



Cátia Sofia Do Patrocínio Correia

Desenvolvimento de Copolímeros de Bloco para Revestimentos de Alto Desempenho

Dissertação na área científica de Engenharia Química,
Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Cátia Sofia Do Patrocínio Correia

Desenvolvimento de Copolímeros de Bloco para Revestimentos de Alto Desempenho

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, sob orientação Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho e Professor Doutor Arménio Coimbra Serra

Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho

Professor Doutor Arménio Coimbra Serra

Coimbra

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

AGRADECIMENTOS

No final desta etapa, existem diversas pessoas a quem devo um agradecimento, pelo apoio, orientação e incentivo durante o meu percurso académico e em especial durante a realização desta dissertação.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Jorge Coelho pela oportunidade de realizar este projeto e por todo interesse, apoio, supervisão e conhecimento partilhado.

Agradeço ao João Ricardo Costa, por todo o acompanhamento laboratorial, pelos conselhos, pelo incentivo e por me mandar respirar fundo quando as coisas corriam menos bem. Sem a sua ajuda este trabalho não seria possível.

Ao Fábio Branco, por todos ensinamentos nos primeiros tempos de laboratório, que foram cruciais para a minha independência nas minhas tarefas de laboratório.

À Joana Mendes, por ser sempre prestável e disponível para qualquer situação que necessitasse.

À Patrícia Mendonça pela preocupação e correções da tese que foram cruciais para o decorrer do restante trabalho.

À Joana Góis pelo apoio, preocupação e por ter despendido parte do seu tempo para me ajudar nas medições de DLS e Potencial Zeta.

Ao grupo de polímeros por me deixarem sempre à vontade e estarem sempre disponíveis quando necessitava de alguma coisa.

Ao Eng.º Jorge Moniz, pela disponibilidade para experimentar os copolímeros na formulação de tintas e por ter permitido visita às instalações, o que me permitiu perceber como se processa alguns dos testes efetuados.

Aos meus amigos Ana Bento, João Costa, Mafalda Cardoso, Marta Moura, Ricardo Santos, Sérgio Miranda e Sónia Mendes, por todos os momentos vividos ao longo destes anos, vão ficar comigo para a vida, e por todo o apoio e motivação dado durante a realização deste trabalho.

Ao Jójó, à Maria Inês, ao Paulo, ao Pedro e ao Telmo por me acolheram, pela amizade, por todos os momentos vividos ao longo destes anos, pela preocupação e pelo apoio dado ao longo deste trabalho.

À família Henriques pelo apoio, interesse e carinho que demonstraram ao longo da minha vida.

Aos meus pais e irmão, pelo carinho, apoio, paciência, por não me deixarem desistir nos momentos mais complicados, por todos os sacrifícios que fizeram, por toda a motivação e por tudo...

Ao “Boo”, desde cedo que caminhamos lado-a-lado, por todos os momentos vividos, pela dedicação, paciência, pelo amor que sempre demonstraste por mim, pela motivação e confiança. Por não questionares a minha ausência, em alguns momentos, e pelo acompanhamento nesta fase final. Muito Obrigada por tudo.

De uma forma geral, um obrigado a todos aqueles que estiveram presentes durante o meu percurso e que algo deixaram para mais tarde recordar.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de copolímeros de bloco como dispersantes poliméricos, com o intuito de dispersar partículas de TiO_2 na formulação de tintas de base aquosa.

Os copolímeros de bloco foram sintetizados por técnicas de RDRP mais precisamente ATRP, visto ser uma técnica eficiente na polimerização de copolímeros de bloco, em que se consegue que estes sejam sintetizados de forma controlada.

Os copolímeros de bloco sintetizados foram o PAA-*b*-PDMAEMA e PAA-*b*-P4VP, sendo que estes segmentos foram os escolhidos, uma vez que o PAA está muito bem documentado na literatura como um bom estabilizador electrostático, e os segmentos PDMAEMA e P4VP já foram alvo de estudo como segmentos de outros copolímeros de bloco para aplicação de dispersantes de partículas de TiO_2 . No entanto o importante é conseguir garantir uma estabilização eficaz das partículas, o que faz com que seja necessário ter um segmento que provoque interações electrostáticas (PAA) e um bloco que seja capaz de conseguir ancorar à superfície das partículas de TiO_2 revestida com alumina, que é o caso do PDMAEMA ou P4VP. Após a síntese dos copolímeros de bloco, estes foram introduzidos numa suspensão aquosa com partículas de TiO_2 , onde foram avaliados através de diferentes técnicas como DLS, Potencial Zeta e Reologia. A avaliação de alguns copolímeros numa formulação de tintas de base aquosa foi também realizada.

Da apreciação dos resultados obtidos nas diferentes técnicas, conclui-se que o copolímero que apresentou piores resultados em DLS, Potencial zeta e reologia foi a amostra PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁, e as amostras que apresentaram resultados mais promissores foram o PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ e o PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆. Os copolímeros com os segmentos de PAA-*b*-PDMAEMA foram testados na formulação de tintas. Embora apresentassem bons resultados em DLS, Potencial Zeta e reologia, quando testados no filme de tinta apenas dois conseguiram passar a fase preliminar de testes. Os copolímeros que passaram à fase seguinte, PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃, PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁, apresentaram bons resultados no que diz respeito a parâmetros CIELab, brilho e razão de contraste quando comparados com o dispersante disponível comercialmente (Additol VXW 6200). No entanto, quando foram efetuados testes de estabilidade pela Resiquímica, estes demonstraram problemas respeitante à viscosidade, chegando mesmo uma das amostras (PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁) a gelificar. O desempenho dos copolímeros sintetizados, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ e PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, nos testes feitos foi considerado promissor, sendo que, numa fase posterior, é pertinente avaliar os benefícios da adição destes numa formulação de tinta.

Palavras-chave: Copolímeros de bloco, RDRP, ATRP, TiO₂, dispersão aquosa, dispersantes poliméricos, tintas de base aquosa.

ABSTRACT

This work concerns in the development of block copolymers as polymeric dispersants, with aim to disperse TiO₂ particles in the formulation of water-based paints.

The block copolymers have been synthesized by RDRP techniques, more precisely by ATRP, since it is an efficient technique in the polymerization of block copolymers, where they can be synthesized in a controlled way.

The block copolymers synthesized were PAA-*b*-PDMAEMA and PAA-*b*-P4VP, and these segment were chosen, since PAA is very well documented in the literature as a good electrostatic stabilizer, and the segments PDMAEMA and P4VP have been the subject of study as segment of other copolymers for that were applied in the dispersion of TiO₂ particles. In fact, it is important to be able to ensure an efficient stabilization of the particles, which makes it necessary to have a segment that causes electrostatic interactions (PAA) and a block which is able to achieve anchoring at the surface of TiO₂ particles coated with alumina which in the case of PDMAEMA and P4VP. After synthesizing the block copolymers, these were introduced into an aqueous suspension of TiO₂ particles and, were evaluated trough different techniques such DLS Zeta Potential and rheology. The evaluation of some copolymers in formulating water-based paints was also done.

From the assessment of the results obtained on the different techniques, the block copolymer showing worst result in DLS, Zeta Potential and rheology was PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁, and the samples showing the most promising results were PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ and o PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆. The copolymers PAA-*b*-PDMAEMA were tested in the formulation of paint. Although showing good results in DLS, Zeta Potential and rheology, when tested in the paint film only two made it through the preliminary test. The copolymers that passed the preliminary test were PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃ and PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁. They showed good results with respect to CIELab parameters, brightness and contrast ratio when compared to the commercially dispersant (Additol VXW 6200). However, when evaluated in tests of stability by Resiquímica, this samples demonstrated problems concerning viscosity and even one of the samples turned into a gel (PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁).

The performance of the synthesized copolymers, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ and PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆ in the tests done, was considered promising, and at a later stage, it is appropriate to assess the benefits of adding these in formulation water-based paint.

Keywords: block copolymers, RDRP, ATRP, TiO₂, aqueous dispersion, polymeric dispersants, and water-based paints.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE.....	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SIGLAS	XI
1. Introdução.....	1
1.1. Relevância e Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Organização do Trabalho.....	2
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Conceitos sobre revestimentos e tintas	5
2.2. Pigmentos.....	6
2.2.1. Dióxido de Titânio	8
2.3. Copolímeros de bloco	10
2.4. <i>Self-Assembly</i> de Copolímeros.....	11
2.5. Polimerização radicalar por desativação reversível.....	13
2.5.1. Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)	14
2.5.2. Caracterização dos polímeros.....	16
2.6. Mecanismos de adsorção polímero-pigmento	17
2.7. Estabilização das partículas de pigmento	19
2.8. Dispersantes poliméricos	21
3. Materiais e Métodos	25
3.1. Materiais	25
3.2. Sínteses de Macroiniciador e Copolímeros de bloco.....	26
3.2.1. Síntese PtBA	26
3.2.2. Síntese PAA- <i>b</i> -PDMAEMA	26
3.2.3. Síntese PAA- <i>b</i> -P4VP	27
3.3. Técnicas de caracterização dos Copolímeros de bloco.....	28
3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	28
3.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (¹ H-RMN).....	29
3.3.3. Dynamic Light Scattering – DLS	29
3.3.4. Reologia	30

4. Apresentação e discussão de resultados.....	31
4.1. Caracterização do macroiniciador e copolímeros de bloco.....	31
4.2. Dynamic Light Scattering (DLS)	40
4.3. Potencial Zeta	45
4.4. Reologia.....	47
4.5. Avaliação dos dispersantes poliméricos na tinta.....	50
5. Conclusão e Perspetivas futuras.....	53
5.1. Conclusão	53
5.2. Perspetivas futuras.....	54
6. Bibliografia	57
ANEXOS	61
ANEXO A- Espetros de ¹ H-RMN PtBA.....	63
ANEXO B- Espetros de ¹ H-RMN PtBA- <i>b</i> -PDMAEMA e PAA- <i>b</i> -PDMAEMA.....	67
ANEXO C- Espetros de ¹ H-RMN PtBA- <i>b</i> -P4VP e PAA- <i>b</i> -P4VP.....	73
ANEXO D- Dados Potencial Zeta.....	79
ANEXO E- Amostras teste reologia	81
ANEXO F- Imagens Teste <i>Hegman</i> Resiquímica.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito do índice de refração dos pigmentos de anástase(a) e rutilo (b) na opacidade de um filme de tinta (Farrokhpay,2009).	10
Figura 2-Representação esquemática de diferentes polímeros quanto à sua arquitetura.	10
Figura 3-Representação esquemática dos vários tipos de copolímeros (adaptada de Ebewele, 2000).	11
Figura 4-Equilíbrio dinâmico do mecanismo de ATRP (Matyjaszewski,2012).	14
Figura 5-Represetação esquemática da molécula de polímero adsorvido na interface sólido-liquido (train-loop-tail) (Farrokhpay, 2009).	18
Figura 6-Mecanismos de estabilização de partículas em suspensão (Fanrokhpay,2 009).	20
Figura 7-Espetro ^1H RMN de PtBA ₂₃ em CDCL ₃ , obtido no fim da reação.	34
Figura 8-Espetro ^1H RMN de PtBA ₂₃ puro em CDCL ₃	35
Figura 9-Espetro ^1H RMN de PtBA ₂₄ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₁ em CDCL ₃	36
Figura 10-Espetro ^1H RMN PAA ₂₄ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₁ em DMSO.	37
Figura 11-Espetro ^1H RMN de PtBA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₁ em CDCL ₃	38
Figura 12-Espetro ^1H RMN de PAA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₁ em DMSO.	39
Figura 13-Espetro ^1H RMN de PAA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₁ em D ₂ O, a pH=2.	39
Figura 14-Valores do PDI para os copolímeros testados em DLS, durante os 9 dias.	43
Figura 15-Diâmetro hidrodinâmico dos copolímeros de bloco e Additol VXW 6200 na presença de partículas de TiO ₂ , durante 9 dias.	44
Figura 16-Potencial zeta das micelas de copolímero de bloco na presença partículas de tio ₂ . ..	47
Figura 17-Viscosidade dos copolímeros de bloco PAA- <i>b</i> -PDMAEMA na presença de partículas de tio ₂ ao longo de 10 dias.	49
Figura 18-Viscosidade dos copolímeros de bloco PAA- <i>b</i> -P4VP na presença de partículas de TiO ₂ ao longo de 10 dias	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Copolímeros de bloco estudados para a estabilização do TiO ₂ em sistemas de base aquosa.....	22
Tabela 2- Diferenças entre as metodologias utilizadas na síntese de PtBA.....	31
Tabela 3- Propriedades dos copolímeros sintetizados caracterizados por GPC e ¹ H-RMN....	33
Tabela 4- Dh e PDI dos copolímeros de bloco em solução aquosa na ausência de TiO ₂	41
Tabela 5- Valores Dh e PDI para o Self-Assembly dos copolímeros em estudo na presença das partículas de TiO ₂ durante os 9 dias, determinado por DLS.....	42
Tabela 6- Potencial Zeta das micelas de copolímeros de bloco sem partículas de TiO ₂	46
Tabela 7- Valores da viscosidade dos copolímeros de bloco obtidos ao longo dos 10 dias....	48
Tabela 8-Propriedades da tinta com os copolímeros de bloco como dispersante.....	51

LISTA DE SIGLAS

μL microlitros
 $^1\text{H-RMN}$ - Ressonância nuclear magnética protónica
4VP- 4 Vinil-piridina
 Al_2O_3 – Óxido de alumina
ATRP- Polimerização radical por transferência de átomo
 CDCl_3 – Clorofórmio Deuterado
 CHCl_3 - Clorofórmio
CMC- Concentração micelar crítica
Co-Cobalto
Cu - Cobre
CuBr- Brometo de cobre I
CuBr₂- Brometo de Cobre II
CuCl₂- Cloreto de cobre II
Cu⁰- Cobre zero
D- Polidispersividade
D₂O- Água deuterada
DCM – Diclorometano
D_h- -Diâmetro hidrodinâmico
DLS- Dynamic Light Scattering
DMAEMA- 2-(Dimetilamino) etil metacrilato
DMF- Dimetil formamida
DMSO- Dimetil sulfóxido
DP- Grau de polimerização
Fe-Ferro
GPC- Cromatografia de permeação em Gel
h - horas
HCL- Ácido clorídrico
L-Ligante
MBP- Metil-2 bromopropionato
Me₆TREN – Tris(2-dimetilaminoetil)amina
MeOH- Metanol
mg – Miligramas

min - Minuto

mL- Mililitro

mmol - Milimol

Mn – Peso molecular médio numérico

MO- Molibdénio

M^m -Metal de transição

mV- Milivolt

Mw- Peso molecular médio ponderal

Ni - Níquel

nm – Nanómetro

NMP- Polimerização mediada por nitróxidos

Os- Ósmio

P4VP – Poli(4- vinil-piridina)

PAA- Ácido Poli (acrílico)

Pa-Pascal

Pd - Paládio

PDI- Índice de polidispersividade

PDMAEMA- Poli (2-(dimetilamino) etil metacrilato)

PMDETA- N,N,N',N',N'' pentametildietilenetriamina

PtBA- Poli(*tert*-butil acrilato)

RAFT- Polimerização por transferência de cadeia por adição-fragmentação

RDRP- Polimerização radicalar por desativação reversível

Ru- Ruténio

SARA ATRP- Polimerização por ativação suplementar e agente redutor

tBA- *tert*-butil acrilato

TFA- Ácido trifluoracético

THF Tetrahidrofurano

Ti- Titânio

TiO₂- Dióxido de titânio

TMS- Tetrametilsilano

X- Halogénio

ζ – Zeta

1. Introdução

Esta introdução pretende enquadrar os aspetos que motivaram esta dissertação, os objetivos pretendidos para o trabalho e a forma como o documento se encontra organizado, referindo de forma resumida os assuntos que irão ser abordados em cada capítulo.

1.1. Relevância e Motivação

Hoje em dia, vivemos num mundo cheio de cor, onde as tintas, os revestimentos e os pigmentos desempenham um papel fundamental para a sociedade. O pigmento de dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado na indústria, como por exemplo, na indústria papelreira, farmacêutica e tintas, devido às suas propriedades físico-químicas, onde estão incluídas o facto de não ser tóxico e ser termodinamicamente estável. A indústria de tintas é a que possui maior consumo de TiO_2 . Este pigmento é muito dispendioso, pelo que é fundamental que esteja bem disperso de forma a otimizar a sua utilização e manter as propriedades requeridas (Farrokhpay, 2009).

As tintas servem para fornecer cor às superfícies sobre a qual são aplicadas e também proteção contra agentes externos. (Lambourne e Strivens, 1999). Nos últimos anos, associado ao desenvolvimento tecnológico surgiram as preocupações ambientais, devido aos perigos a nível de saúde e ambiente com a utilização de solventes orgânicos na produção de tintas. Estas preocupações levaram ao desenvolvimento de restrições, no que diz respeito a estes solventes, promovendo um rápido desenvolvimento de produtos de base aquosa (Herbest e Hunger, 2006). Com o desenvolvimento de tintas de base aquosa a dispersão e estabilização de partículas de TiO_2 foi dificultada uma vez que estas são insolúveis em água. Embora as partículas de TiO_2 sofram um tratamento de superfície, quando são produzidas, que consiste em aplicar uma superfície fina com óxidos inorgânicos (por exemplo a alumina ou sílica) a sua insolubilidade em água não é alterada. Com este revestimento, o efeito das forças de Van der Waals é diminuído e a eficiência da estabilização das partículas aumenta, contudo continua a ser insuficiente, uma vez que ocorre agregação (Farrokhpay, 2009).

Neste tipo de tintas, utiliza-se normalmente dispersantes iónicos para a dispersão do pigmento, que providencia uma estabilização eletroestérea. No entanto, durante a fase de secagem da tinta, a evaporação da água faz com que a polaridade diminua e, por conseguinte, o estado ionizado do dispersante não pode ser mantido, o que provoca uma perda de

estabilidade, resultando na agregação das partículas e na perda de propriedades na tinta (Farrokhpay e Morris, 2006). Neste contexto, surge o interesse na utilização dos dispersantes poliméricos, pois estes possuem características que promovem estabilizações estáveis. O desenvolvimento destes materiais é possível recorrendo a métodos de polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP) que, permitem a preparação copolímeros de bloco com uma estrutura molecular bem definida. A sua aplicação na produção de tintas poderá desempenhar um papel único na dispersão de pigmentos.

1.2. Objetivos

No presente trabalho, pretendeu-se sintetizar copolímeros de bloco como dispersantes poliméricos, para a dispersão das partículas de TiO_2 na formulação de tintas de base aquosa e estudar as propriedades dos polímeros resultantes utilizando como referência um dispersante disponível comercialmente, nomeadamente o Additol VXW 6200 (um copolímero acrílico). É fundamental, conseguir que os copolímeros de bloco se liguem à superfície da partícula, para que não ocorra floculação e a estabilização seja estável.

Assim, o objetivo deste trabalho consiste em sintetizar copolímeros de bloco através de técnicas de RDRP, para aplicação na formulação de tintas. O trabalho inclui o desenvolvimento da síntese e caracterização dos copolímeros de bloco, assim como a avaliação do seu potencial como dispersantes na formulação de tintas.

1.3. Organização do Trabalho

A presente dissertação está estruturada em 5 capítulos principais, que se encontram subdivididos em secções, que especificam os vários aspetos abordados em cada um.

Capítulo 1 - Introdução - Foram apresentados a motivação que levou ao desenvolvimento do trabalho, bem como os objetivos que se pretendem atingir.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica- Consta a informação necessária à compreensão do tema, com a apresentação dos conceitos subjacentes à realização do trabalho.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos - São apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Os métodos de síntese realizados para a obtenção dos copolímeros de bloco, assim como apresenta as técnicas necessárias à caracterização dos mesmos, e as técnicas realizadas para avaliar o seu potencial como dispersantes poliméricos em tintas de base aquosa.

Capítulo 4 - Apresentação e discussão de resultados - São apresentados e discutidos os resultados obtidos, nomeadamente a caracterização dos copolímeros de bloco por GPC e ^1H RMN e os espectros obtidos para cada uma das sínteses. E os resultados obtidos pelas técnicas de DLS, potencial Zeta e Reologia das amostras de copolímeros de bloco, quando aplicados em dispersão aquosa na presença de partículas de TiO_2 .

Capítulo 5 - Conclusão e perspetivas futuras - Resume as principais conclusões retiradas com o desenvolvimento do trabalho, bem como algumas considerações futuras relativas ao tema desenvolvido.

Todos os capítulos são introduzidos com uma breve contextualização dos assuntos abordados em cada um deles.

2. Revisão Bibliográfica

Tal como referido no capítulo anterior, este trabalho tem por base o estudo do comportamento da dispersão e estabilização do TiO_2 utilizando dispersantes poliméricos, quando aplicados em formulações de tinta de base aquosa. No presente capítulo, apresenta-se uma revisão das referências bibliográficas que salientam os principais aspetos e fases do trabalho. Deste modo, inicia-se com uma pequena abordagem aos conceitos sobre revestimentos e tintas, seguindo-se uma descrição sobre pigmentos, dando ênfase ao TiO_2 e às suas propriedades. Seguidamente, são descritos os copolímeros existentes, dando relevância aos copolímeros de bloco, é descrito o *self-assembly* dos copolímeros e também o mecanismo de polimerização utilizado na síntese dos copolímeros preparados ao longo deste trabalho. Posteriormente aborda-se os mecanismos de adsorção e estabilização das partículas de TiO_2 . Por fim, são apresentados os dispersantes poliméricos e alguns dos estudos existentes na literatura.

2.1. Conceitos sobre revestimentos e tintas

Os revestimentos desempenham um papel fundamental no mundo, sendo utilizados para revestir a superfície e protegê-la contra agentes externos, assim como podem ser utilizados para a resolução de problemas estéticos. Como exemplo de revestimentos, temos as tintas e os vernizes (Lambourne e Strivens, 1999).

Um verniz trata-se de uma combinação de um óleo de secagem, uma resina e um diluente. É um fluido transparente utilizado para fornecer brilho e, geralmente, é empregue em madeiras. Por outro lado uma tinta é um líquido que é aplicado a um substrato para proteger, dar cor e textura. As tintas são constituídas por uma fase contínua e uma fase descontínua. A fase contínua é formada por um solvente e por um polímero ou resina (*binder*), que garante a formação de um filme contínuo e protege a superfície do substrato. A fase descontínua é constituída por: aditivos, que são componentes como catalisadores e secantes; pelo pigmento primário, que fornece a opacidade e cor; e pelo *extender*, que é utilizado para ajudar na opacidade. As propriedades comuns requeridas a uma tinta são o brilho, a opacidade, a suavidade, a adesão ao substrato, propriedades físicas e mecânicas apropriadas à aplicação, resistência química, resistência à corrosão e durabilidade. Estas propriedades são importantes antes e após a aplicação da tinta, uma vez que se devem manter o maior tempo possível. As

tintas podem ser caracterizadas antes da sua aplicação, através da avaliação das suas propriedades reológicas, nomeadamente a viscosidade ou depois da aplicação, sendo caracterizadas pela determinação das propriedades do revestimento como o brilho, elasticidade, dureza e aderência. Uma das propriedades fundamentais de uma tinta é a sua viscosidade; esta deve ser suficientemente alta para que a tinta não escorra no substrato e deve, também, ser suficiente baixa para que a tinta seja fácil de aplicar (Lambourne e Strivens, 1999). As tintas podem apresentar-se na forma de líquido ou pó e são aplicadas na superfície através de diferentes metodologias, em camadas de diferentes espessuras, formando um filme aderente à superfície. Existem diversos tipos de tinta como as acrílicas, mate, acetinas e brilhantes, sendo as diferenças entre elas devido à sua composição. Neste estudo, pretende-se otimizar a dispersão do pigmento TiO_2 utilizando dispersantes poliméricos, para posterior aplicação em tintas de base aquosa.

2.2. Pigmentos

O pigmento é um componente extremamente importante das tintas uma vez que é este que providencia a cor, opacidade, brilho, durabilidade, resistência mecânica, proteção na exposição aos raios UV e proteção contra a corrosão. Neste ponto é necessário fazer um esclarecimento de conceitos, uma vez que pigmento e corante são conceitos que são muitas vezes confundidos. Assim sendo, um corante serve para fornecer cor à tinta, mas consegue penetrar no substrato devido a ser solúvel no meio em que é colocado. Por outro lado, pigmento é constituído por pequenas partículas sólidas que são insolúveis no meio no qual estão incorporados, alterando a sua aparência devido à absorção e dispersão de luz (Herbest e Hunger, 2006). Os pigmentos podem ser orgânicos e inorgânicos, coloridos ou fluorescentes (Lambourne e Strivens, 1999). Hoje em dia existem diversos tipos de pigmentos que são utilizados nas mais diversas áreas de aplicação, principalmente para fornecer um efeito visual, nomeadamente cor e opacidade (Lambourne e Strivens, 1999).

A cor do pigmento depende maioritariamente da sua estrutura química, da absorção seletiva e da reflexão de diferentes comprimentos de onda da luz incidente na superfície pigmentada. Por exemplo, um pigmento azul possui essa cor porque quando uma luz branca incide sobre ele absorve todos os comprimentos de onda, refletindo apenas os comprimentos de onda na gama do azul (Lambourne e Strivens, 1999). Outro fator que determina a cor do pigmento é a estrutura cristalina. Existem diversos pigmentos que possuem mais do que uma

estrutura cristalina, denominando-se de polimorfos, e consoante a estrutura, poderão modificar a sua cor. (Lambourne e Strivens, 1999; Buxbaum e Pfaff, 2005).

Relativamente à opacidade dos pigmentos, esta encontra-se relacionada com o poder de cobertura (*hiding power*). O poder de cobertura consiste na capacidade do revestimento pigmentado cobrir uma superfície sem que se consiga observar nada através dela, considerando uma determinada espessura. Este é dependente da capacidade do filme absorver e dispersar a luz e é também dependente do comprimento de onda da radiação incidente. O poder de cobertura de um pigmento pode possuir diferentes cores para diferentes substratos. A quantificação do poder de cobertura de uma camada em relação a uma camada padrão, é a área máxima pela qual uma tinta teste pode ser espalhada sem que perca opacidade. É possível, também, quantificar o poder de cobertura achando um mínimo de espessura da camada que consiga esconder, aos nossos olhos, qualquer diferença de cores existente na superfície do substrato (Lambourne e Strivens, 1999).

O tamanho das partículas é uma propriedade que influencia a cor do pigmento e o poder de cobertura. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será o brilho, podendo também modificar a tonalidade do pigmento. Os pigmentos que possuem um ótimo tamanho de partículas promovem um máximo poder de cobertura e uma forte coloração. Isto deve-se ao facto de quanto maior for a capacidade de dispersar a luz maior o poder de cobertura.

O efeito opaco conferido por um pigmento é proporcional à diferença entre o índice de refração do pigmento e o índice de refração do meio no qual se encontra disperso. Os pigmentos inorgânicos possuem um elevado índice de refração comparativamente com pigmentos orgânicos, razão pela qual os pigmentos inorgânicos são mais opacos e os orgânicos mais transparentes. Esta é uma das razões pelo qual o TiO_2 é utilizado como pigmento principal nas tintas, pois promove uma boa opacidade devido ao seu índice de refração de 2,55 e 2,76, para a anástase e o rutilo, respetivamente (Buxbaum e Pfaff, 2005; Farrokhpay, 2009).

Uma outra característica das tintas é a sua durabilidade. Como tal, é necessário que os pigmentos se mantenham estáveis ao longo tempo (Lambourne e Strivens, 1999).

Os pigmentos não devem enfraquecer a película formada. Uma tinta bem formulada é tal que consiga produzir películas coesas, duras, elásticas, que consiga proteger o substrato e que aumenta o tempo de vida da película de tinta. Em tintas resistentes à corrosão o pigmento é fundamental, pois muitas das vezes fornece proteção química ao substrato.

Existem diversos pigmentos inorgânicos como o TiO_2 , óxidos de ferro, zinco, azul ultramarino, azul de cobalto, óxido de cromo, óxido de zinco, entre outros. Usualmente o mais

utilizado na indústria das tintas e o estudado neste trabalho, é o TiO_2 , que geralmente é disperso nas tintas através de dispersantes (Buxbaum e Pfaff, 2005).

2.2.1. Dióxido de Titânio

O TiO_2 é quimicamente inerte, apresenta uma elevada resistência ao calor e não é tóxico. É o pigmento branco mais importante e utilizado no mundo, devido às suas propriedades físico-químicas. Hoje em dia, este é utilizado em indústrias com elevada taxa de crescimento económico, tais como a indústria de tintas, do papel, de plásticos, de cosméticos e de fármacos. A indústria das tintas representa o maior consumo de TiO_2 , contabilizando cerca de 60 % do mercado de consumo global deste pigmento (Farrokhpay *et al.*, 2006).

O TiO_2 está presente na natureza em três formas cristalinas distintas: anástase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as fases mais importantes e, como tal produzidas em grande escala para serem utilizadas nas mais diversas áreas de aplicação. O pigmento de rutilo é o mais utilizado na indústria das tintas, por fornecer maior durabilidade e possuir um maior índice de refração (Wei *et al.*, 2013).

O TiO_2 é proveniente da ilmenite e leucóxene sendo produzido através de dois processos: o processo de sulfato e o processo de cloreto. O tipo de processo utilizado depende de fatores económicos e ambientais. O processo de cloreto produz menos resíduos e é mais seguro que o de sulfato, mas em contrapartida o processo de sulfato é mais económico (Farrokhpay, 2009). O Processo de cloreto inicia-se com uma mistura das matérias-primas do titânio com cloro gasoso a uma temperatura entre os 900-1000 °C, dando origem ao tetracloreto de titânio. As impurezas são depois removidas do tetracloreto de titânio e este vai de seguida reagir com oxigénio, a temperaturas superiores a 1500 °C obtendo-se o TiO_2 (Lambourne e Strivens, 1999). O processo de sulfato começa com a dissolução da matéria-prima do TiO_2 em ácido sulfúrico. Seguidamente é precipitado e hidrolisado resultando o TiO_2 . As impurezas são removidas nos passos de purificação e o TiO_2 passa por etapas de calcinação e tratamento de superfície. O tratamento de superfície consiste em revestir a superfície com compostos inorgânicos (Farrokhpay, 2009). No final do processo de produção o TiO_2 é revestido por uma camada fina de óxidos inorgânicos, como a alumina ou sílica, seguido de alumina de forma a otimizar o desempenho do pigmento na aplicação final. A espessura da camada inorgânica aplicada é muito fina comparada com a partícula de pigmento. Com este tratamento, ocorre uma diminuição da atividade foto-catalítica e uma melhoria das propriedades de dispersão e brilho

do pigmento, uma vez que a presença de alumina na superfície fornece uma melhor dispersão devido, à diminuição do efeito das forças atrativas de Van der Waals (Farrokhpay, 2009).

O TiO_2 e outros pigmentos servem para fornecer opacidade à tinta, conseguido através da reflexão da luz. Se existir pigmento branco suficiente numa película de tinta, a luz visível é refletida, quase na totalidade. Apenas uma pequena quantidade de luz é absorvida, conseguindo tornar o filme de tinta opaco (Dupont, 2007).

Uma das vantagens do pigmento TiO_2 relativamente aos outros pigmentos brancos inorgânicos é a capacidade de preparar partículas de pigmento com uma estreita distribuição de tamanhos, o que permite uma dispersão máxima da luz visível. O tamanho das partículas necessária para fornecer a máxima de dispersão de luz não deve ser inferior a metade do comprimento de onda de luz incidente (gama de comprimento de onda da luz visível [400-700] nm e o tamanho ótimo para as partículas de TiO_2 não deve ser inferior a 200 nm, para que possa ocorrer a dispersão de luz (Farrokhpay, 2009). O tamanho ótimo das partículas de TiO_2 combinadas com o seu elevado índice de refração, faz com que este possua propriedades de excelência no que diz respeito à opacidade e poder de cobertura. Contudo os dispersantes poliméricos são adicionados à suspensão para melhorar as propriedades da dispersão do pigmento na tinta (Farrokhpay, 2009).

As estruturas cristalinas de TiO_2 , a anástase e rutilo não reativos, são utilizados como principais pigmentos na indústria das tintas e revestimentos, como foi referido anteriormente. Contudo, as tintas que contêm rutilo têm um maior poder de cobertura devido ao seu índice de refração ser mais elevado e degradam-se lentamente quando expostas ao meio ambiente, o que não acontece com as que têm anástase, uma vez que esta possui uma elevada atividade fotocatalítica. A anástase absorve em comprimentos de onda inferiores a 350 nm, enquanto o rutilo absorve para comprimentos de onda inferiores a 400 nm. O índice de refração do rutilo é o mais elevado de todos os pigmentos brancos, o que origina uma maior dispersão de luz e uma maior opacidade. Como se pode observar na Figura 1 (Lambourne e Strivens, 1999), o filme que contém rutilo consegue de forma mais eficaz esconder a superfície do que o que contém anástase.



Figura 1 - Efeito do índice de refração dos pigmentos de anástase(a) e rutilo (b) na opacidade de um filme de tinta (Farrokhpay, 2009).

2.3. Copolímeros de bloco

Um polímero é definido como sendo uma macromolécula resultante da união de monómeros, através de ligações covalentes (Kumar e Gupta, 2003). Estes podem ser classificados de acordo com o seu método de polimerização, características processuais e pela sua estrutura, sendo as suas propriedades influenciados pela composição e arquitetura das cadeias poliméricas. No que diz respeito à arquitetura os polímeros podem ser definidos como lineares, ramificados, reticulados, estrela, cíclico e híper-ramificados, como se pode observar na Figura 2.

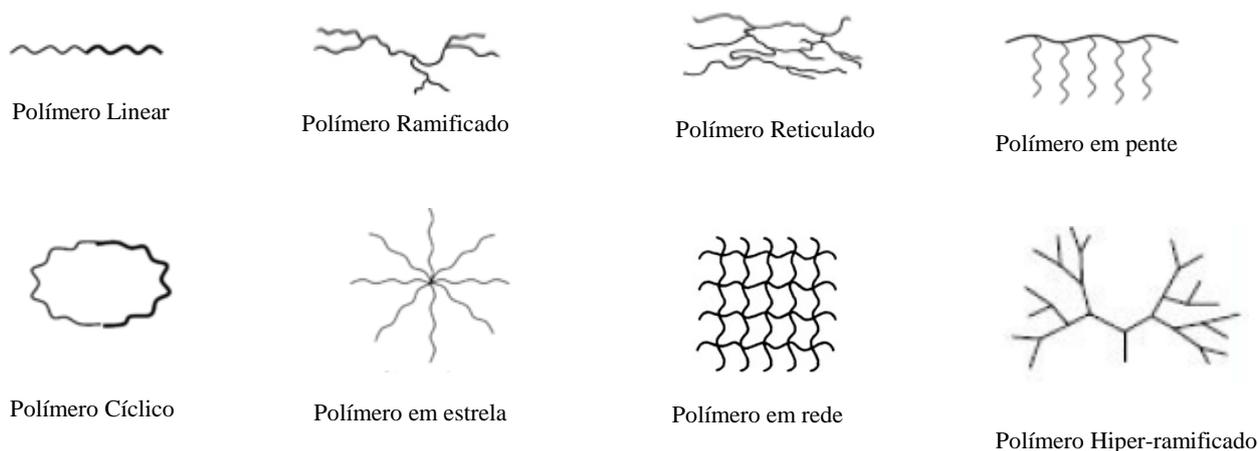


Figura 2-Representação esquemática de diferentes polímeros quanto à sua arquitetura.

Quando um polímero é sintetizado a partir de um só monómero é designado de homopolímero, mas quando é sintetizado utilizando dois ou mais monómeros diferentes é denominado de copolímero (Ebewele, 2000). A distribuição das unidades de repetição

(monómeros) pode ser feita de diferentes maneiras ao longo da cadeia polimérica. Consoante a organização das unidades de repetição nos copolímeros estes possuem diferentes designações, como se pode verificar na Figura 3.

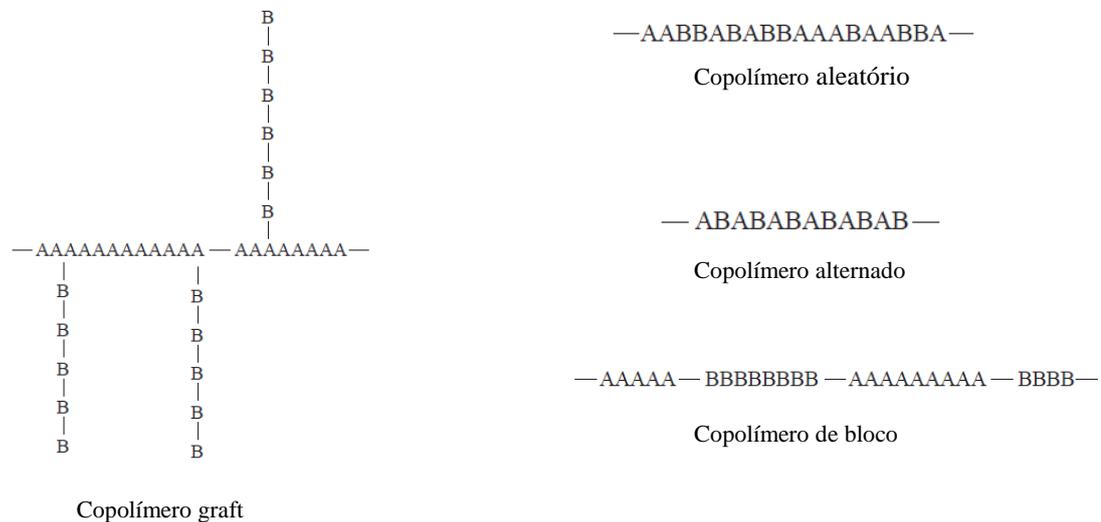


Figura 3-Representação esquemática dos vários tipos de copolímeros (adaptada de Ebewe, 2000).

Os copolímeros de bloco são utilizados em diversas aplicações devido à possibilidade de *self-assembly*, o que fornece uma grande variedade de morfologias. O papel multifacetado que estes materiais desempenham, faz com que sejam úteis como compatibilizantes, modificadores de viscosidade, dispersantes para estabilizar suspensões coloidais e veículos em libertação controlada de fármacos (Lazzari, 2008).

O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar copolímeros de bloco lineares com diferentes tamanhos, sendo constituídos por dois segmentos selecionados para conseguir estabilizar e dispersar as partículas de TiO_2 em meio aquoso. Habitualmente, os copolímeros de bloco são preparados por polimerização radicalar por desativação reversível a qual permite controlar a estrutura do copolímero (Hamley, 2004).

2.4. *Self-Assembly* de Copolímeros

Os copolímeros de bloco têm especial interesse devido às suas propriedades de organização resultante da sua estrutura molecular, o que poderá levar à formação de sistemas micelares. Mais precisamente, quando um dos segmentos constituintes do copolímero de bloco apresenta incompatibilidade com as condições do meio em que se encontra, as cadeias

poliméricas vão organizar-se formando agregados micelares e o seu comportamento vai ser controlado pela interação existente entre os blocos de polímero e as moléculas de solvente (Hamley, 2004). Os copolímeros de bloco anfifílicos são compostos por blocos com diferentes solubilidades promovendo a formação de estruturas micelares quando são diluídos num meio seletivo para um dos segmentos (Yang *et al.*, 2007).

As micelas são constituídas por um núcleo, onde estão presentes os segmentos com baixa afinidade para o solvente (hidrofóbicos, no caso de soluções aquosas) e por uma parte exterior constituída pelos segmentos com afinidade para o solvente (hidrofílicos, no caso de soluções aquosas). Estruturalmente as micelas são esféricas e possuem uma estreita distribuição de tamanhos. No entanto, quando ocorre mudança de condições da solução, estas poderão alterar a sua forma e distribuição de tamanhos (Riess *et al.*, 2003). A formação de micelas por copolímeros de bloco é semelhante à que acontece quando são utilizados surfactantes, ou seja, quando concentração de copolímero na solução (para uma dada temperatura) é superior à concentração micelar crítica (CMC) (Hamley, 2004). Neste trabalho, a organização dos sistemas micelares pode ser modificada com uma alteração do pH do meio, uma vez que os segmentos ácido poliacrílico e poli(4-vinilpiridina) (PAA e P4VP, respetivamente) respondem a alterações de pH, ajustando a sua morfologia e conformação devido ao equilíbrio de protonação-desprotonação da solução aquosa (Zhang *et al.*, 2010).

Na literatura encontra-se reportado concentrações micelares críticas onde pelo menos um dos segmentos é semelhante aos estudados, como é o caso do 4-vinil piridina (4VP) em que a sua CMC varia entre 5-87 mg/l para copolímeros com pesos moleculares na gama 7000-20000 (Creutz e Jérôme, 1999). Para segmentos de 2-(dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA,) a CMC está entre 15-340 mg/l e os pesos moleculares dos copolímeros variam entre 5300-17000 (Creutz e Jérôme, 2000).

É esperada a formação de micelas se a concentração de copolímeros utilizada for superior a mencionada anteriormente para os segmentos de P4VP e PDMAEMA. A formação das estruturas micelares pode ser confirmada pelos resultados de *Dynamic Light Scattering* como será discutido posteriormente. Os copolímeros que foram estudados ao longo do trabalho foram PAA-*b*-P4VP e PAA-*b*-PDMAEMA. O objetivo é conseguir criar agregados micelares em meio aquoso de forma a conseguir ligar as partículas de TiO₂ no núcleo da micela composta pelo segmento hidrofóbico, devido ao pigmento ser insolúvel no meio. Isto é possível devido à utilização de copolímeros de bloco anfifílicos, uma vez que estes têm sido utilizados na estabilização de óxidos de minerais, pois permitem a possibilidade da fixação seletiva do bloco

hidrofóbico na superfície do mineral, enquanto o bloco hidrofílico, solúvel em água, cria interações repulsivas estéreas e electrostáticas (Monteiro *et al.*, 2014).

2.5. Polimerização radicalar por desativação reversível

A síntese de copolímeros pode ser realizada por diversos mecanismos de polimerização, tais como a polimerização de reação gradual (*step-growth*), a polimerização de reação em cadeia (*chain-growth*) e por diversas técnicas de polimerização radicalar por desativação reversível.

A polimerização gradual ocorre devido à reação entre os grupos funcionais reativos existentes nas moléculas. Desde que cada molécula possua um grupo funcional, a reação acontece entre as duas moléculas e pode acontecer a qualquer momento levando à formação de uma macromolécula. Neste tipo de polimerização o monómero é consumido rapidamente, conseguindo-se, apenas, controlar o comprimento da cadeia polimérica (Ebewele, 2000).

A polimerização radicalar em cadeia ocorre na presença de iniciadores, que com a sua decomposição vão dar origem a espécies reativas (radicais) que vão atacar a ligação dupla dos monómeros vinílicos, dando início ao processo de polimerização. As reações em cadeia envolvem essencialmente três etapas, a iniciação a propagação e a terminação (combinação ou dismutação) (Ebewele, 2000). Devido à existência de terminação, esta técnica não possibilita a síntese de copolímeros de bloco. No entanto, esta técnica é muito versátil (pode ser aplicada a vários sistemas de polimerização) e é pouco sensível a impurezas, o que a torna bastante atrativa (Matyjaszewski e Tsarevsky, 2009).

Devido à natureza do processo, não existem reações de terminação na polimerização iónica, onde as espécies reativas são aniões ou catiões. Como tal, esta técnica permite a preparação de copolímeros de bloco. No entanto, as principais desvantagens deste tipo de polimerização prendem-se com o facto das condições de reação serem bastante severas, bem como, devido à impossibilidade de se polimerizar monómeros com certas funcionalidades não compatíveis com o mecanismo (Braunecker e Matyjaszewski, 2007).

As limitações referidas anteriormente, considerando a polimerização radicalar ou iónica, levaram à pesquisa de novos mecanismos de síntese que permitissem conjugar a versatilidade da polimerização radicalar com o controlo fornecido pela polimerização iónica. Com isto surgiu a polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP). Neste tipo de mecanismo, a polimerização é mantida através de um equilíbrio dinâmico entre as espécies ativas (radicais) e as espécies dormentes (sem atividade), que minimiza a proporção de cadeias que terminam,

O controlo do peso molecular é conseguido devido ao facto da iniciação ser muito rápida (todas as cadeias iniciam ao mesmo tempo) e ao facto do ato ativação/desativação ser extremamente rápida em comparação com a propagação. Deste modo, o crescimento de todas as cadeias ocorre, aproximadamente, ao mesmo tempo, mantendo-se baixa a concentração de espécies ativas (radicais). A terminação das cadeias não consegue ser totalmente evitada, mas a proporção de cadeias que terminam quando comparadas com as cadeias que se propagam é muito inferior ($\leq 10\%$) (Davis e Matyjaszewski, 2000). Como resultado, a maior parte das cadeias poliméricas obtidas encontram-se no estado dormente, com um terminal halogénio ativo (“carácter vivo”). Esta característica permite que estes polímeros sejam utilizados como macroiniciadores, em novas polimerizações, para formar copolímeros de bloco.

O ATRP é um processo catalítico que pode ser mediado por complexos de metal de transição, como Ti, Mo, Fe, Re, Ru, Os, Co, Ni e Pd, sendo o mais estudado e utilizado o Cu (Matyjaszewski e Tsarevsky, 2009).

As vantagens da técnica de ATRP são: a existência de uma grande quantidade de complexos de metal de transição que podem ser utilizados; muitos dos iniciadores estão disponíveis comercialmente; possui uma elevada gama de monómeros que podem ser polimerizados; as polimerizações podem ser conduzidas a diferentes temperaturas possibilidade de síntese de uma vasta gama de copolímeros de bloco de forma controlada (Braunecker e Matyjaszewski, 2007). A principal limitação desta técnica é a necessidade de remover o complexo de metal de transição do produto final. Várias estratégias tem sido implementadas para remover o catalisador do produto final ou até mesmo para reduzir a sua concentração durante a polimerização (Matyjaszewski e Tsarevsky, 2009).

Uma variação de ATRP é o activador suplementar e agente redutor (SARA ATRP), que se trata de uma estratégia que permite reduzir a quantidade de catalisador durante a polimerização. Este método utiliza metais de transição de valência zero (ou sulfitos inorgânicos) para mediar a polimerização, e que podem facilmente ser removidos do meio reacional. A utilização de Cu^0 vai promover a redução in situ de Cu(II) a Cu(I) e ativação suplementar de radicais a partir das espécies dormentes.. Este método baseia-se na ativação do haleto de alquilo, pelo complexo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X/L}$. E existem reações que contribuem para a ativação lenta dos halogenados de alquilo por Cu^0 e comproporção de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ com o Cu^0 que compensa a perda do complexo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X/L}$, devido à baixa ocorrência de terminação (Mendonça *et al.*, 2014).

2.5.2. Caracterização dos polímeros

A caracterização do polímero sintetizado por ATRP é realizada no final da síntese, com a determinação do peso molecular e polidispersividade (\mathcal{D}). Os polímeros são constituídos por cadeias longas com diferentes comprimentos, que influenciam as suas propriedades. Saber o peso molecular e a \mathcal{D} permite avaliar se a polimerização foi controlada e se as suas propriedades alvo foram atingidas (Teraoka, 2012).

Polímeros monodispersos referem-se a polímeros com um único peso molecular, o que raramente acontece. Os polímeros, normalmente, são polidispersos e possuem uma distribuição de pesos moleculares. Assim sendo, a população polimérica vai possuir uma distribuição gaussiana à volta do peso molecular médio. O peso molecular médio numérico (M_n), o peso molecular médio ponderal (M_w) e a \mathcal{D} estão definidos nas equações (1), (2), (3), respetivamente. Onde n representa o número de cadeias com o mesmo peso molecular M_i e i representa o grau de polimerização (Teraoka, 2012).

$$M_n = \sum_i \frac{(n_i M_i)}{\sum_i N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \sum_i \frac{(n_i M_i^2)}{\sum_i n_i M_i} \quad (2)$$

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{(\sum_i n_i M_i)^2} \quad (3)$$

A distribuição de tamanhos pode ser estreita ou ampla, consoante o método de síntese aplicado. Usando RDRP, é possível obter polímeros com \mathcal{D} (< 1.5) devido ao controlo mantido sobre a polimerização (todas as cadeias têm peso e tamanho semelhante). Este é um dos parâmetros usados na análise de polímeros preparados por RDRP. Adicionalmente, é possível determinar o peso molecular teórico M_n^{th} (equação 4), através do grau de polimerização utilizado (equação 5) e da conversão atingida na polimerização. Idealmente, se a reação for controlada o M_n^{th} deve ser próximo do M_n obtido experimentalmente (Qiu e Matyjaszewski, 2001).

$$M_n^{th} = \text{Conversão} \times DP + M_{iniciador} \quad (4)$$

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times \text{conversão} \quad (5)$$

Neste trabalho os valores de peso molecular e \bar{M}_w são obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC). O peso molecular numérico (M_n) pode ainda ser obtido por ressonância magnética nuclear protónica ($^1\text{H RMN}$).

A principal característica de um polímero preparado por RDRP é o seu carácter “vivo”, como referido anteriormente. A verificação desta propriedade é feita através de uma extensão de cadeia, na qual um polímero obtido por RDRP é usado como macroiniciador numa nova polimerização. Idealmente, todas as cadeias deverão ser iniciadas (alta percentagem de funcionalização). O deslocamento da distribuição de tamanhos de pesos moleculares (obtidos por GPC) é indicativo do sucesso da reação. Adicionalmente, também é possível identificar os terminais ativos e a funcionalização por $^1\text{H-RMN}$.

2.6. Mecanismos de adsorção polímero-pigmento

A adsorção pode ocorrer em qualquer interface e está dependente das características da fase líquida e sólida, nesta situação. Quando estamos perante uma superfície adsorvente existem três tipos possíveis de superfície: não polares e hidrofóbicas, polares e carregadas (Myers,1991).

Em superfícies não polares, a adsorção ocorre como resultado das interações das forças de dispersão. Em soluções aquosas, o grupo adsorvido em maior quantidade diz respeito a moléculas hidrofóbicas, ou seja, o grupo hidrofóbico vai associar-se à superfície sólida e o grupo hidrofílico está em contacto com a fase aquosa. Em superfícies polares não carregadas, a adsorção depende das forças de dispersão, interações dipolares e ligações de hidrogénio (Myers, 1991). Em superfícies carregadas, a adsorção é um mecanismo que envolve a natureza da superfície e a capacidade dos materiais adsorverem através dos mecanismos descritos anteriormente. Este tipo de adsorção envolve as interações entre cargas, o que torna o sistema mais sensível a mudanças de condições externas como, por exemplo, a alteração de pH. Nos materiais com superfícies carregadas estão incluídos os óxidos inorgânicos, tais como, sílica, alumina e TiO_2 . É importante compreender as interações da superfície com os surfatantes de forma a otimizar o efeito da dispersão nas aplicações finais como no caso das tintas e pigmentos (Myers, 1991).

Relativamente às espécies poliméricas, a adsorção depende da redução da energia livre e dos grupos funcionais que poderão estar ligados à superfície, podendo alguns não estar em contacto com a superfície do pigmento (Farrokhpay, 2009). Os polímeros desenvolvidos deverão atuar como protetores ou estabilizadores estéreos, podendo estar ancorados à superfície

da partícula num único ponto, ou em vários pontos da mesma. Se se encontrarem ligados num único ponto, resultará num sistema livre de oscilação no qual o *tail* (cauda) fica projetada para a solução fornecendo uma ação protetora. Em contra partida, se estiver ligado em mais do que um local na superfície do pigmento resultará na formação de vários *tails* (caudas). Para um determinado comprimento de cadeia polimérica podemos estar perante um sistema de caudas e, se a distância da camada de proteção for grande, irão formar-se *loops* (alças). Se a adsorção ocorrer ao longo da superfície irão formar-se *trains* (comboios) (Myers, 1991). A variação do comprimento do polímero adsorvido em conformação de *train*, *loop* e *tail* controlam a conformação de adsorção e a espessura da camada adsorvida. Na Figura 5 pode-se observar as diferentes conformações anteriormente descritas.

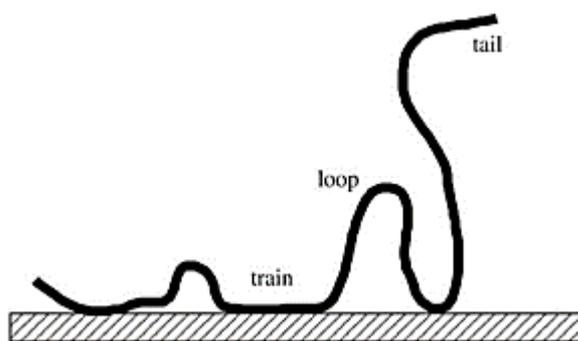


Figura 5-Representação esquemática da molécula de polímero adsorvido na interface sólido-líquido (*train-loop-tail*) (Farrokhpay, 2009).

A fixação de um único ponto poderá proporcionar uma melhor proteção devido a possuir uma camada de proteção. Por outro lado, quando temos *loops*, pode existir interpenetração e aí haverá o dobro de unidades afetadas pelo efeito de restrição de volume, o que vai provocar um aumento da entropia. No entanto, não se pode afirmar que uma configuração é melhor do que a outra, pois na maioria dos sistemas ambas as configurações estão envolvidas (Myers, 1991). Segundo Farrokhpay, uma estabilização eficiente requer uma ancoragem eficiente, longos *tails* e *loops* e um bom solvente para os segmentos estarem nestas conformações (Farrokhpay, 2009).

A adsorção de polímeros aniônicos é extremamente dependente do grau de dissociação dos grupos funcionais, do pH da solução e dos valores de força iónica. Em valores de pH em que não ocorre dissociação, o polímero vai comportar-se como um adsorvente polimérico não iónico, sendo a camada prolongada com *loops* relativamente curtos e com longos *tails*. A força iónica tem influência direta sobre as propriedades da solução polimérica, ou seja, se a força iónica for baixa a conformação é longa (extensa) e adsorve em finas camadas. Isto acontece

devido à energia de repulsão electrostática entre os grupos de polímeros carregados ser mais forte que a energia da conformação. Em sistemas onde a força iónica é elevada, a repulsão electrostática é reduzida e a camada adsorvida aumenta devido à ocorrência de *loops* e *tails*. (Farrokhpay, 2009). O pH e a força iónica são importantes para determinar o grau de dissociação dos grupos funcionais aniónicos, o que influencia significativamente a conformação do polímero em solução. As propriedades da superfície do sólido na solução aquosa também vão influenciar a afinidade do polímero para a superfície controlando a disponibilidade dos sítios onde pode ocorrer adsorção, bem como as propriedades elétricas da interface sólido-líquido.

A adsorção de dispersantes poliméricos em óxidos minerais é influenciada pela arquitetura molecular, pela estrutura, pelo dispersante e o pelo tipo de grupos químicos funcionais. A capacidade que o solvente tem de deslocar os segmentos de polímeros, a química do polímero e as propriedades de superfície sólida influenciam as propriedades dos dispersantes poliméricos na adsorção (Farrokhpay, 2009). A \bar{M} do dispersante polimérico pode ter influência no processo de adsorção, uma vez que para um polímero com uma distribuição de pesos moleculares mais alargada, as espécies que possuem maior peso molecular irão ser as primeiras a ser adsorvidas, em vez das que possuem menor peso molecular (Farrokhpay, 2009). É esperado que as conformações originadas pelos copolímeros com as superfícies de TiO_2 consiga criar uma barreira contra a floculação.

2.7. Estabilização das partículas de pigmento

A estabilização das partículas de pigmento, em sistemas aquosos recorrendo ao uso de dispersantes poliméricos, envolve dois mecanismos básicos de estabilização, a estabilização eletrostática e a estabilização estérea. Em sistemas aquosos, a estabilização eletrostática consiste na adsorção de polímeros iónicos que constroem uma camada carregada à volta do pigmento impedindo a agregação, através das repulsões electrostáticas. A eficiência deste tipo de estabilização é elevada, no entanto, poderá ser reduzida devido a elementos externos, como por exemplo, presença de impurezas na superfície ou a adição de outros pigmentos com diferentes propriedades de carga de superfície (Myers, 1991).

A estabilização estérea existe quando o polímero é adsorvido na superfície das partículas impedindo que estas se aproximem, afetando as interações repulsivas e atrativas de Van der Waals: na primeira situação, a repulsão aumenta se o polímero estiver ionizado e possuir o mesmo sinal da partícula; no segundo caso, o polímero adsorvido pode enfraquecer a força de

atração. A conformação decorrente da adsorção entre polímero e a superfície da partícula vai depender do tipo de interação do polímero com as partículas e com a água, podendo levar ao aumento da energia de repulsão impedindo a agregação. É utilizada quando surgem dois fatores: componentes de restrição de volume e ou um componente de mistura ou osmótico (Myers, 1991).

Em dispersões aquosas de pigmentos, poderá utilizar-se mecanismos de estabilização estérea e/ou electroestática com base nas forças de repulsão electroestática, ou seja, a cauda dos dispersantes poliméricos iónicos é adsorvida na superfície do pigmento e rodeada pela camada eléctrica difusa. A sobreposição da camada difusa das duas partículas resulta numa repulsão electroestática. O principal inconveniente deste mecanismo é a elevada sensibilidade à força iónica da fase aquosa, o que pode proteger quimicamente as cargas e conduzir à floculação. É possível combinar a estabilização estérea com os efeitos repulsivos electroestáticos, criando um mecanismo de estabilização denominado de eletroestéreo. Deste modo, um copolímero de bloco constituído por um hidrófobo (bloco de ancoragem), e um bloco hidrofílico (bloco de polieletrólito), desempenha o papel de bloco de estabilização, tendo a vantagem de conferir a barreira estérea e a capacidade de repelir as partículas umas das outras por repulsão electroestática. Quando estabilizados por um efeito eletroestéreo, as partículas são capazes de tolerar uma força iónica mais elevada uma vez que a estabilização estérea pode compensar a camada eléctrica difusa. Na figura 6 encontram-se esquematizados os mecanismos de estabilização estérea, electroestática e electroestérea (Farrokhpay, 2009).

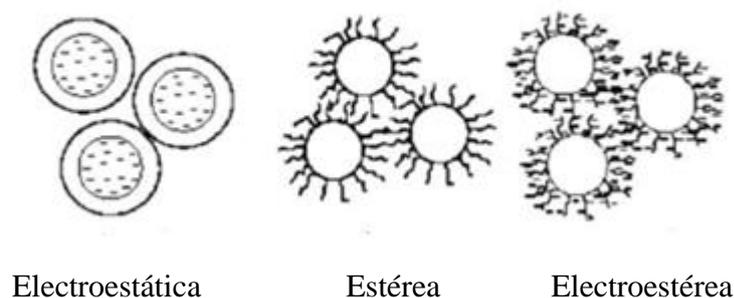


Figura 6-Mecanismos de estabilização de partículas em suspensão (Farrokhpay,2009).

Além da força iónica da fase aquosa, o pH e o ponto isoeléctrico do pigmento podem afetar a eficiência da estabilização. A superfície do pigmento pode ser carregada positivamente ou negativamente, dependendo se o pH é inferior ou superior ao seu ponto isoeléctrico. A ancoragem de um dispersante polimérico iónico sobre a superfície do pigmento é facilitada

quando as cargas possuem o mesmo sinal na superfície e no pigmento. Caso a situação seja inversa, o bloco de polieletrólito pode interagir com a superfície do pigmento de carga oposta e perder eficiência na estabilização (Farrokhpay, 2009).

O objetivo deste trabalho é conseguir uma estabilização eficiente usando copolímeros dibloco formados por um bloco de ancoragem (PDMAEMA ou P4VP) e um bloco hidrofílico (PAA), que irá estar em contacto com a fase aquosa. E pretende-se discutir a eficiência destes copolímeros como dispersantes poliméricos, na dispersão de pigmentos de partículas de TiO_2 na formulação de tintas de base aquosa.

2.8. Dispersantes poliméricos

Os dispersantes poliméricos são fundamentais para revestimentos de base aquosa, pois constituem um via para a otimização no que diz respeito ao uso de pigmentos, podendo ajudar na dispersão dos mesmos. Se os dispersantes forem bem selecionados, os custos de processo serão menores uma vez que o TiO_2 é um pigmento bastante dispendioso. A dispersão do pigmento TiO_2 é um processo fundamental na produção de revestimentos, uma vez que influencia propriedades como brilho, poder de cobertura, comportamento reológico e estabilidade no armazenamento.

A utilização de polímeros na dispersão do TiO_2 deve-se às características estruturais dos polímeros, pois estes dispersantes conseguem ligar-se à superfície em diferentes pontos, onde é formada a camada de adsorção aumentando a durabilidade das partículas de pigmento e impedindo a ocorrência de floculação. Isto acontece porque os dispersantes poliméricos são copolímeros de bloco anfifílicos que possuem um grupo de ancoragem (hidrofóbico) e um segmento de cadeias solúveis no meio (hidrofílicas). As cadeias de polímero ligam-se à superfície do pigmento formando uma camada à volta das partículas, impedindo que estas se agreguem (Auschra *et al.*, 2002). Os dispersantes poliméricos deverão ter um peso molecular adequado para serem capazes de reduzir as forças atrativas de Van der Waals. Se a cadeia polimérica for muito curta, esta não vai ser suficiente para evitar agregação entre as partículas, o que leva a uma dispersão instável. Se as cadeias poliméricas forem muito compridas, vão criar uma barreira partícula-partícula muito elevada, com tendência a dobrar-se sobre si mesma provocando a floculação, o que leva a uma diminuição da estabilidade de dispersão. Deste modo, as cadeias poliméricas deverão ter um comprimento de cadeia ótimo para que não aconteça agregação de partículas.

Farrokhpay (2009) indicou que o peso molecular recomendado para cadeias poliméricas para serem aplicados como dispersantes deverá ser inferior a 20000 e que polímeros com peso molecular superior a 10^6 deverão ser utilizados como floculantes (Farrokhpay, 2009). O PAA de baixo peso molecular, abaixo de 15000 é normalmente utilizado como dispersante para o pigmento de TiO_2 . A utilização do PAA para dispersar o TiO_2 está muito bem documentada na literatura. Industrialmente, o PAA e a poli(acrilamida) são utilizados como dispersantes poliméricos em tintas de base aquosa (Farrokhpay e Morris, 2005). Em 2010, Farrokhpay demonstrou que a utilização de PAA para dispersar o TiO_2 conduz a uma estabilização através de iterações electrostáticas. (Farrokhpay, 2010). A utilização destes materiais como dispersantes poliméricos nas tintas ainda está longe do desejado, no que diz respeito à dispersão do TiO_2 , uma vez que é necessário uma quantidade elevada de dispersante polimérico para ocorrer a estabilização. Alguns estudos têm vindo a ser realizados de forma a conseguir estabilizar as partículas de TiO_2 e uma das alternativas sugeridas é a utilização de copolímeros de bloco. Na Tabela 1, estão descritos os copolímeros estudados para a estabilização de partículas de TiO_2 , onde pelo menos um dos segmentos dos copolímeros de bloco é semelhante ao estudado nesta dissertação.

Tabela 1- Copolímeros de bloco estudados para a estabilização do TiO_2 em sistemas de base aquosa.

Copolímeros	Referência
P4VP- <i>b</i> -PMANa	<i>Creutz e Jérôme, 1999</i>
PDMAEMA- <i>b</i> -PMANa	<i>Creutz e Jérôme, 2000</i>
NaPAA	<i>Karakas e Celik, 2013</i>

Creutz e Jérôme (1999) reportaram que o P4VP (bloco de ancoragem) juntamente com um bloco de polieletrólito conseguem criar uma barreira electrostática, impedindo a agregação das partículas. Em 2000, os mesmos autores voltaram a estudar copolímeros de bloco para estabilizar a dispersão das partículas de titânio em sistemas aquosos. Nesse estudo o PDMAEMA atua como bloco de ancoragem, porque interage com a alumina presente na superfície das partículas de TiO_2 e liga-se a superfície devido a ligações de hidrogénio e a iterações acido-base de Lewis. Estes são eficazes na estabilização de dispersões, devido à estrutura anfifílica dos copolímeros. O seu carácter de âncora na superfície do pigmento, que vai proporcionar estabilização estérica e são também formados por um bloco polieletrólito que origina iterações electrostáticas. Karakas e Celik (2013), reportaram que o mecanismo entre a

superfície do TiO_2 e a dispersão de pigmentos é fundamental na estabilização do TiO_2 . Estudaram o ácido poliacrílico de sódio (NaPAA), e concluíram que o polímero resultante proporciona uma repulsão electrostática e uma estabilização estável, quando utilizado em concentrações adequadas. Para tal é necessário existir um equilíbrio do meio, pH adequado, e uma boa densidade de adsorção do polímero como dispersante.

Os copolímeros de bloco sintetizados nesta dissertação para a estabilização do TiO_2 são constituído por dois blocos: um bloco hidrofílico (PAA) que é capaz de proporcionar a estabilização estérea e/ou eletroestática e que vai ajudar na dispersão das partículas de pigmento e um bloco hidrofóbico (P4VP ou PDMAEMA) que é capaz de se ancorar à superfície das partículas de TiO_2 revestidas com alumina, impedindo que estas se agreguem.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados na parte laboratorial durante a realização da dissertação. É realizada uma abordagem ao método utilizado nas sínteses dos copolímeros e às técnicas utilizadas para a sua caracterização. As restantes técnicas reportadas foram usadas pra avaliar o carácter daqueles como agentes dispersantes, no que diz respeito à estabilização e agregação das partículas de TiO₂.

3.1. Materiais

O pigmento utilizado ao longo deste estudo foi o pigmento comercial da indústria das tintas, produzido pela KEMIRA, e atenciosamente cedido pela Resiquímica. A amostra é composta essencialmente pela forma cristalina rutilo, com um tratamento de superfície feito, com Al₂O₃, SiO₂ e outros compostos orgânicos, e um mínimo de 93% de TiO₂. As partículas têm um tamanho de cristal de 220 nm, com um índice de refração de 2,7 e um pH no intervalo de 7,6-8,6.

O dispersante comercial Adittol VXW 6200, atenciosamente cedido pela Resiquímica, foi usado como comparação com os dispersantes poliméricos sintetizados.

Foram usados os seguintes reagentes: Ácido trifluoracético (TFA) (99%; Sigma-Aldrich); Água deuterada (D₂O) (+99%; Sigma-Aldrich); brometo de cobre I (CuBr) (+98%;Fluka); brometo de cobre II (CuBr₂) (+99% extra puro; Acros); fio de cobre (Cu⁰) ativado numa solução (30HCl:70 Metanol(v/v)),lavado com acetona e seco antes de ser utilizado; clorofórmio (CHCl₃)(Fisher Chemical); clorofórmio deuterado (CDCl₃) (+1% tetrametilsilano (TMS); euriso-top); cloreto de cobre II (CuCl₂); dietil éter (> 99,8%, Sigma-Aldrich); dimetilsulfóxido (C₂H₆OS) (DMSO)(Fisher chemical); Dimetilsulfóxido deuterado (+99%; Sigma-Aldrich); Dimetilsulfóxido Seco(destilado e seco sobre condições de baixa pressão, e guardado sobre peneiros ativados, antes de ser utilizado); dimetilformalamido (DMF) (+99,8%; Sigma-Adrich); Isopropanol (IPA) (> 99,97%; Fisher Chemical); metanol (MeOH) (>99,85%, Sigma-Aldrich); tetrahidrofurano (THF) (Fisher chemical); 2-(dimetilamino)etil metacrilato (DMAEMA)(98%; Sigma-Aldrich)(passado por areia/alumina para remoção do inibidor); Diclorometano (DCM) (+99,6%; Fisher scientific), seco e destilado com hidreto de cálcio seco, e guardado sobre peneiras ativados, antes da utilização; Tris [2- (dimetilamino) etil] amina (Me6TREN) sintetizado de acordo com o procedimento da referência (Ciampolini and Nardi 1966); Metil 2-bromopropionato (MBP) (98%; Sigma-Aldrich); 4-vinil-piridina

(4VP) (96%; Fluka) destilada sobre pressões reduzidas, antes da utilização; água Mili-Q (Milli-Q, Millipore); obtida por osmose inversa; tBA (98%, sigma aldrich), purificado através de passagem uma coluna de areia/alumina de forma a remover o inibidor radicalar, bem como DMAEMA (>98,5; TCI); N,N,N',N',N''-pentametildietenotriamina (PMDETA) (99%; Sigma-Aldrich); Acetona e etanol provenientes da Ghataran Shimi T. Co. n-hexano(Fisher Chemical).

Para a cromatografia de permeação em Gel (GPC) foi usado, standard poli(metil metacrilato) (PMMA) (Polymer Laboratories)(Acros, 99%, ~70 mesh) e para a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), foi usado DMF(HPLC grade; Panreac), utilizado como recebido.

3.2. Sínteses de Macroiniciador e Copolímeros de bloco

Esta secção diz respeito à descrição das sínteses de copolímeros de bloco sintetizados ao longo desta dissertação.

3.2.1. Síntese PtBA

A síntese do PtBA foi realizada com base na metodologia descrita em REN *et al.* (2010). O mecanismo de síntese utilizado foi o SARA ATRP, em que o procedimento efetuado descreve-se de seguida. O iniciador MBP (15,95 g, 0,093 mmol), o fio de Cu⁰ (~5cm), CuBr₂ (13,55 g, 0,056 mmol), Me₆TREN (25,88g, 0,1124 mmol), DMSO seco (0,70 mL) e monómero tBA (1,20 g, 9,36 mmol) foram adicionados ao reator *Schlenk*. Foram realizados cinco ciclos de congelamento e vácuo, primeiro um grupo de três ciclos subsequentes, seguido da colocação da mistura reacional sobre atmosfera de azoto, e depois um grupo de dois ciclos subsequentes para remover oxigénio existente no reator por completo. Por fim, a reação foi colocada sobre agitação magnética, num banho a 30 °C. Após a reação terminar a mistura reacional foi dissolvida em THF e fez-se passar a solução por colunas de alumina para remover o catalisador existente, sendo o solvente evaporado com recurso ao evaporador rotativo. Seguidamente a mistura foi precipitada numa solução água: metanol (1:1) de modo a separar o polímero de possíveis vestígios de monómero que não reagiu, e seca na estufa de vácuo a 40 °C.

3.2.2. Síntese PAA-*b*-PDMAEMA

A síntese de PtBA-*b*-PDMAEMA foi realizada com base no procedimento apresentado em Zhang *et al.* (2010), com o PtBA-Br, sintetizado anteriormente, sendo este reiniciado nesta

síntese. Iniciou-se a polimerização do DMAEMA adicionando o macroiniciador PtBA-Br (0,76 g, 0,12 mmol), Cu⁰ (0,76 g, 0,12 mmol), CuBr₂ (8 g, 0,12 mmol), PMDETA (26,5 μL, 0,012 mmol), IPA (1,9 mL), DMF (0,214 mL) e DMAEMA (2 g, 12,7 mmol) ao reator *Schlenk*. Foram realizados 3 ciclos de congelamento e vácuo, adicionado azoto e realizado mais 2 ciclos de congelamento e vácuo, colocando novamente o *Schlenk* sobre azoto (à semelhança do procedimento descrito em 3.2.1). Seguidamente, a mistura reacional foi colocada num banho a 50 °C, demorando a reação, em média, cerca de 4 horas. Posteriormente, deu-se a etapa da purificação que consiste em dissolver a mistura reacional em clorofórmio (CHCl₃), passa-la por uma coluna de alumina para remover os catalisadores, levá-la ao evaporador rotativo para remover o solvente e precipita-la em n-hexano, e por fim secá-la utilizando a estufa a vácuo a 40 °C.

No procedimento da hidrólise do copolímero PtBA-*b*-PDMAEMA para o transformar em PAA-*b*-PDMAEMA, habitualmente, 1 g de PtBA-*b*-PDMAEMA foi dissolvida em 8,0 mL de DCM. Seguidamente, adicionou-se 1,5 mL de TFA gota-a-gota na solução polimérica para hidrolisar o segmento de PtBA sobre azoto, num banho de gelo a 0°C. Por fim, o copolímero é colocado num banho a 25 °C sobre agitação magnética durante 24 horas. No final é dissolvido em MeOH precipitado em dietil éter e seco sobre vácuo.

3.2.3. Síntese PAA-*b*-P4VP

A síntese do copolímero de bloco PtBA-*b*-P4VP foi realizada com base no método reportado por Wehrung *et al.* (2013). A polimerização de 4VP utilizando o PtBA-Br como macroiniciador e CuCl/Me₆TREN como complexo catalisador/ligante, foi efetuada com base no seguinte procedimento experimental descrito: PtBA-Br (0,46 g, 0,15 mmol), fio de cobre (Cu⁰ (5cm)), CuCl₂ (2,05 g, 0,015 mmol), Me₆TREN (40,67 μL, 0,15 mmol), 4VP (1,6 g, 15,22 mmol) e DMF (1,64 mL), foram adicionados ao reator *Schlenk* e foram realizados três mais dois ciclos de congelamento e vácuo, intermediados e finalizados com a colocação da mistura reacional em azoto, como descrito anteriormente na secção 3.2.1. A reação foi colocada sob agitação magnética num banho a 80 °C, durante cerca de duas horas. Posteriormente, a mistura reacional foi dissolvida em CHCl₃ e foi passada por colunas de alumina para remover o cobre existente, de seguida levada ao evaporador rotativo, precipitada em n-hexano e seca sobre vácuo a 40 °C.

A hidrólise dos grupos de tBA do copolímero de bloco foi realizada segundo o procedimento constante em Wehrung *et al.* (2013). A hidrólise dos grupos de tBA do copolímero PtBA-*b*-P4VP é realizada de forma a transformar o copolímero de bloco em PAA-*b*-P4VP: Normalmente, 1,0 g de PtBA-*b*-P4VP é dissolvida em 8,0 mL de DCM. Seguidamente, adiciona-se 1,5 mL de TFA, gota-a-gota, à solução polimérica para hidrolisar o segmento de PtBA sobre azoto, e colocou-se num banho de gelo a 0°C. Por fim, a mistura foi colocada num banho a 25°C sobre agitação magnética durante 24 horas. No final foi dissolvida em MeOH, precipitada em dietil éter e seca sobre vácuo.

3.3. Técnicas de caracterização dos Copolímeros de bloco

Neste subcapítulo, encontram-se descritas as técnicas utilizadas para caracterizar os copolímeros sintetizados, nomeadamente GPC e RMN, sendo que as demais técnicas servem para avaliar o carácter dos copolímeros de bloco sintetizados como dispersantes no que diz respeito à estabilização e agregação das partículas de TiO₂

3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), é uma técnica utilizada para a determinação de pesos moleculares de polímeros e obter valores de peso molecular numérico médio (M_n), peso molecular médio ponderal (M_w) e polidispersividade (D). Na preparação das amostras, no fim do passo de purificação, estas são dissolvidas em DMF (cerca de 5 mg por cada amostra) para serem analisados em GPC.

Os parâmetros das amostras foram determinados utilizando viscotek (detector dual 270, viscotek, com deteção de índice de refração (IR) (Knauer K-2301). O conjunto de colunas de deteção com 10 μ L e com uma coluna de guarda PL(50 \times 7,5 mm²) é seguido por duas colunas MIXED B-PL(300 \times 7,5mm², 10 μ l). A bomba de HPLC foi ajustada com uma taxa de fluxo de 1 mL/min e as análises foram realizadas a 60 °C, utilizando um aquecedor Elder CH-150. O eluente era DMF, contendo 0,3 % de LiBr. Antes da injeção (de 100 mL), as amostras foram filtradas através de uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com tamanhos de poros de 0,2 μ m. O peso molecular dos polímeros e a D foram determinados recorrendo ao software Omnisec, utilizando a calibração convencional e o sistema foi calibrado com padrões de PMMA.

3.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H -RMN)

Os espectros ^1H -RMN da amostra da mistura reacional e de produtos recuperados foram obtidos através do espectrômetro Bruker Avance III 400MHz, com 5 mm TXI e detecção tripla de ressonância magnética, em CDCl_3 com a utilização de um *standard* interno, o tetrametilsilano (TMS). Para os copolímeros hidrolisados, a caracterização por RMN foi realizada com detecção tripla em ressonância magnética, em DMSO deuterado e D_2O .

A conversão dos monômeros é determinada através da integração dos picos de monômeros e dos picos de polímero, utilizando o *software MestReNova* (versão 6.02-5475).

A preparação das amostras para serem analisadas em ^1H -RMN, para a determinação da conversão, é através da recolha de 3-4 gotas no momento em que se termina a reação e posterior dissolução em 600-700 μL de CDCl_3 . A determinação do comprimento das cadeias é realizada com o polímero puro, do qual se retiraram cerca de 10 mg, as quais se dissolveram em 600-700 μL de CDCl_3 . Para a análise dos copolímeros de bloco hidrolisados, no caso do PAA-*b*-PDMAEMA, foram retirados 6mg e dissolvidos em 300 μL de DMSO deuterado. Para o caso do copolímero de bloco PAA-*b*-P4VP, 5mg foram dissolvidos em DMSO deuterado e 5 mg em D_2O e o pH ajustado para um pH ácido igual a 2, de forma a identificar os picos de P4VP.

3.3.3. Dynamic Light Scattering – DLS

As medições de DLS foram realizadas com o instrumento da Malvern Zetasizer Nano-Zs (Malvern Instruments Ltd). A distribuição de tamanho de partículas (em intensidade), a média hidrodinâmica do tamanho médio de partículas (*Z-average*) e o índice de polidispersividade (PDI) são determinados com o *software Zetasizer 6.20*. As medições foram realizadas a 25 °C com um ângulo de dispersão oposto de 173°.

As medições de potencial Zeta foram realizadas com o mesmo equipamento, com o acoplamento de laser de eletroforese doppler, e determinado utilizando o modelo *Smoluchovski*. A preparação das amostras para as medições de DLS foi realizada com base na metodologia apresentada em Rocha *et al.* (2012), em que 100 mg de cada amostra e dissolvidas em 2 mL de acetona, para o copolímero de PAA-*b*-PDMAEMA, e 2 mL de metanol para o copolímero de PAA-*b*-P4VP, de forma a ter uma concentração de cada amostra de 50 mg/mL. Seguidamente, foi preparada a suspensão aquosa com as partículas de TiO_2 com uma concentração de 0,1 mg/mL, e foram adicionadas a cada amostra 5 mL da suspensão. As amostras, no fim de preparadas, foram colocadas sobre agitação durante 24 horas para se dar a evaporação do

solvente orgânico. Para as medições de DLS, as amostras foram colocadas em cuvetes de quartzo e foram retirados cerca de 1.5 mL de cada amostra para proceder, à medição, sendo realizadas 5 medições para cada amostra, num intervalo de tempo de 10 dias, para avaliar as propriedades de cada um dos copolímeros.

As amostras de Potencial zeta foram as mesmas que as utilizadas nos testes de DLS, sendo que o teste foi realizado durante um período de 22 dias, e que foram feitas, 3 medições.

3.3.4. Reologia

A viscosidade da dispersão foi determinada a 25 °C, usando um Thermo Scientific HAAKE MARS Rheometer. O teste foi realizado com agitação contínua e com uma *shear rate* desde 0 até 1500 s⁻¹, tendo sido feitas 30 medições em 300 s. A viscosidade de cada amostra foi medida através da média dos valores em estado estacionário, sendo nesta região a viscosidade é independente da shear rate (regime newtoniano). A preparação das amostras foi semelhante à descrita anteriormente para a determinação do DLS e do Potencial zeta, mudando apenas as concentrações de TiO₂ e de copolímeros de bloco. A concentração utilizada foi de 2.80 mg/mL para os copolímeros e 200 mg/ mL de TiO₂, utilizando como modelo de proporção mássica de copolímero de bloco TiO₂ a razão 0,28:20, como usado na formulação de tintas. Esta razão foi fornecida pela Resiquímica, visto em que com este teor em sólidos é possível verificar-se uma maior visibilidade nos testes de viscosidade.

4. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo apresenta-se os resultados e sua discussão. A informação encontra-se organizada em 5 secções, inicia-se com a caracterização dos copolímeros sintetizados através das técnicas de GPC e de ^1H RMN. Seguidamente, realiza-se a apresentação de resultados e sua discussão relativamente aos testes dos copolímeros de bloco quando incorporados em dispersão aquosa com partículas de TiO_2 , caracterizados pelas técnicas de DLS, Potencial Zeta e Reologia, com o intuito de avaliar o seu comportamento no que diz respeito à estabilidade da dispersão. Por fim, apresenta-se os resultados obtidos dos copolímeros de bloco na dispersão de TiO_2 quando aplicados na formulação de tintas de base aquosa, com o propósito de avaliar o seu desempenho na aplicação final.

4.1. Caracterização do macroiniciador e copolímeros de bloco

A síntese do PtBA utilizado ao longo deste trabalho encontra-se descrita na secção 3.2.1. Antes de se chegar a este método de síntese foi necessário verificar os que existiam descritos na literatura e que apresentassem um bom compromisso entre conversão atingida e o grau de controlo da polimerização. Inicialmente, reproduziu-se a metodologia descrita por Davis e Matyjaszewski (2000). Seguidamente testou-se a metodologia descrita por REN *et al.* (2010), onde as principais diferenças entre estas metodologias de síntese e a utilizada são no ligante, no catalisador e no solvente, como se pode verificar na Tabela 2.

Tabela 2- Diferenças entre as metodologias utilizadas na síntese de PtBA.

Componentes reação	Referência bibliográfica		
	Davis e Matyjaszewski (2000)	REN <i>et al.</i> (2010)	Adaptação REN <i>et al.</i> (2010) (utilizado)
Ligante	PMDETA	Me6TREN	Me6TREN
Catalisadores	CuBr e CuBr_2	Cu^0 e CuBr_2	Cu^0 e CuBr_2
Solvente	Acetona	DMSO	DMSO seco

Testaram-se estas metodologias de síntese, uma vez que as conversões superiores a 95% descritas na literatura (Davis e Matyjaszewski, 2000), nunca foram reproduzidas, sendo sempre mais baixas, obtendo-se conversões entre 60-70%, D mais elevadas e o tempo de reação variava entre 8-24 horas. Na busca de outra metodologia para a síntese do PtBA, de forma a atingir

conversões mais elevadas e \bar{D} baixas, surgiu a metodologia que serviu de base para a síntese do macroiniciador, a síntese foi realizada exatamente como descrito por REN *et al.* (2010). Neste sistema era utilizado DMSO como solvente do meio de reação sem tratamento/método de purificação prévio, e aquando da reação nestas condições obteve-se uma reação extremamente rápida, com elevadas conversões, mas com \bar{D} elevadas. Recorreu-se assim à utilização de DMSO seco, permitindo uma reação com 95% após 1 hora e $\bar{D} = 1,1$. A diferença na utilização de DMSO normal e o seco poderá dever-se a impurezas, ou a presença de água que afetam a reação, levando a uma reação não controlada e conseqüentemente polidispersividades mais elevadas. Optou-se, deste modo, pela metodologia descrita por REN *et al.* (2010) recorrendo a DMSO seco como solvente, uma vez que foi possível produzir o macroiniciador de forma mais controlada.

Deste modo, foram sintetizados PtBA's com diferentes tamanhos de cadeia, para posteriormente serem reiniciados na síntese de copolímeros de bloco.

A Tabela 3 sumariza as propriedades dos macroiniciadores e copolímeros de bloco sintetizados neste trabalho, bem como o seu tempo de reação. Encontram-se ainda macroiniciadores de tamanhos semelhantes, devido a alguns problemas tanto no controlo das reações, bem como, na fase de purificação dos copolímeros de bloco, onde por vezes se perdia massa de material devido ao processo de precipitação, sendo necessário a produção de mais quantidade de PtBA com o mesmo tamanho.

A análise das \bar{D} 's juntamente com o peso molecular numérico foi obtido com recurso à utilização de cromatografia de permeação em gel (GPC), sendo as amostras preparadas como descrito na secção 3.3.1. É possível constatar que o macroiniciador foi sintetizado de forma controlada uma vez que a sua \bar{D} se encontra inferior a 1,5 (Qiu e Matyjaszewski, 2001). Relativamente aos copolímeros poderá dizer-se que nem sempre foi possível sintetizá-los de forma controlada, uma vez que alguns deles possuem elevada \bar{D} . Tal facto poderá ser justificável, tendo em conta funcionalidade do macroiniciador ou a existência contaminantes na mistura reacional, e o facto de se tentar produzir grandes quantidades de copolímero de bloco, não sendo sempre possível obter \bar{D} abaixo de 2. É ainda possível verificar-se, que a maioria dos copolímeros de bloco sintetizados possuem pesos moleculares abaixo de 20000, dado ser este o peso considerado para dispersantes poliméricos (Farrokhpay, 2009). Contudo, o principal interesse, centra-se na obtenção de copolímeros de bloco com peso molecular suficiente de forma a conseguir superar as forças atrativas de Van der Waals existentes entre as partículas de TiO_2 .

Tabela 3- Propriedades dos copolímeros sintetizados caracterizados por GPC e ^1H RMN.

Copolímero de bloco	DP	Tempo de reação (h)	Conv. (%)	$M_n^{th}_{RMN}$	M_n_{GPC}	\bar{D}
PtBA ₂₃	25	0,5	92,16	3017,6	1740,0	1,1
PtBA ₂₃	25	0,6	99,41	3351,2	2554,0	1,1
PtBA ₂₄	25	1	95,53	3220,4	2441,0	1,1
PtBA ₅₁	55	1,5	99,12	6915,1	6814,0	1,1
PtBA ₃₈	55	1,5	99,37	5349,1	3757,0	1,1
PtBA ₆₇	75	1,75	89,51	8700,2	5383,0	1,2
PtBA ₈₀	85	1	99,29	10547,3	6818,0	1,2
PtBA ₈₆	90	1	95,01	11270,4	6417,0	1,2
PAA _{24-b} -PDMAEMA ₁₁	20	5	37,11	2551,2	6005,0	1,5
PAA _{38-b} -PDMAEMA ₂₃	25	5	93,82	8935,6	8346,0	1,5
PAA _{23-b} -PDMAEMA ₁₆	30	2	44,03	3461,8	4571,0	1,8
PAA _{80-b} -PDMAEMA ₃₃	50	2,25	52,31	9977,5	6158,0	1,6
PAA _{51-b} -PDMAEMA ₅₆	50	1,5	87,18	12793,0	14508,0	1,5
PAA _{23-b} -P4VP ₄₀	50	2	81,90	6575,0	7078,0	1,8
PAA _{40-b} -P4VP ₂₈	55	6,65	66,67	8108,0	10078,0	2,0
PAA _{67-b} -P4VP ₂₁	60	1	48,72	6311,4	7414,0	1,4
PAA _{80-b} -PDMAEMA ₆₀	85	1	56,52	13828,8	20632,0	1,6
PAA _{80-b} -P4VP ₇₆	90	7	51,46	10573,2	19726,0	1,9
PAA _{86-b} -P4VP ₅₉	90	2,3	37,6	7505,6	15502,0	2,0
PAA _{67-b} -P4VP ₁₁	100	3	40,71	6985,7	10204,0	1,4

O tamanho de cada um dos segmentos de copolímero, a conversão e o peso molecular teórico (M_n^{th}) foram obtidos com recurso a ^1H -RMN. Como já referido previamente, através do ^1H -RMN é possível confirmar o sucesso da funcionalização do grupo funcional. A análise de ^1H RMN foi realizada com amostras do final da reação, com o (co)polímero puro, e com o copolímero de bloco hidrolisado.

Em suma, o processo de polimerização dos copolímeros de bloco iniciou-se com a síntese do macroiniciador, PtBA. No final de cada síntese foi retirada uma pequena quantidade de amostra, preparada, e analisada por ^1H RMN para se obter desta forma um espectro típico deste polímero, ainda não purificado (Figura 7). Através do espectro representado, é possível

4. Apresentação e Discussão de Resultados

calcular a conversão, integrando os picos de monómero (tBA) que estão representados na intensidade de ressonância de prótons $\delta = 5,61$; $5,91$ e $6,14$ ppm, e da integração de um dos picos de polímero que poderá ser $\delta = 2,2$ ppm (b), $\delta = 1,8$ ppm (c), ou $\delta = 1,4$ ppm (d). A conversão pode ser calculada através da fórmula (6), onde $[\delta(5,61) + \delta(5,91) + \delta(6,14)]$ se divide por 3, pois corresponde à ressonância de 3 prótons de hidrogénio e $\delta(2,2)$ divide-se por 1 por corresponder à ressonância de 1 próton.

$$\text{Conversão} = 1 - \frac{(\delta(5,61) + \delta(5,91) + \delta(6,14))}{3 \delta(2,2)} \quad (6)$$

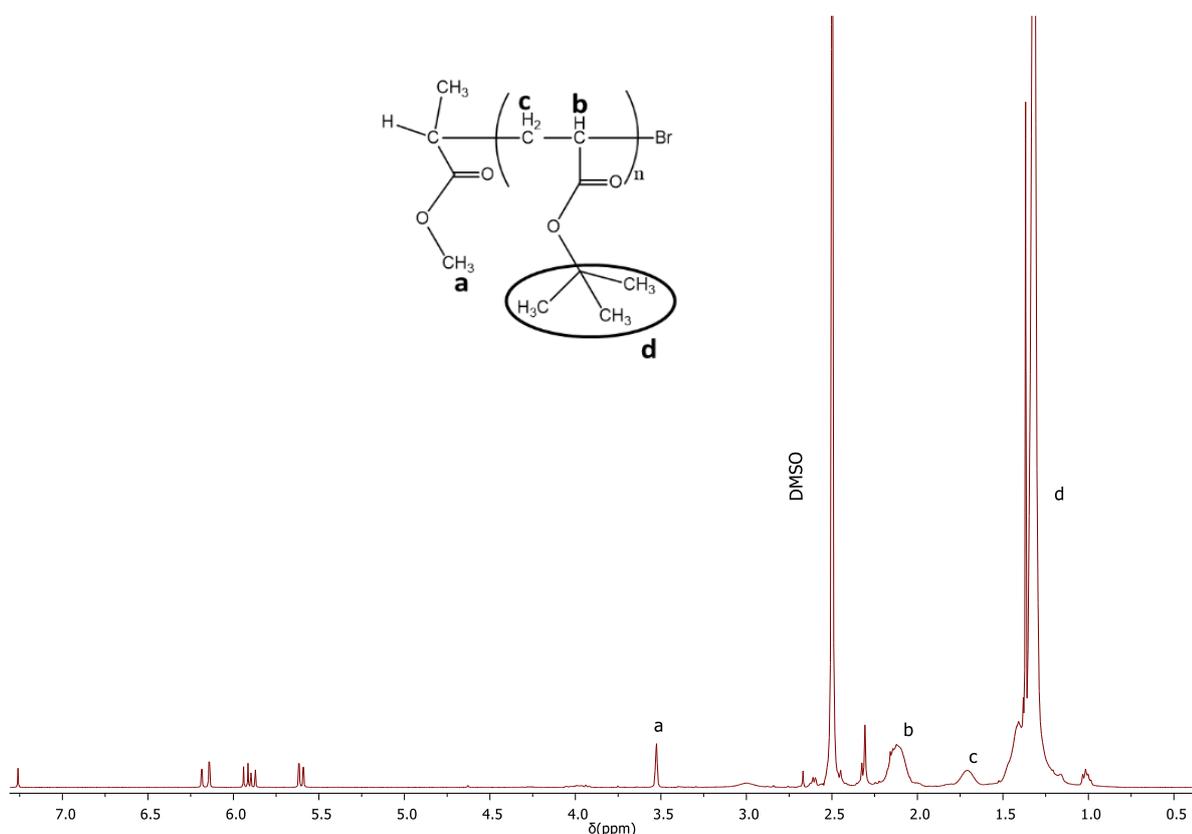


Figura 7-Espectro ^1H RMN de PtBA₂₃ em CDCl_3 , obtido no fim da reação.

A purificação realiza-se de forma a remover o catalisador presente na solução, monómero que não reagiu e os solventes utilizados na reação e no processo de purificação. Após o procedimento de purificação, como descrito na secção 3.2.1. preparou-se uma pequena amostra de polímero puro e analisou-se por ^1H RMN, sendo possível através do espectro obtido calcular o número de unidades de repetição da cadeia polimérica, e consequentemente o seu peso molecular teórico. Na Figura 8 encontra-se representado o espectro de PtBA puro, em que

é possíveis os desvios dos prótons do polímero de PtBA. O sinal $\delta = 3,65$ ppm (a) é referente aos prótons do iniciador MBP (-CH₃O-), o sinal $\delta = 2,2$ ppm (b) é referente aos prótons do grupo (-CH-) presente na cadeia principal de polímero, assim como os prótons no sinal $\delta = 1,8$ ppm é referente ao grupo (-CH₂-) presentes na mesma cadeia, sendo a $\delta = 1,4$ ppm (d) respeitante aos prótons de metilo (-CH₃-) (REN *et al.*, 2010). A determinação do número de unidades de repetição foi realizada integrando o pico (a), sendo o seu valor definido como valor de referência, e posteriormente os restantes picos (b, c e d). Desta forma foram determinados o peso molecular, conversão e número de unidades de repetição, procedendo-se da mesma forma para os restantes macroiniciadores sintetizados. Os restantes espectros poderão ser visualizados no Anexo A.

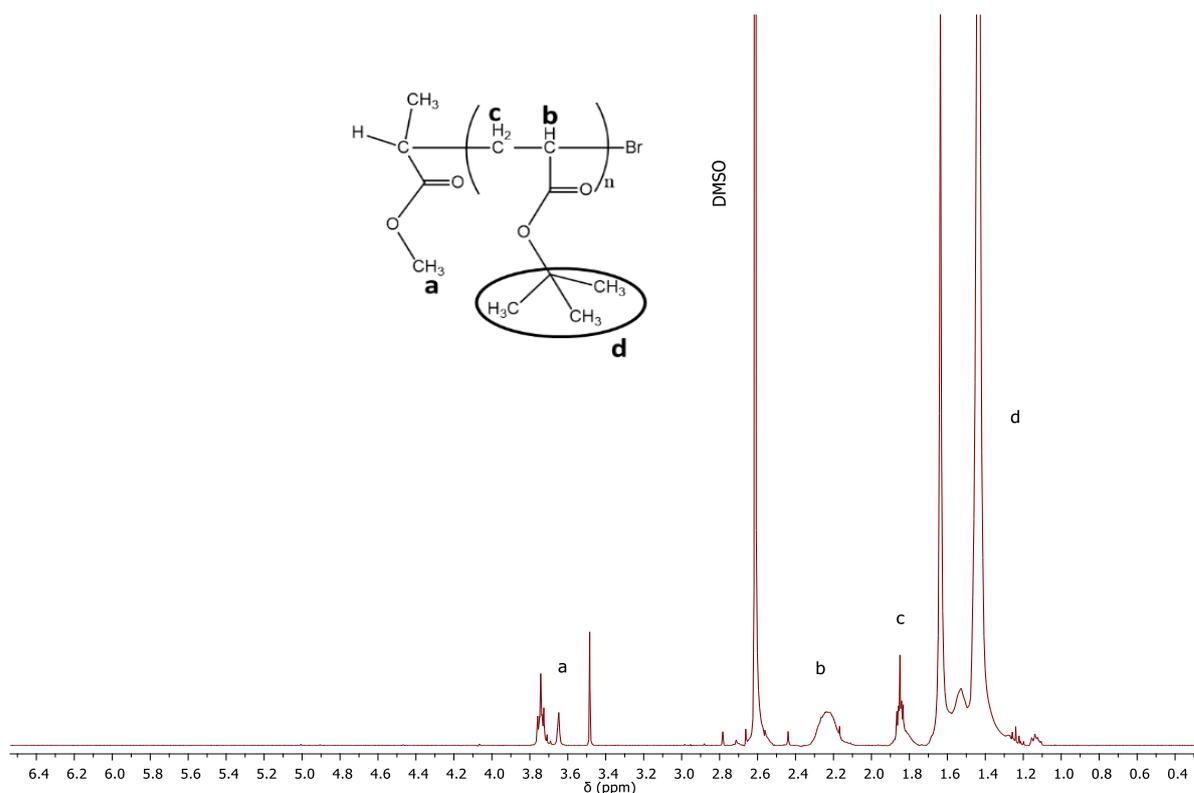


Figura 8-Espectro ¹H RMN de PtBA23 puro em CDCl₃.

O copolímero PtBA-*b*-PDMAEMA foi sintetizado, como se encontra descrito na secção 3.2.2. Na Figura 9 apresenta-se um espectro típico deste copolímero. Os picos correspondentes à intensidade de ressonância de prótons $\delta = 4$ ppm (g), $\delta = 2,58$ ppm (b+h), $\delta = 2,35-2,20$ ppm (i), $\delta = 2,00-1,75$ ppm (c+e) e $\delta = 1,10-0,80$ ppm (f), está de acordo com o esperado para a estrutura química de um copolímero contendo PDMAEMA (Rosemeyre *et al.*, 2013).

A conversão e o peso molecular das amostras foram determinadas com recurso a amostras do final da reação, utilizando-se os picos de iniciador e um pico correspondente ao

4. Apresentação e Discussão de Resultados

polímero PDMAEMA. O tamanho do segmento de PDMAEMA foi calculado com recurso ao pico (a) $\delta=3,65$ ppm e o pico de polímero de PDMAEMA a $\delta=0,88$ ppm (f).

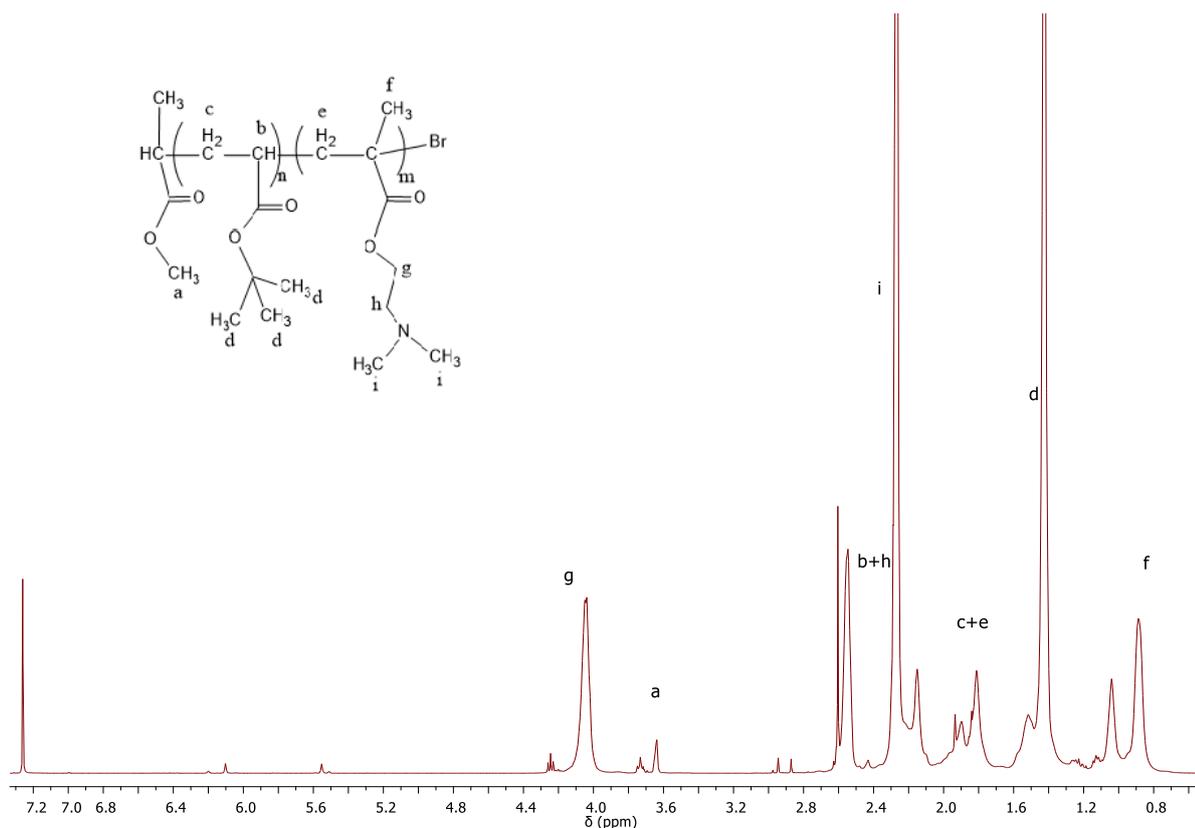


Figura 9-Espectro ^1H RMN de PtBA24-b-PDMAEMA11 em CDCl_3 .

Seguidamente realizou-se a hidrólise do segmento de PtBA para se obter o PAA. A confirmação de que a hidrólise foi bem-sucedida verifica-se através da diminuição de intensidade do pico correspondente ao grupo substituído, que correspondente à intensidade de $\delta = 1,4$ ppm ($-\text{CH}_3-$) e é substituído pelo grupo ($-\text{OH}-$). Esta situação pode ser comprovada pela Figura 10.

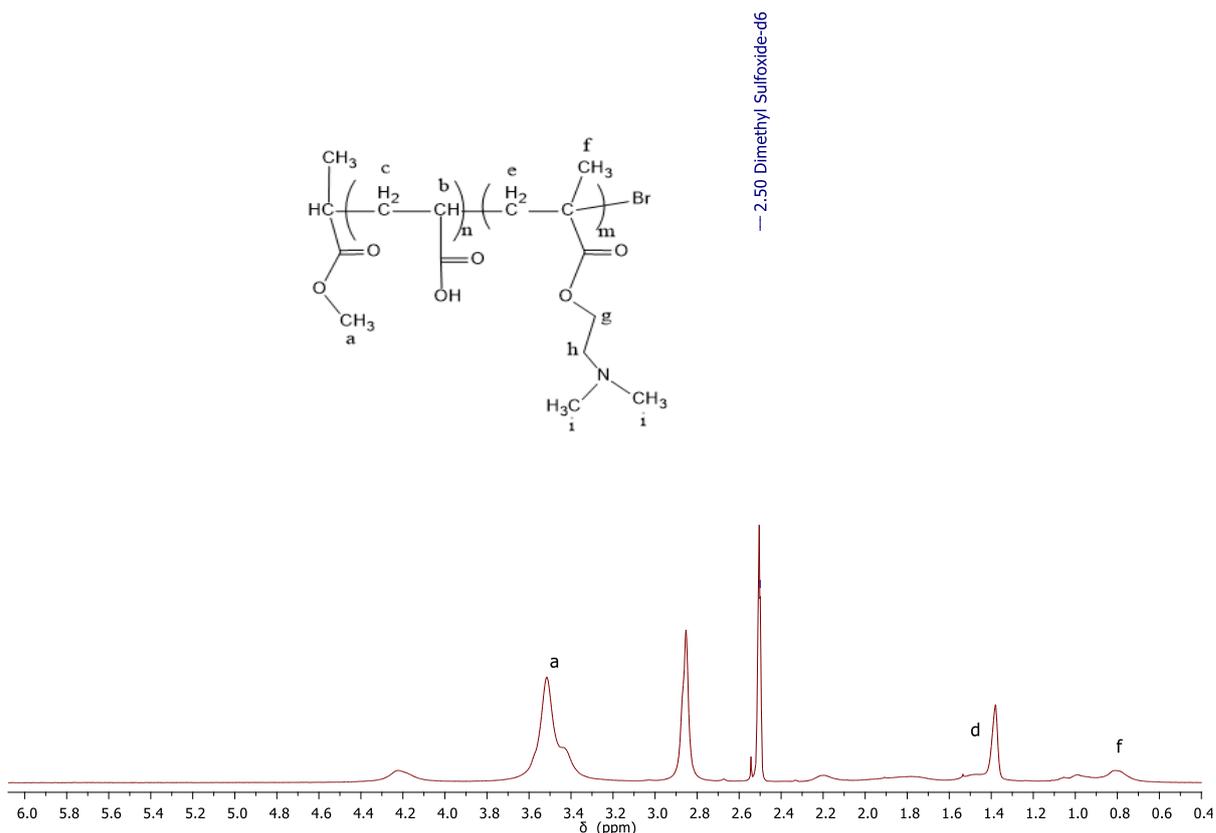


Figura 10-Espetro ¹H RMN PAA₂₄-b-PDMAEMA₁₁ em DMSO.

Os restantes espectros dos copolímeros PAA-b-PDMAEMA poderão ser visualizados no Anexo B.

Posteriormente, procedeu-se à síntese do outro copolímero em estudo, PAA-b-P4VP, variando, também, o comprimento de cada um dos segmentos da cadeia. Um espectro típico deste copolímero encontra-se representado na Figura 11. A confirmação de que se obteve o copolímero PtBA-b-P4VP, é possível através da visualização da ressonância de todos os prótons que representam a estrutura do copolímero, onde podem ser observados, os picos correspondentes ao macroiniciador PtBA e os picos correspondentes à P4VP. Os picos referentes ao grupo P4VP apresentam intensidade de ressonância $\delta=8-8,5$ ppm (h) e a $\delta=6-6,5$ ppm que correspondem ao anel presente na estrutura da vinil-piridina. A determinação do tamanho de segmento de P4VP passou pela integração do pico (a) correspondente ao macroiniciador, utilizado como referência, e pela integração de um dos picos h ou g.

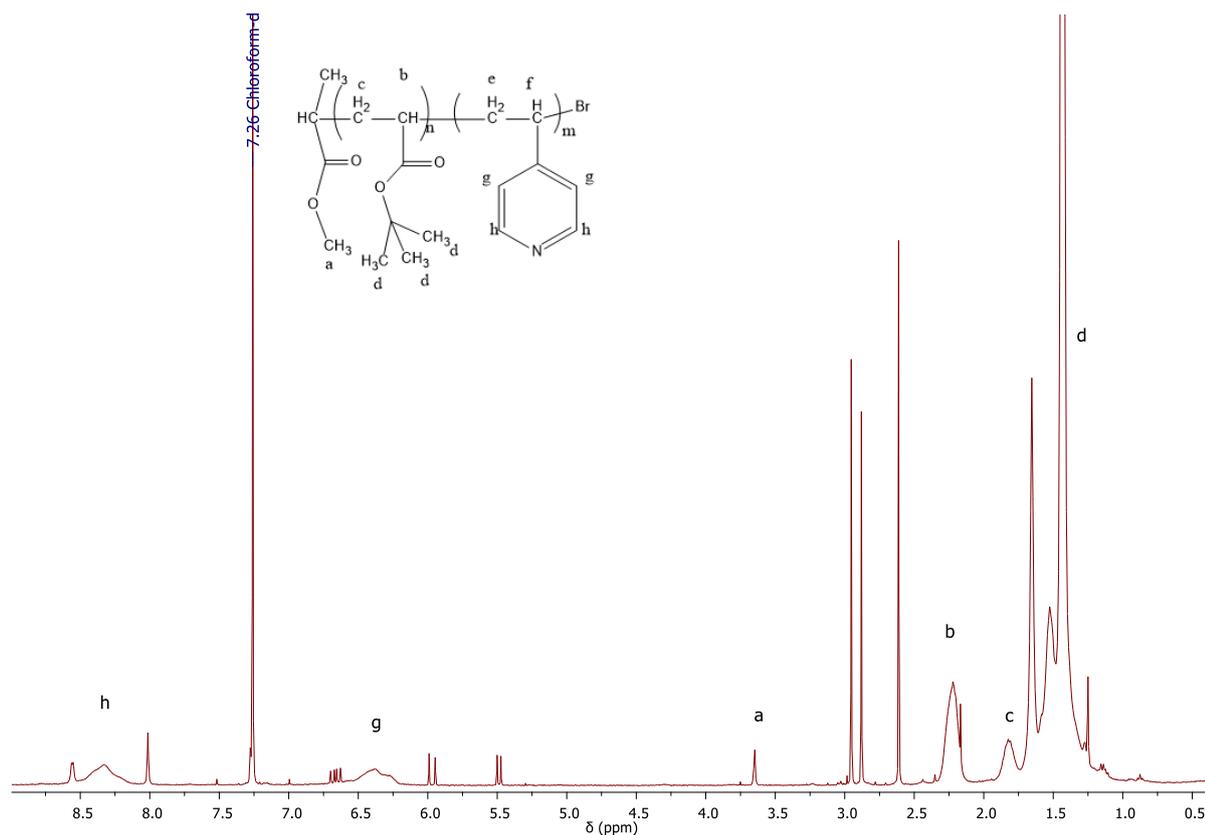
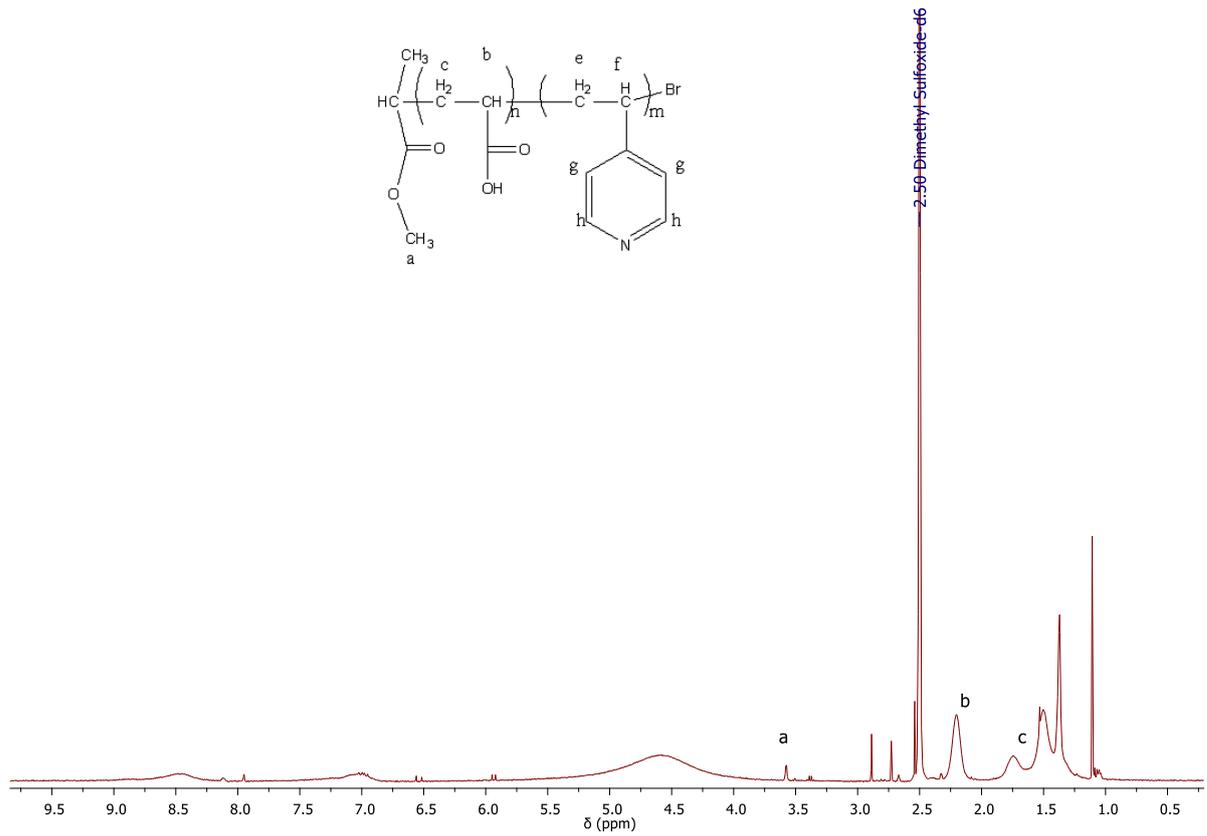
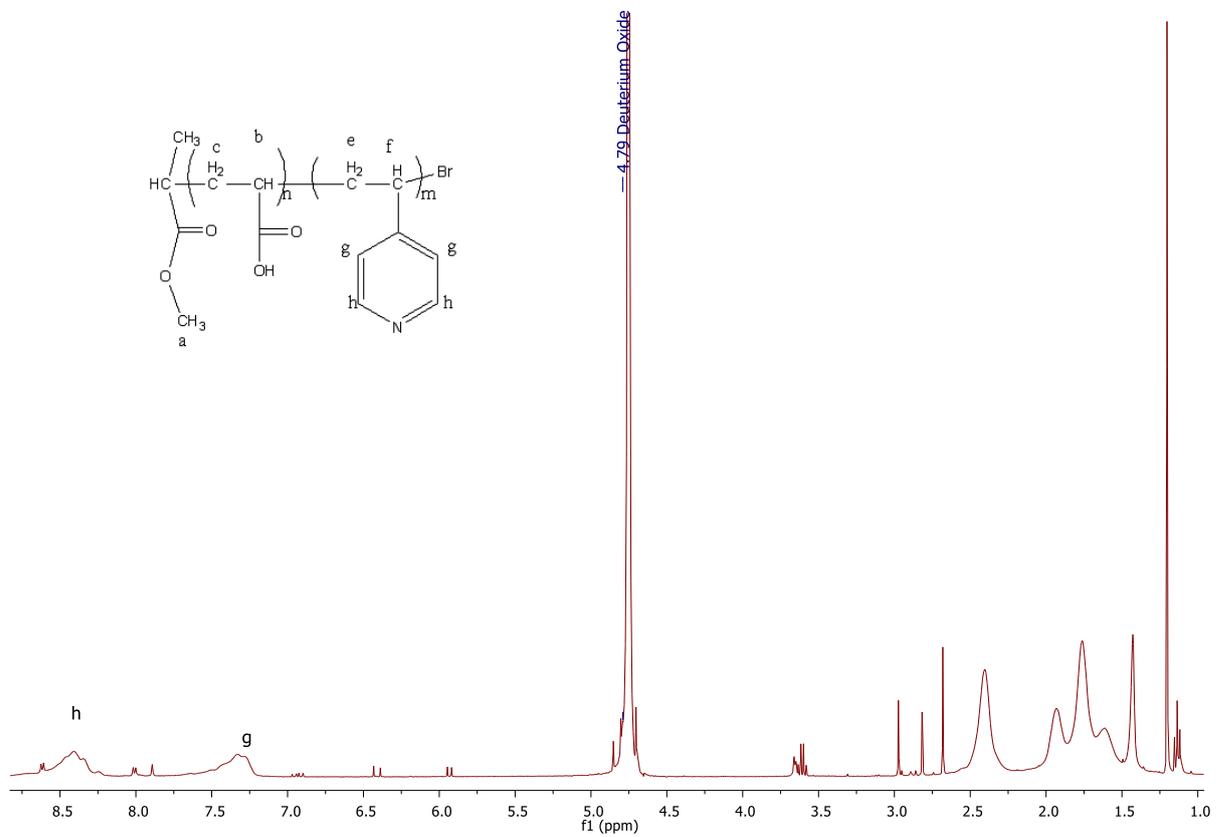


Figura 11-Espectro ^1H RMN de PtBA₆₇-*b*-P4VP₁₁ em CDCl_3

Após a síntese do copolímero, hidrolisou-se o segmento PtBA a PAA, sendo os copolímeros de PAA-*b*-P4VP analisados em DMSO e D_2O a $\text{pH} = 2$. É necessário analisar este copolímero em dois solventes deuterados, por no espectro de ^1H RMN em DMSO deuterado apenas ser possível identificar os picos correspondentes a (a), (c), (d). Como não é possível visualizar a intensidade ressonância de prótons dos picos (h) e (g), preparou-se as amostras em D_2O para visualizar os picos correspondentes ao anel da piridina, e assim confirmar que o bloco que se encontrava presente no copolímero. É possível verificar se a hidrólise foi bem-sucedida através da análise da Figura 12, uma vez que o pico correspondente a (d) na intensidade $\delta = 1,4$ ppm diminuiu a sua intensidade, o que indica que o grupo terá sido substituído (Bo e Zhao, 2006). Os restantes espectros dos copolímeros PAA-*b*-P4VP poderão ser visualizados no Anexo C.

Figura 12-Espetro ¹H RMN de PAA₆₇-b-P4VP₁₁ em DMSO.Figura 13-Espetro ¹H RMN de PAA₆₇-b-P4VP₁₁ em D₂O, a pH=2.

Quando se procede à hidrólise, o pico (d) vai diminuir a intensidade, o que indica que os grupos éster foram hidrolisados. O grau de hidrólise é calculado através do rácio da integração dos picos antes e depois da hidrólise, obtendo-se valores superiores a 80% em todos os copolímeros de bloco.

O objetivo deste trabalho centra-se na estabilização de partículas de TiO_2 , utilizando copolímeros de bloco anfifílicos (dispersantes poliméricos) de forma a promover a estabilização electrostática.

O bloco hidrofílico, PAA, vai promover as interações electrostáticas devido a ser um polieletrólito anião, o que implica a ionização das unidades de repetição do ácido acrílico, gerando as interações repulsivas electrostáticas, e os blocos de ancoragem serão o PDMAEMA e P4VP que se espera que ancorem à superfície do pigmento. Deste modo, vai conseguir-se criar conformações de adsorção à superfície do pigmento e consequentemente estabilizações estáveis e duradouras (Creutz e Jérôme, 2000).

É importante referir que o segmento P4VP foi escolhido devido a ser um bloco com uma forte adsorção para com a superfície do pigmento, como se encontra reportado na literatura (Creutz e Jérôme, 1999). É de notar que o TiO_2 utilizado neste estudo foi revestido com alumina, o que é um revestimento comum, pois diminui a degradação fotocatalítica. Assim, é esperado que a amina presente na molécula de vinil-piridina adsorva à alumina por ligações de hidrogénio com os grupos hidróxilo da superfície, e por interações ácido-base de Lewis com os catiões da alumina, sendo estas últimas as interações que fornecem maior contribuição para a amina ancorar na superfície do TiO_2 (Creutz e Jérôme, 1999).

4.2. Dynamic Light Scattering (DLS)

O estudo DLS foi realizado para avaliar a eficácia dos copolímeros de bloco na estabilização das partículas de TiO_2 , através da medição do diâmetro hidrodinâmico (D_h). A avaliação deste parâmetro foi realizada ao longo de 9 dias, durante os quais foram efetuadas 5 medições.

Este estudo tem por base a caracterização de partículas que foram dispersas num líquido, levando em conta o movimento Browniano das partículas em suspensão que faz com que a luz do laser se disperse com diferentes intensidades. A análise dessas flutuações de intensidade permite saber a velocidade do movimento Browniano e consequentemente, o tamanho da partícula.

Este estudo iniciou-se com a análise do diâmetro médio das micelas na ausência de partículas de TiO_2 , para uma posterior comparação com a medição das micelas na presença daquelas. As partículas de TiO_2 apresentam uma distribuição de tamanhos entre 200-220 nm.

Como se irá observar, não foi possível realizar os testes de DLS em todos os copolímeros de bloco sintetizados, uma vez que surgiram problemas na recuperação dos copolímeros de bloco na fase de purificação e de hidrólise, não se tornando possível recuperar na totalidade a massa para o qual se projetou a síntese, e não existindo assim quantidade suficiente de algumas amostras para todos os testes. Na preparação das amostras, o copolímero PAA₄₀-*b*-P4VP₂₇ após contacto com a água gelificou, não sendo exequível a análise do D_h das micelas, quer na ausência, quer na presença de TiO_2 . O mesmo sucedeu com o copolímero de PAA₈₆-*b*-P4VP₅₉ na presença de partículas de TiO_2 , durante o processo de remoção de solvente orgânico a amostra gelificou, não sendo possível proceder à análise de DLS.

Tabela 4- D_h e PDI dos copolímeros de bloco em solução aquosa na ausência de TiO_2

Copolímero de Bloco	Z-Average D_h (nm)	PDI	Atenuador
PAA ₅₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₅₆	173,1	0,503	7
PAA ₃₈ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₃	482,1	0,212	6
PAA ₂₃ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₆	1207,0	1,000	7
PAA ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₇₆	679,3	0,270	5
PAA ₈₆ - <i>b</i> -P4VP ₅₉	719,3	0,169	3
PAA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₁	158,9	0,295	4
PAA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₁	248,7	0,459	3
PAA ₂₃ - <i>b</i> -P4VP ₄₀	324,0	0,160	6
Additol VXW 6200	714,0	0,770	8

4. Apresentação e Discussão de Resultados

Tabela 5- Valores Dh e PDI para o Self-Assembly dos copolímeros em estudo na presença das partículas de TiO₂ durante os 9 dias, determinado por DLS.

Copolímeros de Bloco	Dia 0			Dia 3			Dia 6			Dia 8			Dia 9		
	Z-Average Dh (nm)	PDI	Ate.*												
PAA _{51-b} -PDMAEMA ₅₆	487,3	0,074	3	366,8	0,050	5	297,9	0,066	7	291,3	0,056	6	289,1	0,037	6
PAA _{38-b} -PDMAEMA ₂₃	756,0	0,180	3	360,7	0,180	5	247,5	0,119	6	243,7	0,119	6	240,3	0,104	6
PAA _{23-b} -PDMAEMA ₁₆	637,5	0,061	3	687,4	0,196	4	501,7	0,082	6	776,2	0,232	6	508,7	0,083	7
PAA _{80-b} -P4VP ₇₆	1039,0	0,202	3	854,1	0,219	3	691,8	0,197	4	621,5	0,185	4	596,3	0,196	4
PAA _{67-b} -P4VP ₂₁	3337,9	0,916	3	16,26	0,374	8	15,94	0,276	7	13,96	0,331	9	13,23	0,274	9
PAA _{67-b} -P4VP ₁₁	478,1	0,163	3	299,2	0,210	5	250,7	0,279	6	217,6	0,405	6	197,0	0,443	6
PAA _{23-b} -P4VP ₄₀	747,7	0,144	3	446,0	0,167	6	403,6	0,184	5	366,4	0,165	6	346,4	0,203	7
TiO ₂	325,1	0,215	7	176,5	0,116	6	173,3	0,123	7	168,7	0,118	7	168,5	0,124	7
Additol VXW 6200	1835,0	0,143	3	1088,00	0,122	6	912,7	0,220	6	863,4	0,296	7	798,8	0,279	7

*Ate.-Atenuador

O dia 0 foi o primeiro dia onde se realizou a primeira análise, e foi o dia seguinte à remoção do solvente. Na Figura 14, é possível verificar que os valores do PDI no dia 0 são pequenos e comparáveis com o dispersante comercial Additol VXW 6200, o que indica que todas as amostras possuem uma estreita distribuição de tamanhos, com exceção do PAA_{67-b}-P4VP₂₁ que possui uma ampla distribuição de tamanhos, uma vez que o seu valor de PDI está próximo de 1.

Os copolímeros de bloco no período em que decorreu a análise, na presença das partículas de TiO₂, apresentam um PDI não muito variável, com a exceção do PAA_{67-b}-P4VP₂₁, que apresenta uma diminuição do PDI com o passar do tempo, o que poderá ser explicado pela formação de agregados e estes terem começado a sedimentar, acabando no final do teste com um PDI pequeno e com uma atenuação 9. O valor relativamente elevado de atenuação é indicativo da inexistência de estruturas micelares com partículas de TiO₂, uma vez que este valor de atenuação é indicativo da ausência de partículas levando ao aparelho a exibir um grande esforço na medição das partículas da dispersão. O PAA_{67-b}-P4VP₁₁ também varia ao longo do tempo, com um comportamento semelhante ao do Additol VXW 6200, embora nas duas últimas medições apresente um PDI mais amplo. Na Figura 14 pode visualizar-se os perfis da distribuição de tamanhos ao longo dos 9 dias, e pode observar-se, também, que os restantes copolímeros apresentam um PDI menor e mantêm-se constante durante as medições.

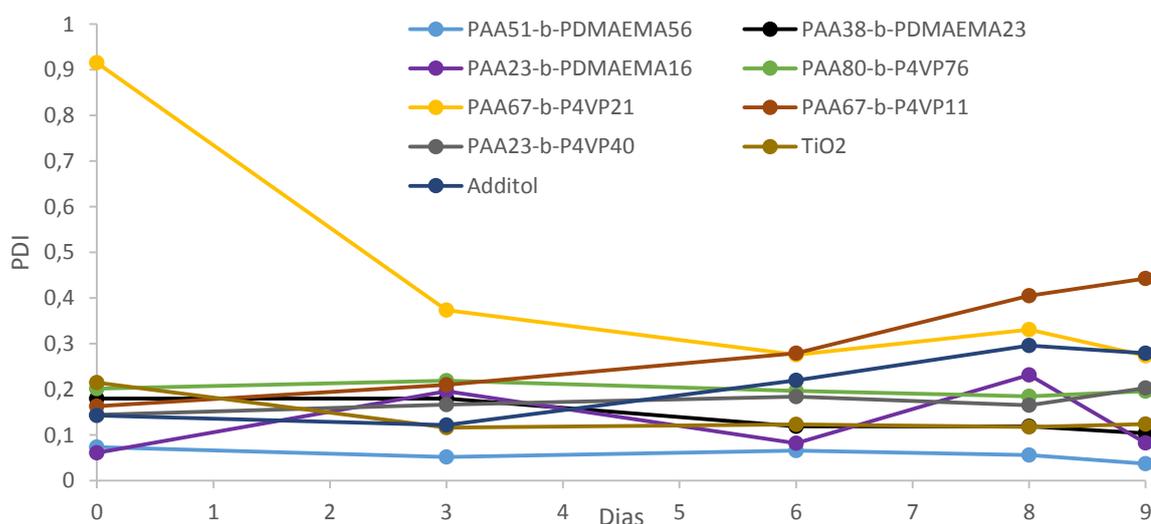


Figura 14-Valores do PDI para os copolímeros testados em DLS, durante os 9 dias.

Analisando a Figura 15, é possível verificar que todas as amostras exibem um D_h superior a 220 nm, diâmetro inicial das partículas de TiO₂, no primeiro dia de análise. Como

4. Apresentação e Discussão de Resultados

referido anteriormente, a amostra PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁ é a que apresenta piores resultados, pois na primeira medição as partículas estão muito acima dos 220 nm e ao fim do segundo dia decrescem para valores de, aproximadamente, ~16 nm. Esta redução indica que ocorreu agregação das partículas de TiO₂ e que estas começaram a sedimentar, uma vez que o tamanho medido é inferior ao tamanho das estruturas de self-assembly indicado na Tabela 4.

Analisando a Figura 14 e 15 e a Tabela 5, é possível verificar que o PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆ apresenta bons resultados, exibindo um PDI e um D_h não muito variáveis desde a primeira medição até ao final do teste, podendo-se afirmar que existe interação entre as partículas e o copolímero uma vez que o seu D_h aumenta quando está na presença de partículas de TiO₂.

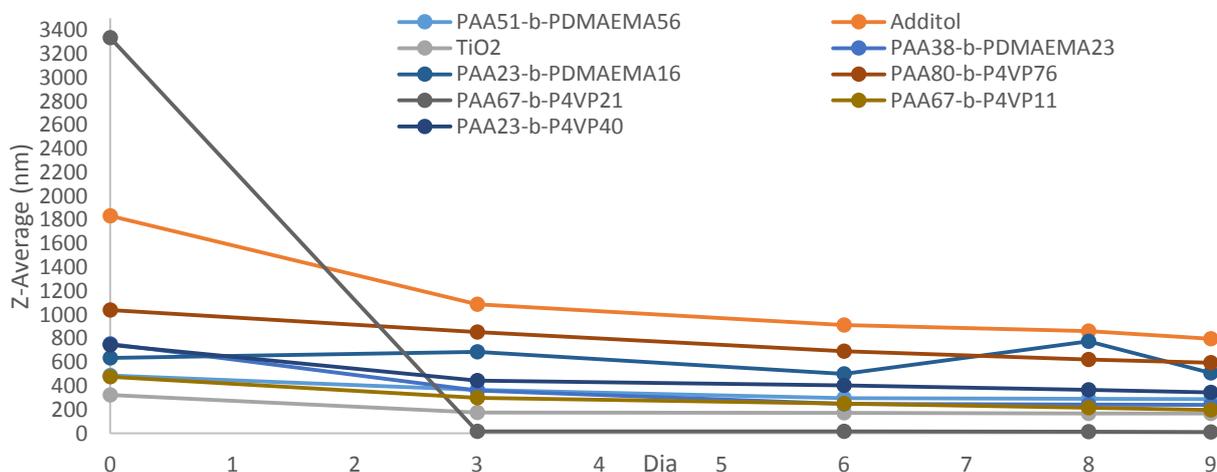


Figura 15-Diâmetro hidrodinâmico dos copolímeros de bloco e Additol VXW 6200 na presença de partículas de TiO₂, durante 9 dias.

Em quase todas as amostras, desde a primeira medição, para a segunda houve um decréscimo do D_h o que indica que os agregados de maior dimensão sedimentaram, levando a um aumento de atenuação, como se pode verificar na Tabela 5. Após a segunda medição, a dispersão estabilizou em quase todos os copolímeros de bloco, com exceção do referido anteriormente. Como já referido, o PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆ é o que apresenta mais semelhanças com o Additol VXW 6200, assim como, PAA₂₃-*b*-PDMAEMA₁₆, uma vez que o seu perfil é semelhante ao do dispersante disponível comercialmente.

No caso do copolímero de bloco PAA₆₇-*b*-P4VP₁₁, este mantém-se constante ao longo das medições, e também por análise da Tabela 4, é possível verificar que existiu interação entre este as partículas de TiO₂. Uma vez que passou dos ~200 nm para 478,1 nm (medição dia 0), mas na última medição (dia 9) é possível verificar que o D_h se encontra abaixo dos 220 nm,

indicando que este não foi eficaz na estabilização das partículas, uma vez que as partículas de TiO_2 possuem um diâmetro de 220 nm.

Pode-se assim concluir que os copolímeros $\text{PAA}_{23}\text{-}b\text{-P4VP}_{40}$ e $\text{PAA}_{51}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{56}$, apresentam os melhores resultados, uma vez que o D_h se mantém constante e à volta de 300-400 nm.

Tendo em conta a informação recolhida, é possível verificar que as amostras que possuem o tamanho de segmento hidrofílico (PAA) e tamanho com carácter hidrofóbico (P4VP ou PDMAEMA) semelhante, apresentam estabilizações mais eficazes, uma vez que após a primeira medição de D_h , as restantes amostras andaram à volta dos mesmos valores (400-250 nm), dependendo do copolímero. É possível, também, observar que com um bloco hidrofílico maior (bloco que produz as repulsões electrostáticas) que o bloco hidrofóbico poderá não ser o adequado para a estabilização das partículas de TiO_2 . Uma vez que os melhores resultados, nesta avaliação, para a dispersão de partículas encontram-se onde cada um dos segmentos possuem o mesmo tamanho. No entanto, existe um caso peculiar, em que a amostra $\text{PAA}_{23}\text{-}b\text{-P4VP}_{40}$ possui um segmento hidrofílico com comprimento menor que o hidrofóbico, e a estabilização é eficaz, sendo que após a segunda medição o D_h , mantém-se constante até ao final [400-300] nm. Isto indica que o segmento hidrofóbico ancorou fortemente à superfície da partícula enquanto o hidrofílico originou as repulsões electrostáticas necessárias à estabilização das partículas. Tendo em conta os resultados obtidos, não é possível afirmar que ter maior ou menor tamanho de cada um dos segmentos é mais ou menos eficaz na estabilização das partículas, apenas se pode concluir que o bloco de ancoragem deve ser suficientemente grande, por forma a estabilizar as partículas, para que não ocorra aglomeração e para que se tenha uma estabilização eficaz (Creutz e Jérôme, 1999).

4.3. Potencial Zeta

A utilização da técnica de medição do potencial zeta dos agregados formados por copolímeros de bloco, tornou-se necessária uma vez que através desta é possível avaliar a estabilidade das partículas na suspensão. Este parâmetro é avaliado pela magnitude do potencial zeta (ζ), onde este é função da carga da superfície da partícula, e quando é próximo de zero (ponto isoelétrico), as partículas tendem a aglomerar. Com valores elevados positivos ou negativos de potencial ζ , superiores a +30 e inferiores a -30mV, as partículas tendem a repelir-se umas às outras e não ocorre aglomeração. Isto indica que estamos perante estabilização electrostática, e desta forma previne-se a floculação. Os valores ótimos para prevenir a

4. Apresentação e Discussão de Resultados

reaglomeração dependem, do pH, da concentração de dispersante, e dos grupos funcionais na superfície das nanopartículas (Mandzy *et al.*, 2005).

Na Tabela 6 encontram-se representados os resultados da avaliação do potencial ζ das micelas sem partículas de TiO₂. Apenas foi realizada uma medição com o intuito de verificar qual a carga de cada uma das amostras, antes de serem incorporadas as partículas de TiO₂, de forma a verificar se estes copolímeros alteram a sua carga aquando a incorporação das partículas.

Tabela 6- Potencial Zeta das micelas de copolímeros de bloco sem partículas de TiO₂

Copolímeros de bloco	Potencia ζ	Desvio padrão
ADDITOL VXW 6200	-31,0	-2,31
PAA ₂₃ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₆	26,9	1,11
PAA ₃₈ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₃	20,4	19,40
PAA ₅₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₅₆	35,1	0,27
PAA ₂₃ - <i>b</i> -P4VP ₄₀	25,6	0,20
PAA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₁	15,4	0,51
PAA ₆₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₁	16,7	3,75
PAA ₈₆ - <i>b</i> -P4VP ₅₉	31,3	0,70
PAA ₈₀ - <i>b</i> -PAVP ₇₆	27,0	1,01

Na Figura 16, podemos verificar a variação do potencial zeta ao longo de 22 dias, sendo o dia 0 o primeiro dia em que ocorreu a primeira medição, o dia 20 a segunda medição e no dia 22 a terceira medição.

Observando a Figura 16, verifica-se que as partículas de titânio somente em água Mili-Q, após a primeira medição entram na zona das forças atrativas de Van der Waals, ou seja, onde começa a ocorrer aglomeração, como era esperado. O dispersante comercial encontra-se também na zona de atração de partículas ao longo de todas as medições, o que não seria esperado acontecer, uma vez que este dispersante é utilizado na dispersão de tintas de base aquosa, e como tal deveria estar abaixo de -30mV. Comparando o seu valor de potencial ζ inicial sem partículas com o seu valor no dia da primeira medição, o Additol VXW 6200 vai da zona de repulsão para a de atração, o que poderá indicar a ocorrência de algum erro com a preparação desta amostra.

As amostras que possuem piores resultados, são PAA₂₃-*b*-PDMAEMA₁₆, PAA₆₇-*b*-P4VP₁₁, PAA₆₇-*b*-P4VP₁₁, pois estão presentes na zona das forças atrativas de Van der Waals, enquanto as restantes amostras (PAA₃₉-*b*-PDMAEMA₂₃, PAA₅₁-*b*-PDMAEMA₅₆, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀, PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆) já se encontram na zona das forças repulsivas de Van der Waals.

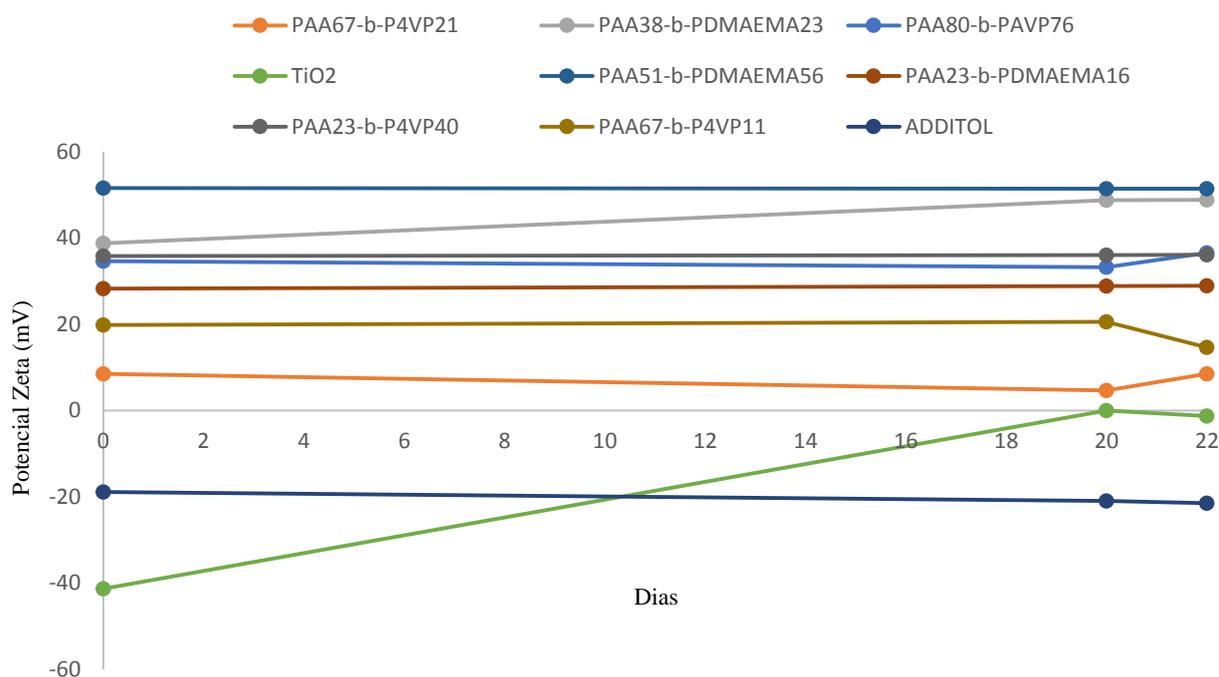


Figura 16-Potencial zeta das micelas de copolímero de bloco na presença de partículas de TiO₂

As micelas de copolímeros de bloco que apresentam melhores resultados em termos de magnitude de potencial ζ são, PAA₅₁-b-PDMAEMA₅₆, PAA₂₃-b-P4VP₄₀ e PAA₈₀-b-P4VP₇₆, sendo que estas possuem um comportamento constante com o passar do tempo, e mantém-se fora do intervalo de magnitude reportado por Mandyz *et al.* (2005). Quanto maior for a longevidade de potencial ζ deste intervalo mais estável electrostaticamente se encontra a dispersão.

4.4.Reologia

O estudo da reologia foi escolhido uma vez que é a técnica mais apropriada para a caracterização de sólidos em dispersão, e é eficiente no estudo da estabilidade da dispersante (Creutz e Jérôme, 2000).

De forma a ter uma melhor percepção das curvas os perfis foram separados em dois gráficos. Um com os copolímeros de bloco PAA-b-PDMAEMA (Figura17) e outro com os copolímeros de bloco PAA-b-P4VP (Figura 18) mantendo o perfil do Additol VXW 6200 em ambos os gráficos. É de notar que o perfil de TiO₂ em água não se encontra na Figura 17 e 18, uma vez que os seus valores de viscosidade são superiores e não se conseguiria ter uma boa

4. Apresentação e Discussão de Resultados

visualização dos restantes perfis, sendo elaborada para efeitos de comparação uma tabela (Tabela 7) com os valores de viscosidade para os dispersantes poliméricos e o TiO_2 .

De todas as amostras preparadas e testadas, a que apresenta maiores valores de viscosidade é a TiO_2 em água, o que seria de esperar, uma vez que a ausência de dispersante para impedir que as partículas de TiO_2 se agreguem, leva a um aumento da viscosidade da solução, como se pode verificar pelo perfil do TiO_2 na Tabela 7.

Tabela 7- Valores da viscosidade dos copolímeros de bloco obtidos ao longo dos 10 dias.

Copolímero de bloco	Viscosidade (Pa.s)				
	Dia 0	Dia 2	Dia 6	Dia 8	Dia 10
PAA _{80-b} -P4VP ₇₆	0,0011	0,0011	0,0011	0,0014	0,0013
PAA _{40-b} -P4VP ₂₇	0,0014	0,0014	0,0015	0,0040	0,0040
PAA _{67-b} -P4VP ₂₁	0,0013	0,0011	0,0011	0,0012	0,0011
PAA _{86-b} -P4VP ₅₉	0,0012	0,0013	0,0012	0,0013	0,0015
PAA _{23-b} -P4VP ₄₀	0,0008	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
PAA _{51-b} -PDMAEMA ₅₆	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
PAA _{80-b} -PDMAEMA ₆₀	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0012
PAA _{38-b} -PDMAEMA ₂₃	0,0010	0,0011	0,0013	0,0013	0,0013
PAA _{24-b} -PDMAEMA ₁₁	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
PAA _{23-b} -PDMAEMA ₁₆	0,0010	0,0010	0,0011	0,0012	0,0012
Additol VXW 6200	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012
TiO ₂	0,0303	0,0315	0,0350	0,0387	0,0456

Na Figura 17 observa-se que o copolímero que apresenta piores valores de viscosidade é o PAA_{38-b}-PDMAEMA₂₃, uma vez que o seu perfil de viscosidade vai aumentando com o decorrer das medições. O PAA_{51-b}-PDMAEMA₅₆ tem um aumento de viscosidade entre a primeira e segunda medição, mantendo-se constante até ao dia 8, e apresenta um aumento na última medição, com uma viscosidade superior à do Additol VXW 6200. O copolímero de bloco que possui melhores resultados mantendo-se constante após a segunda medição, e o qual apresenta valores mais baixos de viscosidade é o PAA_{24-b}-PDMAEMA₁₁

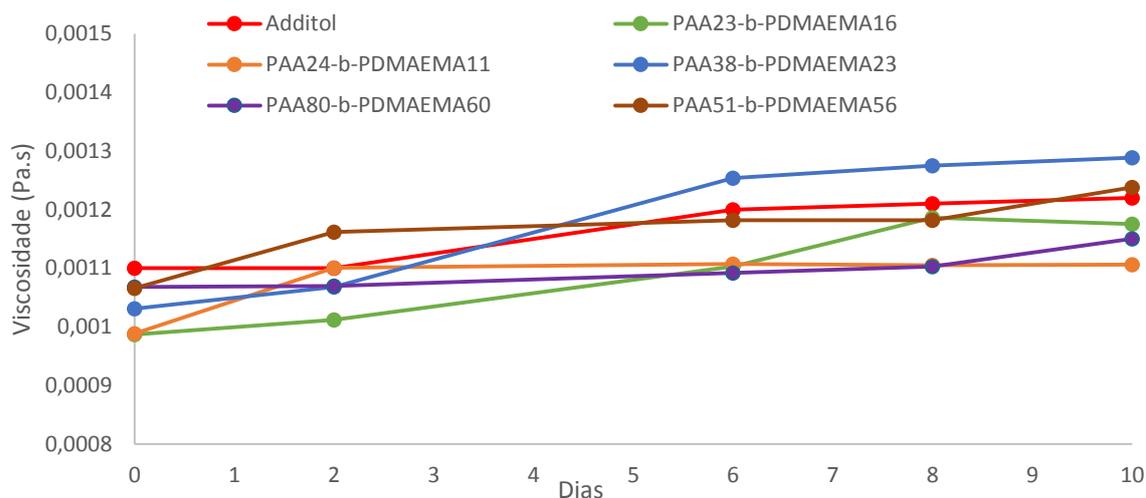


Figura 17-Viscosidade dos copolímeros de bloco PAA-*b*-PDMAEMA na presença de partículas de TiO₂ ao longo de 10 dias.

Na Figura 18, pode observar-se o comportamento dos copolímeros com segmento PAA-*b*-P4VP. É notório que o que exhibe piores resultados é o PAA₄₀-*b*-P4VP₂₇ uma vez que da terceira para a quarta medição a viscosidade subiu abruptamente, possuindo valores de 0,004 Pa.s. O copolímero que apresenta melhores resultados é o PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ uma vez que após a segunda medição a viscosidade se mantém ao redor do mesmo valor sem possuir variações muito significativas.

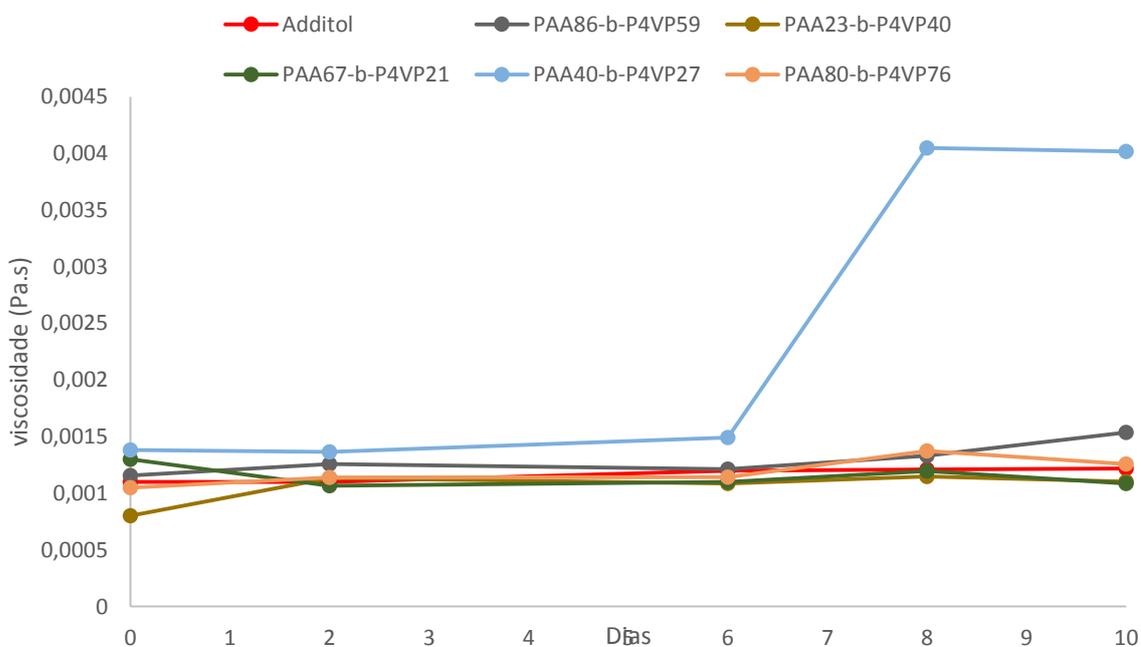


Figura 18-Viscosidade dos copolímeros de bloco PAA-*b*-P4VP na presença de partículas de TiO₂ ao longo de 10 dias.

4. Apresentação e Discussão de Resultados

A amostra PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁ é a única que apresenta um decréscimo no valor da viscosidade, o que poderá ter acontecido devido à existência de deposição de partículas, indicando que esta amostra não tem capacidade de estabilizar as partículas, o que pode ser observado na Figura E.3 do ANEXO E.

O copolímero que apresenta resultados mais promissores na dispersão das partículas de TiO₂ é o PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀, uma vez que apresenta valores de viscosidade constantes e ainda uma viscosidade mais baixa que o Additol VXW 6200, e é também a que apresenta melhores resultados na medição do diâmetro hidrodinâmico e apresenta bons valores de potencial zeta que o indica que está na zona das forças de repulsão. Seria pertinente efetuar o teste de reologia e DLS durante um período mais longo de forma a comprovar que os valores de viscosidade e diâmetro hidrodinâmico de partículas não sofrem variação significativa com o passar do tempo.

4.5. Avaliação dos dispersantes poliméricos na tinta.

O desenvolvimento deste projeto teve a colaboração da Resiquímica, onde alguns dos copolímeros de bloco foram avaliados aquando aplicados numa formulação de tintas, usando TiO₂ como pigmento. Inicialmente, as amostras (copolímeros de Bloco) foram dissolvidas em água Mili-Q com uma concentração de 0,1 mg/mL. Na primeira avaliação apenas foram testadas as amostras de PAA₅₁-*b*-PDMAEMA₅₆, PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₆₀, PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃, PAA₃₈-*b*-PDMAEMA₂₃ e PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁. O desempenho de cada um dos copolímeros de bloco é comparado com o dispersante comercial (Additol VXW6200) utilizado pela Resiquímica.

Seguidamente, as amostras em solução são aplicadas na formulação de tintas de forma a serem testadas, passando por um teste preliminar denominado teste de *Hegman*. Um medidor de *Hegman* é usado para verificar se as partículas estão dispersas numa amostra de tinta. É constituído por um bloco de aço com ranhuras paralelas, as ranhuras diminuem em profundidade de uma extremidade do bloco para a outra de acordo com escala. É utilizado colocando uma certa quantidade de amostra de tinta na extremidade mais profunda da bitola, e com auxílio de um “raspador”, arrasta-se ao longo da superfície metálica. A leitura é feita a partir da escala marcada ao lado das ranhuras, em unidade de *Hegman* ou em micrómetros. Das 5 amostras preparadas apenas o PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃ e PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁ seguiram para os testes posteriores, uma vez que os outros copolímeros não foram capazes de estabilizar as partículas de TiO₂ e oferecer melhores propriedades que o dispersante utilizado, o que se

verifica por valores inferiores do índice de *Hegman*, quando comparados com o dispersante comercial (imagem dos testes encontra-se no Anexo F). Realizado este teste preliminar prosseguiram-se os outros testes, onde as características avaliadas pela Resiquímica no desempenho da tinta encontram-se representadas na Tabela 8.

Tabela 8-Propriedades da tinta com os copolímeros de bloco como dispersante.

Propriedades	Additol VXW 6200	PAA ₈₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₃₃	PAA ₂₄ - <i>b</i> - PDMAEMA ₁₁
Parâmetros CIELab			
L	98,13	97,72	97,86
A	-0,94	-0,99	-0,96
B	1,21	1,30	1,30
Brilho (u.b.)			
∠ 60°	30,6	32,6	37,7
∠ 85°	60,4	62,5	64,8
Razão de contraste (%)	95,54	93,85	95,22
Viscosidade Inicial			
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	2,1	2,2	2,6
Stormer a 23°C (KU)	79	81	89
Brookfield a 23°C H4, 20rpm (mPa.s)	4250	4300	5850
Viscosidade após 14 dias a 50°C			
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,8	4,0	Gel
Stormer a 23°C (KU)	77,5	>150	
Brookfield a 23°C H3/6, 20rpm (mPa.s)	3675	22750	

Após a preparação das tintas com os diferentes copolímeros de bloco, e a posterior aplicação no filme, avaliaram-se os parâmetros CIELab, brilho e razão de contraste. É possível verificar que os copolímeros de bloco testados comparativamente com o Additol VXW 6200 apresentam valores semelhantes em termos de parâmetros CIELab, brilho e razão de contraste.

Relativamente à viscosidade a amostra PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁ é a que apresenta o valor mais elevado, tendo sido impossível efetuar medições entre os dias 14 e 28, porque a amostra se tornou num gel. O PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃ apesar de ter sido analisada a 28 dias, após a segunda etapa de viscosidade a tinta apresentava pequenos aglomerados o que é indicativo de que o dispersante polimérico não está a ser eficiente, e tal poderá ser verificado na Tabela 9, em que os valores de viscosidade são muito mais elevados comparativamente com o dispersante comercial Additol VXW 6200.

Embora os resultados não sejam promissores com a análise destes segmentos, é possível concluir que o segmento hidrofóbico, ou o segmento que seja capaz de ancorar à superfície,

4. Apresentação e Discussão de Resultados

deve ter comprimento suficiente capaz de adsorver à superfície do pigmento e o segmento hidrofílico que consiga estabelecer repulsões electrostáticas de forma a conseguir criar uma barreira contra a floculação.

5. Conclusão e Perspetivas futuras

Este capítulo tem o objetivo de apresentar as conclusões retiradas com o decorrer do desenvolvimento desta dissertação, para além das perspetivas futuras, que poderão ser incluídas num futuro trabalho e seriam importantes para se conseguir averiguar acerca da eficiência destes copolímeros de bloco como dispersantes poliméricos na formulação de tintas de base aquosa.

5.1. Conclusão

As sínteses realizadas neste trabalho tiveram como principal objetivo sintetizar controladamente os copolímeros de bloco, de forma a avaliar o seu desempenho como dispersante polimérico. Nem sempre foi possível obter o controlo necessário das reações de copolímero de bloco, nem quantidade de polímero para a realização de todos os testes.

Assim que se obtiveram os primeiros copolímeros de bloco sintetizados, PAA-*b*-PDMAEMA, estes foram testados numa formulação de tintas pela Resiquímica. De entre os copolímeros de bloco produzidos testados, apenas dois passaram no teste de *Hegman*, e procederam para a fase seguinte da realização de outros testes, sendo que essas amostras foram PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃ e PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁. Comparativamente com o Additol VXW 6200, estes apresentam bons resultados em termos dos parâmetros CIELab e viscosidade na fase inicial. Ao fim dos 14 dias o PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁ gelificou, concluindo-se assim que este não produz uma estabilização eficaz das partículas de TiO₂ na formulação da tinta. O PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₃₃ após 14 dias apresenta pequenos grumos, o que dá a indicação que ao fim do teste de 28 dias irá também gelificar, não produzindo uma estabilização eficiente.

Após a síntese de todos os copolímeros de bloco, foram realizados testes de DLS, Potencial Zeta e Reologia para verificar a eficiência destes possuindo diferentes segmentos, hidrofílicos (PAA) e hidrofóbico (P4VP ou PDMAEMA), na dispersão de partículas de TiO₂ em suspensão aquosa. Dos copolímeros analisados pela Resiquímica e pelas técnicas de DLS e potencial zeta, o PAA₅₁-*b*-PDMAEMA₅₆ foi aquele que apresentou um bom resultado em ambos os testes. O comportamento deste copolímero na análise de viscosidade é muito semelhante ao do Additol VXW 6200, sendo que, no entanto, este não passou o teste preliminar, o que indica que nas condições de operação da tinta ele não é eficaz na estabilização. Comparativamente, o PAA₃₈-*b*-PDMAEMA₂₃ que apresenta bons resultados de DLS e Potencial zeta, em termos de viscosidade encontra-se superior ao do Additol VXW 6200, não

passando no entanto no teste preliminar de dispersão de partículas. Do PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁ verificou-se que este apresenta uma viscosidade baixa comparativamente ao Additol VXW 6200, embora quando efetuado o período de estabilização dos testes efetuados pela Resiquímica, ao fim de 14 dias, esta amostra gelificou, o que não o torna eficaz na dispersão de partículas de TiO₂.

Dos restantes copolímeros analisados, o que apresenta ser mais promissor é o PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ e PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, uma vez que apresentam bons resultados de DLS e uma estabilização através de interações electrostática ao longo de 22 dias obtidos pelo potencial zeta. Em termos de viscosidade, tanto o PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ como PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, apresentam valores finais semelhantes aos do Additol VXW 6200. No entanto, só é possível concluir se são bons dispersantes poliméricos quando estes são testados nas formulações de tintas de base aquosa. Os copolímeros de bloco PAA-*b*-PDMAEMA testados em DLS, potencial Zeta e reologia, apresentaram bons resultados, mas quando aplicados na formulação de tintas não foram eficientes na estabilização de partículas de TiO₂.

Conclui-se também, que é necessário os copolímeros de bloco adsorverem à superfície do pigmento de uma forma eficaz, e conseguirem mantê-lo estável através da estabilização electrostérica, com o passar do tempo, para que quando aplicado no filme de tinta este consiga estabilizar as partículas de TiO₂ sem comprometer a aplicação final.

5.2. Prespetivas futuras

Como perspetivas futuras, proponho efetuarem-se testes de microscopia de transmissão eletrónica (TEM) aos copolímeros de bloco que demonstraram melhores resultados, de modo a comprovar que estes se encontram adsorvidos à superfície das partículas de TiO₂. Será também importante testar os copolímeros de bloco que demonstraram uma maior eficácia nos testes de DLS, potencial zeta e reologia, nomeadamente, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ e PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, na formulação de tinta.

Será também necessário efetuar mais experiências de DLS, Potencial Zeta e reologia, com diferentes concentrações dos diferentes copolímeros de bloco, de forma a avaliar a influência deste parâmetro no comportamento dos copolímeros de bloco como dispersantes poliméricos. Por outro lado, a realização de testes de estabilidade térmica aos copolímeros desenvolvidos seria essencial de forma a estudar o efeito da temperatura nos segmentos de copolímeros de bloco, de forma a verificar o porquê de nos testes de estabilidade de 28 dias

efetuados pela Resiquímica, os copolímeros de bloco aumentarem demasiado a sua viscosidade, tornando-se em alguns casos não eficazes como dispersantes na formulação de tintas.

6. Bibliografia

- Auschra, C., Eckstein, E., Mühlebach, A., Zink, M. O., & Rime, F. (2002). *Design of new pigment dispersants by controlled radical polymerization*. Progress in Organic Coatings, 45, 83–93.
- Bo, Q. I., Zhao, Y. (2006). *Double-hydrophilic block copolymer for encapsulation and two-way pH change-induced release of metalloporphyrins*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 44, 1734–1744.
- Braunecker, W. a., Matyjaszewski, K. (2007). *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*. Progress in Polymer Science (Oxford), 32, 93–146.
- Buxbaum, G. e Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. Wiley.
- Ciampolini, M. e Nardi, N. (1966). *Five-coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl)amine*. Inorganic Coatings, 5(1), 41–44.
- Cordeiro, R., Rocha, N., Mendes, J.P., Matyjaszewski, K., Guliashvili, T., Serra, A.C., Coelho, J.F.J., (2013). *Synthesis of well-defined poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) under mild conditions and its co-polymers with cholesterol and PEG using Fe(0)/Cu(ii) based SARA ATRP*. Polymer Chemistry, 4, 3088.
- Creutz, S., Jérôme, R. (1999). *Effectiveness of Poly(vinylpyridine) Block Copolymers as Stabilizers of Aqueous Titanium Dioxide Dispersions of a High Solid Content*. Progress in Organic Coatings, 40(1-4), 21–29.
- Creutz, S., Jérôme, R. (2000). *Effectiveness of block copolymers as stabilizers for aqueous titanium dioxide dispersions of a high solid content*. Progress in Organic Coatings, 40(13), 21–29.
- Davis, K. a, Matyjaszewski, K. (2000). *Atom Transfer Radical Polymerization of tert -Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers*. Macromolecules, 33(1), 4039–4047.
- DuPont. (2007). DuPont™ Ti-Pure titanium dioxide - Titanium Dioxide For Coatings, 1–38.

- Ebewele, Robert Q., (2000). *Polymer Science and Technology*. CRC Press,74, 225–226.
- Farrokhpay, S. (2009). *A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 151(1-2), 24–32.
- Farrokhpay, S., Morris, G. E., Fornasiero, D., Self, P. (2005). *Influence of polymer functional group architecture on titania pigment dispersion*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253, 183–191.
- Farrokhpay, S., Morris, G. E., Fornasiero, D., Self, P. (2006). *Titania pigment particles dispersion in water-based paint films*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 3(4), 275–283.
- Farrokhpay, S., Morris, G. E., Fornasiero, D., Self, P. (2010). *Stabilisation of titania pigment particles with anionic polymeric dispersants*. *Powder Technology*, 202(1-3), 143–150.
- Hamley, I. W. (2004). *Developments in block copolymer science and technology*.
- Herbest, W., Hunger K (2006). *Industrial organic Pigments: Production, Properties, Applications*. Wiley.
- Karakas,F., Celik, S (2013).*Mechanism of TiO₂ stabilization by low molecular weight NaPAA in reference to water-borne paint suspension*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 434,185-193.
- Kumar, A., Gupta,R. (2003). *Fundamental of polymer Engineering*. Second edition.
- Lambourne, R., Strivens, T. a. (1999). *PAINT AND SURFACE Theory and Practice*. Second edition 1999 Woodhead Publishing Ltd.
- Lazzari, M., Liu, G., Lecommandoux, S. (2008). *Block Copolymers in Nanoscience. Block Copolymers in Nanoscience*, pp. 1–428.
- Mandzy, N., Grulke, E.,Druffel, T. (2005). *Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions*. *Powder Technology*, 160:121–126.

- Matyjaszewski, K. (2012). *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*. *Macromolecules*, 45(10),4015-4039.
- Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N. V. (2009). *Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization*. *Nature Chemistry*, 276–288.
- Mendonça, P. V., Serra, A. C., Coelho, J. F. J., Popov, A. V., Guliashvili, T. (2011). *Ambient temperature rapid ATRP of methyl acrylate, methyl methacrylate and styrene in polar solvents with mixed transition metal catalyst system*. *European Polymer Journal*.
- Mendonça, P., Konkolewicz, D., Averick, S. E., Serra, A. C., Popov, A. V., Guliashvili, T., Coelho, J. F. J. (2014). *Synthesis of cationic poly ((3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride) by SARA ATRP in ecofriendly solvent mixtures*. *Polymer Chemistry*.
- Monteiro, S., Dias, a., Mendes, a. M., Mendes, J. P., Serra, a. C., Rocha, N., Magalhães, F. D. (2014). *Stabilization of nano-TiO₂ aqueous dispersions with poly(ethylene glycol)-b-poly(4-vinyl pyridine) block copolymer and their incorporation in photocatalytic acrylic varnishes*. *Progress in Organic Coatings*, 77(11),174.
- Myers, D (1991). *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Wiley.
- Qiu, J., Charleux, B., Matyjaszewski, K. (2001). *Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems*. *Progress in Polymer Science*, 26, 2083–2134.
- REN, W. JIANG, L. WANG,W. DAN,Y (2010). *The Application of Copper(II) Deactivator on the Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate*. *Journal of Polymer Science*, 48,2793-2797.
- Riess, G. (2003). *Micellization of block copolymers*. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28, 1107–1170.
- Rocha, N, Mendes,J, Durães, L, Maleki, H, Portugal, Geraldes, C, Serra, S, Coelho, J.(2012).*Poly(ethylene glycol)-block-poly(4-vinyl pyridine) as a versatile block copolymer to prepare nanoaggregates of superparamagnetic iron oxide nanoparticles*. RSCPublishing.

Teraoka, I. (2002). *Polymer Solution: An Introduction to Physical Properties*, Wiley.

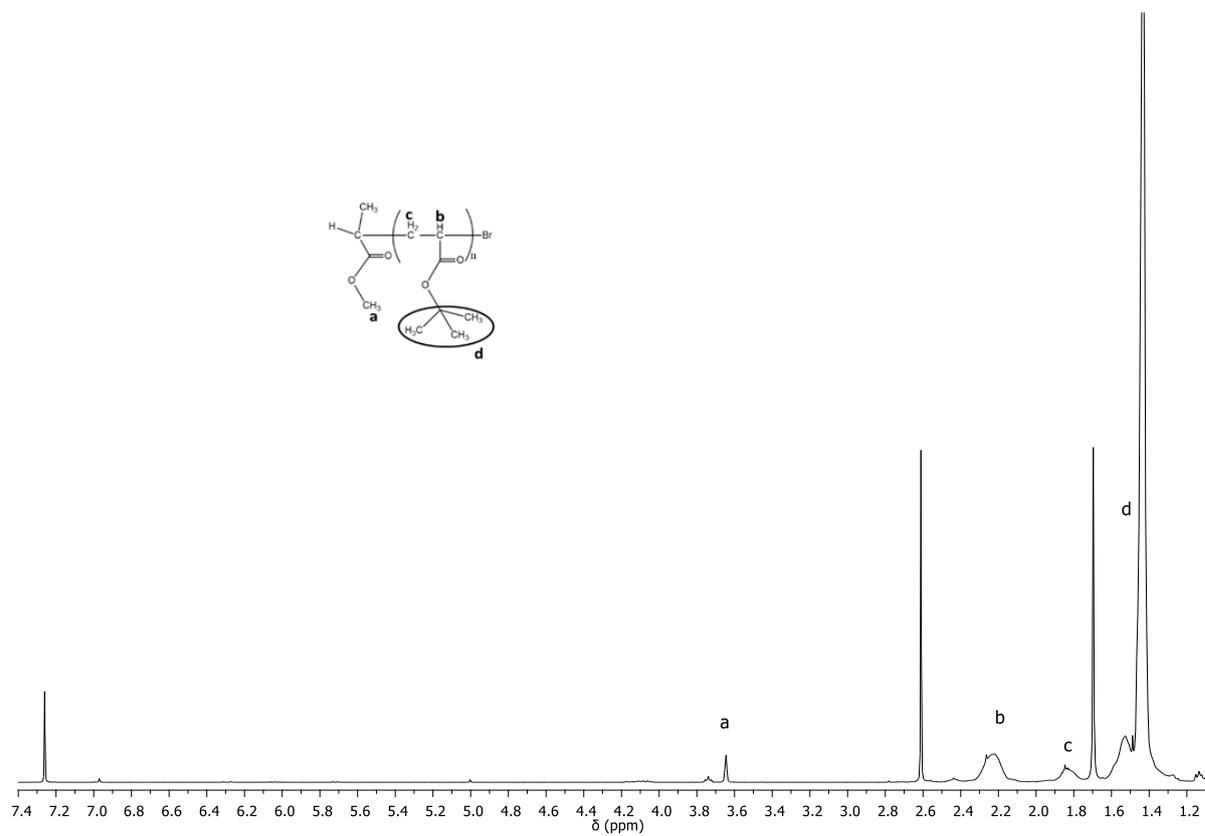
Wehrung, J.-F., Li, D., Han, D., Yavrian, A., Zhao, Y. (2013). *Using block copolymers to enhance photosensitized water reduction for hydrogen gas generation*. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 8358.

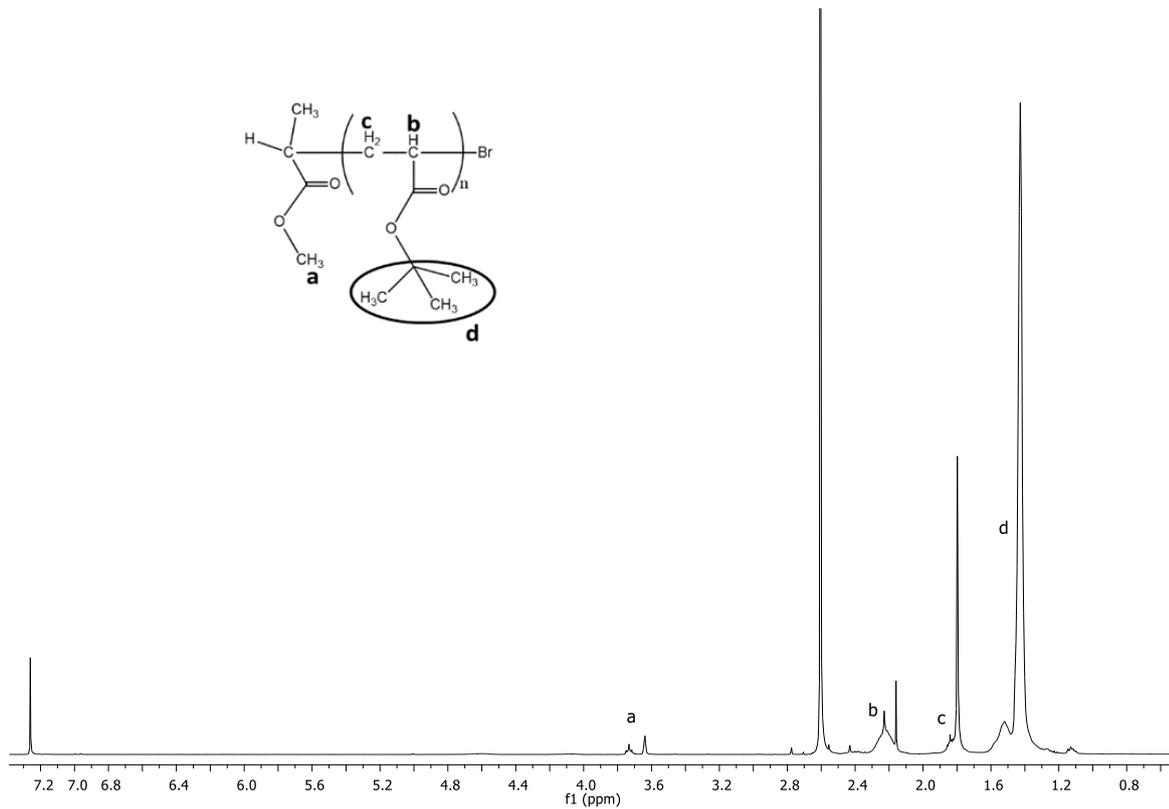
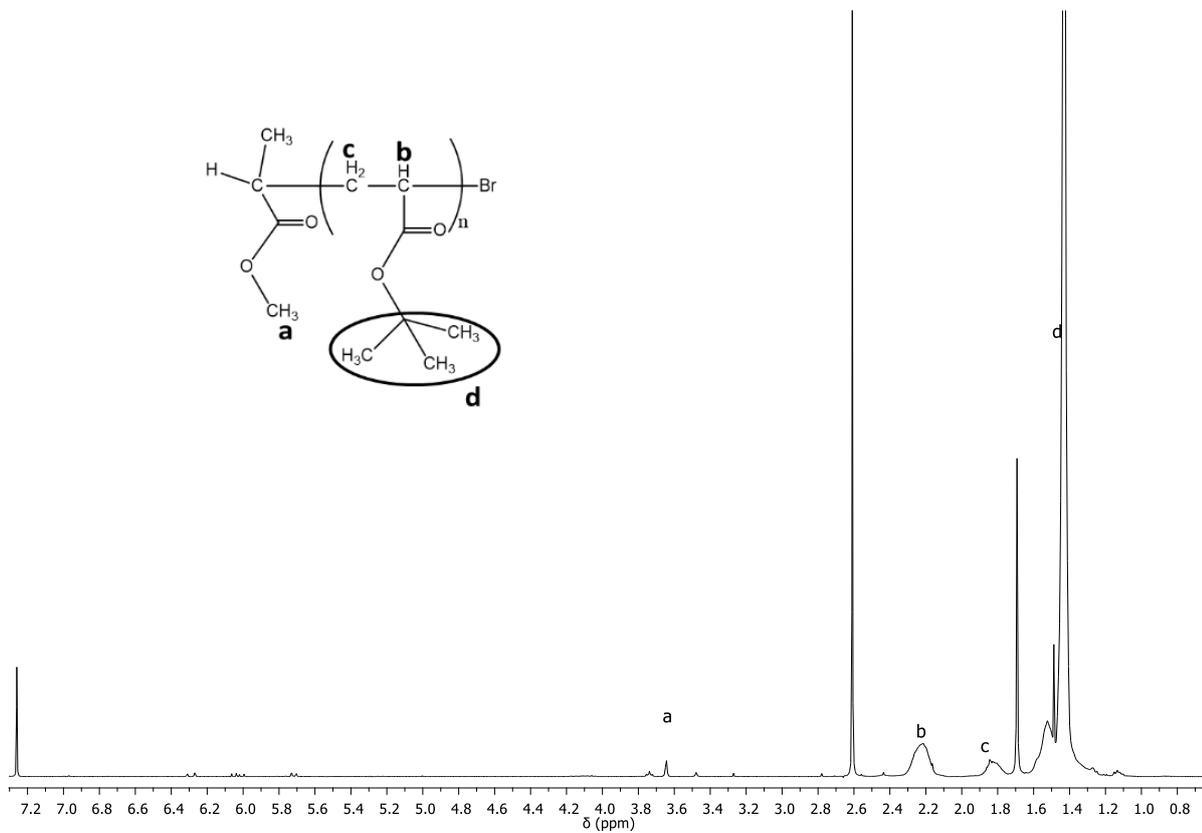
Wei, X., Zhu, G., Fang, J., Chen, J. (2013). *Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles*.

Yang, H., Su, Y., Zhu, H., Zhu, H., Xie, B., Zhao, Y., Wang, D. (2007). *Synthesis of amphiphilic triblock copolymers and application for morphology control of calcium carbonate crystals*. *Polymer*, 48(15), 4344–4351.

Zhang, X., Ai, C., Ma, J., Xu, J., Yang, S. (2011). *Synthesis of zwitterionic shell cross-linked micelles with pH-dependent hydrophilicity*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356(1), 24–30.

ANEXOS

ANEXO A- Espetros de ^1H -RMN PtBAFigura A.1- Espetro ^1H RMN de PtBA₂₃ puro em CDCl_3 .

Figura A.2- Espectro ¹H RMN de PtBA₂₄ puro em CDCl₃.Figura A.3- Espectro ¹H RMN de PtBA₅₁ puro em CDCl₃.

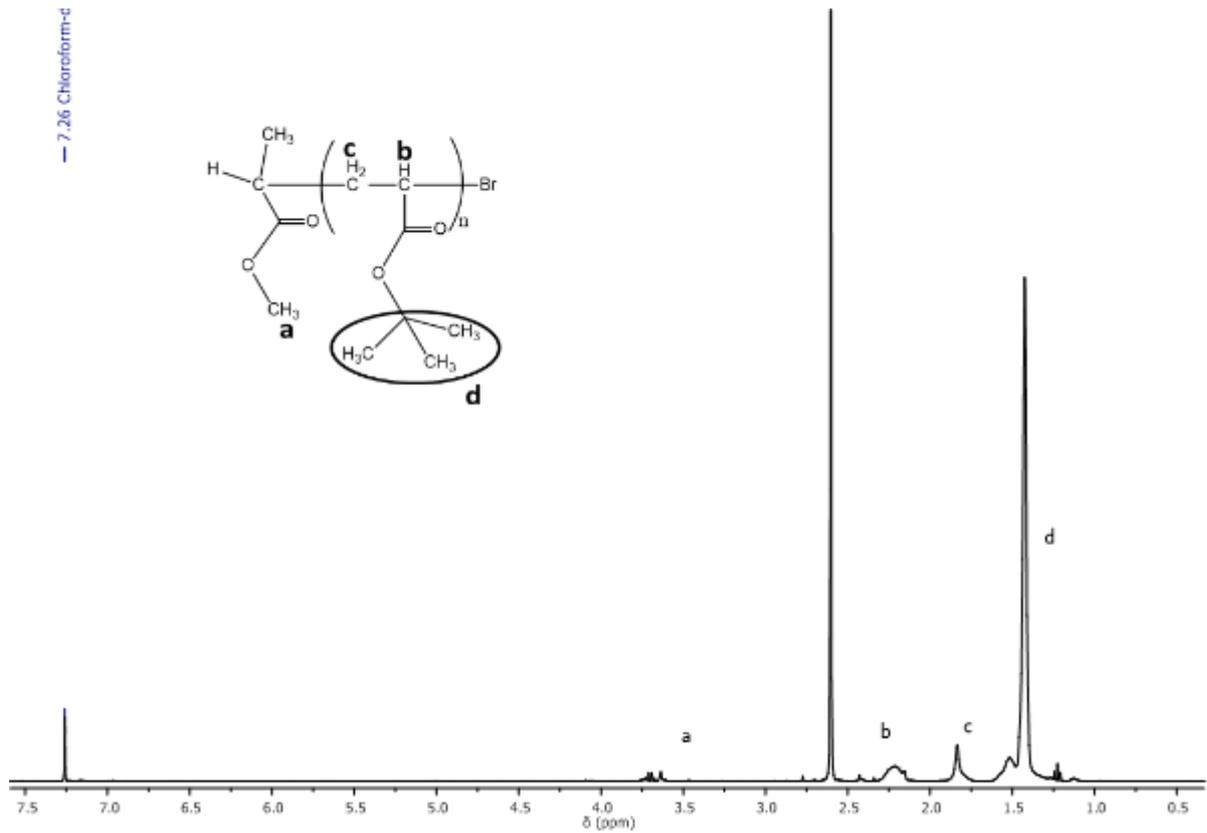


Figura A.4-Espectro 1H RMN de PtBA38 puro em CDCl₃.

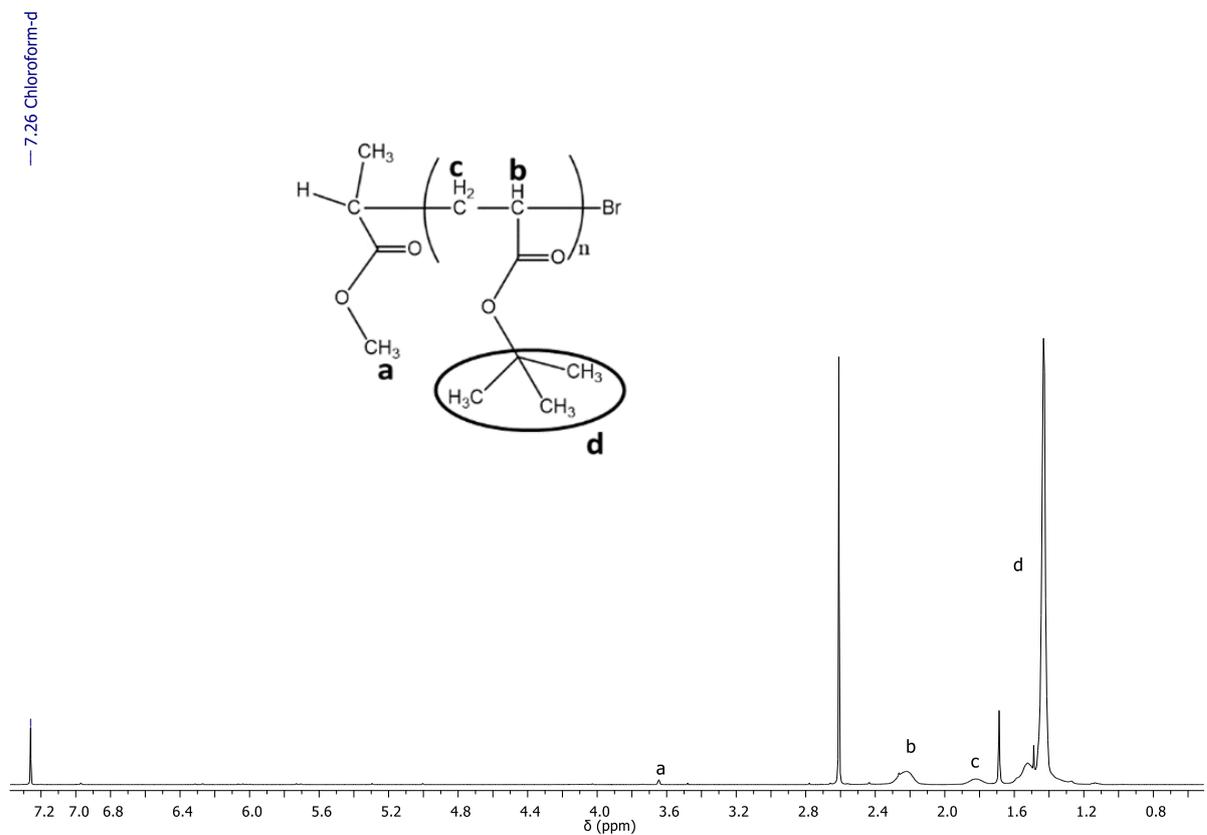
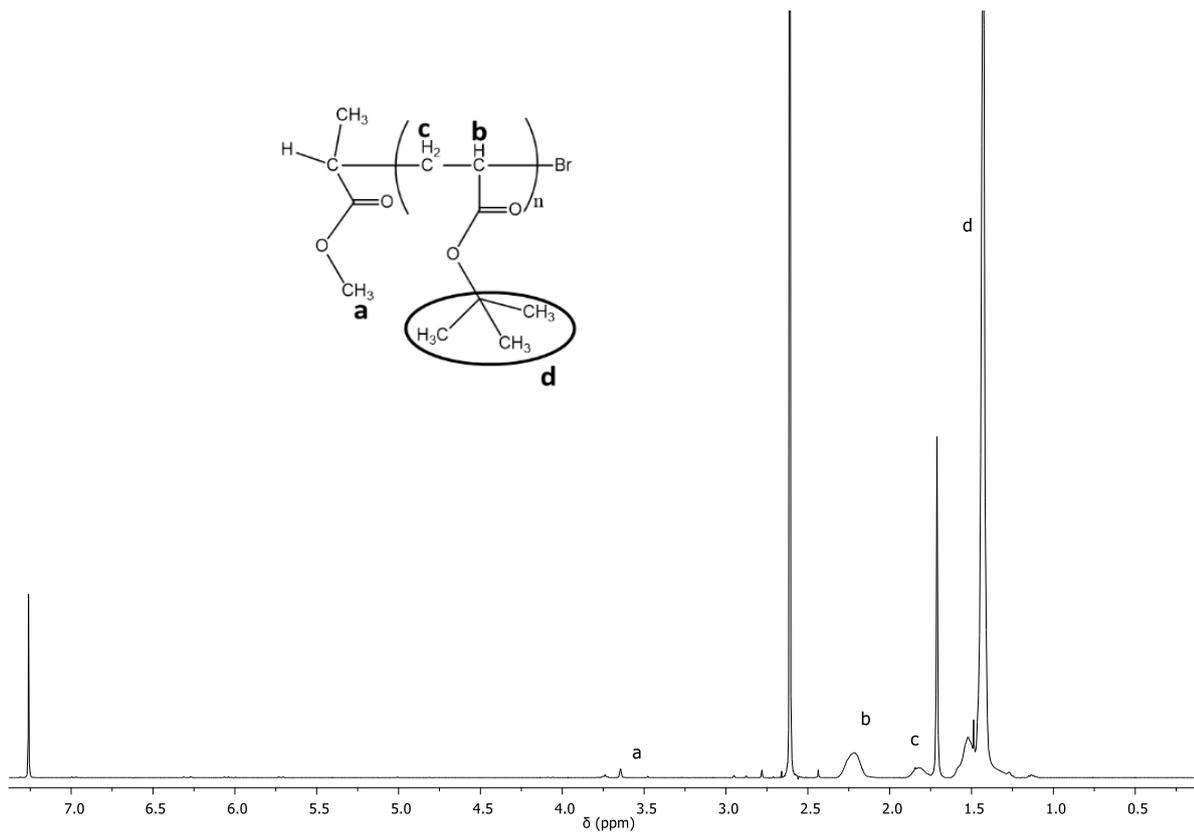
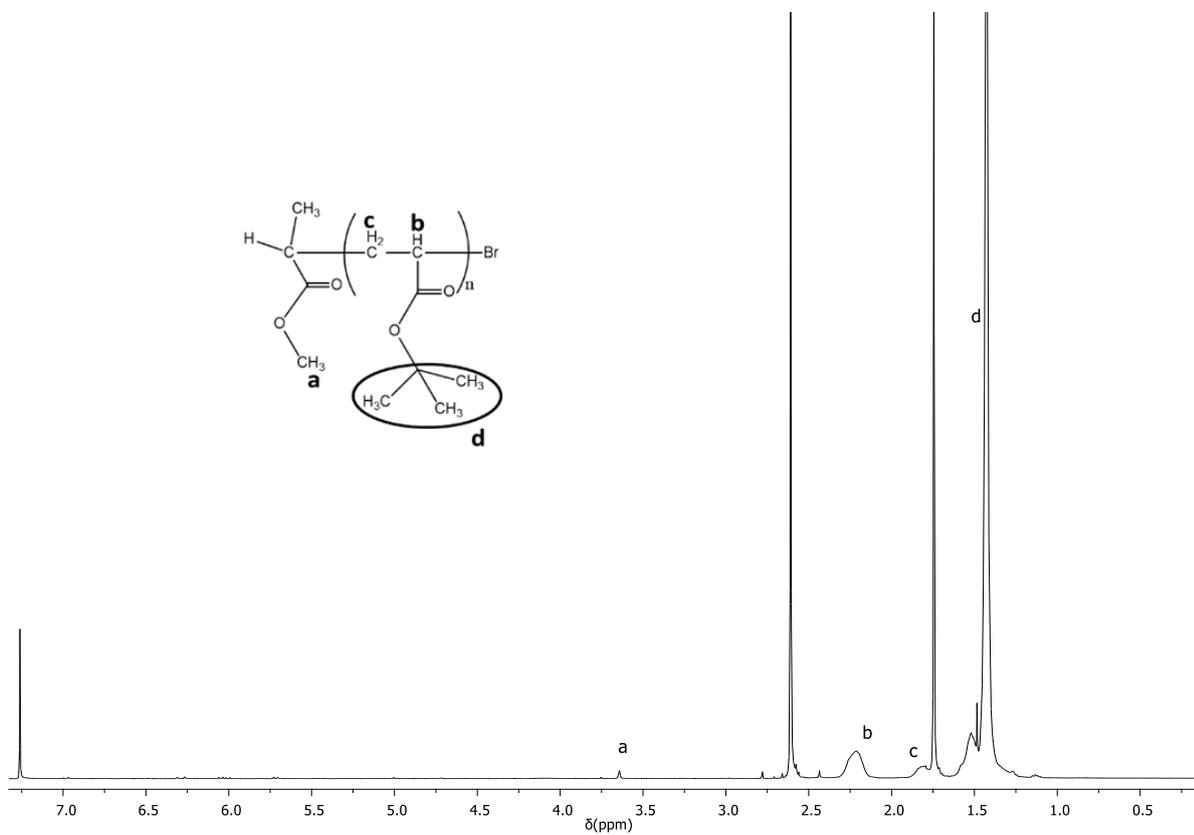
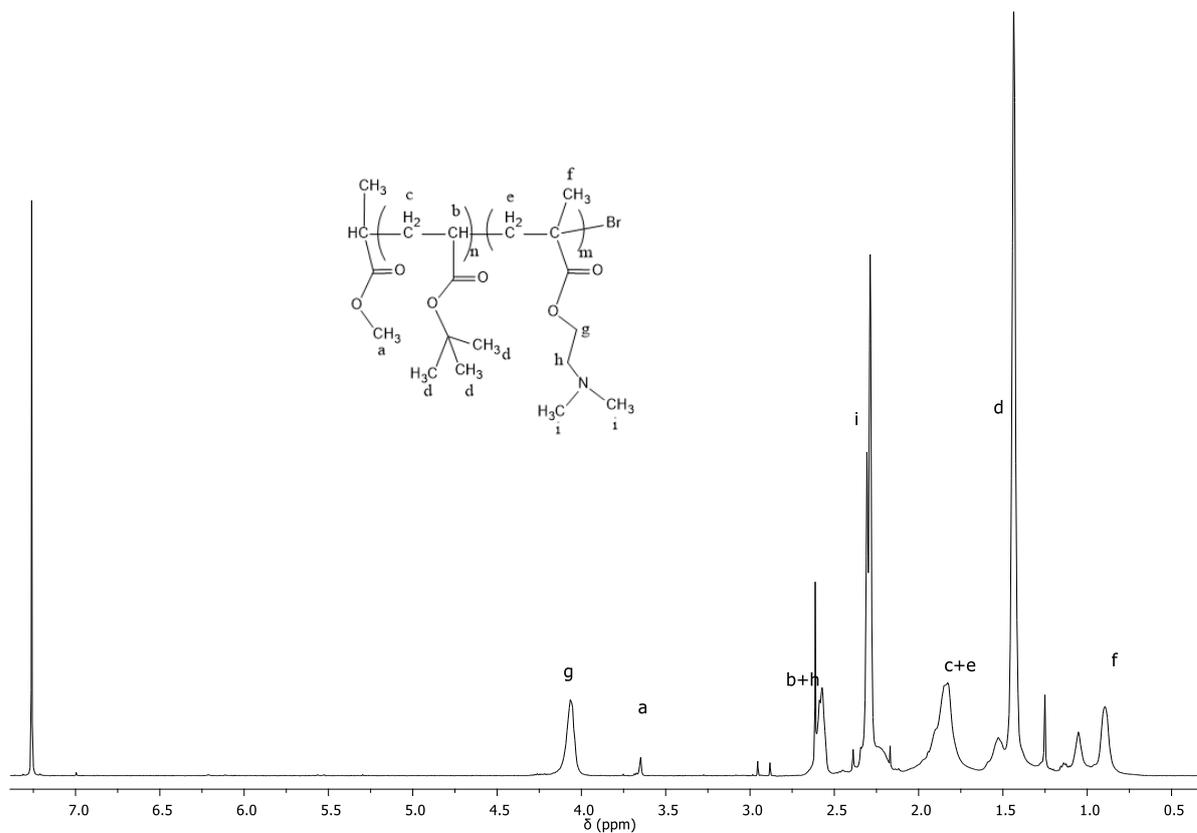
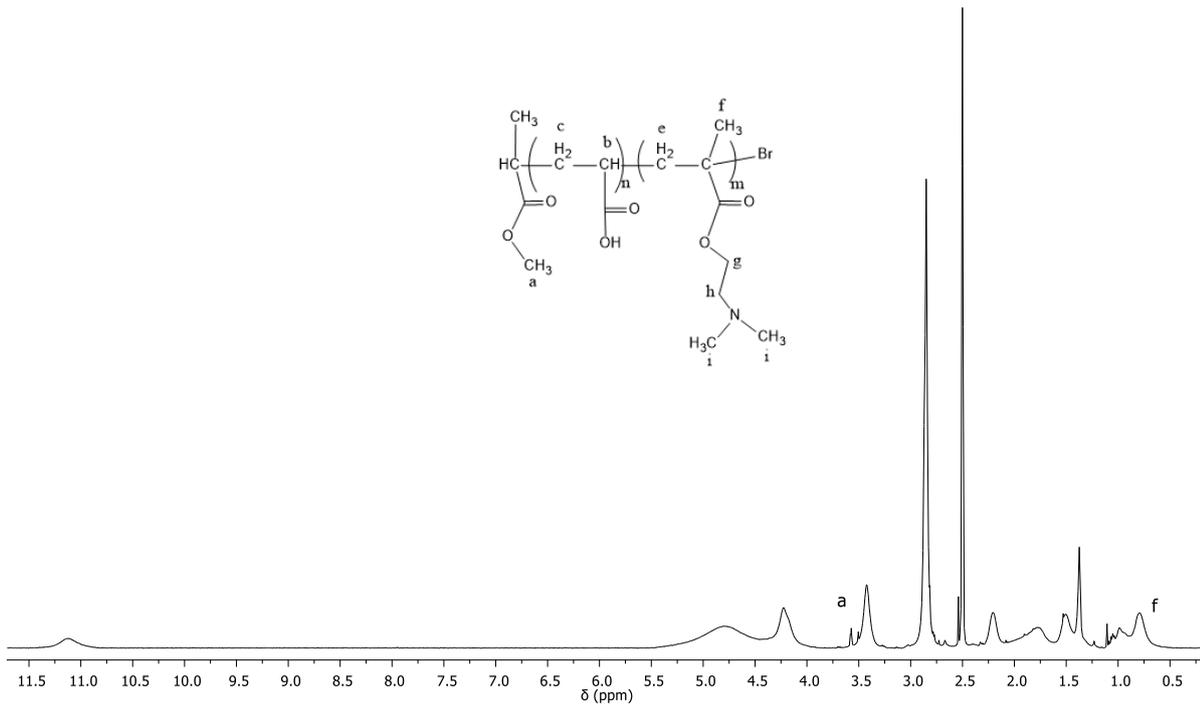
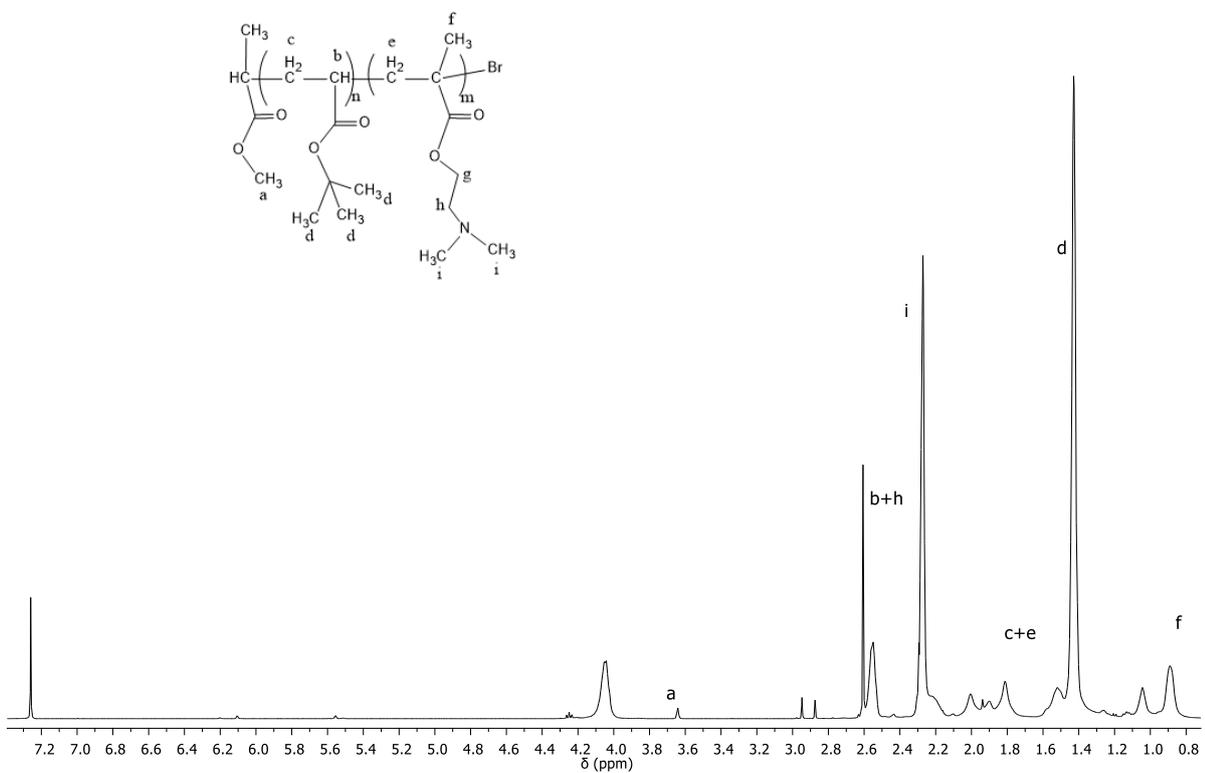


Figura A.5-Espectro 1H RMN de PtBA67 puro em CDCl₃.

Figura A.6-Espetro ¹H RMN de PtBA₈₀ puro em CDCl₃.Figura A.7- Espetro ¹H RMN de PtBA₈₆ puro em CDCl₃.

ANEXO B-Espetros de ^1H -RMN PtBA-*b*-PDMAEMA e PAA-*b*-PDMAEMAFigura B.1-Espetro ^1H RMN de PtBA₂₃-*b*-PDMAEMA₁₆ puro em CDCl_3 .

Figura B.2- Espetro ¹H RMN de PAA₂₃-b-PDMAEMA₁₆ em DMSO deuterado.Figura B.3- Espetro ¹H RMN de PtBA₃₈-b-PDMAEMA₂₃ puro em CDCl₃.

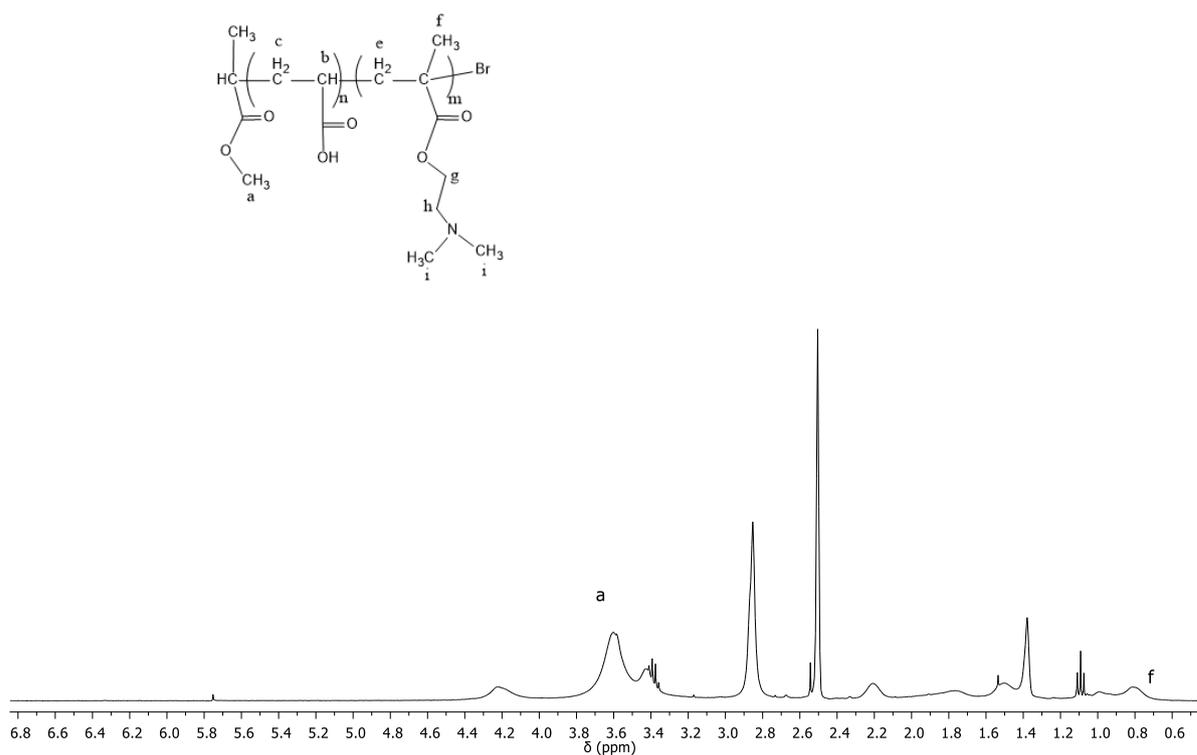


Figura B.4- Espectro ¹H RMN de PAA₃₈-b-PDMAEMA₂₃ em DMSO deuterado.

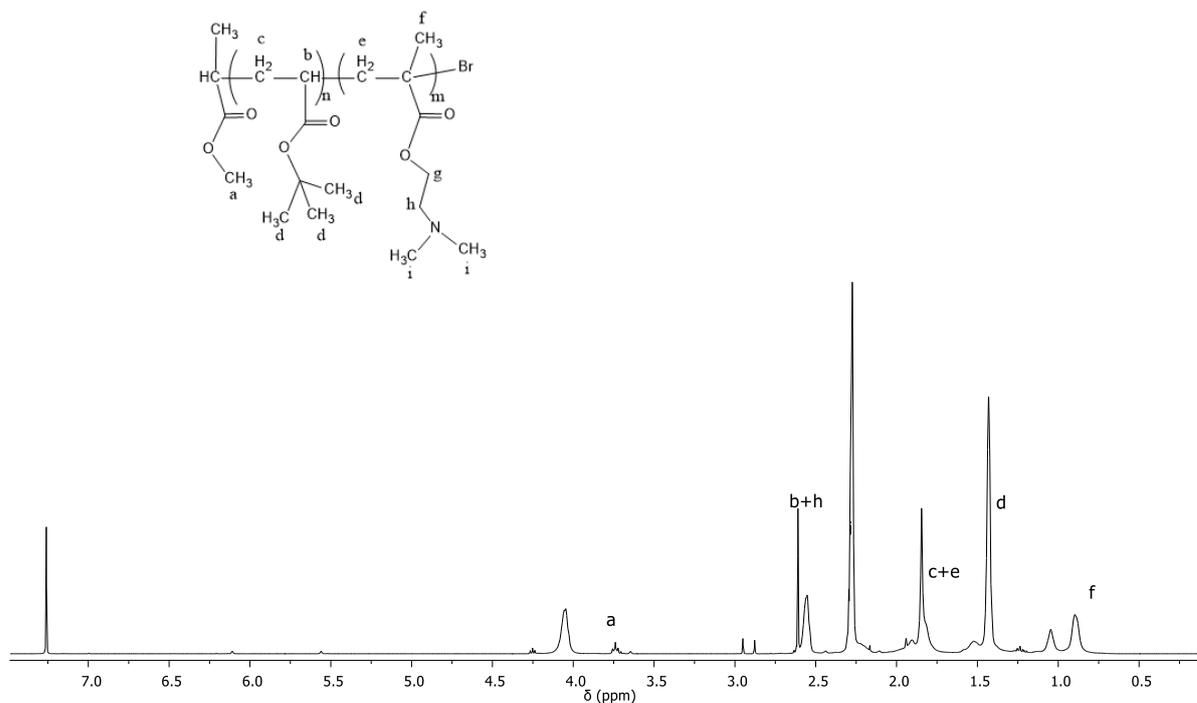


Figura B.5- Espectro ¹H RMN de PtBA₈₀-b-PDMAEMA₆₀ puro em CDCl₃.

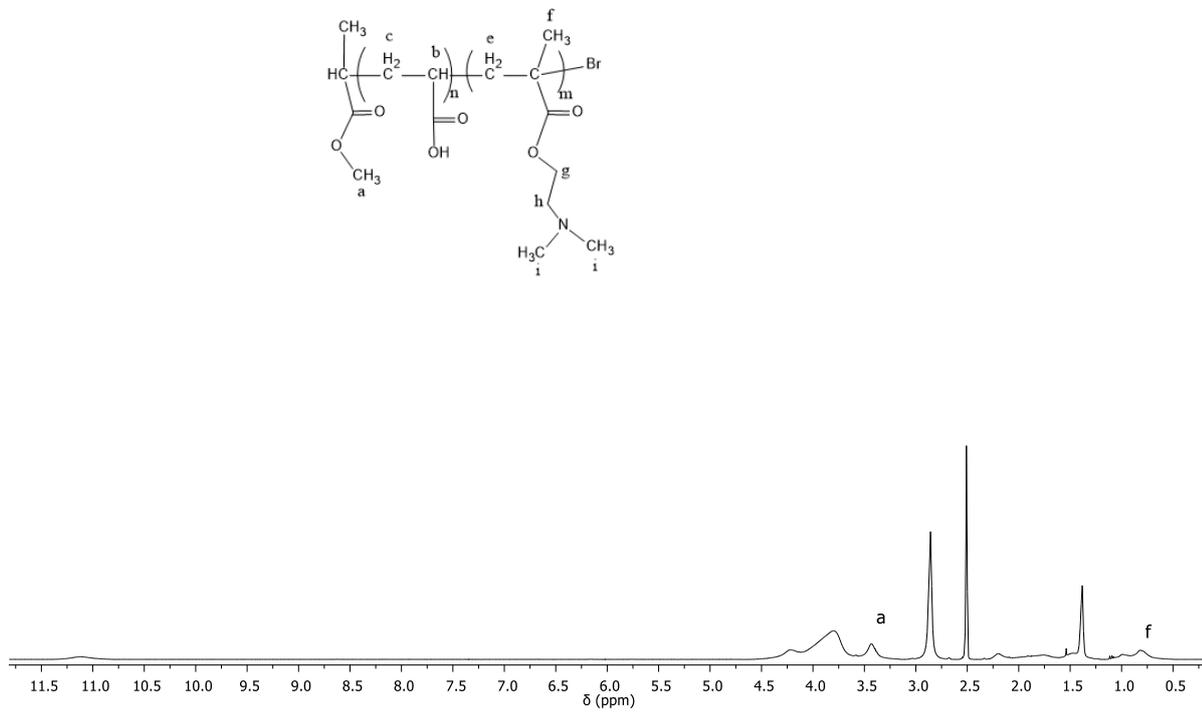


Figura B.6- Espetro ¹H RMN de PAA₈₀-b-PDMAEMA₆₀ em DMSO deuterado.

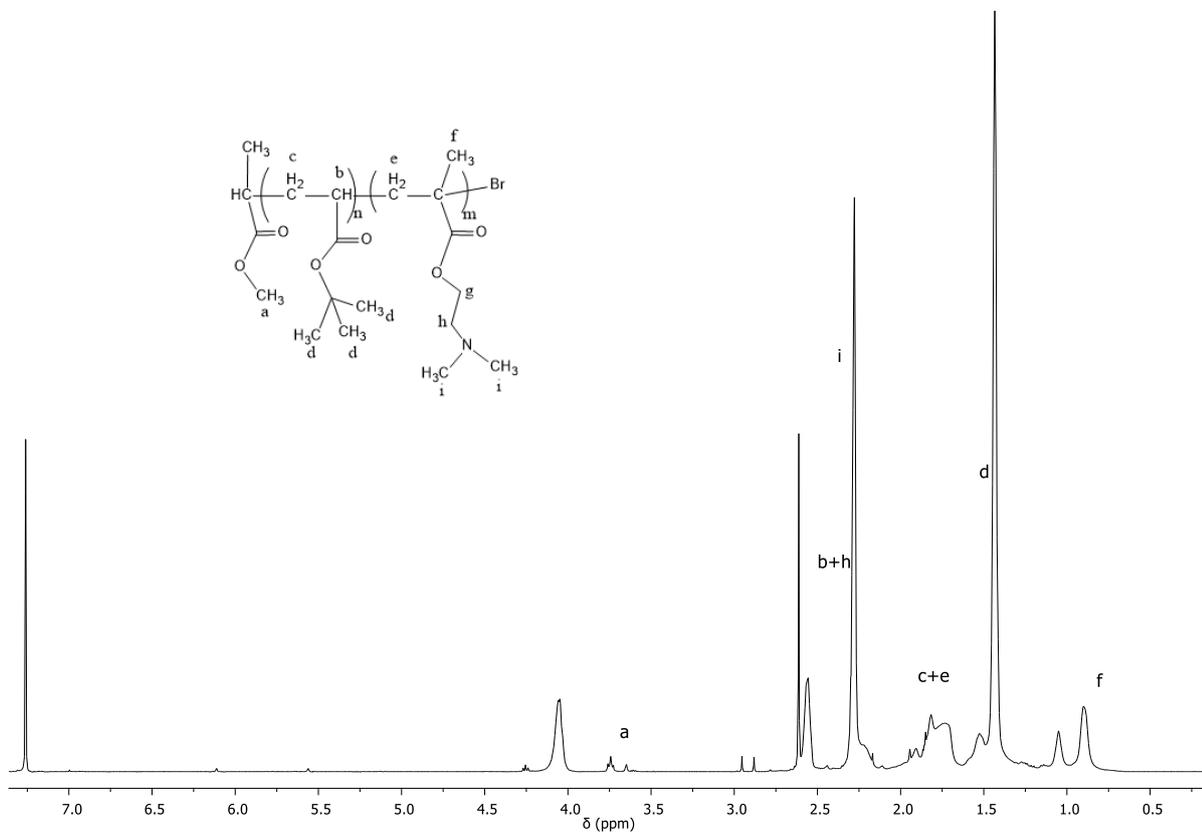


Figura B.7- Espetro ¹H RMN de PtBA₈₀-b-PDMAEMA₃₃ puro em CDCl₃.

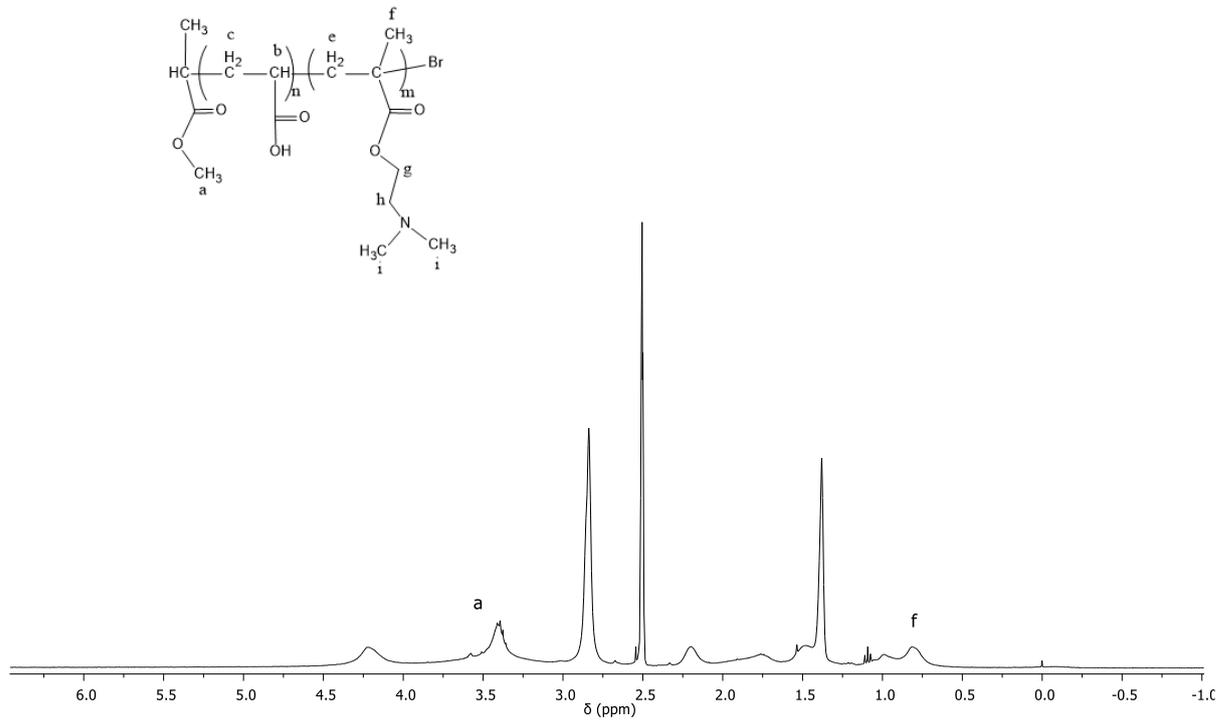


Figura B.8- Espectro ¹H RMN de PAA₈₀-b-PDMAEMA₃₃ em DMSO deuterado.

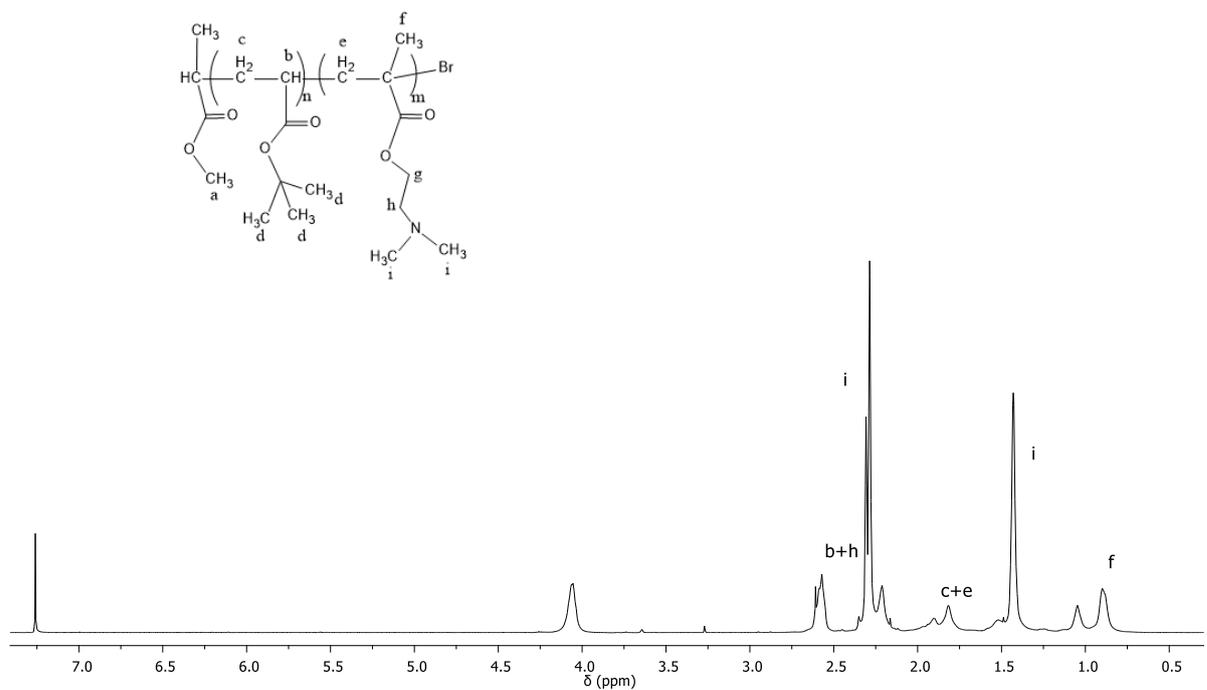


Figura B.9- Espectro ¹H RMN de PtBA₅₁-b-PDMAEMA₅₆ puro em CDCl₃.

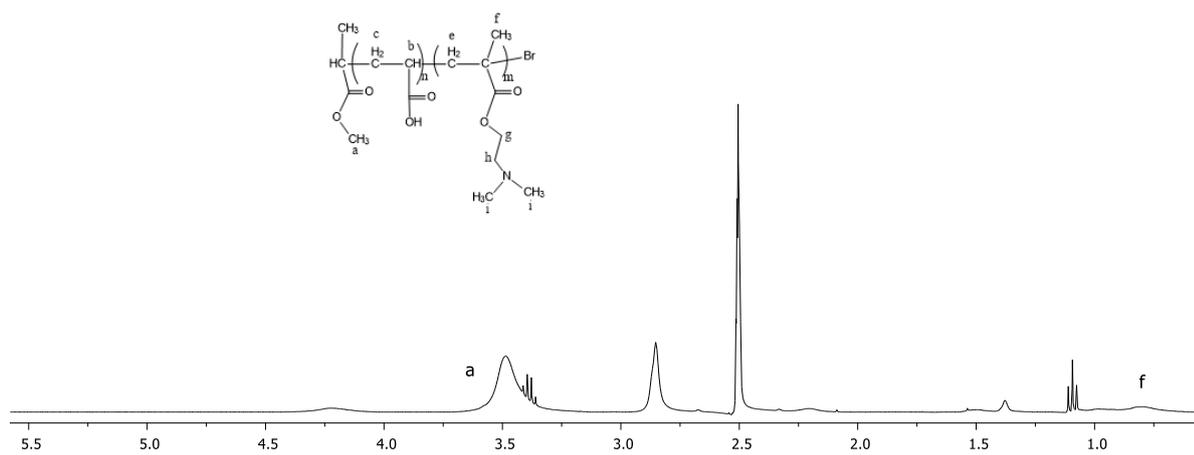
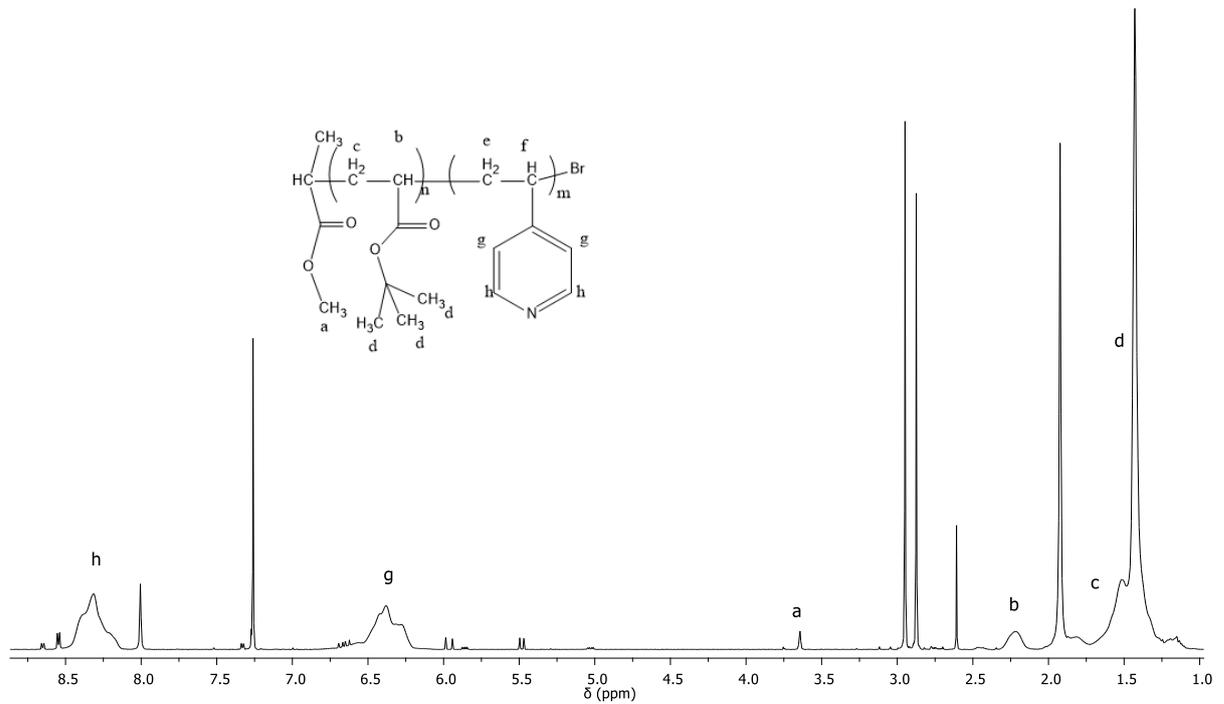
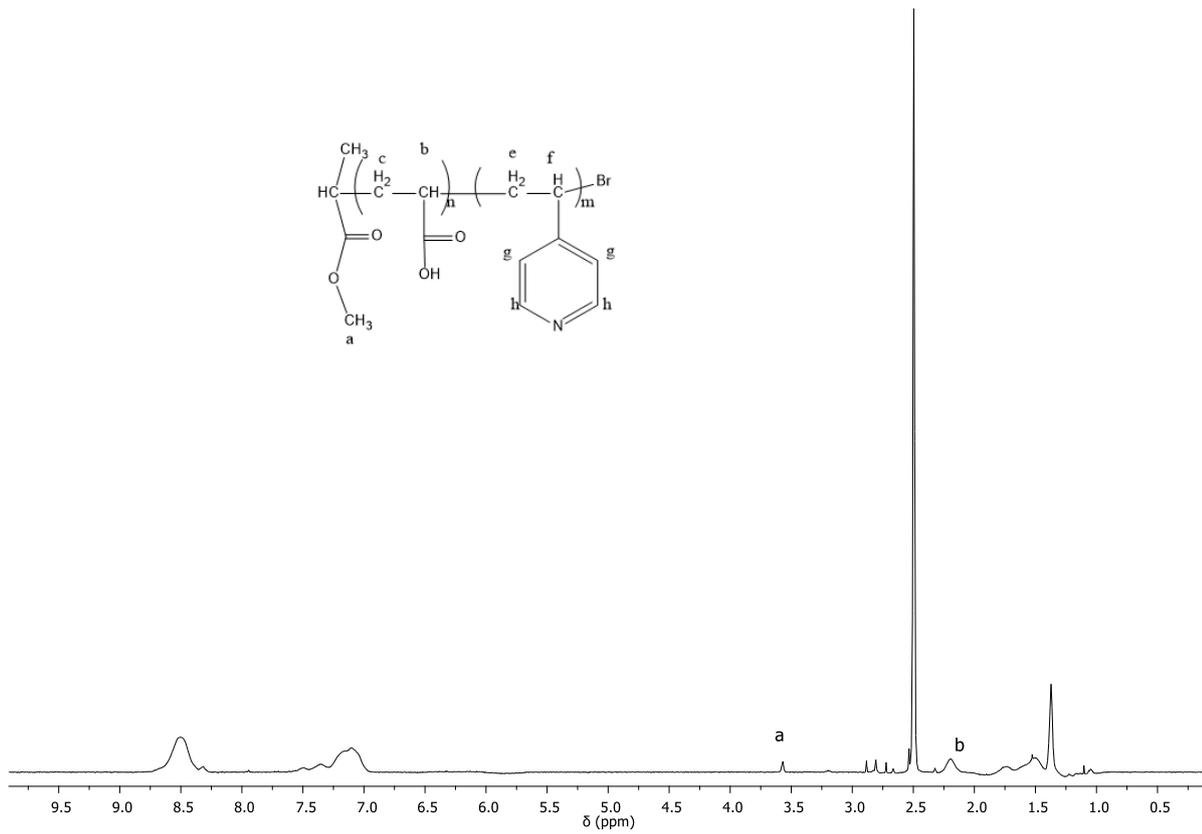
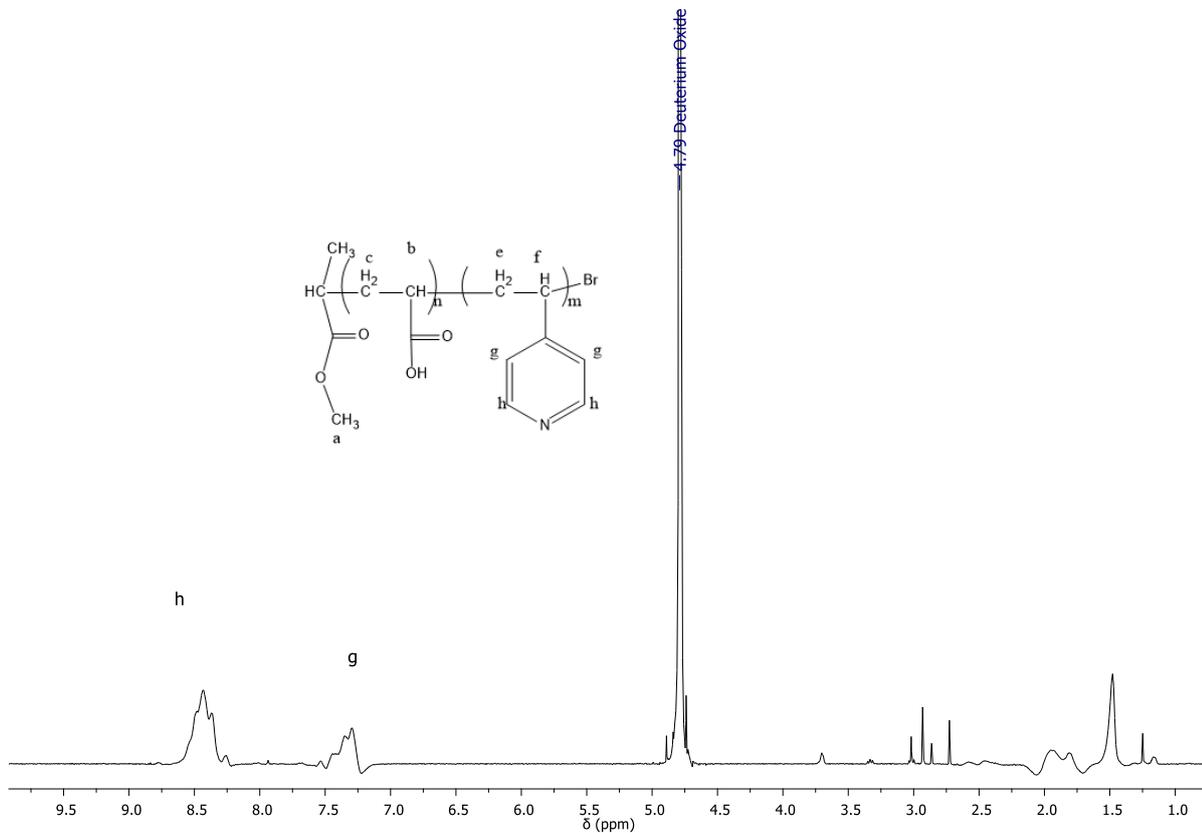
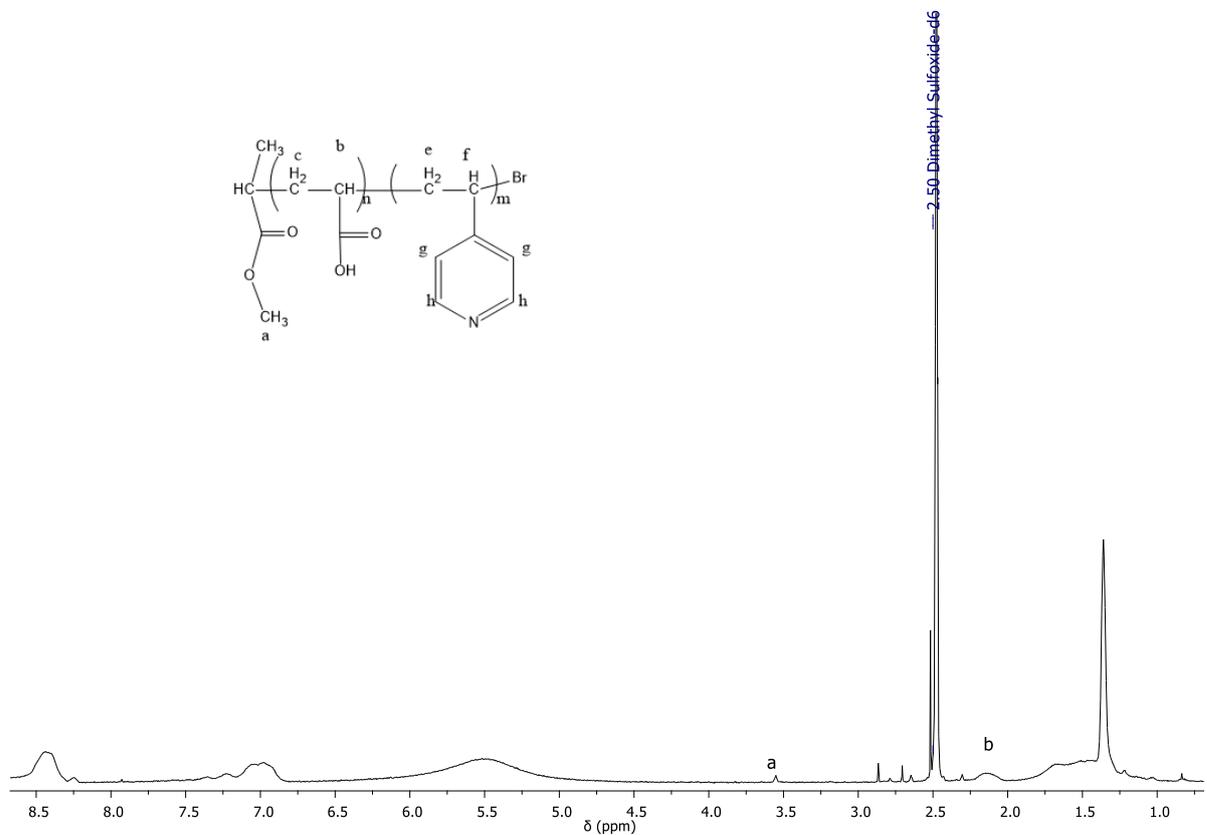
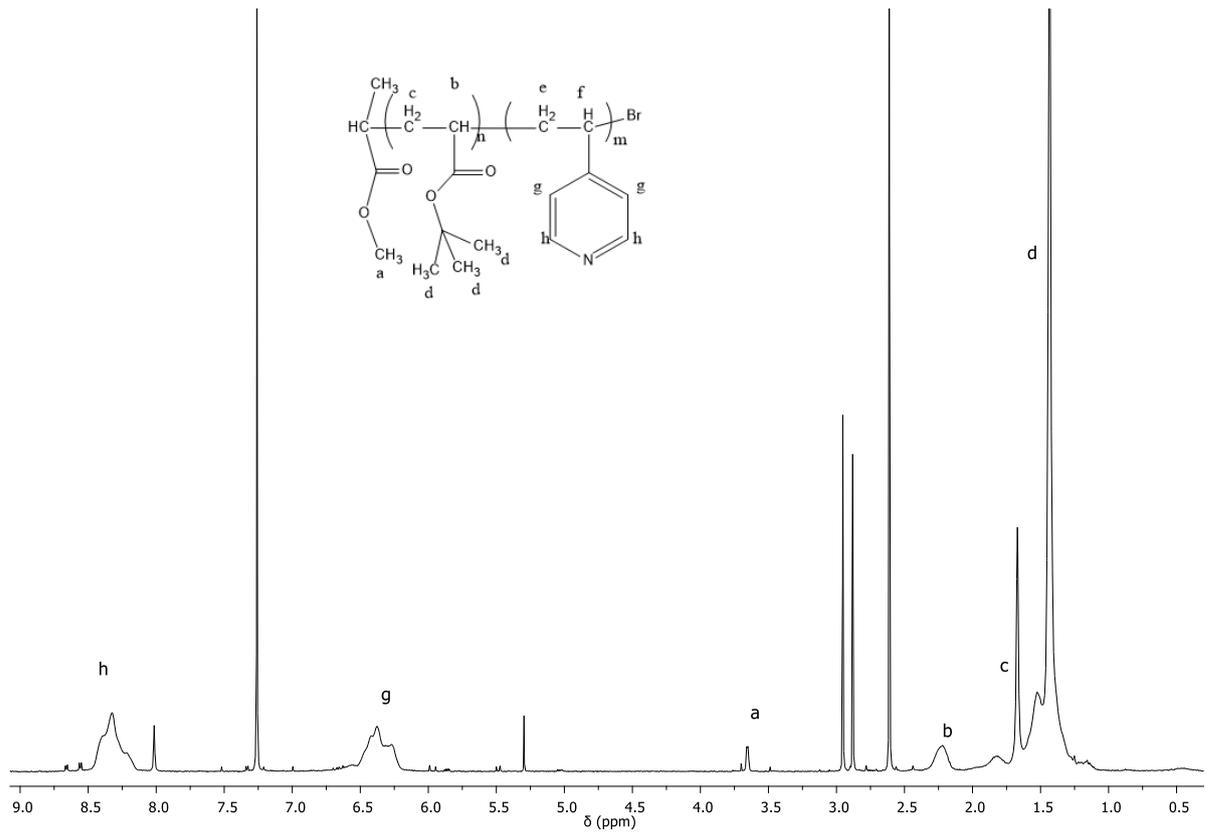
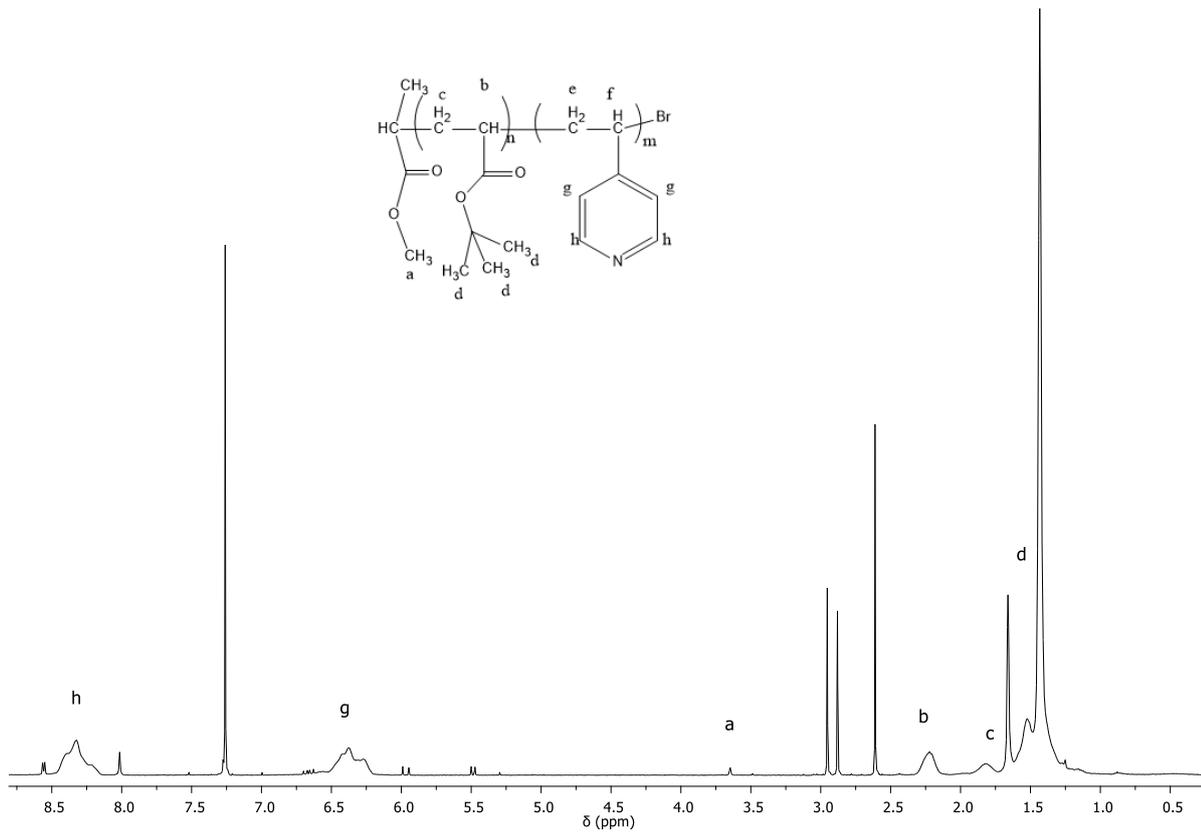
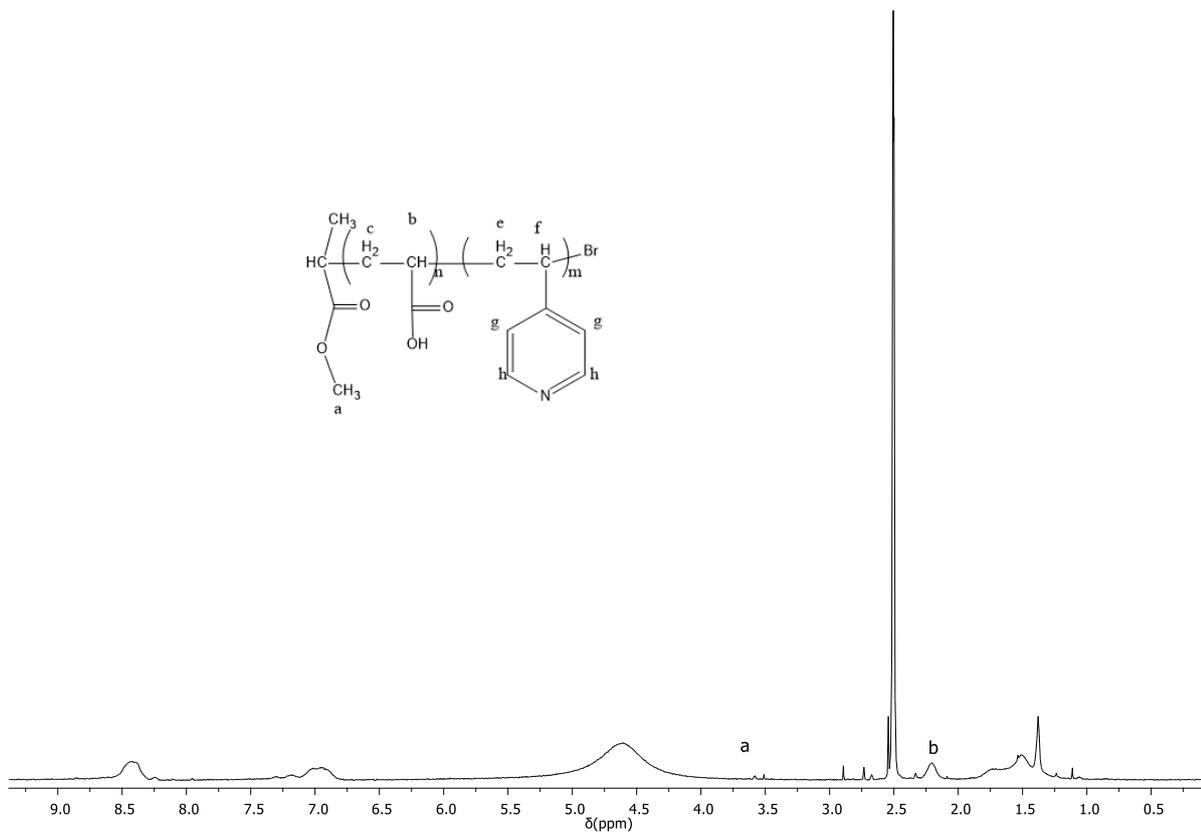


Figura B.10- Espetro ¹H RMN de PAA₅₁-b-PDMAEMA₅₆ em DMSO deuterado.

ANEXO C- Espetros de ^1H -RMN PtBA-*b*-P4VP e PAA-*b*-P4VP.Figura C.1- Espetro ^1H RMN de PtBA₂₃-*b*-P4VP₄₀ puro em CDCl_3

Figura C.2- Espetro ¹H RMN de PAA₂₃-b-P4VP₄₀ em DMSO deuterado.Figura C.3- Espetro ¹H RMN de PAA₂₃-b-P4VP₄₀ em D₂O.



Figura C.6- Espectro ¹H RMN de PtBA₈₀-b-P4VP₇₆ puro em CDCl₃.Figura C.7- Espectro ¹H RMN de PAA₈₀-b-P4VP₇₆ em DMSO Deuterado.

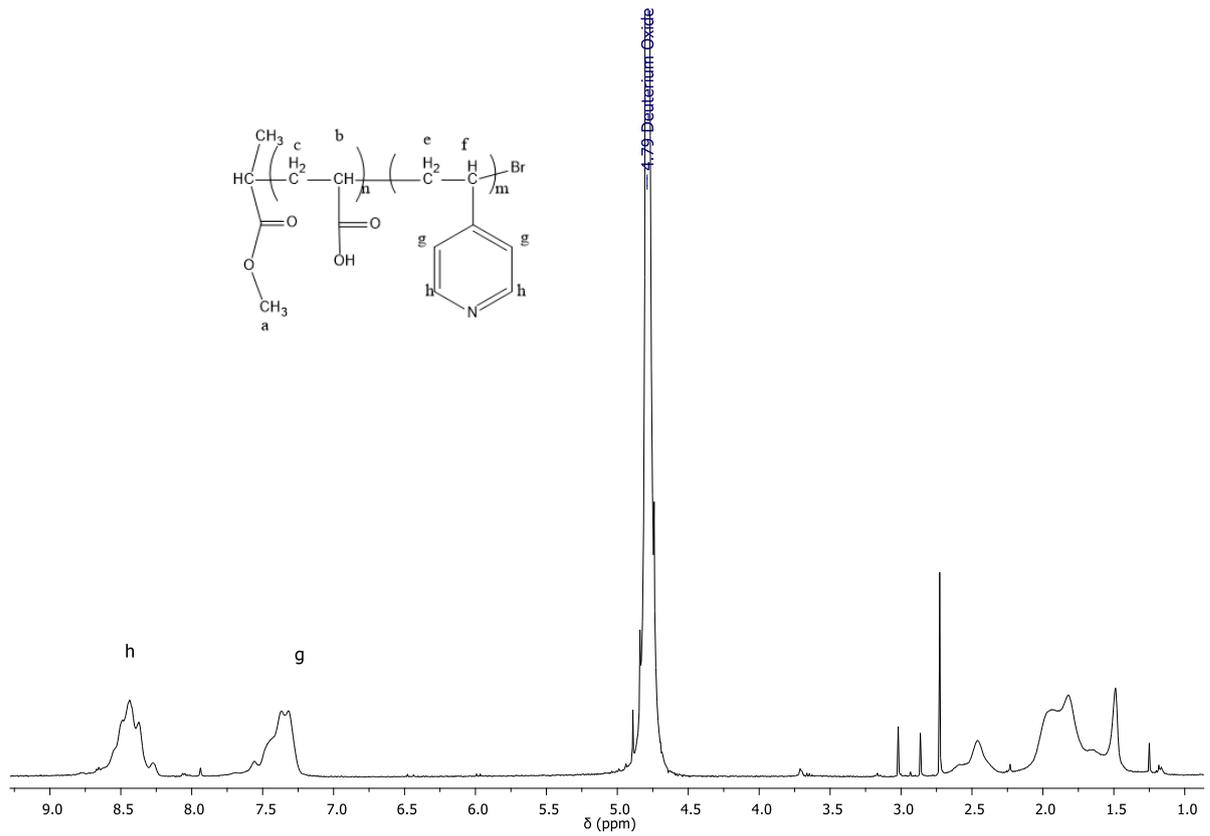


Figura C.8-Espetro ^1H RMN de PAA₈₀-b-P4VP₇₆ em D_2O .

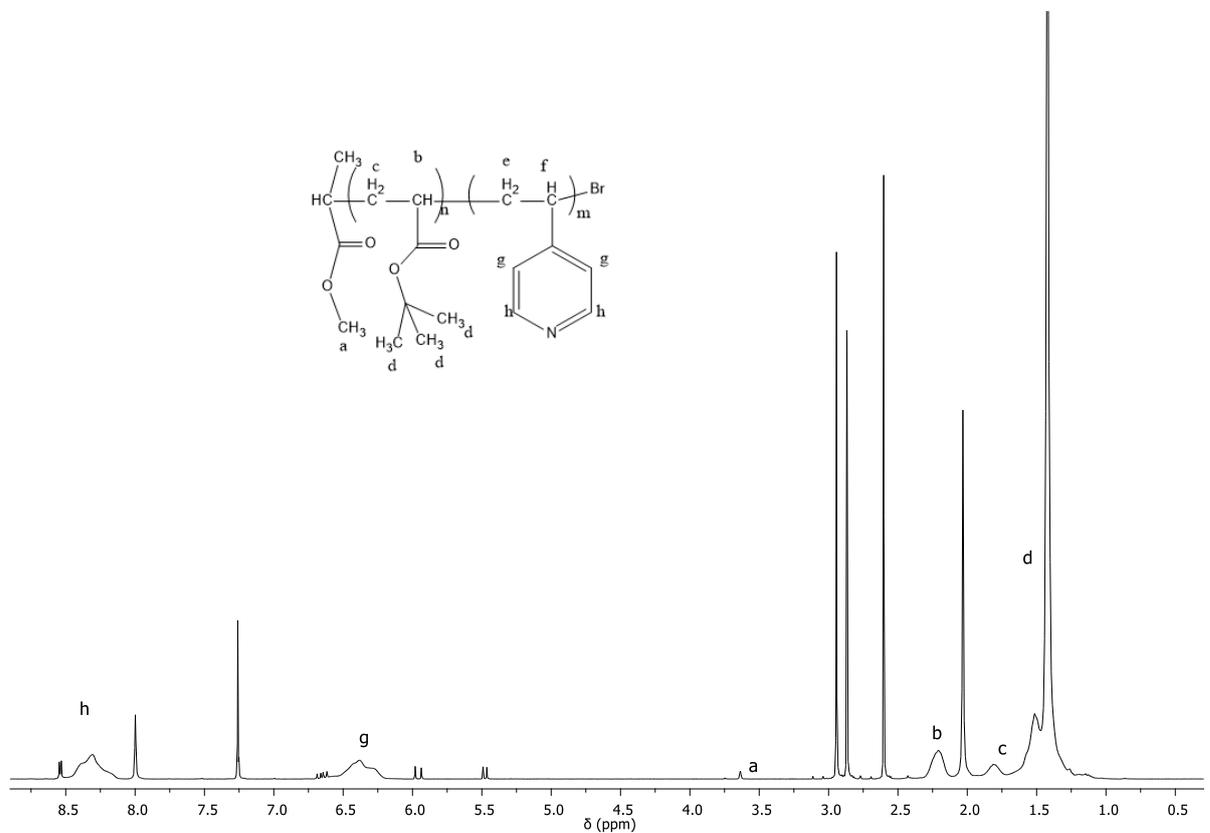


Figura C.9- Espetro ^1H RMN de PtBA₈₆-b-P4VP₅₉ puro em CDCl_3 .

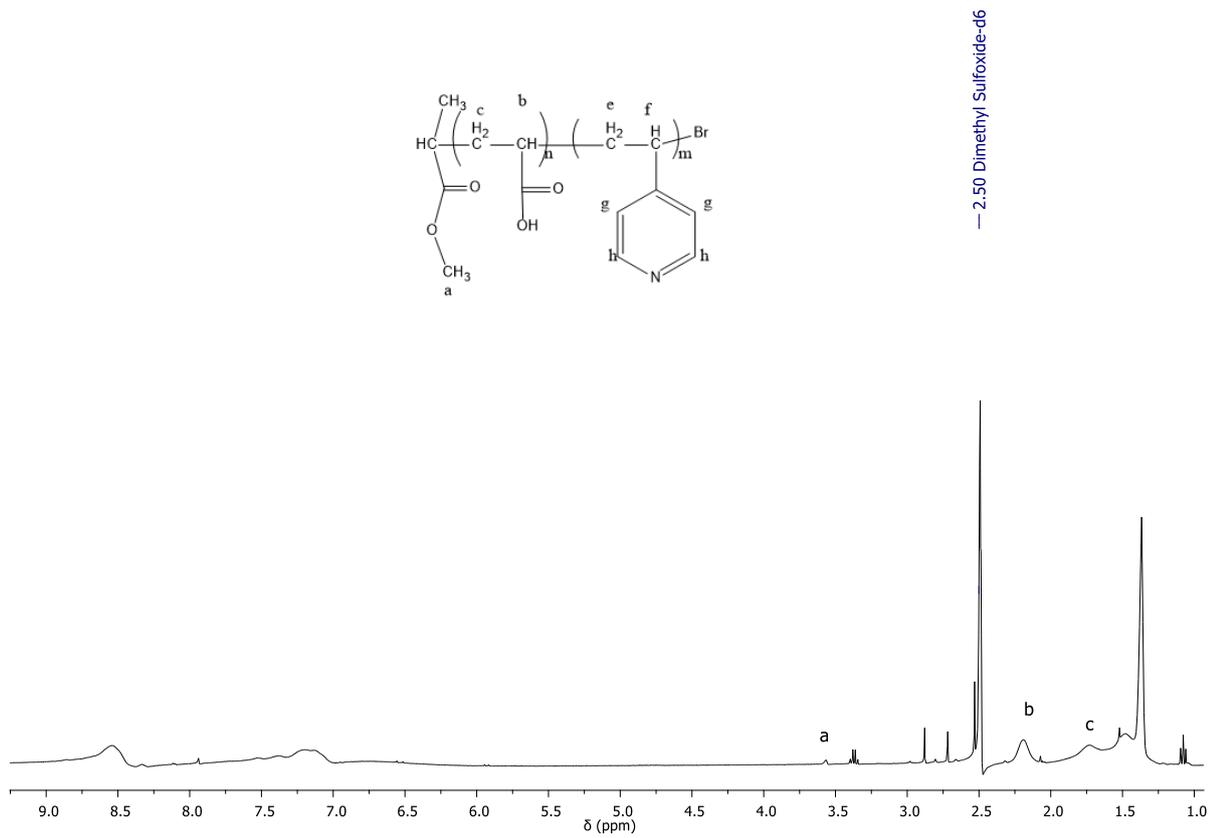


Figura C.10-Espetro 1H RMN de PAA₈₀-b-P4VP₇₆ em DMSO Deuterado.

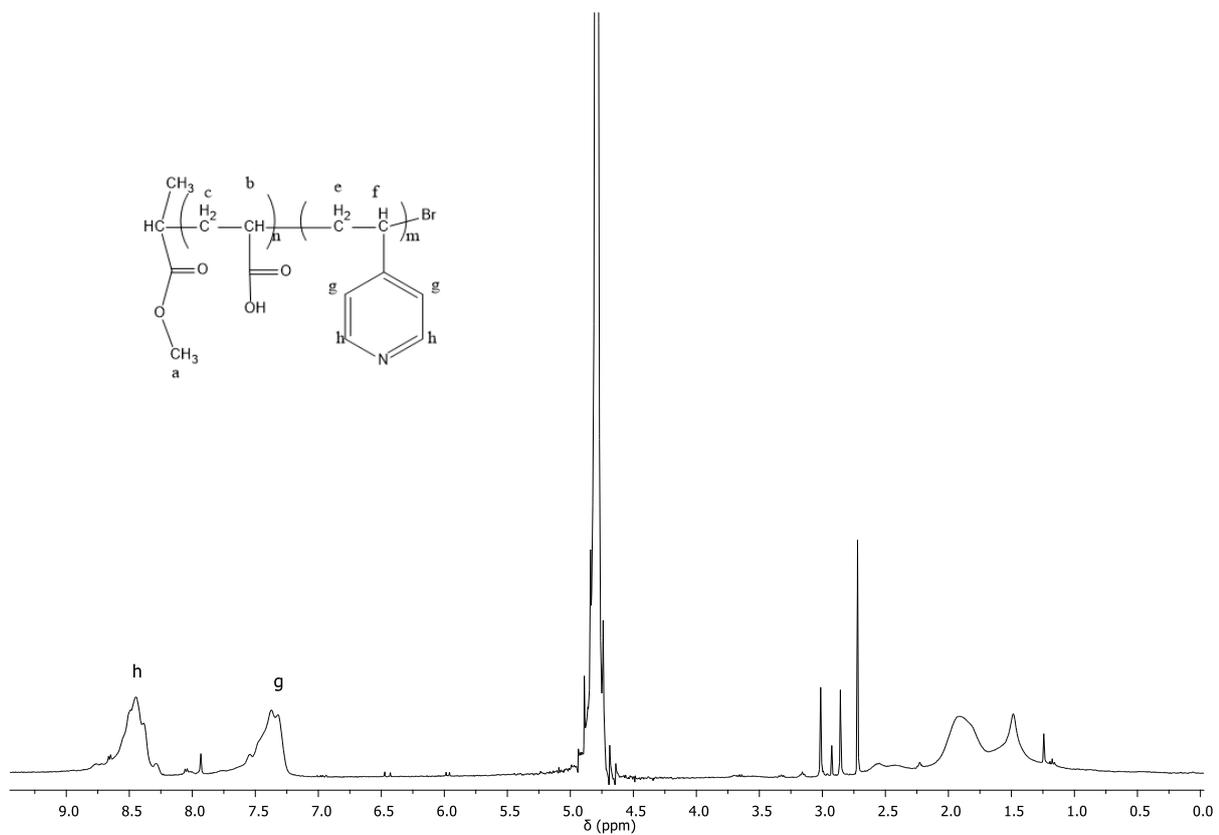


Figura C.11-Espetro 1H RMN de PAA₈₆-b-P4VP₅₉ em D₂O.

ANEXO D- Dados Potencial Zeta

Tabela D.1- Valores de Potencial Zeta e desvios-padrão para as estruturas self-assembly dos copolímeros de bloco em estudo na presença de TiO₂

Copolímero de Bloco	Dia 0		Dia 20		Dia 22	
	Média Potencial Zeta (mV)	Desvio-padrão Potencia Zeta (mV)	Média Potencial Zeta (mV)	Desvio-padrão Potencial Zeta (mV)	Média Potencial Zeta (mV)	Desvio-padrão Potencial Zeta (mV)
PAA80-b-PAVP76	34,60	1,44	33,20	0,49	36,50	1,13
PAA67-b-P4VP21	8,44	0,36	4,65	1,71	8,47	2,01
PAA67-b-P4VP11	19,80	0,36	20,50	2,11	14,60	3,76
PAA23-b-P4VP40	35,80	0,74	36,00	0,35	36,10	0,95
PAA39-b-PDMAEMA23	38,70	0,23	48,70	5,15	48,80	4,60
PAA51-b-PDMAEMA56	51,50	2,83	51,40	3,25	51,40	3,51
PAA23-b-PDMAEMA16	28,20	0,81	28,80	0,40	28,90	1,56
TiO₂	-41,30	1,73	-0,03	0,12	-1,28	0,56
Additol VXW 6200	-18,90	1,76	-21,00	1,59	-21,50	0,95

ANEXO E- Amostras teste reologia



Figura E.1-Suspensões aquosa de TiO_2 com os copolímeros de bloco como dispersantes, amostras dos testes de viscosidade, no dia 0. Da esquerda para a direita : TiO_2 , Additol VXW 6200, PAA₅₁-*b*-PDMAEMA₅₆, PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₆₀, PAA₃₈-*b*-PDMEAMA₂₃, PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁, PAA₂₃-*b*-PDMAEMA₁₆, PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, PAA₄₀-*b*-P4VP₂₇, PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁,PAA₈₆-*b*-P4VP₅₉, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ (dia 0).



Figura E.2 -Suspensões aquosa de TiO_2 com os copolímeros de bloco como dispersantes, amostras dos testes de viscosidade, no dia 6 . Da esquerda para a direita : TiO_2 , Additol VXW 6200, PAA₅₁-*b*-PDMAEMA₅₆, PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₆₀, PAA₃₈-*b*-PDMEAMA₂₃, PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁, PAA₂₃-*b*-PDMAEMA₁₆, PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, PAA₄₀-*b*-P4VP₂₇, PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁,PAA₈₆-*b*-P4VP₅₉, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ (dia 6).



Figura E.3- Figura E.1-Suspensões aquosa de TiO_2 com os copolímeros de bloco como dispersantes, amostras dos testes de viscosidade, no dia 6 . Da esquerda para a direita : TiO_2 , Additol VXW 6200, PAA₅₁-*b*-PDMAEMA₅₆, PAA₈₀-*b*-PDMAEMA₆₀, PAA₃₈-*b*-PDMEAMA₂₃, PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁, PAA₂₃-*b*-PDMAEMA₁₆, PAA₈₀-*b*-P4VP₇₆, PAA₄₀-*b*-P4VP₂₇, PAA₆₇-*b*-P4VP₂₁,PAA₈₆-*b*-P4VP₅₉, PAA₂₃-*b*-P4VP₄₀ (dia 10).

ANEXO F- Imagens Teste *Hegman* ResiquímicaFigura F.1- Amostra Filme de tinta com copolímeros de bloco PAA₅₁-b-PDMAEMA₅₆.Figura F.2- Amostra Filme de tinta com copolímeros de bloco PAA₈₀-b-PDMAEMA₆₀.Figura F.3- Amostra Filme de tinta com copolímeros de bloco PAA₈₀-b-PDMAEMA₃₃.Figura F.4- Amostra Filme de tinta com copolímeros de bloco PAA₃₈-b-PDMAEMA₂₃.



Figura- F.5- Amostra Filme de tinta com copolímeros de bloco PAA₂₄-*b*-PDMAEMA₁₁.