Zeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	18
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES	23
2.1.1 Polianilina (PANI).....	27
2.1.2 A PANI e sua processabilidade	33
2.1.2.1 <i>Método eletroquímico.....</i>	34
2.1.2.2 <i>Mistura mecânica ou física.</i>	34
2.1.2.3 <i>Misturas com solventes comuns.</i>	36
2.1.2.4 <i>Polimerização química in situ de anilina em um polímero.....</i>	42
2.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	48
2.2.1 Desenvolvimento tecnológico.....	49
2.2.2 Mecanismo da polimerização em emulsão	50
2.2.3 Mecanismo de formação de filme.....	53
2.2.4 Variáveis da composição do látex: influência na performance	56
2.2.4.1 Monômeros.....	56
2.2.4.2 <i>Iniciadores.....</i>	57
2.2.4.3 <i>Tensoativos.....</i>	57
2.2.4.4 <i>Aditivos auxiliares.....</i>	58
2.2.5 Parâmetros e propriedades do látex para uso em tintas.....	58
2.2.5.1 <i>Conteúdo de sólidos</i>	58
2.2.5.2 <i>Coágulos.....</i>	59
2.2.5.3 <i>Tamanho de partículas</i>	59
2.2.5.4 <i>Tensão superficial</i>	59
2.2.5.5 <i>Viscosidade e reologia</i>	59
2.2.5.6 <i>Estabilidade.....</i>	60
2.2.5.7 <i>pH.....</i>	60
2.2.5.8 <i>Monômero residual</i>	60
3 METODOLOGIA.....	62
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	63

3.2. PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS.....	63
3.2.1 Polimerização do látex acrílico - PABS	63
3.2.2 Polimerização <i>in situ</i> da PANI sobre o látex acrílico – PABS-PANI.....	65
3.2.3 Síntese da PANI	67
3.2.4 Blenda do látex acrílico e PANI – PABS+PANI	68
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	69
3.3.1. Teor de sólidos	69
3.3.2 Análise de aspecto – estabilidade	70
3.3.3 Condutividade elétrica	70
3.3.3.1 Método padrão duas pontas.	70
3.3.3.2 Método padrão quatro pontas	71
3.3.4 Distribuição do tamanho de partículas e potencial Zeta.....	72
3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier ...	74
3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial	75
3.3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	75
3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
3.3.9 Preparação dos corpos de prova	76
3.3.10 Espessura de camada seca	76
3.3.11 Ensaio de adesão	76
3.3.12 Ensaio eletroquímicos – EIE e OCP	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS	81
4.1.1 Caracterização físico-química	81
4.1.1.1 Teor de sólidos e pH.....	81
4.1.1.2 Análise de aspecto e decantação.	82
4.1.2 Condutividade elétrica	84
4.1.3 Potencial Zeta e distribuição de tamanho de partícula.....	88
4.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	92
4.1.5 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimétrica	96
4.1.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	101
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	104
4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS LÁTICES APLICADOS	108
4.2.1. Espessura seca do filme.....	109
4.2.2 Medidas de aderência em grade	110

4.2.3 Medidas de Potencial de Circuito Aberto – OCP	115
4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE	123
5 CONCLUSÃO.....	128
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	130
REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) vêm sendo amplamente estudados por inúmeros grupos de pesquisa, tanto pela sua importância científica como pelo seu potencial para serem utilizados em diferentes aplicações tecnológicas nos mais variados tipos de seguimentos: sensores eletroquímicos, dispositivos eletrônicos, blindagem eletromagnética, proteção anticorrosiva entre outras [1, 5]. Entre os PICs, a polianilina (PANI) vem sendo mais estudada, desde a primeira publicação, no início do século XX [2, 3], devido às suas propriedades elétricas, eletroquímicas, e ópticas, aliadas à excelente estabilidade ambiental e baixo custo quando comparado com outros PICs [4, 5].

No entanto, as aplicações industriais da PANI são limitadas devido à dificuldade de processamento, insolubilidade na maioria dos solventes e infusibilidade devido à sua alta cristalinidade, reticulação e rigidez da cadeia principal [6, 7]. Tais restrições podem ser contornadas a partir da preparação de misturas físicas entre PANI e polímeros isolantes, denominadas blendas poliméricas [7]. Destaca-se que o uso da dopagem com ácidos protônicos funcionalizados facilita a dispersão do polímero, em seu estado condutor, em solventes apolares ou em solventes orgânicos moderadamente polares, possibilitando a produção de blendas condutoras com PANI e polímeros solúveis nos mesmos solventes [8].

Muitos pesquisadores dissertaram sobre esta técnica, Chang *et al.* [9], Sheng *et al.* [10], Mobin *et al.* [11], Alvi *et al.* [12], Ates *et al.* [13], Almazán *et al.* [14], Souza [15], Hosseini *et al.* [16], Liu *et al.* [17], Motlatle *et al.* [18], Shi *et al.* [19], Situ *et al.* [20], Sumi *et al.* [21] e contribuíram para a evolução da tecnologia de aplicação na forma de filmes comprovando a eficiência anticorrosiva da PANI para proteger superfícies metálicas. Esta eficiência de proteção dependerá das propriedades físico-químicas do filme formado, espessura, adesão com o substrato metálico, permeação à passagem do eletrólito e capacidade de inibir anodicamente ou proteger catodicamente os substratos metálicos [22].

Durante muito tempo, e ainda hoje, para um melhor desempenho, compósitos orgânicos com cargas inorgânicas dispersas são largamente utilizados como revestimentos anticorrosivos. O mecanismo de proteção consiste em proteção por barreira promovido pela parte orgânica, enquanto a parte inorgânica são substâncias inibidoras de corrosão [18, 23]. Contudo, quase todos os inibidores de corrosão poderosos são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde devido à sua natureza tóxica e cancerígena. Por exemplo, revestimentos constituídos de *primers* de cromato são largamente utilizados [16, 24, 19, 25]. Porém, a toxicidade dos compostos de cromo hexavalente e seus efeitos cancerígenos, bem como a novos regulamentos de

segurança e saúde, levaram a uma atividade de pesquisa intensa para desenvolver compostos mais amigáveis ao meio ambiente e alternativas aceitáveis aos componentes das tintas, tais como os inibidores de corrosão e componentes de revestimentos orgânicos [16, 24, 20, 26]. A PANI vem se destacando como um novo agente anticorrosivo em substituição aos atuais utilizados com restrição de toxicidade. No entanto, a grande maioria dos trabalhos publicados na literatura que utilizam a técnica de preparação de mistura física e/ou polimerização *in situ* da anilina, fazem o uso de algum tipo de solvente orgânico, que limita a condição de uma solução sustentável devido as altas taxas de VOC (Compostos Orgânicos Voláteis) e toxicidade e segurança operacional.

Entre os procedimentos relatados na literatura para a obtenção de blendas poliméricas contendo polímeros condutores e polímeros isolantes, considera-se de grande interesse o desenvolvimento por polimerização *in situ* em meio aquoso. Este procedimento consiste em polimerizar em uma única etapa a anilina na presença de partículas de um polímero isolante, obtendo-se uma dispersão polimérica que pode ser depositada em metais ou vidros para a formação de filmes semicondutores.

As técnicas de polimerização em um sistema disperso (emulsão, miniemulsão, microemulsão e suspensão) são importantes partes da indústria de polimerização, por causa das vantagens que eles oferecem: menor impacto nas emissões de VOC (devido à utilização de água como dispersante); fácil controle térmico e controle sobre a estrutura, tamanho e morfologia das nanopartículas poliméricas sintetizadas. Para melhorar as propriedades, nanopartículas inorgânicas com diferentes tamanhos e relações de aspecto podem ser adicionadas ao látex polimérico [26]. Uma das abordagens para melhorar a incorporação destas nanopartículas ao látex é a polimerização *in situ*, que possibilita a obtenção de uma morfologia ‘core-shell’, que consiste em partículas poliméricas isolantes e formadores de filme no centro (core) recobertas por uma fina camada de polímero condutor (shell). Essas partículas podem ser produzidas pela polimerização oxidativa *in situ* da anilina na presença do látex de polimérico sintetizado por polimerização em emulsão radicalar.

Entre os desafios encontrados neste método de obtenção, destaca-se a estabilidade do meio e as propriedades de formação de filme. Nos primeiros estudos, Park *et al.* [27], investigaram o comportamento eletroreológico da PANI encapsulada por poli (metacrilato de metila) (PMMA), concluindo com a produção de core-shell PANI/PMMA, onde a PANI ($1,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), altamente condutiva foi controlada pelo PMMA eletricamente isolante. ($<10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$). Medeiros *et al.* [28], estudaram a polimerização em emulsão em duas etapas, com um núcleo de látex de PMMA, com partículas de PANI depositadas na superfície das partículas do

látex. As partículas de PANI ‘deformaram’ as partículas primárias do látex. Outros pesquisadores como: Bagherzadeh *et al.* [29], Bhanvase e Sonawane [30], Elhalawany *et al.* [31] e Bilal *et al.* [32] trabalharam com polímeros já sintetizados em meios aquosos onde conseguiram boas propriedades de adesão e propriedade anticorrosiva. Utilizando a técnica de polimerização em emulsão, o monômero mais encontrado na bibliografia foi o metacrilato de metila (MMA) que apresenta alta temperatura de transição vítrea T_g , e sugere-se copolimerização com outros monômeros como o acetato de vinila para diminuição da temperatura de formação do filme. As pesquisas de Park *et al.* [27], Medeiros *et al.* [28] e Elhalawany *et al.* [31], conduzidas com estes monômeros, apresentaram bons resultados na proteção anticorrosiva. Bertuoli [33] em seus trabalhos utilizou a copolimerização de metacrilato de metila, acrilato de butila e ácido acrílico (MMA/BA/AA) conseguindo uma T_g de 13°C , o que sugere uma boa formação de filme do látex produzido em temperatura ambiente e resultados promissores de proteção anticorrosiva, mesmo com condutividade elétrica de 10^{-5} a 10^{-8} S.cm^{-1} . Nestes trabalhos Medeiros *et al.* [28] e Bertuoli *et al.* [33] realizaram a polimerização *in situ* da anilina, enquanto Park *et al.* [27] e Elhalawany *et al.* [31], utilizaram outros métodos de preparação envolvendo misturas.

De uma maneira geral, diferentes quantidades de PANI na composição têm sido reportadas com variações de 1% a 20% em massa, obtendo como resposta, condutividade elétrica entre 10^{-2} e 10^{-8} S.cm^{-1} . Embora a condutividade elétrica apresente tendência a aumentar com a presença do polímero intrinsecamente condutor, a eficiência anticorrosiva não apresenta comportamento linear semelhante, provavelmente em função do aumento de porosidade do filme. Este aumento da porosidade do filme é possivelmente devido ao excesso de tensoativos utilizado durante a síntese de preparação da PANI. Sendo os tensoativos compostos hidrossolúveis, após a lavagem superficial do filme com água, estes agregados são parcialmente removidos do filme polimérico resultando em poros que permitem a passagem de oxigênio, eletrólitos e água resultando em menor proteção anticorrosiva.

Destaca-se o estudo de Baldissera *et al.* [34] em que foram investigados o uso da PANI para preparação de revestimentos orgânicos com desempenho na proteção contra incêndio e avaliaram conjuntamente a proteção anticorrosiva. O melhor desempenho de resistência ao fogo foi apresentado pelo revestimento cuja tinta foi formulada com 10% PANI-SE, enquanto que o melhor desempenho anticorrosivo foi apresentado com a carga de 5% de PANI.

Apesar de uma enorme quantidade de trabalhos na literatura, a incorporação da PANI em matriz polimérica, seja por mistura física ou pela síntese de nanopartículas híbridas de PANI-polímero isolante, a caracterização e o controle sobre a estrutura e morfologia, que têm

um efeito significativo nas propriedades do compósito, ainda não é atingido, ou completamente compreendido e continua a ser um desafio científico [2, 35]. Baseado no exposto, nota-se a necessidade do aumento do conhecimento sobre as técnicas de síntese e processamento de látex em base água para o desenvolvimento de novos filmes semicondutores a serem utilizados como recobrimentos orgânicos.

Esta tese tem como proposta o estudo do desenvolvimento de um látex polimérico base água contendo um polímero bom formador de filme, tal como o copolímero de estireno e acrilato de butila (PABS), e PANI. Para isto será realizada a síntese do látex de PABS através da polimerização em emulsão semeada, e em seguida serão estudadas duas estratégias distintas para incorporação da PANI ao PABS em proporções mássicas de 1:99, 2:98 e 3:97 (PANI:PABS). A primeira estratégia consiste na incorporação física de nanopartículas de PANI ao látex de PABS, e na segunda, as nanopartículas de PANI serão sintetizadas *in situ* na presença do látex de PABS.

Desta forma, a inovação tecnológica e científica deste trabalho consiste no desenvolvimento e aumento do conhecimento sobre a síntese de um látex polimérico base água de PABS, visando a formação de um filme condutor com reduzido teor de PANI, aderente a um substrato metálico para uso em recobrimentos superficiais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo da presente tese é desenvolver um filme polimérico condutor de látex acrílico poli(acrilato de butila-co-estireno) e polianilina, mediante dois métodos: mistura física de PABS e PANI e síntese *in situ* da PANI sobre nanopartículas de PABS obtidas por polimerização em emulsão. Para alcançar este objetivo será necessário estudar o mecanismo de formação do filme polimérico, a coalescência e a propriedade de adesão do filme polimérico em substratos metálicos, e a influência que o método de incorporação e a concentração de PANI exercem na distribuição de tamanhos das partículas e sua morfologia.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar dispersões aquosas de poli(acrilato de butila-co-estireno) (PABS) de maneira a obter dispersões estáveis à base de água;

- Estudar a incorporação da PANI em látex de PABS através da mistura física e caracterizar a microestrutura e propriedades físicas e químicas de filmes de PABS/PANI obtidos nas proporções de 1 a 3% de PANI;
- Estudar a incorporação da PANI em látex de PABS pela síntese *in situ* da PANI na presença do látex de PABS e caracterizar a microestrutura e propriedades físicas e químicas de filmes de PABS/PANI;
- Avaliar a viabilidade de utilização das dispersões aquosas de PABS/PANI como revestimentos para proteção contra a corrosão de metais, realizando-se estudos de espectroscopia de impedância e ensaio de adesão.

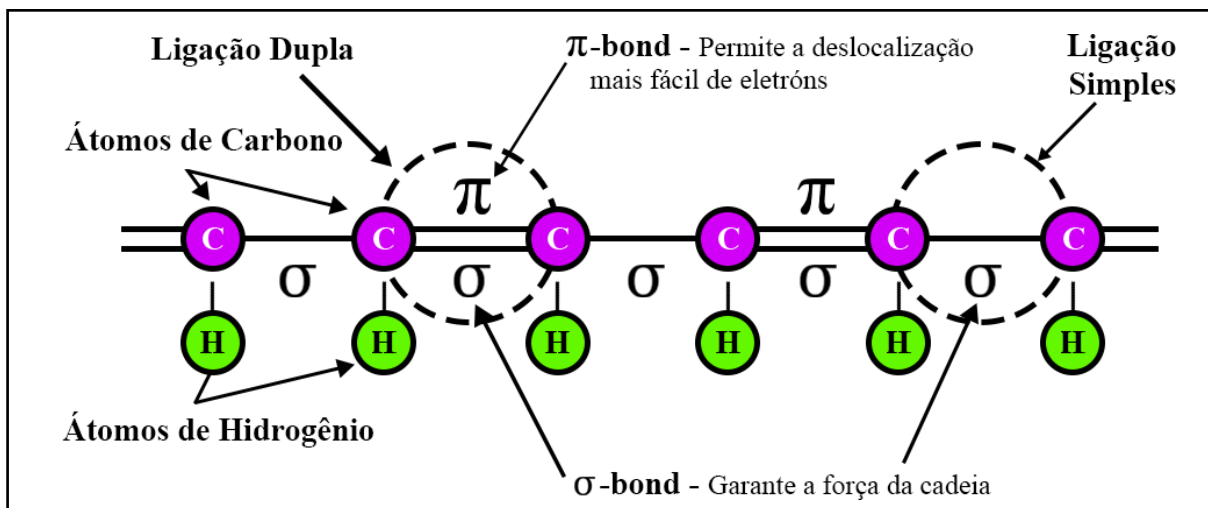
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PICs)

A maior descoberta a favor do desenvolvimento tecnológico dos polímeros condutores foi em 1977, quando filmes prateados de poli-trans-acetileno foram expostos aos halogênios, tais como Cl_2 , Br_2 , I_2 , ocorrendo a absorção de halogênios, e o aumento acentuado da condutividade elétrica com um aumento de mais de sete ordens de magnitude [1, 2, 3].

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são geralmente chamados de ‘metais sintéticos’ por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. Esta classe de polímeros possui uma cadeia principal conjugada formada por uma série de ligações de carbono simples e duplas alternadas [4, 5], conforme apresentado na Figura 1. Os p-orbitais na série de ligações π se sobrepõem, permitindo que os elétrons possam ser mais facilmente deslocalizados e se mover livremente entre os átomos [6].

Figura 1 - Esquema simplificado de um esqueleto conjugado, adaptado de Ahmed *et al*: uma cadeia que contém alternância ligações simples e duplas



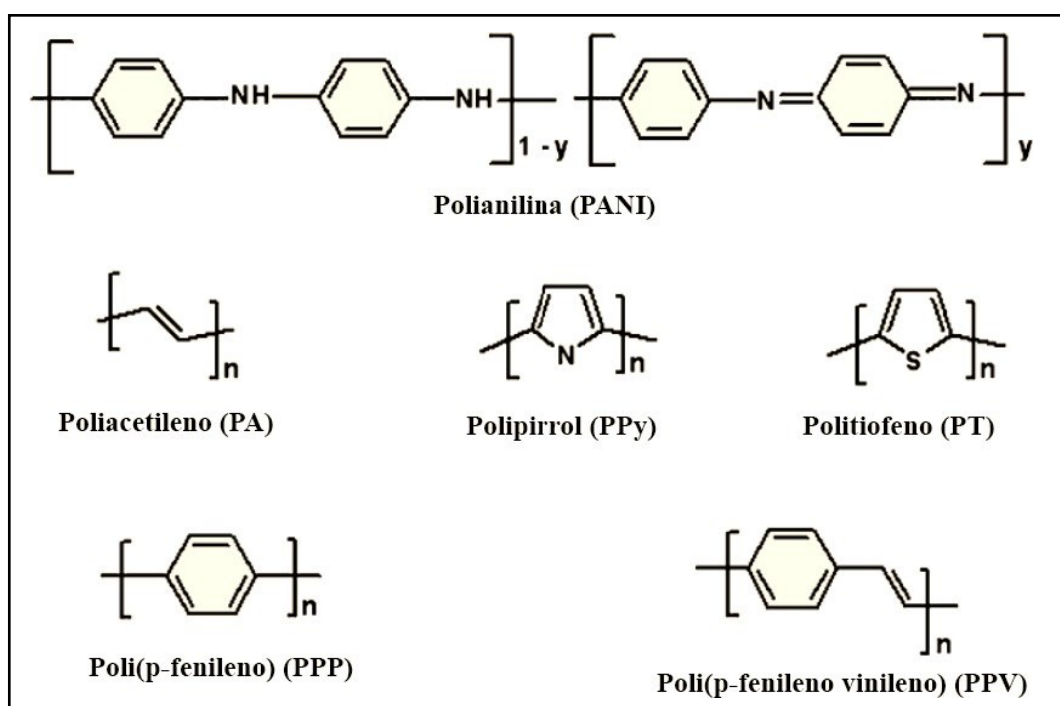
Fonte: [6].

Primeiramente, esta estrutura foi considerada a responsável pela condutividade do material. Porém, além da estrutura, com duplas alternadas ao longo da cadeia, diferentes dopantes podem ser introduzidos nos polímeros, que sofrem o processo de ‘deslocalização π ’, ou seja, ocorre a ressonância eletrônica com deslocalização de elétrons presentes na ligação π e, desta forma, aumenta a sua condutividade [6, 3, 7, 1]. Desta forma, os polímeros conjugados em seu estado não dopado são materiais isolantes, apresentando condutividade elétrica na

ordem de 10^{-10} a 10^{-15} S.cm⁻¹. A condutividade elétrica destes materiais pode ser alcançada mediante processos reversíveis de dopagem, que consiste da retirada de elétrons da banda de valência (oxidação - tipo P) ou inserção de elétrons na banda de condução (redução - tipo N) do sistema π conjugado [4].

Após o estudo do poliacetileno, outros polímeros como polipirrol (PPy), politiofeno, polianilina (PANI), poli(p-fenilenovinileno) e poli(p-fenileno), bem como seus derivados, foram sintetizados e relatados como uma nova classe de polímeros conhecidos como polímeros intrinsecamente condutores (PICs). As estruturas de alguns polímeros conjugados são mostradas na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura de vários polímeros intrinsecamente condutores (PICs)



Fonte: [2].

A condutividade elétrica dos PICs foi primeiramente explicada com base no ‘modelo de bandas’, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC) [4, 5]. Assim, os elétrons na dopagem são removidos da banda de valência e adicionados à banda de condução [36]. Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada de *bandgap*, cuja largura determina as propriedades elétricas do material [36, 4]. De forma geral, dependendo da

magnitude do *gap*, o material pode apresentar comportamento de um condutor (menor lacuna) a isolante (maior lacuna). Os polímeros conjugados apresentam um *gap* de 1,5 a 4,0 eV apresentando propriedades de semicondutores [37].

No entanto, considerando que a condutividade elétrica dos polímeros condutores está associada aos portadores de carga (cátions radicais, denominados polarons e bipolarons) e não a elétrons deslocalizados, essa teoria de bandas não explica adequadamente o mecanismo de condução em polímeros condutores [4]. Assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e, sim, defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo dos portadores de carga no interior da cadeia do polímero [4, 36]. A dopagem em polímeros condutores é diferente do processo de dopagem em semicondutores inorgânicos, isso porque semicondutores inorgânicos apresentam estrutura cristalina em três dimensões e a incorporação de pequenas quantidades (partes por milhão) de dopantes (tipo - P ou tipo - N) induz a distorção da rede. Em polímeros, a concentração de dopante incorporada é extremamente alta e, em alguns casos, correspondem a 50% da composição final [38, 37].

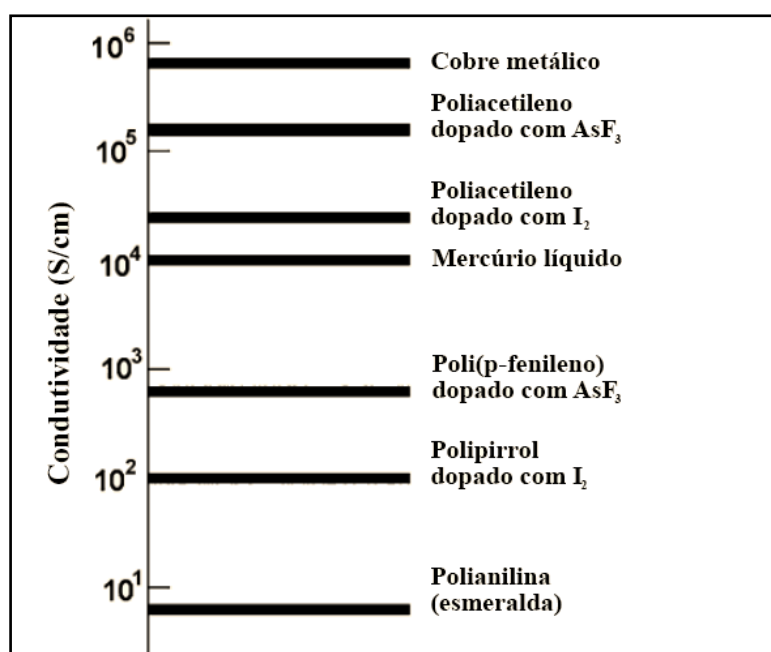
Desde os trabalhos pioneiros de MacDiarmid [1, 35, 39], o mecanismo de condutividade dos polímeros vem sendo estudado e, atualmente, com a evolução deste conceito, aceita-se que as propriedades elétricas dos polímeros não estão somente relacionadas pela estrutura conjugada dos polímeros, ou sua condição de dopagem. Desta forma, é correto considerar que a condutividade destes polímeros pode ser vista, de uma maneira geral, como composta por três componentes: a condutividade intramolecular (σ_{intra}); a condutividade intermolecular (σ_{inter}) e a condutividade entre os domínios em um filme, ou entre partículas se o polímero estiver na forma de pó (σ_{domin}) [40]. Desta forma, mudanças na conformação molecular de forma enovelada para cadeias estendidas contribuem para um aumento na componente (σ_{intra}) e concomitantemente um acréscimo na componente (σ_{inter}), visto que cadeias estendidas são mais facilmente cristalizáveis do que cadeias emaranhadas [41, 35, 42].

A condutividade elétrica (σ) dos materiais pode ser expressa por uma fórmula geral, conforme Equação 1, sendo proporcional ao produto da unidade de carga eletrônica ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ °C), pela concentração de portadores de carga (elétrons/buracos) (n) e pela mobilidade desses portadores (μ) [38, 43].

$$\sigma = e n \mu \quad (1)$$

Os polímeros condutores possuem grande número de portadores de carga (entre 10^{-1} a 10^{-3} cm^{-3}), porém, baixa mobilidade (entre 10^{-4} a $10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) devido, principalmente, ao número de defeitos estruturais (por exemplo, reticulação e desordenamento das cadeias) [24]. A concentração desses portadores de carga é função do grau de dopagem, sendo influenciada pelo tipo de agente dopante utilizado. Assim, a partir do controle do nível de dopagem, polímeros condutores com diferentes valores de condutividade elétrica podem ser obtidos, permitindo a modificação das propriedades destes materiais para aplicações específicas [37]. A condutividade de vários polímeros intrinsecamente condutores em relação ao cobre e mercúrio líquido é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Condutividade de vários PICs em relação ao cobre e ao mercúrio líquido



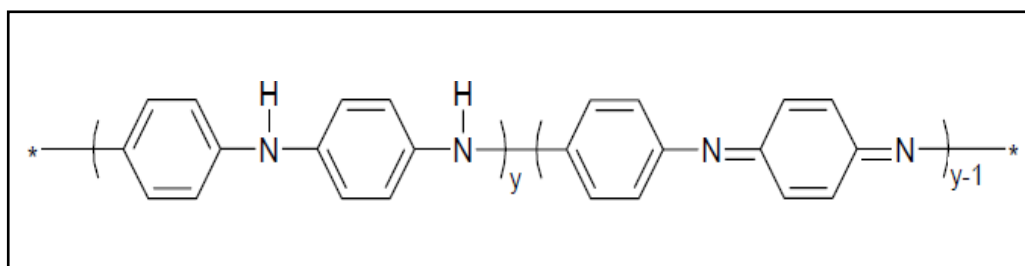
Fonte: [43, 24].

Para viabilizar aplicações tecnológicas, além da condutividade, é importante que um polímero condutor apresente estabilidade térmica e ambiental, processabilidade (solubilidade e fusibilidade). Entre todos os PICs, a PANI tem sido objeto de gigantesco entusiasmo para pesquisadores devido às suas excelentes condutividades elétricas (de 2 a 100 S.cm^{-1}) e caráter reversível dopagem/desdopagem, facilidade de síntese, estabilidade térmica superior a outros polímeros e estabilidade ambiental. Do ponto de vista econômico, a PANI é significativamente superior a outros polímeros, devido ao baixo custo de seu monômero, Anilina, frente a outros monômeros utilizados para produção de PICs. Todos estes fatores, associados ao vasto potencial de aplicação, faz da PANI um polímero de forte interesse tecnológico [22, 2].

2.1.1 Polianilina (PANI)

A PANI refere-se a uma classe de material de polímeros condutores, onde a fórmula geral, e não condutora, é apresentada na Figura 4:

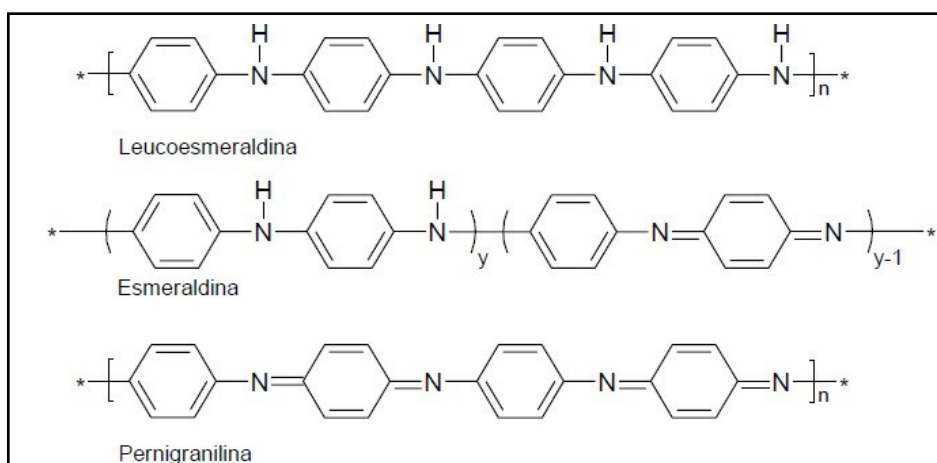
Figura 4 – Fórmula geral da PANI



Fonte: [23, 4, 1, 25].

A PANI existe em três estados de oxidação bem definidos, demonstrados na Figura 5: Pernigranilina ($y=0$), Esmeraldina ($y=0,5$) e Leucoesmeraldina ($y=1$). Estas denominações são referentes aos estados de oxidação, sendo respectivamente, PANI completamente oxidado, parcialmente oxidado e completamente reduzido, respectivamente. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após protonação, a PANI alcança os maiores valores de condutividade.

Figura 5 – Estados de oxidação da PANI

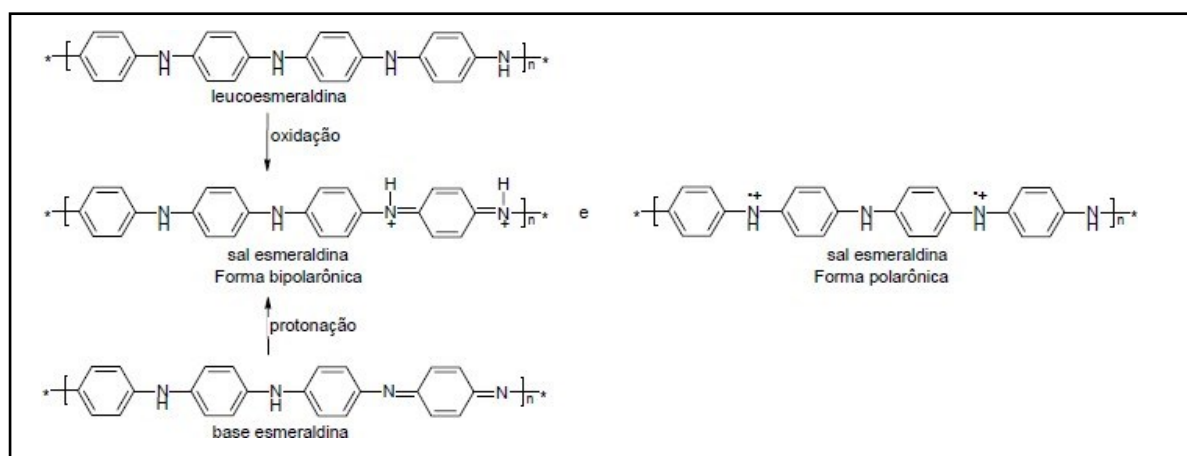


Fonte: [23, 4, 1, 25].

A denominação Esmeraldina é dada para ambas as formas: básica (Base de Esmeraldina – BE) ou a forma sal (Sal de Esmeraldina – SE) [26, 1].

O Sal de Esmeraldina é a forma condutora da PANI obtida pela oxidação da Leucoesmeraldina em meio ácido (dopagem por reação redox), ou ainda pela protonação da base esmeraldina com ácidos protônicos (dopagem por reação ácido base) [44]. A Figura 6 apresenta os processos de dopagem e estrutura do Sal de Esmeraldina.

Figura 6 - Processos de dopagem e estrutura do Sal de Esmeraldina



Fonte: [23, 4, 1, 25].

A PANI pode ser sintetizada quimicamente, utilizando-se um agente oxidante ou pela oxidação eletroquímica [4, 5]. A síntese eletroquímica ocorre pela oxidação do monômero sobre um eletrodo de metal inerte e, oferece algumas vantagens em relação à síntese química de polímeros condutores, tais como, incorporação homogênea do agente dopante no polímero em crescimento, obtenção direta do polímero na forma de filmes e maior controle nos parâmetros de polimerização. No entanto, esta técnica permite a produção em menor escala de PIC [45].

Estudos com diferentes métodos de obtenção de PANI processável têm sido propostos, desde a síntese da PANI, iniciada por MacDiarmid, que consiste na polimerização da anilina (ANI) em meio à ácido inorgânico com a utilização de persulfato de amônio (APS) como oxidante [1, 46,]. Embora este método resulte na obtenção da PANI na forma de Sal de Esmeraldina com valores de condutividade elétrica entre 0,01 e 1 S.cm⁻¹, a dificuldade de processamento por fusão e solução, baixa estabilidade térmica e propriedades mecânicas limitam o seu uso em várias aplicações tecnológicas [5, 45, 46]. Em decorrência deste fato, vários estudos utilizando ácidos orgânicos funcionalizados, como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), ácido canforsulfônico (CSA) entre outros, têm sido feitos

com o objetivo de melhorar a processabilidade da PANI, visando aumentar sua estabilidade térmica e solubilidade [47, 48, 49].

Dentre os diferentes métodos de síntese usados para produzir PANI, a síntese química da Anilina tem apresentado grande vantagens de produção em escala industrial, obtendo-se, em alguns casos, polímeros de alta massa molar, o que favorece a condutividade elétrica e a resistência mecânica [50]. O rendimento, a estrutura e as propriedades do produto obtido dependem de diversos fatores como pH do meio, tipo de ácido empregado, razão agente oxidante/anilina, temperatura e tempo de reação [51].

A Tabela 1 apresenta diferentes métodos reportados na literatura para a produção de PANI. Nesta tabela, muitas das propostas de síntese de preparação da PANI pela síntese da ANI com dopagem de ácidos orgânicos funcionalizados, como o DBSA [52, 53, 54, 55, 56]. Além do DBSA, outros ácidos protônicos funcionalizados, tais como os ácidos p-tolueno sulfônico (TSA), canforsulfônico (CSA) e poliestireno sulfonado são utilizados para conferir à PANI melhor processabilidade. Estes ácidos são geralmente denominados por $H^+(M--R)$, em que H^+M^- é um grupo ácido protônico como o ácido sulfônico, ácido carboxílico e R é um grupo orgânico. O próton do ácido protônico dopa a polianilina enquanto que o contra íon ($M--R$) é compatível com solventes orgânicos como o tolueno, clorofórmio, contribuindo para a dispersão do polímero condutor. O efeito destes dopantes é conhecido como processabilidade induzida pelo contra íon. A condutividade alcançada para a polianilina dopada com estes ácidos varia de $0,1-10 \text{ S.cm}^{-1}$ [5, 45]. A contribuição deste tipo de síntese é o aumento da compatibilidade da PANI com os solventes orgânicos [52, 53, 54].

Tabela 1 - Trabalhos da literatura com diferentes propostas de métodos para processamento da PANI
(continua)

Autores	Método de Processamento	Reagente	Polímero matriz	Solvente	Resultado
(Cao <i>et al.</i> (1992) [57])	Dopagem por ácidos orgânicos funcionalizados	HCSA DBSA			Solubilidade da PANI em solventes
Heeger <i>et al.</i> (1993) [58]	Dopagem por ácidos orgânicos funcionalizados	HCSA DBSA	PMMA PE	Meta-cresol	Preparação de polímeros em solução
Cao e Heeger (1992) [59]	Dopagem por ácidos orgânicos funcionalizados	HCSA DBSA	PMM A	Meta-cresol Xilol	Preparação de polímeros em solução
Haba <i>et al.</i> (1999) [60]	Dopagem por ácidos orgânicos funcionalizados	DBSA APS		Metanol Água	Processo único de polimerização de anilina em meio aquoso.
Torresi e Lira (2005) [61]	Redopagem por ácidos orgânicos funcionalizados	HCSA DBSA NH ₄ OH	PMMA	Meta-cresol	Deposição de filme protetor ativo para vários metais, como Cu, Ni, Fe e Zn, liberando aníons sob demanda.
Torresi e Lira (2005) [61]	Redes poliméricas interpenetrantes – Síntese Eletroquímica	AAM, MBA, TEMED, KPS, ANI, HCl	Poliacrilamida	-	Criação de dispositivo eletroquímico de liberação controlada de fármacos.

Tabela 1 - Trabalhos da literatura com diferentes propostas de métodos para processamento da PANI
(continuação)

Autores	Método de Processamento	Reagente	Polímero matriz	Solvente	Resultado
Ma <i>et al.</i> (2001) [62]	Redes poliméricas interpenetrantes – Síntese Eletroquímica	Acetato de vinila, EGDMA, tolueno, BPO, ANI, APS, HCl	Poli (acetato de vinila)	Pó	Semi-INPs – PANI crosslinkada com poli (acetato de vinila) melhorou a processabilidade do PANI
Jeevananda e Siddaramaiah (2003) [63]	Redes poliméricas interpenetrantes – Síntese Eletroquímica	ANI, APS, HCl, CSA, TDI, BPO, DBTL, EGDM, MMA, Óleo de rícino	PU/PMMA	Pó	Complexo (PANI) CSA em PU / PMMA IPNs melhora a força de tração e as propriedades dos IPNs preenchidos com PANI foram aumentadas
Gangopadhyay e De (2002) [64]	Redes poliméricas interpenetrantes – Síntese Eletroquímica	ANI, APS, PVAc, formaldeído e Metanol.	PVOH	Pó	Melhoria no processamento do INP - PAN-PVAc s-IPN Melhoria na condutividade e resistência à tração.

Tabela 1- Trabalhos da literatura com diferentes propostas de métodos para processamento da PANI (conclusão)

Autores	Método de Processamento	Reagente	Polímero matriz	Solvente	Resultado
Liu e Yang (1991) [65]	Dopagem da ANI por AA – Síntese por dispersão coloidal	ANI, AA, THF, H ₂ O ₂ , HCl, FeCl ₃	PAA	Pó	Obtidos dispersões coloidais aquosas
Yang <i>et al.</i> (1997) [66]	Dopagem da ANI por AA – Síntese por dispersão coloidal	ANI, AA, PSS, HCl, APS, H ₂ O ₂	PAA/PS S	Pó	Complexos de polianilina-polieletrólito solúveis em água são obtidos PANI-PAA e PANI-PSS, este com estado de oxidação maior do que os dos sais de esmeraldina
Tsutsumi <i>et al.</i> (1995) [25]	Dopagem da ANI por ácido p-estirenosulfônico Síntese por dispersão coloidal	ANI, HClO ₄ , P-estirenosulfonato de sódio BPO	PSSA	Pó	O composto PANI-PSSA mostrou a capacidade de dopagem de cátions em solução eletrolítica orgânica.
Mattoso <i>et al.</i> (1995) [8]	Automontagem - Síntese por dispersão coloidal	POMA, POEA, APS, HCl, PSS, Acetona, PVS, CMC	PGAAs) alternado s com poliácido s.	Solução em água	Facilidade da síntese e controle da espessura da camada.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O processo de síntese por meio de redopagem da base esmeraldina, é um método de preparação da PANI, em que o sal de esmeraldina obtido diretamente da síntese pelo método de MacDiarmid (PANI.HCl ou PANI.H₂SO₄) é convertido em base de esmeraldina pela desprotonação do sal em meio básico. A base de esmeraldina é então misturada, mecanicamente ou em solução, com o DBSA, conforme métodos descritos em literatura [45, 57]. Este ácido protônico promove ao mesmo tempo, dopagem, estabilidade térmica e solubilidade ao polímero condutor [55, 56].

A síntese de polímeros condutores por dispersão realizada em presença de um surfactante polimérico, pode ser observada com um alto número de ocorrência nesta revisão [58, 59, 60, 61, 67, 68, 69, 70]. O método compreende o uso de polímeros hidrofílicos tais como poli (álcool vinílico), poli (N-vinil pirrolidona), metilato de celulose, poli (vinil metil éter), poli(óxido etileno), que se adsorve as partículas em crescimento do polímero condutor, prevenindo assim a agregação destas, pelo mecanismo de estabilização espacial. Os polímeros condutores mais utilizados neste tipo de síntese são o polipirrol e a polianilina. A síntese por dispersão de polianilina é mais problemática e geralmente requer um estabilizante polimérico reativo capaz de adsorver quimicamente na superfície da partícula de polianilina em crescimento. Normalmente são utilizados estabilizantes poliméricos que contém grupos anilina ou metacrilato pendentes na cadeia [45]. Observa-se como resultado importante a melhoria da processabilidade da PANI.

De maneira geral, nesta revisão, apresentada de forma resumida na forma de tabela, encontrou-se a PANI preparada por diferentes métodos de síntese em que é possível observar contribuição na melhoria na compatibilidade e na processabilidade da PANI e seu atributo anticorrosivo aplicado na superfície na forma de deposição de filmes uniformes e aderentes sobre eletrodos de diferentes metais em vários meios ácidos [63, 71].

Para aplicação como recobrimento, interesse desta pesquisa, o método de eletropolimerização é inviável e, outra restrição deste método, é que metais suscetíveis à corrosão podem ser oxidados ou dissolvidos no potencial de eletropolimerização da PANI [64][30]. Desta forma, desperta o interesse do método de preparação da PANI na forma de filme, para aplicação como pintura sobre superfícies [64, 72].

2.1.2 A PANI e sua processabilidade

Vários processos foram estudados para aumentar processabilidade da polianilina para potencializar sua aplicação e formação de filmes poliméricos. No entanto, a escolha do método

mais adequado para produzir compósitos com características específicas permanece um problema não resolvido [2, 30, 57, 73]. O problema surge porque a síntese pode determinar significativamente as propriedades dos materiais compósitos fabricados [52].

De maneira geral, para produzir misturas contendo PANI podemos citar os métodos de mistura como um método de processamento de PANI que tem despertado forte interesse na área de pesquisa, pois podem associar a processabilidade e propriedades mecânicas dos polímeros comerciais com o comportamento elétrico, ótico e magnético dos polímeros condutores [4]. Estas misturas são promissoras, pois possibilitam a preparação de materiais poliméricos com condutividade em uma larga faixa [5, 45]. A primeira mistura de polímero condutor com polímero convencional foi inicialmente preparada através da polimerização eletroquímica do pirrol em um eletrodo de platina revestido com um filme de poli (cloreto de vinila) (PVC) [53]. A partir deste trabalho precursor, as técnicas foram aprimoradas e novos métodos de misturas entre polímeros condutores e polímeros isolantes vêm sendo estudadas. Para cada método, naturalmente existem vantagens e desvantagens, de acordo com as condições de mistura, materiais e reagentes escolhidos e aplicação desejada. Dentre várias técnicas estudadas, destaca-se: método eletroquímico [53-56], mistura mecânica [35, 40, 41, 58, 61, 67, 69, 74] mistura em solvente comum [63, 65, 71, 72] e a polimerização química *in situ* da anilina em solução de polímero isolante [8, 39, 66, 75, 76, 77].

2.1.2.1 Método eletroquímico

Mistura de polianilina e polímero isolante pode ser obtida utilizando-se um eletrodo de trabalho recoberto com um filme do polímero convencional. Este eletrodo é imerso em uma solução contendo o eletrólito e monômero durante um determinado tempo. A aplicação de uma diferença de potencial (entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo) resulta na oxidação do monômero e a polimerização se inicia na interface do eletrodo/filme, induzindo a permeação do polímero condutor, e se propaga para a interface entre o filme/eletrólito [53, 54]. A grande vantagem deste método sobre as demais técnicas de obtenção de blendas condutoras é a dispersão do polímero condutor na matriz do polímero isolante [45].

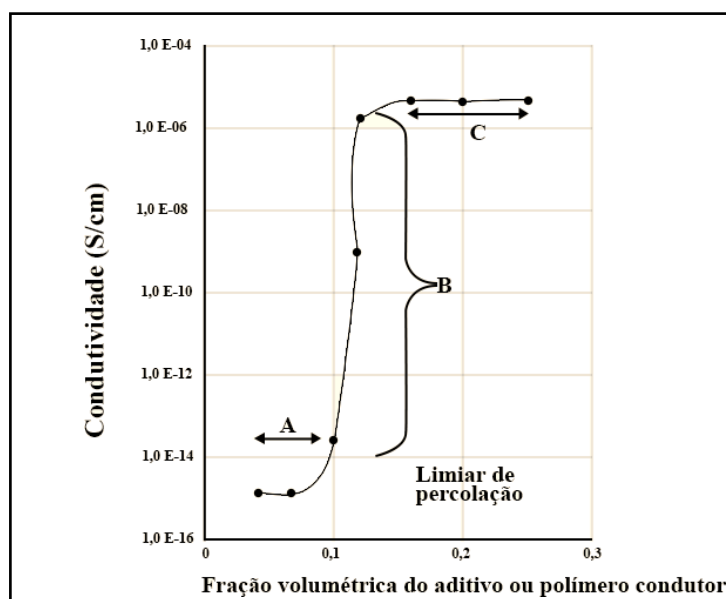
2.1.2.2 Mistura mecânica ou física

As misturas físicas de polímeros isolantes e condutores podem ser realizadas pelo uso de misturadores ou extrusoras e tem como objetivo a obtenção de um material polimérico com

facilidade de processamento e propriedades mecânicas características dos polímeros isolantes associada às propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores [45].

A concentração de polímero condutor que indica a mudança de condutividade da mistura polimérica em função da quantidade de polímero condutor é conhecida como limiar de percolação. O limiar de percolação depende da concentração do aditivo, da estrutura e propriedades da matriz polimérica e polímero condutor. O limiar de percolação deve ser o menor possível de maneira a preservar as propriedades reológicas e mecânicas do polímero isolante e reduzir custos do material final. O limiar de percolação está representado na curva de condutividade em função da concentração de aditivo condutor (Figura 7) [46]. Observa-se na região não percolativa (Região A), isto é, região em que as concentrações de polímero condutor estão abaixo do limiar de percolação, a condutividade elétrica da mistura é essencialmente igual à da matriz do polímero isolante. Nesta condição, as partículas do polímero condutor estão dispersas isoladamente na matriz. Quando a quantidade de polímero condutor aumenta, atinge-se o limiar de percolação do sistema. Para esta situação, as partículas do polímero condutor aproximam-se formando uma rede condutora por onde ocorre a movimentação de portadores de carga. A partir desta concentração, ocorre um aumento da condutividade em função da fração de polímero condutor na mistura. A região contínua de aumento de condutividade (região B) é denominada região de percolação. Se a concentração de polímero condutor na mistura continuar sendo aumentada, poderá ser atingido valor de condutividade igual à do polímero condutor puro (região C) [47].

Figura 7 - Curva clássica da Teoria da Percolação, relacionando a condutividade de um material polimérico em função da fração volumétrica do aditivo condutor



Fonte: [46, 47].

Vários procedimentos têm sido empregados para diminuir o limiar de percolação de misturas condutoras. Estes métodos baseiam-se na otimização das condições do processo de fabricação, dispersão e distribuição do polímero condutor na matriz do polímero isolante, entre outros.

2.1.2.3 Misturas com solventes comuns

Esta técnica consiste na solubilização de polímeros condutores em polímeros isolantes em um solvente comum. Neste processo, a solubilidade da mistura é muito importante, uma vez que esta pode variar de acordo com a estrutura química do polímero e sua afinidade com o solvente utilizado, podendo ocorrer separação de fases. Os polímeros são dissolvidos em um solvente comum e a solução polimérica é vazada em um substrato. O solvente é então evaporado, produzindo um filme cuja espessura depende da viscosidade da solução. A condutividade elétrica das misturas obtidas por solução é dependente da capacidade do polímero condutor em se dispersar no solvente, juntamente com sua compatibilidade com o polímero isolante. No entanto, a polianilina dopada com ácidos minerais são praticamente insolúveis na maioria dos solventes orgânicos e também imiscíveis quando misturados com polímeros isolantes [2, 45, 52, 55].

A possibilidade de preparar polianilina solúveis em solventes orgânicos e compatíveis com muitos elastômeros e matrizes termoplásticas permitiu a produção de uma variedade de misturas de polímeros condutores de eletricidade com menores limiares de percolação (abaixo de 5% v/v) [52]. Assim como comentado anteriormente, a dispersão da polianilina em solventes orgânicos, bem como em matrizes de polímeros isolantes pode ser melhorada pela inserção de contra-íons funcionalizados na cadeia polimérica condutora [2, 23, 45, 52].

Na Tabela 2 estão destacados alguns estudos de misturas de polímeros condutores e polímeros isolantes. A eficácia da proteção anticorrosiva também foi largamente estudada pelos autores, em que concluíram, de maneira geral que a PANI pode proteger superfícies metálicas de Fe, Cu, Al, por diferentes mecanismos propostos. A PANI equilibra o potencial do metal em sua região passiva devido a formação de uma camada protetora de óxidos, a qual diminui a dissolução metálica [65, 66, 75]. Em Alumínio, que não formam camadas passivantes, a PANI equilibra o potencial do metal em uma faixa onde a dissolução metálica é reprimida. Para todos os estudos, a proteção corrosiva da PANI está relacionada com a formação de um par galvânico entre o substrato metálico e a matriz polimérica [52].

Baldissera *et al.* [34] investigaram o uso da PANI para preparação de revestimentos orgânicos com desempenho na proteção contra incêndio. Neste estudo, foi demonstrado que a PANI dopada pode melhorar a proteção contra incêndio dos revestimentos, o que pode ser atribuído à maior fonte de carbono fornecida pelo polímero na tinta. Além disso, a PANI dopada com HCl pode atuar como fonte ácida na formulação, o que também favorece a proteção ao fogo do revestimento. O melhor desempenho de resistência ao fogo foi apresentado pelo revestimento cuja tinta foi formulada com 10% PANI e 10% Polifosfato de Amônio (APP) e o melhor desempenho anticorrosivo foi apresentado com a carga de 5% de PANI. A tinta que proporcionou a melhor proteção ao fogo não foi a que apresentou melhor proteção à corrosão; isso pode ser atribuído à maior quantidade de pigmento no revestimento, aumentando sua permeabilidade e facilitando o processo de corrosão do material a ser protegido. Se faz importante colocar que todos os estudos mencionados foram realizados pelo processo de deposição [8, 11, 65] ou mistura física [7, 9, 10, 12, 13, 39, 66, 75, 77, 78], em sistemas à base solvente orgânico, que vem refletir que, dentre várias publicações sobre a aplicação da PANI na forma de filmes, são poucas as propostas com rotas de polimerização em meio aquoso para uso em tintas base água. É importante destacar que esta técnica, embora apresente vantagens no processamento da PANI, pode apresentar alguma restrição de uso futuro devido a sua toxicidade e à presença de altos VOC's (Compostos Orgânicos Voláteis).

Tabela 2 - Estudos realizados objetivando o desenvolvimento de revestimentos com PANI

(continua)

Autores	Reagentes	Processo	Mistura	Sistema/ Substrato	Eficiência Anticorrosiva
Chang <i>et al.</i> (2012) [9]	APS, P ₂ O ₅ , 4-carboxibutil) trifenilfosfônio, Brometo NMP, HCl, NMP, MMT, NH ₄ OH, Grafite, Polímeros: ABA; PPA	Esfoliação e funcionalização do grafite com ABA em um meio PPA / P ₂ O ₅	Deposição de filme	Base solvente/ aço polido	A eficiência anticorrosiva foi destacada pelas excelentes propriedades de barreira contra O ₂ e H ₂ O em comparação com PANI e PANI / composições de argila.
Sheng <i>et al.</i> (2016) [10]	Grafite Natural, H ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , KMnO ₄ , HCl, NaCl, PPD, H ₂ O ₂ , Etanol, APS, ANI, NMP Polímeros: OS	Preparação de Nano compósitos funcionalizados de grafeno PGO/PANI por polimerização redox <i>in situ</i> da anilina	Tinta Pronta + Nanocompósito preparado	Base água/aço	A eficiência anticorrosiva aumenta de 85,16% para 99,9%,
Mobin <i>et al.</i> (2017) [11]	ANI, N-etilanilina, acetato de zinco dihidratado, NaOH, HCl, NaCl e NMP APS, Polímeros: resina epóxi	Síntese de poli (NA-co-N-etilanilina) /ZnO via polimerização química oxidativa com APS	Resina Epóxi + Nanocompósito preparado	Base solvente/ aço polido	A eficiência anticorrosiva ficou entre 89% a 96%.

Tabela 2- Estudos realizados objetivando o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos com PANI
(continuação)

Autores	Reagentes	Processo	Mistura	Sistema/ Substrato	Eficiência Anticorrosiva
Alvi <i>et al.</i> (2015) [12]	ANI, APS, NaOH, HCl, NN dimetilformamida, ZnO	Nanocompósito ZnO-PANI foi quimicamente sintetizado pela polimerização oxidativa de anilina usando APS	Deposição de filme	Base/Aço e Alumínio	Nanocompósitos impediram a corrosão
Ates <i>et al.</i> (2015) [13]	ANI, Py, ácido oxálico, óxido de titânio (IV) (TiO ₂), (NaCl), (HNO ₃), (NaOH), Polímeros: resina epóxi e etanol. Acetonitrilo e acetona	Nano filmes de Py, PANI, Py/TiO ₂ , PANI/TiO ₂ foram electropolimeri- zados em eletrodo Al 1050	Resina Epóxi + Nanocom- posito preparado	Base Solvente/ Alumínio 1050	A eficiência anticorrosiva ficou entre 96,4% a 97,4%.
Almazán <i>et al.</i> (2015) [14]	APS, HCl, ANI, DBSA, mistura de isômeros, tolueno, metanol, Polímeros: SBR	PANI/SBR PANI/DBSA foi obtido por método de fundição em solução	SBR + PANI dopada	Base solvente/ aço carbono	PANI-DBSA evita a formação de ferrugem a partir da exposição atmosférica
Souza (2007) [15]	PANI, CSA, m-cresol	PANI(CSA)- dissolvido e filtrado em m-cresol	PMMA + PANI dopada em CSA	Base solvente/ Fe, Cu, Ag	PANI(CSA)-PMMA garantem potencial mais positivo que os substratos nus de Fe, Cu e Ag.

Tabela 2- Estudos realizados objetivando o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos com PANI
(continuação)

Autores	Reagentes	Processo	Mistura	Sistema/ Substrato	Eficiência Anticorrosiva
Hosseini <i>et al.</i> (2019) [16]	CeO ₂ , ANI, APS, PVP, SDS, MBT, Etanol, NaCl, HCl, Amina	Nanocompósitos CeO ₂ @PANI@MTB com estrutura de núcleo duplo	Epoxy + CeO ₂ @PANI@MTB	Base Solvente/ Aço	Alta índice de impedância com 1% de CeO ₂ @PANI@MTB
Liu <i>et al.</i> (2020) [17]	PANI, SSA, C ₅ H ₁₁ Br e C ₁₂ H ₂₅ Br, IPA, DMF, Xileno, NaCl, Acetona, KBr	N-Alquilação da PANI dopada SSA	Epoxy + PANI-SSA (C ₅ H ₁₁ Br e C ₁₂ H ₂₅ Br)	Base Solvente/ Liga 5083 Al	Forte adesão e alto valor para impedância
Motlatle <i>et al.</i> (2018) [18]	HCl, Acetona, NMP, ANI, APS, MMT, Poliamida	PANI-Argila foi sintetizado in situ por polimerização oxidativa, diluído em NMP e misturado na matriz Epóxi	Epóxi + PANI-MMT	Base Solvente/ Aço	O compósito PANI-MMT/Epóxi promoveu melhorias nas propriedades mecânicas e anticorrosivas na Epóxi.
Shi <i>et al.</i> (2019) [19]	APS, H ₂ SO ₄ , HCl, TEOS, ANI, m-cresol, NH ₄ OH, Etanol, CSA, THF	SiO ₂ encapsulada no invólucro de PANI e misturada em resina de silicone	Silicone-SiO ₂ @PANI	Base Solvente/ Aço	Silicone-SiO ₂ @PANI apresentou um filme passivo com resistência a corrosão 5X a maior que o revestimento de silicone.
Situ <i>et al.</i> (2019) [20]	ANI, HCl, APS, NMP, TiN, NaCl, Acetona, Etanol, Poliamida	PANI-TiN sintetizada por polimerização por oxidação química	PANI-TiN/ Epóxi	Base Solvente/ Aço	“Efeito labirinto” de TiN e sinérgico da PANI/Epóxi provoca a passivação do aço
Sumi <i>et al.</i> (2020) [21]	ANI, FeCl ₃ .6H ₂ O, APS, HCl, NaCl, H ₃ PO ₄	Polimerização in situ PANI-Fe ₂ O ₃ e misturado na matriz	Resina Alquídica	Aço	Efeito anticorrosivo devido a passivação do aço atribuído ao PANI-Fe ₂ O ₃

Tabela 2- Estudos realizados objetivando o desenvolvimento de revestimentos com PANI
(conclusão)

Autores	Reagentes	Processo	Mistura	Sistema/ Substrato	Eficiência
Baldissera <i>et al.</i> (2019) [34]	ANI, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PSA, HCl,	PANI-ES sintetizada por polimerização por oxidação química e misturado na resina Epoxi	PANI- ES, PANI- ES/APP /Epoxi	Base Solvente/ Aço	Potencial proteção contra fogo com 5% de PANI-ES e proteção anticorrosiva com 10% de PANI-ES e PANI-ES/APP
Souza (2007) [15]	PANI, m-Cresol, PMMA	Dissolução da PANI em m-Cresol e misturada em PMMA	PANI, m - Cresol, PMMA	Base Solvente/ Fe, Cu, Ag	Canforsulfonato- complexo metálico, como segunda camada protetora anticorrosiva para Fe e Cu
Situ <i>et al.</i> (2019) [20]	ANI, HCl, APS, NMP, TiN, NaCl, Acetona, Etanol, Poliamida	PANI-TiN sintetizada por polimerização por oxidação química	PANI- TiN/ Epóxi	Base Solvente/ Aço	“Efeito labirinto” de TiN e sinérgico da PANI/Epóxi provoca a passivação do aço
Sumi <i>et al.</i> (2020) [21]	ANI, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, APS, HCl, NaCl, H_3PO_4	Polimerização in situ PANI- Fe_2O_3 e misturado na matriz	Resina Alquídica	Aço	Efeito anticorrosivo devido a passivação do aço atribuído ao PANI- Fe_2O_3

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

2.1.2.4 Polimerização química *in situ* de anilina em um polímero

A polimerização *in situ* consiste na obtenção de uma mistura em uma única etapa, em que a polimerização da anilina ocorre na presença de nanopartículas de polímero isolante disperso em água (látex polimérico). Neste procedimento, o polímero isolante é disperso em uma fase aquosa contendo anilina, agentes oxidantes e ácidos funcionalizados. A utilização deste método encontra-se descrita na literatura para preparação de misturas da PANI com diversos polímeros em dispersão aquosa: epóxi [15, 29, 79, 32], alquídica [16], e vinílicos/acrílicos, tais como Poliestireno (PS) [80], Poli(metacrilato de metila) (PMMA) [20, 21], Poliacetato de Vinila (PVAc) [18], Poliacrilamida (PAM) [81], Poli(metacrilato de metil-co-acrilato de butila) P(MMA/BA/AA) [33].

Chwang e Col. [82], prepararam blendas de PANI.DBSA/PU pelos métodos de mistura em água e polimerização *in situ* da ANI.DBSA na presença de PU. Observaram que a condutividade elétrica da blenda obtida aumentou linearmente com adição de PANI, com condutividade elétrica de 10^{-8} S.cm⁻¹ para concentrações de 17 %m de PANI. Por outro lado, a mistura preparada por polimerização *in situ* atingiu um limiar de percolação em 10 %m de PANI, atingindo valores de 10^{-3} S.cm⁻¹ para concentrações de 17% de PANI.

A abordagem de polimerização *in situ* da PANI vem despertando maior interesse por permitir a formação de uma morfologia ‘core-shell’, que consiste em núcleos de partículas poliméricas isolantes (core) recobertas por uma fina camada de polímero condutor (shell). Essas misturas podem preservar as propriedades mecânicas da matriz (polímero isolante) com a condutividade elétrica próxima a da PANI, em baixas concentrações de PANI. Recentemente, as pesquisas estão focadas na produção de partículas ‘core shell’ eletricamente condutoras na faixa de tamanho de 30-90 nm de diâmetro por polimerização oxidativa *in situ* de anilina na presença de látex de polímero sintetizado anteriormente por polimerização em emulsão radicalar de monômeros vinílicos/acrílicos [83, 84, 85].

Yang e Ruckenstein [86] e Ruckenstein e Sun [87] relataram a preparação de misturas de polímeros condutores por meio de uma polimerização *in situ* direta de anilina na solução de polímero isolante. Neste procedimento, a polimerização oxidativa da anilina é realizada pela adição de uma solução aquosa de um agente oxidante em uma emulsão concentrada contendo um tensoativo contra-íon, anilina e solução de polímero isolante. Após um tempo de reação, as misturas foram obtidas por coprecipitação do polímero condutor e da matriz polimérica isolante (Ruckenstein e Yang 1993 [88]; Ruckenstein e Sun 1995 [87]; Yang e Ruckenstein 1993 [86]; Sun e Ruckenstein 1995 [89]). Usando este procedimento, vários elastômeros, termoplásticos

de engenharia e commodities e resinas termofixas foram usados como matrizes poliméricas para obter misturas de polianilina (Lee *et al.* [90]; Lee, Kim, e Kaang [91]; Lee *et al.* [92]; Vicentini *et al.* [93]; Xie, Ma e Guo [62]; Soares *et al.* [94]).

Na Tabela 3, apresenta-se uma revisão de artigos publicados de polímeros condutores dispersos em sistema base água, onde a técnica da polimerização *in situ* se faz presente.

Tabela 3 - Trabalho na literatura com uso de PANI em emulsão

(continuação)

Autores	Método de Polimerização	Tipo de PANI	Polímero	Substrato	Resultado
Bagherzadeh <i>et al.</i> (2010) [29]	Emulsão em batelada	Nano-PANI- Sal	Epóxi	Aço	Conferiu melhor adesão e proteção por salt spray que o mesmo revestimento sem PANI
Bhanvase e Sonawane (2010) [79]	Emulsão em batelada alimentada	PANI	Alquídica	Aço	Filme homogêneo com desempenho de adesão ao metal, conferindo propriedades anticorrosivas
Bilal <i>et al.</i> (2015) [32]	Emulsão em batelada	PANI	n.i	Aço	Nova abordagem para polimerização oxidativa da PANI-sal (DBSA/H ₂ SO ₄) conferindo alto desempenho anticorrosivo no aço.

Tabela 3 - Trabalho na literatura com uso de PANI em emulsão
(continuação)

Autores	Método de Processamento	Tipo de PANI	Polímero	Substrato	Resultado
Elhalawany <i>et al.</i> (2014) [31]	Síntese da PANI via oxidação química e polimerização em emulsão adicionada do PVAc	PANI	PVAc	Aço Alumínio Estanho Plástico Vidro	Tinta PVAc emulsionada de alta performance anticorrosiva e propriedades físico-mecânicas.
Ullah <i>et al.</i> (2014) [95]	Síntese de polianilina dopada com Cloreto de Cu II por polimerização em emulsão inversa	PANI-BASE	n.i	n.i	Mostram que a polianilina foi coordenada com cloreto de Cu II.
Park <i>et al.</i> (2003) [27]	Polimerização em emulsão - <i>core-shell</i>	PANI	PMMA	n.i	O núcleo condutor melhorou as propriedades eletroreológicas e simplificou o método de preparação dos materiais ER sem doping e processos de desdobramento.
Medeiros <i>et al.</i> (2005) [28]	Polimerização em emulsão - <i>core-shell</i>	PANI	PMMA	n.i	Partículas <i>core-shell</i> produzidas por polimerização em emulsão do PMMA revestido por PANI
Sun <i>et al.</i> (2020) [96]	Síntese de Polianilina com Ácido Poliestireno Sulfônico reticulado com DVB	PANI	Epóxi	Aço	PMHS/DVB contribuíram para a hidrofobicidade do sistema. Corrente de corrosão reduzida em 5X.

Tabela 3 - Trabalho na literatura com uso de PANI em emulsão
(conclusão)

Autores	Método de Processamento	Tipo de PANI	Polímero	Substrato	Resultado
Cruz-Medina <i>et al.</i> (2020) [80]	Polimerização em emulsão – core-shell	PANI	STY	n.l	Core-shell (STY/PANI) formado com potencial aplicação como sensor químico.
Bertuoli <i>et al.</i> (2019) [33]	Polimerização em emulsão – core-shell – polimerização in situ da ANI	PANI	MMA/BA/ AA	Aço	Efeito de passivação e Rc mais altos que o polímero puro.
Xiao (2018) [97]	Polimerização em emulsão – polimerização in situ da ANI em suspensão GO	PANI	Epóxi- Acrilato	Aço	PAGO promoveu a barreira catódica e aumentou o tempo de proteção do PAGO-ZWC
Zhu <i>et al.</i> (2019) [98]	Polimerização in situ da ANI na superfície de GO	PANI	Epóxi	Aço	GO/PANI/WEP Efeito sinérgico GO Barreira física e PANI condutor promoveu resistência a corrosão superior ao Epóxi puro.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A revisão bibliográfica realizada apresenta diversos estudos de processamento e aplicação da PANI em sistemas aquosos a partir de 2003. Nos primeiros estudos, Park *et al.* [27], investigou o comportamento eletrorreológico da PANI encapsulada por PMMA, concluindo com a produção de core-shell PANI/PMMA com reduzida condutividade elétrica ($<10^{-9}$ S.cm⁻¹), destas partículas quando comparadas com as partículas de PANI ($1,8 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹), provavelmente em função da casca isolante. Medeiros *et al.* [28], estudou a polimerização em emulsão em duas etapas, com um núcleo de látex de PMMA, com partículas de PANI depositadas na superfície das partículas do látex. As partículas de PANI ‘deformaram’ as partículas primárias do látex, mas os resultados parecem ser promissores como partículas eletrorreológicas.

Estudos posteriores de Bagherzadeh *et al.* [29], Bhanvase e Sonawane [79], Elhalawany *et al.* [31] e Bilal *et al.* [32] pela polimerização em emulsão da PANI em batelada, dispersas em uma matriz polimérica (epóxi, alquídica e PVAc) conseguiram eficácia anticorrosiva e melhorias nas propriedades físico-mecânicas do filme, como adesão ao substrato. Xiao [97], por polimerização *in situ*, desenvolveu um composto de óxido de grafeno-polianilina (PAGO) com boa dispersão em água em um sistema epóxi e PANI incorporada na superfície do grafeno. Esses autores demonstraram que ao composto de óxido de grafeno-polianilina facilitou a dispersão em água da PANI, aumentando a condutividade elétrica da mistura obtida. Além disso, a presença do PAGO na mistura aumentou significativamente o desempenho da barreira catódica e o tempo de proteção pela aceleração da transferência de elétrons entre as partículas de zinco, induzindo a difusão para H₂O, O₂ e eletrólitos fora substrato de aço. Estes resultados indicaram que o PAGO é mais adequado como inibidor anticorrosivo para revestimentos à base de água do que aqueles à base de zinco. Zhu *et al.* [98], também pesquisaram a síntese do composto óxido de grafeno/polianilina (PAGO) via polimerização *in situ*. Os compósitos de resina epoxi base água contendo PAGO apresentaram excelente capacidade de dispersão de água, propriedades eletroquímicas notáveis, excelente efeito de barreira à água e estabilidade, o que os tornou apropriados como inibidores de corrosão para revestimentos anticorrosivos à base de água.

Bertuoli *et al.* [33] preparou nanopartículas coloidais de polímero em base água compostas por poli(metacrilato de metila), poli(acrilato de butila) e poli(ácido acrílico), como ‘núcleo’ (P(MMA/BA/AA)); e polianilina (PANI) dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), como ‘casca’. A síntese via polimerização em emulsão consistiu em duas etapas. Na primeira etapa, as partículas P(MMA/BA/AA) foram obtidas em um processo semi-contínuo por polimerização em emulsão de radicais livres, seguido por uma segunda etapa onde ocorreu

a polimerização oxidativa química de monômeros de anilina acima das superfícies das partículas ‘núcleo’. Foi observado no substrato aplicado com o filme produzido a obtenção de camadas passivas para proteção da superfície do aço carbono fosfatado contra corrosão.

No trabalho de Sun *et al.* [96], a polianilina (PANI) foi usada como aditivo anticorrosivo e a resina epóxi à base de água (EP) como formadora de filme material para preparar revestimentos anticorrosivos em aço. Poli(metil-hidrosiloxano) (PMHS) com baixa energia superficial e divinilbenzeno (DVB) como agente de reticulação foram usados para modificar os revestimentos. A superfície dos revestimentos após a modificação da superfície tornou-se hidrofóbica, compacta e uniforme, e o desempenho anticorrosivo desempenho melhorou significativamente. Compósitos core-shell de poliestireno-polianilina foram sintetizados por Cruz-Medina *et al.* [80], em 2020, usando um monômero bifuncional (benzenamínio 4-estirenosulfonato) como interface, para a síntese do núcleo, onde este monômero permitiu a estabilização do estireno polimerizações em emulsão, desempenhando a função de um tensoativo reativo convencional. Em seguida, a polimerização *in situ* da anilina na presença do látex foi conduzida para a obtenção da casca. Foi obtido um sistema em que o núcleo é formado por um copolímero de estireno e estirenosulfonato e o shell é polianilina com dois agentes de dopagem. Importante destacar que o ‘core-shell’ foi avaliado, demonstrando resultados promissores para o projeto de sensores eletroquímicos.

Entre os procedimentos de preparação de misturas envolvendo polímero condutor e isolante relatados na literatura, serão abordados, neste trabalho, a mistura de PANI em um polímero acrílico estirenado (PABS) com características de alto desempenho de adesão devido ao uso de monômero funcional a base de silano e boa formação de filme devido a sua baixa Tg, que tem como objetivo obter um látex semiconductor com boas propriedades de formação de filme para uso como recobrimento, preparados através de mistura física dispersos em meio aquoso e polimerização *in situ* da anilina na presença do polímero isolante, PABS, também em meio aquoso.

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão é um processo amplamente utilizado para produzir resinas à base de água. Este processo heterogêneo de polimerização por radicais livres envolve a dispersão do monômero hidrofóbico em uma fase aquosa contendo agentes tensoativos (emulsificantes) por meio de agitação mecânica formando gotas de monômero com diâmetro médio em torno de 1-10 micrômetros. A esta dispersão inicial de gotas micrométricas, é

adicionada uma solução aquosa de iniciador hidrossolúvel, tais como persulfato de sódio e/ou persulfato de potássio. O excesso de surfactante, acima da concentração micelar crítica (cmc) em água, faz com que o emulsificante, acima da cmc, forme agregados de 2-5 nm de diâmetro, conhecidos por micelas. Estas micelas, cujo interior é hidrofóbico e presente em grande número no meio reacional, apresentam uma área interfacial com a água muito elevada. Desta forma, os oligoradicaís formados na fase aquosa pela decomposição do iniciador e posterior reação com a pequena fração de monômero em água, entram nas micelas dando início a formação de partículas de polímero, etapa essa conhecida como nucleação. Essas partículas de polímero crescem com o tamanho com o progresso da polimerização e a absorção do monômero disperso nas gotas de monômero. Agentes tensoativos típicos incluem tensoativos iônicos e não iônicos e coloides protetores (por exemplo, hidroxietil celulose e álcool polivinílico), que podem ser fisicamente adsorvidos ou quimicamente incorporados na superfície da partícula, evitando a perda de estabilidade das partículas do látex [99]. A polimerização em emulsão é normalmente realizada em reações envolvendo monômeros vinílicos e ou acrílicos passíveis de serem polimerizados via radicais livres, tais como: acrilato de butila, estireno, acrilonitrila, ésteres de metacrilato, acetato de vinila, butadieno e cloreto de vinila.

2.2.1 Desenvolvimento tecnológico

A polimerização em emulsão foi utilizada, pela primeira vez em escala industrial, após a segunda guerra mundial, para produzir borrachas sintéticas a base de estireno e butadieno [100]. E, nos dias atuais, encontra uma ampla gama de aplicações e mantém o interesse dos pesquisadores, principalmente por sua característica de sustentabilidade ambiental, baixo risco operacional e altos pesos moleculares [101]. Para aplicação em tintas, apresentamos abaixo um pequeno histórico do desenvolvimento tecnológico:

1ª Geração – não solvente (1934): a primeira emulsão sintética comercial para uso em tintas foi uma dispersão aquosa de poli (acetato de vinila) (PVAc): polímero com baixa resistência a alcalinidade. Devido a estas características encontrou seu maior uso em adesivos, pois a aplicação em tintas foi limitada pela ocorrência de saponificação, devido à baixa resistência a hidrólise [102].

2ª Geração - livre de plastificante (1955): o desenvolvimento do processo de copolimerização e o uso de coloides protetores, permitiram o uso da emulsão de PVAc em sistemas com maior alcalinidade. Primeiro os coloides protetores reduziram a temperatura mínima de formação de filme (TMFF) do então homopolímero PVAc, depois o pela introdução de um co-monômero

com Tg ainda mais baixa que a Tg do PVAc, que se situa entre 25-30°C, resultando no que foi chamado de plastificação interna [102].

3ª Geração - resistência a alcalinidade (1965): o grande marco do período foi a polimerização de ésteres de ácido acrílico e a copolimerização, principalmente com estireno, que promoveu resistência a alcalinidade, resistência a água e melhor estabilidade [102].

4ª Geração – reticulação e adesão úmida (1980): período marcado com novas legislações ambientais e crescimento da substituição de tintas base solvente por base água, busca de látex com características similares a tintas base solvente: melhoria de brilho, melhoria da resistência a água, da resistência ao *blocking* (fenômeno que ocorre quando uma película e/ou filme é transferida para o verso do substrato que está em contato, provocando defeitos no desempenho). Estas melhorias em desempenho foram possíveis devido a introdução de monômeros funcionais como silanos, EGDMA, novas tecnologias de polimerização como core-shell e promotores de adesão úmida, como compostos de acrilato, maleatos, alquil ou éster vinílico que possuem grupos amino, acetoacetato, ureia, tioureia ou grupos de ureia cíclica, em função da formação de ligações de hidrogênio e pela interação ácido-base com o substrato. A adesão úmida pode ser obtida agregando aminas funcionalizadas em dispersões acrílicas [102].

5ª Geração – *eco-friendly* (2000): este período teve o avanço de regulamentação sobre o VOC, baixo odor e novos processos de obtenção de látex baseados na nanotecnologia e *self-healing* (capacidade de restabelecer suas propriedades originais automaticamente e autonomamente mesmo após sofrerem dano térmico ou mecânico [50, 102, 103]).

A mudança de tecnologia ao longo dos anos resultou em um aumento da funcionalidade e melhor desempenho em vários seguimentos industriais aumentando o uso e a diversidade de aplicação das emulsões poliméricas.

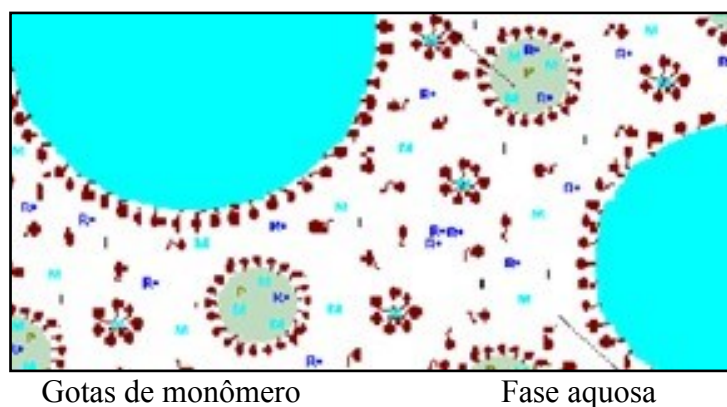
2.2.2 Mecanismo da polimerização em emulsão

O mecanismo da polimerização por adição em emulsão é mais complexo que na técnica de solução ou suspensão. Harkins, em 1945, foi o primeiro cientista a elaborar uma teoria na qual procurava explicar qualitativamente os fenômenos envolvidos nesse tipo de polimerização [104]. Posteriormente, Smith e Ewart [105] complementaram o modelo proposto, em 1948, de forma quantitativa. Quando se adiciona o emulsificante em água, uma pequena quantidade se dissolve, enquanto que a maior parte fica agrupada na forma de micelas (isso ocorre quando a concentração de emulsificante está muito acima da concentração micelar crítica) e há um equilíbrio dinâmico entre as fases aquosas e micelar. As micelas podem se

orientar na forma de bastonetes ou esferas, de maneira que a parte lipofílica (apolar) é orientada para o interior e a parte hidrofílica (polar) é direcionada para fora do agregado. O número e tamanho das micelas dependem da estrutura química do emulsificante e da sua concentração na fase aquosa. Aumentando a concentração, aumenta o número de micelas, o que significa um grande aumento na área interfacial entre a fase aquosa e as micela [99, 100, 104, 108]

Quando o monômero insolúvel ou parcialmente solúvel em água é adicionado, a maior parte forma gotas, uma pequena parte se dissolve no meio aquoso, enquanto uma parte também pequena, mas significativa, se encaminha para as micelas. Cada micela inchada tem tamanho que varia entre 2 a 5nm, enquanto as gotas de monômero são da ordem de 1 -10 μm . O tamanho das gotas de monômero depende da agitação, do tipo de fluxo formado, da razão entre o diâmetro do agitador e o vaso de polimerização, da concentração e tipo de emulsificante. A concentração de micela no meio reacional é na ordem de 10^{17} - 10^{19} por cm^3 e as gotas de monômeros entre 10^{10} – 10^{11} por cm^3 [89]. O iniciador está dissolvido na fase aquosa onde os radicais são formados pela decomposição do iniciador. O lócus principal de nucleação de partículas de polímero se encontra nas micelas. A Figura 8 demonstra a heterogeneidade do sistema inicial com quatro fases distintas: gotas de monômero, micelas, partículas de polímero e fase aquosa [100].

Figura 8 - Polimerização em emulsão
Partículas de Polímero



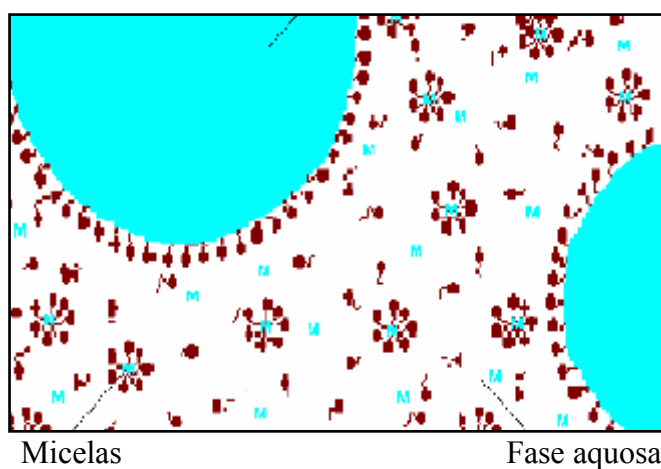
Micela

Fonte: [100, 109].

Em 1945, Harkins dividiu a reação de polimerização em emulsão em três intervalos [104]: Intervalo I: ilustrada pela Figura 9, é caracterizada pela presença de: monômeros (dissolvidos no meio, no interior das micelas e nas gotas estabilizadas pelo tensoativo), emulsificante (presente nas micelas, solubilizado na fase aquosa e adsorvida na gota de

monômero). O iniciador se decompõe termicamente no meio aquoso, ou através de uma reação de oxirredução, formando radicais livres, que iniciam a polimerização. Ao entrar um radical em uma micela ocorre a reação deste com o monômero presente no interior da micela, formando uma cadeia de polímero e tornando esta micela em uma partícula polimérica. Esse período é caracterizado pela nucleação de novas partículas e pelo aumento da taxa de reação pelo aumento do número de partículas [100, 104, 107, 109].

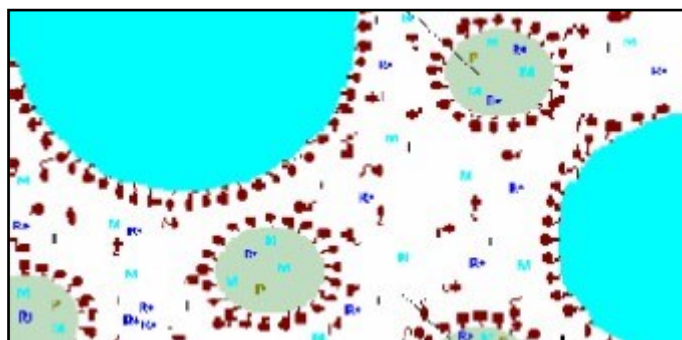
Figura 9 - Polimerização em emulsão: Intervalo I
Gotas de Monômero



Fonte: [100, 109].

Intervalo II: neste intervalo, representado na Figura 10, não existem mais micelas, apenas água, gotas de monômeros e partículas poliméricas. Ocorre o crescimento do tamanho de partículas e uma redução no número e tamanho das gotas de monômeros que vão migrando das gotas para as partículas onde ocorre a polimerização. A concentração de monômero e o número de partículas são constantes nesta fase, desta forma a taxa da reação também permanece constante [100, 104, 107, 109].

Figura 10 - Polimerização em emulsão: Intervalo II
Partículas de Polímero

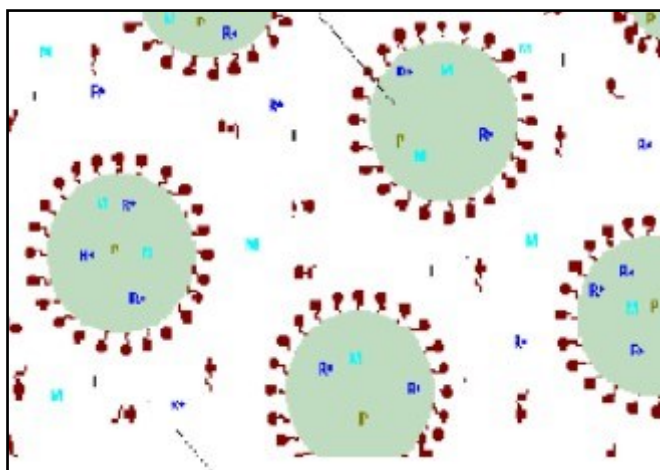


Gotas de monômero Fase aquosa

Font-e: [100, 109].

Intervalo III: neste estágio, ilustrado na Figura 11, ocorre a finalização da polimerização com o desaparecimento das gotas de monômeros. A polimerização segue no interior das partículas. Estão presentes as partículas poliméricas e água. O número de partículas e o tamanho de partículas permanecem constantes, enquanto a taxa da reação vai diminuindo à medida que a demanda de monômero vai reagindo [100, 107, 104, 109].

Figura 11 - Polimerização em emulsão: Intervalo III
Partículas de Polímero



Fase aquosa.

Fonte: [100, 109].

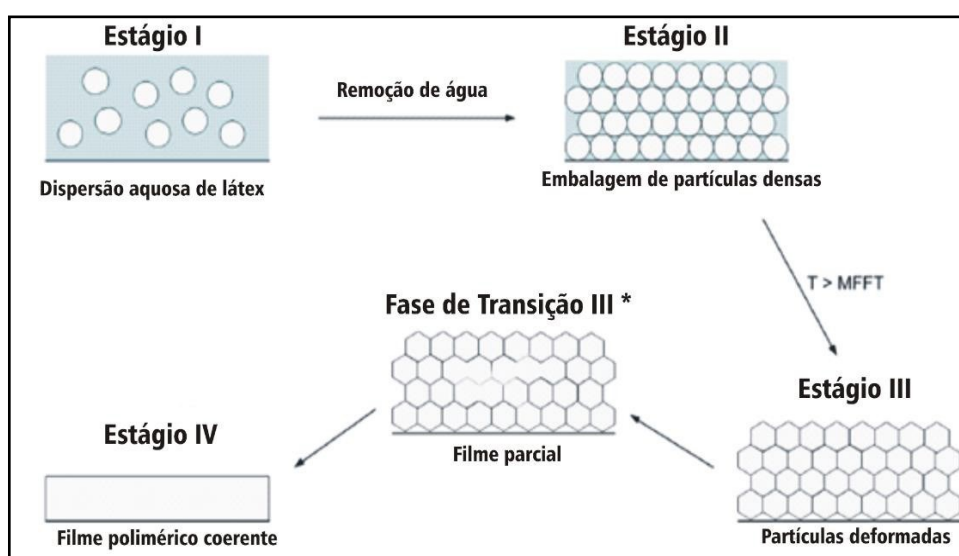
2.2.3 Mecanismo de formação de filme

Quando o látex é colocado sobre um substrato e a evaporação da água é permitida, um filme contínuo e homogêneo é formado em condições apropriadas. Este processo é chamado de formação do filme [110, 111]. A formação de filme de uma dispersão aquosa é

significativamente mais complexa que filmes formados por polímeros em solução [102]. Trata-se de um fenômeno físico, sem nenhuma alteração na composição química.

O mecanismo de formação de filme ocorre em várias etapas [102, 112]. Durante a etapa de secagem de uma dispersão polimérica em água, ocorre conjuntamente a formação do filme deste látex. Neste processo a água evapora, as partículas poliméricas se aproximam umas das outras, ocasionando uma espécie de empacotamento das partículas. A água continua evaporando, a capilaridade e as forças de tensão superficial pressionam as partículas umas contra as outras e, acima da temperatura mínima de formação de filme (TMFF), causa a deformação das partículas. Até este ponto, ainda é possível ver os limites de área de cada partícula. O último estágio do processo de formação de filme consiste na interdifusão das partículas através das cadeias que formam as fronteiras e as partículas coalescem formando um filme contínuo [102, 113, 114]. A Figura 12, procura ilustrar estas etapas:

Figura 12 - Esquema de representação das etapas de formação de filme de látex



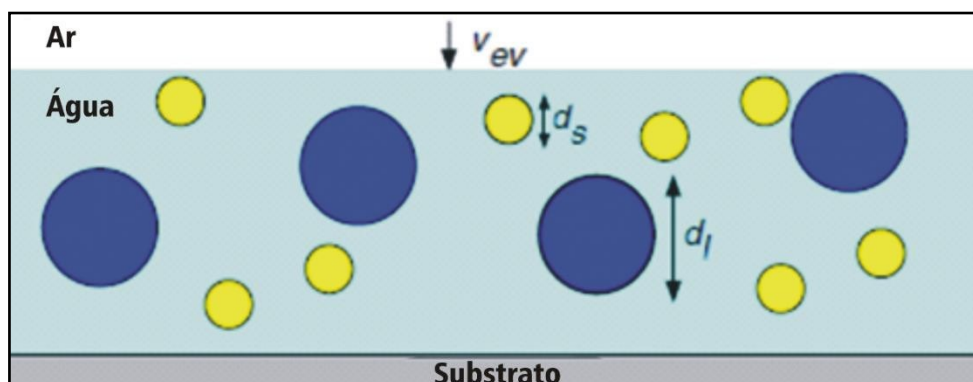
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Alguns autores discutem a existência de um estágio intermediário II* entre os estágios II e III que é caracterizado por uma disposição aleatória de partículas deformadas cercadas por espaços interativos cheios de água [111, 114]. Além disso, foram sugeridos que, partículas de látex do polímero deformadas possuindo uma superfície hidrofílica, podem formar células poliédricas separadas por camadas hidrófilas (estágio de transição III*) [110, 114]. Devido ao fato de que os componentes solúveis em água, como emulsionantes e sais, são depositados nas primeiras fronteiras de partículas na forma de uma fase denominada intersticial durante a formação do filme, a película de dispersão nunca esquece completamente seu passado

particulado, mesmo à temperatura muito acima do TMFF. Consequentemente, em microscopia eletrônica, geralmente é possível discernir uma rede hexagonal ou em favo de mel, que é formada a partir das partículas anteriores. Os componentes hidrofílicos na fase intersticial são a razão pela qual as películas de dispersão e as tintas de emulsão são mais sensíveis à água do que filmes ou revestimentos à base de polímero em solução [102]. Na verdade, estas discussões indicam que o processo de formação do filme não é totalmente compreendido e que, em condições específicas, o modelo atual do mecanismo de formação de filme não é consenso [111]. É importante destacar que os mecanismos de sinterização, capilaridade e difusão mútua, apresentados aqui, têm sido os mais aceitos.

Quando um filme de látex seca e a água evapora, ocorre uma competição das partículas entre o movimento browniano e o movimento da superfície. O movimento browniano tende a distribuir as partículas coloidais uniformemente no filme de secagem, enquanto o movimento da superfície expulsa o sistema do equilíbrio. Essa competição determina a distribuição de partículas na escala de comprimento da espessura do filme [115]. Fortini *et al.* [115], demonstrou um novo mecanismo de auto-organização em misturas coloidais, que ocorre durante a evaporação do solvente. Este mecanismo separa partículas grandes e pequenas, formando um filme estratificado por tamanho. No filme formado por estratificação as partículas menores excluem as partículas maiores para a camada inferior, formando uma camada no topo do filme com as partículas menores após a secagem. Este é um efeito dinâmico, conduzido pela interface móvel ar-látex. A interface móvel causa um aumento de densidade e, portanto, um gradiente de pressão na película de secagem, e este gradiente de pressão afasta partículas maiores, a interface móvel, sendo mais rápida, empurra partículas menores para o topo do filme [115, 112]. A Figura 13 representa o mecanismo de formação de filme por estratificação das partículas.

Figura 13 - Esboço de um filme úmido contendo uma mistura coloidal de grandes partículas com diâmetro d_l e pequenas partículas com diâmetro d_s . O filme é delimitado na parte inferior por um substrato e no topo pela interface ar-água que cai com uma velocidade de v_{ev}



Fonte: [115].

Conhecidas as teorias de mecanismos de formação de filme, se faz necessário destacar que a formação do filme é uma etapa determinante na qualidade do látex e das tintas correspondentes. Diversos fatores contribuem na formação do filme, como a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, TMFF, tamanho das partículas e agentes coalescentes. Um látex com composição polimérica adequada pode apresentar desempenho negativo se não formar uma película com qualidade satisfatória [116].

2.2.4 Variáveis da composição do látex: influência no desempenho

Vários são os parâmetros que influenciam as propriedades do látex e conseqüentemente as tintas dele derivadas. O método de preparação, o tempo de preparação, a temperatura de execução, a engenharia do reator, a velocidade dos dispersores e a composição [102, 117]. De maneira geral, os componentes principais na composição das dispersões aquosas são: monômeros, iniciadores, tensoativos e aditivos auxiliares [102, 117, 118].

2.2.4.1 Monômeros

As características mais importantes na seleção da composição monomérica são: polaridade, solubilidade em água, T_g do polímero formado, reatividade, funcionalidade e aspectos ambientais. Os monômeros podem conferir propriedades distintas ao polímero, podendo ser classificados em: duros e macios, dependendo da T_g dos respectivos polímeros, estabilizantes e promotores de reticulação [102]. Neste trabalho será utilizado uma

copolimerização, onde o estireno e acrilato de butila são os monômeros principais; os monômeros auxiliares que serão usados como estabilizantes serão: ácido acrílico e a acrilamida; bem como o vinil trietoxissilano usado como promotor de *crosslinking*.

Tabela 4 - Composição monomérica e propriedades do filme

PROPRIEDADES DO FILME	CONTRIBUIÇÃO MONOMÉRICA
Durabilidade ao exterior e retenção de cor	Acrilatos e metacrilatos
Dureza	MMA, Estireno, AA e ácidos metacrílicos
Brilho	Estireno e compostos aromáticos
Flexibilidade	Acrilatos e metil acrilatos
Resistência à solventes e graxas	Metacrilatos e Acrilamida
Resistência à água	Estireno e MMA
Resistência a detergentes e à salt spray	Estireno
Resistência ao manchamento	Metacrilamida e acrilonitrilo
Resistência à álcalis e ácidos	Estireno e acrilamida

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

2.2.4.2 Iniciadores

Os principais iniciadores utilizados em polimerização em emulsão são solúveis em água. Os iniciadores mais comuns são os sais de persulfatos, como: persulfatos de amônio, persulfatos de potássio e sódio [117]. As características mais importantes dos iniciadores são: solubilidade em água, temperatura de decomposição, tempo de meia-vida e sitio ativo (iônico ou radicalar). As principais funções dos iniciadores é a geração dos radicais, iniciar e manter a polimerização, controle do tamanho de partícula e peso molecular do polímero [102]. Quando se usa o persulfato como fonte de radicais livres, através da decomposição térmica, obtém-se o radical sulfato $SO_4^{\cdot-}$. Neste trabalho será utilizado o persulfato de potássio como iniciador.

2.2.4.3 Tensoativos

São um importante componente na formulação do látex. Podem apresentar características iônica (aniônico ou catiônico) e não iônico. As principais características são: caráter iônico ou não iônico, solubilidade em água, cmc e balanço hidrofílico-lipofílico (HLB)

[102]. O papel do emulsificante na polimerização por emulsão varia durante o seu processo. Assim, são importantes na formação das partículas bem como na estabilidade das partículas poliméricas durante a reação; uma vez terminada a polimerização, os emulsificantes também contribuem para a estabilidade do látex, aumentando a vida de prateleira do látex [107]. É interessante notar que os emulsificantes usados na preparação da emulsão contribuem para que o produto final a base de látex tenha estabilidade a variações de temperatura (ciclo calor/frio), sensibilidade à água, estabilidade mecânica, brilho e cor (para aplicações em tintas). Os emulsificantes têm um papel fundamental na nucleação das partículas poliméricas e, conseqüentemente, são muito importantes no controle do tamanho da partícula. De forma geral, aumentando-se a sua concentração, diminui-se o tamanho da partícula, pois se aumenta a concentração de micelas e, conseqüentemente, aumenta-se o número de partículas formadas por nucleação micelar [107, 100].

2.2.4.4 Aditivos auxiliares

São materiais que aparecem em pequenas quantidades, mas conferem características essenciais na composição do látex: buffers, neutralizantes, antiespumantes, coalescentes e biocidas para preservação microbiana. A água é um componente igualmente importante e a variação de sua qualidade pode ocasionar problemas. Desta forma o uso de água deionizada é recomendado, pois a presença de eletrólitos reduz a estabilização eletrostática [102, 117].

2.2.5 Parâmetros e propriedades do látex para uso em tintas

Os parâmetros e propriedades chaves para dispersões poliméricas para uso em tintas são:

2.2.5.1 Conteúdo de sólidos

O conteúdo sólido é mensurado da quantidade de substância ativa presente no látex. É a proporção da massa seca da dispersão para a massa total. O conteúdo sólido é composto do polímero, dos estabilizadores e dos sais inorgânicos [102, 116].

2.2.5.2 *Coágulos*

É o termo usado para referir material polimérico precipitado na dispersão. Pode ser quantificado coletando-o em um filtro de malha definida e pesando-o, de acordo com DIN ISO 4576. Ele contém fragmentos de película, espuma seca ou agregados grosseiros de partículas de polímero, que podem ter um efeito descontínuo ou não homogêneo sobre a qualidade da película de dispersão e do revestimento [102, 116].

2.2.5.3 *Tamanho de partículas*

Esta propriedade apresenta impacto em diversas características no produto final, como brilho, poder ligante, consumo de modificador reológico (associativo), poder de enchimento no substrato, absorção e formação de filme. O que determina o tamanho de partícula é a nucleação das partículas, estabilidade do látex durante a reação, e a razão monômero/meio reacional, e está associada a quantidade e tipo do tensoativo utilizado, utilização de reação semeada, velocidade de adição/quantidade de iniciador, tipo e quantidade de monômero, e outros fatores relacionados ao processo de polimerização [102, 116].

2.2.5.4 *Tensão superficial*

A tensão superficial é dependente da polaridade do polímero, da natureza e quantidade dos co-monômeros hidrofílicos e da superfície ativa dos componentes tensoativos, tais como os emulsificantes. Este parâmetro é muito importante, pois interfere diretamente na formação do filme e no efeito de umectação do substrato [102, 116].

2.2.5.5 *Viscosidade e reologia*

As dispersões aquosas diferem das soluções em relação a viscosidade e reologia, enquanto nas soluções a viscosidade do fluxo é determinada pelo peso molecular, nas dispersões o peso molecular não interfere diretamente na viscosidade. Na reologia as soluções são newtonianas, enquanto que nas dispersões aquosas são pseudoplásticas, ou seja, a viscosidade é alterada conforme a força de cisalhamento. Nas dispersões aquosas a viscosidade é dependente do conteúdo sólido, do tamanho de partícula e da hidrofílicidade de seus co-

monômeros. De maneira geral, a viscosidade é uma função da fase aquosa, da fração de volume e do empacotamento das partículas [102, 116].

2.2.5.6 Estabilidade

A estabilidade da emulsão é uma função da quantidade de tensoativo, do tamanho da partícula e do conteúdo sólido. Devido ao rápido aumento da área superficial interna, a estabilidade da dispersão cai significativamente para um dado volume de partículas e quantidade de estabilizador à medida que o tamanho das partículas diminui. Com o aumento do conteúdo sólido, a estabilidade coloidal diminui, a interação entre as partículas aumenta devido ao alto empacotamento das partículas. De maneira geral a estabilidade pode ser afetada a diversos fatores como: stress mecânico, temperatura, eletrólitos e adição de solvente. A falta de estabilidade no látex é um efeito indesejado na formulação da tinta, que pode ser observado na forma de variações de viscosidade ao longo do tempo, coágulos, ou separação de fases [102, 116].

2.2.5.7 pH

A medida de pH tanto para o látex quanto para a tinta é um controle de estabilidade do meio. Para os látex de uso em tintas a faixa de pH varia entre 6 a 9, isto é uma consequência do fato da estabilidade do polímero, que usualmente é formado por copolimerização de ácido acrílico que é funcionalizado com grupos carboxílicos, que aumenta significativamente o pH. A razão para este efeito é a desprotonação e, portanto, contribuir com a melhoria na estabilização. O pH também tem influência na viscosidade da tinta e na qualidade da dispersão dos pigmentos.

2.2.5.8 Monômero residual

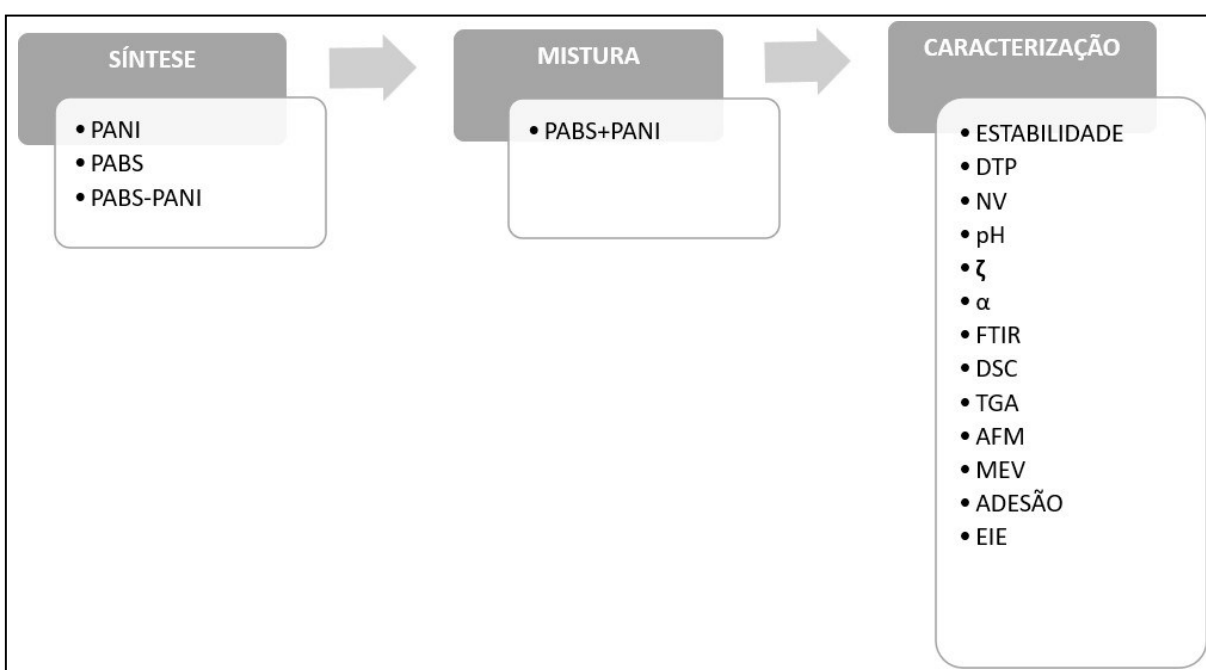
O monômero residual é o monômero que se encontra no látex após a reação de polimerização. Ou seja, a sua presença indica que uma pequena fração do monômero não foi consumida durante o processo de polimerização. A quantidade de monômero residual é função dos monômeros utilizados, estratégia de alimentação, a quantidade e tipo de iniciador e as condições da polimerização (temperatura e tempo de reação). De maneira geral, dispersões

aquosas de poli (acrilato de butila-co-estireno), podem apresentar até 10.000 ppm, e as acrílicas puras até 1000ppm. Estes valores podem não atender algumas normativas, e algumas técnicas para redução do monômero livre são recomendadas, como: processo redox, stripping, aumento da temperatura na terminação, uso de excesso de iniciador no final. O monômero residual pode ser mensurado por cromatografia gasosa.

3 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentado o processamento dos materiais, realizado mediante o método de mistura física do PABS e PANI e a síntese *in situ* da PANI sobre nanopartículas de PABS obtidas por polimerização em emulsão como também as técnicas de caracterização utilizadas em cada etapa. A Figura 14 apresenta as principais etapas experimentais envolvidas na realização deste trabalho de pesquisa.

Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental proposto



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados nas sínteses e misturas estão listados na Tabela 5, onde destacamos algumas características compartilhadas nos documentos técnicos e laudos de análises de cada fabricante.

Tabela 5 - Relação de materiais utilizados e características técnicas publicadas

MATERIAL	FABRICANTE	CAS N°	ATIVO (%)	M (g/mol)
Acrilato de Butila - BA	Basf	141-32-2	≥99,5	128,17
Estireno – STY	Innova	100-42-5	≥99,5	104,15
Ácido Acrílico - AA	Basf	79-10-7	≥99,5	72,06
Acrilamida – AAM	Air Aratrop	107-13-1	≥44,0	71,08
Silanos - SiX4	Momentive	2768-02-7	≥98,0	148,20
Persulfato de Amônio - APS	Bandeirante	7727-54-0	≥98,5	228,20
Anilina – ANI	Neon	62-53-3	≥99,0	93,13
DBSA	Oxiteno	27176-87-0	≥96,0	246,43
Poli(oxi-1,2-etanodi-il) α -sulfo- ω -(nonilfenoxi) sal de sódio	Clariant	9014-90-8	≥39,0	314,00

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

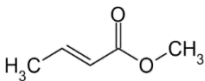
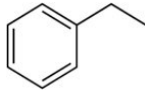
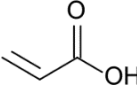
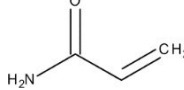
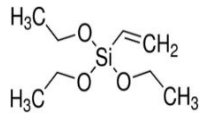
3.2.1 Copolimerização do estireno e acrilato de butila em meio aquoso - PABS

As dispersões aquosas de poli (acrilato de butila-co-estireno) serão obtidos através de polimerização em emulsão semeada. O processo se inicia pela preparação de pré-emulsão, adicionando parte da água deionizada e tensoativo – Poli(oxi-1,2-etanodi-il) α -sulfo- ω -(nonilfenoxi) sal de sódio, seguido pelos monômeros: acrilato de butila, estireno, ácido acrílico, acrilamida, trimetoxivinilsilano. Os reagentes são misturados com um agitador mecânico, a uma velocidade de 500 rpm, até dispersão completa formando a pré-emulsão, que deve ser mantido sob agitação constante. A síntese do látex foi realizada com o uso de um balão de vidro com 3 bocas com capacidade para 0,5 L, aquecido por uma manta de aquecimento e com agitação e temperatura controlados. O reator é inertizado com nitrogênio por 5 minutos, em seguida, adiciona-se o restante da água deionizada, tensoativo, e parte do iniciador, persulfato de amônio. Aquece-se o balão até 80 °C. Adiciona-se 5% da pré-emulsão ao reator e aguarda-se o aumento de temperatura (88°C) devido a exotermia da reação de polimerização, o que indica a elevação da taxa de reação devido a etapa de nucleação de partículas. Em seguida,

mistura-se o restante do iniciador em água e adiciona-se lentamente ao reator em paralelo a alimentação do restante da pré-emulsão durante 3 horas, mantendo a temperatura do meio reacional em 80°C, conforme procedimento já consolidado e proposto na literatura [100, 112]. Concluída a adição é adicionado o restante dos iniciadores (10% do total de iniciador) e mantida a temperatura de reação durante 1 hora, depois é resfriado. Feita esta etapa de terminação, a conversão dos monômeros é verificada pela análise dos sólidos totais (NV) que deve estar igual a quantidade de monômeros adicionadas na formulação. O látex foi filtrado em malha de 150 µm, para retenção de coágulos formados.

A Tabela 6 apresenta a fórmula estrutural e proporção monomérica percentual típica de uma dispersão aquosa acrílica estirenada.

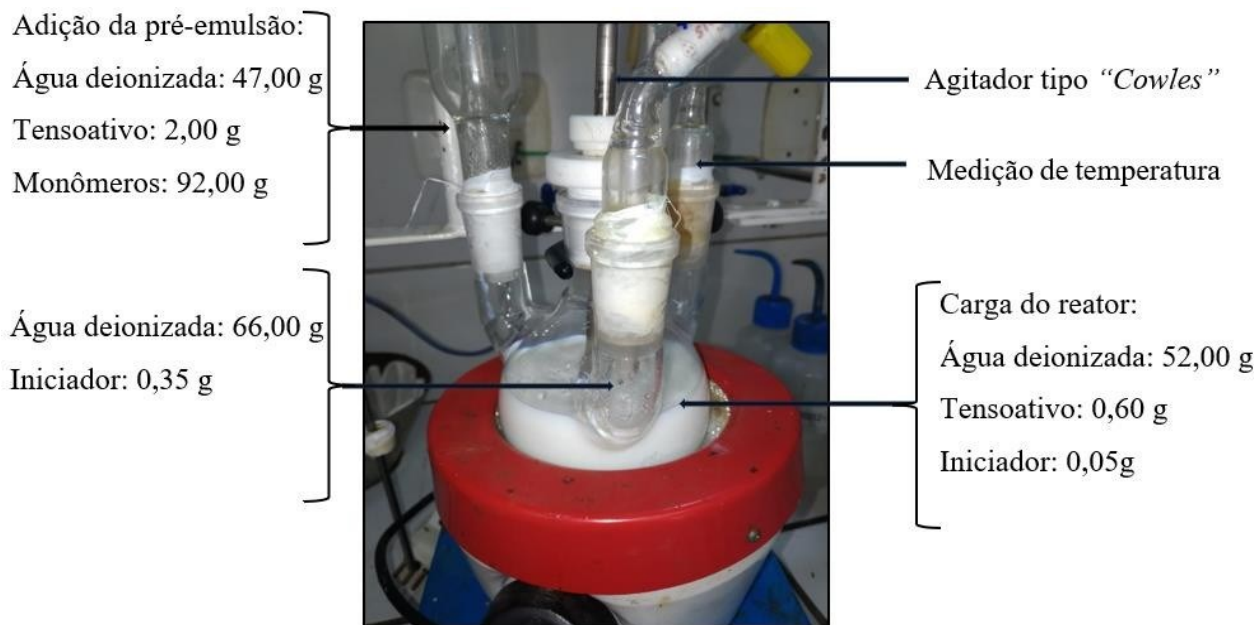
Tabela 6 - Fórmula estrutural e proporção monomérica típica dispersão aquosa acrílica estirenada

Fórmula	BA	STY	AA	AAM	SiX4
Estrutural					
Quantidade	47,5%	46%	3%	3%	0,5%

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para esta primeira etapa foram obtidas partículas com núcleo acrílico-estireno, denominado neste trabalho de PABS, com diferentes teores de não voláteis: 35%, 25% e 15%. A polimerização em emulsão é geralmente preparada em reator de laboratório, conforme Figura 15.

Figura 15 - Equipamento de produção de polimerização em emulsão em escala laboratorial



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

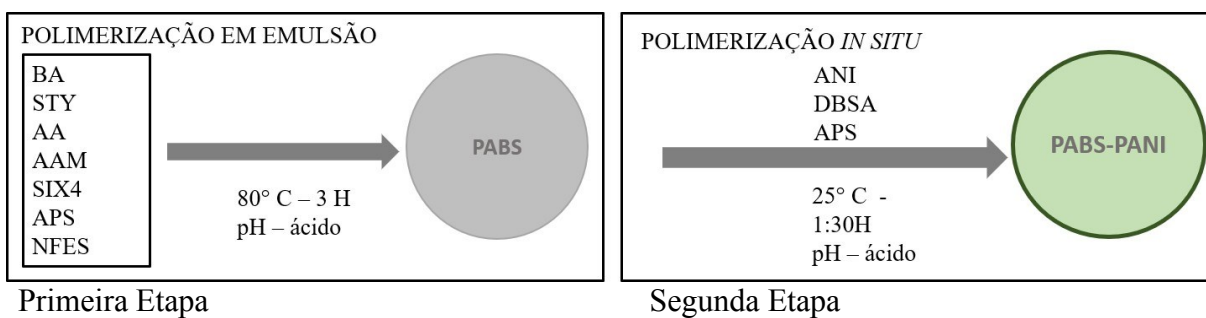
3.2.2 Polimerização *in situ* da ANI sobre o látex acrílico – PABS-PANI

Realizaram-se seis sínteses, conforme descrito em 3.2.1, com variação de teor de sólidos (NV): PABS 35%, PABS 25% e PABS 15%. Para três experimentos foi realizado uma segunda etapa após a produção do látex acrílico, a PANI foi sintetizada *in situ* no PABS. Estas amostras foram identificadas como PABS-PANI 35%, PABS-PANI 25% e PABS-PANI 15%.

Para a formação da 'camada' e/ou casca de PANI, foram adicionados sobre o látex formado, uma solução agente oxidante, persulfato de amônio em água deionizada, concomitantemente a solução de monômero (anilina), com solução aquosa de DBSA, e mantido durante 1 hora e 30 minutos em temperatura ambiente. Feito isto, foi adicionado agente dopante DBSA, conforme proposto por trabalhos de Bertuoli [33]. À medida que a casca constituída de sal de esmeraldina – PANI-SE – é formada o látex muda a coloração de branco azulado para verde, evidenciando a finalização da reação com o composto de PANI formado.

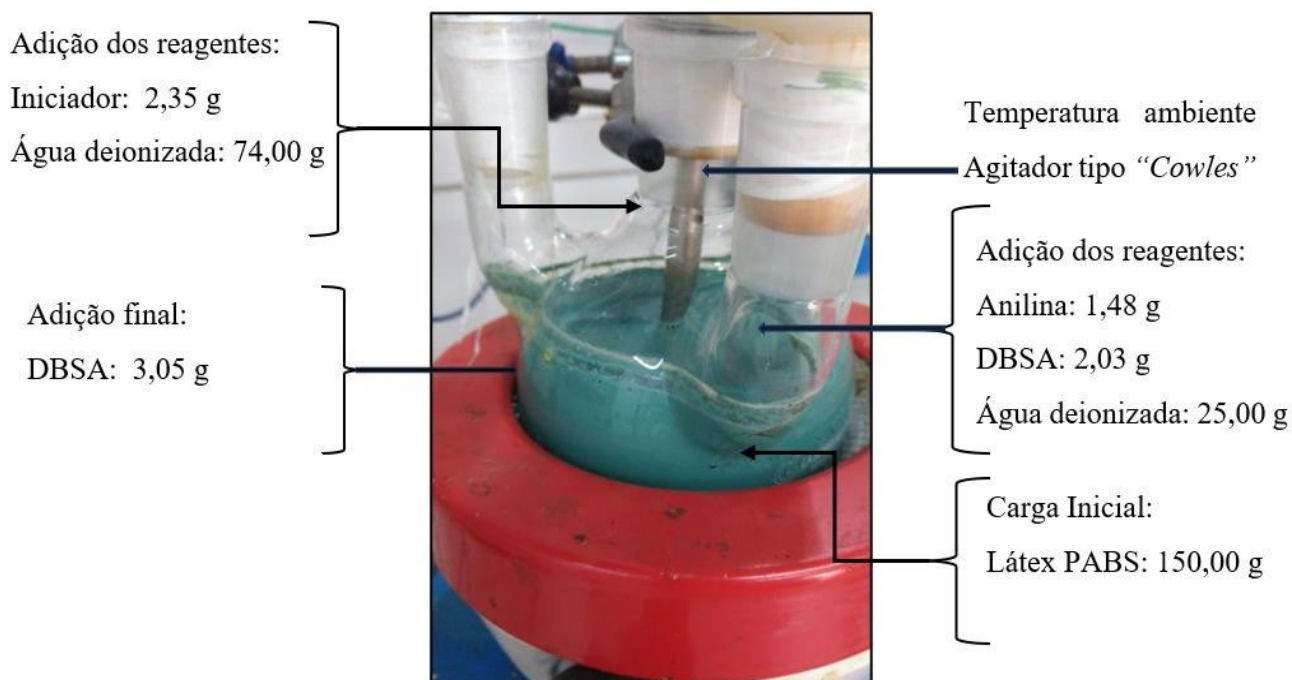
Para este estudo produziram-se látices com diferentes concentrações (PABS 35%, PABS 25%, PABS 15%), mantendo a proporção reacional para síntese de PANI contendo frações mássicas de PABS/PANI: 98,5/1,5 - 98/2 - 97/3.

Figura 16 - Diagrama da síntese das partículas de PABS e PABS-PANI - core shell



Fonte: Adaptado de Bertuoli [33].

Figura 17 - Equipamento de produção de polimerização *in situ* da ANI sobre o látex PABS em escala laboratorial



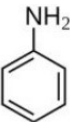
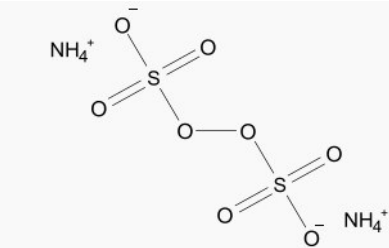
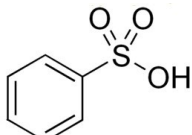
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.3 Síntese da PANI

A síntese da PANI foi realizada seguindo o mesmo procedimento de obtenção da PANI na polimerização *in situ*, descrita em 3.2.2. Este método consiste na obtenção da polianilina em temperatura ambiente, utilizando a razão molar ANI:APS:DBSA de 2:1:1, respectivamente. A síntese foi realizada pela adição de uma solução de persulfato de amônio em água deionizada, concomitantemente a solução de monômero (anilina), com solução aquosa de DBSA, e mantido durante 1 hora e 30 minutos em temperatura ambiente. Feito isto, foi adicionado agente dopante DBSA. O produto final, sal de esmeraldina – PANI-SE – de coloração preto esverdeado é formado.

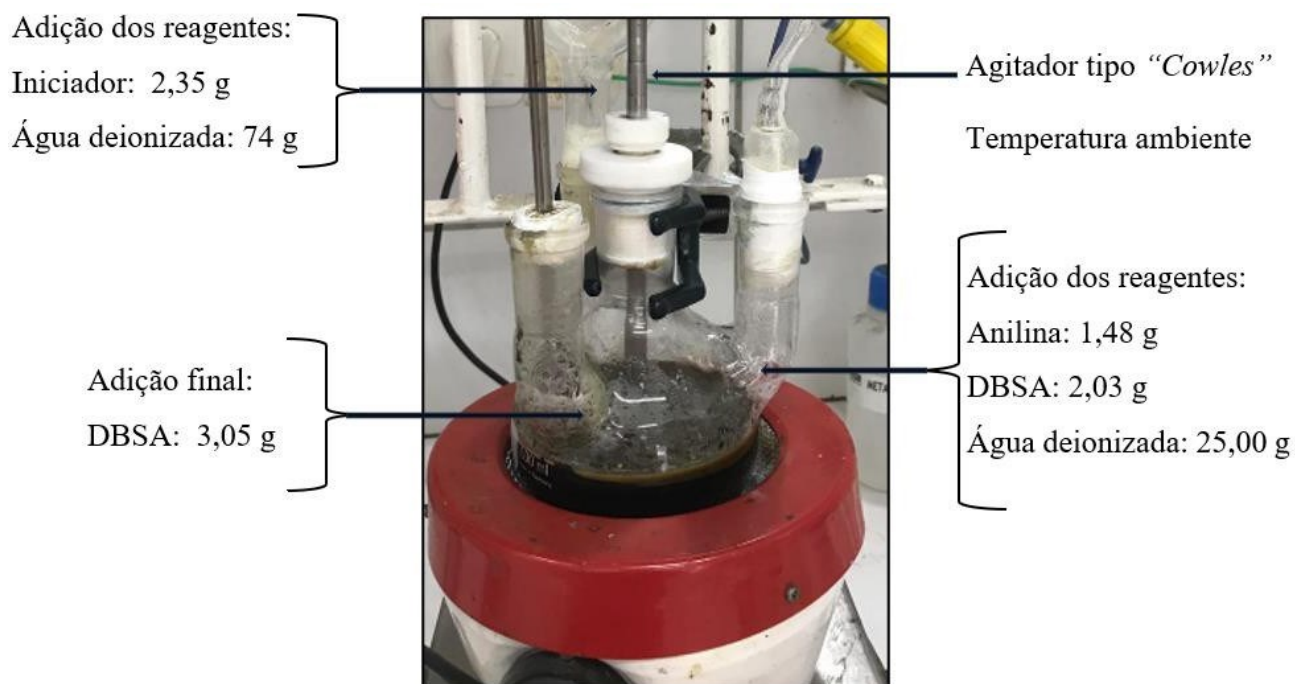
A Tabela 7 apresenta a fórmula estrutural e quantidade percentual utilizada na síntese da PANI.

Tabela 7 - Fórmula estrutural e quantidade percentual utilizada na síntese da PANI

Fórmula Estrutural	ANI	APS	DBSA
			
Quantidade	15%	27%	58%

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 18 - Equipamento de produção de síntese da PANI em escala laboratorial

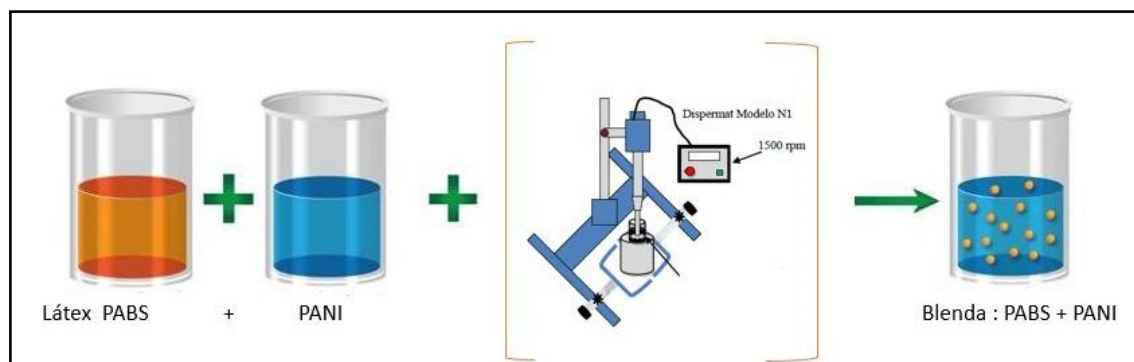


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.4 Blenda do látex acrílico e PANI – PABS+PANI

Para a produção de blenda foi utilizado o látex acrílico produzido na síntese PABS, adicionado a PANI sintetizada a partir da ANI, na relação 93,52g de PANI e 130,0g de PABS com diferentes concentrações 35%, 25% e 15%, originando três blendas identificadas como: PABS+PANI 35%, PABS+PANI 25%, PABS+PANI 15%. A proporção de látex e PANI utilizada na produção das blendas mantém a mesma relação de PABS/PANI realizada na polimerização *in situ* da PANI, com as seguintes frações mássicas: PABS/PANI: 98,5/1,5 - 98/2 - 97/3. Esta mistura foi realizada em um dispersor do tipo *cawles* em velocidade baixa, evitando formação de espuma, conforme mostra a Figura 19.

Figura 19 - Diagrama da blenda do látex PABS e PANI - PABS + PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização das amostras dos látices sintetizados PABS, das polymerizações *in situ* da PANI sobre o látex e das blendas PABS+PANI.

3.3.1. Teor de sólidos

O teor de sólidos mássico foi determinado pela pesagem da alíquota de aproximadamente 1 g sobre cápsula de alumínio em balança analítica. A cápsula permaneceu em estufa por 30 minutos a 60 °C resfriada em um dessecador e submetida a nova pesagem. Este procedimento seguiu a normativa ABNT NBR 8911 [119]. O teor de sólidos foi calculado segundo a Equação 2:

$$NV = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

NV = não voláteis mássico %

m_f = massa final

m_i = massa inicial

3.3.2 Análise de aspecto - estabilidade

Foi avaliado a estabilidade em ambiente em função do tempo. As amostras dos látices e das misturas foram transferidas para um bécker de vidro, que permite a visualização de qualquer alteração física das amostras. O objetivo desta avaliação é identificar alguma sinérese, decantação ou qualquer alteração das amostras ao longo do tempo.

3.3.3 Condutividade elétrica

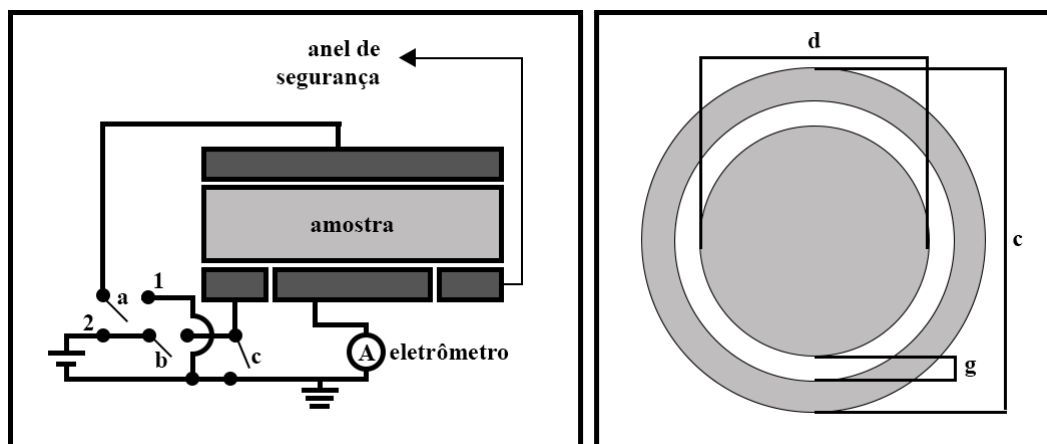
A condutividade elétrica das blendas em regime de corrente direta (d.c.) e dos látex sintetizados foram avaliadas em função das diferentes concentrações em massa dos aditivos condutores utilizados. Utilizou-se dois métodos: padrão duas pontas (ou dois terminais) e padrão quatro pontas (ou quatro terminais). As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para cada amostra realizou-se cinco medidas de condutividade que foram expressas em termos de valor médio e desvio padrão.

3.3.3.1 Método padrão duas pontas

A condutividade pelo método padrão duas pontas, também chamado dois terminais, foi obtida pelo método do eletrômetro, utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517. As medições de condutividade elétrica volumétrica das amostras (preparadas com dimensões conhecidas) foram realizadas utilizando um aparelho de teste de resistividade Keithley 8009, conforme ilustrado na Figura 20.

O arranjo experimental consiste em colocar os espécimes entre dois terminais, aplicando um potencial de tensão em lados opostos do corpo de prova e medindo a corrente resultante através da amostra. As medições foram realizadas à temperatura ambiente.

Figura 20 - Eletrômetro para medição da condutividade elétrica



Fonte: [81].

A condutividade de volume indicada pela ASTM D257 [120] é, portanto, calculada de acordo com a Equação 3:

$$\sigma = \frac{t}{A} \times \frac{1}{R} \quad (3)$$

Onde:

t = Espessura média da amostra, cm

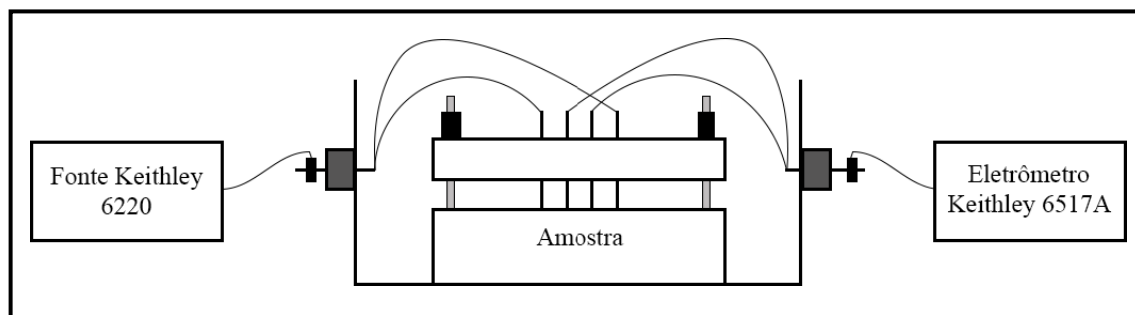
A = Área efetiva, cm² (do eletrodo guardado)

R = Resistência do volume, Ohm

3.3.3.2 Método padrão quatro pontas

A condutividade elétrica (σ) no regime de corrente contínua dos compósitos resultantes foi avaliada pelo método padrão quatro pontas, também chamado quatro terminais. O arranjo experimental consiste na aplicação de correntes conhecidas nas sondas externas por uma fonte de corrente contínua Keithley modelo 6220. A medição da diferença de tensão nas sondas internas foi feita por um eletrômetro Keithley modelo 6517A, conforme Figura 21.

Figura 21 - Esquema do equipamento para medida de condutividade elétrica pelo método quatro pontas



Fonte: [25].

As medições foram realizadas à temperatura ambiente. Os valores resultantes de potencial e corrente serão introduzidos na fórmula dada na Equação 4 para calcular a condutividade elétrica.

$$\sigma = \frac{1}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{I \ln 2}{\pi} \quad (4)$$

Onde:

$\ln 2 / \pi$ = Fator de correção

σ = Condutividade elétrica, $S \cdot cm^{-1}$

w = Espessura da amostra, cm

V = Diferença de potencial elétrico, V

I = Corrente elétrica, A

3.3.4 Distribuição do tamanho de partículas e potencial Zeta

A técnica de dispersão dinâmica da luz permite determinar o diâmetro da partícula através da medida da taxa de difusão das partículas através do fluido. Para medir a taxa de difusão das partículas, a amostra é iluminada por um feixe de laser. A luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocada em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e o pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais devido ao movimento Browniano, o tipo de interferência, e conseqüentemente, a intensidade de luz, muda para o detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade para o detector, ao

contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informação sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se a temperatura, viscosidade, índice de refração do fluido e determinando-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, apresentada na Equação 5, obtém-se o tamanho de partícula.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (5)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão;

k_B = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$);

T = temperatura em Kelvin;

η = viscosidade do diluente;

d = diâmetro esférico hidrodinâmico equivalente.

O diâmetro médio e a distribuição do tamanho de partícula das amostras das dispersões aquosas foram determinados o Analisador de Tamanho de Partículas NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corp., EUA) do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), no iParque- UNESC. A análise foi realizada utilizando um feixe de laser He-Ne monocromático coerente com um comprimento de onda fixo de 640 nm, fornecendo uma potência de saída de 40 mW. Os experimentos de DLS foram conduzidos em água Milli-Q e as medições foram realizadas em triplicata a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ em um ângulo de 90° , abrangendo uma ampla faixa de diâmetros, variando de 1 nm a 6 μm . Dez medidas foram realizadas em triplicata para cada amostra para obter a média e o desvio padrão (DP).

A análise de potencial Zeta baseia-se na medição da repulsão entre as partículas dispersas em meio líquido. As medidas de espalhamento de luz eletroforético (ELS), foram usadas para determinar o potencial Zeta médio da suspensão coloidal das amostras de tintas, que foram medidas por um NanoBrook Omni da Brookhaven Instruments Corporation. Optou-se por medir a mobilidade eletroforética (UE) e converter o valor em potencial-potencial miliVolts (mV) através da Equação de Henry:

$$UE = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (6)$$

Onde:

ε = constante dielétrica do meio e

η = viscosidade. Além disso,

$f(ka)$ = função de Henry, que foi calculada através da aproximação de Smoluchowski $f(ka) = 1,5$.

A análise do potencial Zeta (ZP) é um indicador importante da carga da superfície coloidal e pode ser usada para prever e controlar a estabilidade dos sistemas coloidais. Neste trabalho foi realizada em função do tempo, logo após a preparação das amostras e 30 dias após as amostras estabilidade natural em ambiente com controle de temperatura e umidade controlados.

A determinação do potencial Zeta foi realizada com o uso do equipamento NanoBrook Omni ZP (Brookhaven Instruments Corp., EUA) equipado com um laser vermelho de diodo padrão de 40 mW, utilizando a técnica de espalhamento de luz com análise de fase (PALS). A faixa de mobilidade foi de 10^{11} a 10^7 m²/V·s, a faixa ZP de trabalho varia de -500 a 500 mV, e o ângulo de espalhamento usado foi de 15°. Foram realizadas medições da mobilidade eletroforética (UE) e convertidas em valor em potencial (mV) pelo próprio *software* do equipamento. As medidas foram em vinte ciclos com intervalo de 1 segundo para cada ciclo.

As medidas foram realizadas a 25 °C com as amostras dissolvidas em água deionizada na proporção de 1:30.

As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), no iParque- UNESC.

3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os polímeros e blendas foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Os espectros foram obtidos em um equipamento da marca Shimadzu IRAffinity-1S (Kyoto, JP), com uma resolução de 2 cm⁻¹, em pastilhas de KBr (600-4000 cm⁻¹), utilizando 24 varreduras. O FTIR foi utilizado para avaliar os grupos funcionais característicos e presentes nas amostras, obter informações sobre o estado de oxidação da PANI e dos filmes, bem como verificar se houve interação entre os componentes.

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos polímeros e misturas foram determinadas utilizando um Analisador Termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50 (Kyoto, JP). A análise foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 mL min⁻¹, aquecimento de temperatura ambiente a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento (DSC) da marca Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius (Selb, DE), com célula de medição MFC e IntraCooler40 (à prova de gás) de acordo com o princípio do fluxo de calor (DIN 51005, ISO11357, ASTM E473 e outras normas internacionais) em uma atmosfera inerte de N₂ com vazão de 40 mL min⁻¹, gás de purga com vazão de 60 mL min⁻¹ usando um cadinho Concavus e tampa de Al, exterior fundo Ø 5 mm, com capacidade de 30/40 µL, soldável a frio. Cerca de 7-10 mg dos compostos analisados foram colocados em recipiente adequado de alumínio e aquecidos a 20 °C·min⁻¹ até 200 °C, permanecendo 5 minutos nesta temperatura. Em seguida, as amostras foram submetidas a um choque térmico e a dois aquecimentos realizados na faixa de 0-160°C a 10°C·min⁻¹. O resfriamento da amostra entre estas varreduras foi realizado à temperatura ambiente. A Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

3.3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para avaliar a topografia das amostras de PABS, PABS-PANI e PABS + PANI, foi utilizada a Microscopia de Força Atômica (AFM). As análises foram realizadas em um equipamento de marca Shimadzu, modelo SPM9700, em modo de tapping ou modo de contato intermitente com taxa de varredura de 0,5-1 Hz, usando o TAP 300 AL-G-10, localizado no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras foram obtidas por MEV utilizando um equipamento marca JEOL, modelo JSM-6010LA. Na superfície do Stub (porta amostra) foi colocado aproximadamente 0,9 mm de fita carbono. A amostra foi homogeneizada com leve agitação,

com pipeta automática 0,1 mL de amostra foi depositado ao longo da fita carbono evitando que a amostra escorra pelo stub. Em seguida, a mesma foi alocada em dessecador durante 24 horas para secagem. Após seca, a amostra foi recoberta utilizando o método de evaporação de carbono. Pré-aquecimento em 10 A durante 2 minutos, em seguida, elevar a corrente para 60 A até que o fio de carbono seja rompido. Foram obtidas imagens em quatro (04) diferentes ampliações da superfície da amostra, 1000x, 2500x, 5000x e 10000x, com o intuito de verificar a morfologia das partículas em duas regiões de análise. Na ampliação de 5000x foram realizadas medidas das partículas. O ensaio foi realizado no laboratório do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros de São Leopoldo, RS.

3.3.9 Preparação dos corpos de prova

Foram utilizadas chapas de aço carbono 1020 laminadas a frio (Dova S.A.), contendo (entre 0,18 a 0,23 % de C, entre 0,30 a 0,60 % de Mn, máximo de 0,0014 % de P e máximo de 0,05 % de S, e o restante de Fe). Os corpos de prova empregados são placas com dimensões de 6 X 6 cm com 0,9 mm de espessura.

As chapas de aço carbono 1020 receberam lixamento manual com lixa Norton grão 320, a fim de formar um perfil de ancoragem para o revestimento. A seguir, as chapas metálicas que não apresentaram oxidação visível em sua superfície, foram submetidas ao processo de um desengraxe com etanol para a retirada de qualquer tipo de resíduo oleoso.

3.3.10 Espessura de camada seca

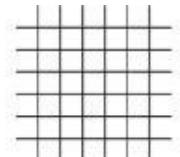
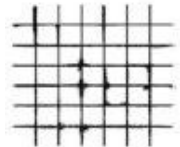
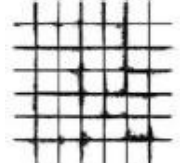
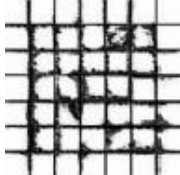
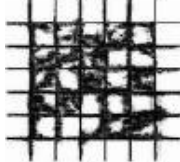
As medições de espessura das amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI foram obtidas a partir das médias de quatro amostras de cada experimento, com medidas em 3 pontos diferentes da peça: área direita, central e área esquerda, gerando uma média de espessura por aplicação e seu respectivo desvio padrão. Utilizou-se um medidor de espessura de camada seca para substratos ferrosos, Coatings Thickness Gauge, calibrado com película padrão de 50 ± 2 μm em base ferrosa, plana.

3.3.11 Ensaio de adesão

O ensaio de aderência foi realizado nos filmes do látex e das blendas de látex e aplicados em substrato metálico devidamente preparado com desengraxante e lixamento

apropriado. O teste de aderência consistiu em efetuar seis cortes em grade até atingir o metal base, paralelos entre si, e outros, perpendiculares aos primeiros, formando um quadriculado (grade). A distância entre cada corte é uma função da espessura da camada do filme aplicado: se camada até 50 μm , a distância entre os cortes é de 1 mm; se camada está entre 50 μm e 125 μm , a distância entre os cortes é de 2 mm. Aplicou-se sobre a área do quadriculado uma fita adesiva filamentosa 880 3 M Scotch, friccionando-se uma espátula sobre a fita com objetivo de forçar o maior contato, até sua adesão completa, sem a presença de ar na área demarcada. A fita foi removida de maneira uniforme e perpendicular ao substrato. Removida a fita, comparou-se o resultado do arrancamento na área do quadriculado com as Figuras referidas na norma ABNT NBR 11003 para amostras com menos de 70 μm , segundo a NBR 11.003 [121]. O grau de adesão varia de Gr 0 (nenhuma área descolada) a Gr 4 (área descolada maior que 65%), conforme verificado na Tabela 8 [12].

Tabela 8 - Classificação de aderência conforme a NBR 11.003, para amostras com espessura menor que 70 μm .

Código	Figura
Gr0 Nenhuma área da película destacada	
Gr1 Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada	
Gr2 Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada	
Gr3 Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada	
Gr4 Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada	





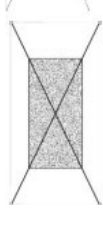
Fonte: Modificado da ABNT NBR 11.003 [121].

Conforme a NBR 11.003 [121] para as amostras com espessura de 70 μm ou mais é necessária a aplicação do corte em X, onde a superfície pintada é submetida a dois cortes que se interceptam ao meio, formando o menor ângulo entre 35° e 45°, devendo os cortes alcançar o substrato. Posteriormente é aderido à área dos cortes um adesivo (fita filamentosa 880 3M Scotch), e após sua adesão completa (sem a presença de bolhas de ar) é removido em um movimento único e uniforme. Para amostras com espessura de 70 μm ou mais, a qualificação da aderência dos revestimentos foi atribuída pela NBR 11.003 [121]. O grau de adesão varia de X0 (nenhum destacamento) a X4 (acima de 6 mm de destacamento), conforme Tabela 9.

Os testes de aderência foram realizados a seco e via úmida em função do tempo de imersão em água deionizada, com pH de 6,02 condutividade de 3,97 S.cm⁻¹ a 25 °C. As bordas e o verso dos corpos de prova foram protegidos com Esmalte Sintético Preto. Para a execução do teste de aderência úmida, os corpos de prova foram retirados da imersão, secos

superficialmente com papel absorvente e os cortes executados imediatamente após este procedimento. Avaliou-se visualmente a região de teste em comparação com padrões fotográficos contidos na norma ABNT NBR 11.003.

Tabela 9 - Classificação de aderência conforme a NBR 11.003 [121], para amostras com espessura igual ou maior que 70 μm .

Código	Figura
<p>X0 Nenhum destacamento na intersecção</p>	
<p>X1 Destacamento de 1 mm a 2mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	
<p>X2 Destacamento acima de 2 mm até 4mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	
<p>X3 Destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	
<p>X4 Destacamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	

Fonte: Modificado da ABNT NBR 11.003[121].

3.3.12 Ensaios eletroquímicos – EIE e OCP

A análise da eficiência anticorrosiva das amostras das blendas e do látex foi verificada pela análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), disponível no Chemical Research and Application Team - CREATE, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Campus de Blumenau. Os testes eletroquímicos permitem acessar informações sobre

os fenômenos de corrosão ou os mecanismos de proteção durante os testes, como: compreender o mecanismo o qual um inibidor protege os metais, para prever o tempo de vida do revestimento ou para detectar mudanças no desempenho do revestimento após o tempo de exposição [122].

As medidas de espectroscopia impedância eletroquímica (EIS) bem como de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas com o Potenciostato / Galvanostato Metrohm-Autolab, modelo PGSTAT204, sendo os dados adquiridos com auxílio do software Nova 2.1.5. Empregou-se uma célula de três eletrodos, sendo os eletrodos de trabalho constituídos pelos painéis de aço, aço revestido sem defeito, aço revestido com defeito de 0,25 cm² na área de leitura, um contra eletrodo de aço inoxidável em espiral e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag|AgCl). A célula empregada foi impressa em uma impressora 3D, sendo a área de análise dos eletrodos de trabalho de 7,1 cm². Todas as medidas foram realizadas dentro de uma gaiola de Faraday fechada. Antes da obtenção dos espectros o OCP foi medido pela média de 300 s de medição. As leituras de Espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz, com 10 pontos por década, e amplitude de 10 mV aplicada a partir do OCP médio.

A capacidade de um elemento de circuito para resistir ao fluxo de corrente elétrica (I) quando um potencial (V) é aplicado é definido como resistência elétrica (R). A definição de impedância (Z) vem de uma perturbação de tensão sinusoidal em certa amplitude em regime de corrente alternada (c.a.) e é dependente da frequência da onda. Em outras palavras, Z é a resistência de um elemento de circuito em regime de corrente alternada [122,123, 124].

Os dados de impedância neste estudo serão apresentados em duas formas principais:

- i) gráficos de Bode, em que o módulo da impedância $|Z|$ foram plotados em função da frequência;
- ii) diagrama de Nyquist, em que as partes real e imaginária da impedância são plotadas em um plano cartesiano.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

4.1.1 Caracterização físico-química

As dispersões aquosas de PABS, a síntese da PANI, suas blendas e a polimerização da PANI *in situ* foram avaliadas em relação às suas características físico-químicas: teor de sólidos mássico, pH, viscosidade, aspecto e decantação.

4.1.1.1 Teor de sólidos e pH

As propriedades de teor de sólidos e pH dos látices obtidos pela copolimerização dos monômeros acrílicos e estireno, da PANI e suas blendas são apresentados na Tabela 10. Os látices foram obtidos a partir da mesma composição monomérica e condições experimentais, sendo empregadas concentrações diferentes, conforme já descrito.

Tabela 10 - Características Físico-químicas: teor de sólidos mássico teórico e prático, pH para as dispersões aquosas, PANI e suas blendas

AMOSTRA	NV-TEÓRICO (%)	NV-PRÁTICO (%)	PH	VISCOSIDADE (g/(cm.s))
PANI	03	09	1,6	Na
PABS 35%	35	34	2,9	20
PABS-PANI 35%	24	22	1,8	40
PABS+PANI 35%	24	23	1,7	*
PABS 25%	25	24	2,5	12
PABS-PANI 25%	18	17	1,8	116
PABS+PANI 25%	18	18	1,8	*
PABS 15%	15	14	2,9	6
PABS-PANI 15%	12	11	1,9	278
PABS+PANI 15%	12	11	1,9	12

*Não foi possível mensurar

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O pH ácido das dispersões aquosas e da PANI, bem como suas blendas pós-reação e mistura indica a manutenção de um meio razoavelmente ácido durante a polimerização para a obtenção de PANI na forma sal de esmeraldina.

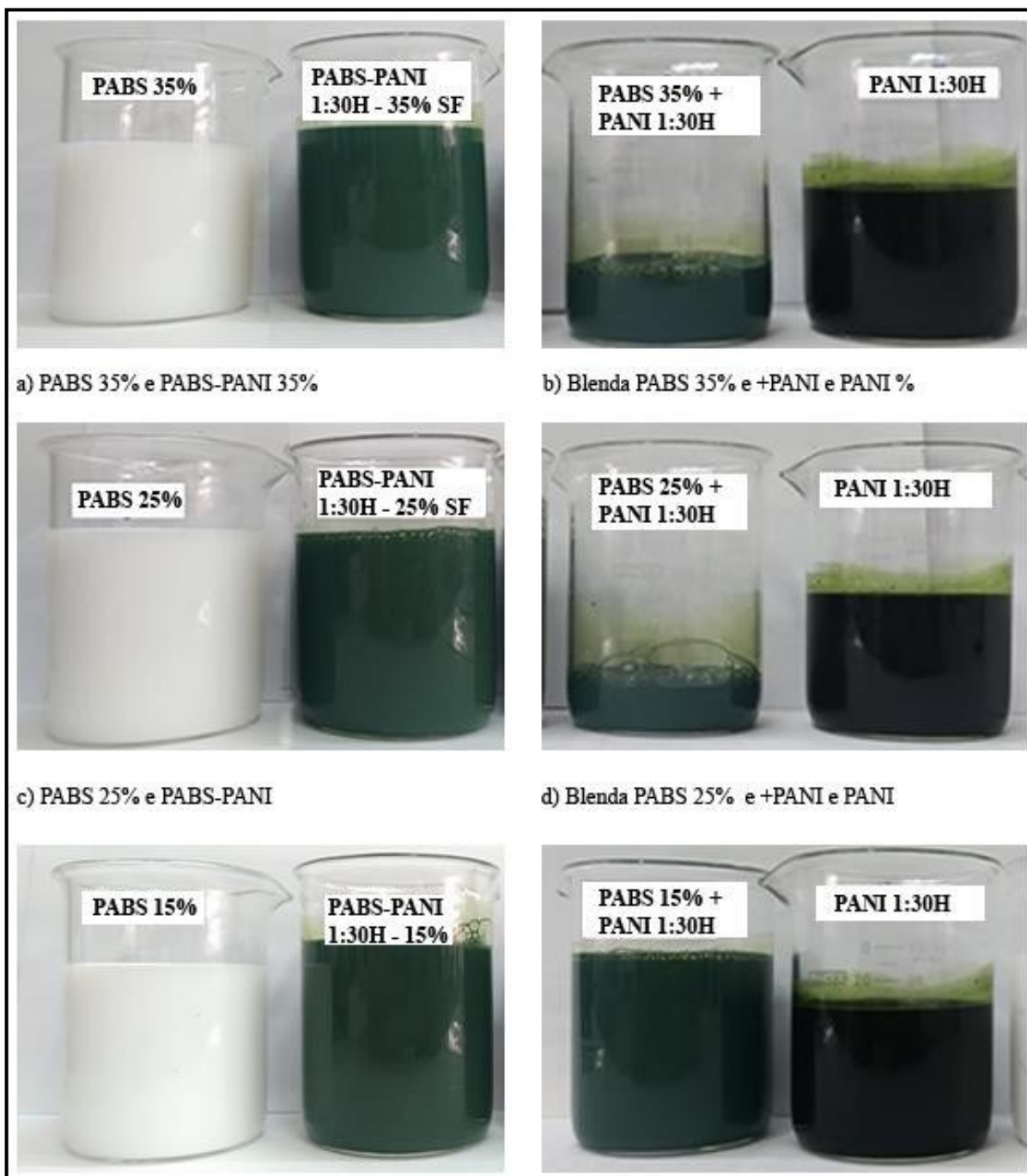
De maneira geral, as viscosidades em (g/(cm.s)) foram significativamente baixas, onde pode-se relacionar ao pH ácido, associado ao baixo teor de sólidos totais e ao tamanho da partícula.

O teor de sólidos mássico total medido experimentalmente foram similares aos cálculos teóricos para as dispersões aquosas desenvolvidas, o que indica uma boa conversão gravimétrica. Observa-se uma diferença acentuada na concentração de sólido da PANI sintetizada de forma isolada, entre os valores prático e teórico, provavelmente relacionado com o rendimento da PANI.

4.1.1.2 Análise de aspecto e decantação

A Figura 22, ilustra o aspecto e decantação das dispersões aquosas de PABS, PABS-PANI e as blendas de PABS e PANI.

Figura 22 - Imagens das dispersões aquosas, da PANI e suas blends produzidas após 30 dias de repouso em temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para as sínteses obtidas e demonstradas acima não foi observado nenhuma partícula maior que pudesse ser considerada um grumo ou aglomerado proveniente do sistema reacional. O látex PABS foi produzido em três concentrações de sólidos diferentes em 15%, 25% e 35% em participação de monômeros acrílicos e estireno. Para as três amostras, as dispersões aquosas de PABS puro apresentaram-se homogêneas e com coloração branco azulado, onde estima-se

baixo tamanho de partícula e boa estabilidade ao longo do tempo. A PANI, quando sintetizada de forma isolada, apresentou cor escura: preto esverdeada isenta de sedimentação com aspecto monofásico.

As polimerizações *in situ* da PANI sobre o látex de PABS foram realizadas em três variantes de teor de sólido acrílico e estireno de 15%, 25% e 35%, mantendo a mesma proporção de anilina, APS e SDBS para a formação da PANI sobre o núcleo acrílico e estireno já formado. A coloração do látex foi alterada de branco azulado para verde à medida que a PANI era formada, conforme demonstrado nas Figuras 22a, 22c e 22e. À medida que a síntese de PANI se deslocava a favor do produto, tanto mais intenso a coloração verde no látex produzido. Na foto não fica evidente, mas a coloração verde mais intensa foi no látex PABS-PANI 15%, provavelmente em função da maior concentração de PANI no PABS, atingindo a proporção PABS/PANI = 97/3. As polimerizações *in situ* se apresentaram estáveis, homogêneas e isentas de sedimento ao longo do tempo.

Da mesma forma que nas polimerizações, as blendas seguiram a mesma proporção mássica PABS/PANI que nos experimentos anteriores, onde PABS 15%, PABS 25%, PABS 35%, resultaram na proporção mássica PABS/PANI de: 97/3, 98/2, 99/1, respectivamente. Ao misturar mecanicamente o látex de PABS e a dispersão de PANI não foi observada a formação de coágulos, mantendo-se a estabilidade coloidal da dispersão durante o processo de mistura. Tal qual na polimerização *in situ*, as blendas desenvolveram a coloração verde na medida que a interação da PANI ocorre na mistura, conforme evidenciado nas Figuras 22b, 22d e 22f. As blendas apresentaram-se estáveis e isentas de sedimento ao longo do tempo.

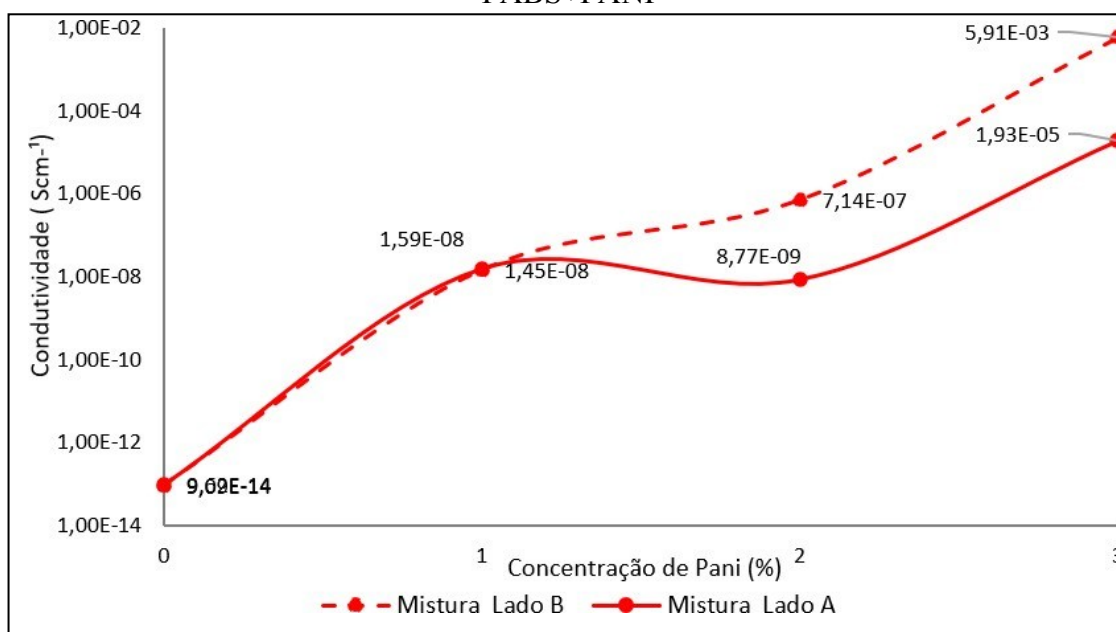
4.1.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos látices na forma de filmes, secos e ‘livres’ com diferentes métodos de preparação e proporções de PANI estão apresentados nas Figuras 23 e 24. Nos materiais estudados, a condutividade está relacionada a presença do polímero condutor – PANI. Os látices realizados isentos da PANI apresentaram condutividade na ordem de 10^{-15} S.cm⁻¹, classificando-se como polímero isolante.

Pode ser observado pelas Figuras 23 e 24, que a condutividade aumentou com a presença do polímero condutor. Houve um aumento de 4 ordens de grandeza na condutividade elétrica das blendas contendo 1%_m de PANI quando comparado com o filme de PABS puro, atingindo valores de $5,9 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ para 3%_m de PANI.

Os valores de condutividade apresentados são a média das medidas de três amostras para o lado A e três no lado B dos filmes de cada experimento. O lado A consiste na face da amostra em contato direto com o meio ambiente e lado B é a face da amostra com a interface com a superfície do substrato. Na avaliação da condutividade elétrica para as misturas físicas foi observado uma diferença entre a condutividade do lado A e lado B do filme, conforme apresentado na Figura 23. A linha tracejada que representa o lado B se distancia da linha contínua do lado A. Esse comportamento é atribuído a ‘decantação’ das partículas de PANI no lado B, em que foi observado um aspecto fosco, diferente do lado A, brilhante. O valor de condutividade aumenta com a maior fração mássica de PANI, tal qual, nos ensaios de polimerização *in situ*.

Figura 23 - Condutividade elétrica dos filmes ‘livres’ de PABS puro e sua mistura, PABS+PANI

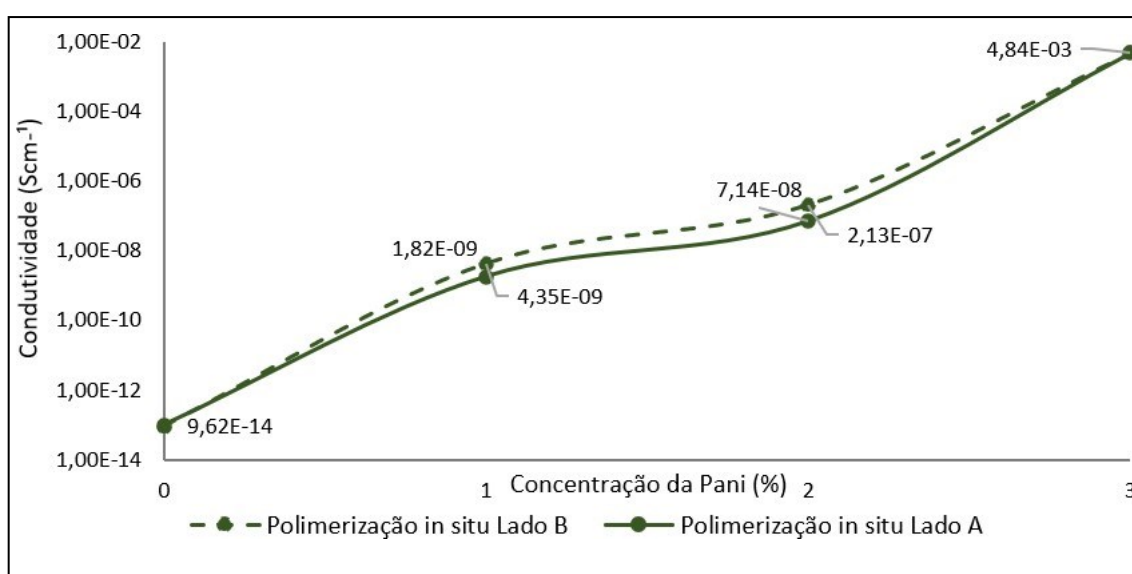


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para as polimerizações PABS-PANI *in situ*, a condutividade aumentou com a redução da fração de látex e aumento da fração de PANI apresentando um comportamento similar ao previsto pela Teoria da Percolação [125]. Pode-se observar, então, que existe um aumento gradual nos valores de condutividade com o aumento de PANI presente na dispersão aquosa. A dificuldade na determinação do limiar de percolação, também foi reportada por HABA *et al.*, 2000, para dispersões aquosas produzidas com PANI dopadas com DBSA. Este resultado foi atribuído ao rápido processo de segregação dos aglomerados de PANI misturados à dispersão de PMMA. Devido ao meio aquoso de baixa viscosidade, o processo de segregação ocorre de

maneira muito rápida, ao contrário de fenômenos de segregação ocorrem dentro de matrizes fundidas. As dispersões obtidas apresentaram aspecto homogêneo, com partículas de PANI distribuídas em uma matriz de PMMA, de maneira uniforme o que possibilitou o aumento da condutividade no sistema com o aumento da quantidade do polímero condutor [56]. Observa-se também que os filmes obtidos por polimerização *in situ* apresentaram valores de condutividade elétrica igual para os dois lados, indicando que esse método induz a produção de látex condutor com maior estabilidade quando comparados com o látex produzido pela mistura física da PANI com PABS.

Figura 24 - Condutividade dos filmes ‘livres’ de PABS puro e com a PANI sintetizada *in situ*, PABS-PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

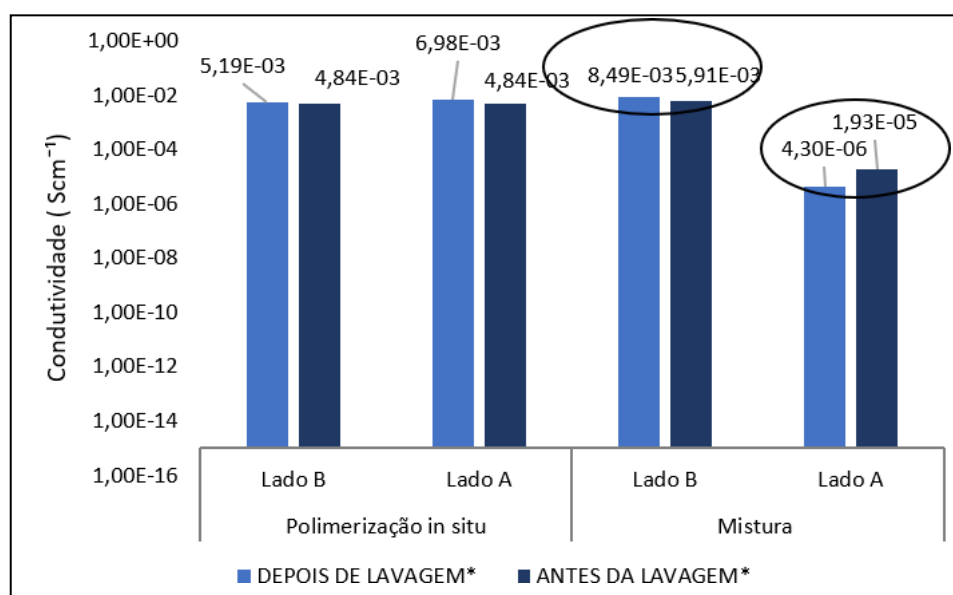
Os maiores valores condutividades para as polimerizações *in situ* e/ou misturas físicas foram obtidos na bateria de ensaios com maior fração mássica de PANI e menor fração mássica de PABS, atingindo a proporção PABS/PANI de aproximadamente 97/3. Para todos os experimentos realizados com a utilização da PANI, seja pelo método de incorporação do polímero condutor por mistura física ou pela polimerização *in situ* da PANI sobre o núcleo de PABS, a condutividade dos filmes apresentou similaridade com os valores típicos de materiais semicondutores.

Neste estudo, procurou-se avaliar, também, o impacto do SDBS na condutividade dos materiais poliméricos obtidos. Visto que trabalhos publicados na literatura apontam impacto significativo do DBSA na condutividade do filme.

Em 2009, foi proposto por Baćani *et al.* [126] que a quantidade de DBSA deve interferir aumentando a condutividade da PANI, independente do DBSA estar livre no meio ou protonando a PANI. Concentrações acima de $0,005 \text{ mol. L}^{-1}$ de DBSA, a PANI encontrava-se completamente protonada e que a condutividade elétrica continuou a aumentar mesmo com a formação de uma fase adicional no material, formada pelas cadeias livres de DBSA. Este comportamento foi atribuído à promoção de pontos adicionais de transferência de carga entre as cadeias de PANI, possivelmente por afetar o emaranhamento das mesmas. No mesmo ano, publicação de Han, Kusunose e Sekino [127] concluíram que um excesso de DBSA em relação aos sítios de protonação da PANI poderia retardar a transferência de carga diminuindo a condutividade elétrica por ser um material isolante.

Buscando conhecer o impacto do DBSA no resultado de condutividade para estes experimentos foi realizado o processo de lavagem em água, com objetivo de retirar o ‘excesso’ de DBSA, conforme descrito no capítulo anterior.

Figura 25 - Condutividade dos filmes "livres" de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com a proporção de látex/PANI de 97/3, antes e após lavagem do filme em água



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observa-se na Figura 25 que, de maneira geral, foi observado uma tendência de redução da condutividade, após lavagem, na ordem de no máximo uma ordem de magnitude para um ensaio. Na amostra PABS+PANI com 3% de PANI a condutividade foi de $5,91 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para $8,49 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ no lado B e de $1,93 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para $4,30 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, no lado

A, enquanto que para a polimerização *in situ* com igual fração mássica de PANI, 3% não houve alteração significativa da condutividade.

O trabalho de Bertuoli *et al.* [33], utilizado como referência para a reação de síntese da PANI, apresentou uma condutividade de $2,7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ com 3% de PANI, ou seja, duas ordens de grandeza a menor que o melhor resultado deste trabalho com 3% de PANI.

O valor máximo de condutividade alcançado foi de $4,84 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ no experimento PABS-PANI – *in situ*, antes da lavagem com exatamente 2,85% de PANI, seguido pelo experimento PABS+PANI – mistura física, com exatamente 2,85% de PANI e valor de condutividade de $5,91 \times 10^{-03} \text{ S.cm}^{-1}$. Os ensaios realizados chegaram a um aumento de condutividade na ordem de 13 x, com baixos teores de PANI, o que evidencia que sal de esmeraldina está dopado e estável na matriz de PABS.

4.1.3 Potencial Zeta e distribuição de tamanho de partícula

A Tabela 11, apresenta os valores encontrados para as análises de potencial Zeta, a distribuição do tamanho de partícula do PABS puro, das dispersões aquosas PABS-PANI e a blenda PABS+PANI, bem como, o índice de polidispersão. Não foi possível determinar o tamanho de partícula por DLS, para a amostra de PANI, provavelmente devido a presença de agregados na amostra.

Tabela 11 - Características das partículas: tamanho médio de partícula em intensidade (dp), índice de polidispersão (PDI) e potencial Zeta (ζ)

AMOSTRA	dp (nm)	PDI	Z (mV)
PABS 15%	115,0±1,2	0,01±0,01	-38,0±0,5
PABS-PANI 15%	360,4±4,6	0,26±0,02	-59,2±2,2
PABS + PANI 15%	119,2±2,9	0,14±0,05	-52,3±1,2
PABS 25%	110,3±1,8	0,06±0,02	-39,8±2,3
PABS-PANI 25%	450,3±9,8	0,25±0,50	-44,7±1,7
PABS + PANI 25%	123,3± 1,9	0,23±0,03	-48,3±1,5
PABS 35%	108,8±1,2	0,02±0,02	-46,2±3,5
PABS-PANI 35%	458,2±8,2	0,23±0,60	-48,4±2,3
PABS + PANI 35%	119,5±1,6	0,19±0,03	-49,2±1,3

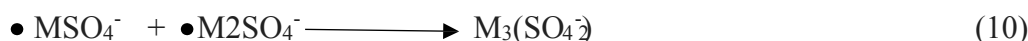
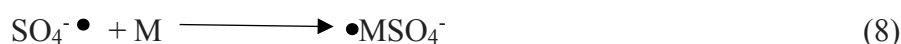
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O ensaio do potencial Zeta foi realizado nas amostras na forma que se encontram, ou seja, com o pH ácido, conforme apresentado na Tabela 11. Os resultados das medições de

potencial Zeta para todas as amostras foram negativos, o que mostra que a superfície das partículas é carregada negativamente. Essa carga negativa é proveniente de grupos de ácido carboxílico incorporados à cadeia de polímero devido ao ácido acrílico, pela presença de grupos sulfato provenientes do iniciador e fixados na extremidade de cada cadeia por onde se iniciou a polimerização, e pelo tensoativo aniônico adicionado ao meio reacional [128, 129]. No processo de polimerização em emulsão, o iniciador sofre decomposição térmica, formando radicais livres, devido ao aquecimento do sistema, conforme as reações 7 a 10, abaixo:



Estes radicais iniciam a polimerização, conforme as seguintes equações:

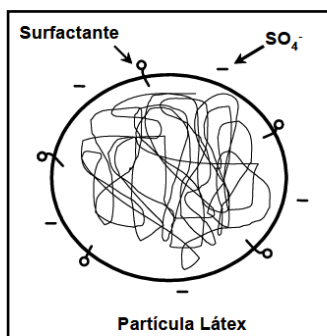


Onde:

M = monômero

Como pode ser observado nas equações, no final do processo as partículas de PABS apresentam grupos de (SO_4^-) nas extremidades da cadeia [99]. Devido à polaridade, os grupos SO_4^- ficam localizados na interface entre a superfície da partícula e o meio aquoso. A Figura 26 demonstra a partícula do látex formada.

Figura 26 – Esquema de uma partícula de látex



Fonte: [99].

A análise do potencial Zeta é um indicador importante de carga de superfície coloidal e pode ser usada para prever a estabilidade de sistemas coloidais. Desta forma, com o objetivo

de avaliar a estabilidade do látex, as medidas foram realizadas novamente após um período de repouso de 30 dias à temperatura ambiente. De maneira a otimizar os planos de ensaios, foram avaliados apenas as amostras com maior condutividade elétrica, ou seja, com 3% de PANI sobre o látex acrílico de 15% de não voláteis.

Tabela 12 - Características das partículas: tamanho médio de partícula em intensidade (dp), índice de polidispersão (PDI) e potencial Zeta (ζ)

AMOSTRA	dp (nm)	PDI	ζ (mV)	dp* (nm)	PDI*	ζ^* (mV)
PABS	115,0±1,2	0,01±0,01	-38,0±0,5	118,3±2,2	0,07	-33,6± 1,2
PABS-PANI	360,4±4,6	0,26±0,02	-59,2± 2,2	318,8±6,0	0,19	-58,4± 0,5
PABS + PANI	119,2±2,9	0,14±0,05	-52,3± 1,2	124,8±3,2	0,16	-52,8± 1,8

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

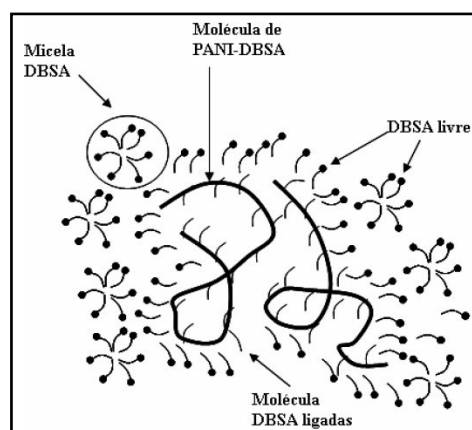
*Depois de 30 dias.

Os valores superiores a +25 mV ou inferiores a -25 mV indicam partículas estáveis na dispersão devido à repulsão entre partículas causadas pela elevada carga superficial, o que evita processos de agregação. Nos valores apresentados na Tabela 12, a medida de potencial Zeta e o tamanho das partículas foram avaliados logo após as reações e preparação das blendas e passados 30 dias de repouso para verificar alterações do DTP, PDI e/ou do potencial Zeta. Não foi observado diferenças significativas no período observado, corroborando com a literatura que indicam que valores muito negativos para o potencial Zeta indicam sistemas estáveis [28, 129, 130].

Pode ser observado nos resultados apresentados, que a presença da PANI reduz ainda mais o potencial Zeta. Isto se deve provavelmente ao DBSA contida na composição da PANI, seja na polimerização *in situ*, como ‘casca’ do núcleo acrílico, ou na preparação da PANI de forma isolada e misturada com o látex acrílico. Na síntese da PANI foi utilizado DBSA, utilizando o procedimento proposto por Bertuoli [33], seguindo a seguinte proporção molar: ANI: DBSA:APS, 1:1:0,75, respectivamente. Nos estudos de Haba *et al.* [56, 60, 72] os autores entendem que a proporção ANI/DBSA de 1:1, ocorre um excesso de DBSA, pois a razão máxima na dopagem de anilina com DBSA é 1:0,5. Este excesso de moléculas de DBSA livres

no final da polimerização age como surfactantes e deve auxiliar na estabilização do sistema. A Figura 27 mostra o modelo proposto pelos pesquisadores para uma suspensão de PANI dopada e estabilizada pelo DBSA.

Figura 27 - Esquema do modelo da dispersão aquosa de PANI em DBSA



Fonte: [56].

Pode ser observado na Figura 27 que a cauda hidrofóbica das moléculas livres e ligadas às moléculas de PANI são arranjadas de tal maneira que todas ficam voltadas umas às outras. Por outro lado, os grupos hidrofílicos das moléculas de DBSA livres, ficam voltados para a fase aquosa, estabilizando o sistema [105].

Como as cadeias poliméricas de PANI ficam circundadas pelas moléculas de DBSA livres e como este surfactante é aniônico, conseqüentemente o sistema fica carregado negativamente. Logo, quanto maior a quantidade de PANI nas dispersões aquosas, tanto mais negativo é o sistema, como demonstrado nos resultados da Tabela 11.

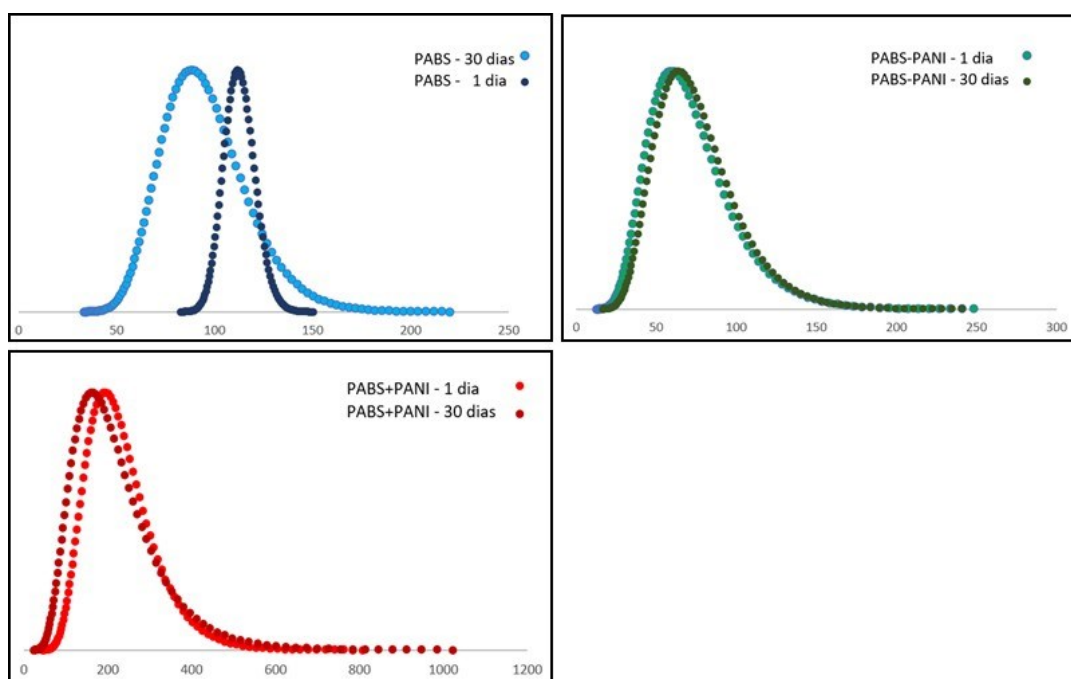
A Figura 28 apresenta as distribuições dos tamanhos de partículas das dispersões aquosas da bateria com 15%. Os resultados das DTP para o PABS puro atenderam a expectativa de um baixo tamanho partícula, chegando à escala nanométrica com um D_{50} de 115,0 nm e um PDI baixo de 0,01, indicando uma curva de distribuição de tamanho de partículas bastante estreita e com boa homogeneidade na dispersão aquosa. Não houve variação significativa destes valores após um período de 30 dias de repouso à temperatura ambiente.

Para o ensaio onde a PANI foi sintetizada *in situ*, o tamanho de partícula cresceu significativamente, resultando em uma D_{50} de 360,4 nm, mas ainda com um PDI relativamente baixo e pequena variação de tamanho ao longo do tempo, conforme apresentado na Figura 28.

Entende-se que este tamanho a maior comparado ao PABS puro, se deve a ‘casca’ de PANI formada sobre o núcleo acrílico.

Já na blenda do PABS mais a PANI a diferença de DTP quando comparada a blenda com o látex puro foi muito pequena, havendo uma variação no PDI, de 0,01 no PABS puro para 0,14, o que indica um tamanho de partícula a maior na síntese da PANI.

Figura 28 - Distribuição de tamanho de partícula (DTP) das dispersões aquosas: PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, 1 dia e 30 dias após a preparação



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

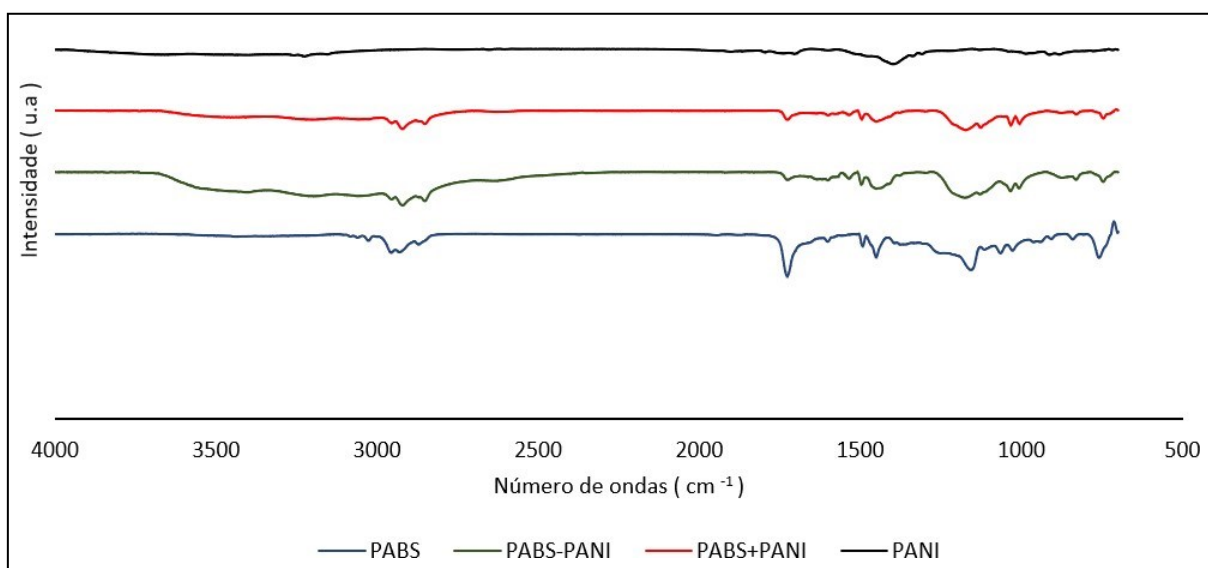
De maneira geral, obteve-se dispersões aquosas com uma boa estabilidade e tamanhos de partículas nanométricos, com uma boa curva de distribuição de tamanho de partículas.

4.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier das amostras PABS, PABS-PANI, PABS+PANI, realizados na faixa de varredura de 4000 cm^{-1} – 500 cm^{-1} foram obtidos e são apresentados nas Figuras 29 a 31, correspondendo às amostras do Látex puro, Látex com a polimerização *in situ* e as misturas, classificados por bateria com 1%, 2% e 3% de PANI, respectivamente.

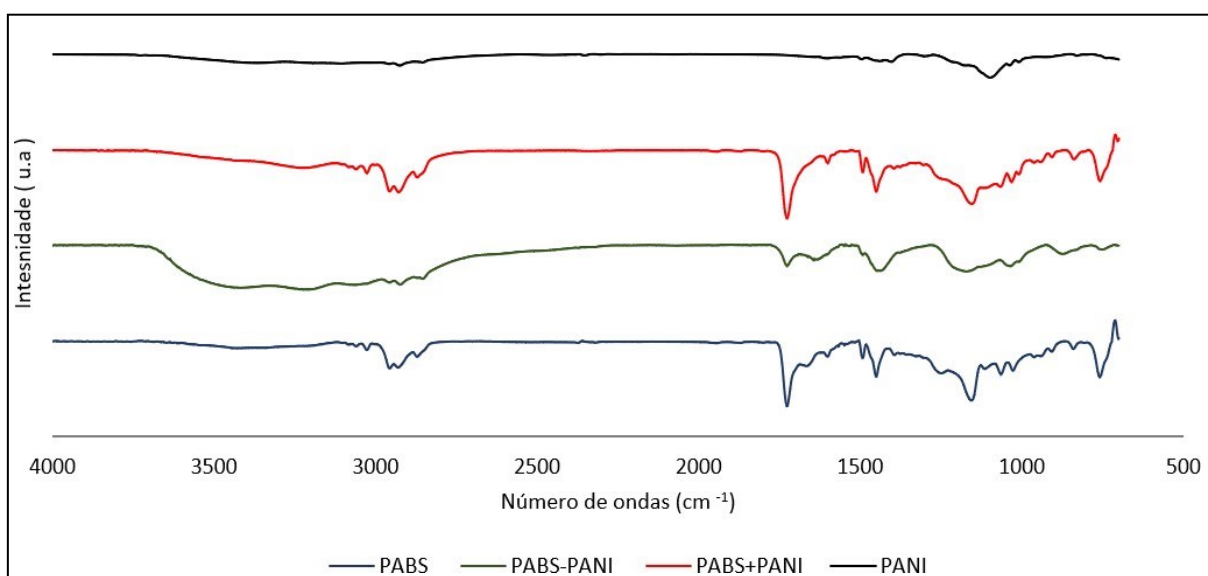
A análise de FTIR tem a finalidade de observar a possível interação química estrutural entre a PANI com os demais monômeros e aditivos presentes na composição do látex durante a polimerização e as interações entre o látex puro PABS e a PANI na blenda. As atribuições das bandas são elucidadas na Tabela 13 com relação aos valores dos picos centrados destas bandas.

Figura 29 - Espectros de FTIR para as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 3% de PANI



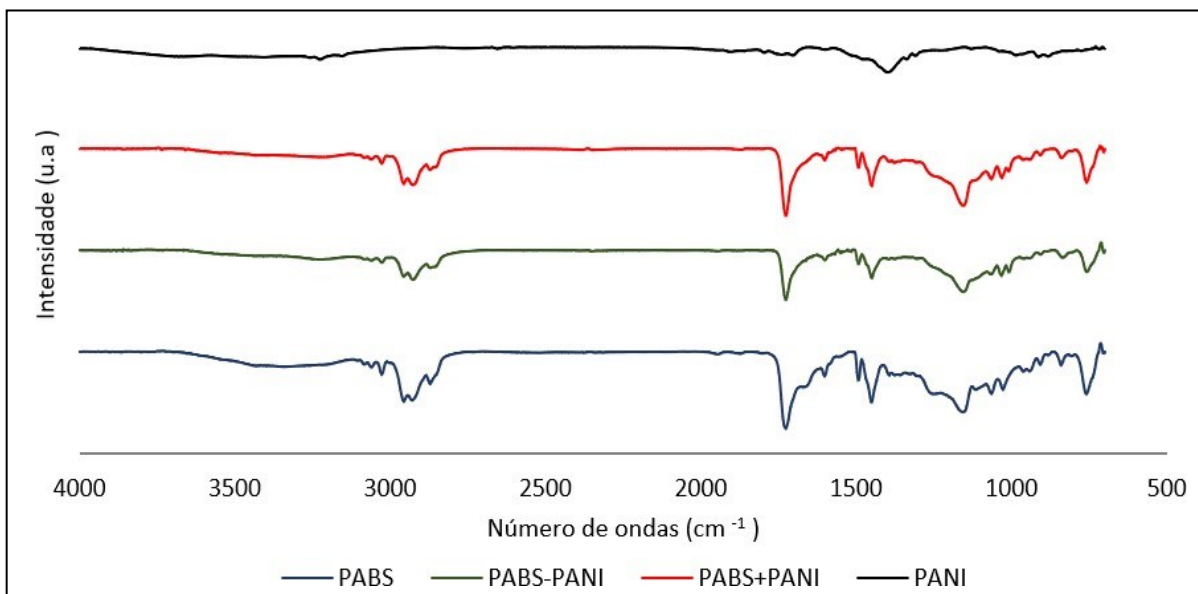
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 30 - Espectros de FTIR para as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 2% de PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 31 - Espectros de FTIR para as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% de PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os espectros da região do infravermelho das amostras de látices, de maneira geral, são muito similares em algumas regiões espectrais, como: 2890 cm^{-1} e 2953 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} e 1690 cm^{-1} e $1450\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$. Estas semelhanças na frequência de ondas e na intensidade das mesmas é provavelmente devido à composição monomérica dos látex ser as mesmas, bem como iniciador e tensoativo. Desta forma é de fato esperado que a diferença mais significativa seja em função das interações da aditivção e polimerização da PANI.

Nos trabalhos de Shah [129], encontra-se alguma similaridade com os resultados deste espectro: suas amostras apresentaram uma banda associada ao valor de absorbância na posição 1492 cm^{-1} - 1452 cm^{-1} , refletindo a deformação angular C-H para o acrilato de butila. As bandas de absorção na região de 1450 cm^{-1} até 1493 cm^{-1} representam a deformação angular C-H para o BA[131]. Uma banda de absorção na região de 1728 até 1740 indica a presença de uma banda associada com o estiramento C=O do acrilato de butila e o ácido acrílico [129,132]. Jing Hu *et al.* mostraram que as vibrações C=C apresentam picos de absorção na região de 1620 cm^{-1} - 1680 cm^{-1} , deduz-se que todos os monômeros foram convertidos durante a polimerização [133]. As bandas em 1601 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , e 698 cm^{-1} são atribuídos à deformação e vibração do esqueleto de C-H em poliestireno [134]. É possível observar, também, absorções de alongamento de Si-O-Si em cerca de 1071 e 1023 cm^{-1} , que são característicos de alongamento assimétrico e simétrico de Si-O-Si na coluna vertebral de siloxano [135].

As regiões espectrais com maior diferença entre os espectros das amostras PABS e as amostras PABS-PANI e PABS + PANI, estas aditivadas com o polímero condutor polianilina, são: 3370 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} . As diferenças observadas entre os espectros da mistura e da dispersão aquosa com a polimerização *in situ* da PANI e o látex puro, ou não aditivado com polímero condutor (PABS), é atribuído à presença da PANI na composição do látex. Observa-se que, os espectros de PABS-PANI, onde a PANI foi incorporada através do método da polimerização *in situ*, apresentaram maiores diferenças, quando comparado com o espectro de PABS onde a PANI, provavelmente devido a alguma sobreposição de bandas e/ou interações químicas [80]. Para o espectro da PANI observa-se um pico de baixa intensidade em 1394 cm^{-1} - 1260 cm^{-1} .

Novas bandas foram observadas em 3240 cm^{-1} , correspondendo à deformação das ligações da amina (-NH) e os 1603 cm^{-1} foram atribuídos ao alongamento de o grupo -C=C , do anel aromático em sua forma quinóide [33]. A banda 582 cm^{-1} , pode ser atribuído à vibração da ligação -C=N-C- do anel aromático, respectivamente [90, 136, 137]. No entanto, devido à sobreposição de absorção bandas de grupos éster na matriz polimérica de polímero acrilato e sulfóxidos de DBSA em 1100 cm^{-1} , a discriminação e detecção de dopante nas moléculas não foi possível evidenciar nesta técnica de espectroscopia infravermelho. Já no artigo de Cruz-Medina [80], este observou ondas em 1100 cm^{-1} e atribuiu às vibrações das ligações S=O nos grupos sulfonato, conforme relatado na literatura para outra polianilina dopada com sulfonato [138]. Segundo Ziarat, as diferenças observadas em algumas regiões espectrais também podem ser explicadas graças às diferenças entre as configurações das cadeias poliméricas ou conforme o ambiente dos monômeros dentro das moléculas [129].

Tabela 13 - Número de onda e respectivas atribuições

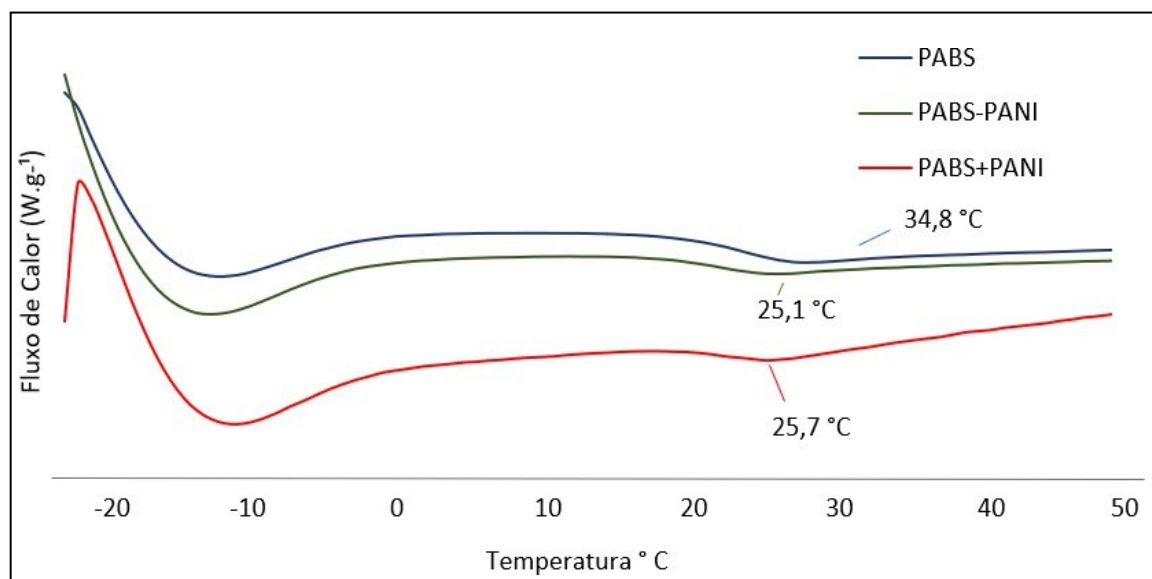
Amostras	Bandas (cm⁻¹)	Atribuições [127][126][128] [129][124][122][14][107][125]
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	3700-2400	Estiramento O-H (presente nas ligações de H)
PABS-PANI E PABS+PANI	3350-3360	Deformação axial de N-H e O-H
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	3084,3061,3027	Estiramento C-H em anel aromático
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	3000-2800	Estiramento C-H simétrico e assimétrico do grupo metila ou do metileno (base intensa)
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	2956,2934,2874	Estiramento C-H em composto alifático
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1870-1550	Estiramento da carbonila
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1730	Estiramento C=O de ésteres
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1690-1630	Estiramento C=O de olefinas
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1647	Estiramento C=O do ácido carboxílico
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1570-1600	Estiramento C=C de compostos aromáticos
PABS-PANI E PABS+PANI	1530	Deformação angular de N-H
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1493	Estiramento axial C=C do anel aromático e deformação angular C-H do Acrilato de Butila
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1453	Estiramento C=C do anel aromático
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1360-1380	Dobramento vibracional do grupo CH ₃
PANI, PABS-PANI E PABS+PANI	1260-1390	Deformação axial de C=N acoplada com vibrações de N-H
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1270-1150	Estiramento no éster alifático O=C-O-C
PABS, PABS-PANI E PABS+PANI	1140-180	Estiramento C-O-C em éster alifático

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.1.5 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e termogravimétrica (TGA)

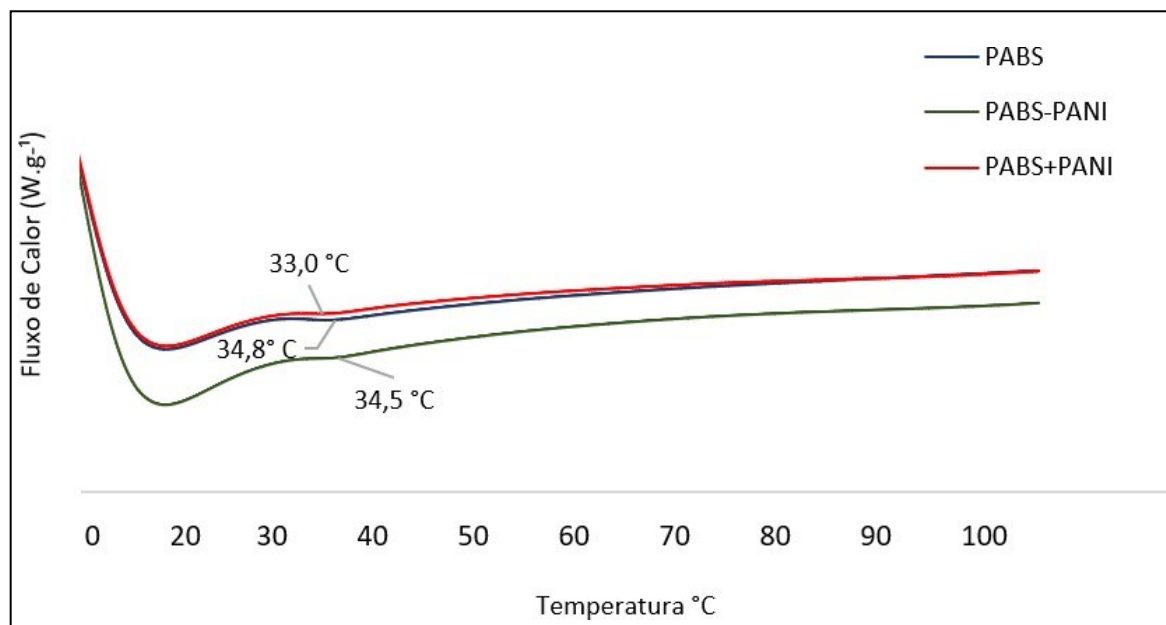
Os termogramas de DSC e TGA obtidos para as diferentes dispersões de látices estão representados nas Figuras 32 a 34:

Figura 32 - Termogramas de DSC para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 3% de PANI



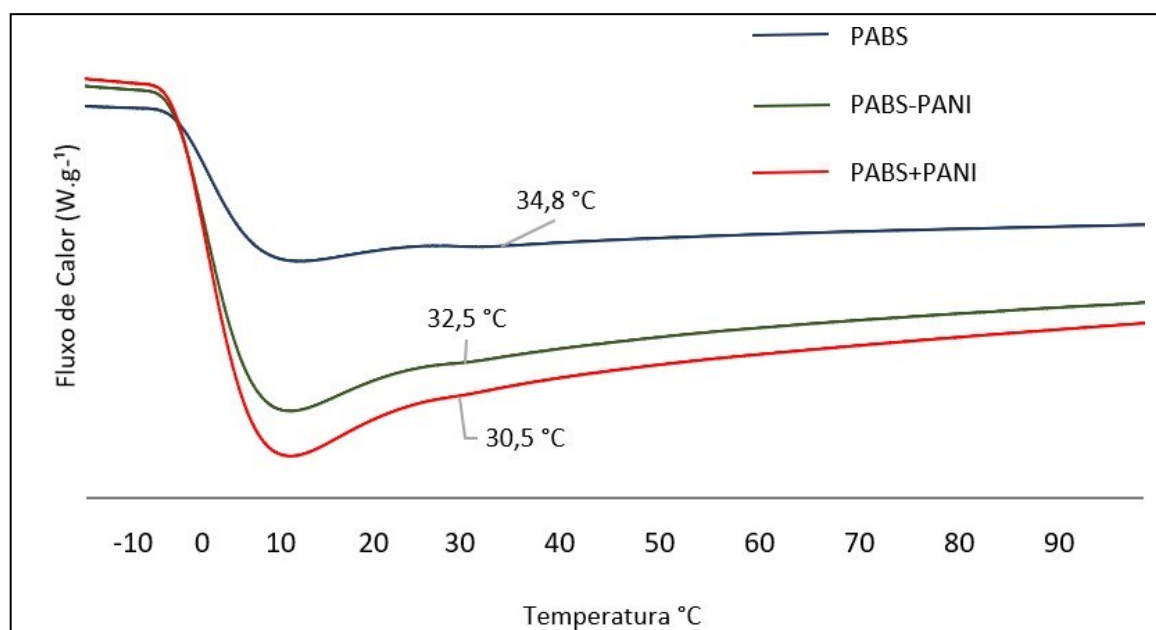
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 33 - Termogramas de DSC para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 2% de PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 34 - Termogramas de DSC para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% de PANI

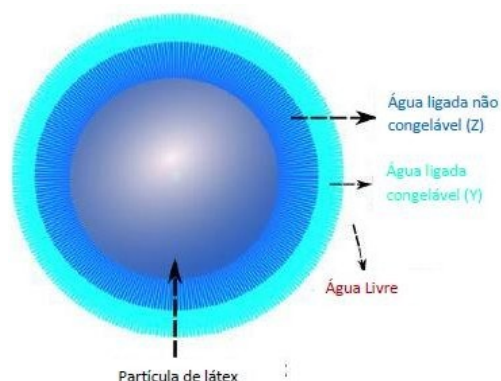


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Nestes termogramas, pode-se observar um pico endotérmico em uma temperatura próxima a 0°C, e um pico principal, originado por uma inflexão da curva, que representa Tg, de cada látex, presente em todas as amostras analisadas.

Estes picos podem ser chamados de pico secundário e são atribuídos a água fortemente associadas às partículas do látex [129, 139, 140]. Geralmente, os estados de água presentes em polímeros produzidos por polimerização em emulsão – látex, podem ser divididos em três categorias: água congelável ligada (congela a um ponto de temperatura inferior ao congelamento usual), a água livre (pode se congelar no ponto de congelamento usual), e a água não-congelável (não pode se congelar) [129, 141], conforme ilustrado na Figura 35.

Figura 35 - Esquema adaptado com os três tipos de água presentes na superfície de uma partícula de látex



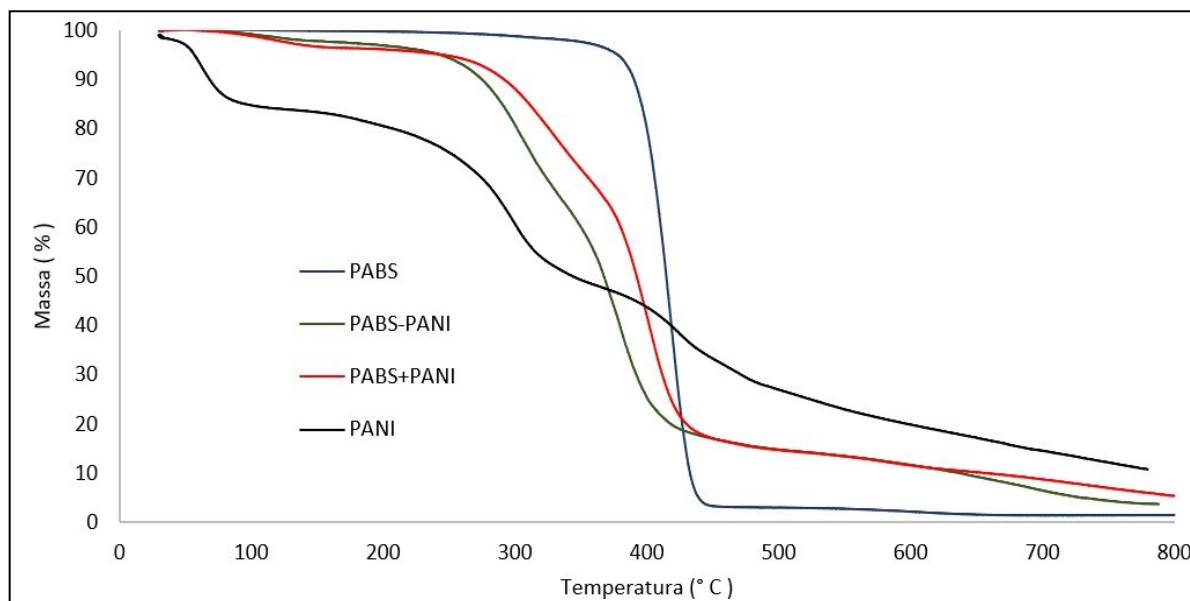
Fonte: [129].

As temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras foram identificadas e destacadas no termograma, resultado da média dos pontos de inflexão da curva. Para as amostras com 3% de PANI, as amostras apresentam T_g s semelhantes, relativamente próximas à temperatura ambiente, onde pode-se estimar que os látices desenvolvidos indicam potencial para uma boa formação de filme. O PABS, látex puro apresentou T_g de 34,8°C, enquanto as amostras de látex com PANI presentes na composição, PABS-PANI 3% e PABS+PAN 3%, tiveram resultados de T_g de 25,1°C e 25,7°C, respectivamente e levemente inferior ao PABS puro. Para a segunda bateria de ensaios, com 2% de PANI, os resultados foram: PABS puro T_g 34,8°C, enquanto que para as amostras aditivadas com PANI apresentaram T_g de 33,0°C, para a amostra PABS+PANI e 34,5°C para a amostra PABS-PANI. Na última bateria de ensaio com 1% de PANI as T_g s foram de 34,8°C para o PABS puro, e 30,5°C para a amostra PABS+PANI e 32,5°C para a amostra PABS-PANI.

Diferente do citado pela literatura, que espera um aumento da T_g do látex, devido à alta T_g da PANI, visto que a PANI é quebradiça, insolúvel em água, apresenta infusibilidade mesmo após aquecimento [67], não foi observado forte impacto da T_g dos látices pela presença da PANI. Isso significa que a fina camada de PANI-DBSA não afetou a fase amorfo do polímero [33]. Acredita-se que a reduzida participação da PANI na composição do látex seria a razão para este resultado.

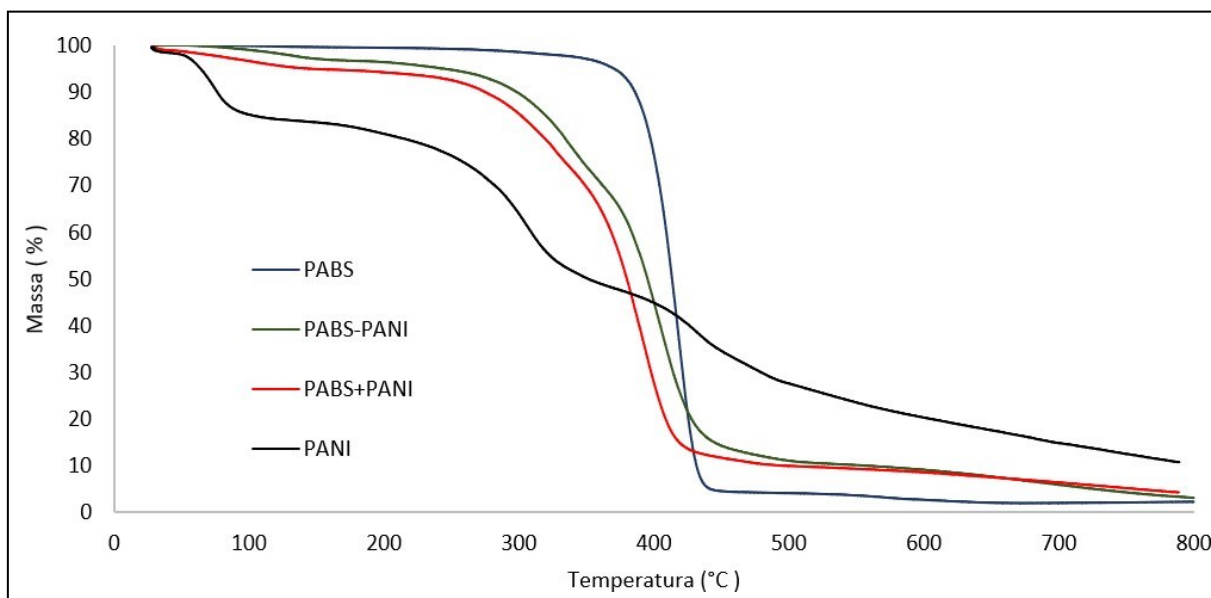
Os termogramas de TGA das amostras PABS, PABS-PANI, PABS+PANI, foram obtidos e são apresentados nas Figuras 36, 37 e 38, correspondendo às amostras do Látex puro, Látex com a polimerização *in situ* e a blendas, classificados por bateria com 3%, 2% e 1% de PANI, respectivamente.

Figura 36 - Termogramas de TGA para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 3% de PANI



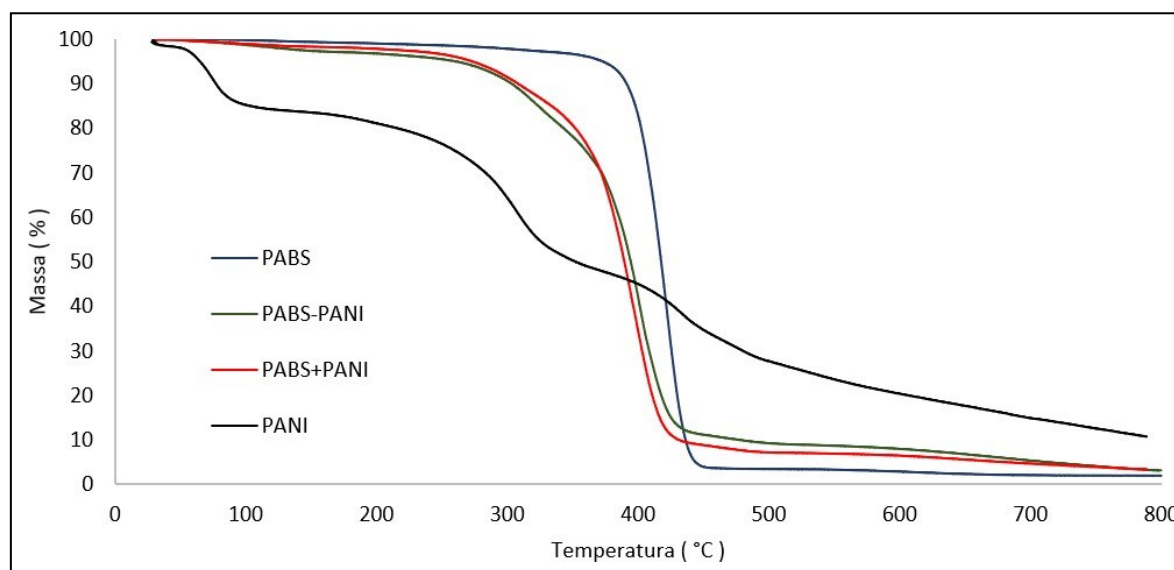
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 37 - Termogramas de TGA para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 2% de PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 38 - Termogramas de TGA para as amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% de PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

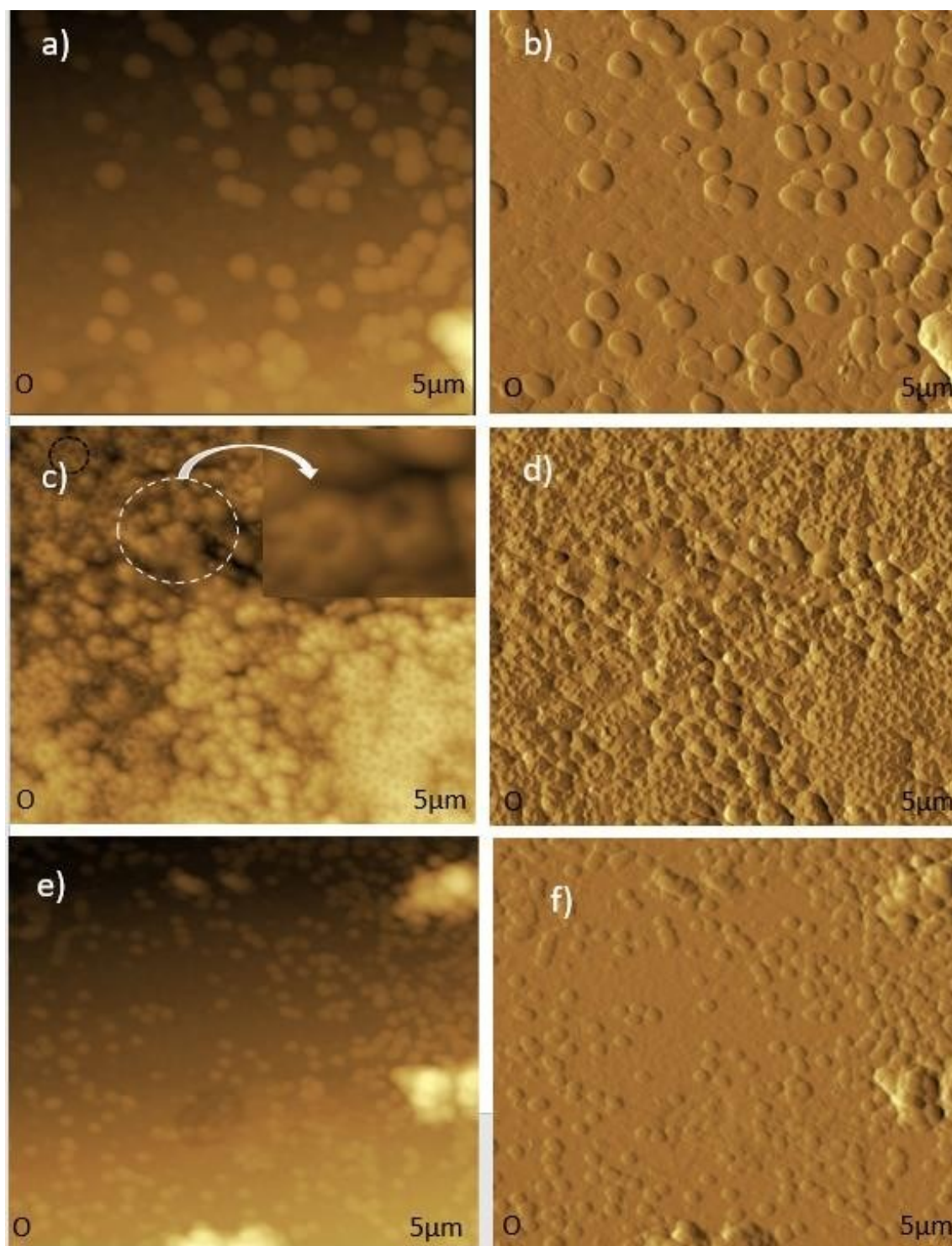
As Figuras 36 a 38 mostram os termogramas (TGA) em função da temperatura. Pode-se observar que o filme livre de PABS é termicamente estável com perda de massa insignificante até aproximadamente 380°C. Para as amostras de PANI a perda de massa ocorre em temperaturas inferiores, em torno de 70°C, apresentando maior instabilidade térmica. A amostra PABS-PANI, produzida através da polimerização *in situ*, apresenta perda de massa a partir de aproximadamente 248°C, enquanto que para a amostra da blenda física PABS+PANI a perda ocorre a partir de 246°C. O máximo temperatura de degradação ocorreu a 453°C, 440°C, 430°C e 420°C para PABS, PABS+PANI, PABS-PANI e PANI, respectivamente. No final do ensaio em 700°C foi observado um peso em massa de 2%, 6%, 6% e 11% de PABS, PABS+PANI, PABS-PANI e PANI.

Não foi observado diferença significativa no comportamento térmico das amostras avaliadas, provavelmente em função do quantitativo do polímero condutor ser menor que 3%.

4.1.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As microscopias foram realizadas nas amostras das dispersões aquosas de PABS puro, da polimerização da PANI *in situ* - PABS-PANI e da blenda física - PABS+PANI, após 24h de secagem.

Figura 39 - Imagens de AFM pelo contato intermitente das amostras de PABS 15% a) e b) e PABS-PANI 3% c) e d) e PABS+PANI 3% e) e f)



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Figura 39 apresenta imagens topográficas e de contraste de fase, onde é possível obter informações sobre a superfície da amostra, sua morfologia e a distribuição das fases. As imagens fotográficas apresentam diferenças de tons, onde: os tons mais claros representam

regiões mais elevadas. As regiões mais escuras são as menos dissipativas, isto é, as que se deformam mais elasticamente e com menos dissipação viscosa, sendo, portanto, mais duras [142, 143].

Para a amostra de PABS apresentada na Figura 39a é possível identificar as fronteiras das partículas do látex PABS. Observa-se que as partículas estão num estágio adiantado de coalescência, o que é esperado para um látex bom formador de filme como o PABS, mas ainda existem contornos que delimitam domínios coalescidos e partículas dispersas no meio coalescido. A rugosidade e a topologia da amostra de PABS pode ser observada na Figura 39b, onde é possível verificar a morfologia globular da partícula polimérica em diferentes estágios de coalescência e partículas irregulares, gerando uma superfície não totalmente plana, com partículas sobrepostas, podendo corresponder a aglomerado de partículas na superfície do filme.

As amostras de látices produzidos através da polimerização *in situ* da polianilina, PABS-PANI, relacionada com a Figura 39c, apresenta uma morfologia análogo a morfologia core-shell, representado na imagem por uma região da partícula em cor mais clara, possivelmente a parte acrílica estirenada (PABS) e outra parte da partícula com um tom mais escura, rígida, supostamente representando a PANI, no qual foi destacado na imagem 39c por um círculo pontilhado. Na Figura 39d, verifica-se a presença de concavidades distribuídas de forma aleatória ao longo da superfície do filme. Os orifícios encontrados na superfície do filme podem ser justificados devido a presença de pequenas bolhas de ar que se encontram aprisionadas no látex e podem sofrer ruptura, originando cavidade ao longo da superfície [144, 129]. A polimerização *in situ* da amostra de PABS-PANI traz um excesso de DBSA, este pode formar micelas e/ou agregados de DBSA, que podem estar representadas na imagem, na forma de uma espécie de colmeia, concavidades e/ou orifícios. Estas concavidades podem representar um estágio da coalescência das partículas, indicando degraus de espessura diferentes. Além disso, a PANI sendo um polímero mais rígido que o PABS, estando ela bem distribuída nas partículas de PABS, estas podem dificultar ou retardar a coalescência e a formação do filme. Vale destacar que este é um resultado desejável, pois indica que as partículas de PANI foram depositadas na superfície das partículas de PABS, estando bem distribuídas, o que em teoria permite um limiar de percolação relativamente baixo, em relação a concentração de PANI necessária para promover a condutividade do filme. É possível identificar maiores desníveis na superfície da amostra de PABS-PANI quando comparado a imagem da Figura 39b e Figura 39d, demonstrando que a presença da PANI na polimerização originou partículas com diferentes tamanhos, maior número de aglomerados e estágios de coalescência diferentes em função do tempo de secagem, este em função de alguma retenção de água na estrutura formada.

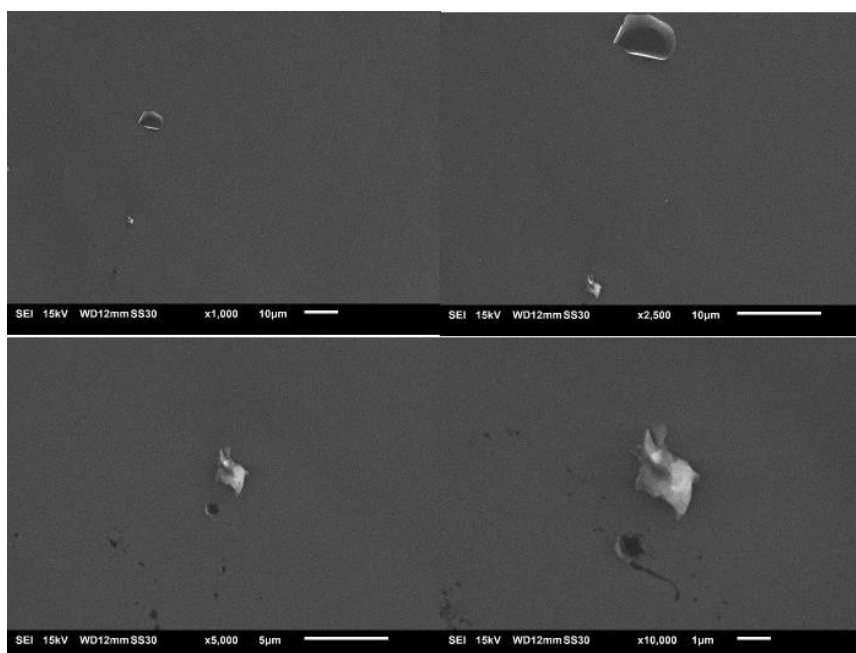
A Figura 39e evidencia uma topografia muito similar à Figura 39a. Observa-se segregações de domínios e desníveis, estes mais explícitos na Figura 39f. Tal qual na Figura 39b, aqui também é verificado que, embora o filme esteja em processo de coalescência, é possível observar os contornos das partículas. Observa-se, também, algumas partículas grandes no lado direito da imagem 39f, que fica difícil decidir, se, são partículas maiores ou agregados. O filme também apresenta nesta região dos agregados, uma área mais elevada, podendo ser observada uma rugosidade ou desníveis no decorrer do filme.

De maneira geral, a forma de introdução da PANI pode interferir na formação do filme do látex.

4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas imagens em diferentes magnificações da superfície das amostras de PABS 15%, PABS-PANI 3% e PABS+PANI 3%, com o intuito de verificar a diferença da morfologia das partículas dos látices obtidos e da homogeneidade destes com a incorporação da PANI.

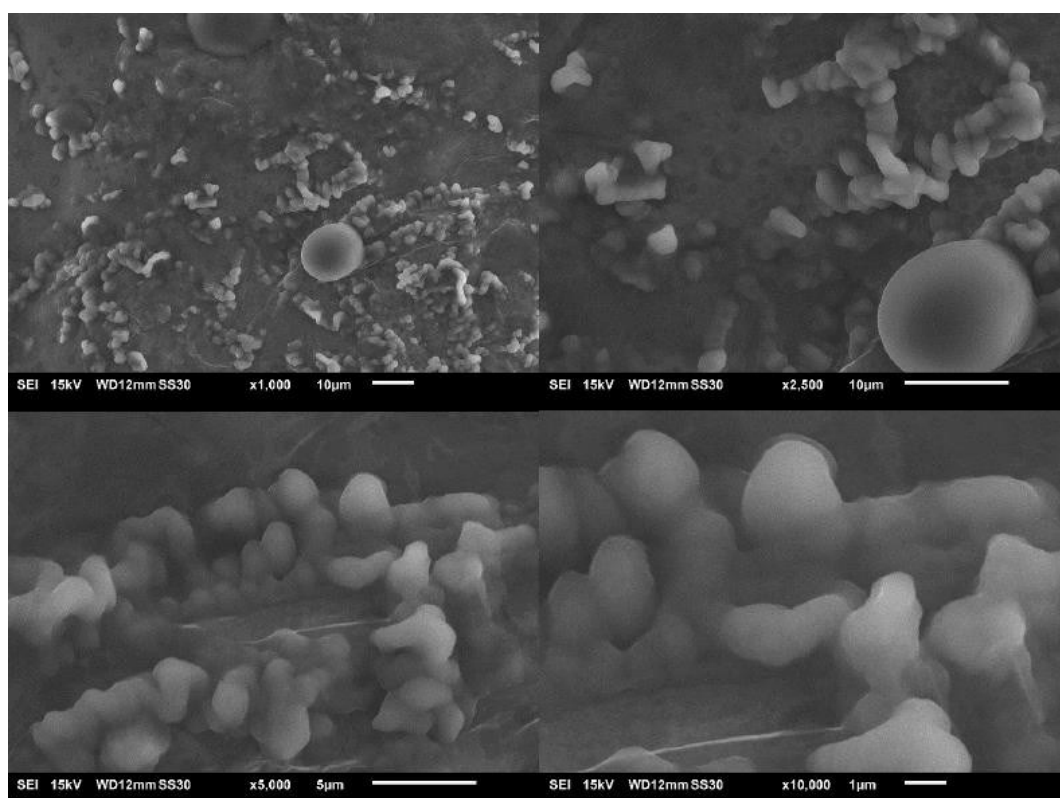
Figura 40 - Imagens de MEV da amostra de PABS 15% com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Na Figura 40 mostra a micrografia da amostra de PABS 15%, provavelmente já coalescida, devido ao processo de secagem na preparação da amostra para o ensaio. A resolução do equipamento e/ou a magnificação utilizada no ensaio não permitiu a identificação da morfologia das partículas de 112 nm, estas menores que 1 μ m. Estima-se que a estrutura demonstrada na imagem se trata de algum grumo proveniente do meio reacional.

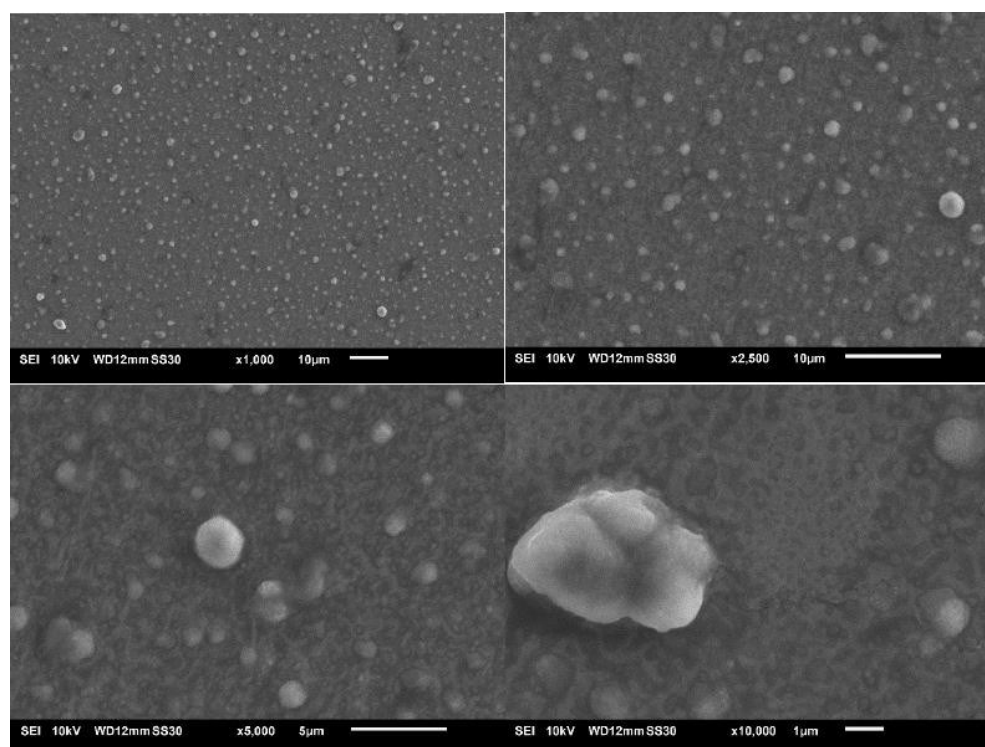
Figura 41 - Imagens de MEV da amostra de PANI com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

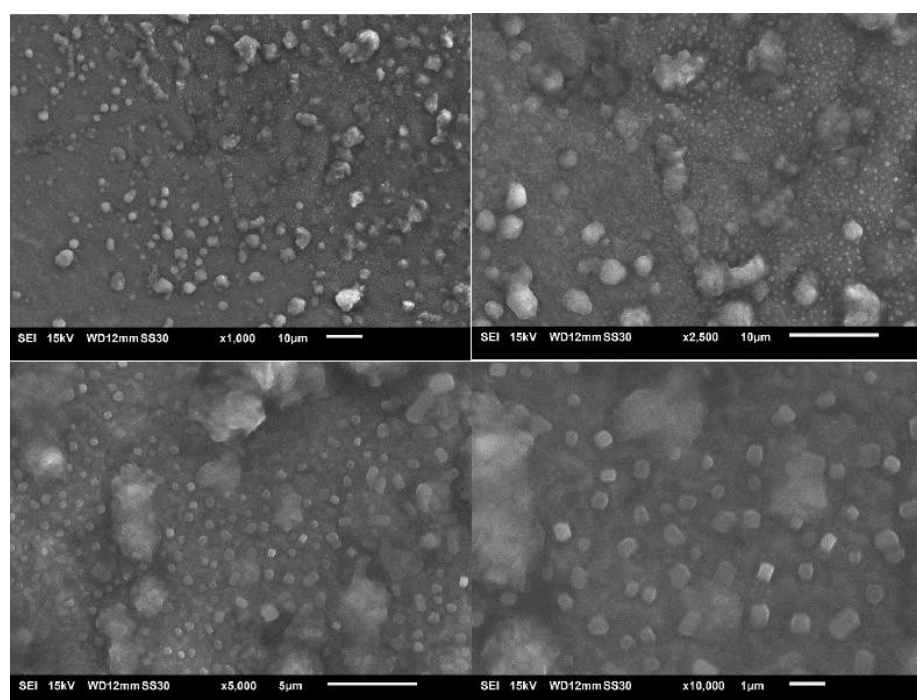
A Figura 41 apresenta a micrografia da PANI. É possível visualizar a presença de aglomerados, onde observa-se regiões mais claras com formas granulares associadas de forma contínua por seus componentes, provavelmente a PANI. Nas regiões mais escuras demonstram uma área descontinuada das partículas de PANI. De maneira geral, a imagem apresenta uma estrutura globular, com agregados, de diferentes tamanhos acima de 1 μ m, apresentando uma irregularidade na morfologia da PANI.

Figura 42 - Imagens de MEV da amostra de PABS-PANI com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

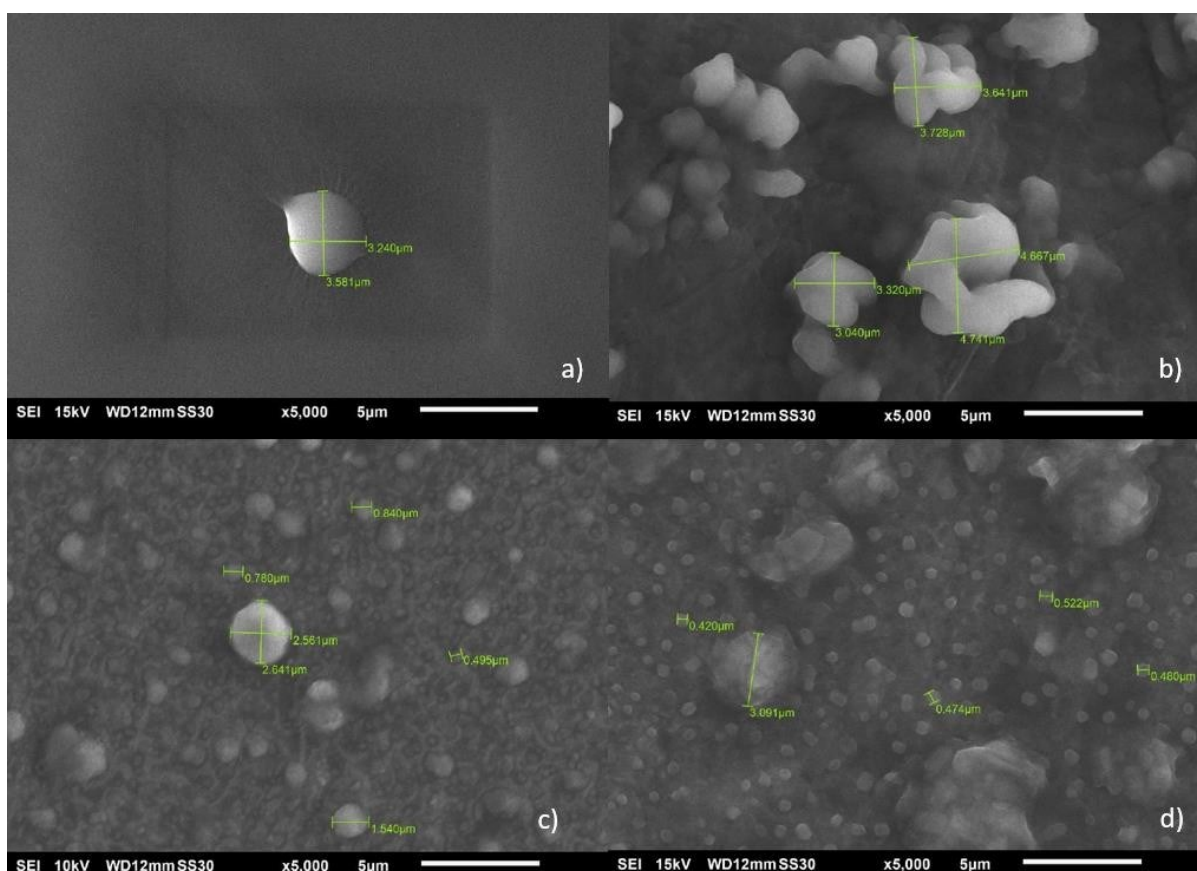
Figura 43 - Imagens de MEV da amostra de PABS+PANI com ampliações de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

As micrografias das amostras de PABS-PANI e PABS+PANI, apresentadas nas Figuras 42 e 43, mostram resultados semelhantes aos apresentados anteriormente nas análises de AFM, onde a PANI se apresenta bem distribuída no filme de látex, mas de forma heterogênea, ou seja, a presença da PANI na formação do filme do látex originou partículas com maior diferença de tamanhos e maior número de aglomerados quando comparados a morfologia do látex puro, demonstrado na micrografia do PABS da Figura 40. A imagem da micrografia da amostra de PABS-PANI apresenta um filme do látex mais homogêneo, quando comparado com a Figura 43, que demonstra a morfologia do filme do látex produzido através da mistura física, corroborando com resultados anteriores de AFM e estabilidade do látex. Tal qual nas imagens topográficas trazidas nos ensaios de AFM, a micrografia do ensaio da amostra de PABS-PANI, revelou regiões com estruturas do tipo colmeia, provavelmente ocorrida devido à formação de micelas em função do excesso de DBSA e uma boa distribuição da PANI nas superfícies das partículas de PABS, retardando a coalescência do filme.

Figura 44 - Imagens de MEV das amostras de PABS 15% (a), PANI (b), PABS-PANI 3% (c) e PABS+PANI 3% (d) com ampliações de 5000x



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Figura 44 apresenta as micrografias das amostras de PABS 15% (a), PANI (b), PABS-PANI 3% (c) e PABS+PANI 3% (d) com ampliações de 5000x, apresentando também o tamanho das partículas destacado. É possível observar as diferenças da morfologia das partículas dos látices desenvolvidos, onde o PABS, representado na Figura 44a, apresenta uma homogeneidade na superfície do filme, baixo tamanho de partícula, não sendo possível visualizar seus domínios em função da magnitude da análise. Na micrografia da PANI, Figura 44b, é possível identificar as partículas da PANI com tamanhos de 2,2 μm a 4,9 μm e formas globulares irregulares e associadas de forma continuada. Nas micrografias das amostras dos látices onde a PANI foi incorporada, identificado pelas amostras PABS-PANI (Figura 44c) e PABS+PANI (Figura 44d), percebe-se a distribuição das fases dispersas, provavelmente partículas de PANI de tamanhos irregulares. No filme obtido através da mistura física da PANI no látex de PABS (44d) as partículas de PANI apresentam tamanhos de 0,42 μm a 3,09 μm , enquanto que o filme produzido através da polimerização *in situ* (44c) os tamanhos das partículas são mais homogêneos na sua maioria em tamanhos menores, variando de 0,49 μm a 2,64 μm . Lembrando que se consegue visualizar aquilo que está acima do filme formado, de maneira que não necessariamente o tamanho da partícula de PANI seja o informado na imagem, pois este pode ser uma parte da partícula que está submerso no filme.

4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS LÁTICES APLICADOS

A Figura 45 apresenta os corpos de prova de aço carbono recobertas com as amostras dos látices produzidos.

Figura 45 - Painel de aço carbono com aplicação dos látices: PABS, PABS-PANI e PABS+PANI



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para as dispersões aquosas aditivadas com PANI foi obtido o recobrimento total do corpo de prova com uma camada preta e homogênea. É importante colocar que a aplicação do látex PABS apresentou dificuldade na aplicação, provavelmente devido à baixa viscosidade e alta tensão superficial. Foram aplicados 4 corpos de prova para cada amostra, onde um corpo de prova foi realizado o ensaio de adesão e três corpos de prova foram encaminhados para o ensaio de impedância.

4.2.1 Espessura seca do filme

Os resultados da média da espessura das amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI para os experimentos com 1% e 3% de PANI e seus desvios padrão são apresentados na Tabela 14:

Tabela 14 - Medição das espessuras dos látices: PABS, PABS-PANI (1% e 3%) e PABS+PANI (1% e 3%)

Amostras	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
PABS 15%	53,94	22,84
PABS-PANI 3%	55,67	1,56
PABS+PANI 3%	67,17	6,79
PABS 35%	83,91	21,72
PABS-PANI 1%	86,40	6,72
PABS+PANI 1%	83,20	9,76

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

As espessuras dos filmes sobre o substrato se apresentaram na faixa de 54 μm a 94 μm . É importante observar que a amostra da blenda PABS+PANI 1% e PABS+PANI 1% apresentaram uma espessura maior que as demais amostras.

As aplicações do PABS 15% e 35% apresentaram uma média de espessura de 53,94 μm e 83,91 μm com um desvio padrão de 22,84 μm e 21,72 μm , respectivamente. Um desvio padrão relativamente alto, devido às dificuldades de aplicação já mencionadas. Esta heterogeneidade de espessura poderá impactar nos resultados no qual esta peça será submetida: aderência e corrosão.

As amostras de PABS-PANI 1% e 3% apresentaram uma média de espessura seca de 86,40 μm e 55,67 μm com um desvio padrão de 6,72 μm e 1,56 μm , enquanto que a amostra da blenda PABS+PANI 1% e 3% apresentaram uma média de espessura de 83,20 μm e 67,17 μm , com um desvio de 9,76 μm e 6,79 μm , conforme demonstrado na Tabela 13. Este baixo desvio padrão, indica que a aplicação realizada, mesmo sendo a pincel, se mostrou uniforme e adequada para o recobrimento e avaliação de desempenho. Estes valores de desvio padrão reduzidos pode ser atribuído ao efeito de tensionamento do revestimento devido ao excesso de DBSA na preparação da PANI, favorecendo a maior linearidade da espessura.

A melhor distribuição do revestimento da dispersão aquosa sobre o substrato metálico deve influenciar os testes de aderência e posterior avaliação da corrosão. A maior homogeneidade nos resultados de espessura pode representar uma maior confiabilidade nos resultados a serem obtidos nos ensaios eletroquímicos de corrosão e adesão a seguir.

4.2.2 Medidas de aderência em grade

Conforme apresentado no tópico anterior, as amostras de látex aplicadas sobre aço carbono apresentaram espessuras menores que 70 μm . Conforme a norma ABNT NBR 11.003 [121], recomenda-se a avaliação da aderência dos filmes aplicados pelo método de corte em grade. Desta forma, as amostras das dispersões aquosas PABS puro e com adição de PANI por polimerização *in situ* PABS-PANI e através de mistura física PABS+PANI foram submetidas ao ensaio de aderência em grade, e os resultados avaliados estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Para este ensaio foi aplicado apenas um lado do corpo de prova (lado A), deixando o outro lado (B) sem nenhum revestimento. Será possível observar, nas fotos abaixo, que o ensaio da amostra de PABS, sem adição de polianilina apresenta, em algumas regiões, pontos escurecidos, provavelmente em função de desenvolvimento de *flash rust*, favorecido devido a diferentes espessuras, alta tensão superficial do látex PABS, associado às dificuldades de aplicação. Amostra de PABS+PANI é possível visualizar algumas marcas na forma de pequenas ‘estrias’ proveniente da presença de bolhas de ar formadas durante o processo de aplicação associado ao nivelamento do filme. Na amostra de PABS-PANI não ficou evidente nenhuma marca, apresentando-se um recobrimento homogêneo da peça.

Tabela 15 - Avaliação da aderência em grade das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, conforme a norma ABNT NBR 11.003


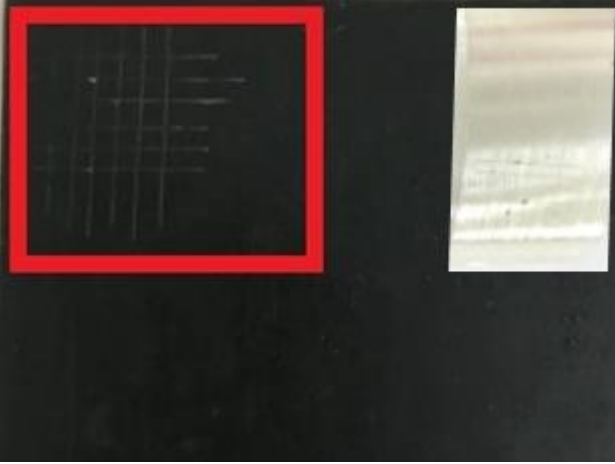
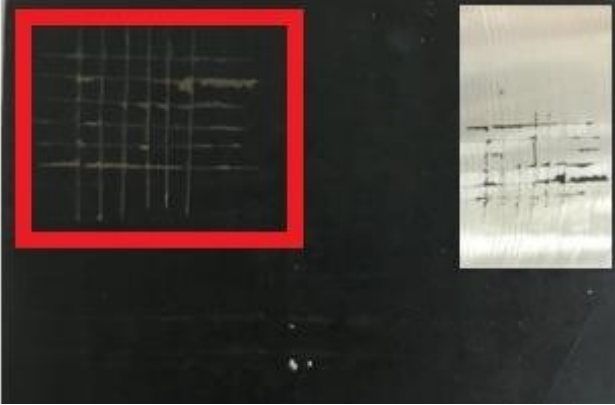
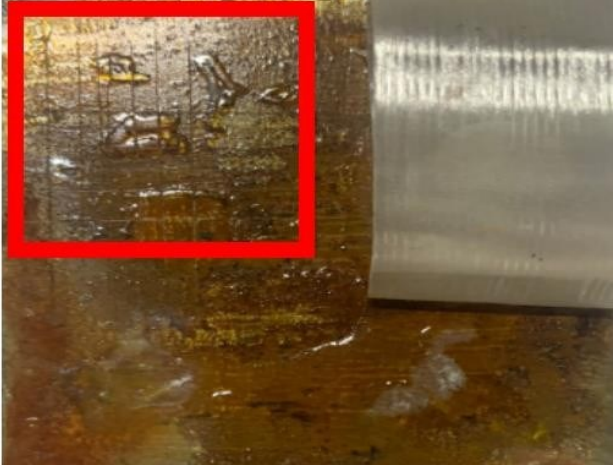
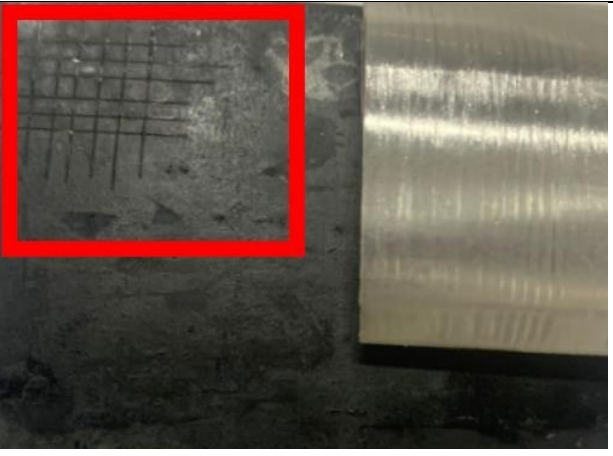
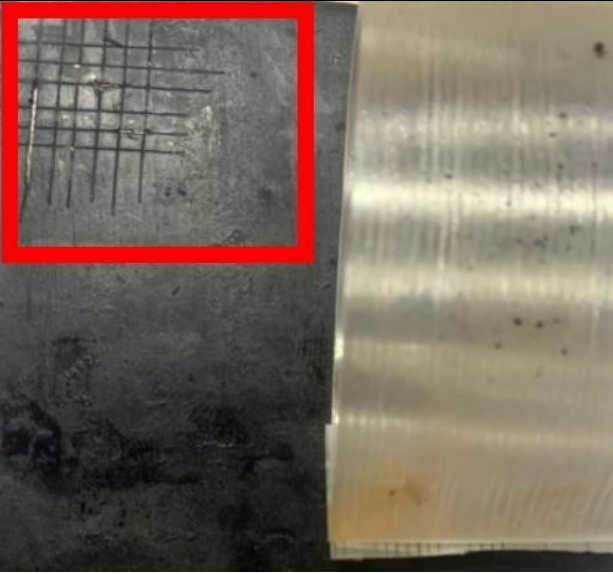
Amostras	Imagens	(continua) Códigos
PABS 15%		Gr ₃ 35% da película deslocada da área quadriculada
PABS-PANI 3%		Gr ₀ Nenhuma área da película deslocada da área quadriculada
PABS+PANI 3%		Gr ₁ 5% da película deslocada da área quadriculada

Tabela 15 - Avaliação da aderência em grade das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, conforme a norma ABNT NBR 11.003

(conclusão)

Amostras	Imagens	Códigos
PABS 35%		<p>Gr₀</p> <p>Nenhuma área da película deslocada da área quadriculada</p>
PABS-PANI 1%		<p>Gr₀</p> <p>Nenhuma área da película deslocada da área quadriculada</p>
PABS+PANI 3%		<p>Gr₀</p> <p>Nenhuma área da película deslocada da área quadriculada</p>

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Conforme apresentado nas Tabelas 15 e 16, destacado no quadro em vermelho e descrito o resultado da aderência, todas as amostras das dispersões aquosas aditivadas com PANI, apresentaram aderência satisfatória para uso em revestimentos metálicos, com o máximo de 5% da área da película deslocada, independentemente do método de preparação da incorporação da PANI, seja por mistura física entre o látex e a PANI, ou através da polimerização *in situ* da PANI sobre o núcleo acrílico do látex.

A amostra de PABS-PANI não apresentou nenhuma área da película deslocada ou resultado de Gr₀ em aderência, o que representa que o filme de látex está 100% coeso no substrato metálico, indiferente da concentração de PANI.

A amostra PABS+PANI 1% apresentou Gr₀, enquanto a amostra PABS+PANI 3% apresentou 5% da área da película deslocada na área quadriculada, ou Gr₁. Acredita-se que esta perda de adesão em relação a amostra PABS-PANI deve-se à preparação do substrato, desenvolvimento de *flash rust*, ou ainda a algum outro defeito na aplicação, como diferença de camada, formação de bolhas de ar, nivelamento do filme e/ou alta tensão superficial. O impacto destas variáveis na adesão do filme, fica evidente no resultado de aderência da amostra PABS, com 35% da área da película deslocada na área quadriculada, ou Gr₃. Aqui, conforme já mencionado, houve muita dificuldade na aplicação, desenvolvimento de *flash rust* e alto desvio padrão na medição da espessura do filme seco, onde admite-se ser a razão do resultado de aderência menor. Para o PABS 35%, embora as dificuldades de aplicação foram similares, houve boa adesão, provavelmente em função do alto teor de sólidos.













É importante destacar que, em função das propriedades mecânicas da PANI, é possível inferir que a aderência seja limitada para uso como revestimento, como previsto por Mohd *et al.* [145]. A redução da aderência também pode estar relacionada com alterações mais significativas nas propriedades mecânicas, e/ou pelo comportamento frágil e quebradiço dos filmes livres. Kohl *et al.* [146] não observaram alterações no grau de adesão com a incorporação de PANI até 20%v em relação à resina pura [147]. Comportamento diferente do relatado por Li, Zhang *et al.* que concluíram que o aumento da concentração de PANI/Zn/Ce(NO₃)₃ diminuiu o grau de aderência [74]. Neste trabalho não foi verificado perda da adesão do filme de látex em função da incorporação da PANI, seja na concentração de 1% ou 3%.

No artigo referência para este estudo de Bertuoli [33], a dispersão aquosa MMA/BA/AA apresentou uma aderência de 2,9 MPa e o látex MMA/BA/AA/ PANI teve um resultado de 2,4 MPa, uma sensível diferença de aderência a menor para a amostra aditivada com a PANI, o que difere dos resultados apresentados nesse trabalho. Pode-se atribuir este

comportamento e os resultados de adesão encontrados, ao baixo impacto da presença da PANI, provavelmente devido à reduzida presença de PANI nas amostras, máximo 3% de PANI sobre o látex acrílico, ou as propriedades de composição do próprio látex, como a presença do monômero funcional silano e a temperatura de transição vítrea, que indica que o látex desenvolvido apresenta boas propriedades de formação de filme.

Os resultados dos testes de aderência à úmido das amostras em função do tempo para a bateria de PABS 15% e com 3% de PANI estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Avaliação da aderência em grade das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, em função do tempo de imersão em água

Amostras	Tempo de Imersão (h)			
	24h	48h	72h	96h
PABS 15%	 Gr 1	 Gr 3	 Gr 3	 Gr 4
PABS-PANI 3%	 Gr 1	 Gr 3	 Gr 3	 Gr 4
PABS+PANI 3%	 Gr 2	 Gr 3	 Gr 4	 Gr 4

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observa-se comportamentos de limitações na adesão úmida ao longo do tempo, conforme proposto por Deflorian, seja por interação mecânica ou química da água que permeia para a interface metal/revestimento [148, 149]. Nas primeiras 24h as amostras apresentaram um comportamento satisfatório, chegando no máximo a adesão em grau 2 para a amostra

PABS+PANI. A amostra de PABS-PANI houve regressão na qualidade de adesão de 1 ponto quando comparado a adesão seca, enquanto que o PABS ganhou adesão a úmido. Segundo Deflorian, as variações de adesão ocorrem através de dois fenômenos diferentes, um baseado em mecanismo químico e o outro em um mecanismo mecânico:

- a) descolamento químico, devido à interação química entre as moléculas de água com ligações químicas (hidrogênio ou ligações polares) presente na interface; o caráter polar e hidrofílico da superfície do metal é responsável tanto pela formação de óxido camadas e adsorção de moléculas de água;
- b) descolamento mecânico ou hidrodinâmico, devido a forças causadas pelo acúmulo de água na interface devido à ação osmótica pressão.

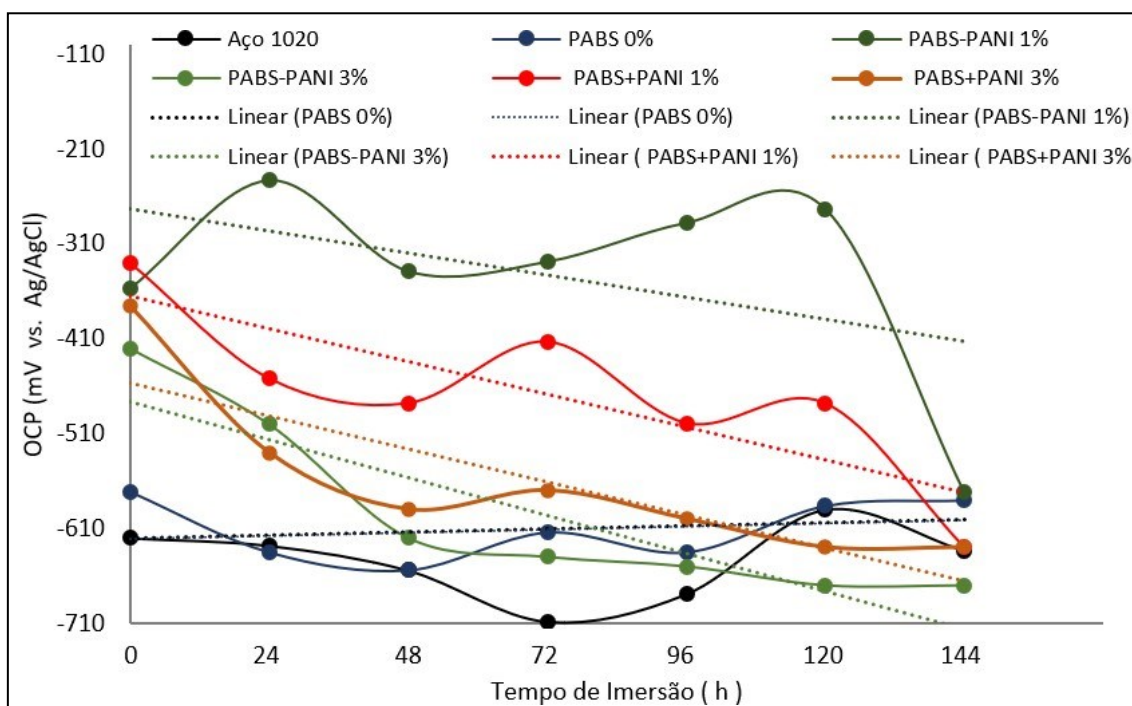
A água condensa na interface nas áreas metálicas não aderentes ao revestimento pela presença de trincas ou defeitos ou por falta local de molhabilidade durante o processo de pintura [148].

A partir de 48 h de imersão as aderências reduziram para grau 3, chegando grau 4, com 35% da área comprometida no fechamento das horas de ensaio. Entende-se que as adesões a úmido reduzidas podem vir a comprometer a proteção anticorrosiva conforme já descrito nos trabalhos de Deflorian. A forte relação linear entre o módulo de impedância eletroquímica e a durabilidade da adesão revelou que a maior durabilidade da adesão se correlacionou com o desempenho de proteção [148].

4.2.3 Medidas de Potencial de Circuito Aberto – OCP

As amostras de PABS e PABS-PANI, PABS+PANI com 1% e 3% de PANI, foram submetidas ao ensaio de OCP, juntamente com o substrato de aço carbono 1020 sem revestimento, conforme apresentado na Figura 46. As medidas foram realizadas em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% m, em duas baterias de ensaio: sem defeito no filme de revestimento e com defeito no filme de revestimento, ou seja, o corpo de prova de aço revestido com amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com defeito de 0,25 cm² na área de leitura, sendo a primeira leitura realizada com 5 min (~0,1 h) de contato com o eletrólito de teste.

Figura 46 - Gráfico do OCP do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos sem defeito (PABS, PABS-PANI e PABS+PANI com 1% e 3% de PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% m.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Pela determinação do OCP, é possível verificar se a amostra imersa em meio corrosivo onde o aço carbono utilizado pode ser passivado, se encontra em estado passivado, ou fora da condição de passivação. Como pode ser verificado na Figura 46, no meio de ensaio, solução aquosa de NaCl 3,5% m, observa-se um deslocamento da OCP para valores mais positivos, nos corpos de prova revestidos, em relação ao aço não revestido no ponto zero, com 5 minutos ($\sim 0,1$ h) de imersão e contato com o eletrólito de teste. Desta forma, para o tempo 0,1h de imersão, as amostras revestidas apresentam potenciais acima da faixa de potencial característico de passivação do aço carbono 1020 com OCP - 610 mV vs. Ag/AgCl. A amostra de PABS-PANI com 1% e 3% de PANI apresentaram um OCP de -357 mV vs. Ag/AgCl e -420 mV vs. Ag/AgCl, enquanto as amostras de PABS+PANI com 1% e 3% de PANI apresentaram uma OCP de -330 mV vs. Ag/AgCl. e -375 mV vs. Ag/AgCl, respectivamente, ligeiramente superior a amostra de PABS isenta de PANI com -571 mV vs. Ag/AgCl.

A amostra de PABS isenta de PANI, com um OCP inicial sensivelmente acima do aço não revestido, apresentou uma queda de 83 mV vs. Ag/AgCl nas primeiras 24 h, alcançando um OCP de -654 mV vs Ag/AgCl em 72 h, onde atingiu o seu limite de proteção como barreira protetiva.

As amostras de PABS+PANI com 1% e 3% de PANI, apresentaram comportamento de proteção anticorrosiva maior do que o PABS puro. A amostra de PABS+PANI com 1% e 3% de PANI apresentou um OCP de -630 mV *vs.* Ag/AgCl em 144 h e em 96 h, respectivamente, enquanto que a amostra de PABS puro apresentou OCP de -630 mV *vs.* Ag/AgCl em 6 h de imersão. As amostras de PABS+PANI aditivadas com 1% e 3% de PANI apresentaram desempenho distintos de OCP ao longo do tempo. Para a amostra de PABS+PANI com 3% de PANI teve uma oscilação de OCP em 255 mV *vs.* Ag/AgCl de 0,1 h até 96 h onde atingiu -630 mV. A amostra de PABS+PANI com 1% de PANI atingiu o limite de proteção anticorrosiva em 144 h (-630 mV *vs.* Ag/AgCl), oscilando o OCP em 300 mV *vs.* Ag/AgCl de 0,1 h até 144 h, com um ganho de 48 h de proteção anticorrosiva quando comparado com a amostra de 3% de PANI.

A análise OCP da amostra de PABS-PANI, apresentou o comportamento de queda do OCP ao longo do tempo, mas com um ganho de tempo de proteção ativa e com um OCP mais positivo quando comparado às demais amostras. Esse potencial se manteve em pequena oscilação até o tempo de 96 h antes do início do decaimento a potenciais típicos de potenciais de corrosão deste metal não protegido neste meio. Este processo pode ser atribuído ao fim da passivação do metal e fim de toda a capacidade de oxidação do polímero condutor, dando início ao processo de corrosão do aço carbono 1020 [150] que, neste ensaio, apresentou OCP em torno de -630 mV *vs.* Ag/AgCl. As amostras de PABS-PANI com 1% apresentaram um comportamento superior à amostra com 3% de PANI, durante todo o ensaio, permanecendo com a OCP mais positiva por maior intervalo de tempo. A oscilação de OCP em 215 mV *vs.* Ag/AgCl de 0,1 h até 144 h com um OCP de -572 mV *vs.* Ag/AgCl, concluindo o ensaio acima da OCP típica da oxidação do aço carbono, para este ensaio -630 mV *vs.* Ag/AgCl.

Identifica-se um comportamento bem característico entre as amostras de aço revestido e não revestido, destacado nas linhas de tendência, onde o aço 1020 não revestido apresenta uma reta praticamente paralela ao eixo x ao longo do tempo, enquanto as amostras revestidas apresentam uma inclinação na linha de tendência, evidenciando uma proteção anticorrosiva em queda à medida que avança o tempo de imersão em água.

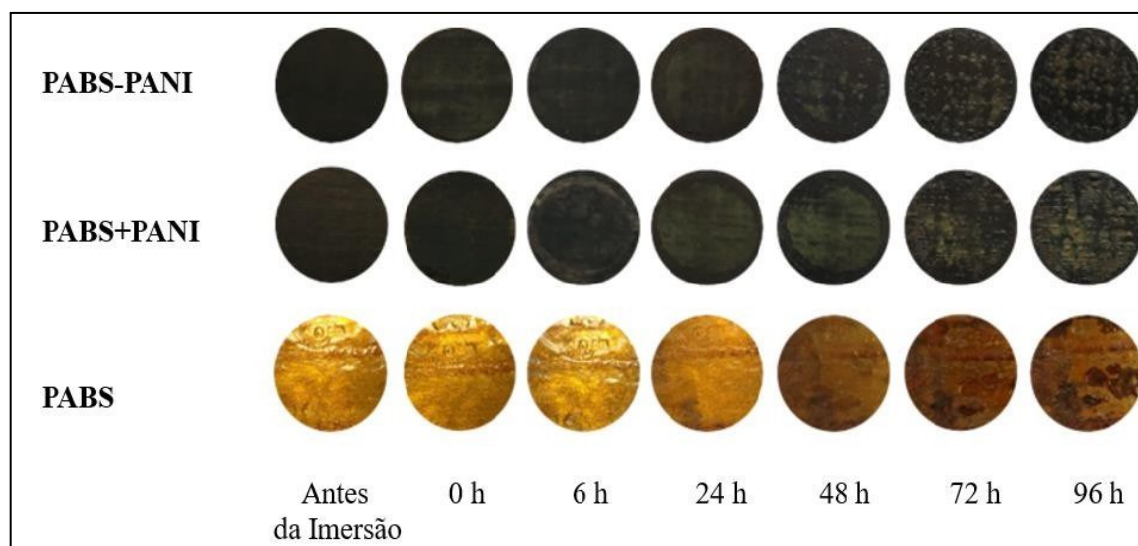
Estes comportamentos nos valores de OCP foram acompanhados através de registros fotográficos, sendo possível observar as mudanças visuais nos corpos de prova, ao longo do tempo, como apresentado na Figura 47.

Figura 47 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras do Aço 1020 sem revestimento e revestido com as amostras de PABS, PABS-PANI 1% e PABS+PANI 1% (sem defeito intencional) antes da imersão e após 144h de imersão em NaCl 3,5% m.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 48 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras do Aço 1020 sem revestimento e revestido com as amostras de PABS, PABS-PANI 3% e PABS+PANI 3% (sem defeito intencional) antes da imersão e após 96 h de imersão em NaCl 3,5% m

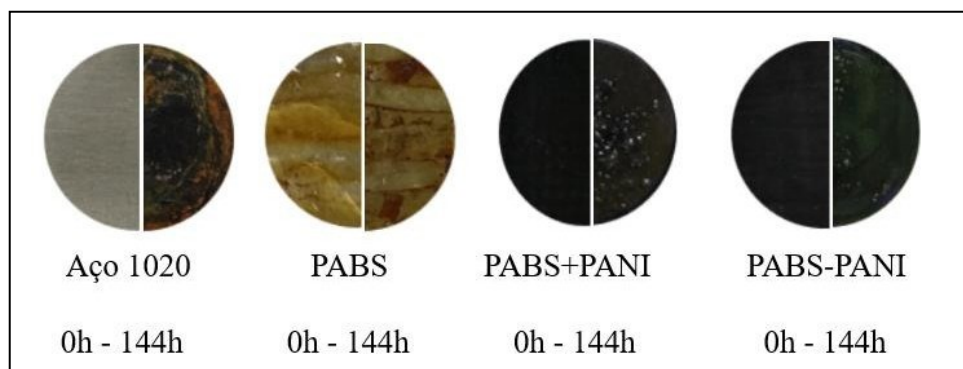


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Na Figura 49 recortes à direita apresentam o aspecto da região testada no intervalo em que o OCP se encontrava maior, e no intervalo em que se verificou a diminuição deste potencial, recortes à direita, nos pontos do início e fim do teste, respectivamente. Observa-se no tempo

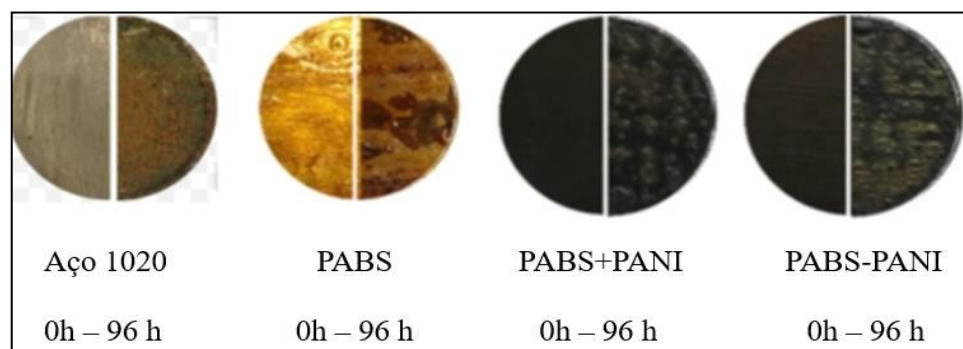
final do ensaio, em 144 h e 96 h, manchas escuras na imagem da amostra de PABS, representando pontos de corrosão. Já na amostra de aço 1020 não revestido a corrosão é evidente em toda a área do corpo de prova. Nas amostras de PABS e nos látices aditivados com PANI fica evidente o aparecimento de bolhas, aumentando a porosidade no filme. Este efeito pode ser atribuído à presença do surfactante na composição do látex. Este processo sensibiliza o filme acrílico e pode ser atribuído ao fim da capacidade de proteção do recobrimento, ou da passivação do metal, dando início ao processo de corrosão do metal. Pode-se relacionar este comportamento ao discutido anteriormente nos ensaios de adesão úmida, no qual foi observado bolhas e deslocamento do filme. O empolamento pode ser entendido como um fenômeno que antecede a corrosão, sendo portanto, um indicativo de falha na proteção anticorrosiva destes revestimentos com concentração de PANI muito próxima, equivalente ou acima do limiar de percolação elétrico [148].

Figura 49 - Imagens da região de teste nos corpos de prova com as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, com 1% de PANI antes (recorte à esquerda) e depois (recorte à direita) da queda do OCP



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

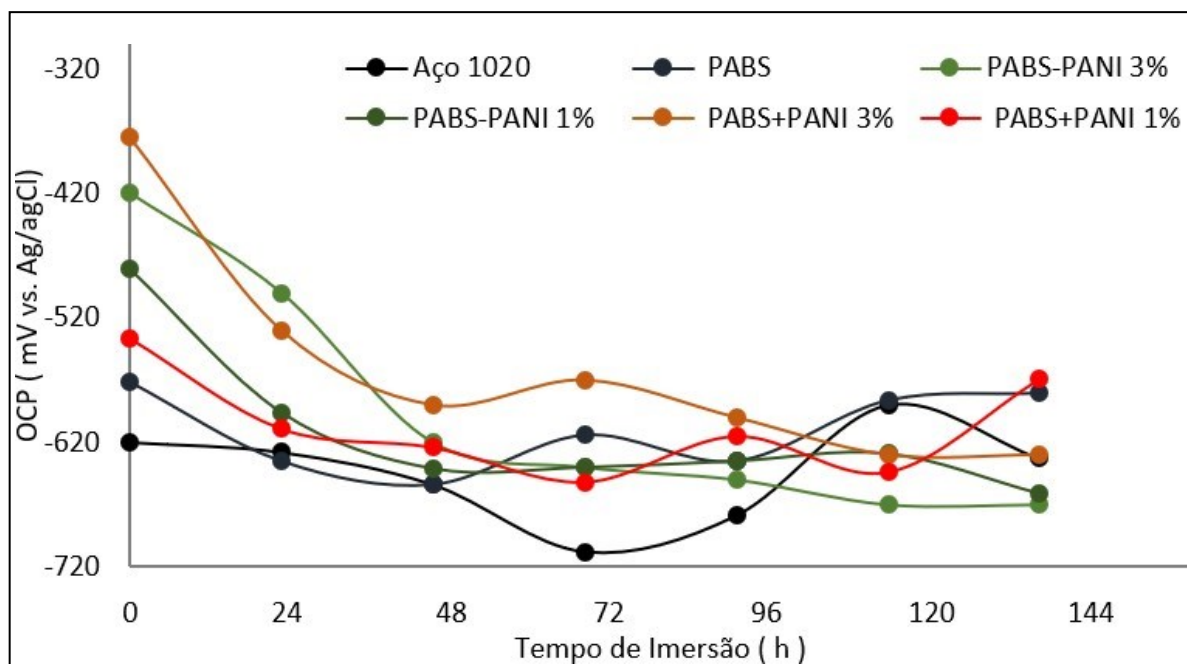
Figura 50 - Imagens da região de teste nos corpos de prova com as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, com 3% de PANI antes (recorte à esquerda) e depois (recorte à direita) da queda do OCP



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os valores de OCP dos corpos de prova que receberam o defeito retangular intencional correspondente a 5% da área de teste, encontram-se na Figura 51, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% m.

Figura 51 - Gráfico do OCP do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos com defeito intencional (PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% m.

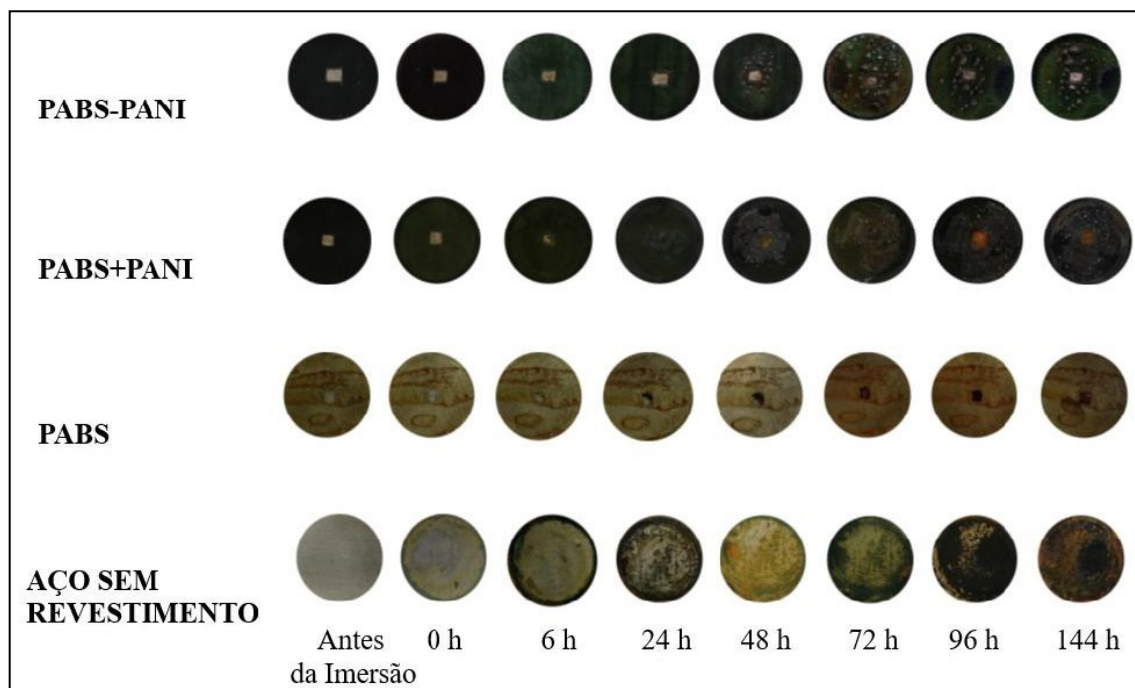


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os valores de OCP das amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI do ensaio com defeito intencional apresentaram valores de OCP inferiores aos valores de OCP sem defeito, próximos da região ativa de corrosão, e/ou correspondente ao OCP do aço sem revestimento e, equivalentes com o comportamento do ensaio sem defeito, com os valores apresentados na Figura 51, quando se observou a queda de OCP e o desenvolvimento de corrosão por baixo dos filmes. Este comportamento era esperado devido à presença dos defeitos intencionais e da exposição direta do substrato metálico ao meio corrosivo [151, 152].

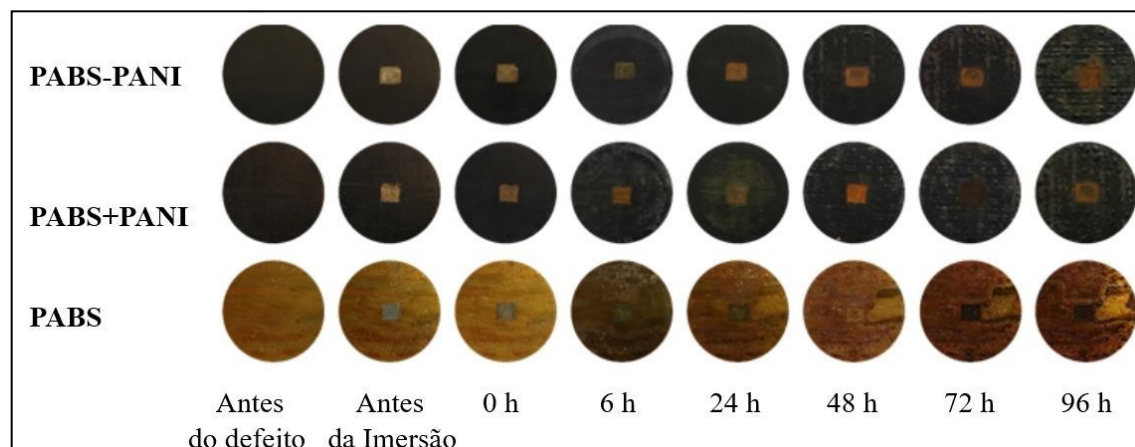
As imagens dos corpos de prova dos revestimentos com as amostras de PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, que receberam o defeito retangular intencional correspondente a 5% da área de teste são demonstrados na Figura 52:

Figura 52 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI (com defeito intencional e 1% de PANI) antes e após horas de imersão em NaCl 3,5% m.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 53 - Imagens da região de teste no corpo de prova das amostras PABS, PABS-PANI e PABS+PANI (com defeito intencional e 3% de PANI) antes e após horas de imersão em NaCl 3,5% m.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

De maneira semelhante as imagens sem defeito, a Figura 53, pode-se verificar pontos de corrosão e defeitos nos filmes, como crescimento do empolamento à medida que o tempo de imersão em água aumenta. É importante destacar que aqui são observadas manchas escurecidas

no filme de PABS e no aço carbono abaixo do filme do recobrimento de PABS-PANI e PABS+PANI, na região do defeito, já na imagem antes da imersão, o que sugere falhas na preparação do corpo de prova ou mesmo no ambiente de secagem com desvios de controle na climatização.

Na Tabela 17, encontram-se os valores de OCP medidos no início do ensaio de imersão (0,1 h), o valor mais negativo, bem como o tempo em que foi registrado este valor, a diferença resultante entre estes dois primeiros dados, e o valor final do ensaio com defeito.

Tabela 17 - Valores de OCP inicial, o OCP mais negativo registrado e o OCP final, das amostras sem e com revestimento: PABS, PABS-PANI e PABS+PANI, com defeito com 1% e 3% de PANI

Amostras	Inicial (0,1 h)	Valor Mais Negativo*	Maior Δ OCP	Final (96 h)
Sem Revestimento	-620	-708	88 (48 h)	-633
PABS	-571	-654	83 (24 h)	-580
PABS-PANI (1% de PANI)	-481	-661	180 (144 h)	-661
PABS+PANI (1% de PANI)	-536	-652	116 (48 h)	-569
Sem Revestimento	-575	-640	65 (34 h)	-640
PABS	-560	-645	85 (72 h)	-620
PABS-PANI (3% de PANI)	-490	-635	145 (96 h)	-635
PABS+PANI (3% de PANI)	-545	-635	90 (72 h)	-625

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

* Menor OCP registrado dentro do intervalo de teste;

**Variação entre os valores de OCP mais negativo e o inicial (0,1 h).

O corpo de prova de aço não revestido apresentou um OCP praticamente estável já com 24 h de imersão em aproximadamente -654 mV. As quedas do OCP observadas nas primeiras horas de imersão (Figura 51) são atribuídas à permeação do eletrólito através dos revestimentos e ao início do processo corrosivo, onde as falhas na preparação do corpo de prova ou os defeitos no filme podem ter corroborado para a velocidade deste processo, conforme já comentado. A Tabela 15, pode-se observar que os revestimentos testados, mesmo na presença de um defeito intencional, foram capazes de agir ativamente ao processo corrosivo, com variação do OCP maior em tempos menores de resposta de acordo com a presença de PANI incorporada no látex.

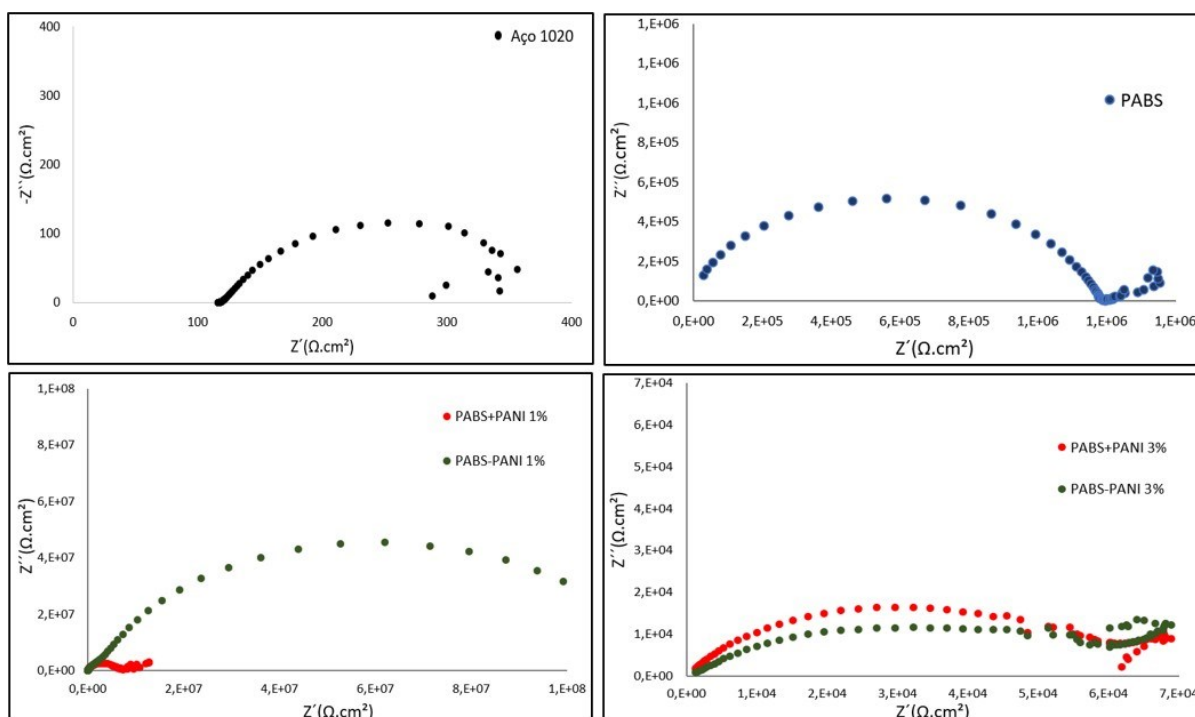
4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

Os ensaios de caracterização eletroquímica de EIE foram realizados em amostras sem revestimento e com os revestimentos de látex acrílico puro: PABS, e os látex aditivados com PANI, produzidos pelos métodos de polimerização *in situ*: PABS-PANI e mistura física: PABS+PANI, todas aplicadas sobre superfície metálica de aço carbono 1020.

As medições realizadas no aço carbono 1020, quando recobertas de revestimento, ocorreram de acordo com a possível atuação das amostras na proteção anódica do metal, submetidas à imersão em solução de NaCl 3,5% m/m ao longo do tempo.

Os diagramas de Nyquist dos revestimentos, testados com 5 min ($\sim 0,1$ h) de imersão em NaCl 3,5 % m/m, podem ser visualizados na Figura 54. Os resultados foram separados em quatro diagramas de acordo com a faixa de impedância apresentada pelos revestimentos, para melhor visualização das curvas.

Figura 54 - Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos sem defeito intencional (aço carbono 1020, PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) com 5 minutos de imersão em NaCl 3,5%



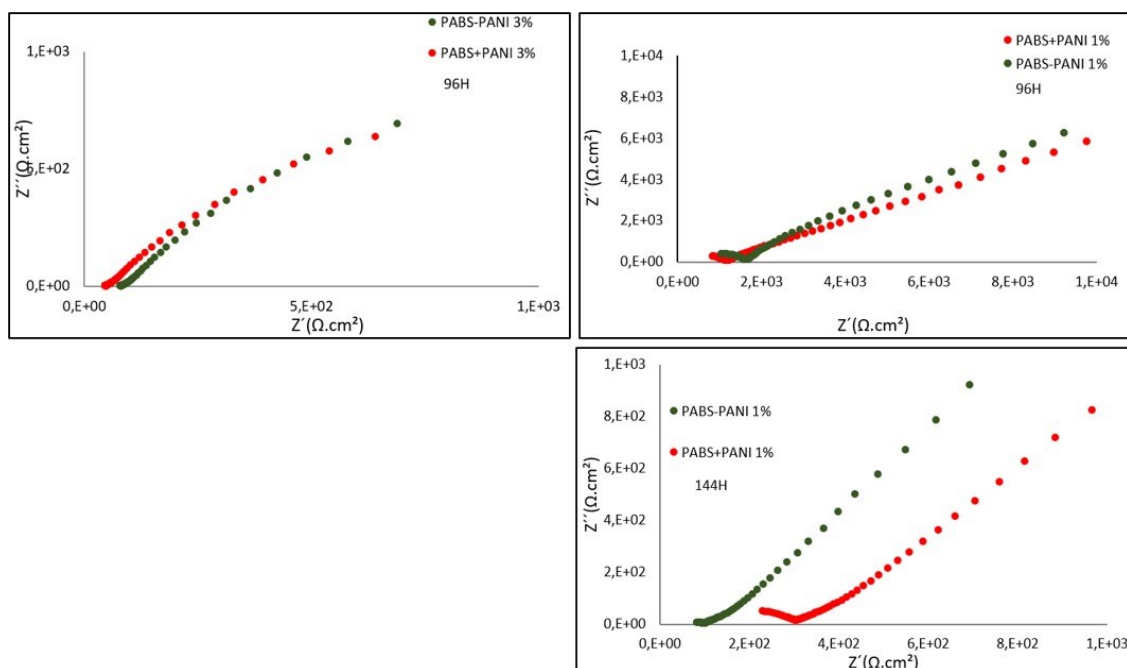
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Figura 54 apresenta arcos de resistência para os revestimentos de PABS de $1,33 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ as amostras de PABS-PANI com 1% e 3% alcançaram arcos de $1,33 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $5,13 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto as amostras de PABS+PANI com 1% e 3% atingiram $1,23 \times$

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $6,02 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ extensão, o que indica que os revestimentos desenvolvidos proporcionam uma barreira protetiva contra a corrosão, pois seus semicírculos no diagrama de Nyquist alcançaram maior extensão quando comparados com o aço sem revestimento que apresenta um arco de resistência de $356 \Omega \cdot \text{cm}^2$. O espectro obtido da amostra do revestimento PABS+PANI e PABS-PANI com 3% de PANI obtiveram um resultado de alargamento de aproximadamente 170 e 149 vezes superior ao aço sem revestimento, respectivamente, apontando um potencial de proteção corrosiva do metal. As amostras aditivadas com 1% de PANI demonstraram uma extensão no semicírculo ainda maior que as amostras aditivadas com 3% de PANI, chegando a 34.652 e 372.450 vezes superior ao aço carbono não revestido, respectivamente para as amostras de PABS+PANI e PABS_PANI. Segundo Contri, semicírculos capacitivos de tamanho maior nos diagramas de Nyquist, apontam para um menor fluxo de elétrons na interface metal/revestimento, associado a uma maior proteção contra a corrosão [152].

As amostras dos revestimentos com 3% de PANI apresentaram arcos de resistência similares à amostra de látex puro: PABS, este resultado pode ser atribuído a falhas no efeito barreira produzido pelo revestimento com PANI, provavelmente em função da baixa aderência a úmido e/ou a camada de óxidos férricos protetores produzidos pela atuação eletroquímica da PANI contida no revestimento, a carga de DBSA que deve sensibilizar o filme ou ainda a porosidade devido ao maior número de partículas, associada a característica de boa formação de filme do PABS puro.

Figura 55 - Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 sem revestimento e com revestimentos sem defeito intencional (Aço carbono 1020, PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.

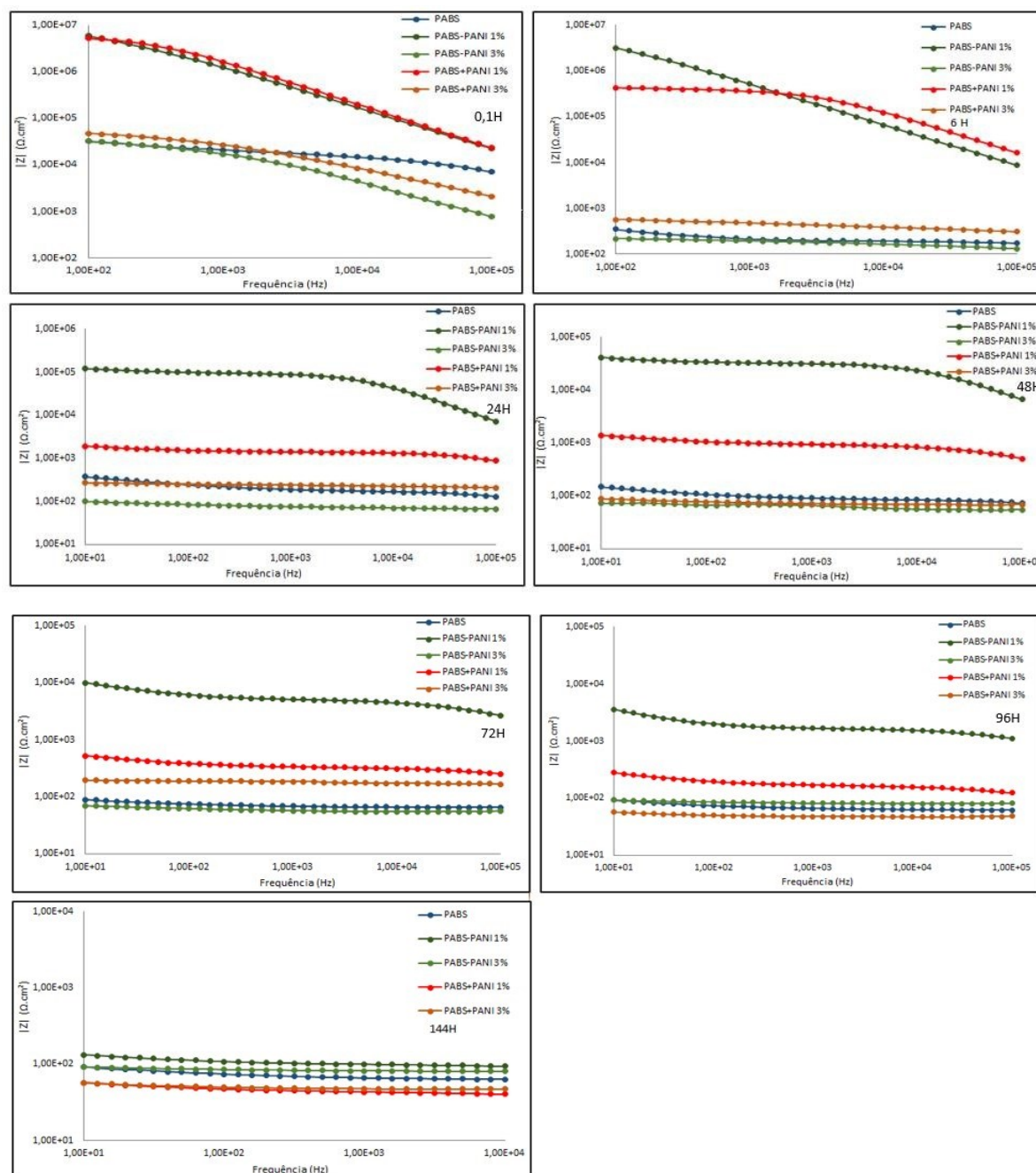


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Ao longo do tempo, observa-se uma redução do arco de resistência em 2 ordens de grandeza para as amostras com 3% de PANI e de 4 a 5 ordens de grandeza para as amostras com 1% de PANI, como demonstrado na Figura 55. A bateria de ensaios apresentou maior proteção corrosiva, permitindo que o ensaio fosse levado até 144 h. A literatura indica que quando os revestimentos com PANI perdem a capacidade eletroquímica de promover a formação de par redox no sistema metal/revestimento/meio e que após total redução, a PANI não volta a se reoxidar espontaneamente [150, 153, 154, 155].

Os diagramas de Bode módulo dos revestimentos, testados em imersão de NaCl 3,5 %m, em função do tempo são apresentados na Figura 56. Os resultados foram separados em quatro diagramas de acordo com a faixa de impedância apresentada pelos revestimentos, para melhor visualização das curvas.

Figura 56 - Diagrama de Bode módulo do aço carbono 1020 com revestimentos sem defeito (Aço carbono 1020, PABS, PABS-PANI e PABS+PANI) em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%

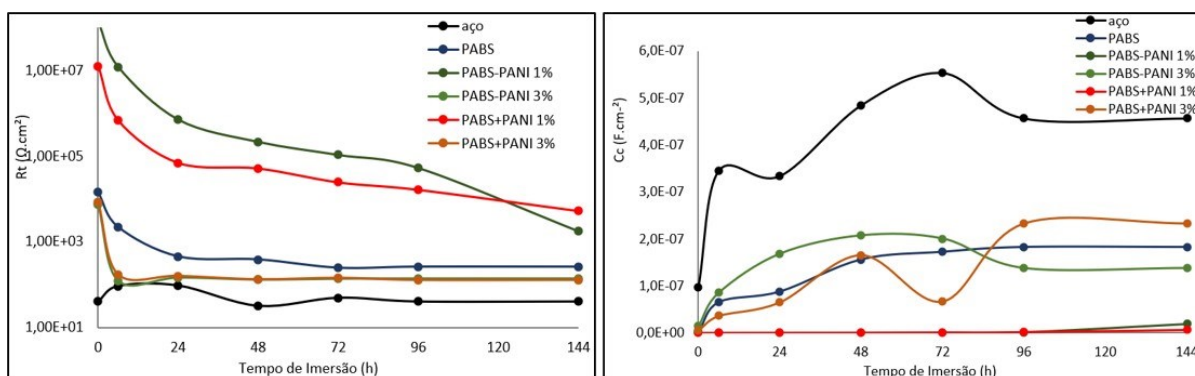


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

As amostras de revestimentos apresentam valores de impedância a baixa frequência na ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ no momento de 0,1 h. Ao longo do tempo observa-se um decréscimo no módulo de impedância, provavelmente devido à penetração da água no revestimento e, por consequência, o contato com o substrato, demonstrando que pode haver a corrosão em função da penetração do eletrólito presente no banho.

Os valores de resistência e capacitância foram estimados com base na resistência total (R_t) dos corpos de prova revestidos e da capacitância dos revestimentos (C_c). A evolução da R_t e da C_c com o tempo de imersão em NaCl 3,5 % m. é apresentada na Figura 57.

Figura 57 - Gráfico da resistência total (R_t) e da capacitância dos revestimentos (C_c) PABS, PABS-PANI e PABS+PANI e do Aço carbono 1020 em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para o momento 0,1 h é possível observar uma alta resistência dos revestimentos que pode indicar potencial para proteção anticorrosiva. É possível observar, a partir da Figura 57, que houve redução da R_t e aumento da C_c com o decorrer do período de imersão para os revestimentos PABS, PABS-PANI e PABS+PANI. Estes valores obtidos referentes a capacitância dos revestimentos podem indicar se há a penetração de água no interior do revestimento e posterior saturação, a partir do aumento dos valores observados até um valor constante. Estas alterações são atribuídas à permeação de eletrólito através do revestimento e preenchimento dos poros e representam o comportamento tipicamente encontrado na literatura [152, 156].

Pelo comportamento apresentado ao longo das horas de análise, verifica-se que o revestimento PABS-PANI com 1% de PANI, apresentou melhores propriedades anticorrosivas, evidenciado pelo maior valor de resistência e menores valores de capacitância. A menor concentração de PANI (1%) com menor porosidade no filme e menor condutividade contribuíram para este resultado,

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, dispersões aquosas de nanopartículas condutoras de PABS com reduzidas concentrações de PANI ($\leq 3\%$) foram obtidas, através da síntese *in situ* da PANI sobre o núcleo acrílico de PABS, por meio da polimerização em emulsão e também mediante mistura física da PANI no látex, para uso no desenvolvimento de recobrimentos orgânicos.

Os resultados obtidos nas polimerizações em emulsão do PABS, PABS-PANI, apresentaram bom controle reacional, evidenciado pela alta conversão monomérica, indicado pelo teor de não voláteis e estreita distribuição de tamanho de partículas. A síntese da PANI dopada com DBSA foi produzida em 1:30 h e apresentou boa compatibilidade com o látex de PABS, formando misturas homogêneas e isentas de sedimento. As estabilidades dos látices produzidos, mediante os dois métodos, se apresentaram estáveis ao longo do tempo, comprovada pelos resultados do potencial Zeta negativos e inferiores a -25mV .

A incorporação da PANI não evidenciou mudanças significativas na Tg dos látices acrílico, com Tgs próximas a temperatura ambiente, o que sugere que as dispersões aquosas produzidas apresentam uma boa formação de filme. As avaliações de aderência a seco comprovam esta propriedade, com graus de aderências satisfatórios para uso em revestimentos. Observou-se comportamentos de limitação de adesão à úmido ao longo do tempo, que precisam ser melhoradas.

As avaliações de condutividade dos filmes livres e secos apresentaram condutividade a partir da incorporação de 1% de PANI em massa e aumentaram com o aumento da participação da PANI. O valor máximo de condutividade alcançado foi de $4,84 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ no experimento PABS-PANI, seguido pelo experimento PABS+PANI, com 3% de PANI e valor de condutividade de $5,91 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Os ensaios realizados chegaram a um aumento de condutividade na ordem de 13 x, com baixos teores de PANI, o que evidencia que sal de esmeraldina está dopado e estável na matriz acrílica de PABS. É importante destacar que nas amostras dos látices preparados através de mistura física foi observado uma diferença da condutividade do lado A e B de 2 ordens de grandeza, provavelmente em função de uma ‘decantação’ das partículas. Nas micrografias de AFM e MEV foi possível verificar que as dispersões aquosas, desenvolvidas através da polimerização *in situ*, apresentaram maior homogeneidade nos filmes, confirmando os resultados de estabilidade.

As medidas de impedância mostraram que as amostras com incorporação de 1% de PANI em massa apresentaram melhores propriedades anticorrosivas, provavelmente em função a falhas no efeito barreira produzido pelo revestimento com PANI 3%, provocadas pela maior

porosidade do filme, a baixa aderência à úmido e/ou a camada de óxidos férricos produzidos pela atuação eletroquímica da PANI contida no revestimento ou ainda a carga de DBSA, que deve sensibilizar o filme.

De maneira geral, pelos resultados obtidos neste estudo, é possível concluir que existe potencial de aplicação do látex obtido para uso em revestimentos contra a corrosão, onde recomenda-se a polimerização *in situ* como melhor processamento, indicando mais estabilidade e homogeneidade do filme condutor produzido.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Existe uma enorme margem de progresso para investigações nesta área, especificamente na otimização do comportamento de polímeros condutores, melhor compreender sua morfologia, processamento e aplicação em recobrimentos:

- Estudar outros dopantes orgânicos para a PANI com menor hidrofobicidade;
- Considerar a polimerização *in situ* da PANI com aplicação de outras concentrações, objetivando estudo para aplicação de blindagem eletromagnética;
- Pesquisar a aplicação do método de polimerização *in situ* da PANI em concentrações maiores de látex.

REFERÊNCIAS

- [1] MacDiarmid AG. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angew Chemie - Int Ed* 2001;40:2581–90. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2).
- [2] Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Hee J. Progress in Polymer Science Progress in preparation, processing and applications of polyaniline 2009;34:783–810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
- [3] Rocha-filho RC. Nobel 2000 - Polímeros condutores: descoberta e aplicações. *Química Nov Na Esc* 2000;12:11–4.
- [4] Faez R, Reis C, Freitas PS De, Kosima OK, Ruggeri G, Paoli M De. Polímeros Condutores. *Química Nov Na Esc* 2000;11:13–8. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [5] MATTOSO, L. H. C. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. *Quimica Nova, São Carlos*, v.19, n.4, 1996.
- [6] Ahmed F, Lalia BS, Kochkodan V, Hilal N, Hashaikeh R. Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. *Desalination* 2016;391:1–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.030>.
- [7] Silva RS. Binder a base de Polianilina para Proteção Anódica de Aço Carbono. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [8] L.H.C. Mattoso', V. Zucolotto', L.G. Patterno', R. van Griethuijsen 3, M. Ferreira' SPC and ONOJ. SELF-ASSEMBLY FILMS OF POLYACIDS AND DOPED POLY(O-ALKOXYANILINES). *Synth Met* 1995;71:2037–8.
- [9] Chang CH, Huang TC, Peng CW, Yeh TC, Lu HI, Hung WI, *et al.* Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. *Carbon N Y* 2012;50:5044–51. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.043>.
- [10] Sheng X, Cai W, Zhong L, Xie D, Zhang X. Synthesis of Functionalized Graphene/Polyaniline Nanocomposites with Effective Synergistic Reinforcement on Anticorrosion. *Ind Eng Chem Res* 2016;55:8576–85. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01975>.
- [11] Mobin M, Aslam J, Alam R. Corrosion Protection of Poly(aniline-co-N-ethylaniline)/ZnO Nanocomposite Coating on Mild Steel. *Arab J Sci Eng* 2017;42:209–24. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2234-z>.
- [12] Alvi F. Corrosion Inhibition Study of Zinc Oxide-Polyaniline Nanocomposite for Aluminum and Steel. *Am J Appl Chem* 2015;3:57. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20150302.14>.
- [13] Ates M, Kalender O, Topkaya E, Kamer L. Polyaniline and

- polypyrrole/TiO₂ nanocomposite coatings on Al1050: electrosynthesis, characterization and their corrosion protection ability in saltwater media. *Iran Polym J (English Ed)* 2015;24:607–19. <https://doi.org/10.1007/s13726-015-0352-1>.
- [14] De León Almazán CM, Chávez-Cinco MY, Páramo-García U, Mendoza-Martínez AM, Estrada-Moreno IA, Rivera-Armenta JL. PANI/SBR composites as anticorrosive coatings for carbon steel I. Chemical, morphological and superficial characterization. *Polym Bull* 2016;73:1595–605. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1565-3>.
- [15] De Souza S. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals. *Surf Coatings Technol* 2007;201:7574–81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.027>.
- [16] Hosseini MG, Aboutalebi K. Enhancement the anticorrosive resistance of epoxy coatings by incorporation of CeO₂ @ polyaniline @ 2-mercaptobenzotiazole nanocomposite. *Synth Met* 2019;250:63–72. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.001>.
- [17] Liu S, Liu L, Li Y, Wang F. Effects of N-alkylation on anticorrosion performance of doped polyaniline/epoxy coating. *J Mater Sci Technol* 2020;39:48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.012>.
- [18] Motlatle AM, Ray SS, Scriba M. Polyaniline-clay composite-containing epoxy coating with enhanced corrosion protection and mechanical properties. *Synth Met* 2018;245:102–10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.012>.
- [19] Shi S, Zhao Y, Zhang Z, Yu L. Corrosion protection of a novel SiO₂ @PANI coating for Q235 carbon steel. *Prog Org Coatings* 2019;132:227–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.040>.
- [20] Situ Y, Ji W, Liu C, Xu J, Huang H. Synergistic effect of homogeneously dispersed PANI-TiN nanocomposites towards long-term anticorrosive performance of epoxy coatings. *Prog Org Coatings* 2019;130:158–67. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.034>.
- [21] Sumi VS, Arunima SR, Deepa MJ, Ameen Sha M, Riyas AH, Meera MS, *et al.* PANI-Fe₂O₃ composite for enhancement of active life of alkyd resin coating for corrosion protection of steel. *Mater Chem Phys* 2020;247:122881. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122881>.
- [22] Waghuley SA. Applications of Polyaniline-Based Blends, Composites, and Nanocomposites, Amravati, India: Elsevier; 2018, p. 218. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809551-5.00010-2>.
- [23] Cardoso MJR, Lima MFS, Lenz DM. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture. *Mater Res* 2007;10:425–9. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000400017>.
- [24] Maia DJ, De Paoli MA, Alves OL, Zarbin AJG, das Neves S. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. *Quim Nova* 2000;23:204–15.

- <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200011>.
- [25] Silva RS, Aleman C, Ferreira CA, Armelin E, Ferreira JZ, Meneguzzi A. Smart Paint for anodic protection of steel. *Prog Org Coatings* 2015;78:116–23. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.002>.
- [26] Kang E. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog Polym Sci* 1998;23:277–324. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00030-0).
- [27] Park SY, Cho MS, Kim CA, Choi HJ, Jhon MS. Polyaniline microsphere encapsulated by poly(methyl methacrylate) and investigation of its electrorheological properties. *Colloid Polym Sci* 2003;282:198–202. <https://doi.org/10.1007/s00396-003-0998-7>.
- [28] De Medeiros DWO, da Trindade Neto CG, dos Santos DES, Pavinatto FJ, dos Santos DS, Oliveira JN, *et al.* Preparation and characterization of PANi-PMMA dispersions. *J Dispers Sci Technol* 2005;26:267–73. <https://doi.org/10.1081/DIS-200049560>.
- [29] Bagherzadeh MR, Mahdavi F, Ghasemi M, Shariatpanahi H, Faridi HR. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating. *Prog Org Coatings* 2010;68:319–22. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.03.005>.
- [30] Bhanvase BA, Sonawane SH. New approach for simultaneous enhancement of anticorrosive and mechanical properties of coatings: Application of water repellent nano CaCO₃-PANI emulsion nanocomposite in alkyd resin. *Chem Eng J* 2010;156:177–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.013>.
- [31] Elhalawany N, Saleeb MM, Zahran MK. Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles. *Prog Org Coatings* 2014;77:548–56. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.019>.
- [32] Bilal S, Gul S, Holze R, Shah AUHA. An impressive emulsion polymerization route for the synthesis of highly soluble and conducting polyaniline salts. *Synth Met* 2015;206:131–44. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.05.015>.
- [33] Bertuoli PT, Baldissera AF, Zattera AJ, Ferreira CA, Alemán C, Armelin E. Polyaniline coated core-shell polyacrylates: Control of film formation and coating application for corrosion protection. *Prog Org Coatings* 2019;128:40–51. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.007>.
- [34] Baldissera AF, Silveira MRDS, Beraldo CH, Tocchetto NS, Ferreira CA. Polymeric organic coatings based on PANI-ES and PANI-ES/APP for fire protection. *J Mater Res Technol* 2019;8:2832–45. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.04.022>.
- [35] Zheng W, Angelopoulos M, Epstein AJ, MacDiarmid AG. Experimental evidence for hydrogen bonding in polyaniline: Mechanism of aggregate formation and dependency on oxidation state. *Macromolecules* 1997;30:2953–5. <https://doi.org/10.1021/ma9700136>.
- [36] Medeiros ES, Oliveira JE, Paterno LG, Mattoso LHC. Uso de Polímeros Condutores em

Sensores . Rev Eletrônica Mater e Process 2012;7:62–77.

- [37] Lacroix, J. C., Fraqua, K., Lacaze, P. C. Moving front phenomenon in the switching of conductive polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 444, n.1, p.83-93, mar. 1998.
- [38] Freitas, P. S. Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento. 2000, 149 p Tese (doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP . Campinas, 2001.
- [39] MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discuss Chem Soc* 1989;88:317. <https://doi.org/10.1039/dc9898800317>.
- [40] Cao Y, Heeger AJ. Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate). *Synth Met* 1992;52:193–200. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90307-5](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90307-5).
- [41] Heeger AJ. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Curr Appl Phys* 2001;1:247–67. [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00053-0).
- [42] Macdiarmid AG, Epstein AJ. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 51,11-28 (1991) 11 1991;28:11–28.
- [43] Mark JE. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, 2 edição, Nova York, NY, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>
- [44] Haba Y, Segal E, Narkis M, Titelman GI, Siegmann A. Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions. *Synth Met* 2000;110:189–93. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00280-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00280-5).
- [45] Barra, G. M. O.; Preparação e caracterização de polianilina e sua mistura com copolímeros de etileno-acetato de vinila. 2001. 141f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Polímeros - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001
- [46] Macdiarmid AG, Chiang JC, Richter AF, Epstein AJ. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synth Met* 1987;18:285–90. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90893-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90893-9).
- [47] Li J, Fang K, Qiu H, Li S, Mao W. Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines. *Synth Met* 2004;142:107–11. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.08.014>.
- [48] Tsotra P, Friedrich K. Thermal, mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends. *Synth Met* 2004;143:237–42. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.12.016>.
- [49] Kuramoto N, Tomita A. Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt. *Polymer (Guildf)*

- 1997;38:3055–8. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00861-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00861-0).
- [50] Vicentini DS. Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina / Poliuretano Termoplástico Conductoras de Eletricidade 2006:65.
- [51] Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. *Polymer (Guildf)* 1994;35:2915–36. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90402-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90402-2).
- [52] Pud A, Ogurtsov N, Korzhenko A, Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Prog Polym Sci* 2003;28:1701–bbja53. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>.
- [53] Abu YM, Aoki K. Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres. *J Electroanal Chem* 2005;583:133–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.05.014>.
- [54] Nasr, G. M.; Osman, H. M.; Abe-Abdun, M.; Aboud, A. I.; On the percolative behavior of carbon black-rubber interlinked systems. *Polymer Testing*, 18, 483-493, 1999.
- [55] Gerhard, A. K. – “Semiconducting and Conducting polymers with aromatic and heteroaromatic units”. Em: "Handbook of Conducting Polymers". Skothein, T. A., New York, v.1, cap. 1 (1986), 351-399.
- [56] Haba Y, Segal E, Narkis M, Titelman GI, Siegmann A. Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions. *Synth Met* 2000;110:189–93. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00280-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00280-5).
- [57] Cao Y, Smith P, Heeger AJ. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synth Met* 1992;48:91–7. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90053-L](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90053-L).
- [58] J. Heeger A. Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processible in the conducting form. *Synth Met* 1993;57:3471–82. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90462-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90462-6).
- [59] Cao Y, Heeger AJ. Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate). *Synth Met* 1992;52:193–200. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90307-5](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90307-5).
- [60] Haba Y, Segal E, Narkis M, Siegmann A. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. *Synth Met* 1999;106:59–66. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00100-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00100-9).
- [61] Lira LM, Córdoba De Torresi SI. Conducting polymer-hydrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline- polyacrylamide networks. *Electrochem Commun* 2005;7:717–23. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.027>.

- [62] Xie, H.; Ma, Y.; Guo, J.; Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. *Synthetic Metals*, 123, 47-52, 2001.
- [63] Jeevananda T, Siddaramaiah. Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. *Eur Polym J* 2003;39:569–78. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00272-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00272-0).
- [64] Gangopadhyay R, De A. Conducting semi-IPN based on polyaniline and crosslinked poly(vinyl alcohol). *Synth Met* 2002;132:21–8. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00212-6).
- [65] Liu J-M, Yang SC. Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization. *J Chem Soc Chem Commun* 1991:1529. <https://doi.org/10.1039/c39910001529>.
- [66] Yang SM, Chen WM, You KS. The properties of polyaniline-polyelectrolyte complexes. *Synth Met* 1997;84:77–8. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(96\)03844-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(96)03844-1).
- [67] Abu YM, Aoki K. Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres. *J Electroanal Chem* 2005;583:133–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.05.014>.
- [68] Pud A, Ogurtsov N, Korzhenko A, Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Prog Polym Sci* 2003;28:1701–53. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>.
- [69] Cao Y, Smith P, Heeger AJ. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synth Met* 1992;48:91–7. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90053-L](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90053-L).
- [70] Seegmiller JC, Pereira da Silva JE, Buttry D a., Córdoba de Torresi SI, Torresi RM. Mechanism of Action of Corrosion Protection Coating for AA2024-T3 Based on Poly(aniline)-Poly(methylmethacrylate) Blend. *J Electrochem Soc* 2005;152:B45. <https://doi.org/10.1149/1.1839472>.
- [71] Junqing M, Song H, Frisch HL, Maaref S, Sun SS. Electrically conductive semi-IPNs based on polyaniline and crosslinked polyvinylacetate. *J Appl Polym Sci* 2002;85:2287–93. <https://doi.org/10.1002/app.10849>.
- [72] Segal E, Haba Y, Narkis M, Siegmann A. On the structure and electrical conductivity of polyaniline/polystyrene blends prepared by an aqueous-dispersion blending method. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2001;39:611–21. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010301\)39:5<611::AID-POLB1035>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010301)39:5<611::AID-POLB1035>3.0.CO;2-R).
- [73] Ferreira M, Cheung JH, Rubner MF. Molecular self-assembly of conjugated polyions: a new process for fabricating multilayer thin film heterostructures. *Thin Solid Films* 1994;244:806–9. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90575-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90575-4).
- [74] Zhang Y, Shao Y, Liu X, Shi C, Wang Y, Meng G, *et al.* A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. *Prog Org Coatings* 2017;111:240–7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.015>.

- [75] Su SJ, Kuramoto N. Synthesis of processable polyaniline complexed with anionic surfactant and its conducting blends in aqueous and organic system. *Synth Met* 2000;108:121–6. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00185-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00185-X).
- [76] Martyak NM, Mcandrew P, Mccaskie JE, Dijon J. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium 2002;45:23–32.
- [77] Li P, Tan TC, Lee JY. Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings. *Synth Met* 1997;88:237–42. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03860-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03860-5).
- [78] Li XG, Huang MR, Zeng JF, Zhu MF. The preparation of polyaniline waterborne latex nanoparticles and their films with anti-corrosivity and semi-conductivity. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2004;248:111–20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.077>.
- [79] Bhanvase BA, Sonawane SH. New approach for simultaneous enhancement of anticorrosive and mechanical properties of coatings: Application of water repellent nano CaCO₃-PANI emulsion nanocomposite in alkyd resin. *Chem Eng J* 2010;156:177–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.013>.
- [80] Cruz-Medina R, Vega-Rios A, Hernández-Escobar CA, Estrada-Monje A, Rodríguez-Sánchez I, Armando Zaragoza-Contreras E. Polystyrene-polyaniline core-shell composite particles using a bifunctional selectively polymerizable monomer as the interfacial linkage. *Synth Met* 2020;265:116402. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116402>.
- [81] Giroto EM, Santos IA. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. *Quim Nova* 2002;25:639–47. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400019>.
- [82] Chwang, C.-P.; Lui, C.-D.; Huang, S.-W.; Chao, D.-Y.; Lee, S.-N. Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends. *Synthetic Metals*, 142, 275-281, 2004.
- [83] F. Chen, P. Liu. Conducting polyaniline nanoparticles encapsulated with polyacrylate via emulsifier-free seeded emulsion polymerization and their electroactive films, *Chem. Eng. J.* 168 (2) (2011) 964–971.
- [84] A. Madani, B. Nessark, R. Brayner, H. Elaissari, M. Jouini, C. Mangeney and M. M. Chehimi, *Polymer*, 2010, 51, 2825–2835.
- [85] M. I. Redondo, M. V. García, E. Sánchez de la Blanca, M. Pablos, I. Carrillo, M. J. González-Tejera and E. Enciso, *Polymer*, 2010, 51, 1728–1736.
- [86] E. Ruckenstein and S. Y. Yang An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites *Synthetic Metals*, 1993, 53 (3), 283-292.
- [87] E Ruckenstein, Y Sun. Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways *Synthetic metals*, 1995, 74 (2), 107-113.

- [88] E. Ruckenstein and S. Y. Yang Processable conductive composites of polyaniline/poly (alkyl methacrylate) prepared via an emulsion method *Synthetic Metals* ,1993,59 (1), 1-12.
- [89] F Sun, E Ruckenstein Sorption and pervaporation of benzene-cyclohexane mixtures through composite membranes prepared via concentrated emulsion polymerization *Journal of membrane science* ,1995,99 (3), 273-284.
- [90] Lee IS, Cho MS, Choi HJ. Preparation of polyaniline coated poly(methyl methacrylate) microsphere by graft polymerization and its electrorheology. *Polymer (Guildf)* 2005;46:1317–21. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.068>.
- [91] Lee, Y.M.; Kim, J.H.; Kang, J.S.; Ha, S.Y. Annealing effects of dilute polyaniline/NMP solution. *Macromolecules* 2000, 33, 7431–7439.
- [92] Lee W-J, Kim Y-Ju, Jung M-O, Kim D-H, Cho DL, Kaang S. *Synth Met* 2001;123:327.
- [93] Vicentini, D.S., Barra G.M.O., Bertolino J. R., Pires, A.T.N. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. *European Polymer Journal* 43 (2007) 4565–4572.
- [94] Soares BG, Amorim GS, Souza Jr FG, Oliveira MG, da Silva JEP. *Synth Met* 2006; 156:91.
- [95] Ullah R, Bilal S, Ali K, Shah AUHA. Synthesis and characterization of polyaniline doped with Cu II chloride by inverse emulsion polymerization. *Synth Met* 2014;198:113–7. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.024>.
- [96] Sun M, Ma Z, Li A, Zhu G, Zhang Y. Anticorrosive performance of polyaniline/waterborne epoxy/poly(methylhydrosiloxane) composite coatings. *Prog Org Coatings* 2020;139:105462. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105462>.
- [97] Xiao F, Qian C, Guo M, Wang J, Yan X, Li H, *et al.* Anticorrosive durability of zinc-based waterborne coatings enhanced by highly dispersed and conductive polyaniline/graphene oxide composite. *Prog Org Coatings* 2018;125:79–88. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.027>.
- [98] Zhu X, Ni Z, Dong L, Yang Z, Cheng L, Zhou X, *et al.* In-situ modulation of interactions between polyaniline and graphene oxide films to develop waterborne epoxy anticorrosion coatings. *Prog Org Coatings* 2019;133:106–16. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.016>.
- [99] Chern CS. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog Polym Sci* 2006;31:443–86. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>.
- [100] Luciano RM. Síntese de Partículas Poliméricas Ocas através da Polimerização em Emulsão. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2007.
- [101] Murphy M. Waterborne coatings. *Met Finish* 1995;93:1–2. [https://doi.org/10.1016/0026-0576\(95\)96041-4](https://doi.org/10.1016/0026-0576(95)96041-4).

- [102] U. Porth; Schwalm, R.; Schwartz M. Acrylic Resins. Eur. Coatings, Hanover: Vincentz Network; 2011, p. 383.
- [103] Silverstein MS. Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations. Polym (United Kingdom) 2017;126:261–82. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.046>.
- [104] Harkins WD. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization *rmrrnmJ nmmmfl* 1950;381:18–20. <https://doi.org/10.1063/1.1724054>.
- [105] SMITH, W.V; EWART R. Kinetics of Emulsion Polymerization. J Chem Phys 1948;16. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.1746951>.
- [106] Harkins WD. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization 1. J Am Chem Soc 1947;69:1428–44. <https://doi.org/10.1021/ja01198a053>.
- [107] Araújo PH. Distribuição do Tamanho de Partícula em Sistema Heterogêneos de Polimerização. Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 1999.
- [108] O’toole JT. Kinetics of emulsion polymerization. J Appl Polym Sci 1965;9:1291–7. <https://doi.org/10.1002/app.1965.070090410>.
- [109] Sayer C. Dinâmicos de um Reator Contínuo para a Produção de SBR em Emulsão Refrigerado por Termossifão. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 1994.
- [110] Thesis D, Chindawong C. Drying-Induced Structure Formation in Polymer Films 2015.
- [111] Keddie JL, Meredith P, Jones RAL, Donald AM. Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Environmental SEM. *Macromolecules* 1995;28:2673–82. <https://doi.org/10.1021/ma00112a012>.
- [112] Keddie JL. Reports : A Review Journal Film formation of latex 1997.
- [113] Kimber JA, Gerst M, Kazarian SG. Fast drying and film formation of latex dispersions studied with FTIR spectroscopic imaging. *Langmuir* 2014;30:13588–95. <https://doi.org/10.1021/la5035257>.
- [114] Baueregger S, Perello M, Plank J. On the role of colloidal crystal-like domains in the film forming process of a carboxylated styrene-butadiene latex copolymer. *Prog Org Coatings* 2014;77:685–90. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.006>.
- [115] Fortini A, Martín-Fabiani I, De La Haye JL, Dugas PY, Lansalot M, D’Agosto F, *et al.* Dynamic Stratification in Drying Films of Colloidal Mixtures. *Phys Rev Lett* 2016;116:1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.118301>.
- [116] Schwartz, M.; Baumstark R. Waterbased Acrylates. Eur. Coatings. Dr. Ulrich, Hanover, Germany: Vincentz Verlag.; 2001, p. 282.
- [117] Wicks ZWJ, Jones FN, Pappas SP, Wicks DA. *Organic Coatings*. 2007.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00013-6>.
- [118] Fazenda, J. M. R *et al.* Tintas: Ciência e Tecnologia. 4 Edição, São Paulo: Editora Blucher; 2009, p. 1124.
- [119] NBR 8911 - Determinação de material não volátil - Método do ensaio.pdf n.d.
- [120] ASTM. D257-14 Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials 1. Standard 2012;i:1–18.
- [121] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. NBR 11.003 - Pintura Industrial - Determinação de aderência pelo método de corte na pintura. Rio de Janeiro - Brasil: 2003.
- [122] WOLYNEC S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão v. 49 2003.
- [123] Barsoukov E, Macdonald JR. Impedance Spectroscopy. 2005. <https://doi.org/10.1002/0471716243>.
- [124] Plieth W. Electrochemistry for Materials Science. 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52792-9.X5001-5>.
- [125] Wessling B. Electrical conductivity in heterogeneous polymer systems. V (1): Further experimental evidence for a phase transition at the critical volume concentration. Polym Eng Sci 1991;31:1200–6. <https://doi.org/10.1002/pen.760311608>.
- [126] Baćani M, Babić D, Novak M, Kokanović I, Fazinić S. Equilibrium doping of polyaniline by dodecylbenzenesulfonic acid. Synth Met 2009;159:2584–9. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.09.016>.
- [127] Han Y, Kusunose T, Sekino T. One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles 2009;159:123–31. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.08.011>.
- [128] Ding T, Daniels ES, El-Aasser MS, Klein A. Film formation from pigmented latex systems: Mechanical and surface properties of ground calcium carbonate/functionalized poly(n-butyl methacrylate-co-n-butyl acrylate) latex blend films. J Appl Polym Sci 2006;100:4550–60. <https://doi.org/10.1002/app.22535>.
- [129] Físico-química D De, Aplicação M. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química. Arch Biochem Biophys 2007.
- [130] Corporation BI. Brookhaven Instruments Corporation. NanoBrook 90Plus Part Size Anal 2017:4.
- [131] Hua H, Dubé MA. Terpolymerization monitoring with ATR-FTIR spectroscopy. J Polym Sci Part A Polym Chem 2001;39:1860–76. <https://doi.org/10.1002/pola.1164>.
- [132] Pourhashem S, Saba F, Duan J, Rashidi A, Guan F, Nezhad EG, *et al.* Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection

- performance: A review. *J Ind Eng Chem* 2020;88:29–57.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.04.029>.
- [133] Hu J, Ma J, Deng W. Synthesis of alkali-soluble copolymer (butyl acrylate/acrylic acid) and its application in leather finishing agent. *Eur Polym J* 2008;44:2695–701.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.05.016>.
- [134] Kaczmarek H, Felczak A, Szalla A. Studies of photochemical transformations in polystyrene and styrene-maleic anhydride copolymer. *Polym Degrad Stab* 2008;93:1259–66. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.011>.
- [135] Khanjani J, Pazokifard S, Zohuriaan-Mehr MJ. Improving dirt pickup resistance in waterborne coatings using latex blends of acrylic/PDMS polymers. *Prog Org Coatings* 2017;102:151–66. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.009>.
- [136] Pour-Ali S, Dehghanian C, Kosari A. In situ synthesis of polyaniline-camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. *Corros Sci* 2014;85:204–14. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.018>.
- [137] Adhikari A, Karpoormath R, Radha S, Singh SK, Mutthukannan R, Bharate G, *et al.* Corrosion resistant hydrophobic coating using modified conducting polyaniline. *High Perform Polym* 2018;30:181–91. <https://doi.org/10.1177/0954008316687106>.
- [138] Andre RS, Chen J, Kwak D, Correa DS, Mattoso LHC, Lei Y. A flexible and disposable poly(sodium 4-styrenesulfonate)/polyaniline coated glass microfiber paper for sensitive and selective detection of ammonia at room temperature. *Synth Met* 2017;233:22–7. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.08.005>.
- [139] Li W, Xue F, Cheng R. States of water in partially swollen poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Polymer (Guildf)* 2005;46:12026–31.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.016>.
- [140] Haider S, Park SY, Lee SH. Preparation, swelling and electro-mechano-chemical behaviors of a gelatin-chitosan blend membrane. *Soft Matter* 2008;4:485–92.
<https://doi.org/10.1039/b713944f>.
- [141] Yamauchi T, Hasegawa A. Determination of PEG concentration in its aqueous solution using differential scanning calorimetry. *J Appl Polym Sci* 1993;49:1653–8.
<https://doi.org/10.1002/app.1993.070490918>.
- [142] Filho RB, Mattoso LHC. Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica. *Comun Técnico Ministério Da Agric Pecuária e Abast* 2003;2–5.
- [143] Costa CAR, Rippel MM, Galembeck F. Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico. *Polímeros* 2002;12:188–92. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282002000300011>.
- [144] Butler LN, Fellows CM, Gilbert RG. Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints. *Prog Org Coatings* 2005;53:112–8.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.02.001>.

- [145] Mohd Radzuan NA, Sulong AB, Sahari J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:9262–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.045>.
- [146] Kohl M, Kalendová A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Prog Org Coatings* 2015;86:96–107. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.006>.
- [147] Kalendová A, Veselý D, Kohl M, Stejskal J. Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings. *Prog Org Coatings* 2014;77:1465–83. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.012>.
- [148] Deflorian F. *Mechanisms of Corrosion Protection With Organic Coatings*. Elsevier Inc.; 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12191-2>.
- [149] Montazeri S, Ranjbar Z, Rastegar S, Deflorian F. A new approach to estimate the adhesion durability of an epoxy coating through wet and dry cycles using creep-recovery modeling. *Prog Org Coatings* 2021;159:106442. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106442>.
- [150] Silva RS, Aleman C, Ferreira CA, Armelin E, Ferreira JZ, Meneguzzi A. Smart Paint for anodic protection of steel. *Prog Org Coatings* 2015;78:116–23. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.002>.
- [151] Tansuğ G, Tüken T, Özyilmaz AT, Erbil M, Yazici B. Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl. *Curr Appl Phys* 2007;7:440–5. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.09.019>.
- [152] Federal U, Catarina S, Buss M. Florianópolis Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor , através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC . 2013:1–137.
- [153] Novák P. *Anodic Protection, Sherir's Corrosion*; 2010, p. 2889.
- [154] Zhao Y, Zhang Z, Yu L, Jiang T. Hydrophobic polystyrene/electro-spun polyaniline coatings for corrosion protection. *Synth Met* 2017;234:166–74. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.005>.
- [155] Sastri VS, Ghali E, Elboudjaini M. *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*. 2012. <https://doi.org/10.1002/9780470024546>.
- [156] Macedo MCSS, Margarit-Mattos ICP, Fragata FL, Jorcin JB, Pébère N, Mattos OR. Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. *Corros Sci* 2009;51:1322–7. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.016>.

