

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Análise comparativa da eficiência da Polianilina utilizada como pigmento em tinta para proteção contra corrosão

^aA.L. Aravanis, ^bA.F. Baldissera, ^cC.A. Ferreira

Abstract

Organic coatings are widely studied and used for corrosion protection of the operating assets in various industrial branches. These coatings are obtained from special inks containing pigments that help protect metals against corrosion. A large portion of the pigments used has a high toxicity and are not environmentally friendly and are often prohibited their use on the market. An alternative proposal is the replacement of these pigments for conductive polymers such as polypyrrole and polyaniline (PAni). Several studies show that PAni can produce coatings with excellent protective properties. In this study the aniline is polymerized by direct emulsification method employing toluene as solvent and water. In this synthesis, PAni can be obtained in the solubility in solvent, facilitating their dispersion in the resin. Thus realized is a comparison of barrier property and adhesion of inks pigments PAni with the industrial finishing, applied on a metal substrate SAE1010. The results were satisfactory mainly to crash in two-component epoxy resin, which showed excellent adhesion and corrosion protection.

Keywords: Polyaniline, Coatings, Corrosion, Pigments

Resumo

Revestimentos orgânicos são amplamente estudados e utilizados para proteção anticorrosiva dos ativos operacionais em diversos ramos industriais. Estes revestimentos são obtidos a partir de tintas especiais contendo pigmentos que ajudam a proteger os metais contra corrosão. Uma grande parte dos pigmentos utilizados possui uma elevada toxicidade e não são ambientalmente amigáveis, sendo muitas vezes proibido seu uso no mercado. Uma alternativa proposta é a substituição desses pigmentos por polímeros condutores como o polipirrol e a polianilina (PAni). Diversos estudos realizados mostram que a PAni pode produzir revestimentos com excelentes propriedades protetoras. Neste estudo a anilina foi polimerizada pelo método de emulsão direta empregando tolueno como solvente e água. Nesta síntese, a PAni pode ser obtida solubilizada no solvente, facilitando sua dispersão na

^aMestrando-Eng. Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMAT/LAPOL

^bDoutorado-Eng. Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMAT/LAPOL

^cProfessor Doutor-Eng. Meteriais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMAT/LAPOL

resina. Dessa forma realizou-se uma comparação entre as propriedades de barreira e adesão das tintas com PANi e uma tinta de acabamento industrial, aplicadas sobre um substrato metálico SAE1010. Os resultados foram satisfatórios principalmente para PANi em resina epóxi bicomponente, que apresentou excelente adesão e proteção contra corrosão.

Palavras-chave: Polianilina, Revestimentos, Corrosão, Pigmentos.

Introdução

Os Polímeros intrinsecamente condutores, (PICs) devido às suas numerosas propriedades, podem ser empregados como revestimentos anticorrosivos.

Os PICs possuem uma condutividade que podem ser comparadas aos materiais metálicos semicondutores. Essa condutividade pode ser alcançada através de uma dopagem que estabelece uma oxidação da cadeia principal, diferentemente dos polímeros extrinsecamente condutores que conduzem eletricidade a partir da adição de uma carga condutora em sua matriz polimérica.

Foi relatado que o sal de emeraldina de polianilina-ácido dodecilbenzenosulfônico (PANi-DBSA) pode ser obtido a partir de um complexado em ácido protônico funcionalizado (DBSA) com água e solvente orgânico, tal como o tolueno, por uma técnica com uma etapa de polimerização em emulsão direta, melhorando a processabilidade e simplificando o processo de polimerização. O iniciador foi PSA (persulfato de amônia), que é solúvel no monômero. Por este método, tornou-se possível a polimerização de forma contínua e um melhor desempenho elétrico (até 5 S/cm), boa transmitância de luz (até 70% em 500nm de espessura) e morfologia mais homogênea. Essas propriedades foram observadas para a película de revestimento PANi-DBSA em comparação com a PANi preparada pela polimerização em emulsão por outros métodos

Quando utilizamos uma formulação de uma tinta com um sistema epóxi e a PANi-DBSA como componente ativo, teremos uma PANi-DBSA em solução atuando como um pigmento na resina básica. A PANi é um polímero condutor que é formado por moléculas que são caracterizadas por ligações duplas alternadas. Uma estrutura ressonante com deslocalização dos elétrons π podem transitar livremente quando são gerados sítios livres nas moléculas dos polímeros. Dessa forma, a tinta oferecerá um sistema de proteção anódica ao substrato.

Neste trabalho, o objetivo foi sintetizar a PANi-DBSA e formular tintas com resinas epóxi, bicomponente e monocomponente, e avaliar as propriedades de proteção contra corrosão e adesividade ao substrato metálico em comparação com a resina bicomponente pura e uma tinta de acabamento comercial. As espessuras dos filmes foram analisadas por um medidor BYKO test 7500. Os ensaios realizados foram FTIR, para avaliar a polimerização da PANi-DBSA no processo de emulsão e impedância eletroquímica, para avaliar e comparar a capacidade protetiva das tintas. As amostras foram submetidas a análise de adesão de acordo com a norma ABNT NBR 11003.

Metodologia

A polimerização da PANi/DBSA foi realizada em uma etapa onde foi adicionada 0.06 mol de anilina em uma emulsão previamente preparada com 200 mL de água destilada, 0.1 mol de DBSA (ácido dodecilbencenosulfônico) e 50 mL de tolueno, resfriados a 0°C. Após 1 h de agitação da mistura nestas condições, foi gotejado lentamente na solução, por um período de 1 h, 0.04 mol do iniciador PSA solubilizado em 50 mL de água. Em seguida a reação foi mantida por mais 5 h (Figura 1). Por fim, 200 mL de tolueno foram adicionados à solução para finalizar o processo de polimerização. Essa mistura foi deixada em repouso e após formar uma solução homogênea ocorreu a separação em duas fases: água e solvente. A PANi obtida, dopada com DBSA, permaneceu solubilizada na fase do solvente e o DBSA e o PSA não reagidos ficaram na fase da água (Figura 2).



Figura 1 - Polimerização da anilina por emulsão

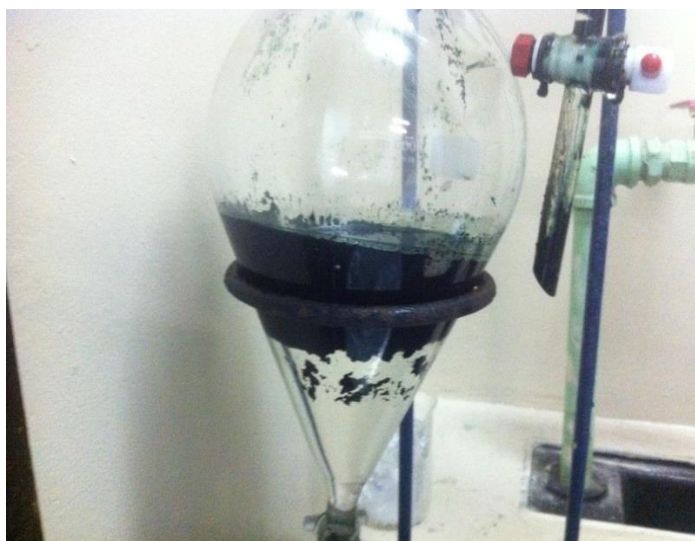


Figura 2 - Separação das fases PAni/solvente e Água/PSA

As tintas foram preparadas utilizando equipamento específico para esta finalidade e os componentes foram pesados conforme as formulações descritas na Tabela 1. A PAni foi dispersa nas resinas epóxi comerciais, monocomponente (ARALDITE 488N40) e bicomponente, ARALDITE 7071X75(EB), usando um dispersor DISPERMAT N1 (BYK Gardner), com um disco *Cowles* acoplado a uma velocidade de aproximadamente 3000 rpm durante 10 min. Como o pigmento já estava solubilizado não foi necessária etapa de moagem. A tabela com as tintas produzidas e os respectivos percentuais de PAni podem ser analisados abaixo.

Tinta	Resina Epoxi %	PAni %
1-EM	99	1
2-EM	95	5
3-EM	90	10
4-EB	99	1
5-EB	95	5
6-EB	90	10

- (a) EM = Resina epóxi monocomponente; EB = Resina EpoxiBicomponente.
- (b) A quantidade de PAni foi calculada considerando o teor de não voláteis da resina de acordo com a norma NBR 7340.

As placas foram desengraxadas e pintadas por um aplicador automático de filmes da marca AtomicFilmAplicator com haste de 100 μm . As placas foram feitas em duplicatas para análises de impedância e suas espessuras de filmes foram medidas com um medidor BYKO test 7500.

Também foi utilizada para análise comparativa uma tinta comercial. Foram pintadas quatro placas de um substrato metálico SAE1010, duas das chapas com a EB e duas com a mesma (EB) e mais um acabamento com uma resina de poliuretano (PU), denominadas (EB+PU).

A Figura 3 apresenta a célula montada, com as amostras em duplicatas, para análise de impedância.

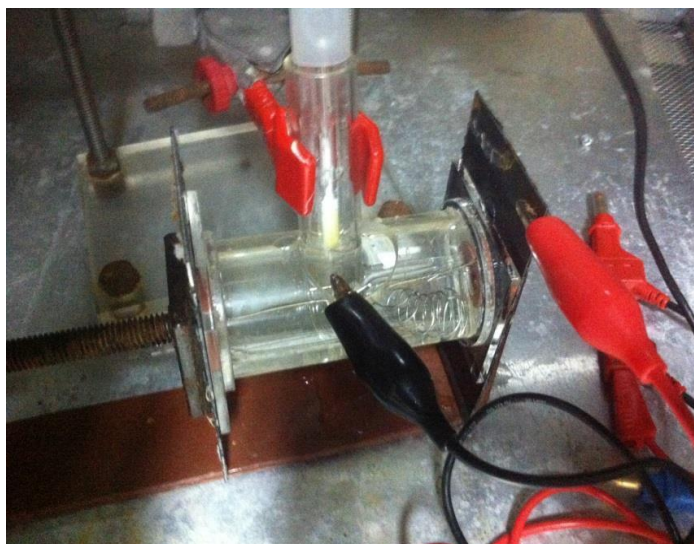


Figura 3 - Células em duplicatas para análise de impedância e polarização

O equipamento utilizado nos ensaios foi um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado e um fio de platina como contra-eletrodo. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 0.1M (pH 5,0) sendo que a área exposta do eletrodo foi de $0,785\text{cm}^2$. As medidas de EIE (impedância) foram realizadas no OCP, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. Logo após as amostras foram submetidas a análise de adesão de acordo com a norma ABNT NBR 11003. A espessura dos filmes foi medida com um medidor BYKO test 7500. Os ensaios realizados foram FTIR em um equipamento da marca Perkin Elmer do modelo Spectrum 1000.

Resultados e Discussões

FTIR

Esta técnica foi utilizada para avaliar se a anilina realmente polimerizou no processo de emulsão, através da análise das vibrações das ligações dos grupamentos da cadeia polimérica da PANi-DBSA. O resultado está exposto na Figura 4.

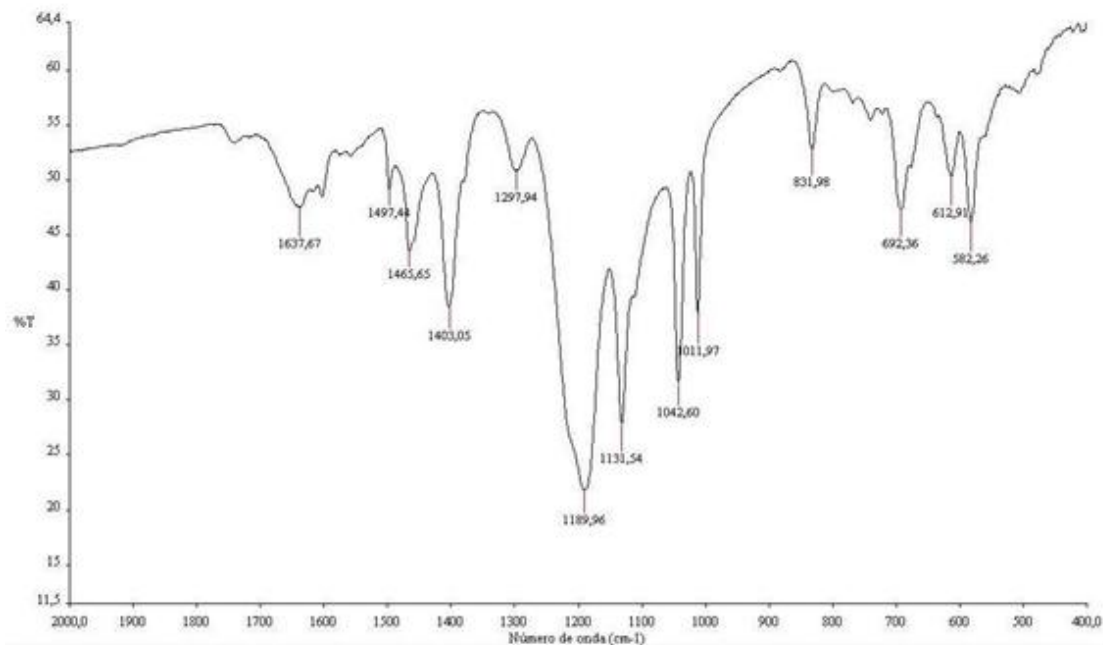


Figura 4 - Espectroscopia de infravermelho PANi/DBSA

Os picos entre 1400 e 1190cm^{-1} são atribuídos as vibrações das ligações C-N e deformação angular C-C.

O pico em torno de 1130cm^{-1} pode estar associado com alta condutividade elétrica e um alto grau de deslocalização de elétrons, uma vez que é atribuído a um plano que dobra vibração do C-H que é formado durante a protonação.

Picos por volta de 1465 e 1497cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide e benzenóide, respectivamente. Pode-se observar que o pico por volta de 1465cm^{-1} é mais intenso comparando a 1497cm^{-1} devido a maior energia das ligações. O nível de absorção da PANi pode ser qualitativamente estimado pela razão entre a intensidade das bandas de absorção do estiramento do anel quinóide e do estiramento do anel benzenóide. A razão igual a 1 desses picos corresponde a forma esmeraldina 50% oxidada. A razão apresentada pela PANi-DBSA utilizada neste trabalho foi de 0,97, ou seja, mais próxima da forma esmeraldina ideal de 50% oxidada.

O pico de 1.040cm^{-1} é atribuído a S = O, enquanto o pico de 1011cm^{-1} é atribuído a C-H alongamento de anéis benzeno da molécula de DBSA, utilizado como dopante e surfactante na reação.

A análise de espectroscopia demonstrou que houve a polimerização da anilina incorporação do DBSA em sua estrutura.

Espessuras

Espessuras de tintas medidas nas placas após a aplicação estão na tabela 2:

Tinta	Espessura micrômetros (μm)	Espessura (mil)
1-EM	28,45	1,12
2-EM- 2	41,40	1,63
3-EM- 3	39,62	1,56
4-EB-4	71,12	2,80
5-EB-5	108,46	4,27
6-EB-6	68,33	2,69
EB	144,01	5,67
EB+PU	208	8,20

De acordo com a tabela a tinta 2-EM apresentou um valor superior em espessura em relação as outras placas nas quais foi usada a mesma resina monocomponente com diferentes percentuais de PANi-DBSA.

A tinta bicomponente com PANi-DBSA que teve maior espessura foi a EB-5. As resinas bicomponentes ficaram visualmente mais viscosas e isso deixou o filme mais espesso quando aplicado sobre as placas.

As tintas EB e EB+PU apresentaram maior espessura que as tintas com PANi-DBSA, principalmente a EB+PU por possuir duas demãos de resinas viscosas.

Impedâncias

Foram apresentados ensaios de Impedâncias Nyquist para revestimentos com diferentes composições de PANi-DBSA.

Na impedância das resinas monocomponentes, nas primeiras 48 horas, notou-se uma curva de arco aberto para 2-EM e 1-EM, indicando uma resistência elétrica do filme é elevada e que o eletrólito ainda não atingiu a superfície do metal. A curva 3-EM apresentou um arco fechado e após 48 horas de imersão o eletrólito atingiu a superfície do eletrodo. O filme 2-EM possui a maior espessura em relação ao filme 1-EM que pode ser o responsável pela característica ainda mais capacitiva deste.

Os resultados da análise de impedância para as tintas monocomponentes, intervalo de 48 horas de imersão em NaCl com uma concentração 0,5 mol/l, podem ser analisados nas figura 5 abaixo.

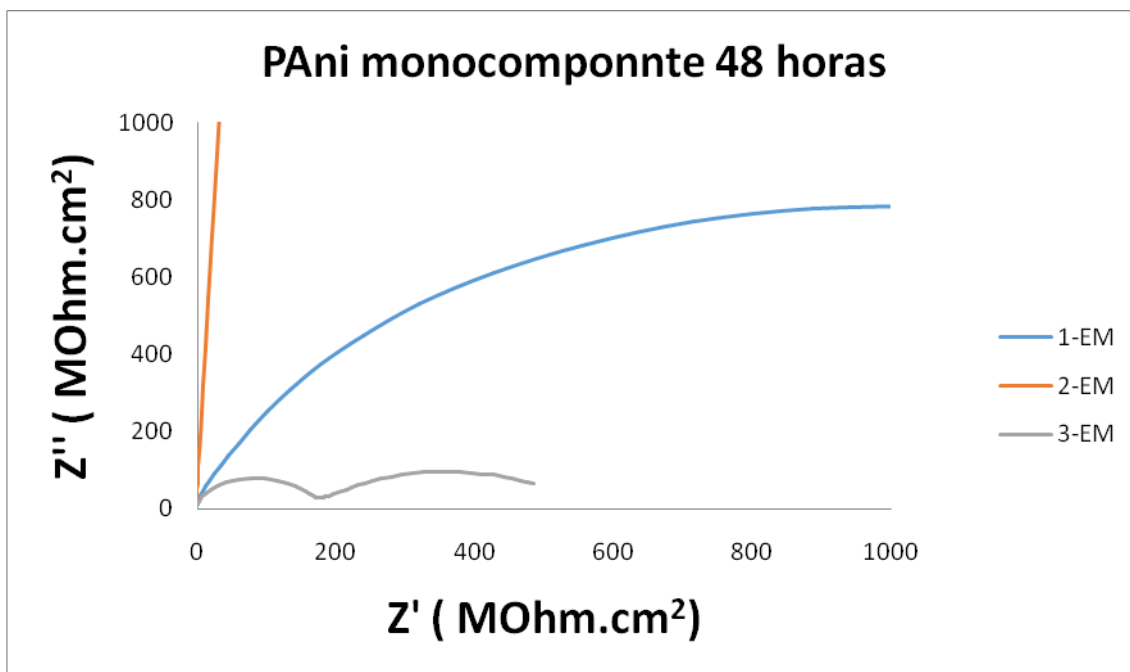


Figura 5 - Ensaio de Impedância por imersão em 48 horas para resinas monocomponentes

Após 78 horas as três resinas apresentaram resultados semelhantes em escalas muito menores da ordem de 16,02 MΩcm² diferentemente do ensaio de 48 horas em que resultou uma resistência elétrica com uma escala superior. Isso indica que o eletrólito atingiu o substrato metálico das placas com diferentes resinas neste intervalo de tempo, não importando o tamanho de suas espessuras. Os resultados das três resinas foram semelhantes neste ensaio.

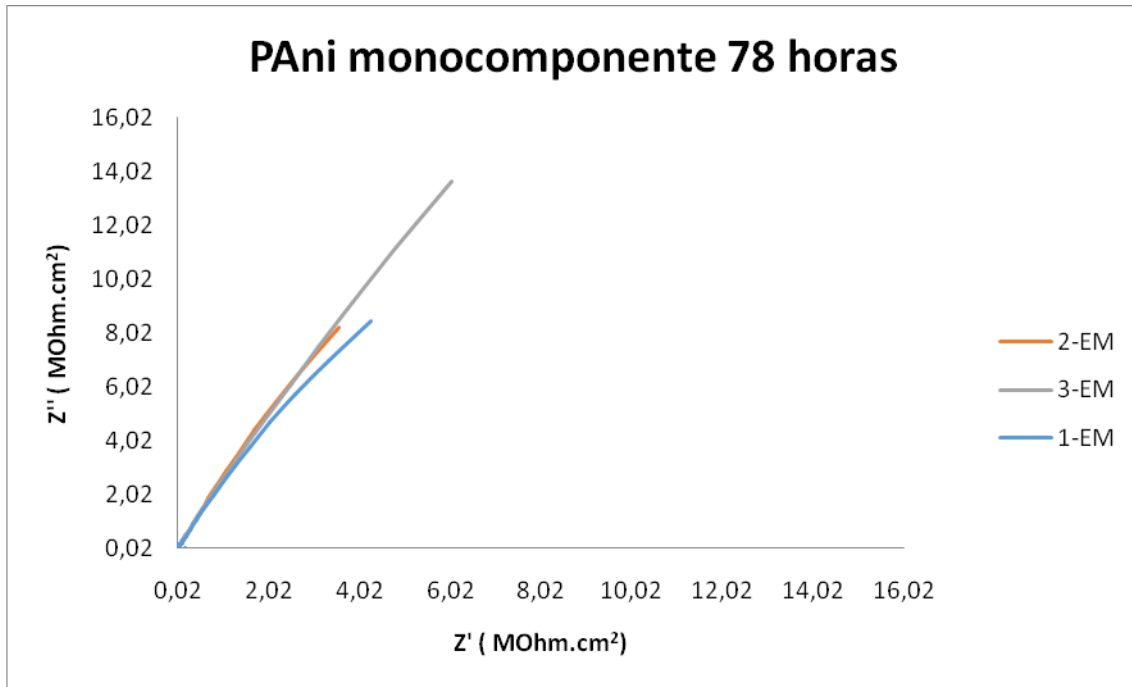


Figura 6 - Ensaio de Impedância por imersão em 78 horas para resinas monocomponentes

No ensaio de imersão em 48 horas, as resinas 4-EB e 5-EB apresentaram um comportamento predominantemente capacitivo, sendo que a resina 5-EB possui uma espessura de filme significativamente maior no substrato metálico. Já a resina EB, sem adição de PAni-DBSA, apresentou um arco fechado, mesmo a EB tendo uma espessura superior as tintas com PAni-DBSA, indicando que o eletrólito atingiu a superfície do eletrodo e o filme polimérico apresentou uma resistência elétrica de $1500 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ como exposto na figura 7.

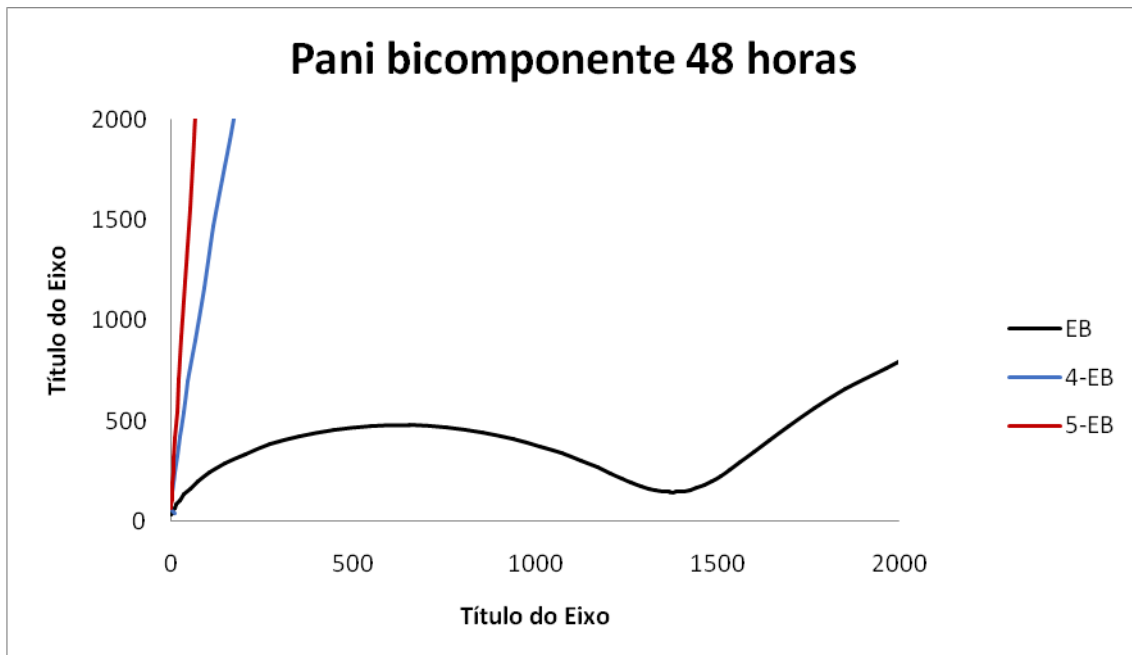


Figura 7 - Ensaio de Impedância por imersão em 48 horas para resinas 5-EB e 4-EB e EB

A figura 8 reforça em uma escala diferente os resultados da análise 5-EB e 4-EB demonstrando a característica capacitiva dessas curvas.

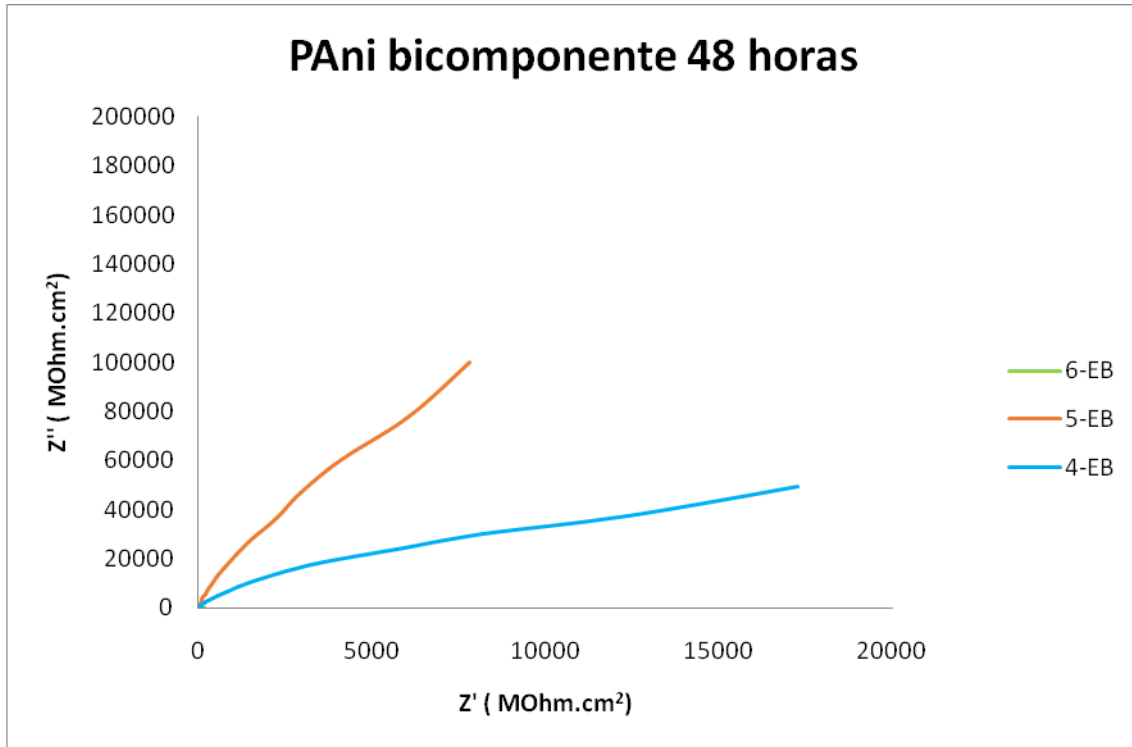


Figura 8 - Ensaio de Impedância por imersão em 48 horas para resinas 5-EB e 4-EB

A resina 6-EB apresentou uma curva de arco fechado e uma resistência elétrica da ordem de $110 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ com características protetivas inferiores as outras resinas, sendo que sua espessura é apenas 2 micrômetros inferior e resina 4-EB.

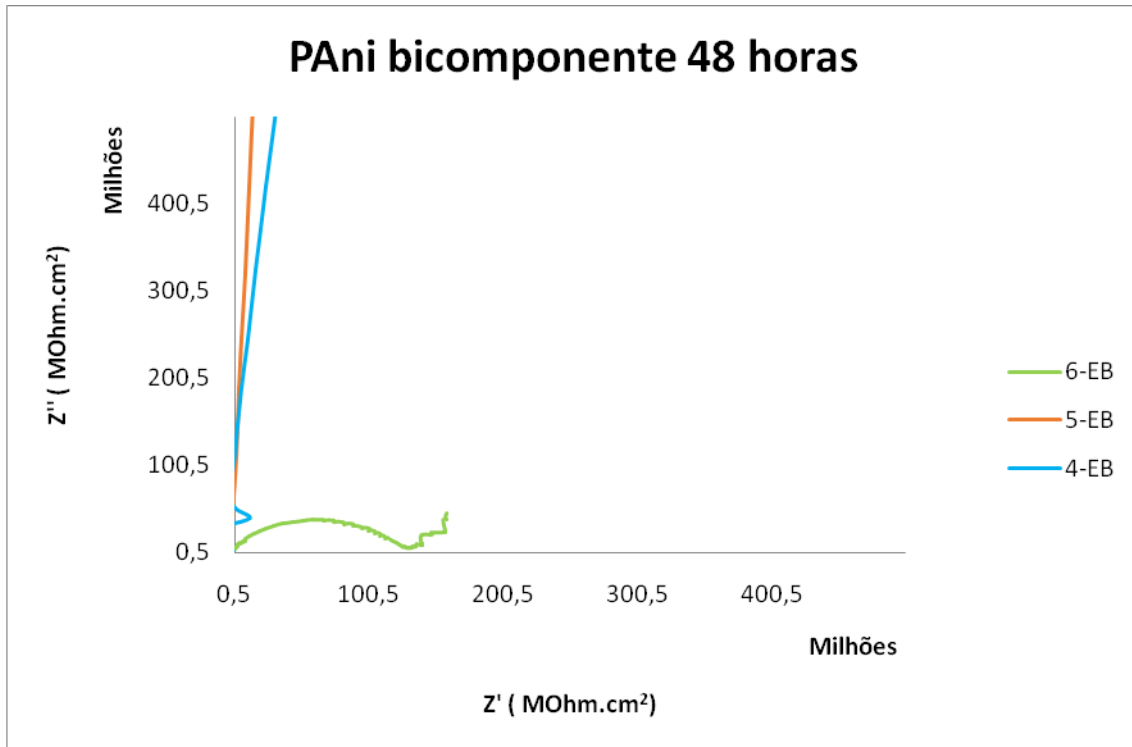


Figura 9 - Ensaio de Impedância por imersão em 48 horas para resinas 6-EB

Para o ensaio de 78 horas, a tinta 4-EB, apresentou uma curva capacitiva, demonstrando uma maior proteção do substrato ao eletrólito. A tinta 6-EB não teve a mesma eficiência que a 5-EB e a 4-EB sendo necessário mais um gráfico com escalas menores para análise de sua curva de impedância. A tinta EB apresentou uma resistência elétrica da ordem de 2005 MOhm.cm² mesmo tendo maior espessura que as tintas com PA尼-DBSA, o que indica uma ação do pigmento nas características anticorrosiva do revestimento.

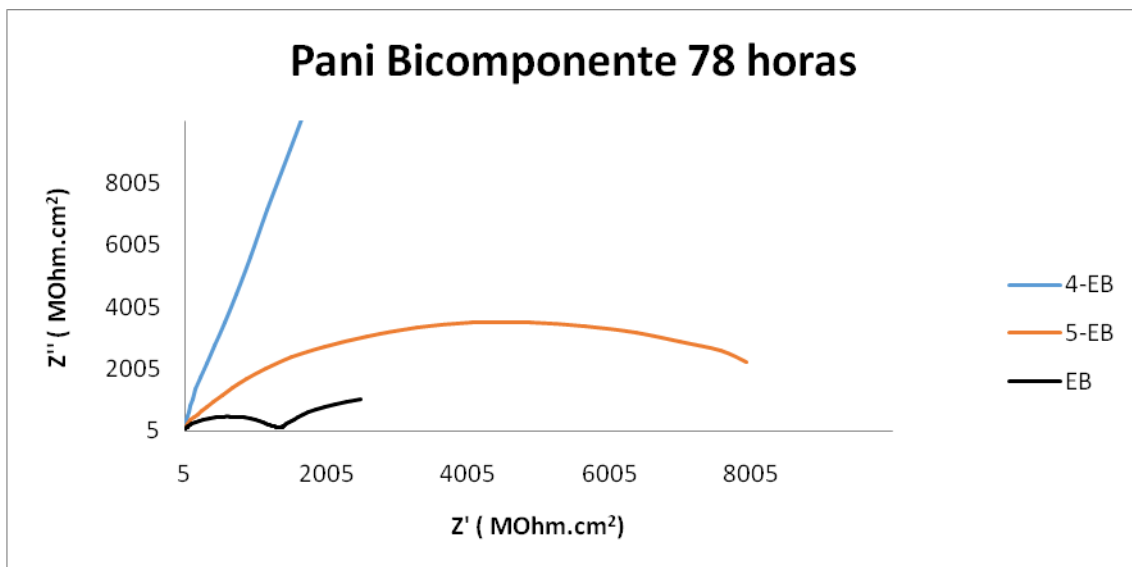


Figura 10 - Ensaio de Impedância por imersão em 78 horas para resinas EB 4-EB e 5-EB

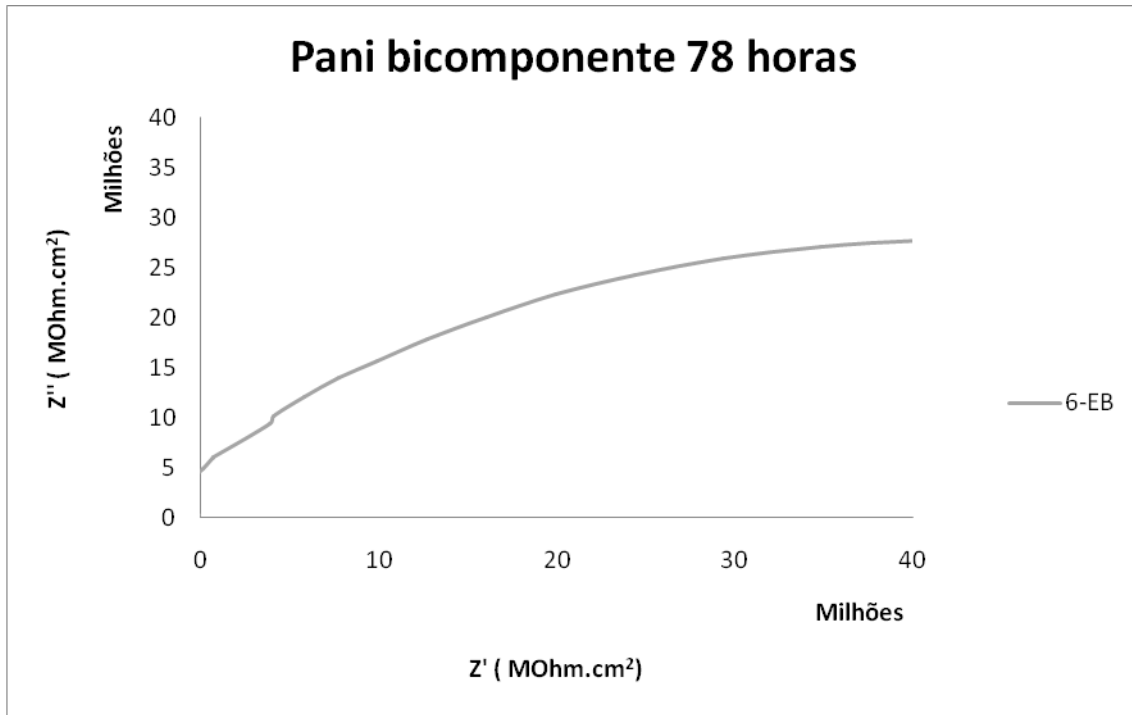


Figura 11 - Ensaio de Impedância por imersão em 78 horas para resina 6-EB

Uma tinta industrial, para efeito de análise comparativa, foi analisada por impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que, nas primeiras 48 horas, a EB apresentou uma curva menos capacitiva que a mesma resina com um revestimento superficial de uma tinta de poliuretano (EB+PU). Essa diferença pode estar associada a segunda demão da tinta de acabamento que resultou em uma espessura de superfície maior e assim aumentou a proteção por barreira.

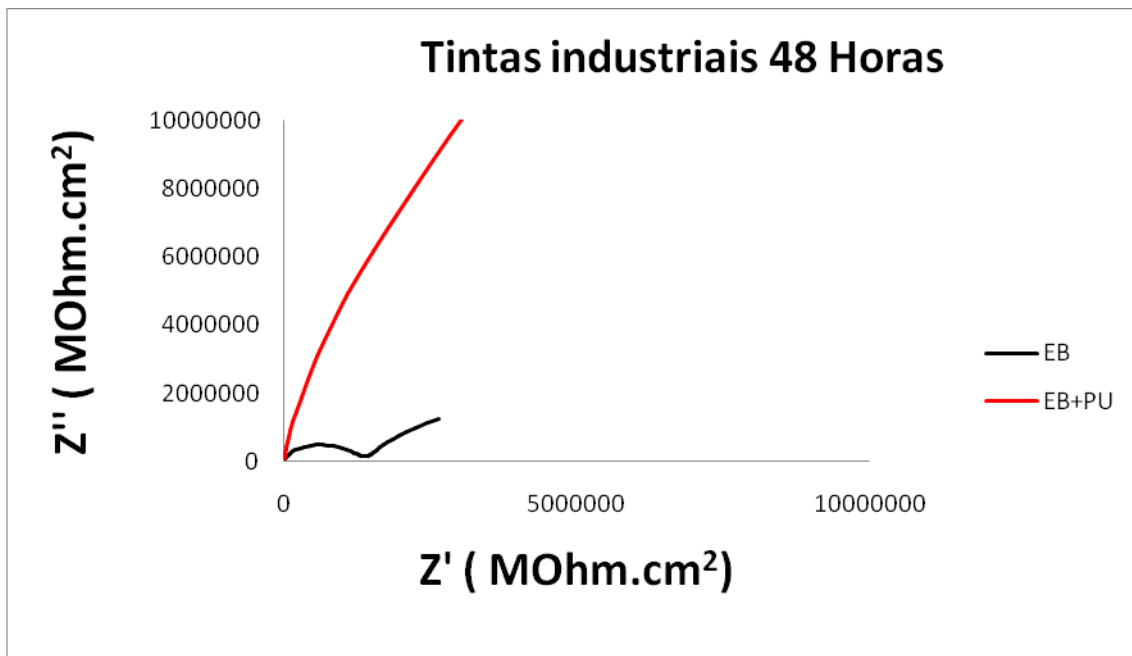


Figura 12 - Ensaio de Impedância por imersão em 48 horas para tintas industriais

As mesmas características se mantiveram para o ensaio em 78 horas. Demonstrando maior resistência eletroquímica da película com (EB+PU) em relação a EB sobre o substrato metálico.

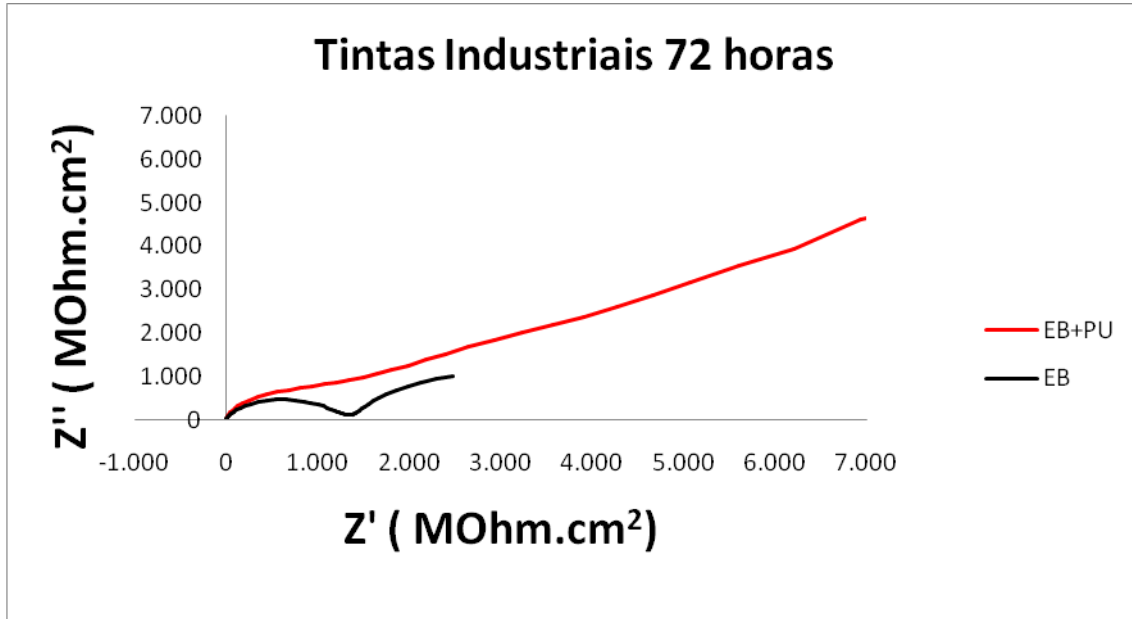


Figura 13 - Ensaio de Impedância por imersão em 78 horas para tintas industriais

As melhores tintas com os melhores desempenhos levando-se em conta a resina com curvas mais capacitivas bicomponente e monocomponente foram 4EB e 2EM. A EB+PU também foi comparada as resinas com os melhores resultados nas figuras 11, 12 e 13.

De acordo com as avaliações dos resultados de impedância realizadas em todas as tintas tem-se determinado que nas primeiras 48 horas as tintas 2-EM, 4EB e EB+PU apresentaram uma curva de arco aberto, como já mencionado, demonstrando que nesse intervalo de tempo ambas possuem uma resistência elétrica do filme elevada.

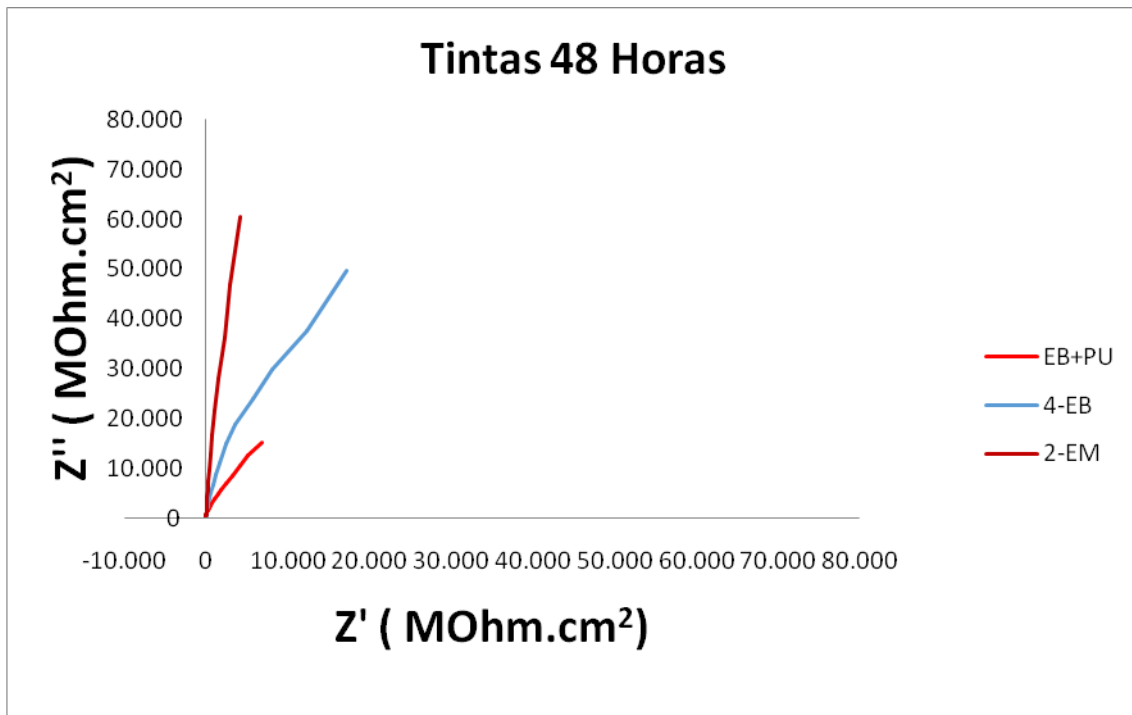


Figura 14 - Ensaio de Impedância por imersão em 48 horas para tintas EB+PU, 4-EB e 2-EM

Após 78 horas as resinas quem apresentaram um arco aberto foram a 4-EB e a EB+PU, sendo que a resina 4-EB possui uma curva mais capacitiva que a resina EB+PU. Também deve-se ressaltar que a tinta EB+PU possui uma espessura superior a tinta 4-EB, o que torna a PANi-DBSA mais interessante ainda quando usada como pigmento na resina epóxi para proteção anticorrosiva.

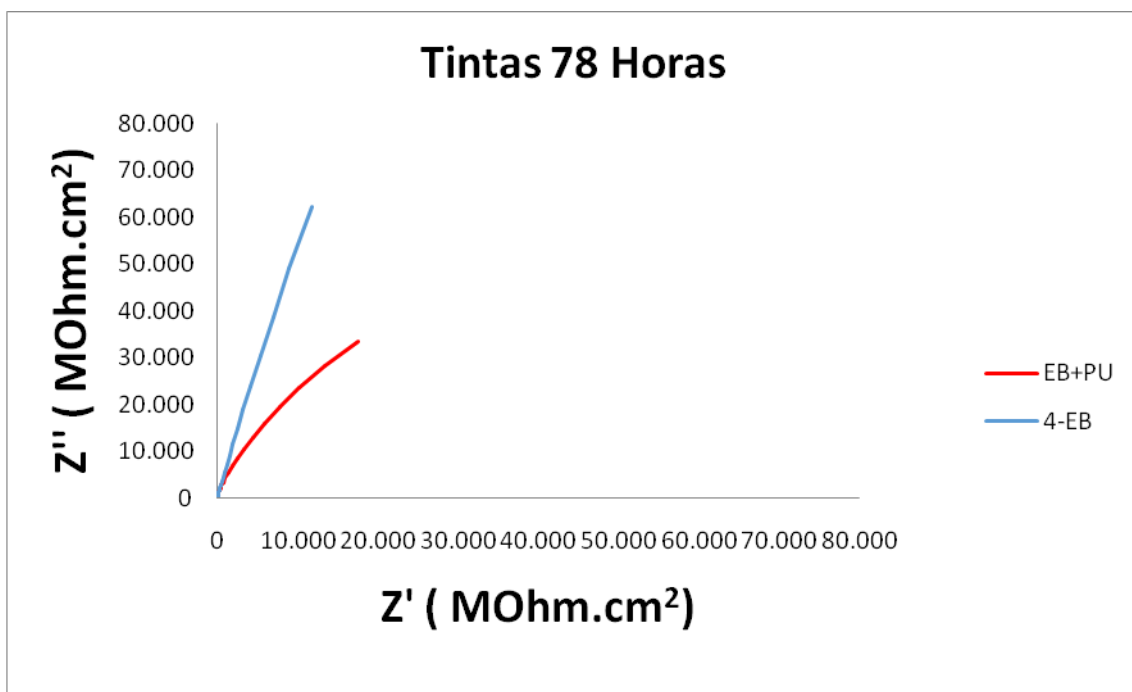


Figura 15 - Ensaio de Impedância por imersão em 78 horas para tintas EB+PU e 4-EB

A resina 2-EM precisou de um gráfico em escalas da ordem de 10MOhm.cm^2 para ser analisada e apresentou uma curva com uma resistência de menor ordem.

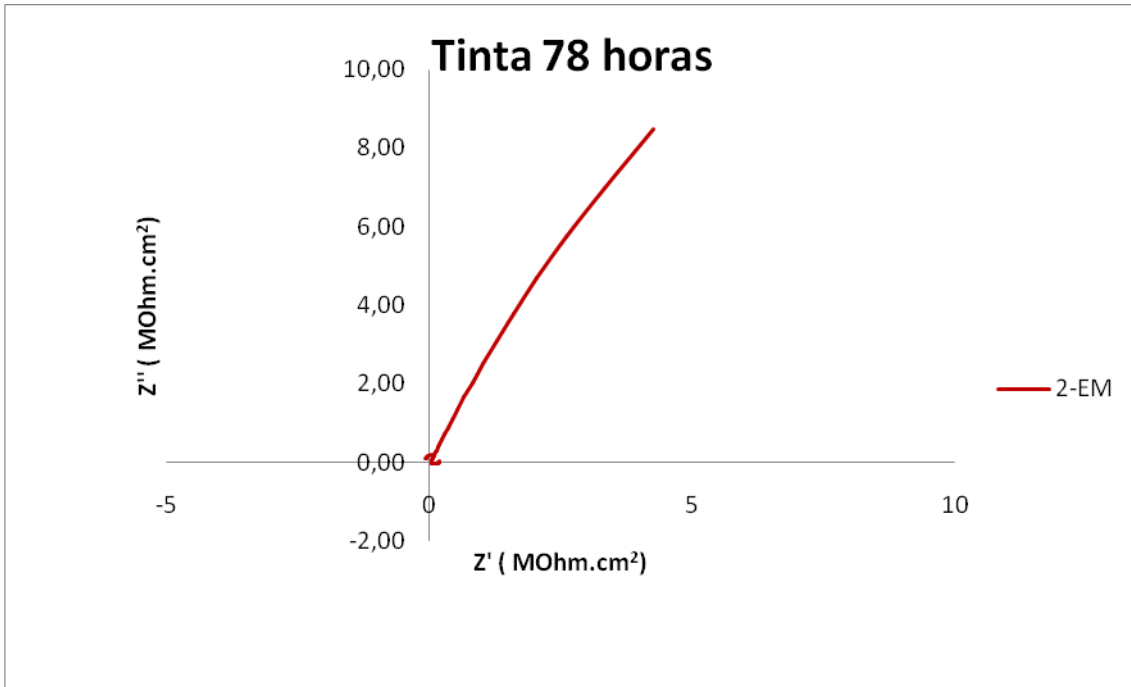


Figura 16 - Ensaio de Impedância por imersão em 78 horas para tinta 2-EM

Aderência

Tabela 3: Adesão

Tintas	Adesão
EM-1	GR4
EM-2	GR4
EM-3	GR4
EB-4	GR0
EB-5	GR0
EB-6	GR0
EPOXI	GR0
EPOXI+PU	GR0

A tabela 3 mostra que os piores resultados dos testes de aderência foram registrados pelas amostras preparadas com resina monocomponente, nos quais os filmes foram totalmente arrancados no teste. As demais amostras apresentaram aderência grau GR0.

Conclusão

A polianilina pode ser obtida a partir de um complexado em ácido protônico funcionalizado (DBSA) com água e solvente orgânico, tal como o tolueno, por uma técnica com uma etapa de polimerização em emulsão direta. Resultando em uma PANi diluída em um solvente o que facilita a dispersão desta em uma resina polimérica. A análise de impedância apresentou curvas mais capacitivas para as resinas bicomponentes em períodos de tempo maiores de imersão em solução salina. A resina com 1% PANi (4-EB) proporcionou melhores resultados que a resina virgem bicomponente e as outras resinas mais pigmentadas com PANi mesmo tendo uma menor espessura. A tinta 4-EB ofereceu uma curva mais capacitiva em um período de imersão mais longo que a tinta industrial com acabamento. As resinas bicomponentes tiveram uma maior aderência aos substrato que as monocomponentes devido ao sistema de cura da própria resina. Dessa forma concluímos que a ação da PANi como pigmento eleva a eficiência anticorrosiva das tintas base epóxi.

Referências

- (1) Junior, William D. Callister. **Fundamentos de ciência e engenharia de materiais - uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro : LTC, 2006.
- (2) Jorge M. R. Fazenda. **Tintas e Vernizes: Ciências e Tecnologia** . Rio de Janeiro V.1 Editora ABRAFATI
- (3) Biasoto Mano E. Mendes L. **Introdução a Polímeros**. São Paulo V.1: LTC, 2007
- (4) Baldissera A. Tese Doutorado: **Desenvolvimento de tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas**. Porto Alegre 2008 – UFRGS
- (5) Verges G. Tese Doutorado: **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. São Paulo 2011 – USP
- (6) Meneguzzi A. Tese Doutorado: **Eletrosíntese de filmes de polímeros a partir de naftilami-nas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química aplicação na proteção contra a corrosão**. Porto Alegre 2000 - UFRGS
- (7) Santos A. Tese Doutorado: **Análise por Impedância eletroquímica do conjunto de eletro-dos/membrana (MEA) de células a combustível e membrana polimérica**. São Paulo 2011 - USP

- (8) Kim A, Kom J, e ihm J. **Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline pre-pared by one step emulsion polymerization** . Jorunal ELSEVIER
- (9) A.F. Baldissera, C.A. **Ferreira Coatings based on electronic conducting polymers for corro-sion protection of metals**. Journal ELSEVIER Porto Alegre 2012
- (10)Luíz Henrique C. Maltoso. **Polianilina síntese estrutura e propriedades**. Editora Química Nova São Paulo 1995
- (11)Capek I, Potisk P. **Microemulsion and emulsion polymerization of butyl acrylate. I. Effect of the initiator type and temperature**. Eur Polym J 1995;31:1269–77
- (12)Vidotto G, Crosato-Arnaldi A, Talamini G. **Polymerization of acrylonitrilein the presence of different solvents**. Makromol Chem Phys 1969;122:91-104.
- (13)Gowariker VR, Viswanathan NV, Sreedhar J. **Polymer science**. New Delhi, India: New Age International (P) Limited; 1996. p. 73
- (14)Osterholm JE, Cao Y, Klavetter F, Smith P. **Emulsion polymerizationof aniline**. **Polymer** 1994;35:2902-6.
- (15)Kinlen PJ, Liu J, Ding Y, Graham CR, Remsen EE. **Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline**. **Macromolecules** 1998;31:1735-44