



instituto de **química**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Projeto final de curso

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS DA RESINA  
EPOXÍDICA E POLIANILINA NA AÇÃO ANTICORROSIVA EM AÇO  
CARBONO**

Laura Gomes Sant'Anna

ORIENTADORES: Rosane Aguiar da Silva San Gil (UFRJ)

Bluma Guenther Soares (IMA-UFRJ)

Victor Solymossy (PETROBRAS-CENPES)

RIO DE JANEIRO

Abril/2012

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS DA RESINA  
EPOXÍDICA E POLIANILINA NA AÇÃO ANTICORROSIVA EM AÇO  
CARBONO**

LAURA GOMES SANT'ANNA

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários a obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

---

Rosane Aguiar da Silva San Gil, D. Sc. - IQ/UFRJ  
(Orientadora e Presidente da banca)

---

Bluma Guenther Soares, D. Sc - IMA/UFRJ  
(Co-orientadora)

---

Victor Solymossy, M.Sc - CENPES/PETROBRAS  
(Co-orientador)

---

Ligia Maria Marino Valente, D. Sc - IQ/UFRJ

---

Adriana dos Anjos Silva, D. Sc - IMA/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Abril, 2012

**Dedico este trabalho aos meus queridos  
Licélia de Sant'Anna e Mário Gomes (in memorian).**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha avó Lucinda, aos meus pais e ao meu irmão Pedro pelo grande amor e apoio durante todos esses anos de faculdade e por todos os períodos da minha vida.

A Prof. Bluma Guenther Soares pela incomparável orientação, pelo incentivo, oportunidade e apoio durante este projeto.

A Victor Solymossy pela valiosa orientação e oportunidade de realizar meu projeto numa grande empresa.

A Gerson Vianna pelas palavras de carinho, de alegria e descontração, pela orientação e pelo incansável apoio.

Aos profissionais Silvio Alexandre, Mauro e Mesias pela incomparável amizade, apoio e confiança na realização deste trabalho.

A amiga Rosane Brito pelo incentivo a este projeto.

A melhor das amigas, Ana Monteiro, por toda amizade e admiração.

A Joaquim Quintela que me presenteou com uma vaga de estágio na Petrobras.

Ao grande amigo, namorado e incentivador Thiago Cardoso pela confiança, compreensão e paciência durante este período.

Aos meus amigos da faculdade, Thiago Cardoso, Thiago Wolff, Valquirya Dias, Débora Almeida, Marcus Mattos, Juliana Azevedo, Juliana Matheus, Leonardo Rangel, Thaís Prata e Allan Rodrigues que me acompanharam durante essa jornada de 5 anos.

Ao Instituto de Macromoléculas e à Petrobras que me possibilitaram a realização deste projeto.

E a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

**“A ciência, como um todo, não é nada mais  
que o refinamento do pensar diário.”  
(Albert Einstein)**

## SUMÁRIO

<b>1.0</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>1.1</b>	<b>Corrosão</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>Proteção anticorrosiva</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1</b>	<b>Névoa salina (“Salt Spray”)</b>	<b>6</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Câmara de umidade relativa</b>	<b>7</b>
<b>1.2.3</b>	<b>Potencial de circuito aberto</b>	<b>8</b>
<b>2.0</b>	<b>Objetivo</b>	<b>10</b>
<b>3.0</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>12</b>
<b>3.1</b>	<b>Tintas</b>	<b>12</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Resina epóxi</b>	<b>12</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Resina epóxi e corrosão</b>	<b>14</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Resina epóxi e cura com endurecedores</b>	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Polianilina</b>	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Misturas envolvendo resina epóxi e polianilina</b>	<b>18</b>
<b>3.4</b>	<b>Outras aplicações da polianilina</b>	<b>27</b>
<b>3.5</b>	<b>Novos ramos dos revestimentos orgânicos</b>	<b>28</b>
<b>4.0</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e Instrumentos</b>	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Síntese</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b>Secagem da resina epóxi</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1.2</b>	<b>Preparação da PAnipol-F</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1.3</b>	<b>Preparação das misturas físicas resina epóxi/PAnipol-F</b>	<b>32</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Preparação das placas de aço carbono</b>	<b>33</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Pintura dos corpos de prova</b>	<b>33</b>
<b>4.2.3.1</b>	<b>Cura com TETA</b>	<b>34</b>
<b>4.2.3.2</b>	<b>Cura com anidrido</b>	<b>34</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Medida da espessura dos corpos de prova</b>	<b>34</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Identificação dos corpos de prova/revestimentos</b>	<b>34</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Ensaio de desempenho realizado nas tintas</b>	<b>35</b>
<b>4.2.6.1</b>	<b>Câmara de névoa salina</b>	<b>35</b>
<b>4.2.6.2</b>	<b>Câmara de umidade relativa</b>	<b>36</b>

<b>4.2.6.3</b> Medidas de potencial de circuito aberto	<b>37</b>
<b>5.0</b> Resultados e discussão	<b>39</b>
<b>5.1</b> Ensaio de desempenho realizados nas tintas	<b>39</b>
<b>5.1.1</b> Câmara de névoa salina (“Salt Spray”)	<b>41</b>
<b>5.1.1.1</b> Sistema TETA	<b>44</b>
<b>5.1.1.2</b> Sistema anidrido	<b>44</b>
<b>5.1.1.3</b> Avanço de corrosão	<b>45</b>
<b>5.2</b> Ensaio de resistência à umidade relativa	<b>47</b>
<b>5.3</b> Medidas de potencial de circuito aberto	<b>49</b>
<b>5.3.1</b> Padrões	<b>49</b>
<b>5.3.2</b> Sistema TETA	<b>52</b>
<b>5.3.3</b> Sistema anidrido	<b>55</b>
<b>5.3.4</b> Importância das medidas de $E_{ca}$	<b>56</b>
<b>6.0</b> Conclusões	<b>57</b>
<b>6.1</b> Sistema TETA	<b>58</b>
<b>6.2</b> Sistema Anidrido	<b>58</b>
<b>7.0</b> Perspectivas futuras	<b>61</b>
<b>8.0</b> Referências bibliográficas	<b>63</b>
<b>9.0</b> Anexos	<b>67</b>

RESUMO  
PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS DA RESINA EPOXÍDICA E POLIANILINA NA AÇÃO ANTICORROSIVA EM AÇO CARBONO

ALUNO: Laura Gomes Sant'Anna

ORIENTADORES: Rosane Aguiar da Silva San Gil - Instituto de Química - UFRJ

Bluma Guenther Soares – IMA - UFRJ

Victor Solymossy – CENPES – PETROBRAS

Atualmente, um dos grandes problemas encontrados nas indústrias petrolíferas, petroquímicas, naval, entre outras é a corrosão. As perdas econômicas associadas a esses processos são de grande extensão, tornando-se assim um fator de extrema importância nessas indústrias.

Para minimizar esses problemas, o uso de revestimentos orgânicos tem se mostrado como uma alternativa viável. Entretanto para o desempenho adequado é necessária a utilização de pigmentos inorgânicos e por isso novos estudos utilizando-se polímeros condutores como revestimentos para a proteção contra a corrosão vêm sendo testados.

No presente projeto foram preparadas misturas físicas de polianilina com resina epóxi em diferentes teores, em % em massa, para que fosse observada a capacidade de proteção da polianilina na corrosão de placas de aço carbono. Foram utilizados padrões como a própria resina epóxi e uma tinta padronizada que segue as normas PETROBRAS N-2630.

As misturas foram curadas com dois tipos de agente de cura, um de natureza básica a base de Trietilenotetramina (TETA) e outro sistema de natureza ácida, constituído de Anidrido tetrahidroftálico.

Estudos de misturas físicas envolvendo o pó de PANipol-F foram realizadas através do testes de câmara de umidade, névoa salina e potencial de circuito aberto (PCA).

Estes estudos revelaram que os sistemas de pintura apresentaram resultados diferentes em função do tipo de ensaio aos quais foram submetidos, por isso é necessário um conjunto de resultados para se obter uma avaliação geral do desempenho de um revestimento.

ABSTRACT  
COURSE PROJECT

TITLE: EVALUATION OF PROPERTIES OF DRY BLENDING OF EPOXY RESIN AND POLYANILINE IN ACTION ANTICORROSIVE IN CARBON STEEL

STUDENT: Laura Gomes Sant'Anna

ADVISORS: Rosane Aguiar da Silva San Gil - Instituto de Química – UFRJ

Bluma Guenther Soares – IMA - UFRJ

Victor Solymossy – CENPES – PETROBRAS

At present, one of the most important problems encountered in the petroleum, petrochemical and shipbuilding industry, among others is corrosion. The economic losses associated with these processes are of large extension, becoming it an extremely important issue in these industries.

In order to minimize these problems, the use of organic coatings has been shown to be a viable. But for optimal performance it is required the use of inorganic pigments, therefore studies using conducting polymers as coatings for corrosion protection have been conducted.

In this work, physical mixtures were prepared with polyaniline epoxy resin in various amounts in % by mass in order to be observed that the ability of polyaniline in corrosion protection of carbon steel. Standards were used as the proper epoxy resin and a dye that follows the standard rules PETROBRAS N-2630.

The mixtures were cured using two types of curing agent, one a basic nature of the base of triethylenetetramine (TETA) and the other system of an acid nature consisting of anhydride tetrahydrophthalic.

Studies of physical mixtures involving powder PANipol-F were done using the testing water resistance of coating in 100 % relative humidity, salt spray and open circuit potential (OCP).

These studies revealed that the paint systems showed different results because of the type of test which has been subjected, so it is necessary a set of results to obtain an overall coating performance.

## LISTA DE SIGLAS

<b>Anidrido</b>	Anidrido tetrahidroftálico
<b>E<sub>CA</sub></b>	Potencial de circuito aberto
<b>EB</b>	Base de esmeraldina
<b>ECS</b>	Eletrodo de calomelano saturado
<b>ES</b>	Sal de esmeraldina
<b>Nano PANi</b>	Nanopartículas de polianilina
<b>OCP</b>	<i>Open circuit potencial</i>
<b>PAni</b>	Polianilina
<b>PAnipol-F</b>	Polianilina comercial
<b>PCA</b>	Potencial de circuito aberto
<b>PPy</b>	Polianilina comercial
<b>PVB</b>	Polivinilbutiral
<b>SP C/</b>	<i>“Salt Spray” com incisão</i>
<b>SP S/</b>	<i>“Salt Spray” sem incisão</i>
<b>TETA</b>	Trietilenotetramina
<b>URA 100 %</b>	Umidade relativa
<b>W.E</b>	Revestimento apenas com resina epóxi
<b>W.E.P</b>	Revestimento com resina epóxi e polianilina

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação da resina epóxi. ....	13
Figura 2- Representação estrutural da polianilina (MATTOSO, 1995). ....	16
Figura 3- Estados de oxidação da polianilina (CHEN <i>et al</i> , 2007). ....	17
Figura 4- Câmara de névoa salina. ....	35
Figura 5- Câmara de umidade. ....	36
Figura 6- Esquema de montagem do ensaio de potencial de circuito aberto. ...	37
Figura 7- Avanço de corrosão, na região da incisão, após ensaio de exposição em câmara de névoa salina. ....	43
Figura 8- Evolução do potencial ao longo do tempo para amostras padrões. ...	47
Figura 9- Mecanismo de proteção anódica (FAZENDA,2005). ....	49
Figura 10- Mecanismo de proteção por barreira (FAZENDA,2005). ....	49
Figura 11- Evolução do potencial ao longo do tempo para os esquemas de pintura com TETA. ....	51
Figura 12- Relação típica entre as propriedades para os dois extremos: excesso de pigmento e excesso de veículo (FAZENDA,2005). ....	52
Figura 13- Evolução do potencial ao longo do tempo para os esquemas de pintura com Anidrido. ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resumo dos artigos que envolvem sistemas contendo polianilina. .	25
Tabela 2- Resultados do ensaio de exposição em câmara de névoa salina....	39
Tabela 3- Resultados do ensaio de exposição em câmara de umidade relativa. .....	45

# Capítulo 1

## Introdução

## 1.0 INTRODUÇÃO

### 1.1 Corrosão

Nos últimos anos a utilização de estruturas e equipamentos metálicos é cada vez maior e, juntamente com esse aumento ocorrem ataques de espécies agressivas como água, oxigênio e íons que levam a um severo problema de corrosão.

Os problemas de corrosão hoje em dia são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como em indústrias químicas, petrolíferas, petroquímica, naval, entre outras. As perdas econômicas associadas a esses processos são de grande extensão, tornando-se assim um fator de extrema importância já na fase de projetos de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar processos corrosivos (GENTIL, 2003).

Em um estudo associado aos custos de corrosão do setor da indústria e dos métodos preventivos, realizado em 2002 por Koch e colaboradores para a revista "*Material Performance*" pode-se estimar que os custos relacionados à corrosão representam aproximadamente 3,1 % do Produto Interno Bruto (PIB) americano. Cabe ressaltar que esses estudos foram realizados nos Estados Unidos, porém no Brasil não há indícios de estudos semelhantes (KOCH *et al.*, 2002).

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A corrosão geralmente é um processo espontâneo que transforma materiais, de forma que seus desempenhos deixam de

satisfazer os fins aos quais se destinam. A corrosão pode causar vários acidentes como os que ocorreram em Cubatão (SP) em 1984, onde a corrosão em tubulações de derivados de petróleo causou vazamento do fluido transportado, seguido de um incêndio de grandes proporções ou como a explosão que ocorreu no México que ocasionou a morte de uma centena de pessoas (GENTIL, 2003).

O fato da corrosão ser uma reação de superfície faz supor que possa ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo assim a velocidade de corrosão do metal. Metais considerados resistentes são corroídos quando se utiliza um meio corrosivo específico para o mesmo. Dessa forma, para a utilização de um material específico deve-se realizar um estudo específico sobre o meio que será utilizado, sobre o material metálico e sobre as condições operacionais (GENTIL, 2003).

A corrosão é impulsionada por duas reações acopladas que ocorrerão na interface entre o metal e o ambiente aquoso. Uma das reações é a reação de espécies químicas que removem elétrons a partir de um ambiente aquoso; a outra é a reação em que átomos da superfície do metal participam para repor deficiências de elétrons.

O controle da corrosão em revestimentos pode ser feito por três maneiras: inibidores eletroquímicos, metal de sacrifício e por barreira. No caso do metal de sacrifício, a superfície do metal torna-se inteiramente catódica e a corrosão é retardada. A desvantagem dessa técnica é que se emprega grande quantidade de zinco para prolongar a vida útil do metal. Já no revestimento por

barreira, o custo é baixo. Alguns autores sugerem que o revestimento por barreira pode bloquear a passagem de oxigênio e água, enquanto outros afirmam que a proteção oferecida pode ser devido a sua alta resistência elétrica, acima da interface, o que impediria o fluxo externo entre o ânodo e o cátodo (AKBARINEZHAD, EBRAHIMI, FARIDI, 2009; ARMELIN *et al.*, 2008).

## **1.2 Proteção anticorrosiva**

O avanço na tecnologia de produtos inovadores na área de proteção anticorrosiva, como o aprimoramento em produtos para tratamento de superfície, tem sido de grande utilidade para a proteção contra o desgaste. Convém citar uma das formas mais claras e simples de expressar a importância das tintas dita por Marco Wismar, vice-presidente da *PPG Industries*, Divisão de pesquisas e desenvolvimento- Tintas e Resinas, no *Chemical and Engineering News* em fevereiro de 1984: “O valor da tecnologia de tintas e vernizes tem sido altamente subestimado em todos os sentidos; a grande maioria das pessoas que não esteja de alguma forma relacionada com tintas e correlatos, seguramente não se dá conta de que esta tecnologia envolve muita ciência tais como: química orgânica e inorgânica, química dos polímeros, eletroquímica, química de superfície, físico química, química dos colóides, etc. O porte da indústria de tintas no mundo ocidental é de 22 bilhões de dólares. Nós protegemos e embelezamos casas e edifícios, carros, eletrodomésticos, além de uma variedade imensa de produtos industriais. Sob o binômio custo-benefício, as tintas constituem provavelmente o produto industrial mais efetivo no nosso mundo. Por exemplo, uma tinta com espessura de 75  $\mu\text{m}$  representa somente 0,8 % do valor total de um carro médio e ainda assim protege contra a corrosão, provê cor e aspecto ‘glamoroso’. Uma tinta

com a espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege a lata de alimento da corrosão, mantém o sabor, embeleza a lata, tudo a custo não superior a 0,4% do custo total de venda ao consumidor da lata com seu conteúdo (FAZENDA, 2005)”.

Existem basicamente três mecanismos de proteção anticorrosiva por uma tinta ou sistema de pintura, definindo-se o aço como substrato de referência: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica) (GENTIL, 2003). O uso de revestimentos orgânicos tem se mostrado uma boa alternativa para a proteção de substratos metálicos em ambientes marinhos. Entretanto, para o desempenho adequado, a adição de pigmentos inorgânicos em revestimentos orgânicos é uma alternativa viável, já que estes pigmentos liberam substâncias inibidoras de corrosão.

O revestimento geralmente deve ser pigmentado para garantir a proteção à corrosão a longo prazo, mas a maioria dos inibidores lançados no meio ambiente são prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana, devido à sua natureza tóxica e cancerígena. Por isso, novos estudos sobre o uso de polímeros condutores como revestimentos para a proteção contra a corrosão vêm sendo realizados. A maioria desses estudos tem demonstrado que esse tipo de revestimento pode fornecer eficiência de proteção significativa, especialmente para o aço leve. Os polímeros condutores podem ser utilizados como aditivos anticorrosivos para modificar a formulação de revestimentos orgânicos. O maior benefício desta tecnologia é a utilização em baixa concentração desses polímeros neste tipo de proteção anticorrosiva (ARMELIN, ALEMÁN, IRIBARREN, 2009). Os candidatos mais fortes para essa tecnologia são polipirrol (PPy) e polianilina (PAni), que mostram algumas

vantagens para este fim. A grande vantagem destes polímeros é que eles fornecem proteção contra a corrosão através de uma barreira protetora. Porém a variedade e complexidade dos ambientes corrosivos levam a sérios problemas de corrosão. Por isso, na prática um único revestimento pode não ser suficiente contra a corrosão. Para minimizar estes problemas pode ser utilizado um revestimento de epóxi como camada de acabamento (TANSUG *et al.*, 2007).

Para verificar a qualidade das tintas quanto ao desempenho frente à corrosão, existem alguns ensaios que pretendem simular situações nas quais as tintas são expostas durante sua vida útil. Como é inviável simular em apenas um ensaio todos os agentes componentes do meio agressivo, como a umidade, vento, sol, chuva, névoa salina, gases poluentes como o SO<sub>2</sub>, poeira, entre outros, realizam-se ensaios com cada agente agressivo isolado ou com a combinação de alguns deles. Os ensaios mais comumente utilizados são: névoa salina, umidade, ultravioleta com umidade, entre outros. Para o presente trabalho só serão utilizados dois ensaios de exposição e um de acompanhamento do potencial ao longo do tempo (FAZENDA, 2005).

### *1.2.1 Névoa salina (“Salt spray”)*

Uma das maiores causas de corrosão é a maresia, pois quando a onda chega à praia e arrebenta, gotículas de água salgada são pulverizadas e ficam em suspensão no ar, sendo então direcionadas para a terra pelo vento. A suspensão em si não é corrosiva, já que seu pH gira em torno de 7. O grande problema é que esta suspensão é um forte eletrólito que favorece a corrosão eletroquímica (FAZENDA, 2005). Para simular uma condição de maresia é

utilizada uma câmara de névoa salina, que serve como indicativo de desempenho em comparação com especificações ou entre tintas.

Este ensaio simula a maresia em uma câmara, na qual se produz névoa com ar comprimido e solução de cloreto de sódio em água. A névoa pulverizada cai sob a ação da gravidade sobre os corpos de prova, simulando uma condição à beira-mar, próxima a zona de rebentação das ondas.

Neste ensaio deseja-se avaliar a resistência química e a permeabilidade para corpos de prova sem incisão e a avaliação da corrosão sob entalhe, ou seja, o avanço da corrosão a partir de uma falha intencional para corpos de prova com incisão na película.

Em corpos de prova que não tiveram incisão, a avaliação dos resultados é realizada pelo aparecimento de bolhas, ferrugem e alterações visuais no brilho e na cor. Este ensaio é realizado de acordo com as normas ABNT NBR 8094 ou ASTM B 117 (FAZENDA, 2005; NUNES, 2007).

### *1.2.2 Câmara de umidade relativa*

Este ensaio simula um clima rural, sem poluentes atmosféricos. Na câmara ocorre a evaporação da água do fundo e a condensação do vapor nas placas suspensas na parte superior.

Este ensaio é mais severo do que o de névoa salina quanto às bolhas, devido ao fenômeno de osmose, que é a passagem da água através de uma película semipermeável em função da diferença de concentração salina. As principais falhas encontradas neste ensaio são: bolhas, ferrugem, variações na

cor e no brilho. Este ensaio é realizado de acordo com a norma ASTM D 2247 (FAZENDA, 2005).

### *1.2.3 Potencial de circuito aberto*

O potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão é a medida realizada em relação a um eletrodo de referência (GENTIL, 2003). O potencial de circuito aberto verifica os processos anódicos e catódicos que tem lugar na superfície do eletrodo, e fornecem informações sobre o que ocorre na interface eletrodo-solução (FRAGATA, ORDINE, 2009).

# **Capítulo 2**

## **Objetivo**

## **2.0 OBJETIVO**

O trabalho fará uso de uma mistura física de polianilina (PAni) com resina epóxi, visando avaliar o efeito da resina epoxídica curada com trietilenotetramina (TETA) e anidrido tetrahidroftálico, podendo também observar a capacidade de proteção da polianilina na corrosão. Para a PAni foram utilizadas diferentes proporções 10 %, 20 % e 30% e como padrão apenas a resina epoxídica, além de uma tinta padronizada que segue as normas PETROBRAS N-2630.

# **Capítulo 3**

## **Revisão bibliográfica**

## **3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Tintas**

As tintas são os meios mais utilizados para a proteção contra a corrosão em metais, devido à fácil aplicação, manutenção e baixo custo. A tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerado líquido que forma um filme opaco e aderente ao substrato. Este filme tem como objetivo proteger e embelezar as superfícies (FAZENDA, 2005). Os componentes básicos da tinta são: pigmento, aditivo, solvente e resinas.

#### *3.1.1 Resina epóxi*

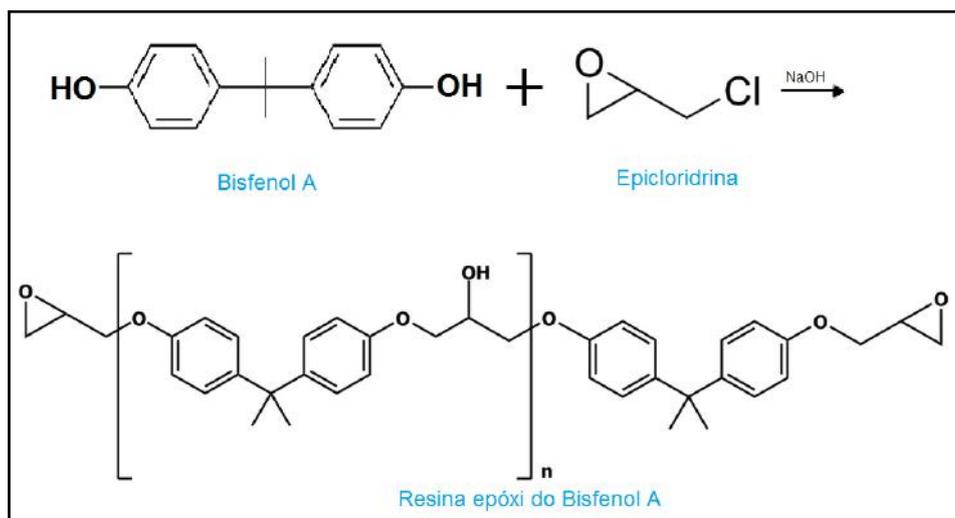
A resina é a parte não volátil da tinta, que serve para manter unidas as partículas de pigmento e promover a aderência ao substrato. Normalmente, as tintas levam o nome da resina básica que as compõe. A resina é responsável pela grande maioria das propriedades físicas e químicas das tintas. Uma das resinas mais utilizadas na fabricação das tintas é a resina epóxi (FAZENDA, 2005). As resinas epoxídicas, ou simplesmente resinas epóxi, são polímeros caracterizados pela presença de grupos glicidila.

A transformação de uma olefina num grupo epóxi já era conhecida no começo do século XX e na década de 1940 foi iniciada em escala industrial a epoxidação de óleos vegetais. A preparação de resinas epóxi é feita através da introdução do grupo glicidila, já presente em um composto adequado, em outra espécie química. A epícloridrina é o agente portador do grupo glicidila que é utilizado para reagir com espécies químicas que contenham hidrogênios ativos.

A primeira resina epóxi com características similares às atuais foi

sintetizada na Alemanha em 1933 por Schlack, a partir da reação de epícloridrina com bisfenol A. No período de 1955 a 1965, a qualidade das resinas melhorou sensivelmente, a ponto das resinas obtidas a partir de epícloridrina e bisfenol A apresentarem as mesmas características das atuais. São dessa época também as resinas epóxi do tipo novolac. As resinas epoxídicas têm aplicações no ramo das tintas, adesivos, laminados, eletrônico e outros (FAZENDA, 2005).

Normalmente, as resinas epóxi são obtidas a partir da reação de bisfenol A (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano) com epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi-propano) na presença de hidróxido de sódio como é ilustrado na **figura 1**.



**Figura 1-** Reação da resina epóxi.

### 3.1.2 Resina epóxi e corrosão

As resinas epóxi reduzem a corrosão de três maneiras: primeiro agem como barreira física para controlar a entrada de algumas espécies; segundo podem servir como reservatório para inibidores de corrosão para ajudar a superfície de aço a resistir contra ataques de espécies agressivas, como cloreto (SHI *et al.*, 2009); terceiro agem através da proteção catódica.

As resinas epóxi são usadas como proteção para revestimento, porque tem excelente aderência, boas propriedades mecânicas e ótima resistência química sob condições de diferentes ambientes agressivos, como ambientes molhados e úmidos (ARMELIN *et al.*, 2008). Entretanto, a aplicação bem sucedida da resina epóxi é muitas vezes dificultada pela susceptibilidade a danos, à abrasão e desgaste. Esses processos causam defeitos localizados nos revestimentos, o que prejudica a sua aparência e resistência mecânica. Esses defeitos podem acelerar os processos de corrosão, já que podem atuar como via de entrada para água, oxigênio e outras espécies que possam causar corrosão. O desempenho dos revestimentos epóxi pode ser reforçado com a incorporação de uma segunda fase que é imiscível na resina epóxi. A incorporação de nanopartículas pode ser uma dessas opções, pois oferecem soluções ambientais benignas para o esforço, integridade e durabilidade aos revestimentos, já que as partículas finas dispersas podem ocupar os lugares dos defeitos dos revestimentos. As nanopartículas também podem impedir a degradação da resina epóxi durante a cura, resultando assim num revestimento mais homogêneo. Em estudos realizados por Shi e colaboradores em 2009 pode-se observar que a incorporação de nanopartículas melhorou a qualidade dos revestimentos, reduzindo a porosidade, melhorando assim o desempenho

da barreira dos revestimentos epóxi. A incorporação das nanopartículas fez com que melhorasse a aderência do revestimento epóxi com seu substrato, além de alterar as propriedades físico-químicas da interface do revestimento do aço.

### *3.1.3 Resina epóxi e a cura com endurecedores*

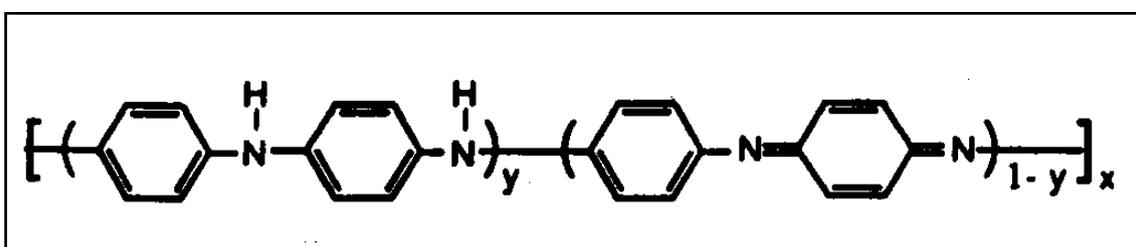
As resinas epóxi reagem com uma gama de compostos, popularmente conhecidos como endurecedores, para formar polímeros termorrígidos. Entre eles, pode-se citar as aminas primárias e secundárias, anidridos carboxílicos, mercaptanas, entre outros. As aminas primárias reagem com os grupos epoxídicos formando uma amina secundária, que por sua vez reage com um novo grupo epoxídico formando uma amina terciária. Este processo de transformação química é denominado reação de cura ou reação de reticulação (FAZENDA, 2005).

A proporção do reagente que deve ser incorporado à resina é uma das características fundamentais dessa reação, já que a estrutura da resina pode ser variada fortemente pela alteração da proporção e do tipo de agente de cura (FAZENDA, 2005; MOREIRA, 2005). Aminas alifáticas e aromáticas estão entre os endurecedores mais utilizados na cura da resina epóxi (MOREIRA, 2005). Outro agente de cura muito utilizado é o anidrido de ácido, utilizado tanto para curar resinas epoxídicas do tipo diglicidila como as resinas cicloalifáticas. Os anidridos incluem ftálico, tetrahidroftálico, trimetílico, pirometílico, metilnádico, tetrabromoftálico e dicloromaleico (MOREIRA, 2005).

O sistema de cura com anidrido ocorre em temperaturas elevadas, o que significa que os sistemas epóxi de cura com anidrido podem ser mono-componentes, pois são estáveis à temperatura ambiente (FAZENDA, 2005).

### 3.2 Polianilina

A polianilina (PAni) foi obtida em 1862, por H. Letherby ao realizar a reação de eletrólise na presença de anilina (STENGER, 1998). A representação estrutural da polianilina é mostrada na **figura 2**.



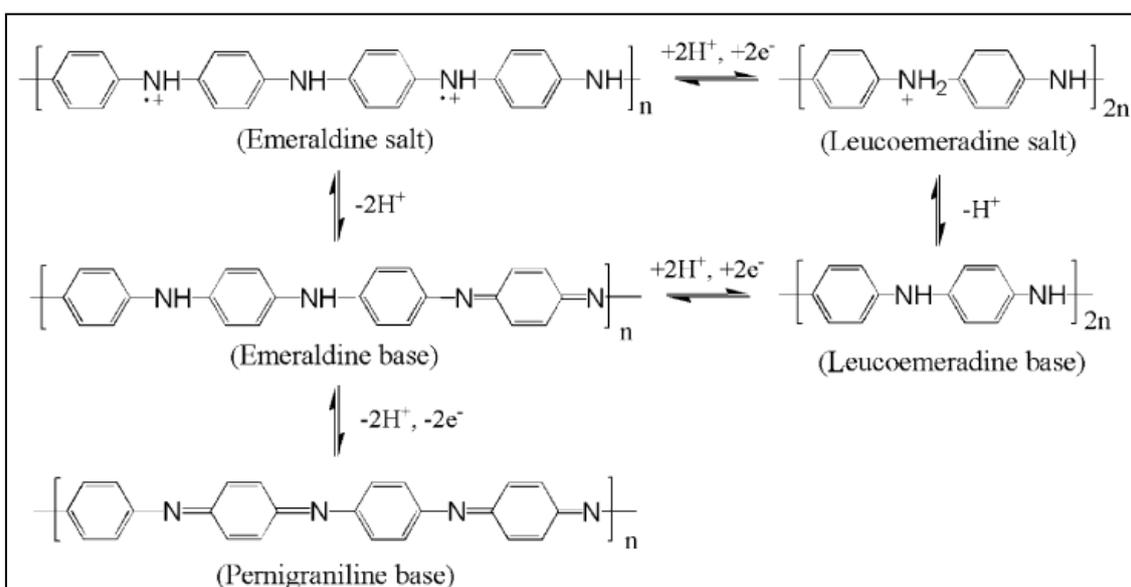
**Figura 2-** Representação estrutural da polianilina (MATTOSO, 1995).

A polianilina é um dos polímeros condutores mais antigos utilizados para fins anticorrosivos (AKBARINEZHAD, EBRAHIMI, FARIDI, 2009). As propriedades eletroquímicas foram discutidas pela primeira vez em 1876 por Goppelsröder (DE PAOLI, PERES, DUEK, 1994). Em 1983, MacDiarmid e colaboradores redescobriram a polianilina como polímero condutor.

A aplicação da PAni como uma superfície inibidora para corrosão foi relatada primeiramente por Berry (AKBARINEZHAD, EBRAHIMI, FARIDI, 2009). Além disso, foi descoberto por Wessling e colaboradores que a PAni pode prevenir a corrosão mesmo em áreas onde a superfície está arranhada e está exposta a ambientes agressivos (RADHKRISHNAN, SONAWANE, SIJU, 2009 a; ARMELIN *et al.*, 2008).

O mecanismo de proteção da PANi no ferro é devido a formação de uma camada passiva de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e também pela formação de complexos de ferro-fosfatos (SATHIYANARAYANAN, MUTHUKRISHNAN, VENKATACHARI, 2009). Por outro lado, estudos sobre polímeros demonstraram que a corrosão foi impedida com a ajuda de um campo elétrico gerado, que restringe o fluxo de elétrons do metal para o interior da espécie. Um mecanismo baseado numa barreira de difusão de alta resistência contra íons tem sido utilizado para explicar a proteção contra a corrosão transmitida pela base de esmeraldina de PANi (BAGHERZADEH, 2010).

Existem vários estados de oxidação da polianilina, como mostrados na **figura 3**. Dependendo do estado de oxidação, a polianilina pode ou não ser condutora. Os estudos existentes são muito mais voltados para a polianilina não condutora, que está sobre a forma de base de esmeraldina do que para a polianilina condutora, que se apresenta como sal de esmeraldina (CHEN *et al.*, 2007).



**Figura 3-** Estados de oxidação da polianilina (CHEN *et al*, 2007).

A grande aplicação da polianilina está relacionada com algumas características como: alta condutividade, facilidade e baixo custo no preparo e estabilidade ao calor e ao ar (SOUZA, SOARES, PINTO, 2008).

### **3.3 Misturas envolvendo resina epóxi e polianilina**

Os estudos relacionados às misturas envolvendo resina epóxi e polianilina tem como objetivo o desenvolvimento de revestimentos com boas propriedades anticorrosivas.

Não é novidade para os pesquisadores da área de polímeros condutores, o excelente desempenho da polianilina e derivados na proteção anticorrosiva de revestimentos. Em estudos realizados por Armelin e colaboradores em 2008, observaram que em testes de imersão o revestimento que apresentou melhor resistência à corrosão foram aqueles modificados com a adição polímeros condutores. Os resultados mostraram também que o revestimento epóxi modificado com sal de esmeraldina e disperso em xileno apresentou melhor proteção à corrosão do que revestimentos sem polímeros condutores, mesmo em baixas concentrações. Os testes de corrosão indicaram que este polímero pode funcionar tanto como um inibidor de corrosão quanto como um promotor de adesão. Os outros resultados destes ensaios demonstraram que a adição de 1% de polipirrol também melhorou a resistência à corrosão quando comparado à amostra controle durante 480 horas de exposição na solução. Estes resultados demonstraram que os polímeros condutores apresentam propriedades eletroquímicas bem semelhantes aos cromatos, podendo assim substituí-los. Entretanto, a eficiência dos polímeros condutores depende muito

da maneira como são aplicados e sobre que condições de experimento são utilizados.

Embora já seja relatado que os polímeros condutores podem fornecer proteção contra a corrosão de metais em ambientes aquosos, os processos envolvidos são complexos e os mecanismos não são completamente compreendidos. É provável que o dopante utilizado com o polímero condutor afete os processos de corrosão, já que o dopante afeta a condutividade e a permeabilidade do polímero, além de liberar o dopante durante o acoplamento galvânico.

Então para determinar se o dopante utilizado com sal de esmeraldina afetava a taxa de corrosão de aço revestido, Dominis e colaboradores em 2003 resolveram testar a polianilina como *primer* e tendo um acabamento de poliuretano ou epóxi. A base de esmeraldina foi utilizada como base de comparação. Os resultados dessa pesquisa mostraram que a combinação de polianilina com acabamento fornece barreira contra a corrosão em aço superior em um ambiente de solução salina quando comparada com um sistema que é composto apenas de acabamento. Além disso, foram observadas diferenças entre as diversas formas de polianilina, tendo como desempenho superior a base de esmeraldina em relação ao sal de esmeraldina. Foi observado também que sistemas com polianilina com acabamento com epóxi demonstraram mais proteção à corrosão do que sistemas com acabamento com poliuretano. Além disso, foi relatado que a polianilina, quando usada como *primer*, fornece proteção contra a corrosão sendo influenciada pelo tipo de dopante utilizado, o pH local e atividade galvânica. No entanto, o efeito exato deste processo ainda deve ser elucidado.

Para o avanço e melhora da tecnologia do uso de polímeros condutores com objetivo de melhorar as propriedades anticorrosivas, a polianilina tem sido estudada para este fim. No entanto, a literatura revela uma grande controvérsia em relação aos mecanismos de proteção e em relação ao melhor estado de oxidação da polianilina para a proteção anticorrosiva.

Em estudos realizados por Araujo (ARAUJO *et al*, 2001), a polianilina dopada não apresenta propriedades necessárias para ser um composto com propriedades anticorrosivas, enquanto que Spinks em 2003 descobriu que a polianilina não dopada apresenta melhores propriedades anticorrosivas que a polianilina dopada. Ao contrário de Araujo, Gasparac observou que as propriedades anticorrosivas da polianilina são independentes dos níveis de dopagens. Também foi relatado por Dominis (DOMINIS, GEOFFREY, WALLACE, 2003) que as propriedades anticorrosivas são influenciadas pelo tipo de dopante que é utilizado para este propósito (AKBARINEZHAD, EBRAHIMI, FARIDI, 2009).

Um dos grandes problemas para o desenvolvimento na área dos revestimentos é a baixa solubilidade do sal de esmeraldina. Por isso, a maioria dos revestimentos é produzida com base de esmeraldina que, além de usarem filmes condutores, utilizam dopantes e revestimentos de polianilina com epóxi e poliuretano para melhorar a estabilidade ambiental. Em estudos realizados por Talo e colaboradores em 1997 pode-se observar que na presença de PAni ocorreu uma formação de uma camada protetora cinza devido a interação do revestimento PAni/ epóxi e o aço, inibindo assim a corrosão. Já na presença de epóxi puro, foram observadas algumas áreas corroídas.

Os estudos em relação ao mecanismo de proteção da polianilina são muito controversos. Para a polianilina protonada (sal de esmeraldina), os estudos indicam que uma camada de óxido é formada devido à interação da polianilina com o ferro. Já em outros estudos, é demonstrado que o grau de corrosão depende do pH do meio, mas nenhuma explicação foi explicitada em relação a isto.

A partir dessas dúvidas, Talo e colaboradores resolveram investigar as propriedades da polianilina em meio neutro, ácido e alcalino através de métodos eletroquímicos em 1999. Os estudos demonstraram que revestimentos que continham a base de esmeraldina (não condutora), mostraram-se mais eficiente a proteção a corrosão em solução de NaCl do que em revestimentos que tinham polianilina condutora. A proteção à corrosão pela base de esmeraldina também foi observada mesmo quando os revestimentos continham falhas. Já em solução de HCl, a polianilina protonada (sal de esmeraldina) demonstrou melhor performance do que em solução neutra (TALO *et al.*, 1999). No entanto Araujo demonstrou que a base de esmeraldina não protegeu superfície de aço, mesmo com acabamento epóxi, em 0,01 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> devido à baixa capacidade de barreira e aderência. Já Chen e colaboradores estudaram os diferentes efeitos causados para a mistura de resina epóxi com base de esmeraldina em diferentes valores de pH em solução de 3,5 % de NaCl através de testes de impedância eletroquímica. Estes testes mostraram que a melhor eficiência contra a corrosão ocorreu em pH neutro (pH 6,1), especialmente em concentrações entre 5-10 %. Já em soluções ácidas ou básicas (pH 1 ou 13), o revestimento também apresentou boas propriedades,

no entanto estes meios enfraqueceram a resistência a corrosão devido a a ruptura o filme ou deterioração do ligante da resina (CHEN *et al.*, 2007).

Em estudos que também são relacionados à área de mecanismo de proteção da polianilina, Andrew relatou que a base de esmeraldina formou um revestimento de resistência muita alta sobre o aço em soluções de 3% de NaCl. Além disso, observou-se uma maior resistência à corrosão em revestimento desses tipos. A propriedade de alta barreira às espécies corrosivas foi atribuída à formação de um filme de polímero com alta aderência. Já Fahlman descobriu que a base de esmeraldina protege o ferro e aço em ambientes úmidos, mesmo quando estão a 15 milímetros de áreas sem revestimentos. Já Cook e colaboradores estudaram os defeitos artificiais tanto em revestimentos de base de esmeraldina quanto em revestimentos que continham base de esmeraldina juntamente com um composto de acabamento em soluções de 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaCl. Eles observaram que não ocorreu proteção e limitação ativo-passiva sobre a polarização anódica, levando-os a concluir que revestimentos com base de esmeraldina não poderiam operar nestes meios. Wessling e colaboradores acabaram causando mais divergências sobre o mecanismo de proteção anódica. Essas divergências são ocasionadas pelas grandes variações em relação às condições experimentais utilizadas, pelos métodos de ensaios, como por exemplo, as condições de preparo da amostra (sal de esmeraldina sozinha, sal de esmeraldina com mistura de revestimento "*blend coating*" e sal de esmeraldina com acabamento). A partir do longo desempenho do sal de esmeraldina "*blend coating*" em névoa salina, pode-se perceber que o pH de

um meio corrosivo pode afetar muito as propriedades de proteção de um revestimento (CHEN *et al.*, 2007).

A proteção contra a corrosão realizada por tintas epóxi modificadas pela adição da base de esmeraldina da polianilina (0,3 % peso/peso) e por  $Zn_3(PO_4)_2$  (10 % peso/peso) foi observado por Armelin e colaboradores (ARMELIN, ALEMÁN, IRIBARREN, 2009). Para este fim, foram utilizados ensaios cíclicos acelerados de corrosão, que simulam condições marinhas. Os resultados foram comparados com os obtidos recentemente para uma formulação constituída com a mesma pintura epóxi com sal de esmeraldina de polianilina (0,3 % peso/peso). Através desses estudos, pode-se concluir que os revestimentos modificados com base de esmeraldina apresentaram melhor desempenho que os outros revestimentos. Isto pode ser justificado pelo fato da base de esmeraldina poder armazenar a carga. Este resultado sugere a substituição de inibidores inorgânicos por uma pequena quantidade de base de esmeraldina (AKBARINEZHAD, EBRAHIMI, FARIDI, 2009).

Para um revestimento ser considerado um material com boas propriedades anticorrosivas, algumas condições devem ser atendidas: a aderência do revestimento deve ser adequada e o material utilizado deve ter propriedades intrínsecas para que tenha capacidade de agir como um inibidor ativo ou como uma boa barreira.

Em pesquisas realizadas por Araujo e colaboradores em 2001 foi possível observar que a polianilina dopada, ou seja, o sal de esmeraldina não apresentou boas propriedades de barreira e adesão com os substratos quando foi testada em condições de imersão total monitorada por testes

eletroquímicos. Mesmo com acabamento de epóxi, a PANi dopada teve pior desempenho quando comparada com outros tipos de revestimentos. O comportamento apresentado para a PANi independe do tipo de solução de imersão utilizada.

São cada vez mais frequentes pesquisas que estão relacionadas à área de proteção contra a corrosão através do uso de sistemas que utilizem polímeros condutores e resina epóxi. Nestas pesquisas os estudos são relacionados às propriedades elétricas e eletroquímicas e aos mecanismos de proteção desses polímeros condutores.

Existe um grande número de estudos que estão relacionados com o sistema de proteção com a polianilina, mas só alguns, já publicados, foram sumarizados na **tabela 1**:

**Tabela 1-** Resumo dos artigos que envolvem sistemas contendo polianilina.

Sistema	Ensaio	Referência Bibliográfica
<i>Epóxi- EB- Zn<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>	Exposições cíclicas de envelhecimento	ARMELIN, ALEMÁN, IRIBARREN,
<i>Epóxi</i>	(NaCl)	2009
<i>Epóxi</i>	Impedância eletroquímica	TANSUG <i>et al.</i> , 2006
<i>Epóxi-PAni</i>	Medidas de resistência de polarização	
<i>Epóxi- PPy</i>		
<i>Epóxi- PPy</i>	Névoa Salina	ARMELIN <i>et al.</i> , 2008
<i>Epóxi- ES</i>		
<i>Epóxi- nanopartículas</i>	Polarização potenciodinâmica	SHI <i>et al.</i> , 2009
<i>(SiO<sub>2</sub>, Zn, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e argila de haloisita)</i>	Impedância eletroquímica	
<i>Nano –PAni - epóxi (à base de água)</i>	Névoa salina	BAGHERZADEH <i>et al.</i> , 2010
<i>Epóxi</i>	Testes de aderância	
<i>EB-epóxi</i>	Impedância eletroquímica	CHEN <i>et al.</i> , 2007
<i>Epóxi</i>		
<i>Epóxi Pani – ânion dopante</i>	Imersão em solução salina 3,5 %	DOMINIS, SPINKS, WALLACE, 2003
<i>Epóxi - PAni</i>		

**Tabela 1-** Resumo dos artigos que envolvem sistemas contendo polianilina (continuação).

<b>Sistema</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Referência Bibliográfica</b>
<i>Epóxi- PAni</i>	Potencial de circuito aberto	TALO <i>et al.</i> , 1997
<i>Epóxi</i>	Raio-x de espectroscopia de fotoelétrons	
<i>Epóxi – aço galvanizado</i>	Impedância eletroquímica	ARAUJO <i>et al.</i> , 2001
<i>Liga de Al 3003 - PAni</i>	Impedância eletroquímica	OUSTSOV <i>et al.</i> , 2004
<i>PAni- revestimento bipolar</i>	Impedância eletroquímica	WANG, 2002
<i>PAni- revestimento não polar</i>		
<i>PAni- revestimento monopolar</i>		

### 3.4 Outras aplicações da polianilina

Outro ramo de aplicação da polianilina é na proteção a corrosão em superfícies de alumínio. Como a aplicação industrial do alumínio está em constante expansão e estes materiais não apresentam boas propriedades quando estão em ambientes corrosivos, principalmente em ambientes com cloreto, uma alternativa para este problema é a utilização da polianilina.

Estes problemas de corrosão podem ser resolvidos até certo ponto pelos cromatos, mas estes prejudicam o meio ambiente e por isso são proibidos em vários países. A polianilina pode proteger a superfície do alumínio não só por mecanismo eletroquímico, que resulta na formação de uma camada de óxido, mas também por interações entre a polianilina e o metal. Em estudos realizados por Ogustsov e colaboradores verificou-se que revestimentos que contem polianilina protegem superfícies de Al 3003 tanto em NaCl neutro quanto em HCl diluído. Foi possível relatar também que o grau de proteção da liga foi maior quando foi utilizada polianilina não dopada do que polianilina dopada, alcançando seu nível máximo em pH neutro. Nesse estudo foi verificado que a espessura da camada protetora de óxido de alumínio exerceu um papel fundamental na proteção contra a corrosão (OGUSTSOV *et al.*, 2004).

Através de pesquisas realizadas por Wang pode-se relatar que a polianilina atua como membrana aniônica em mecanismos de proteção contra a corrosão. Além disso, pode-se observar que revestimentos de polianilina bipolar são membranas aniônicas cobertas por uma membrana catiônica, que atuam como barreira elétrica para inibir a reação anódica e manter a alta resistência ao fluxo iônico proporcionando assim uma excelente proteção contra a corrosão. Foi

observado que revestimentos de polianilina são permeáveis a ânions que aceleram o processo de corrosão. Com isso, conclui-se que as melhores opções para um revestimento são as membranas catiônicas, que são impermeáveis a ânions, ou revestimentos bipolares. Pode-se observar também que em ambos os revestimentos condutores ou não condutores, bem como os revestimentos de anilina trímico comportaram-se como membranas aniônicas contra a corrosão (WANG, 2002).

### **3.5 Novos ramos dos revestimentos orgânicos**

Um novo ramo que vêm sendo desenvolvido são os revestimentos que utilizam nanopartículas em sua composição, tendo um papel fundamental no desenvolvimento das indústrias de tintas. Em futuro próximo, deslumbra-se que serão desenvolvidas tintas específicas para a aplicação desejada, já que poderão ser escolhidas moléculas que se ligarão a superfície da nanopartícula. As propriedades poderão ser selecionadas, já que a área de contato resina/nanopartícula é considerada elevada. O grande desafio desta área é a dispersão uniforme das nanopartículas nas resinas e do estabelecimento de uma rota de funcionalização. Esta tecnologia tem como grande benefício à utilização de inibidores de corrosão, como polímeros condutores (polianilina, polipirrol e o poliotiofeno) em baixa concentração (CONTEQ, 2011).

Bagherzadeh e colaboradores utilizaram pela primeira vez nanopolianilina condutora como aditivo para fazer um revestimento de epóxi anticorrosivo à base de água. A utilização de revestimentos que empregam emulsão de resinas dissolvidas em um co-solvente em água tem como objetivo a diminuição da emissão de compostos orgânicos voláteis. Para a preparação da dispersão utilizou-se a polianilina dispersa anteriormente na água com

endurecedor de poliamidoamina usando-se um homogenizador ultrasônico. Os testes de adesão e “*salt spray*” mostraram que a utilização de 0,02 % em peso de nanopolianilina (W.E.P) mostrou-se eficiente em relação às superfícies que não continham nanopolianilina (W.E) (BAGHERZADEH et al., 2010).

Radhakrishnan e colaboradores também investigaram sistemas envolvendo nanopartículas. Eles compararam o desempenho frente à corrosão em revestimentos à base de resina polivinilbutiral (PVB) misturadas com PANi ou, carregadas com nanopartículas de óxido metálicos com  $TiO_2$  aplicados em uma superfície de aço. A proteção contra a corrosão associada à PANi estaria relacionada a elevação do potencial de corrosão dos aços, propriedade catalítica que proporciona a formação de uma camada de óxido estável no substrato. A PANi pode capturar cátions durante o processo corrosivo na presença de água e oxigênio devido a sua propriedade redox catalítica.

Na presença de nanopartículas, a PANi libera cátions que formam uma camada passiva sobre o substrato. Por essas razões, foi verificado que revestimentos de PVB na presença de nanopartículas de  $TiO_2$ -PANi tiveram melhores desempenhos frente à corrosão, em comparação com revestimento de PVB-PANi (RADHAKRISHNAN et al., 2009 b)

A aplicação da nanotecnologia é bastante promissora no setor da indústria de tintas, já que hoje em dia a busca por produtos mais eficazes é cada vez maior. A utilização da nanotecnologia pode ser feita tanto na formulação de tintas, através da adição de nanopartículas que funcionam como aditivos quanto no preparo de superfícies metálicas (CINTEQ, 2011).

# **Capítulo 4**

## **Materiais**

### **e**

## **Métodos**

## 4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E INSTRUMENTOS

#### Reagentes

- Resina Epóxi- EPON 828
- Anidrido tetra-hidroftálico- ARADUR HY 2123 SIBA
- PAnipol-F – Panipol Ltd.
- Trietilenotetramina (TETA) - Epoxy Fiber - FD 129
- Solução de 2 % de NaCl

#### Instrumentos

- Cabine de Jato abrasivo
- Câmara de umidade relativa, modelo EQUILAM
- Câmara de Névoa salina, modelo EQUILAM
- Turrax – Ultra Turrax T 25 Ika Werke
- Voltímetro
- Eletrodo de calomelano- Analion

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Síntese

#### 4.2.1.1 *Secagem da resina epóxi*

A resina epóxi foi seca sob vácuo, aquecimento em banho-maria e agitação magnética em um balão de fundo redondo. A retirada do vácuo foi realizada após a eliminação de toda a umidade da resina.

#### 4.2.1.2 *Preparação da PAnipol-F*

A PAnipol-F primeiramente foi seca a 60° C durante 3 dias para desidratação. Em seguida, a PAnipol-F foi macerada para diminuir o tamanho dos grãos e para homogeneizar o tamanho dos grãos, o polímero foi peneirado em peneira de 150 mesh.

A moagem é uma das etapas imprescindíveis do processo de fabricação de uma tinta, juntamente com a dispersão. A moagem é uma dispersão, que tem a função de desagregar os aglomerados dos pigmentos para que ocorra uma distribuição homogênea das partículas na tinta. Uma das causas da aglomeração das partículas é o modo de transporte e estocagem destes pigmentos (FAZENDA, 2005).

#### 4.2.1.3 *Preparação das misturas físicas resina epóxi/PAnipol-F*

Diferentes teores de PAnipol-F (% em massa) foram misturados à resina epóxi previamente aquecida durante 30-40 minutos em banho de óleo de 60°C. A PAnipol-F adicionada, foi dispersa na resina epóxi através de um misturador (Turrax - velocidade 1750 rpm), até a obtenção do sistema homogêneo.

#### **4.2.2 Preparações das placas de aço carbono**

Chapas de aço carbono AISI 1020 foram cortadas em tamanhos de 100 x 150 x 4,8 mm. Após o corte as placas foram lavadas com detergente neutro e água para retirada de qualquer contaminante que pudesse interferir nos ensaios posteriores. Em seguida, as placas foram lavadas com acetona e secas com ar comprimido. Após a limpeza das placas, elas foram jateadas com granalha de aço inox G-25 para remoção da camada de óxidos e outras substâncias depositadas sobre a superfície. Este tratamento da superfície garantirá melhor qualidade do substrato ao receber a pintura, e melhores desempenhos e durabilidade de um esquema de pintura.

Durante o jateamento, a mistura ar/abrasivo é direcionada contra a superfície. O ar comprimido deve estar isento de água e óleo e a pressão deve estar na ordem de 100 psi. Os bicos utilizados no sistema de jateamento para saída de abrasivo ou de ar são feitos de Tugstênio, carbeto de boro, ferro fundido ou cerâmica. A efetividade do jateamento depende do tipo de bico utilizado, uma vez que cada um tem um impacto contra a superfície. No entanto, os abrasivos têm uma vida útil de 200 a 300 horas (NUNES, LOBO, 2007; ABNT NBR 8094, 1983). Antes da aplicação da mistura física, as placas foram limpas novamente com acetona e secas com ar comprimido para retirar qualquer contaminação que tenha ocorrida durante o jateamento.

#### **4.2.3 Pintura dos corpos de prova**

O método de aplicação das misturas físicas foi através da trincha. Os corpos de prova foram protegidos nas bordas e na parte não revestida por uma tinta que segue os padrões PETROBRAS N-2680.

#### 4.2.3.1 Cura com TETA

A cura com o endurecedor TETA foi realizada à temperatura ambiente (25°C), durante uma semana. A quantidade de endurecedor em relação a resina epóxi é de 13 phr.

#### 4.2.3.2 Cura com Anidrido

A cura com o endurecedor Anidrido foi realizada pelo processo de cura térmica. A cura ocorre em 3 horas a 80° C, 2 horas a 110° C e 1 hora a 130° C. A quantidade de endurecedor em relação a resina epóxi é de 100 phr.

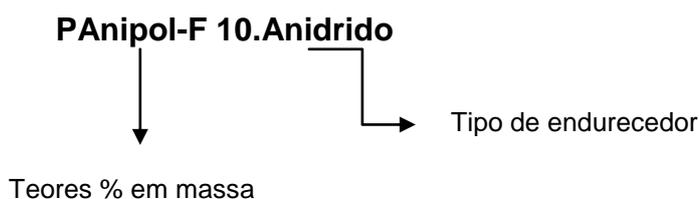
#### 4.2.4 Medidas das espessuras dos corpos de prova

Inicialmente, as medições das espessuras do revestimento foram realizadas utilizando-se equipamentos cujo princípio é a indução magnética. A bobina é energizada, por corrente alternada de baixa frequência ou por corrente contínua, que passa a atuar como eletromagneto. Ocorre variação do fluxo magnético, que é inversamente proporcional à distância entre o substrato magnetizável e a bobina.

#### 4.2.5 Identificação dos corpos de prova/revestimentos

Os corpos de prova/revestimento foram identificados levando-se em consideração o tipo de agente de cura e os teores de PAnipol-F (% em massa).

A seguir, segue um exemplo de identificação:



## 4.2.6 Ensaios de desempenho realizados nas tintas

### 4.2.6.1 Câmara de névoa salina

Os corpos de prova foram dispostos a um ângulo de 30 graus em relação à vertical, sem contato entre si, ou qualquer outro material capaz de modificar as condições de corrosão dos corpos de prova. Cada corpo de prova foi disposto de forma a permitir o livre acesso da névoa a todos os corpos de prova. Os bicos pulverizadores também foram posicionados de forma que nenhum dos fluxos de névoa atinja diretamente os corpos de prova. O pH da solução foi mantido entre 6,5 e 7,2 e a temperatura da câmara entre 33 e 37°C. O aparelho possui um reservatório com uma solução de 5% de água desmineralizada (FAZENDA, 2005).

Foram expostos dois corpos de prova com incisão e dois sem incisão para cada tipo de mistura física durante 2000 horas como é mostrado na **figura 4**. O ensaio de névoa salina é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 8094 (ABNT NBR 8094).



**Figura 4-** Câmara de névoa salina.

A **equação 1** representa a maneira de determinar o avanço de corrosão para que possam ser comparados os desempenhos dos esquemas de pinturas, obtendo-se assim um resultado expresso em mm de penetração.

$$\text{Avanço da corrosão} = \frac{(\text{Área corroída/comprimento da incisão}) - \text{largura da incisão}}{2}$$

**Equação 1-** Avanço de corrosão.

#### 4.2.6.2 *Câmara de umidade relativa*

Os corpos de provas foram dispostos a um ângulo de 30 graus em relação à vertical como é mostrado na **figura 5**. A temperatura da câmara é mantida entre 38-40°C. Qualquer efeito de bolha, mudança de cor, perda de aderência, amolecimento ou fragilização foram observados e relatados. O ensaio de umidade relativa é realizado de acordo com a norma ASTM D 2247 (FAZENDA, 2005; ASTM D 2247, 2011).



**Figura 5-** Câmara de umidade.

#### 4.2.6.3 *Medidas de potencial de circuito aberto*

Corpos de provas de 15 x 10 x 4,8 cm revestidos com as misturas físicas foram utilizados para os ensaios. Um tubo de PVC foi fixado no revestimento com silicone neutro. Adicionou-se uma solução de 2% de NaCl dentro do tubo de PVC. A medida do potencial foi realizada através de um eletrodo de calomelano (ECS) como é mostrado na **figura 6**.



**Figura 6-** Esquema de montagem do ensaio de potencial de circuito aberto.

# **Capítulo 5**

## **Resultados**

**e**

## **Discussão**

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar os esquemas de pintura envolvidos no estudo em questão, técnicas como câmara de névoa salina, câmara de umidade relativa e ensaio de potencial de circuito aberto foram utilizadas como metodologia de investigação.

### 5.1 Ensaio de desempenho realizados nas tintas

#### 5.1.1 Câmara de névoa salina (“Salt Spray”)

Na **tabela 2** são apresentados os resultados do ensaio de exposição em câmara de névoa salina para o desempenho de cada mistura física em função da espessura média e do tipo de agente de cura.

**Tabela 2-** Resultados do ensaio de exposição em câmara de névoa salina.

<b>Sistema: Panipol-F 10.TETA (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
170	<b>2000 horas:</b> Pequenos pontos de corrosão na película
293	<b>2000 horas:</b> Pequenos pontos de corrosão na película

<b>Sistema: Panipol-F 20.TETA (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
164	<b>2000 horas:</b> Pequenos pontos de corrosão na película
720	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película

**Tabela 2-** Resultados do ensaio de exposição de câmara de névoa salina (continuação).

<b>Sistema: Panipol-F 30.TETA (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
304	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película
378	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película
<b>Sistema: TETA (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
185	<b>360 horas:</b> Pequenos pontos de corrosão na película <b>2000 horas:</b> Pontos de corrosão onde a película apresenta defeitos conhecidos como “cratera” (depressão arredondada sobre a superfície pintada)
<b>Sistema: Panipol-F 10.Anidrido (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
342	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual da película
413	<b>360 horas:</b> Escorrimento da película após cura <b>864 horas:</b> Pontos de corrosão na película <b>2000 horas:</b> Escorrimento e corrosão pela película
<b>Sistema: Panipol-F 20.Anidrido (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
390	<b>2000 horas:</b> Descoloração e trincamento da película
457	<b>2000 horas:</b> Descoloração da película

**Tabela 2-** Resultados do ensaio de exposição de câmara de névoa salina (continuação).

<b>Sistema: Panipol-F 30.Anidrido (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
130	<b>864 horas:</b> Corrosão uniforme pela película <b>2000 horas:</b> O mesmo esquema visual da película em 864 horas.
337	<b>1608 horas:</b> Empolamento da película <b>2000 horas:</b> O mesmo esquema visual da película em 1608 horas.
<b>Sistema: Anidrido (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
166	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual da película
<b>Sistema: Padrão N-2630 (SP S/)</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
315	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película

Neste ensaio não existe uma correlação entre o tempo de ensaio e o de vida útil da pintura, pois não é possível repetir as mesmas condições dos locais à beira mar. Por isso este ensaio de exposição serve como um indicativo de desempenho para estabelecer uma comparação com especificações ou entre sistemas de pintura (FAZENDA, 2005). Além disso, existem inúmeras combinações como tipo de resina utilizada na formulação, espessura da camada, tipo de substrato, o preparo da superfície e os métodos de aplicação

que permitem uma possível comparação entre os esquemas de pintura utilizados, porém não predizem o tempo de vida útil da pintura em uso no campo.

#### *5.1.1.1 Sistema TETA*

A geração de diferentes resultados nesse sistema pode ser explicada principalmente pelas diferenças de espessura média da película e pelos teores de PANipol-F utilizados na mistura física. No sistema PANipol-F 10.TETA, uma maior quantidade de pontos de corrosão na película de 170  $\mu\text{m}$  em relação a de 293  $\mu\text{m}$  ocorre devido a grande diferença de espessura média, já que uma película de 170  $\mu\text{m}$  foi menos eficaz em seu papel anticorrosivo. O mesmo critério de avaliação pode ser utilizado para o sistema PANipol-F 20.TETA.

Pode-se observar que o aumento do teor de PANipol-F fez com que a película não sofresse alterações representativas. Mas não se pode garantir que o aumento da PANipol-F, faça que melhore o desempenho em relação a proteção a corrosão.

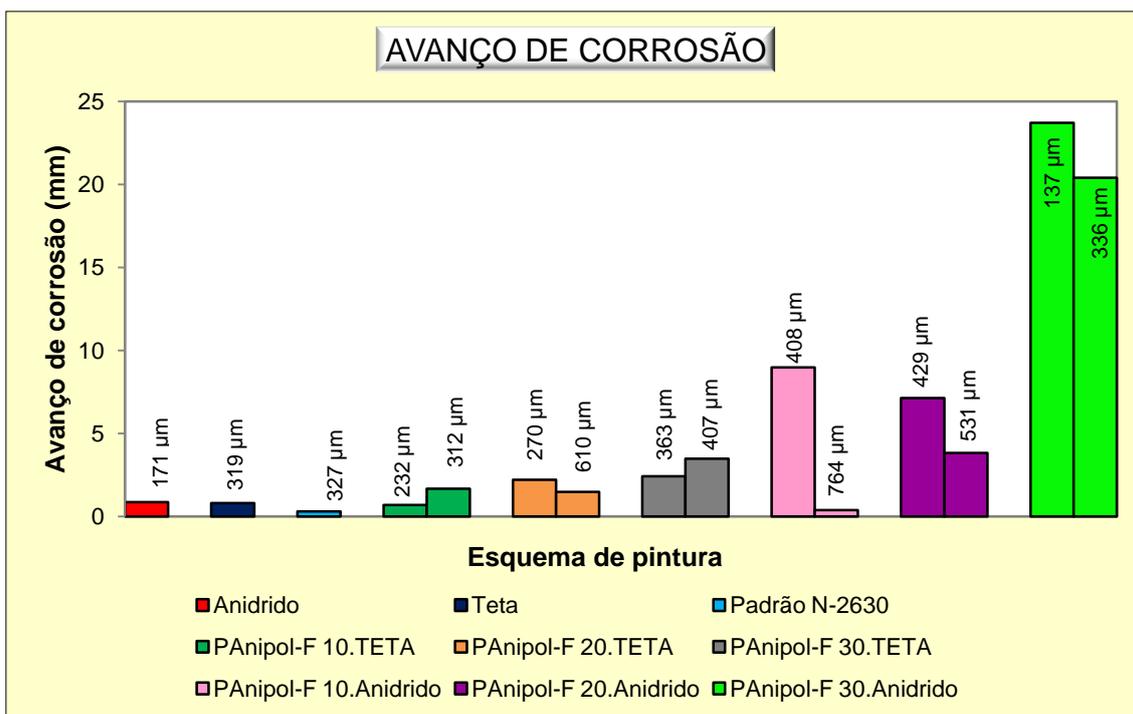
#### *5.1.1.2 Sistema Anidrido*

Não foi possível realizar uma avaliação adequada para sistemas que utilizaram Anidrido como agente de cura. Mesmo utilizando-se esquemas de pintura com espessura média próxima entre si, os resultados foram discrepantes. Este fato pode estar relacionado com o sistema de cura térmico utilizado, já que as películas apresentaram problemas de escorrimento durante a realização dos ensaios.

Pode-se relatar que este sistema é de difícil manipulação em aplicações como anticorrosivo para utilização em campo.

### 5.1.1.3 Avanço de corrosão

Na **figura 7** está relacionado o avanço de corrosão na região de incisão para cada mistura física, em função das espessuras e do tipo de endurecedor utilizado na cura.



**Figura 7-** Avanço de corrosão, na região da incisão, após ensaio de exposição em câmara de névoa salina.

Alguns esquemas de pintura apresentaram problemas fora da região da incisão, principalmente quando se trata de corrosão. Os esquemas de pintura que apresentaram problemas foram: PANipol-F 10.Anidrido com corrosão em algumas áreas e escorrimento na película após cura; PANipol-F 30.Anidrido com problemas de corrosão uniforme na película. Os resultados estão coerentes com outros ensaios realizados no estudo em questão.

Era de se esperar que cada sistema apresentasse avanços de corrosão diferentes entre si, já que estão envolvidas misturas e agentes de cura diferentes em cada esquema de pintura. De um modo geral, pelos resultados mostrados na **figura 7**, observa-se que não existe uma correlação direta entre a espessura e o avanço da corrosão. Portanto, não se pode utilizar a espessura média como um fator pré-determinante para este tipo de ensaio utilizando-se esses esquemas de pintura. Dentre os nove esquemas de pinturas estudados, o que apresentou maior avanço de corrosão foi o PANipol-F 30.Anidrido e o que apresentou menor foi o padrão que segue as normas PETROBRAS N-2630. Pode-se também observar maiores valores de avanço de corrosão para sistema que utilizaram anidrido como agente de cura.

Estes resultados não podem ser generalizados, pois durante o controle da espessura média no preparo dos esquemas de pinturas, o agente de cura TETA cura rápido, enquanto que o agente de cura anidrido escorre durante a realização dos ensaios.

Houve uma tentativa de controle efetivo da espessura média dos esquemas de pintura, porém devido às adversidades apresentadas pelos agentes de cura, as espessuras não puderam ser semelhantes nos esquemas de pintura submetidos às análises deste estudo. Além disso, a falta de homogeneidade da película em relação à granulometria dos grãos de polianilina pode ter influenciado nos resultados em questão.

Nas figuras em anexo (**Anexo A e B**) são apresentados os resultados visuais do ensaio de exposição em câmara de névoa salina com e sem incisão em função da espessura e do tipo de agente de cura.

## 5.2 Ensaio de resistência à umidade relativa

Na **tabela 3** são apresentados os resultados de desempenho de cada mistura física em função da espessura média e do tipo de agente de cura.

**Tabela 3-** Resultados do ensaio de exposição em câmara de umidade relativa.

<b>Sistema: Panipol-F 10.TETA</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
256	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película
260	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película

<b>Sistema: Panipol-F 20.TETA</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
204	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película
211	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película

<b>Sistema: Panipol-F 30.TETA</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
210	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película
258	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película

<b>Sistema: TETA</b>	
<i>Espessura média</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Alteração visual do revestimento após:</i>
208	<b>360 horas:</b> Pontos de corrosão em áreas onde a película apresentou defeito do tipo cratera (pequenas depressões arredondadas sobre a superfície pintada). <b>2000 horas:</b> O mesmo esquema visual da película em 360 horas.

**Tabela 3-** Resultados do ensaio de exposição em câmara de umidade (continuação).

<b>Sistema: Panipol-F 10.Anidrido</b>	
<p>Espessura média (<math>\mu\text{m}</math>)</p>	<p>Alteração visual do revestimento após:</p>
362	<b>2000 horas:</b> Escorrimento da película após cura
388	<b>2000 horas:</b> Descoloração da película
<b>Sistema: Panipol-F 20.Anidrido</b>	
<p><i>Espessura média</i> (<math>\mu\text{m}</math>)</p>	<p><i>Alteração visual do revestimento após:</i></p>
343	<b>2000 horas:</b> Descoloração da película e alguns pontos de trincamento da película
371	<b>2000 horas:</b> descoloração da película
<b>Sistema: Panipol-F 30.Anidrido</b>	
<p><i>Espessura média</i> (<math>\mu\text{m}</math>)</p>	<p><i>Alteração visual do revestimento após:</i></p>
235	<b>360 horas:</b> Aparecimento de bolha por toda a película <b>2000 horas: Escorrimento e bolha na película</b>
244	<b>360 horas:</b> Aparecimento de bolha por toda a película <b>2000 horas: Escorrimento e bolha na película</b>
<b>Sistema: Anidrido</b>	
<p><i>Espessura média</i> (<math>\mu\text{m}</math>)</p>	<p><i>Alteração visual do revestimento após:</i></p>
187	<b>2000 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película
<b>Sistema: Padrão N-2630</b>	
<p><i>Espessura média</i> (<math>\mu\text{m}</math>)</p>	<p><i>Alteração visual do revestimento após:</i></p>
298	<b>200 horas:</b> Nenhuma alteração visual na película

Como este ensaio avalia principalmente bolhas, ferrugem e variações no brilho e na cor, os melhores resultados foram para o sistema que utilizou TETA como agente de cura.

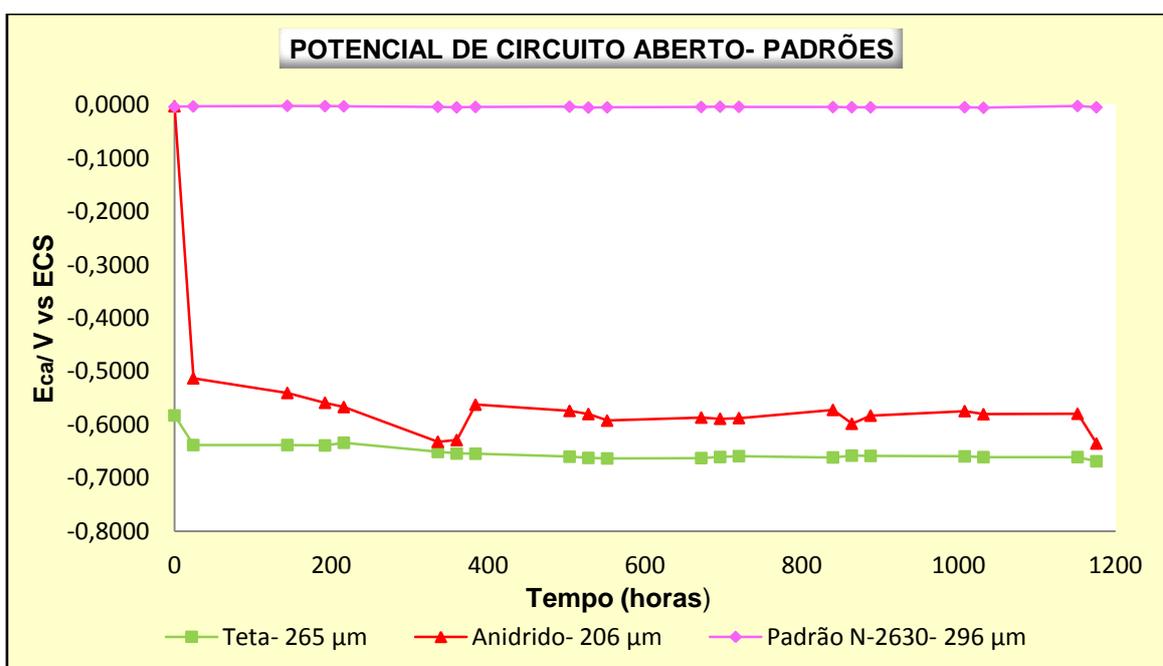
Nas figuras em anexo (**Anexo C**) são apresentados os resultados visuais do ensaio de exposição em câmara de umidade relativa em função da espessura e do tipo de agente de cura.

### 5.3 Medidas de potencial de circuito aberto

Neste ensaio é possível avaliar mudanças no potencial eletroquímico de corrosão, através de alterações bruscas do potencial, mas não se pode avaliar a velocidade real de corrosão do sistema.

#### 5.3.1 Padrões

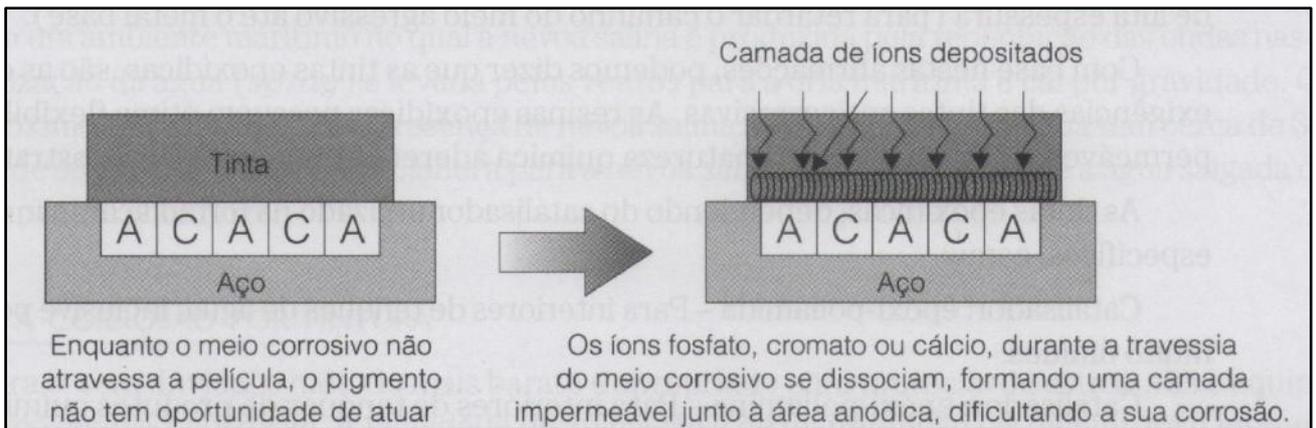
Na **figura 8** é apresentada a evolução do  $E_{ca}$  das amostras padrão com o tempo de imersão em solução de NaCl.



**Figura 8-** Evolução do potencial ao longo do tempo para amostras padrões.

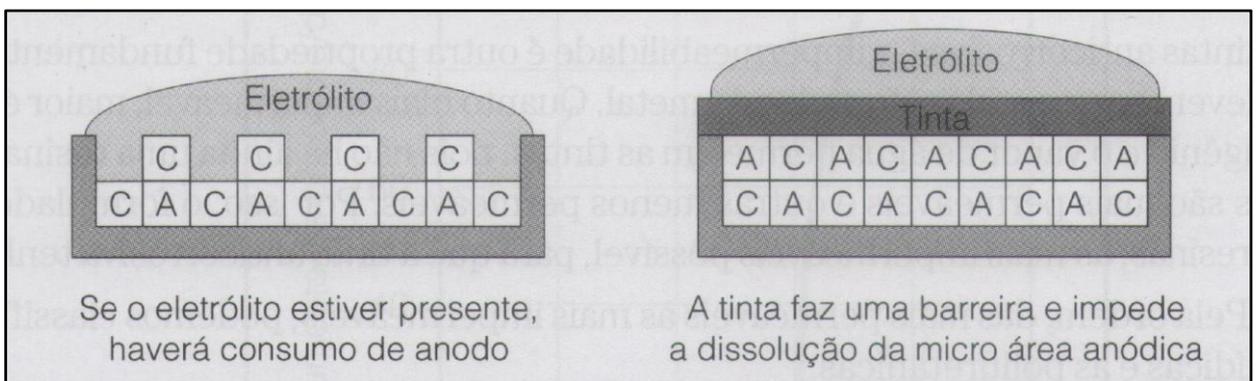
Como é possível observar, não ocorreu praticamente nenhuma variação do potencial para o padrão que segue a norma PETROBRAS N-2630 ao longo do tempo. Já para os outros padrões o mesmo comportamento não foi seguido. Para o padrão TETA houve uma variação de potencial em média entre -0,58 V (no início do experimento) e -0,67 V (no seu término), enquanto para o padrão Anidrido os valores de potencial médio oscilaram entre -0,002 V e -0,64 V. Houve um deslocamento do potencial para valores mais negativos para os padrões TETA e Anidrido em comparação com o padrão N-2630.

A presença de inibidores, como fosfato de zinco, protegem o aço contra a corrosão em meio aquoso, deslocando o potencial para valores mais positivos em relação ao potencial do aço carbono, que se encontra numa faixa entre -650 mV a -700 mV em relação ao ECS (LEITE, 2004). O mecanismo de proteção do fosfato de zinco ainda não foi muito bem compreendido (FAZENDA, 2005). Alguns autores acreditam que o mecanismo de proteção do fosfato de zinco é através da passivação ou inibição anódica, formando camadas isolantes junto ao metal, quando os agentes corrosivos atravessam a película, ou seja, impede a passagem do metal para forma iônica, impedindo assim a corrosão, como mostrado na **figura 9** (GENTIL, 2003).



**Figura 9-** Mecanismo de proteção anódica (FAZENDA,2005).

Outros autores já afirmam que o a presença de fosfato de zinco aumenta as propriedades de barreira, ou seja, é formada uma película entre o substrato e o meio corrosivo, sendo a mais impermeável possível, introduzindo uma altíssima resistência, que abaixa a corrente de corrosão a níveis desprezíveis (BEIRO, 2003; GENTIL, 2003). O mecanismo por proteção por barreira é mostrado na **figura 10**:



**Figura 10-** Mecanismo de proteção por barreira (FAZENDA,2005).

Neste tipo de mecanismo, a eficiência da proteção depende da espessura da película e da resistência das tintas ao meio corrosivo. Para outros autores, como Fazenda, o mecanismo de proteção deste pigmento é

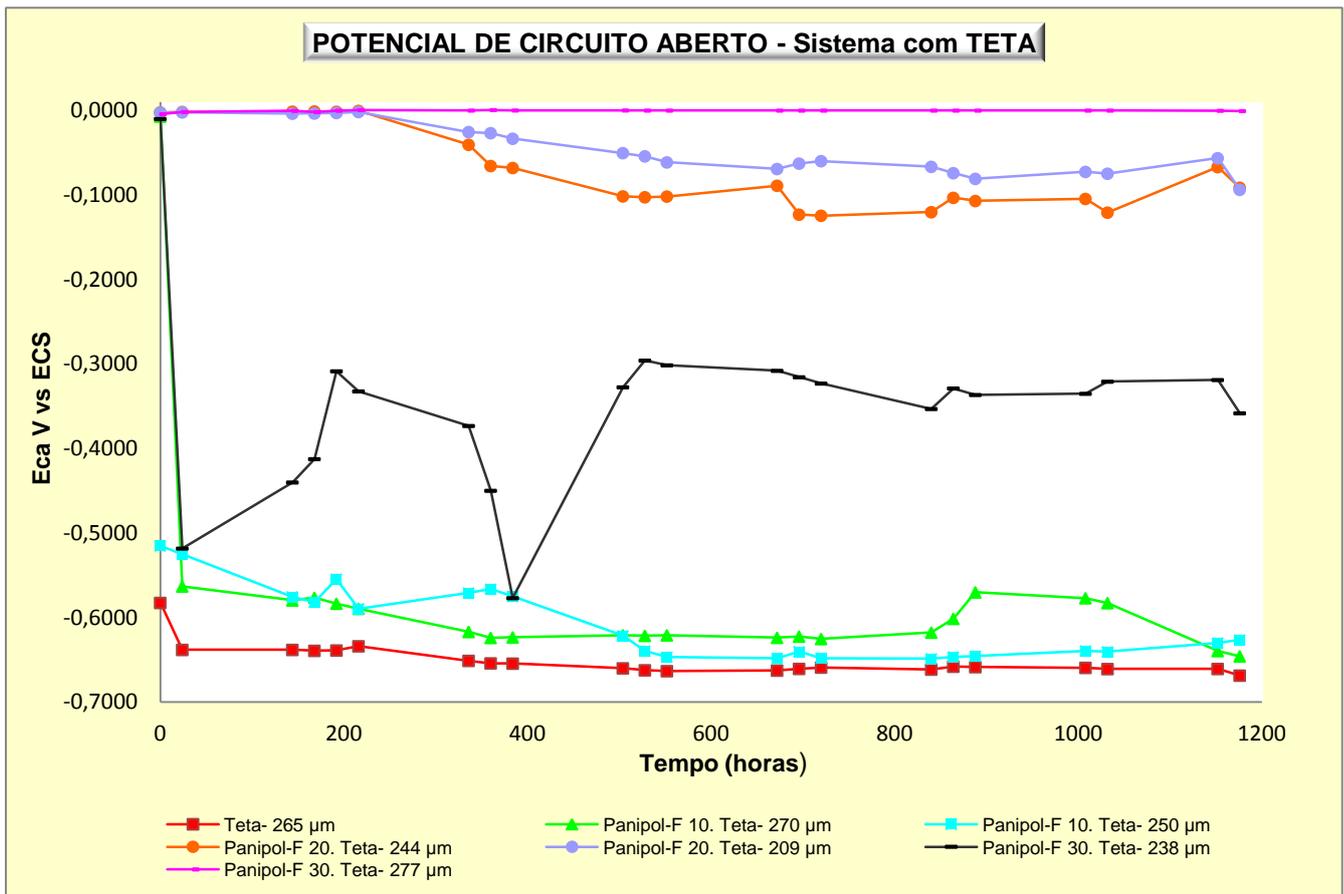
uma combinação do efeito barreira com a supressão de células de corrosão através da polarização das áreas anódicas e catódicas (FAZENDA, 2005).

Alguns autores não acreditam que o fosfato de zinco funcione como inibidor e sim apenas como extensor, que é uma carga adicionada às tintas com o objetivo de reforçar o filme, além de propiciar o brilho e a consistência para adequá-la ao tipo de aplicação (BURKIL, 1998). Neste caso, seriam necessários outros estudos para compreender o mecanismo de proteção do fosfato de zinco.

A estabilização verificada para o padrão N-2630 em valores mais positivos, também pode estar relacionada às características de permeabilidade da película, que pode estar contribuindo para a ação protetora dos pigmentos. Através dos resultados obtidos, pode-se verificar que padrão do tipo anidrido ou TETA possuem uma maior permeabilidade à passagem do eletrólito do que padrões do tipo PETROBRAS N-2630, devido a maiores permeabilidade e variações de  $E_{ca}$  ao longo do ensaio.

### *5.3.2 Sistema TETA*

Na **figura 11** é apresentada a evolução do  $E_{ca}$  dos esquema de pintura com TETA em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl.



**Figura 11-** Evolução do potencial ao longo do tempo para os esquemas de pintura com TETA.

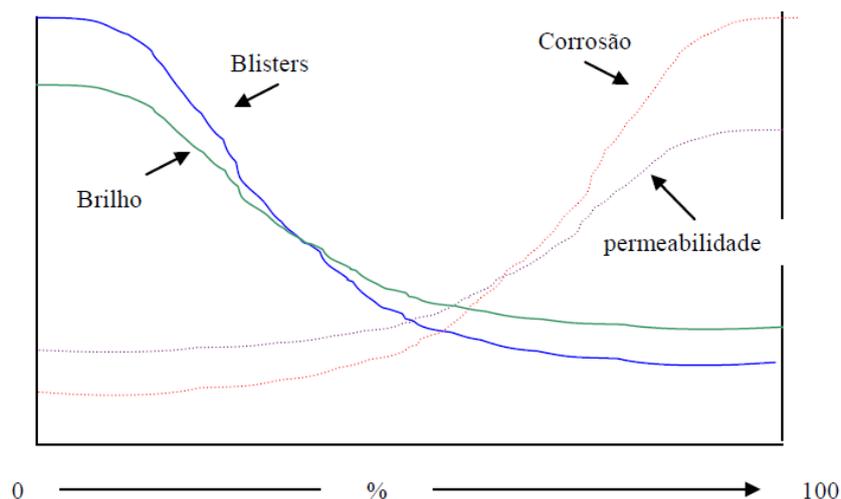
Os valores de  $E_{ca}$  variaram de modo similar para os esquemas de pintura do sistema PANipol-F 10.TETA apresentando valores entre - 0,52 V e - 0,67 V, independente do valor médio da espessura da película. O sistema PANipol F 20.TETA também apresentou comportamento similar para os esquemas de pintura entre -0,0022 V e -0,094 V, independente dos valores de espessuras média.

Os valores de  $E_{ca}$  apresentaram comportamentos bem diferentes para o sistema PANipol-F 30.TETA, pois os valores para um esquema atingiram patamares constantes em torno de -0,0000 V e -0,00001 V, enquanto o outro

esquema apresentou valores de  $E_{ca}$  que variaram em torno de - 0,01 V e - 0,36 V.

Esta diferença de comportamento pode estar associada às diferenças no valor de espessura em cada sistema em questão e ao seu alto valor de PVC (Concentração volumétrica de pigmentos). É comum em sistemas com altos valores de PVC, a formação de aglomerados nos quais a resina não consegue penetrar, formando-se assim um vazio no qual o eletrólito poderá passar.

Neste esquema de pintura utilizando-se TETA como agente de cura, também é importante ressaltar o conceito de CPVC (Concentração volumétrica crítica de pigmento). Durante o processo de adição de veículo (parte fluida da tinta, que consiste na resina, solvente e qualquer matéria dissolvida) será atingido um ponto em que o veículo preenche todos os vazios (o PVC crítico ou CPVC), o que causa mudanças nas propriedades do filme da tinta. A **figura 12** demonstra uma relação entre o excesso de pigmento e o excesso de veículo:

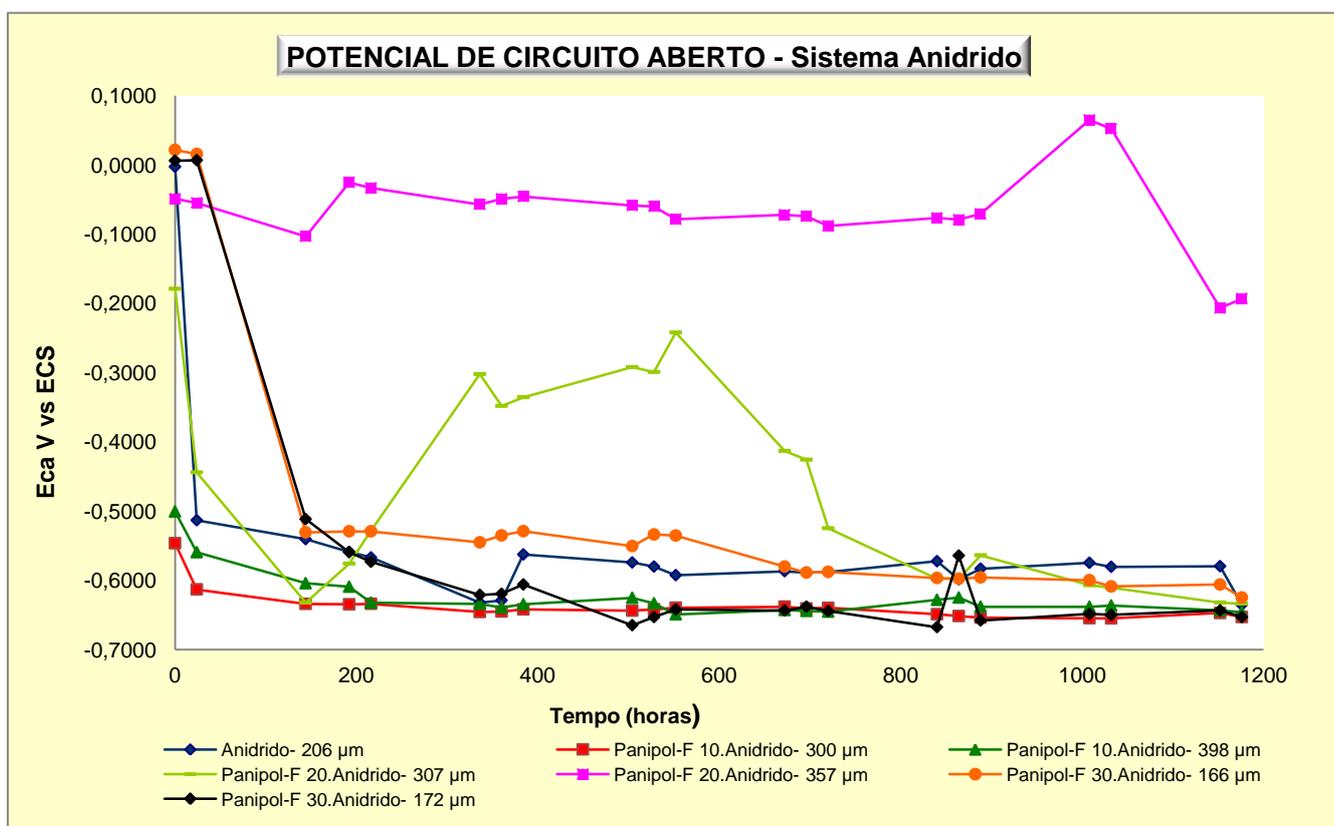


**Figura 12-** Relação típica entre as propriedades para os dois extremos: excesso de pigmento e excesso de veículo (FAZENDA,2005).

Para que os sistemas analisados possam ser realmente entendidos, novos estudos complementares devem ser realizados, como por exemplo, a formação de uma película homogênea.

### 5.3.3 Sistema Anidrido

Na **figura 13** é apresentada a evolução do  $E_{ca}$  dos esquema de pintura com Anidrido em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl.



**Figura 13-** Evolução do potencial ao longo do tempo para os esquemas de pintura com Anidrido.

Como pode ser observado os valores de  $E_{ca}$  variaram de modo similar para os esquemas de pintura do sistema PANipol-F 10.Anidrido apresentando valores entre -0,50 V e -0,66 V, independente do valor médio da espessura da

película. Já os esquemas de pintura do sistema PANipol-F 20.Anidrido apresentou comportamentos bem diferentes. Um deles deslocou o  $E_{ca}$  para valores mais elevados, e mostrou variações ao longo do tempo em torno de -0,049 V e -0,20 V, enquanto o outro esquema apresentou grandes oscilações de potenciais ao longo do tempo, e mostrou uma tendência de estabilização em torno do potencial do aço carbono.

O sistema PANipol-F 30. Anidrido demonstrou valores de  $E_{ca}$  similares entre os seus esquemas de pintura apresentados, sendo assim independente do valor de espessura aplicado na película.

Neste caso não se pode ter uma comparação adequada entre os esquemas de pintura, pois os potenciais de início já estão bem próximos do potencial do aço carbono, com exceção ao esquema de pintura PANipol-F 20.Anidrido.

#### *5.3.4 Importância das medidas de $E_{ca}$*

As medidas  $E_{ca}$  são extremamente importantes na avaliação do desempenho de revestimentos orgânicos. Entretanto, medidas de  $E_{ca}$  tem maior significado cinético do que termodinâmico, ou seja, o valor do potencial está ligado à relação entre as áreas anódicas e catódicas na interface metal/revestimento e dos complexos processos que ocorrem na interface (QUINTELA *et al.*, 1994). Por estas questões, a atuação do pigmento na velocidade de formação da camada protetora será diferenciada para cada revestimento estudado. Em 1994, Quintela e colaboradores evidenciaram que as variações do potencial não têm uma relação direta como o desempenho em revestimentos que atuam exclusivamente como barreira, como é o caso dos

revestimentos que utilizam polianilina em sua composição. Por isso, não detecta a mesma variação para o mesmo esquema de pintura, como no caso do PAnipol-F 20.Anidrido e o PAnipol-F 30.TETA não significa que o pigmento não estaria atuando como barreira anticorrosiva.

De um modo geral, um deslocamento para um potencial de corrosão mais positivo demonstra uma possível forma de proteção contra a corrosão. Já um deslocamento para potenciais mais negativos indica uma dissolução do metal, que nada mais é do que a própria corrosão.

Os resultados finais demonstraram que esquemas de pintura do sistema TETA apresentaram deslocamentos mais positivos em relação aos esquemas de pintura do sistema Anidrido.

# **Capítulo 6**

## **Conclusões**

## 6.0 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como proposta a avaliação do desempenho de misturas físicas utilizando-se diferentes teores de PAnipol-F, juntamente com diferentes sistemas de cura (cura ambiente e cura térmica). Para a avaliação deste desempenho foram utilizados ensaio de névoa salina, potencial de circuito aberto e câmara de umidade.

Pode-se observar através dos resultados obtidos que os sistemas de pintura apresentaram resultados diferentes em função do tipo de ensaio aos quais foram submetidos. Por isso, não se pode generalizar o desempenho de um revestimento apenas por um ensaio, ou seja, foi necessário um conjunto de resultados para se obter uma avaliação geral.

Dentre os revestimentos estudados, os que apresentaram maior proteção anticorrosiva foram aqueles que utilizaram TETA como agente de cura, devido a ausência de empolamento e, em alguns casos a presença de apenas pequenos pontos de corrosão nos ensaios aos quais foram submetidos, além de valores de  $E_{ca}$  mais positivos em relação aos sistemas que utilizaram Anidrido como agente de cura.

Este projeto foi um importante passo para estudos futuros que envolvam o polímero PAni para fins anticorrosivos, pois abrangeu pontos importantes em relação a este sistema. Além dos resultados apresentados anteriormente, também foram feitas observações a respeito das características gerais dos esquemas de pintura formados por cada tinta. A seguir, são apresentadas as observações a respeito das tintas e do desempenho de cada sistema.

### 6.1 Sistema TETA

- ✓ É um sistema que apresentou problemas de formulação em relação ao controle de umidade durante todos os processos que envolviam a utilização da PAnipol-F. Este polímero é um componente da tinta que requer um controle rigoroso da umidade devido ao fato de ser higroscópica.
- ✓ Foi necessário um processo de maceração e seleção granulométrica para uma formulação adequada.
- ✓ Não possui características adequadas em termos de aplicabilidade, pois apresenta um tempo de vida útil da mistura (*“Pot-Life”*) inferior ao necessário para aplicação.
- ✓ A falta de aplicabilidade causou problemas no controle de espessura do sistema, resultando num esquema de pintura indesejável para ensaios como os que foram aplicados neste projeto.
- ✓ O sistema apresentou exudação na película, por isso são necessárias modificação na formulação a fim de eliminar este processo.
- ✓ Dentre os revestimentos estudados, foi a que apresentou maior proteção anticorrosiva.

### 6.2. Sistema Anidrido

- ✓ É um sistema que apresentou problemas de formulação em relação ao controle de umidade durante todos os processos que envolviam a utilização da PAnipol-F. A PAnipol-F é um componente da tinta que

requer um controle rigoroso da umidade devido ao fato de ser higroscópica.

- ✓ Foi necessário um processo de maceração e seleção granulométrica para uma formulação adequada.
- ✓ Não possui características adequadas quanto à aplicabilidade. Na aplicação sobre superfícies observou-se uma tendência ao escorrimento, na espessura recomendada. Esta característica influenciou no controle da espessura média.
- ✓ Para que haja uma melhora no sistema em questão, deve-se melhorar a tixotropia do sistema para que se possam obter espessuras adequadas para os ensaios em questão sem a ocorrência de escorrimento.

# **Capítulo 7**

## **Perspectivas Futuras**

## 7.0 PERSPECTIVAS FUTURAS

Após a realização deste projeto, surgiram algumas perspectivas futuras já durante a realização do projeto, uma vez que não puderam ser esclarecidos alguns questionamentos. Dentre as possíveis ideias futuras, pode-se citar:

- ✓ Realizar estudos com esquemas de pintura variando-se a concentração relativa de polianilina, mantendo-se fixa a concentração do veículo e do pigmento.
- ✓ Utilizar aditivos para melhorar a características de formulação das misturas físicas.
- ✓ Realizar outros ensaios de avaliação do desempenho das tintas, como impedância eletroquímica, testes de aderência, entre outros.
- ✓ Utilizar outros agentes de cura para testar o desempenho dos esquemas de pintura.

# **Capítulo 8**

## **Referências Bibliográficas**

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKBARINEZHAD, E., EBRAHIMI, M., FARIDI, H. R. **Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating**, *Progress in Organic Coatings*, v. 64, p. 361-364, 2009

American Society for Testing and Materials, **Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity**, ASTM D 2247, 2011

ARAUJO, W. S., MARGARIT, I. C. P., FERREIRA, M., MATTOS, O. R., NETO, P. L., **Undoped polyaniline anticorrosive properties**, *EletroChimica Acta*, v. 46, p. 1307-1312, 2001

ARMELIN, E., PLA, R., LIESA, F., RAMIS, X., IRIBARREN, J. I., ALEMÁN C. **Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint**, *Corrosion Science*, v.50, p. 721-728, 2008

ARMELIN, E., ALEMÁN, C., IRIBARREN, J. I. **Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salts forms**, *Progress in Organic Coatings*, v. 65, p. 88-93, 2009

Associação Brasileira de Normas Técnicas, **Material metálico revestido e não revestido- Corrosão por exposição à névoa salina**, ABNT NBR 8094, 1983

BAGHERZADEH, M. R., MAHDAVI, F., GHASEMI, M., SHARIATPANAH, H., FARIDI, H. R. **Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating**, *Progress in Organic Coating*, v. 68, p. 319-322, 2010

BEIRO, M., COLLAZO, A., IZQUIERDO, M., NÓVOA, X. R., PÉREZ, C. **Characterization of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness**, *Progress in organic coating*, v.46, p. 97-106, 2003

CHEN, Y., WANG, H., LI, J., LU, J. L., WANG, F. S. **Long-term anticorrosion behaviour of polyaniline on mild steel**, *Corrosion Science*, v. 49, p. 3052-3063, 2007

CINTEQ (Centro de Integridade de Estruturas e Equipamentos e LCP (Laboratório de Corrosão e Proteção), Relatório Técnico N° 126 207-205 **Nanopartículas anticorrosivas: levantamento bibliográfico sobre nanopartículas funcionalizadas com propriedades anticorrosivas destinadas a aditivos para tintas industriais- estado da arte dos produtos disponíveis no mercado e técnicas de funcionalização química e incorporação em tintas**, 2011

DOMINIS, A. J., GEOFFREY, M. S, WALLACE, G. G. **Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel**, *Progress in Organic Coatings*, v. 48, p. 43-49, 2003

FAZENDA, J. M. R. **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia**, Editora Edgard Blücher, 3° Edição, 2005

FRAGATA, F., ORDINE, A. **Desempenho anticorrosivo de esquema de pinturas com tintas primárias em pó pigmentadas com zinco**, *Corrosion Protecion Material*, v. 22, 2009

GENTIL, V. **Corrosão**, Editora LTC, 4° Edição, 2003

KOCH, G. H, BRONGERS, M. P. H. B., THOMPSON, N. G. **Cost of corrosion study unveiled**, *Material Performace*, 2002

LEITE, A. DE O. S. **Desenvolvimento e estudo de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas**, Universidade Federal do Ceará, 2004

MAHDAVIAN, M., ATTAR, M. M. **Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods**, *Progress in organic coating*, v.53, p. 191-194, 2005

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**, *Química Nova*, v. 19, p. 388-399, 1995

MOREIRA, V. X. **Desenvolvimento de misturas condutoras de resina epoxídica e polianilina**, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005

NUNES, L. de P., LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**, Editora Interciência, 3° edição, 2007

OGURTSOV, N. A., PUD, A. A., KAMARCHIK, P., SHAPOVAL, G. S. **Corrosion inhibition of aluminum alloy in choride mediums by undoped and doped forms of polyaniline**, *Synthetic metals*, v. 143, p. 43-47, 2004

QUINTELA, J. P., DE OLIVEIRA, R. C. A., MARGARIT, I. C. P., MATTOS, O. R. **Painted steel submitted to cathodic protection studied by electrochemical methods**, *Electrochemical Methods in Corrosion Research V-part 1*, v.192-194, p.305-316, 1994

RADHKRISHNAN, S., SONAWANE, N., SIJU, C. R. **Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection**, *Progress in organic coatings*, v. 64, p. 383-386, 2009

RADHAKRISHNAN, S., SIJU, C. R., MAHANTA, D., PATIL, S., MADRAS, G. **Conducting polyaniline–nano-TiO<sub>2</sub> composites for smart corrosion resistant coatings**, *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 1249–1254, 2009

SATHIYANARAYANAN, S., MARUTHAN, K., MUTHUKRISHAN, S., VENKATACHARI, G. **High performance polyaniline containing system for wet surfaces**, *Progress in organic coating*, v. 66, p. 113-117, 2009

SHI, X., NGUYEN, T. A., SUO, Z., LIU, Y. **Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating**, *Surface & Coatings Tecnology*, v. 204, p. 237-245, 2009

SOUZA J., F. G. DE S., SOARES, B. G., PINTO, J. C. **Electrical surface resistivity of conductive polymers- A non-Gaussian approach for**

**determination of confidence intervals**, *European Polymer Journal*, v. 44, p. 3908-3914, 2008

SPINKS, G., M., DOMINIS, A., J., WALLACE, G., G. **Comparasion of Emeraldine Salt during immersion in a saline environment**, *Corrosion*, v. 59, p. 22-31, 2003

STENGER, J., SMITH, D., **Intrinsically electrically conducting polymers, synthesis, characterization and applications**, *Progress Polymer Science*, 1998

TALO, A., PASSINIEMI, P., FORSÉN, O., YLÄSAARI, S. **Poyaniline/Epoxy Coatings with Good Anti-Corrosion Properties**, *Synthetic Metals*, v. 85, p. 1333-1334, 1997

TALO, A., FORSÉN, O., YLÄSAARI, S. **Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel**, *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1394-1395, 1999

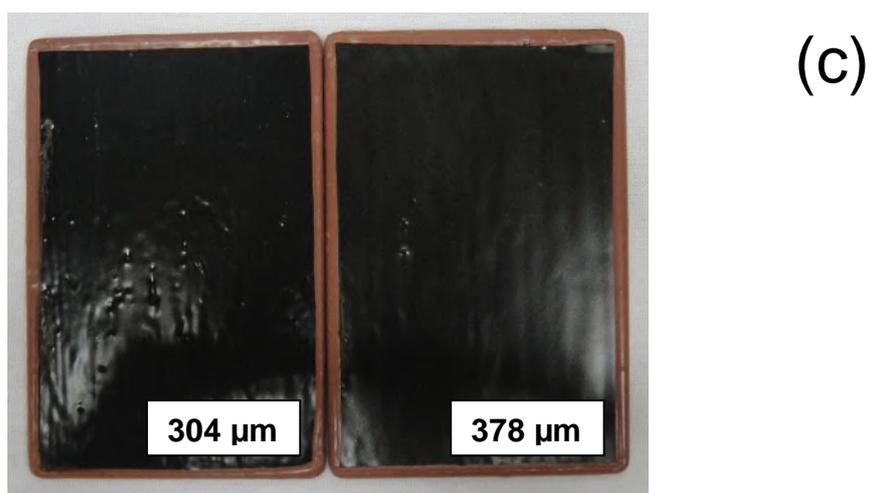
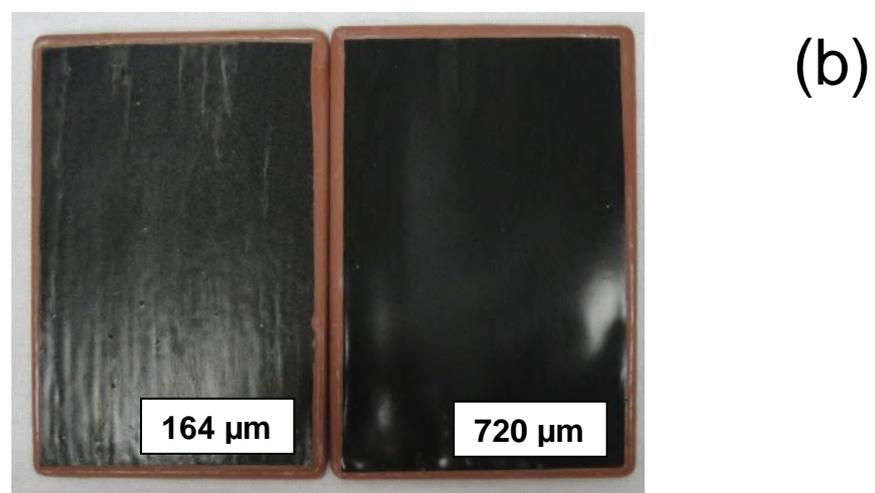
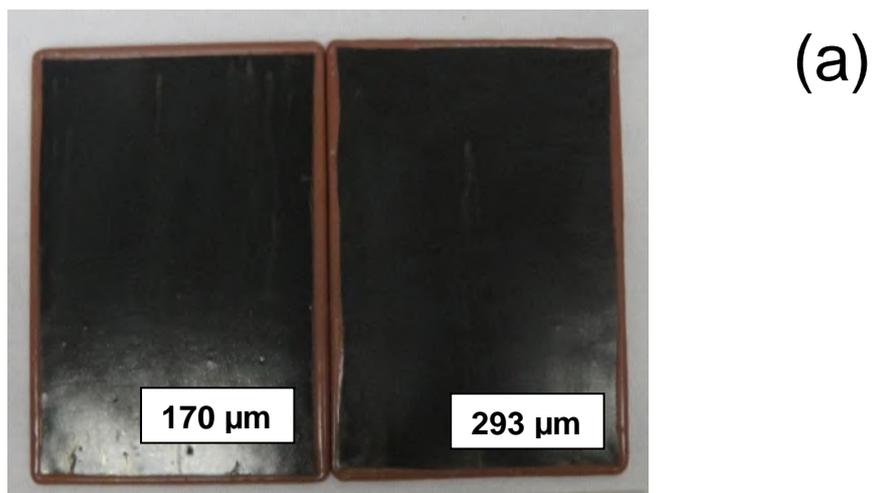
TANSUG, G., TUKEN, T., ÖZYILMAZ, A. T., ERBIL, M., YAZICI, B. **Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3,5 % NaCl**, *Current Applied Physics*, v. 7, p. 440-445, 2007

WANG, J. **Poyaniline coatings: anionic membrane nature and bipolar structures for anticorrosion**, *Synthetic Metals*, v. 132, p. 53-56, 2002

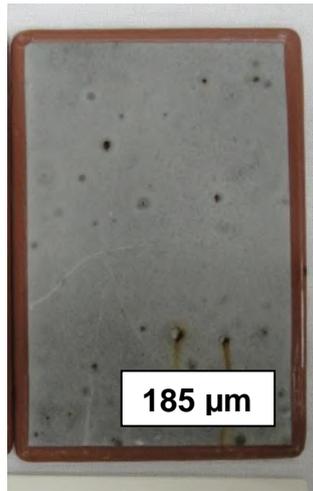
# Capítulo 9

## Anexos

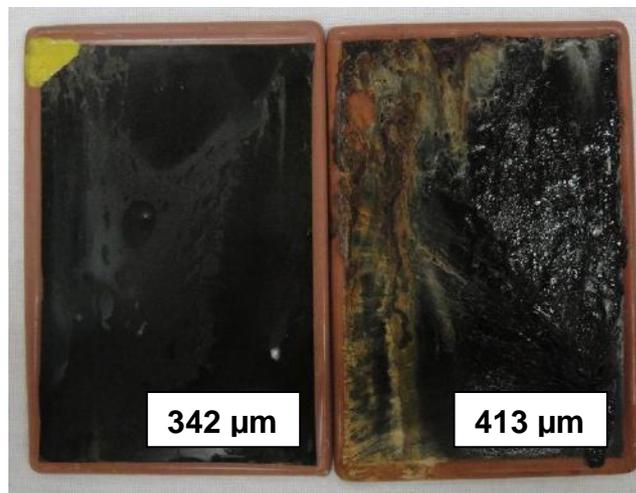
## Anexo A



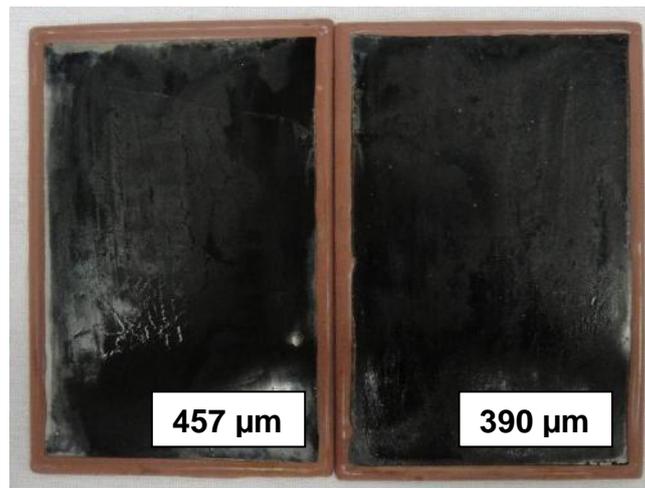
**Figura 1-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de névoa salina sem incisão após 2000 horas onde: (a) PAnipol-F 10.TETA, (b) PAnipol-F 20.TETA e (c) PAnipol-F 30.TETA.



(d)

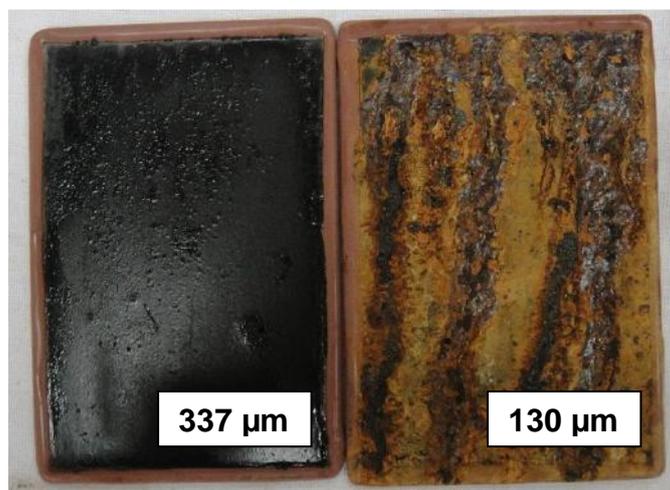


(e)



(f)

**Figura 2-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de névoa salina sem incisão após 2000 horas onde: (d) TETA, (e) PAnipol-F 10.Anidrido e (f) PAnipol-F 20.Anidrido.



(g)



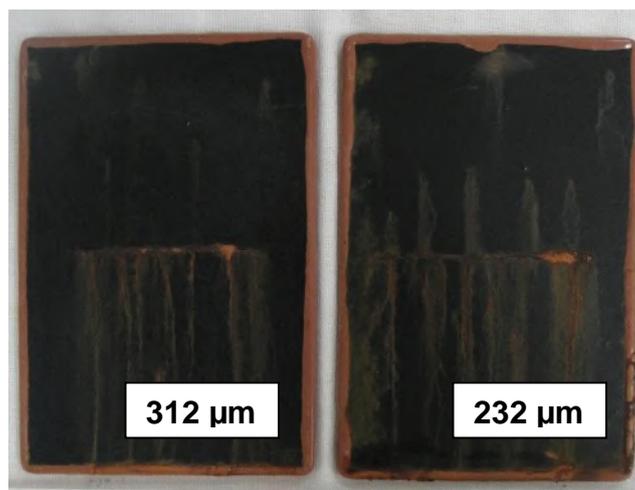
(h)



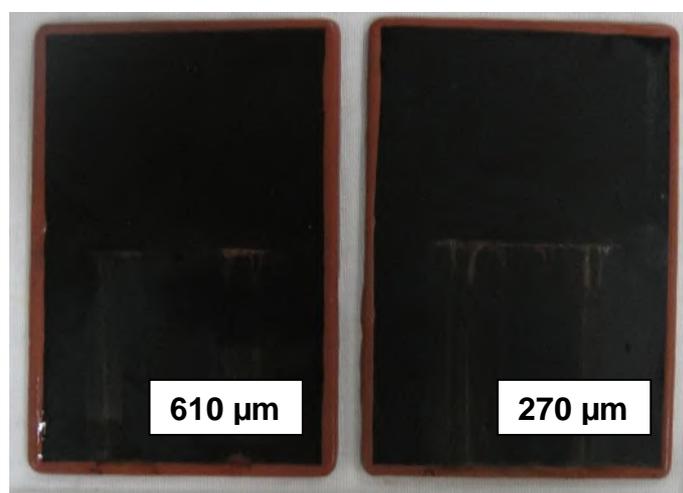
(i)

**Figura 3-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de névoa salina sem incisão após 2000 horas onde: (g) PANipol-F 30.TETA, (h) Anidrido e (i) Padrão N-2630.

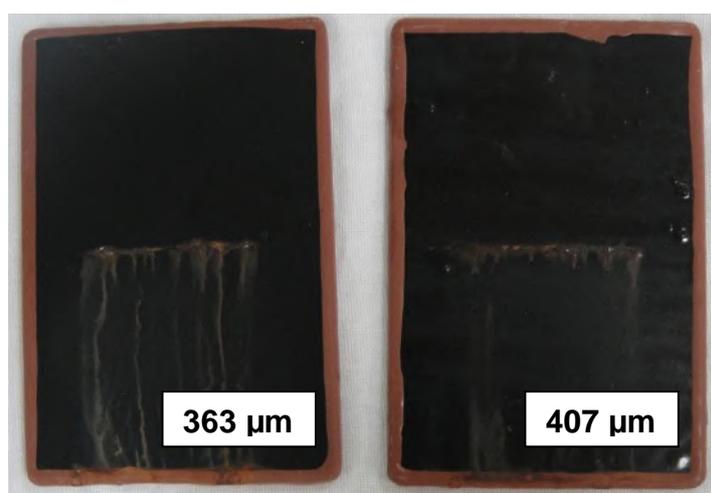
## Anexo B



(a)

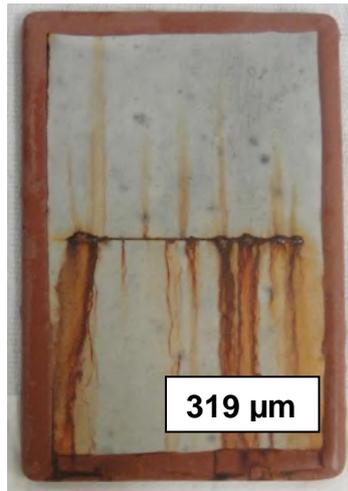


(b)

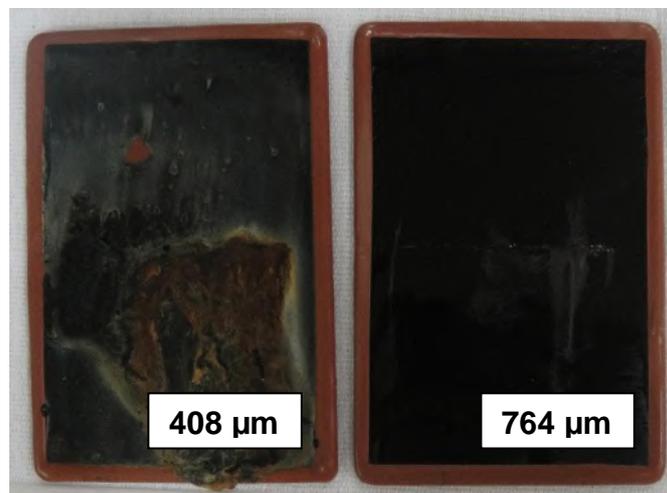


(c)

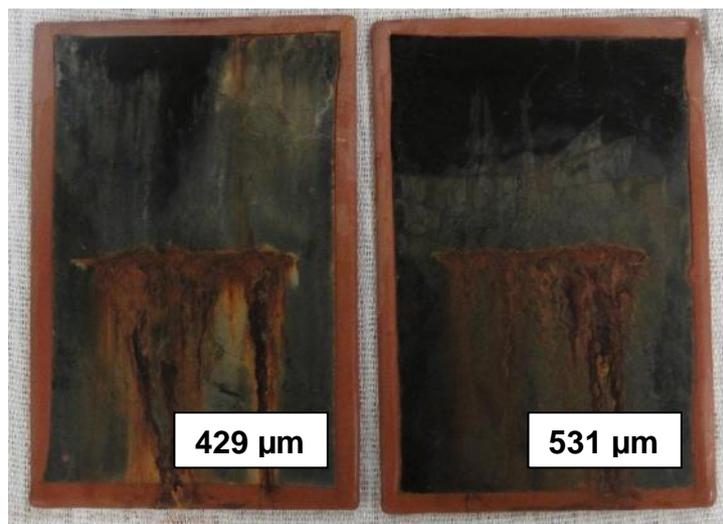
**Figura 1-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de névoa salina com incisão após 2000 horas onde: (a) PAnipol-F 10.TETA, (b) PAnipol-F 20.TETA e (c) PAnipol-F 30.TETA.



(d)

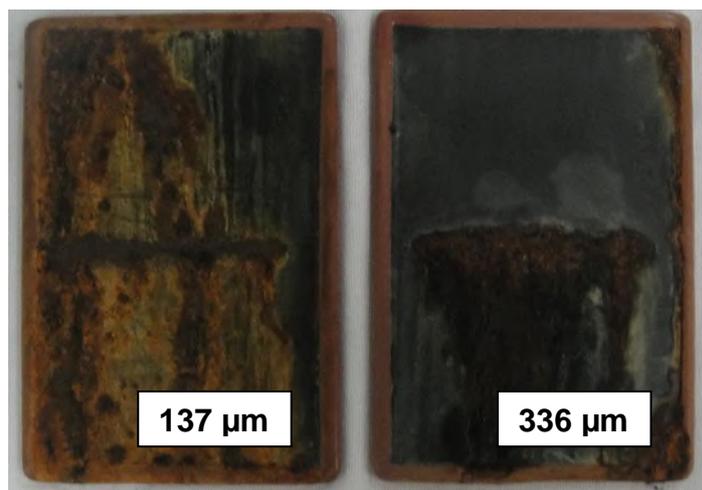


(e)

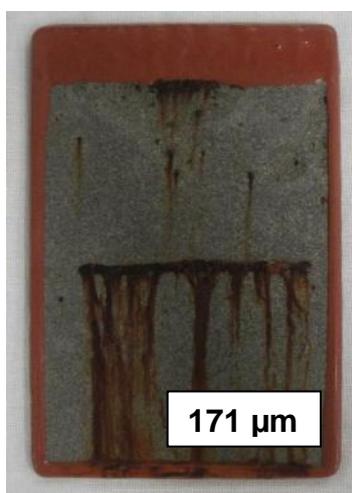


(f)

**Figura 2-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de névoa salina com incisão após 2000 horas onde: (d) TETA, (e) PAnipol-F 10.Anidrido e (f) PAnipol-F 20.Anidrido.



(g)



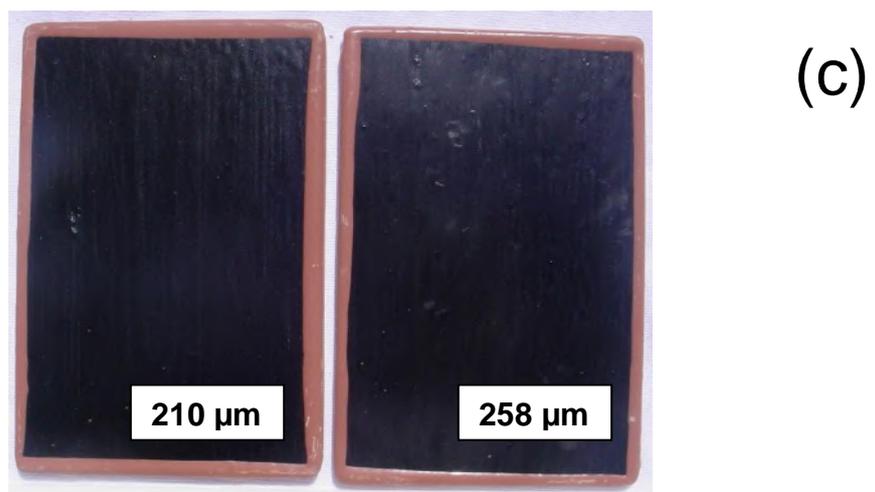
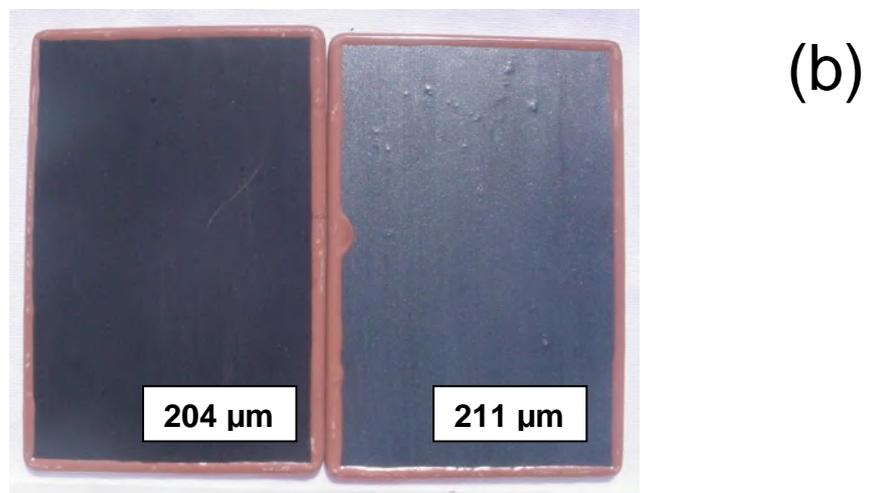
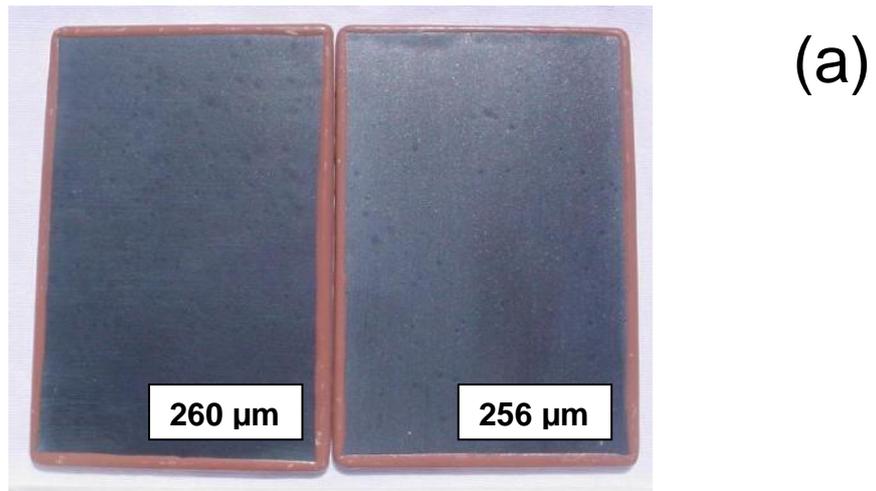
(h)



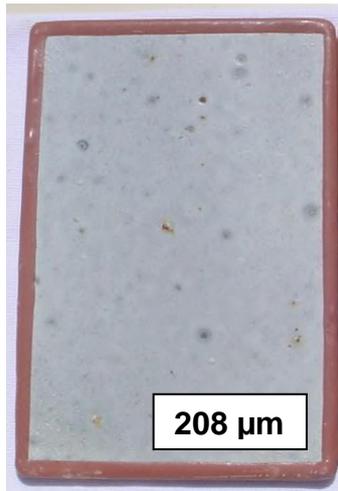
(i)

**Figura 3-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de névoa salina com incisão após 2000 horas onde: (g) PANipol-F 30.TETA, (h) Anidrido e (i) Padrão N-2630.

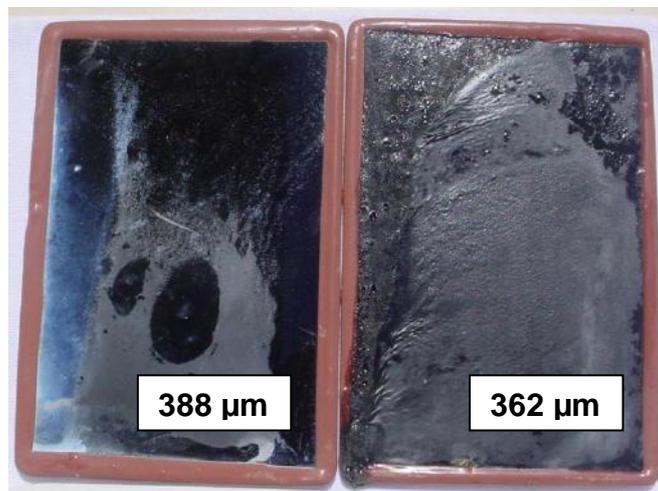
## Anexo C



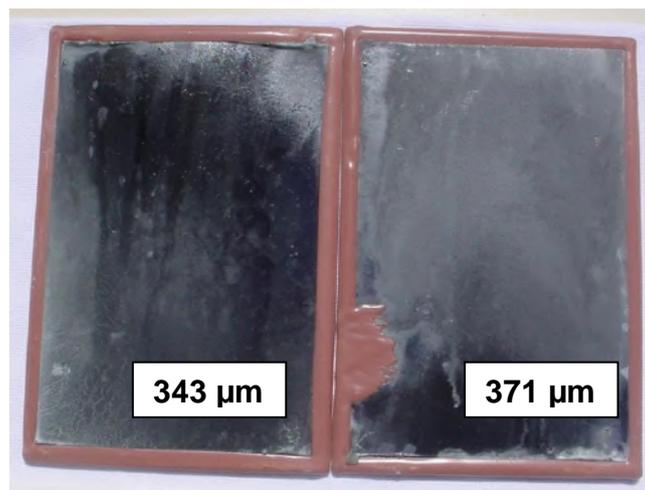
**Figura 1-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de umidade relativa após 2000 horas onde: (a) PAnipol-F 10.TETA, (b) PAnipol-F 20.TETA e (c) PAnipol-F 30.TETA.



(d)

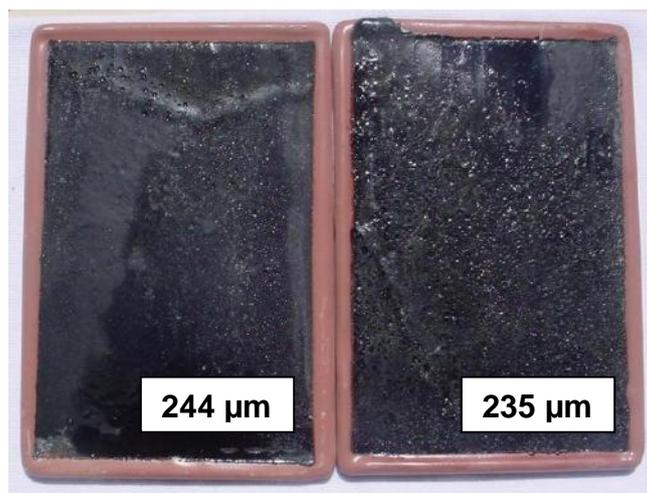


(e)



(f)

**Figura 2-** Fotos referentes ao ensaio de umidade relativa após 2000 horas onde: (d) TETA, (e) PAnipol-F 10.Anidrido e (f) PAnipol-F 20.Anidrido.



(g)



(h)



(i)

**Figura 3-** Fotos referentes ao ensaio de exposição de umidade relativa após 2000 horas onde: (g) PAnipol-F 30.TETA, (h) Anidrido e (i) Padrão N-2630.