

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

**DESENVOLVIMENTO DE TINTA *ANTIFOULING* NÃO-CONVENCIONAL PARA
PROTEÇÃO DE EMBARCAÇÕES E ESTRUTURAS METÁLICAS**

Alessandra Fiorini Baldissera

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

**DESENVOLVIMENTO DE TINTA *ANTI*FOULING NÃO-CONVENCIONAL PARA
PROTEÇÃO DE EMBARCAÇÕES E ESTRUTURAS METÁLICAS**

Alessandra Fiorini Baldissera

M.Sc. em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2008

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGEM – UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Sandra Einloft (Faculdade de Química – PUCRS)

Prof^a. Dr^a. Roselena Faez (UNIFESP)

Prof. Dr Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais, *Gilmar e Isabel*, pelo amor, compreensão e segurança a mim proporcionados. *Amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram para o sucesso deste trabalho, o meu profundo agradecimento.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, responsável pelo Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL/UFRGS, pela orientação, apoio e confiança na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. André Margailan, do Institut des Sciences de Toulon et du Var – França, por me acolher em seu grupo de pesquisa.

Aos amigos e colegas do MAPIEM (Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin), em especial *Claire Martin*, pela ajuda e pelos momentos de alegre convivência.

Aos amigos e colegas, que continuam ou já partiram da sala 117 do LAPOL, em especial *Bianca, Cristina, Isadora, Luís “Bambam”, Tiago, Paulo e Márcia*, pelo auxílio, carinho e também pelas boas risadas.

Às bolsistas de iniciação científica Daniela e Karine que tanto me ajudaram no complemento deste trabalho.

Às meninas da Análise Térmica, em especial Micheli, e aos demais colegas do LAPOL e LACOR que sempre se mostraram a disposição para ajudar.

Ao meu amor Rodrigo, que compartilhou comigo todos os (muitos) bons e (poucos) maus momentos durante a elaboração deste trabalho.

Aos colegas da TRANSPETRO/Imbé, CORSAN/Canoas e SAVA Clube/Porto Alegre, por auxiliar e disponibilizar o local para a realização dos ensaios de imersão *in situ* das minhas amostras.

À UFRGS, PPGEM, CNPq, CAPES, FAPERGS e toda sociedade brasileira pelo suporte técnico e financeiro.

Trabalhos publicados durante doutoramento (09/2004 – 08/2008)

Artigo em periódico

“Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent.” *Electrochimica Acta* (2008)

Artigo submetido.

Trabalho completo em evento

“Utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar o desempenho de revestimentos à base de borracha clorada contendo PANi como pigmento anticorrosivo.” In: 18º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas/PE.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XVIII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	21
2 OBJETIVOS.....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1 TINTAS <i>ANTIFOULING</i>	24
3.2 POLÍMEROS CONDUTORES.....	35
3.2.1 Polianilina e derivados.....	37
3.2.2 Revestimentos contendo polímeros condutores eletrônicos.....	42
3.3 PVC E TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS PROTETORES	43
3.3.1 Concentração volumétrica de pigmentos.....	43
3.3.2 Ensaio de aderência.....	44
3.3.3 Ensaio de câmara úmida.....	45
3.3.4 Ensaio de névoa salina.....	45
3.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	47
4.2 TINTAS COMERCIAIS.....	47
4.3 SÍNTESE DA POLIANILINA.....	48
4.3.1 Sulfonação da polianilina (SPAN).....	48
4.4 PREPARAÇÃO DAS TINTAS.....	49
4.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	51
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
4.6.1 Espectroscopia infravermelho.....	51
4.6.2 Condutividade elétrica.....	51

4.6.3	Análise termogravimétrica.....	53
4.6.4	Medidas de espessura dos filmes.....	53
4.6.5	Medidas de viscosidade.....	53
4.6.6	Ensaio de névoa salina.....	53
4.6.7	Teste de aderência.....	54
4.6.8	Testes de erosão.....	54
4.6.8.1	Imersão em modo estático.....	55
4.6.8.2	Imersão em modo dinâmico.....	55
4.6.9	Ensaio de lixiviação.....	56
4.6.10	Análise do comportamento <i>antifouling</i> das tintas.....	57
4.6.11	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA E SEUS DERIVADOS.....	59
5.1.1	Caracterização dos polímeros condutores.....	59
5.1.1.1	Medidas de condutividade elétrica.....	59
5.1.1.2	Espectroscopia infravermelho.....	60
5.1.1.3	Análise termogravimétrica.....	61
5.2	PROCESSAMENTO DAS TINTAS.....	63
5.2.1	Revestimentos à base de resina epóxi bicomponente.....	64
5.2.1.1	Obtenção dos revestimentos e caracterização.....	66
5.2.1.1.1	<i>Ensaio de névoa salina</i>	66
5.2.1.1.2	<i>Análise do comportamento antifouling dos revestimentos</i>	68
5.2.1.1.2.1	<u>Teste na água do rio Tramandaí, Imbé – RS</u>	69
5.2.1.1.2.2	<u>Teste na água do lago Guaíba</u>	77
5.2.2	Revestimentos à base de resina epóxi monocomponente.....	82
5.2.2.1	Obtenção dos revestimentos e caracterização.....	85
5.2.2.1.1	<i>Ensaio de névoa salina</i>	85
5.2.2.1.2	<i>Espectroscopia infravermelho</i>	87
5.2.2.1.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	88
5.2.2.1.4	<i>Teste de aderência</i>	90
5.2.2.1.5	<i>Testes de erosão</i>	93
5.2.2.1.5.1	<u>Imersão em modo estático</u>	93
5.2.2.1.5.2	<u>Imersão em modo dinâmico</u>	95

5.2.2.1.6 <i>Análise do comportamento antifouling dos revestimentos</i>	97
5.2.2.1.6.1 <u>Teste na água do rio Tramandaí, Imbé – RS</u>	97
5.2.2.1.6.2 <u>Teste no mar Mediterrâneo, Toulon – França</u>	116
5.2.2.1.7 <i>Ensaio de lixiviação</i>	126
5.2.2.1.8 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	128
6 CONCLUSÕES	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos estágios de formação do <i>biofouling</i>	24
Figura 2 – Estrutura química dos biocidas: (a) TBT; (b) Irgarol 1051; (c) Diuron; (d) SeaNine 211; (e) Diclofluanide; (f) Piritionato de zinco; (g) Clorotalonil.....	28
Figura 3 – Ilustração esquemática (corte transversal) do comportamento de um sistema <i>antifouling</i> exposto à água do mar.....	29
Figura 4 – Mecanismos de funcionamento e taxas de liberação de biocida de tintas <i>antifouling</i> : (a) <i>self-polishing</i> contendo estanho (TBT-SPC), (b) de matriz insolúvel e (c) de matriz solúvel.....	31
Figura 5 – Distribuição de biocidas na seção transversal da tinta, após 36 semanas de imersão (1) tolifluanide e (2) óxido cuproso.....	34
Figura 6 – Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades.....	36
Figura 7 – Estrutura genérica da polianilina.....	37
Figura 8 – Estruturas da polianilina nos principais estados de oxidação, onde C ⁻ é o contra íon dopante.....	38
Figura 9 – Dopagem da polianilina base esmeraldina pelo ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA).....	39
Figura 10 – Fórmula estrutural da polianilina auto-dopada.....	41
Figura 11 – Efeitos da variação da concentração em volume de pigmentos (PVC).....	44
Figura 12 – Amostra de aço revestido com polianilina após ensaio de aderência.....	45
Figura 13 – Seqüência das etapas que envolvem a obtenção da polianilina, dopagem e sulfonação.....	49
Figura 14 – (a) Dispensor; (b) Reator encamisado e disco <i>Cowles</i>	50
Figura 15 – Turbo-eroder.....	56
Figura 16 – Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação.....	57

Figura 17 – Local de imersão das placas em ambiente marinho.....	58
Figura 18 – Espectros de infravermelho (a) PANi EB; (b) PANi/HCl; (c) PANi/DBSA; (d) SPAN.....	60
Figura 19 – Curvas TGA da PANi EB, PANi/HCl, PANi/DBSA e SPAN.....	62
Figura 20 – Concentração em volume de pigmentos (PVC) médio para as tintas preparadas.....	66
Figura 21 – Placas de aço (a) após o filme seco; (b) após 1536 h no ensaio de névoa salina.....	68
Figura 22 – Estrutura de plástico com as placas de aço revestidas, após uma semana de imersão em ambiente marinho.....	70
Figura 23 – Aspecto das placas de aço 1 a 3 revestidas com tintas comerciais imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10 ^a semana; (b) 21 ^a semana; (c) 36 ^a semana.....	71
Figura 24 – Aspecto da placa de aço 4 revestida com a T1-EB imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 4 ^a semana; (b) 6 ^a semana; (c) 8 ^a semana; (d) 10 ^a semana.....	72
Figura 25 – Aspecto da placa de aço 5 revestida com a T1-EBPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 4 ^a semana; (b) 6 ^a semana; (c) 8 ^a semana; (d) 15 ^a semana.....	73
Figura 26 – Aspecto da placa de aço 6 revestida com a T3-EBPANiHCl imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 3 ^a semana; (b) 4 ^a semana; (c) 6 ^a semana; (d) 8 ^a semana.....	74
Figura 27 – Aspecto da placa de aço 7 revestida com a T3-EBPANiHCl imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 3 ^a semana; (b) 4 ^a semana; (c) 6 ^a semana; (d) 8 ^a semana.....	75
Figura 28 – Aspecto da placa de aço 8 revestida com verniz imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 2 ^a semana; (b) 4 ^a semana; (c) 6 ^a semana; (d) 8 ^a semana.....	76
Figura 29 – Estruturas de plástico com as placas.....	78

Figura 30 – Aspecto das placas de aço 9 a 11 revestidas com tintas comerciais imersas na água do lago ao longo do tempo (a) 18 ^a semana; (b) 43 ^a semana; (c) 68 ^a semana.....	79
Figura 31 – Aspecto das placas de aço 12 a 14 revestidas com a T1-EB (Placa 12), T3-EBPAniHCl (Placa 13) e Primer (Placa 14) imersas na água do lago ao longo do tempo (a) 10 ^a semana; (b) 28 ^a semana; (c) 68 ^a semana.....	80
Figura 32 – Aspecto da parte de trás das placas de aço 12 e 14, revestidas somente com Primer, após 68 semanas de imersão.....	81
Figura 33 – Concentração em volume de pigmentos (PVC) médio para as tintas preparadas.....	83
Figura 34 – Placas de aço (a) após o filme seco; (b) após 672 h no ensaio de névoa salina.....	86
Figura 35 – Espectros de infravermelho (a) Resina Epóxi; (b) Resina Epóxi + PAni/DBSA + Cu ₂ O; (c) PAni/DBSA.....	87
Figura 36 – Curvas TGA da Resina Epóxi, T1-EM, T4-EMPAniDBSA e T5-EMSPANPy.....	89
Figura 37 – Teste de aderência para os revestimentos (a) Primer; (b) T1-EM; (c) T1-EMPy; (d) T2-EMPAniEBPy; (e) T3-EMPAniHCIPy; (f) T4-EMPAniDBSAPy; (g) T5-EMSPAN; (h) TI.....	92
Figura 38 – Placas revestidas com (a) Resina Epóxi; (b) T1-EM; (c) T1-EMPy; (d) T2-EMPAniEB; (e) T2-EMPAniEBPy; (f) T3-EMPAniHCl; (g) T3-EMPAniHCIPy; (h) T4-EMPAniDBSA; (i) T4-EMPAniDBSAPy; (j) T5-EMSPAN; (k) T5-EMSPANPy utilizadas no ensaio de erosão estática.....	93
Figura 39 – Variação de massa dos revestimentos durante ensaio de imersão em modo estático.....	94
Figura 40 – Revestimentos Resina Epóxi, T1-EM, T3-EMPAniHCl e M150 (a) antes do ensaio; (b) após 576 h de imersão em modo dinâmico.....	96
Figura 41 – Aspecto da placa de aço 15 revestida com Primer imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 2 ^a semana; (b) 4 ^a semana; (c) 6 ^a semana; (d) 9 ^a semana.....	99

Figura 42 – Aspecto da placa de aço 16 revestida com a T1-EM imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 6ª semana; (b) 9ª semana; (c) 13ª semana; (d) 18ª semana.....	100
Figura 43 – Aspecto da placa de aço 17 revestida com a T1-EMPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 8ª semana; (b) 15ª semana; (c) 24ª semana; (d) 45ª semana.....	101
Figura 44 – Aspecto da placa de aço 18 revestida com a T2-EMPAniEB imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 6ª semana; (b) 11ª semana; (c) 20ª semana; (d) 24ª semana.....	103
Figura 45 – Aspecto da placa de aço 19 revestida com a T2-EMPAniEBPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 9ª semana; (b) 20ª semana; (c) 33ª semana; (d) 41ª semana.....	104
Figura 46 – Aspecto da placa de aço 20 revestida com a T3-EMPAniHCl imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 9ª semana; (b) 20ª semana; (c) 33ª semana; (d) 41ª semana.....	106
Figura 47 – Aspecto da placa de aço 21 revestida com a T3-EMPAniHClPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 16ª semana; (b) 20ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana.....	107
Figura 48 – Aspecto da placa de aço 22 revestida com a T4-EMPAniDBSA imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 4ª semana; (b) 20ª semana; (c) 33ª semana; (d) 41ª semana.....	108
Figura 49 – Aspecto da placa de aço 23 revestida com a T4-EMPAniDBSAPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 11ª semana; (b) 20ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana.....	109
Figura 50 – Aspecto da placa de aço 24 revestida com a T5-EMSPAN imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 20ª semana; (b) 33ª semana; (c) 45ª semana; (d) 53ª semana.....	110
Figura 51 – Aspecto da placa de aço 25 revestida com a T5-EMSPANPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 20ª semana; (b) 33ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana.....	111

Figura 52 – Aspecto da placa de aço 26 revestida com a TI imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 9ª semana; (b) 20ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana.....	112
Figura 53 – Aspecto das placas de aço 27, 28 e 29 revestidas com a TI-PAniEB, TI-PAniHCl e TI-PAniDBSA, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 20ª semana; (b) 33ª semana; (c) 45ª semana.....	114
Figura 54 – Estrutura metálica com as placas fixadas.....	117
Figura 55 – Aspecto da placa 30, sem revestimento, imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10ª semana; (b) 23ª semana.....	118
Figura 56 – Aspecto das placas 31 e 32 revestidas com a T1-EM e T1-EMPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10ª semana; (b) 23ª semana.....	119
Figura 57 – Aspecto das placas 33 e 34 revestidas com a T2-EMPAniEB e T2-EMPAniEBPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10ª semana; (b) 23ª semana.....	120
Figura 58 – Aspecto das placas 35 e 36 revestidas com a T3-EMPAniHCl e T3-EMPAniHCIPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10ª semana; (b) 23ª semana.....	121
Figura 59 – Aspecto das placas 37 e 38 revestidas com a T4-EMPAniDBSA e T4-EMPAniDBSAPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10ª semana; (b) 23ª semana.....	123
Figura 60 – Aspecto das placas 39 e 40 revestidas com a T5-EMSPAN e T5-EMSPANPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10ª semana; (b) 23ª semana.....	124
Figura 61 – Aspecto da placa 41 revestida com a tinta comercial Intersmooth 360 após 23 semanas de imersão em ambiente marinho.....	126
Figura 62 – Taxa de liberação de cobre dos revestimentos durante ensaio de lixiviação.....	127
Figura 63 – Fotomicrografia de revestimentos (a) T1-EM; (b) T1-EMPy; (c) T5-EMSPAN.....	130

Figura 64 – Fotomicrografia do revestimento T1-EMPy (a) após 53 semanas de imersão; (b) ampliação do detalhe da matriz da resina base da tinta	131
Figura 65 – Fotomicrografias dos revestimentos (a) T3-EMPA _{ni} HClPy; (b) T4-EMPA _{ni} DBSA _{Py} após 53 semanas de imersão.....	133
Figura 66 – Fotomicrografia do revestimento comercial TI após 53 semanas de imersão.....	134
Figura 67 – Fotomicrografia do revestimento TI-PA _{ni} DBSA após 53 semanas de imersão.....	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características das principais espécies de macroorganismos marinhos.....	25
Tabela 2 – Composição utilizada para as tintas.....	49
Tabela 3 – Critérios para avaliação do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	53
Tabela 4 – Classificação do teste de adesão.....	54
Tabela 5 – Identificação dos polímeros condutores e seus respectivos dopantes.....	59
Tabela 6 – Condutividade elétrica dos polímeros sintetizados.....	59
Tabela 7 – Nomenclatura das tintas obtidas no laboratório.....	64
Tabela 8 – Composição dos pigmentos.....	64
Tabela 9 – Volume de resina, pigmentos e carga e valor do PVC.....	65
Tabela 10 – Resultado do ensaio de névoa salina para o revestimento protetor.....	67
Tabela 11 – Tintas utilizadas nas placas de aço e espessura do filme seco da tinta <i>antifouling</i> usada como acabamento.....	69
Tabela 12 – Tintas utilizadas nas placas de aço e espessura do filme seco da tinta <i>antifouling</i> usada como acabamento.....	77
Tabela 13 – Composição dos pigmentos.....	82
Tabela 14 – Volume de resina, pigmentos e carga e valor do PVC.....	83
Tabela 15 – Medidas de viscosidade das tintas e torque do equipamento.....	84
Tabela 16 – Resultado do ensaio de névoa salina para o revestimento protetor.....	85
Tabela 17 – Classificação do teste de aderência para os revestimentos.....	90
Tabela 18 – Revestimentos avaliados por imersão em modo dinâmico e medidas de espessura inicial e final.....	95
Tabela 19 – Formulações preparadas com a tinta comercial TI e polianilina.....	97

Tabela 20 – Tintas utilizadas nas placas de aço e espessura do filme seco da tinta <i>antifouling</i> usada como acabamento.....	98
Tabela 21 – Tintas utilizadas nas placas de poli(cloreto de vinila).....	116

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

OTs – Organoestânicos

TBT – Tributilestanho

TPhT – Trifenilestanho

PAni – Polianilina

SPAN – Polianilina Sulfonada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Análise de raio-X por Energia Dispersiva

PEC – Polímeros Extrinsicamente Condutores

PIC – Polímeros Intrinsecamente Condutores

DBSA – Ácido dodecilbenzeno sulfônico

K – Relação molar entre monômero e agente oxidante

EB – Base Esmeraldina

ES – Sal Esmeraldina

PVC – Concentração volumétrica de pigmentos

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

PyZn – Piritionato de zinco

ρ – Resistividade

σ – Condutividade

rpm – Rotações por minuto

cP – centipoise

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo do desempenho de revestimentos *antifouling* obtidos a partir de tintas contendo polianilina ou derivados de polianilina aplicados sobre um substrato metálico e a comparação com tintas comerciais.

As tintas foram processadas utilizando equipamento adequado visando a obtenção de produtos com qualidade equivalente aos disponíveis no mercado. Tanto a polianilina e seus derivados como as tintas contendo estes polímeros em sua formulação foram caracterizadas através de diferentes técnicas como espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, condutividade elétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os revestimentos obtidos foram também avaliados através de ensaios de névoa salina, lixiviação e erosão.

O desempenho *antifouling* dos revestimentos foi avaliado através de ensaios de imersão *in situ* tanto em ambiente marinho como em água doce. Algumas das tintas elaboradas contendo polianilina na sua formulação apresentaram resultados antiincrustantes similares ao da tinta comercial INTERMARINE (International).

ABSTRACT

Antifouling coatings were prepared with paints containing polyaniline (PAni) or its derivatives and evaluated by antifouling performance on metallic or polyvinyl chloride substrates.

The paints were prepared in particular equipment in order to produce a paint with similar characteristics to those commercially available. The paints, the PAni and its derivatives were characterized with FT-IR spectrophotometry, thermogravimetric analysis, electrical conductivity and scanning electron microscopy. Beside that, the coatings were also characterized by salt spray test, leaching and erosion.

The antifouling coatings performance was evaluated with immersion tests in marine environment or in fresh water. Some of the paints containing PAni showed antifouling performance similar to commercial antifouling paint.

1 INTRODUÇÃO

O interesse e a preocupação com a contaminação dos oceanos aumentam constantemente, visto que a influência do homem sobre os ecossistemas marinhos torna-se cada vez mais intensa. A maioria dos poluentes entra no ambiente marinho resultando em efeitos desastrosos como danos aos recursos vivos, riscos à saúde humana, obstáculos às atividades marinhas incluindo a pesca, e prejuízo da qualidade da água.^[1]

Os cascos dos navios imersos no mar por qualquer período de tempo estão sujeitos ao ataque de organismos incrustantes como cracas, mexilhões e algas, resultando na diminuição significativa da eficiência operacional, com conseqüente aumento nos custos devido principalmente ao aumento no consumo de combustível. A incrustação destes organismos na ordem de 10 µm de espessura no casco de um navio pode significar um aumento de 0,3 a 1% no consumo de combustível.^[2]

Uma das atividades humanas que introduzem substâncias químicas no ambiente marinho é o uso de tintas antiincrustantes aplicadas nos cascos de navios para evitar que estes organismos se agarrem às embarcações. O princípio ativo destas tintas antiincrustantes era constituído por compostos organoestânicos (OTs) – Tributilestanho (TBT) ou Trifenilestanho (TPhT). A preocupação com o impacto ambiental causado pela utilização destas tintas surgiu no início dos anos 80, quando descobriu-se que os organismos que aderem aos cascos dos navios não eram as únicas vítimas, ou seja, outros animais e plantas eram expostos. Um exemplo foi o desenvolvimento de conchas anormalmente finas em ostras presentes em águas contaminadas com os agentes antiincrustantes.^[1] Além dos efeitos observados nas culturas de ostras, vários estudos demonstraram os efeitos tóxicos dos compostos organoestânicos em outras espécies marinhas como moluscos, algas e zooplânctons, sob concentrações de poucos nanogramas por litro.^[3] Entre os mais significativos, estão os efeitos do TBT sobre a reprodução de ostras e neogastrópodes, e indicam que o composto está entre os mais tóxicos já introduzidos propositalmente no ambiente aquático.^[4]

Por este motivo, tintas à base de estanho sofreram forte oposição na legislação de diversos países, inclusive do Brasil, onde sua utilização está proibida

desde o início de 2003. Torna-se, portanto, urgente a escolha de outros aditivos *antifouling*, efetivos e não agressivos ao meio ambiente. Não fosse o alto custo envolvido na utilização de outros métodos de proteção antiincrustante de navios e estruturas para ambiente marítimo (métodos físicos como aplicação de painéis, tensão elétrica, UV, ultrassom, aquecimento, revestimentos hidrofóbicos a base de silicone, etc)^[5] o método convencional com tintas teria sido abandonado.

Já há alguns anos, os materiais conhecidos como polímeros condutores eletrônicos vêm sendo empregados na fabricação de revestimentos protetores contra a corrosão de metais tanto na sua forma dopada quanto na forma desdopada.^[6,7,8,9,10,11,12] Trata-se de uma tecnologia inovadora, ainda ausente no Brasil em escala de mercado. Estes polímeros, quando em seu estado dopado e condutor, são capazes de proteger o aço contra a corrosão através de um mecanismo de proteção anódica (produção de uma camada de óxidos mistos de ferro de alto poder protetor) além de serem capazes, no caso de uma fratura no revestimento, regenerar a camada de óxidos metálicos.

Foi relatado que os polímeros condutores eletrônicos apresentam, além desta capacidade de proteger metais contra a corrosão, também uma excelente potencialidade para emprego como agentes antiincrustantes em tintas *antifouling*. Tintas contendo óxido cuproso mais polianilina (PAni) ou seu derivado sulfonado (SPAN), mostraram uma proteção *antifouling* muito mais efetiva que a tinta contendo unicamente óxido cuproso, fazendo supor um efeito sinérgico entre estes dois compostos.^[13]

A possibilidade de produzir tintas *antifouling* utilizando tais polímeros pode tornar-se uma alternativa para substituir as tintas já existentes no mercado. Este trabalho visa desenvolver e testar a aplicação destes polímeros em tintas antiincrustantes e assim contribuir para o desenvolvimento da indústria nacional, tendo em vista que a maioria destes produtos é importada.

2 OBJETIVOS

Esta tese de doutorado tem como objetivo geral a produção e caracterização de tintas *antifouling* para a pintura de navios e estruturas metálicas a serem utilizadas imersas na água.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Desenvolver uma tecnologia que conduza à produção de uma classe de tintas não convencionais contendo polímero condutor e que apresente propriedades *antifouling* para organismos marinhos;
- Realizar ensaios de imersão *in situ* para as diferentes tintas produzidas, comparando os resultados com as tintas comerciais importadas.
- Caracterizar os produtos utilizando técnicas específicas da área de tintas e técnicas de análise de polímeros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TINTAS ANTIFOULING

Fouling biológico marinho, usualmente denominado *biofouling* marinho, pode ser definido como uma acumulação indesejável de microrganismos, plantas e animais em superfícies artificiais imersas na água do mar.^[14,15,16] Esta acumulação se dá em diferentes etapas. No primeiro estágio (primeiros minutos de imersão), moléculas orgânicas de proteínas, polissacarídeos, glicoproteínas e outras, aderem fisicamente à superfície, levando para um segundo estágio, que corresponde aproximadamente às primeiras 24 h de imersão, onde bactérias e algas unicelulares são adsorvidas. Subseqüentemente, a existência deste filme microbial provê alimento suficiente para permitir a fixação, em um terceiro estágio, de esporos de microalgas que constituirão um biofilme. Este biofilme permitirá a captura crescente de mais partículas e organismos, como larvas de macroorganismos em 2 ou 3 semanas de imersão (quarto estágio). As condições são, então, favoráveis para a fixação e crescimento de macroalgas ou marinhos invertebrados.^[16,17,18] A Figura 1 representa esquematicamente os quatro estágios descritos acima.

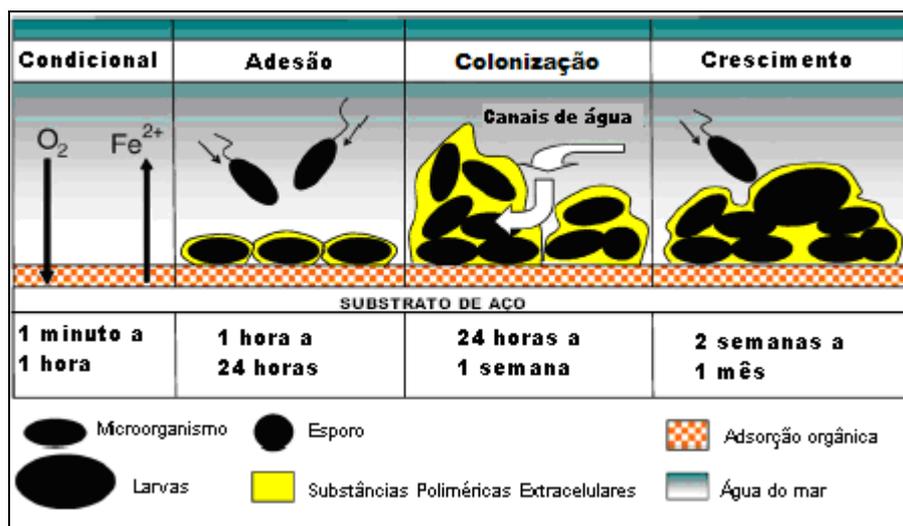
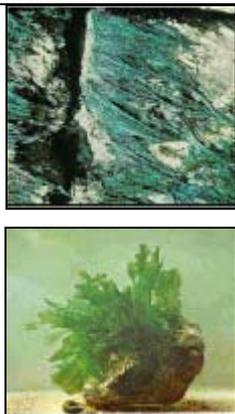


Figura 1 – Esquema dos estágios de formação do *biofouling*^[18]

A Tabela 1 apresenta algumas características das principais espécies de macroorganismos. Cada um dos grupos e subgrupos, que possuem características diferenciadas, fixa-se mais ou menos, dependendo dos agentes tóxicos que são incluídos nos diferentes produtos *antifouling* utilizados hoje em dia.

Tabela 1 – Características das principais espécies de macroorganismos marinhos^[16]

Grupos	Subgrupos	Designação	Descrição	Exemplo de aspecto típico
Algas (plantas)	(a) verde, (b) marrom e (c) vermelha	(a) <i>Enteromorpha</i> , <i>Ulva</i> e <i>Cladophora</i> ; (b) <i>Ectocarus</i> e <i>Fucus</i> ; (c) <i>Ceramium</i>	Somente plantas que se fixam em superfícies imersas: (a) perto da superfície; (b) meia profundidade; (c) alta profundidade	
Invertebrados (animais)	Organismos de conchas dura (<i>Hard Shell</i>)	<i>Balanus</i>	Crustáceos tronco-cônicos ou cilíndricos	
		<i>Barnacles</i>	<i>Barnacles</i> são <i>Balanus</i> que se fixam à superfície por um talo	
		<i>Moluscos</i>	Bivalves contendo um animal invertebrado em seu interior	
		<i>Fouling bryozoans</i>	Incrustações calcáreas que se multiplicam de um único centro	

Organismos tipo "grama"	<i>Hydroids ou bryozoans</i>	Organismos que cobrem a superfície como uma grama ou pele		
Organismos tipo "arbustos"	<i>Hydroids ou bryozoans</i>	Como arbustos de vários centímetros		
Organismos invertebrados	<i>Ascidians</i>	Constituído por uma bolsa invertebrada com duas aberturas tubulares		
	<i>Sponges e Anemones do mar</i>	Invertebrados e aspecto esponjoso		

A fixação e o crescimento destes organismos que vivem em superfícies imersas levam à deterioração de estruturas industriais como cascos de navio, linhas de tubo e gaiolas de peixes com severas conseqüências financeiras.^[19,20]

No caso de navios, os efeitos adversos causados por esta fixação biológica são bem conhecidos:^[14,16,21]

- a) Alta resistência ao avanço, devido à aspereza produzida, que leva a um aumento da massa e subsequente redução da velocidade potencial e queda na capacidade de manobras. Para compensar isso, maior consumo de combustível é necessário, o que causa aumento na emissão de componentes nocivos e no custo da operação;
- b) Aumento da freqüência de operações *dry-docking*, ou seja, tempo é perdido e recursos são desperdiçados quando medidas reparadoras são aplicadas;

- c) Deterioração do revestimento por corrosão, descoloração, e alteração da condutividade elétrica do material são favorecidos;
- d) Introdução de espécies ao meio ambiente onde eles não estão naturalmente presentes (espécies invasivas ou não-nativas).

É importante salientar que o grau de *fouling* depende não somente de quanto tempo o navio permanece no porto ou navegando, mas especialmente a natureza da água nas diferentes regiões do mundo.^[16]

Entre todas as soluções propostas desde o início da história da navegação, é reconhecido universalmente que a prevenção pode ser alcançada pelo uso de revestimentos marinhos contendo moléculas tóxicas chamadas biocidas.^[21] Desta forma, tintas a base de copolímeros *self-polishing* contendo TBT foram o maior sucesso no combate ao *biofouling* em navios.^[14,19,22] Porém, seu uso difundido causou severa poluição no ecossistema marinho e a legislação de diversos países proibiu a fabricação de tintas *antifouling* utilizando estas moléculas ativas em Janeiro de 2003, e a presença destas tintas nas superfícies dos navios a partir de Janeiro de 2008.^[16,21]

Esses cuidados ambientais em torno dos biocidas têm criado considerável interesse para produzir uma nova geração de tintas marinhas protetoras. Mas a formulação do mais simples revestimento requer o entendimento do fenômeno de atividade *antifouling*: o papel dos biocidas, as interações entre superfície revestida e microrganismos e o controle da degradação da matriz polimérica incluída nas tintas.^[19,23]

Uma extensa classe de componentes é usada como biocida em tintas *antifouling*, incluindo óxido cuproso (Cu_2O), piritionato de zinco, TBT, Irgarol 1051, Diuron, SeaNine 211 e diclofluanide (Figura 2). Durante uso normal (pintado em um casco de navio), estes compostos são diretamente liberados da superfície da tinta para a água e ali permanecem de acordo com suas propriedades físico-químicas e as condições do ambiente para o qual estão sendo liberados.^[24] Estudos mostraram que dois dos biocidas mais populares em uso, Irgarol 1051 e Diuron, persistem na superfície da água, enquanto outros biocidas como piritionato de zinco, diclofluanide e SeaNine 211 desaparecem rapidamente.^[25]

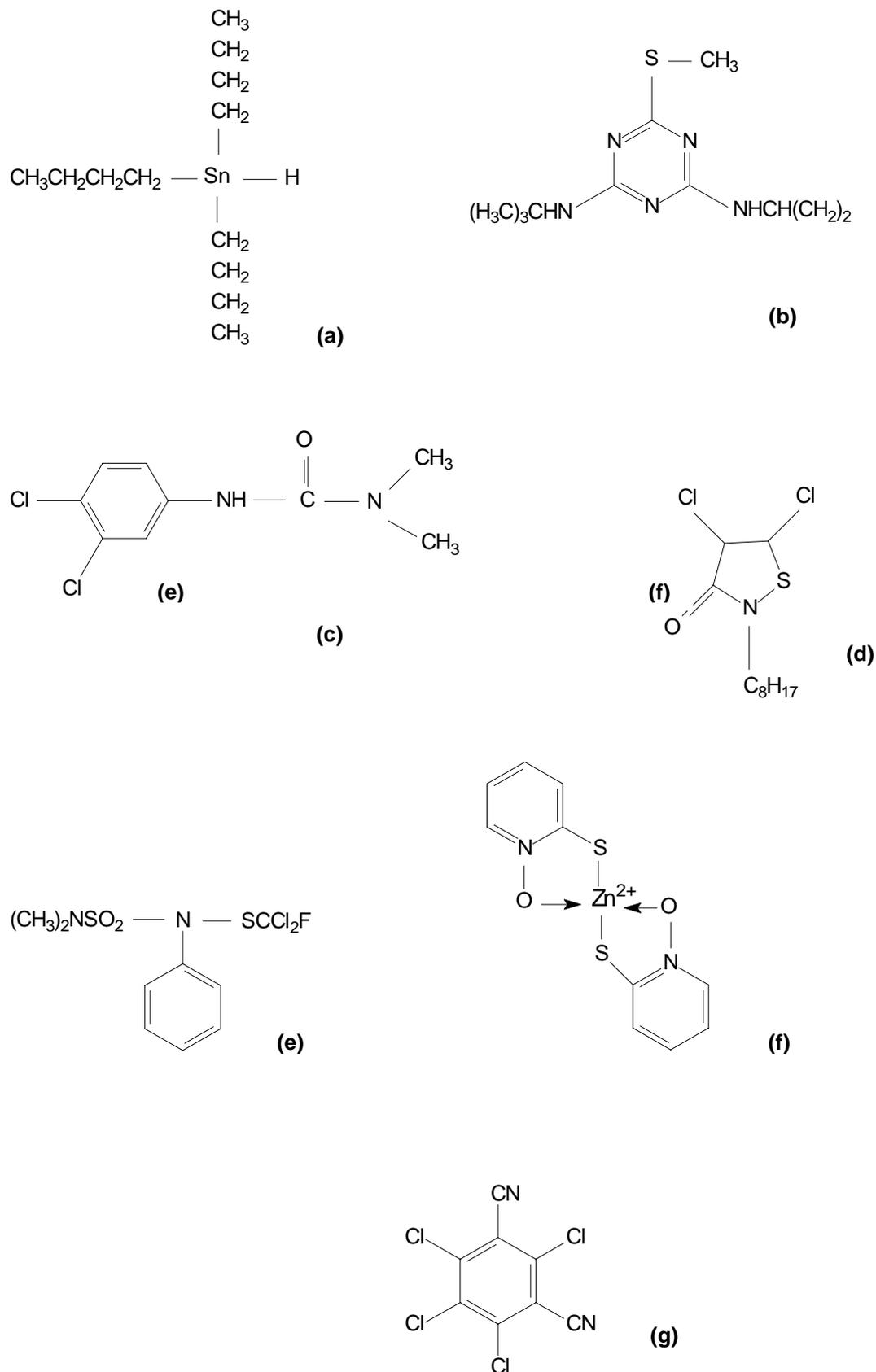


Figura 2 – Estrutura química dos biocidas: (a) TBT; (b) Irgarol 1051; (c) Diuron; (d) SeaNine 211; (e) Diclofluanide; (f) Piritionato de zinco; (g) Clorotalonil

Pouca atenção também é dada para a influência dos diferentes parâmetros da água do mar no desempenho de tintas antiincrustantes quimicamente ativas. Recentemente observou-se que reações químicas e fenômenos de difusão são mecanismos chaves no desempenho de tintas *antifouling* baseadas em biocida, e estas podem ser notavelmente afetadas pelas condições da água do mar.^[14,15]

Por exemplo, os valores de salinidade influenciam a dissolução de muitas partículas de pigmento biocida (Cu_2O) e a reação de componentes importantes como a resina. A influência da temperatura também é significativa, pois afeta a velocidade de todas as reações químicas, velocidade de dissolução e processos de transporte associados com a atividade de tintas *antifouling* quimicamente ativas. Estudos mostraram também que a solubilidade da resina aumenta drasticamente com o aumento dos valores de pH.^[14,15]

Existem poucos estudos sobre tintas *antifouling* baseado na atividade de moléculas (biocidas) e mais precisamente o efeito das características do filme na eficiência da tinta (composição, heterogeneidade, microestrutura, degradação e erosão).^[19,23] Estudos mostram que dois parâmetros são essenciais: a erosão e a presença de moléculas ativas no filme de tinta.^[19] A Figura 3 exemplifica esses dois processos.

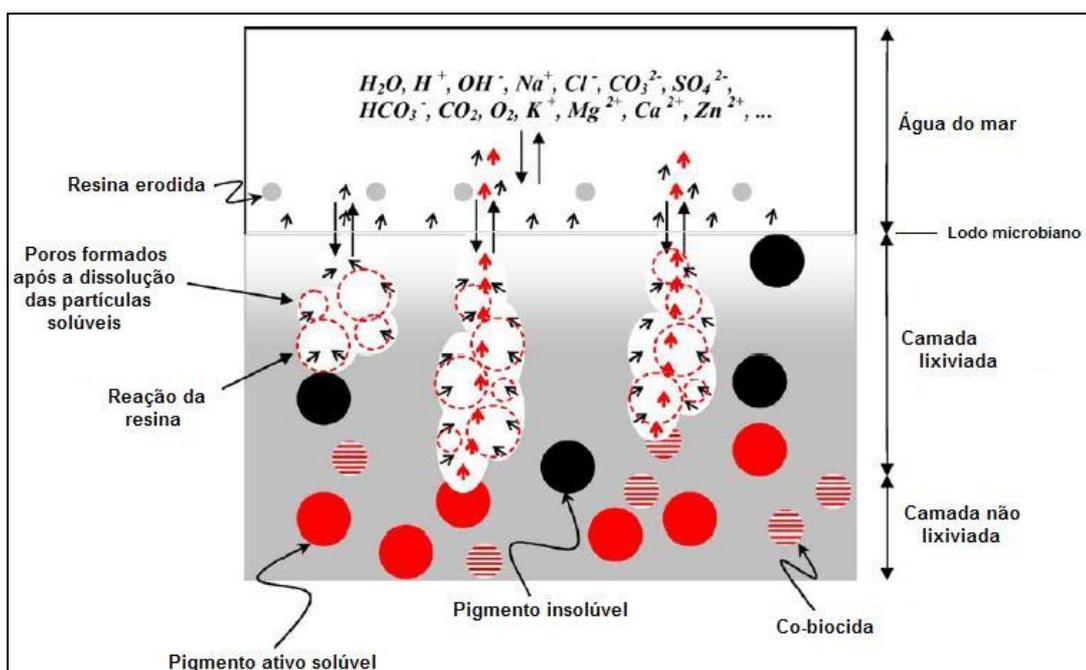


Figura 3 – Ilustração esquemática (corte transversal) do comportamento de um sistema *antifouling* exposto à água do mar^[14]

No esquema anterior, os pigmentos solúveis e os componentes da resina reagem com os íons da água do mar dentro da camada mais externa da tinta (camada lixiviada). Os produtos da reação difundem através dos poros da camada lixiviada e do lodo microbiano até serem liberadas para a água do mar.^[15]

A erosão pode ser definida como uma lixiviação parcial do filme causada pela degradação progressiva do filme de tinta. Duas maneiras de erosão são citadas: erosão superficial e em massa, seguindo as características de hidratação e degradação do polímero usado como veículo. A erosão da superfície leva à revestimentos *self-polishing* tal como em tintas com TBT: a superfície é renovada regularmente e o biocida continua ativo durante toda a vida útil do revestimento (4 ou 5 anos) (Figura 4a). Esta erosão é observada em polímeros hidrofóbicos cuja hidratação ocorre mais lentamente que a degradação.^[16,19] No caso da erosão em massa (o fenômeno mais comum para revestimentos livres de estanho), a hidratação e a degradação ocorrem em toda a espessura do filme. A presença de moléculas ativas na superfície da tinta depende de sua difusão.^[15,19]

As tintas usualmente utilizadas também podem ser classificadas em matrizes do tipo solúvel e insolúvel, de acordo com as características químicas do veículo (resina) e definidas pela sua solubilidade em água.^[14,16,20]

Tintas de matriz solúvel foram desenvolvidas com o fim de evitar a perda de eficiência *antifouling* com o tempo pela incorporação de um veículo que pode ser dissolvido na água do mar. O clássico material formador do filme nesses sistemas contém elevadas proporções de resina (constituídas geralmente de aproximadamente 85-90% de resinas de caráter ácido e com grupos carboxílicos). Uma vez em contato com a água do mar, os grupos carboxílicos reagem com os íons sódio e potássio presentes na água e, desta forma, liberam compostos de alta solubilidade.^[14] Estas tintas incorporam pigmentos tóxicos como óxidos de cobre, ferro ou zinco e permitem somente a inclusão de baixa concentração de materiais biosolúveis e a aplicação de filmes relativamente finos.^[16] A alta velocidade de dissolução resultante em água do mar e a fragilidade da resina forçaram a produção de tintas com plastificantes e co-veículos. Esses ingredientes proporcionaram ao sistema a formação do filme requerido e propriedades mecânicas junto com uma velocidade de dissolução adequada.^[14] Então, em virtude da constante erosão que

estas tintas sofrem em serviço, não fornecem proteção por mais que 12 a 15 meses (Figura 4c).^[16]

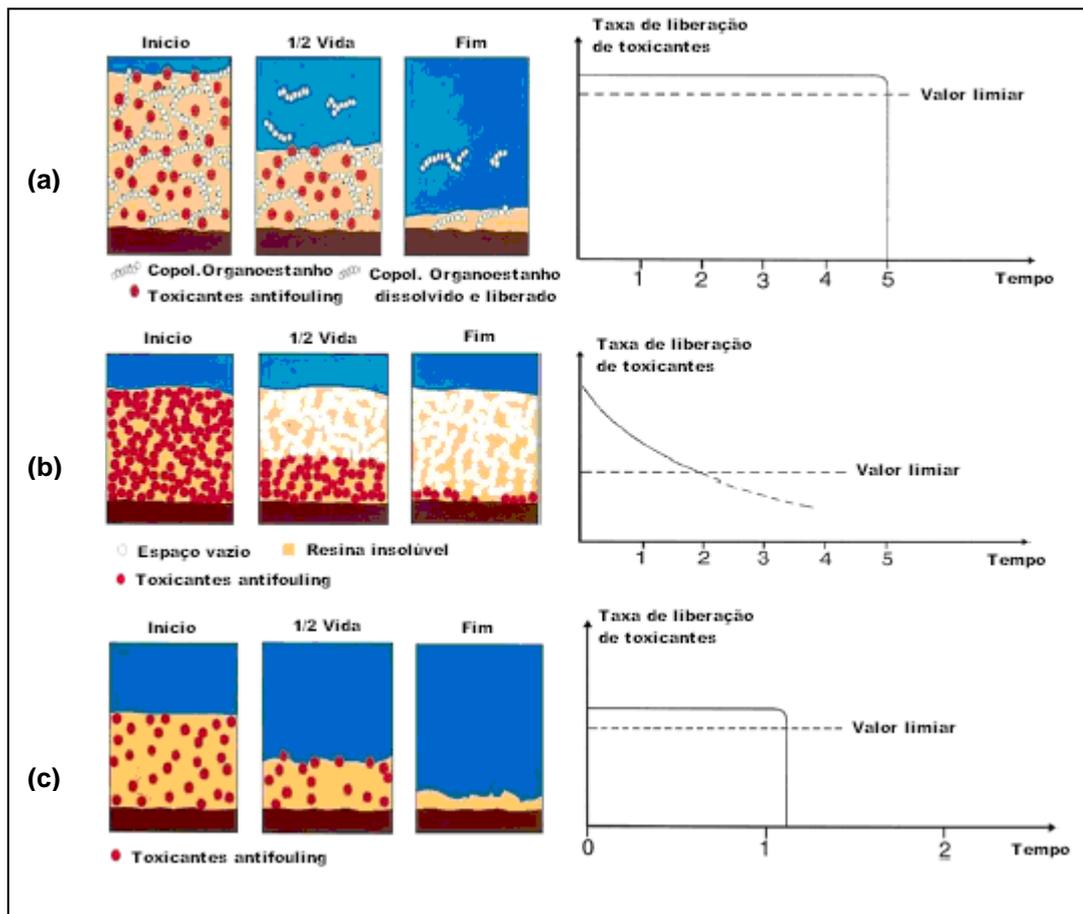
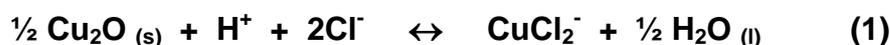


Figura 4 – Mecanismos de funcionamento e taxas de liberação de biocida de tintas antifouling: (a) self-polishing contendo estanho (TBT-SPC), (b) de matriz insolúvel e (c) de matriz solúvel^[16]

Em tintas de matriz insolúvel, o polímero matriz é insolúvel e não sofre polimento ou desgaste após imersão em água. Uma variedade de polímeros comerciais de alta massa molar pode ser usada, e exemplos típicos são polímeros vinílicos insolúveis, epóxi, acrílicos ou borracha clorada. As espécies dissolvidas pela água do mar que penetram no filme têm que difundir através dos poros de ligação formados após a dissolução dos pigmentos solúveis. Após um período de tempo em serviço os íons de pigmentos dissolvidos têm que difundir através de uma camada espessa onde a velocidade de liberação cai abaixo do valor mínimo requerido para prevenir a incrustação como mostrado na Figura 4b.^[14,16] Por esta razão, a duração dos revestimentos obtidos com estas tintas está entre 12 a 24

meses, dependendo da severidade e condições de exposição, que limita sua aplicação em alguns tipos de navios.^[16] Esses tipos de revestimentos são mecanicamente fortes, não suscetíveis a rachaduras e geralmente resistentes a exposição atmosférica em meios não-aquosos (estáveis a oxidação e fotodegradação).^[14]

A maioria dos sistemas de tintas quimicamente ativas conta com o uso do pigmento Cu_2O solúvel em água do mar para o controle da incrustação. A dissolução de Cu_2O em água do mar é dada pelas seguintes reações:^[14]



A reação (1) é reversível e influenciada pela cinética, ao passo que a reação (2) é reversível e instantânea e pode ser considerada em equilíbrio permanente. Uma vez que a água do mar é um meio oxigenado, os complexos de cobre são rapidamente oxidados a Cu^{2+} , que é a espécie biocida principal formada a partir do Cu_2O .^[14,16]

Porém, os íons de cobre não são igualmente eficientes contra todos os tipos de *fouling*, e a sensibilidade decresce da seguinte maneira: microorganismos, invertebrados, algas, bivalves e macrófitos.^[26] A quantidade de cobre nas tintas varia tipicamente entre 4 a 30% em massa e a sua taxa de liberação depende dos parâmetros descritos anteriormente, como tipo de resina, condições da água e velocidade de difusão. Para aumentar efetivamente as propriedades *antifouling*, biocidas orgânicos são freqüentemente adicionados em combinação com este pigmento.^[27]

O cobre é um elemento essencial, exigido para o crescimento de plantas e animais e ocorre comumente no meio. Estudos estimaram que a carga de cobre liberada de tintas *antifouling* no mar é somente 3.000 t/ano comparado à 250.000 t/ano de desgaste natural das rochas.^[16] Entretanto, altas concentrações podem ser prejudiciais para algas e outros biotipos aquáticos. O cobre mostra uma

insignificante tendência para bioacumulação, e sua baixa solubilidade faz com que precipite rapidamente e assim sua toxicidade decresce muito. A presença de ligantes solúveis na água que se unem ao cobre reduzem a toxicidade, provavelmente pelo decréscimo da concentração de íons de cobre livre.^[28]

Na Suécia foi proibido o uso de cobre em tintas *antifouling* em embarcações de passeio em água doce e ao longo da costa sueca, no Mar Báltico. A proibição está baseada no princípio de precaução e no medo de efeitos prejudiciais ao ambiente marinho. Devido à severa quantidade de *biofouling* na costa oeste sueca, o uso de tintas *antifouling* base-cobre é permitido contanto que o total da taxa de liberação de cobre na água fique abaixo de $200 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ após 14 dias e abaixo de $350 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ após 30 dias, medido conforme a norma ASTM D6442-03.^[27,29]

Trentin et al^[30] realizaram um estudo com três tipos de tinta: uma de matriz insolúvel parcialmente erosível (I); uma tinta solúvel de um polímero *self-polishing* controlado (II); uma tinta *self-polishing* com matriz menos solúvel que no caso II (III). Óxido cuproso foi o principal biocida contido nas três formulações. As tintas foram testadas com dois métodos convencionais: (1^o) imersão estática das amostras pintadas e (2^o) pintadas no casco de um navio. Observou-se que no primeiro método o produto (I) mostrou maior eficiência que o produto (II), visto que seu período de inibição à fixação de incrustações foi superior a três anos. O produto (II) mostrou-se efetivo por dois anos. No segundo método, o produto (II) teve uma duração de aproximadamente três anos. Já o produto (III) perdeu sua eficiência após um ano e meio de uso. Pesquisas similares foram realizadas por *Valkirs et al*^[31], onde conclui-se claramente que todos os métodos de medida da taxa de liberação de cobre são necessários e válidos, tanto análises *in situ* como os modelos de medidas padronizados utilizados em laboratório.

Por outro lado, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) produz informações de maior valor no estudo de filmes de tintas *antifouling* do que as obtidas a partir de testes de liberação convencional. É possível a titulação direta de níveis de biocida restantes no filme, a visualização de sua distribuição na seção transversal, a determinação do modo e velocidade de erosão. Usando análises de

MEV e EDX, as tintas podem ser classificadas pelas suas propriedades de erosão. [19]

Dados experimentais obtidos demonstraram que a determinação de taxas de liberação é inadequada para o entendimento da eficiência da tinta: taxas de liberação idênticas não significam processos de difusão idênticos e também distribuição de biocidas idêntica.

A Figura 5 mostra a distribuição e a evolução dos biocidas tolifluanide e óxido cuproso. Para o tolifluanide, o raio-X demonstrou que a difusão ocorreu e facilitou a liberação de moléculas localizadas na parte externa do filme. A concentração do biocida junto à superfície de policarbonato, após 36 semanas de imersão, foi similar ao início. As moléculas dispersadas migraram mais facilmente que aquelas envolvidas em aglomerados. A tendência no caso do cobre (2) foi diferente, nenhuma mudança significativa foi observada. A liberação pode ser negligenciada: menos de 1% de moléculas foi determinada. [19]

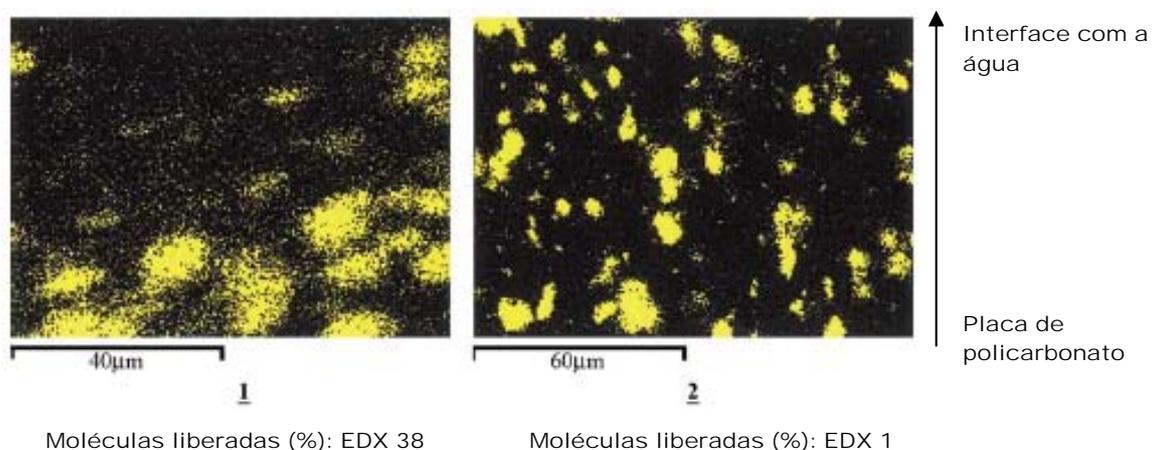


Figura 5 – Distribuição de biocidas na seção transversal da tinta, após 36 semanas de imersão (1) tolifluanide e (2) óxido cuproso [19]

Exigências como eficiência, tempo de vida útil e compatibilidade ambiental em produtos *antifouling* dependem basicamente do “mecanismo de desempenho” do cobre dentro do revestimento aplicado na estrutura a ser protegida. [30]

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os materiais poliméricos são usualmente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica, uma consequência básica das ligações covalentes saturadas ao longo de suas cadeias. Entretanto, há algumas décadas, foi observado que compostos poliméricos com ligações conjugadas permitem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica, quando submetidos a processos de dopagem química ou eletroquímica^[32], ou seja, dependendo do grau de dopagem, estes polímeros podem apresentar valores de condutividade elétrica tão díspares que vão desde isolantes até condutores. Esta classe de materiais poliméricos foi denominada de *polímeros condutores*. Alguns destes polímeros podem conduzir corrente elétrica através do fluxo de partículas carregadas (íons) em seu interior ou ao longo da cadeia, são os chamados de *polímeros condutores iônicos*.^[33] Outros materiais poliméricos, conhecidos como *condutores eletrônicos*^[34], podem permitir a passagem de corrente elétrica através da movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas (polarons e bipolarons) ao longo da cadeia dos polímeros.^[33,35]

Polímeros convencionais como poli(cloreto de vinila), polibutadieno e polietileno geralmente são utilizados como isolantes em aplicações na indústria eletroeletrônica, porém, quando a estes polímeros incorporam-se cargas condutoras como negro de fumo ou partículas metálicas, eles passam a conduzir eletricidade e são chamados de Polímeros Extrinsicamente Condutores (PEC).

Os Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC) são formados por moléculas que são caracterizadas por ligações duplas alternadas formando uma estrutura ressonante com deslocalização dos elétrons da ligação π que podem transitar livremente quando são gerados sítios livres na molécula do polímero. Ao contrário dos condutores extrínsecos, os PIC não dependem da adição de materiais condutores em sua matriz para conduzir eletricidade. A condução ocorre ao longo da própria cadeia do polímero e é uma propriedade intrínseca deste.

Os PICs têm atraído considerável interesse devido a sua potencialidade de uso em aplicações tecnológicas oriundas de suas propriedades elétricas e ópticas. Entre as aplicações de maior importância se destacam: baterias recarregáveis, sensores químicos e biosensores, proteção contra a corrosão, diodos

emissores de luz, dispositivos eletrônicos, janelas inteligentes e membranas iônicas seletivas (Figura 6).^[36]

Entre os principais polímeros condutores encontram-se o politiofeno, polifenileno, polipirrol e polianilina e seus derivados.^[34,35]

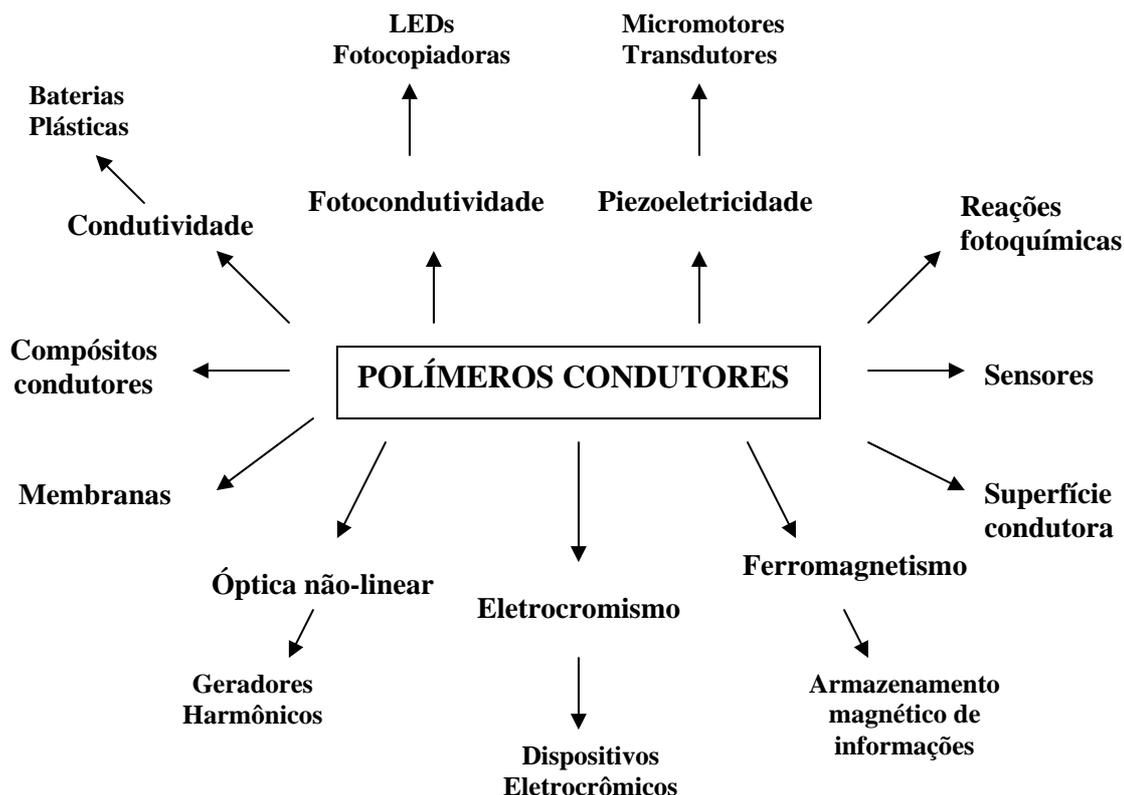


Figura 6 – Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades^[36]

Dentre os polímeros condutores mais estudados, a polianilina e seus derivados se destacam por apresentarem grandes possibilidades de aplicações.^[34,35] Esta versatilidade se deve a sua estabilidade química no estado dopado, em condições ambientais, facilidade de dopagem e de polimerização. Outro fator extremamente interessante que tem sido observado é que a PANi e seus derivados podem ser misturados com outros polímeros resultando em misturas com interessantes propriedades elétricas, mecânicas e químicas.^[37,38,39,40,41]

3.2.1 Polianilina e derivados

As polianilinas constituem uma classe de polímeros que possui a fórmula geral representada na Figura 7.

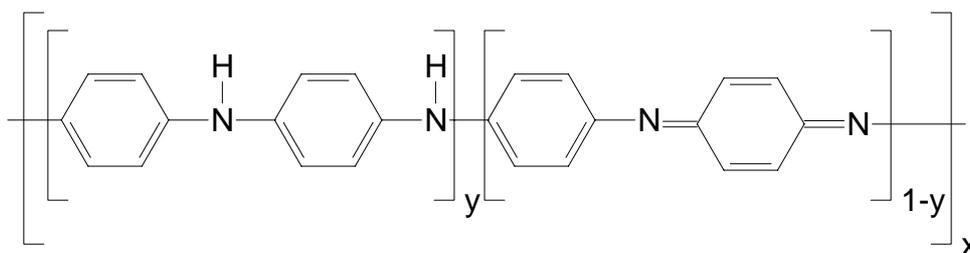


Figura 7 – Estrutura genérica da polianilina

O valor de y representa as unidades repetitivas na forma reduzida e o valor de $1-y$ unidades repetitivas na forma oxidada, sendo que y pode variar de 0 a 1. O estado totalmente oxidado ($y = 0$) é chamado pernigranilina, o estado parcialmente oxidado e parcialmente reduzido ($y = 0,5$) é chamado esmeraldina e o estado totalmente reduzido ($y = 1$) é chamado leucoesmeraldina (Figura 8).^[42]

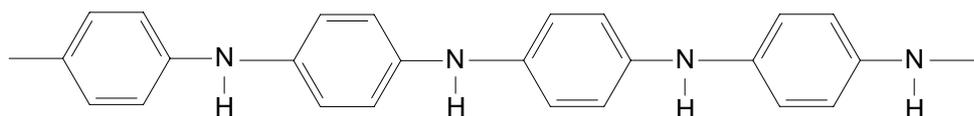
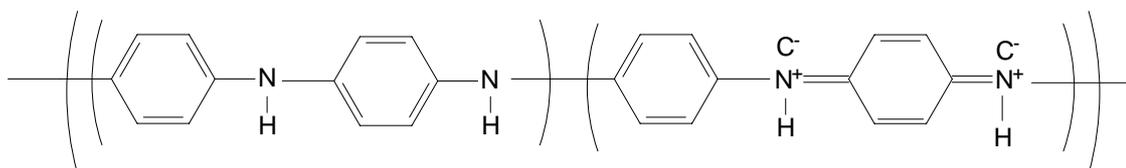
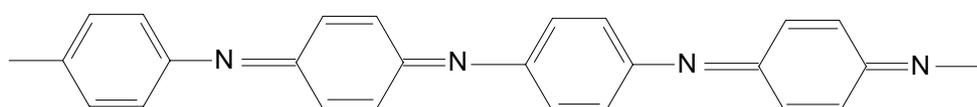
**Leucoesmeraldina****Esmeraldina****Pernigranilina**

Figura 8 – Estruturas da polianilina nos principais estados de oxidação, onde C⁻ é o contra íon dopante

Além dos diferentes estados de oxidação, as polianilinas podem apresentar-se sob a forma protonada e desprotonada, sendo que a mais usada é na forma condutora (esmeraldina sal), ou seja, parcialmente oxidada e protonada (Figura 9).

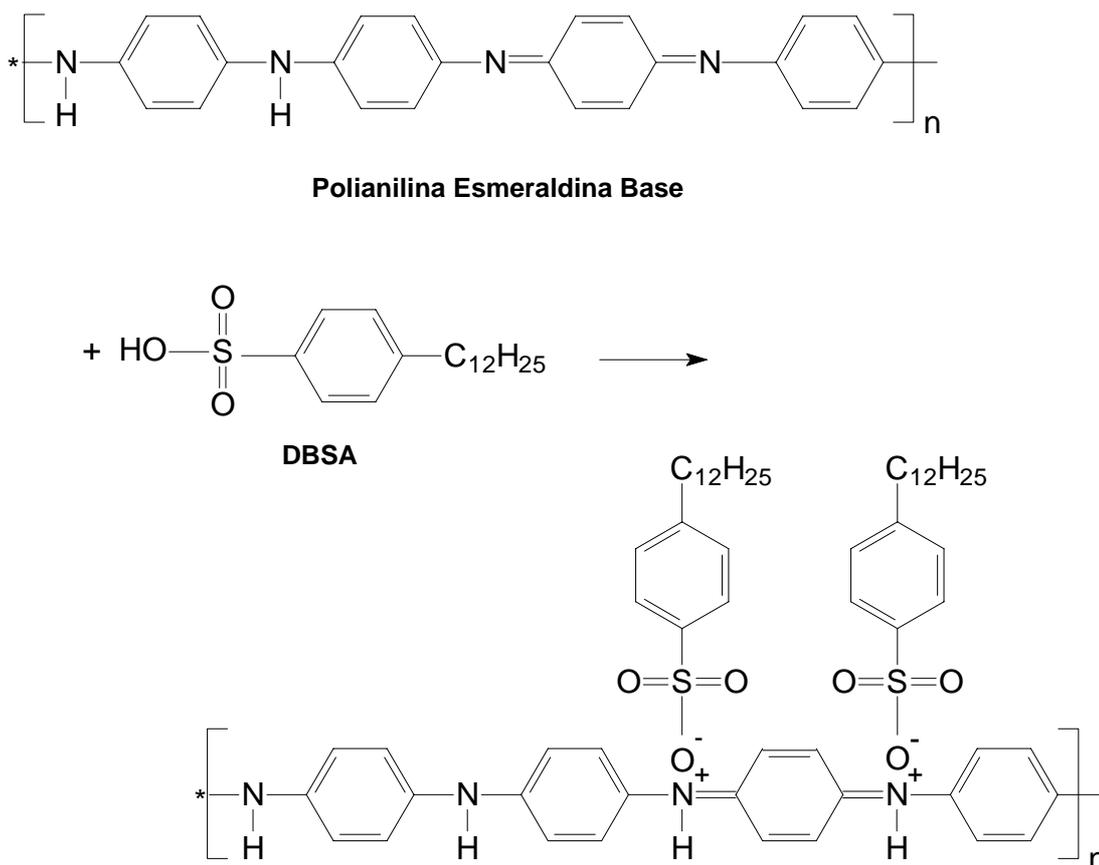


Figura 9 – Dopagem da polianilina base esmeraldina pelo ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA)

A polianilina é obtida através da oxidação da anilina (monômero). Esta oxidação pode ser, dentre outras, da seguinte maneira:

- a) Através da passagem de uma corrente elétrica apropriada (*Síntese Eletroquímica*) – consiste na oxidação anódica da anilina em solução eletrolítica sobre um eletrodo, geralmente a platina;^[43,44,45,46]
- b) Utilizando um oxidante químico apropriado (*Síntese Química*) – consiste na polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. O oxidante químico mais comumente utilizado é o persulfato de amônio em solução aquosa de ácido clorídrico.^[47,48,49,50,51,52,53,54,55] Entretanto, muitos outros agentes

oxidantes podem ser utilizados como dicromato de potássio [50,56], peróxido de hidrogênio [50,57] e perclorato férrico.[58] A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2 mol/L, e a razão molar entre agente oxidante e monômero na síntese varia entre 0,25 e 4.

A relação molar entre monômero e agente oxidante é expressa pelo parâmetro K (equação 1).

$$K = \frac{N_m n_m}{N_{ox} n_{ox}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: N_m é o número de elétrons do monômero envolvidos na reação, n_m é o número de moles do monômero, N_{ox} é o número de elétrons do oxidante envolvidos na reação e n_{ox} o número de moles do agente oxidante.

As propriedades e o rendimento da reação de polimerização da anilina são influenciados pelo valor da constante K. Estudos anteriores demonstraram que quanto maior o valor de K, maior é a condutividade da polianilina, e menor o rendimento da reação.[36]

A partir de 1980 os estudos sobre a PAni como polímero condutor apresentaram avanços significativos devido a enormes possibilidades de aplicações práticas advindas de sua estabilidade e processabilidade. Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido descobertas para a polianilina e seus derivados, dentre as quais menciona-se o seu uso como agente protetor contra a corrosão em aços [59,60,61] e ligas de alumínio.[62,63,64]

O grande empecilho ao uso dos polímeros condutores eletrônicos em larga escala é a sua dificuldade de processamento. Dentre estes polímeros, apenas a PAni tem permitido um manuseio mais fácil, razão pela qual vem merecendo a maioria do esforço de pesquisa. Entretanto, ela é fracamente solúvel (cerca de 2%) e mesmo assim em solventes especiais, fortemente polares, de alto ponto de ebulição, alta toxicidade e uso industrial restrito, como N-metilpirrolidinona ou N,N-

dimetilformamida, nos quais ela perde sua característica mais importante, a condutividade. Os progressos mais recentes da literatura descrevem estratégias a serem adotadas, permitindo melhorar consideravelmente a compatibilidade da PANi com solventes usados normalmente na indústria de tinta. Dentre estas estratégias, aparecem a utilização de tensoativos e a preparação de derivados da PANi, especialmente a polianilina sulfonada,^[65,66,67] a qual além de boa solubilidade, apresenta auto-dopagem, pois os grupos dopantes encontram-se fixados na cadeia do polímero.

Os derivados de PANi podem ser preparados pela substituição dos átomos de hidrogênio nos anéis aromáticos ou nos nitrogênios imina. Esses derivados também são bastante estudados, tendo sido observado que, de uma maneira geral, eles apresentam como principal característica uma alta solubilidade em solventes orgânicos. Esta característica por si só permite que esses polímeros possam ser processados na forma de filmes auto-sustentáveis e de fibras.^[41]

As polianilinas sulfonadas ou auto-dopadas constituem um grupo de polianilinas modificadas, onde o grupo sulfônico que proporciona a dopagem está ligado quimicamente à cadeia principal (Figura 10).^[66,68]

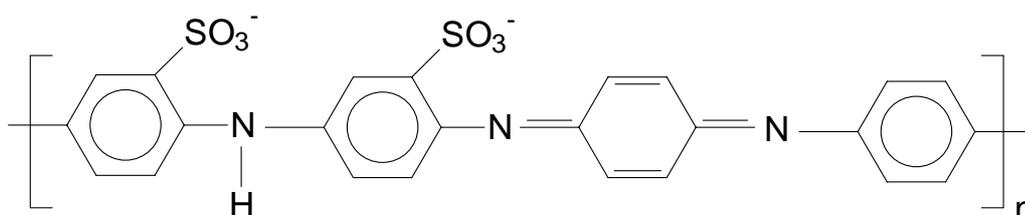


Figura 10 – Fórmula estrutural da polianilina auto-dopada

Yue *et al*^[69] sintetizaram SPAN através da sulfonação da esmeraldina base (EB) com ácido sulfúrico fumegante, e obtiveram uma SPAN com metade dos anéis aromáticos da cadeia principal contendo grupos sulfonatos. Eles constataram que 50% de sulfonação é o suficiente para compensar todas as cargas positivas dos átomos de nitrogênio protonado na forma esmeraldina sal. O polímero apresentou

baixa condutividade comparado com a PANi, em torno de 0,1 S/cm, mas apresentou solubilidade muito maior em solventes aquosos.^[70]

3.2.2 Revestimentos contendo polímeros condutores eletrônicos

A proteção contra corrosão do aço através do uso de polímeros condutores se tornou um assunto de grande interesse.^[71,72] Dentro deste contexto, demonstrou-se que revestimentos de polianilina são muito úteis para inibir a corrosão do aço carbono quando aplicados por eletrodeposição ou spray.^[73,74] *Wessling et al*^[75] estabeleceram uma relação entre a proteção contra a corrosão oferecida pela PANi e o aumento no potencial de corrosão e na atividade catalítica do polímero condutor, o qual foi atribuído à formação de uma camada óxido-passivadora do metal. Em outros estudos, mostrou-se que a base esmeraldina (EB), forma não dopada da PANi, apresentou melhor resultado que o sal esmeraldina (ES). Neste caso, sugeriu-se que a alta difusão dos íons de corrosão é responsável pela proteção dada pela PANi-EB.^[59,76,77]

Já no caso da proteção *antifouling* o único trabalho encontrado foi de Wang *et al*,^[13] onde foi relatado que os polímeros condutores apresentam, além da capacidade de proteger metais contra a corrosão, também um excelente desempenho quando utilizados como agentes antiincrustantes em tintas *antifouling*. Estes revestimentos mostraram-se não-tóxicos, com baixa densidade e condutividade elétrica relativamente estável. Tintas contendo óxido cuproso mais PANi e SPAN, mostraram uma proteção *antifouling* muito mais efetiva que a tinta contendo unicamente óxido cuproso, fazendo supor um efeito sinérgico entre estes dois compostos. Isto é devido, provavelmente, à transferência eletrônica especial entre o íon cuproso (I)-cúprico (II) e a polianilina condutora que possui dois processos redox em torno de 0,1 – 0,15 V/ECS e 0,6 – 0,7 V/ECS, respectivamente. Outra possível explicação é que o revestimento condutor superficial tem um valor de pH entre 4 e 5, que pode proporcionar um meio fracamente ácido, benéfico para engrandecer o processo redox do íon cuproso (I)-cúprico (II) e melhorar o comportamento *antifouling*.

3.3 PVC E TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS PROTETORES

3.3.1 Concentração volumétrica de pigmentos

Um dos mais úteis parâmetros empregados na descrição da composição de uma tinta é a concentração volumétrica de pigmentos (PVC) que é a fração volumétrica (percentual) do pigmento sobre o volume total de sólidos do filme seco. O cálculo do PVC é dada pela seguinte equação:^[78]

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde,

V_p = Volume de pigmento

V_v = Volume de veículo sólido

A Figura 11 mostra a relação típica entre as propriedades para os dois extremos: excesso de pigmento e excesso de veículo.

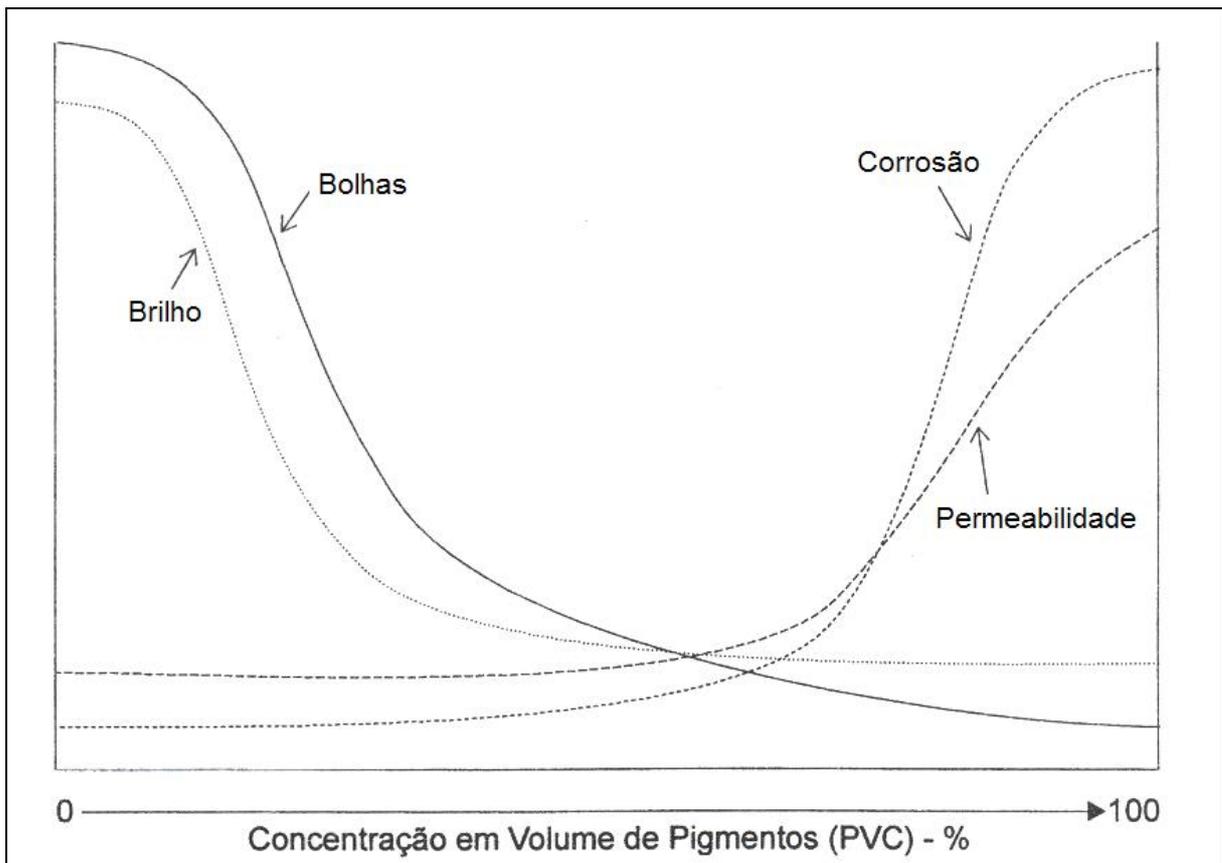


Figura 11 – Efeitos da variação da concentração em volume de pigmentos (PVC) ^[78]

O entendimento de efeitos da geometria da composição pigmento/veículo é facilitado quando se emprega o cálculo do PVC, ainda que na realidade os sistemas em estudo possam apresentar desvios significativos do valor calculado. Tais desvios existem devido às contrações sofridas durante os processos de secagem, cura e trincamento da película. ^[78]

3.3.2 Ensaio de aderência

O ensaio de aderência é realizado para avaliar a interação entre o revestimento e o substrato. ^[79] A perda de adesão do revestimento junto ao substrato pode ser causada por diversos processos onde os mais importantes são: empolamento, delaminação e destacamento.

A Figura 12 apresenta a fotografia de uma amostra de aço revestida com PANi após ensaio de aderência conforme a norma ASTM D3359.^[80] Os autores atribuem o fraco desempenho do revestimento contra a corrosão à perda de aderência do revestimento entre outras causas.

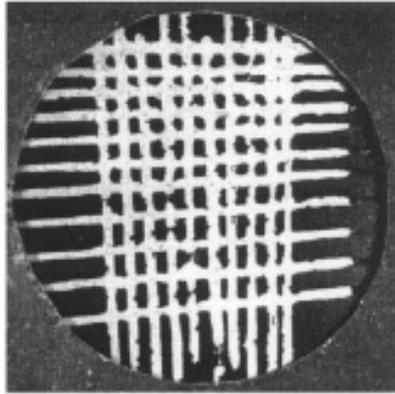


Figura 12 – Amostra de aço revestido com polianilina após ensaio de aderência^[80]

3.3.3 Ensaio de câmara úmida

O objetivo deste teste é alterar os parâmetros cinéticos de corrosão acelerando o processo corrosivo.^[79] O ensaio é utilizado para caracterizar revestimentos com um certo grau de porosidade, haja visto que a resposta frente à corrosão de revestimentos muito resistentes se estenderia por um tempo muito longo, inviabilizando o ensaio. A avaliação dos resultados é baseada principalmente na densidade e tamanho do empolamento e no grau de corrosão apresentado.

3.3.4 Ensaio de névoa salina

Este ensaio geralmente é utilizado para avaliação da migração subcutânea, onde os corpos de prova são arranhados em forma de X para posterior análise.^[81] A inspeção é feita utilizando padrões visuais do tamanho e da densidade do empolamento e do grau de delaminação sob o revestimento.

3.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Medidas de impedância vêm sendo utilizadas para avaliação do fenômeno de passivação anódica^[82] e do desempenho de revestimentos protetores contendo polímeros eletroativos.^[80,81,83] O objetivo do método não é somente estabelecer um modelo – circuito equivalente, mas também determinar os valores dos componentes deste modelo.^[84] Os dados eletroquímicos podem ser relacionados com as propriedades de permeabilidade e resistência do filme, absorção de água, adesão e processos de difusão na interface metal/revestimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Para a síntese da polianilina foram utilizados Anilina (Synth), Persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Vetec), Ácido clorídrico HCl (Nuclear) e Hidróxido de amônio NH_4OH (Synth). Ácido dodecilbenzeno sulfônico – DBSA (NACURE 5076 – Kings Industries Ltd, GB) foi empregado para a dopagem da polianilina base esmeraldina.

Na etapa de sulfonação da polianilina foram usados Dicloroetano (Synth), Ácido clorosulfônico HSO_3Cl (Vetec) e Acetona (Nuclear).

Para a fabricação das tintas foi utilizado Álcool n-butílico (Synth), Xileno (Quimex), Dióxido de titânio (Polimerum Comp. Imp. Exp. Ltda), Óxido cuproso (Transcor Ind. de Pigmentos e Corantes Ltda), Piritionato de zinco (Delaware), Aditivos Disperbyk-2070 e BYK-410 (BYK – Chemie), Resina epóxi ARALDITE GZ 7071X75 (bicomponente) e ARALDITE GZ 488N40-1 BR (monocomponente) e Agente de cura ARADUR 450 BD, à base de poliamidoamina, (HUNTSMAN – Aralsul), Talco (Polimerum Comp. Imp. Exp. Ltda).

Primer epóxi de dois componentes, INTERGARD 269 (International) foi usado para dar proteção contra a corrosão às placas metálicas.

4.2 TINTAS COMERCIAIS

As seguintes tintas foram usadas como referência:

- Tinta antiincrustante, INTERMARINE (International), monocomponente de matriz solúvel.
- Tinta *antifouling*, MARIN (Nautix), matriz mista.
- Tinta *antifouling*, A3 (Nautix), *self polishing*.
- Tinta *antifouling* Intersmooth 360 SPC (International), copolímero *self polishing* livre de TBT.

4.3 SÍNTESE DA POLIANILINA

Para a síntese da PANi foi usado um reator de 20L de capacidade, com agitação e resfriamento controlados. Os polímeros foram obtidos pela oxidação química do monômero anilina, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante e HCl para acidificação do meio. A relação entre monômero e oxidante foi a mesma para todas as sínteses, com valor de $K= 2,2$ (Equação 1) e a concentração de HCl de 6 M. O agente oxidante foi adicionado lentamente, mantendo a mistura reacional sob agitação durante 8 h a -5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Os polímeros foram filtrados, uma parte foi desdopado com NH_4OH e redopado com DBSA. A concentração do ácido dopante foi de 0,5 M.

4.3.1 Sulfonação da polianilina (SPAN)

PAni/HCl foi dispersa em 1,2 – dicloroetano (DCE), sendo aquecida até 80°C . O ácido clorosulfônico (HSO_3Cl) foi diluído em DCE (concentração 1,5 M) e gotejado lentamente na solução contendo PANi durante 30 min. A reação foi mantida por 5 h sob agitação com um sistema de refluxo, para evitar a perda do dicloroetano.

A polianilina cloro sulfonada foi filtrada e dispersa em água, sendo aquecida à 100°C e mantida nesta temperatura por mais 4 h para promover a hidrólise. Finalmente o produto foi precipitado em acetona, filtrado sob vácuo e seco em estufa a 60°C durante 24 h.

A Figura 13 mostra uma seqüência simplificada da obtenção da PANi dopada e SPAN.

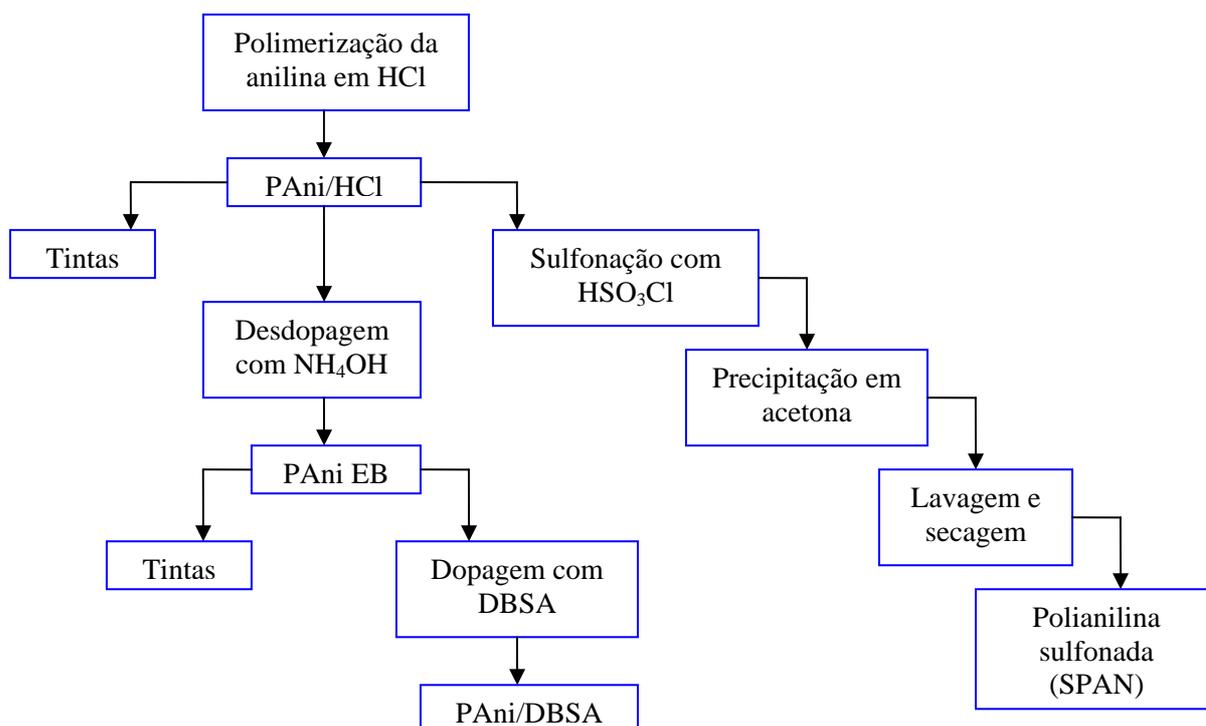


Figura 13 – Seqüência das etapas que envolvem a obtenção da polianilina, dopagem e sulfonação

4.4 PREPARAÇÃO DAS TINTAS

As tintas foram preparadas utilizando equipamento específico para esta finalidade e os componentes foram pesados conforme uma formulação básica desenvolvida a partir dos estudos de Vallee-Rehel *et al*^[85] e adaptada ao nosso sistema (Tabela 2).

Tabela 2 – Composição utilizada para as tintas

Componente	Formulação sem PAni ^(c) (%)	Formulação com PAni ^(c) (%)
Resina em solução	27,7	25,1
Pigmentos	47,9	43,4
Carga	5,5	5,0
Solvente Xileno/Butanol (4:1) ^(a)	13,8	20,1
Aditivos – Disperbyk 2070 ^(b)	4,8	6,1
Byk 410	0,3	0,3

(a) Quantidade inicial de solvente utilizada para fazer a dispersão e moagem dos pigmentos;

(b) 10% sobre a quantidade de Cu₂O e PyZn, 3% sobre TiO₂ e 30% sobre PAni, conforme especificação do produto;

(c) PAni utilizada como um dos pigmentos.

Em um reator encamisado de 400 mL, misturou-se inicialmente a resina, os aditivos e os solventes, em seguida adicionaram-se lentamente os pós (pigmentos e carga) e fez-se uma pré-dispersão de aproximadamente 30 min utilizando um dispersor da marca DISPERMAT N1 a uma velocidade de 5.000 rpm e com um disco *Cowles* acoplado (Figura 14).

Passado este tempo, esferas de zircônio foram adicionadas à mistura e fez-se a moagem dos pigmentos até alcançar uma boa dispersão. O tamanho de partícula da dispersão foi analisado com o auxílio de uma ferramenta chamada grindômetro. Durante a dispersão, a velocidade do dispersor é aumentada para aproximadamente 8.000 rpm para aumentar o atrito das esferas com a mistura. Solvente também é adicionado durante a moagem, visto que com o aumento da temperatura provocado pelo atrito com as esferas aumenta a viscosidade da tinta. Uma boa moagem era alcançada quando se atingia um grau de fineza entre 6 e 7 Hegman (25 e 15 μm).

Por fim faz-se a completagem da tinta, adicionando-se resina e solvente até alcançar a viscosidade desejada. As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos.

Cabe salientar que a dispersão dos componentes da tinta na resina só pode ser alcançada quando são observados alguns parâmetros de mistura como velocidade de rotação do misturador, perfil da haste, tamanho de partícula do moinho, etc.^[78] Se estas condições não são observadas o desempenho da tinta é bastante afetado.



(a)



(b)

Figura 14 – (a) Dispersor; (b) Reator encamisado e disco *Cowles*

4.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para os testes de imersão *in situ* foram preparados seguindo procedimentos padronizados. As tintas foram aplicadas sobre placas de aço laminado a frio SAE 1010 (250x200x1)mm, previamente desengraxadas com xileno, utilizando pincel. Os corpos de prova foram então acondicionados em local livre de poeiras até completa secagem do revestimento.

Para os testes de imersão realizados no mar Mediterrâneo, as diferentes formulações foram aplicadas sobre placas de poli(cloreto de vinila), de dimensões (200x150x8)mm, previamente desgastadas por processo abrasivo e desengraxadas com água e detergente e após etanol. A aplicação das tintas foi realizada com pincel.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.6.1 Espectroscopia infravermelho

Para a análise dos polímeros condutores utilizou-se pastilhas do material com KBr. Os polímeros puros foram previamente moídos e secos para a confecção das pastilhas. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

Foi utilizado um espectrômetro FTIR Nexus TM modelo Thermo Nicolet para caracterizar as formulações parciais elaboradas e avaliar a possível interação dos polímeros condutores (PAni EB, PAni/HCl, PAni/DBSA e SPAN) com a resina e os biocidas.

4.6.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos polímeros condutores foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento SIGNATONE model S-301-6,

associado a uma fonte Keithley 2400. O material a ser analisado foi pastilhado em formato cilíndrico com 25 mm de diâmetro e espessura variável.

O método das quatro pontas^[86] é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos, e a voltagem medida entre os dois terminais internos.

A equação para a obtenção da resistividade de superfície (ρ) é a seguinte:

$$\rho = \frac{V}{I} w C\left(\frac{d}{s}\right) F\left(\frac{w}{s}\right) \quad \text{Equação 3}$$

onde:

ρ = resistividade da amostra;

$\frac{V}{I}$ = resistência medida pelo método das 4 pontas;

w = espessura da pastilha em centímetros;

$C\left(\frac{d}{s}\right)$ = constante que relaciona o diâmetro das pastilhas e a distância entre as pontas;

$F\left(\frac{w}{s}\right)$ = constante que relaciona a espessura da pastilha e a distância entre as pontas.

A condutividade pode ser obtida pela equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 4}$$

Vários valores de tensão são aplicados e vários valores de corrente são medidos obtendo-se um valor ponderado para a condutividade.

4.6.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas com auxílio de um aparelho TGA 2050 da Thermogravimetric Analyzer Instruments a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 0 a 1000°C e sob atmosfera de nitrogênio, utilizando o software Termal Advantage para tratamento dos dados.

4.6.4 Medidas de espessura dos filmes

Para medir a espessura dos filmes utilizou-se o método de corrente difusa com uma unidade de medida Byko-test 7500 fabricada pela BYK GARDNER. As medidas foram repetidas 8 vezes e a média e o desvio padrão foram calculados.

4.6.5 Medidas de viscosidade

As medidas de viscosidade das tintas foram realizadas com o auxílio de um viscosímetro spindle cone-placa Brookfield Programmable Viscometer modelo HBDV-II+. O cone utilizado foi o CPE- 52, cuja faixa de trabalho é de 393 cP a $7,8 \times 10^6$ cP.

4.6.6 Ensaio de névoa salina

Os ensaios foram realizados em uma câmara de nebulização de NaCl a 5% conforme as normas NBR para os seguintes critérios:

Tabela 3 – Critérios para avaliação do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

Parâmetro	Grau	Norma
Tamanho das bolhas	T0 (min) a T5 (máx)	NBR 5841/74
Densidade das bolhas	D0 (min) a D5 (max)	NBR 5841/74
Grau de enferrujamento	F0 (min) a F5 (max)	NBR 5770/84
Migração subcutânea	mm	NBR 787/76

As tintas foram aplicadas sobre placas de aço laminado a frio SAE 1010 (125x75x0,8)mm utilizando pincel. Os corpos de prova foram então acondicionados em local livre de poeiras até completa secagem do revestimento. As áreas não cobertas pelo revestimento foram pintadas com verniz (laca acrílica para proteção de painéis). Uma incisão em forma de X foi feita sobre os revestimentos para avaliar a migração subcutânea.

4.6.7 Teste de aderência

O teste foi feito conforme a norma ASTM D3359-97^[87] que avalia qualitativamente a aderência de uma ou mais camadas de tinta sobre sua base. As amostras são cortadas até a base com seis cortes cruzados em ângulo reto. Uma fita adesiva é aplicada e fortemente pressionada sobre os cortes. Em seguida a fita é puxada rapidamente e a avaliação dos resultados é feita segundo classificação descrita na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação do teste de adesão

Classificação	Percentual da área removida
5B	0%
4B	Menos que 5%
3B	5 - 15%
2B	15 - 35%
1B	35 - 65%
0B	Mais que 65%

4.6.8 Testes de erosão

Utilizou-se desta ferramenta para avaliar a velocidade de erosão dos revestimentos formulados através de dois métodos de imersão descritos a seguir.

4.6.8.1 Imersão em modo estático

As diferentes formulações foram aplicadas sobre placas de poli(cloreto de vinila), de dimensões (25x50x3)mm, previamente desgastadas por processo abrasivo e desengraxadas com água e detergente e após etanol.

A aplicação das tintas foi realizada com pincel. Após uma semana para a secagem completa dos filmes a temperatura ambiente, as placas foram imersas em água do mar artificial (norma ASTM D1141-90) a 40°C. O pH da água era mantido a um valor constante de 8,2 com adição de NaOH ou HCl.

As amostras permaneceram neste banho por aproximadamente 90 dias e a avaliação da erosão foi através da perda de massa do revestimento.

4.6.8.2 Imersão em modo dinâmico

Utilizou-se um equipamento chamado Turbo-eroder (Figura 15) para a realização deste ensaio. As formulações foram aplicadas em um cilindro de aço (45 mm de diâmetro e 70 mm de altura), previamente desgastado por processo abrasivo e lavado.

O cilindro recebeu uma camada de tinta anticorrosão [M121 (Epóxi Vinílica) – CASTELLANO & CIA]. Após a cura do primer, aplicaram-se os três revestimentos a serem avaliados e um revestimento referência [M150 (Acrílica *Self-Polishing*) – CASTELLANO & CIA]. Este foi imerso em água do mar artificial a 40°C e colocado sob agitação em alta velocidade (650 rpm).

Controle rigoroso da condutividade, salinidade e pH da água era feito duas vezes por semana. A avaliação da erosão se deu através do controle da espessura dos revestimentos. O ensaio teve duração de aproximadamente 950 h.



Figura 15 – Turbo-eroder

4.6.9 Ensaio de lixiviação

O ensaio foi realizado em um equipamento Jar Test Microcontrolado (Modelo JT-203), marca MILAN a uma velocidade de 60 rpm (norma ASTM D6442-05)^[88].

Os corpos de prova foram preparados aplicando-se a tinta sobre placas de resina epóxi (75x110)mm utilizando pincel. Após a completa secagem do revestimento as placas foram presas em hastes de aço inoxidável e imersas em solução NaCl 3,5%, Figura 16. Alíquotas desta solução foram avaliadas por um espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo 3300.



Figura 16 – Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação

4.6.10 Análise do comportamento *antifouling* das tintas

As placas preparadas conforme descrito anteriormente foram fixadas em estrutura de plástico e imersas nas águas do lago Guaíba – SAVA Clube/Porto Alegre para avaliar a incrustação de organismos de água doce. Também próximo ao mar (TRANSPETRO – Petrobrás Transporte S.A), entre o rio Tramandaí e a praia de Imbé (Figura 17), para avaliar a incrustação de organismos marinhos.

O poder antiincrustante das tintas também foi avaliado no mar Mediterrâneo, com imersão de placas no *Arsenal du Mourillon*, Toulon – França.

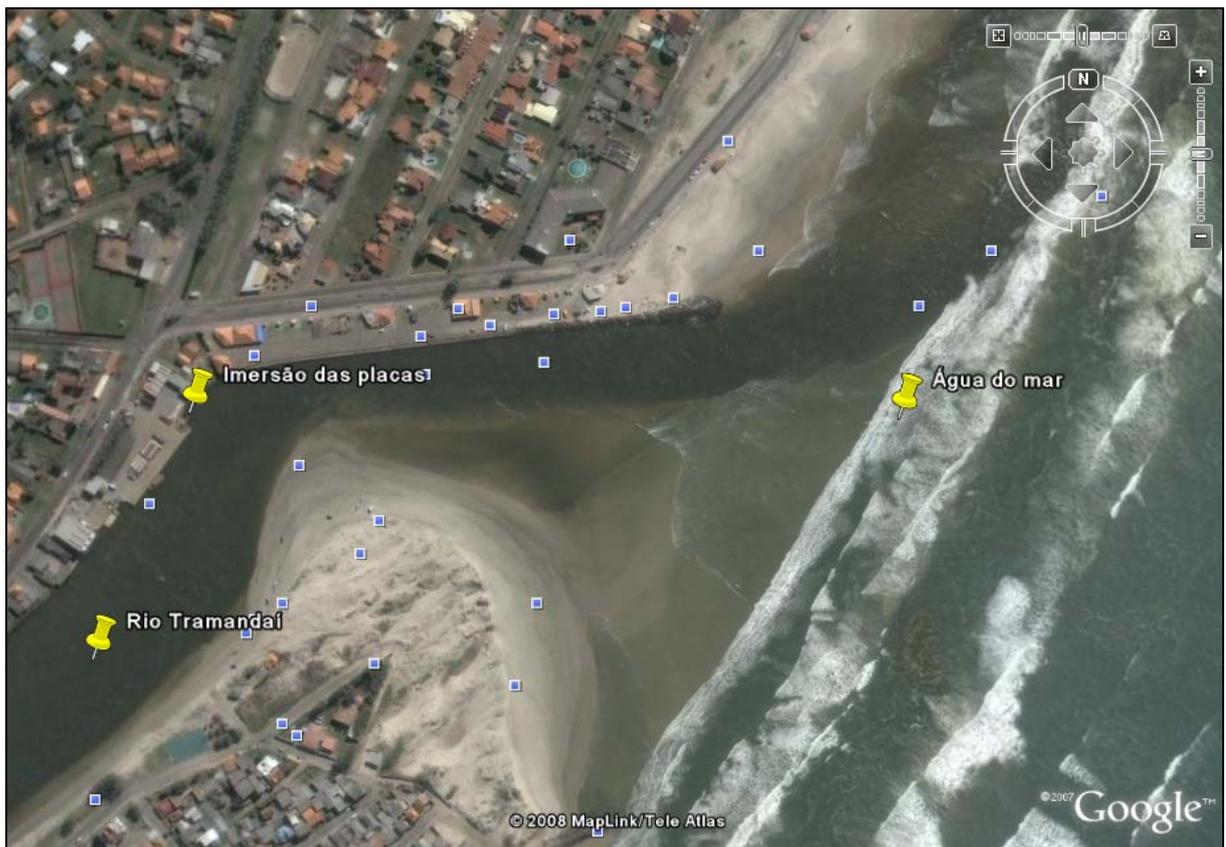


Figura 17 – Local de imersão das placas em ambiente marinho

4.6.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-5800 Scanning Electron Microscope, acoplado ao equipamento EDS (Energy Dispersive System). Os revestimentos avaliados foram depositados em um substrato de aço e metalizados para posterior análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA E SEUS DERIVADOS

A PAni foi sintetizada conforme método descrito anteriormente. A partir do polímero original (PAni/HCl), que depois de dedopado e redopado com DBSA, originaram 4 amostras. Os resultados são descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Identificação dos polímeros condutores e seus respectivos dopantes

Polímero	Dopante
PAni EB	Dedopada
PAni/HCl	HCl
PAni/DBSA	DBSA
SPAN	Auto-dopada

5.1.1 Caracterização dos polímeros condutores

5.1.1.1 Medidas de condutividade elétrica

Foram medidas as condutividades de todas as amostras pelo método de 4 pontas.^[86] A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6 – Condutividade elétrica dos polímeros sintetizados

Polímero	Condutividade Elétrica (S/cm)
PAni EB	$< 1,0 \times 10^{-10}$
PAni/HCl	39
PAni/DBSA	0,3
SPAN	1,4

Observa-se que a PAni/HCl apresentou o maior valor de condutividade. Este valor é influenciado pelo fator K, calculado conforme mostrado na Equação 1, onde a PAni foi sintetizada utilizando-se excesso de monômero. Quanto maior o fator K, maior é a condutividade da PAni e menor é o rendimento da reação.^[36,89]

Geralmente quanto menor o tamanho da cadeia do ácido, mais facilmente este difunde dentro da cadeia do polímero condutor e mais efetivo é o processo de dopagem. Desta forma pode-se explicar o valor de condutividade apresentado pela PANi/HCl e PANi/DBSA com relação aos agentes dopantes.

Não foi possível medir a condutividade da polianilina desdopada (PANi EB), o que significa que este polímero tem condutividade menor que 10^{-10} S/cm, haja visto que este valor é o limite de medida do equipamento.

5.1.1.2 Espectroscopia infravermelho

Todas as amostras foram submetidas à análise de espectroscopia infravermelho e para todas elas os espectros comprovaram a obtenção dos polímeros desejados e a interação com o dopante. A Figura 18 mostra os espectros de infravermelho para a PANi EB, PANi/HCl, PANi/DBSA e SPAN.

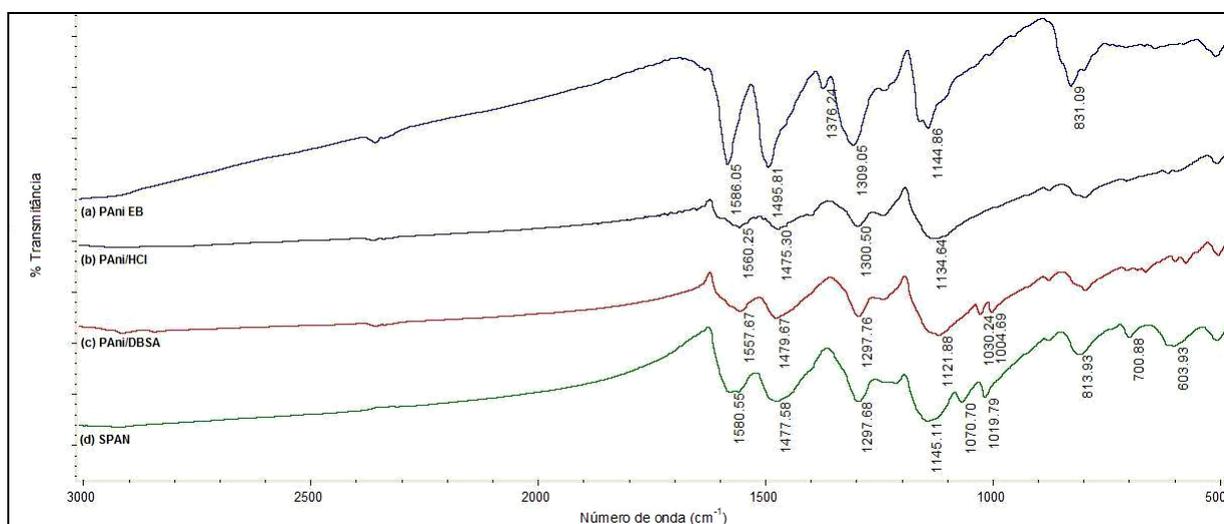


Figura 18 – Espectros de infravermelho (a) PANi EB; (b) PANi/HCl; (c) PANi/DBSA; (d) SPAN

No espectro da PANi EB observam-se duas fortes bandas de absorção em 1586 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide (Q) e benzenóide (B) respectivamente. Nos

espectros da PANi/HCl e PANi/DBSA estas bandas se deslocam para regiões de menor número de onda (1560 e 1475 cm^{-1} e 1557 e 1479 cm^{-1} , respectivamente) devido à criação de cargas positivas na cadeia do polímero evidenciando um comportamento característico de polímero dopado. Estes valores são semelhantes aos descritos na literatura por outros autores que também trabalham na área de polímeros condutores.^[90,91]

A banda presente no espectro da PANi EB em 1376 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-N das unidades QBQ desaparece completamente nos espectros da PANi/HCl e PANi/DBSA, revelando que o processo de dopagem com a formação do polaron (C-N⁺) foi bastante efetivo.^[79]

A intensidade da banda na região de 1300 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-N-H diminui devido ao aumento na planaridade proporcionada pelas mudanças na conformação da molécula depois da dopagem. A banda em 1144 cm^{-1} na PANi EB atribuída às ligações N=Q=N sofre um pequeno deslocamento depois da dopagem aparecendo em 1134 cm^{-1} para PANi/HCl e 1121 cm^{-1} para PANi/DBSA pela formação dos polarons H⁺N=Q=NH⁺. As bandas em 1030 cm^{-1} e 1004 cm^{-1} que estão presentes apenas no espectro da PANi/DBSA são atribuídas às ligações S=O do ácido sulfônico utilizado como dopante.^[79]

No espectro da SPAN, também é possível observar as bandas em 1580 cm^{-1} e em 1477 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide (Q) e benzenóide (B). As bandas em 1070 cm^{-1} e 1019 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica e simétrica da ligação S=O, respectivamente. Em 813 cm^{-1} observa-se a deformação fora do plano do anel tri-substituído 1, 2 e 4. As bandas em 700 cm^{-1} e em 603 cm^{-1} são atribuídas às ligações S-O e C-S, respectivamente.^[36]

5.1.1.3 Análise termogravimétrica

Utilizou-se esta ferramenta para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros, pois o processamento das tintas geralmente inclui etapas de mistura onde o polímero pode ser submetido à temperaturas relativamente altas. Na Figura 19 são apresentados as curvas TGA para a PANi EB, PANi/HCl, PANi/DBSA e SPAN.

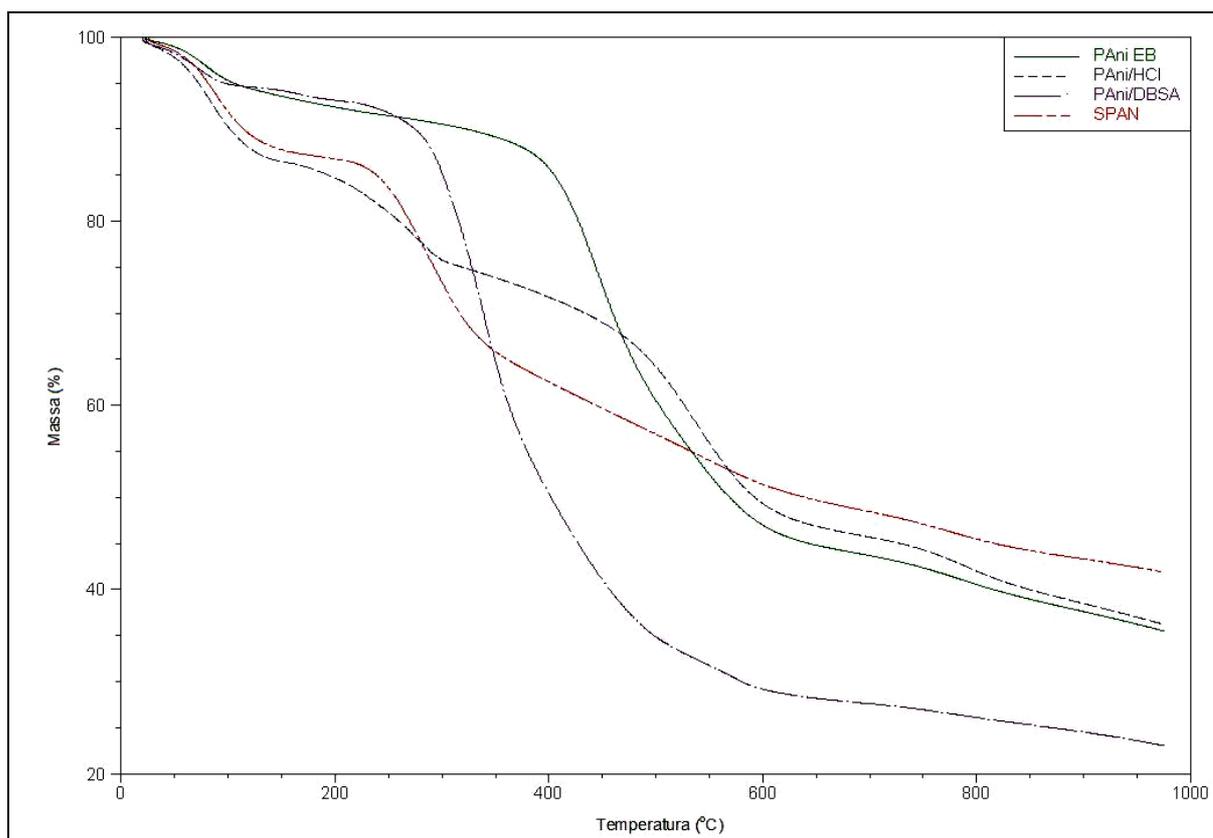


Figura 19 – Curvas TGA da PANi EB, PANi/HCl, PANi/DBSA e SPAN

Nas curvas TGA acima se observa um primeiro evento térmico em aproximadamente 80°C para todas as amostras, atribuído à perda de umidade dos polímeros. Para a PANi EB um segundo evento térmico é observado a partir de aproximadamente 400°C e está associado a degradação da cadeia polimérica.

Na curva TGA da PANi/HCl pode-se notar claramente um segundo evento iniciando em aproximadamente 175°C que pode ser associado à evolução do ácido dopante e degradação de oligômeros. O terceiro evento na curva termogravimétrica para este polímero inicia-se em torno de 300°C e está relacionado a um rearranjo estrutural onde pode estar ocorrendo quebra nas extremidades da cadeia. O quarto evento, iniciando-se em aproximadamente 500°C está associado à degradação da cadeia polimérica.^[92,93]

Para a PANi/DBSA, o segundo evento térmico está associado à degradação do ácido dopante e da cadeia polimérica, iniciando em

aproximadamente 200°C. Estes dois eventos ocorrem simultaneamente devido a afinidade entre o ácido dopante e a cadeia polimérica.

Esta diferença nas temperaturas de saída dos dopantes para a PAni/HCl e PAni/DBSA diz respeito à volatilidade e à interação de cada ácido com o polímero. O HCl é mais volátil que o DBSA e evolui da amostra em temperaturas menores.

Para a SPAN, um segundo evento térmico inicia-se em torno de 220°C e está associado a degradação do SO₃H ligado ao anel aromático. A degradação da cadeia principal do polímero ocorre a partir de aproximadamente 300°C.

As análises termogravimétricas indicam que a PAni EB pode ser utilizada em aplicações onde a temperatura esteja abaixo de aproximadamente 400°C, que é a temperatura de início de degradação deste polímero. Já a PAni/HCl, PAni/DBSA e SPAN podem ser utilizados em aplicações onde a temperatura esteja abaixo de aproximadamente 200°C.

5.2 PROCESSAMENTO DAS TINTAS

As tintas foram processadas em equipamento específico conforme descrito no capítulo referente a MATERIAIS E MÉTODOS.

Foram obtidas 13 amostras que diferem entre si no tipo de veículo (resina epóxi) utilizado, quantidade e tipo de pigmentos. A Tabela 7 descreve a nomenclatura utilizada para estas tintas.

Tabela 7 – Nomenclatura das tintas obtidas no laboratório

Amostra	Resina Epóxi	Pigmentos
T1-EB	Bicomponente	Cu ₂ O; TiO ₂
T1-EBPy	Bicomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PyZn
T1-EM	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂
T1-EMPy	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PyZn
T2-EMPAniEB	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni EB
T2-EMPAniEBPy	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni EB; PyZn
T3-EBPAniHCl	Bicomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni/HCl
T3-EMPAniHCl	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni/HCl
T3-EMPAniHClPy	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni/HCl; PyZn
T4-EMPAniDBSA	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni/DBSA
T4-EMPAniDBSAPy	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; PAni/DBSA; PyZn
T5-EMSPAN	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; SPAN
T5-EMSPANPy	Monocomponente	Cu ₂ O; TiO ₂ ; SPAN; PyZn

Como foram utilizados dois tipos de resina epóxi na preparação das amostras, optou-se por dividir este subcapítulo em duas partes para melhor elucidar os resultados obtidos.

5.2.1 Revestimentos à base de resina epóxi bicomponente

Foram obtidas 3 amostras com a mesma formulação básica descrita na Tabela 2, diferindo na quantidade e tipo de pigmento utilizado. A Tabela 8 apresenta as quantidades e os tipos de pigmentos utilizados no processamento destas tintas.

Tabela 8 – Composição dos pigmentos

Pigmento	T1-EB	T1-EBPy	T3-EBPAniHCl
Cu ₂ O (%)	98,4	98,4	78,7
TiO ₂ (%)	1,6	1,6	1,3
PyZn ^(a) (%)	-	5,0	-
PAni/HCl (%)	-	-	20,0

(a) % sobre a massa total da formulação

Um dos parâmetros empregados na descrição da composição de uma tinta é a concentração volumétrica de pigmentos (PVC) que é a fração volumétrica (percentual) do pigmento sobre o volume total de sólidos do filme seco.^[78] A Tabela 9 mostra o volume da resina, dos pigmentos e da carga utilizados no processamento destas tintas, bem como o valor do PVC calculado conforme a Equação 2. As densidades dos componentes são as seguintes: Resina epóxi = 1,1 g/cm³; Cu₂O = 2,7 g/cm³; TiO₂ = 3,35 g/cm³; PAni ~ 1,36 g/cm³; PyZn = 1,55 g/cm³ e Talco = 1,38 g/cm³.

Tabela 9 – Volume de resina, pigmentos e carga e valor do PVC

Volume (cm³)	Resina	Cu₂O	TiO₂	PAni	PyZn	Talco	PVC (%)
Amostra							
T1-EB	68,2	63,0	0,8	-	-	14,5	53,5
T1-EBPy	68,2	63,0	0,8	-	11,6	14,5	56,9
T3-EBPAniHCl	68,2	50,4	0,7	25,4	-	14,5	57,2

A concentração em volume de pigmentos (PVC) das tintas preparadas no laboratório permaneceu em torno de 55%, isto indica que a quantidade de pigmento está um pouco acima da quantidade de veículo.

Segundo a ilustração da Figura 20 podemos observar que as mesmas deverão apresentar baixa propensão à corrosão, baixa permeabilidade, pouco brilho e alguma tendência à formação de bolhas.

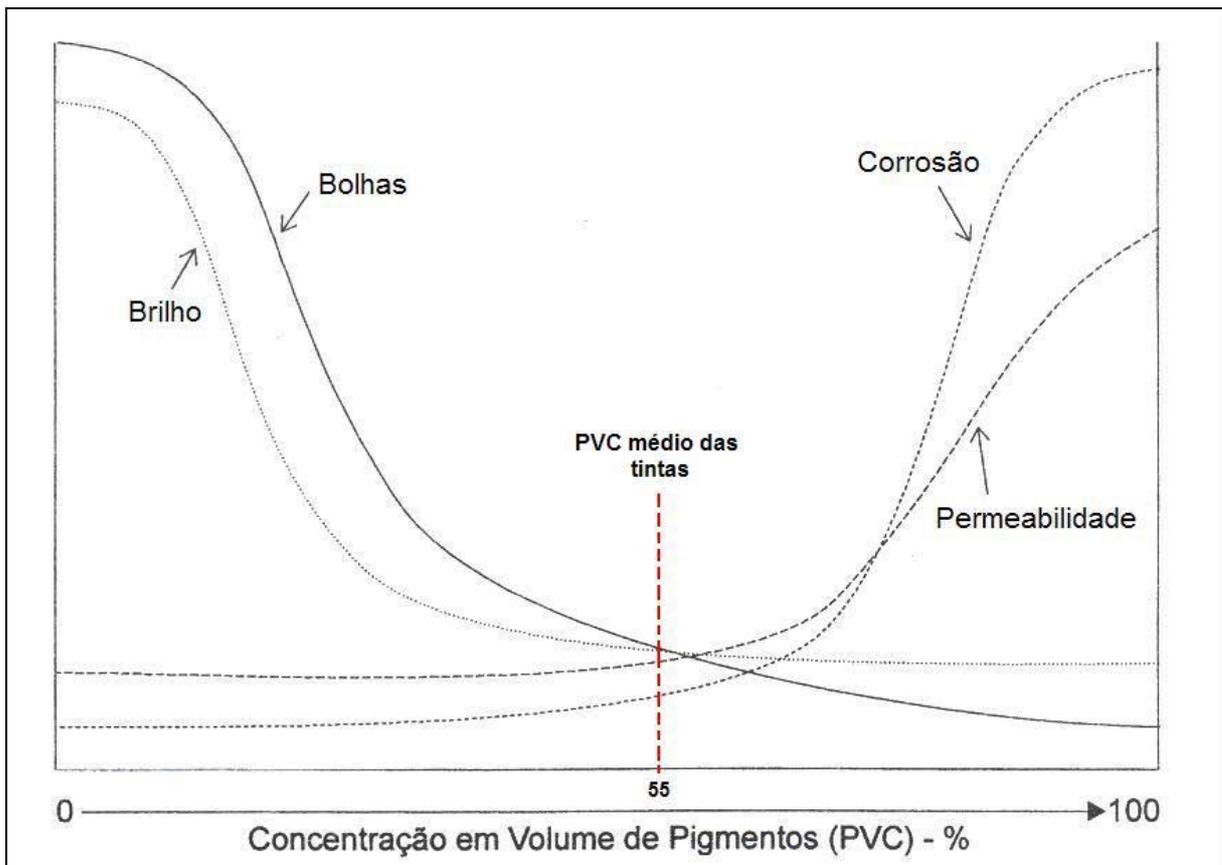


Figura 20 – Concentração em volume de pigmentos (PVC) médio para as tintas preparadas

5.2.1.1 Obtenção dos revestimentos e caracterização

As tintas aplicadas nas placas de aço conforme procedimento descrito na seção relativa aos MATERIAIS E MÉTODOS constitui um revestimento protetor.

5.2.1.1.1 *Ensaio de névoa salina*

O ensaio de névoa salina foi realizado somente com a amostra T1-EB para avaliar o desempenho da resina utilizada frente à corrosão. Foram preparados 3 corpos de prova.

Para que se possa fazer uma análise comparativa da proteção entre os revestimentos é necessário que estes apresentem espessura de filme semelhante.

As espessuras dos filmes foram medidas e obteve-se uma espessura média de $(151,1 \pm 1,3)\mu\text{m}$.

A análise dos resultados seguiu as normas para cada critério (Tabela 3, página 51) e estão apresentados na Tabela 10.

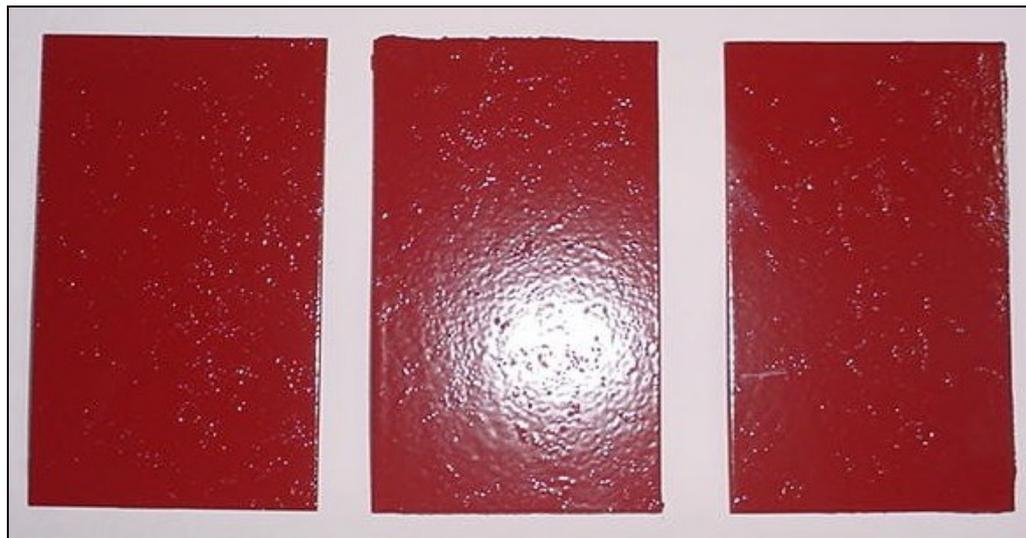
Tabela 10 – Resultado do ensaio de névoa salina para o revestimento protetor

Corpo de Prova	Tempo de ensaio (h)							MS*
	648	672	720	840	936	1394	1536	
1	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T3,D2	F0,T3,D3	F0,T4,D3	F0,T4,D3	Zero
2	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T3,D2	F0,T3,D3	F0,T4,D3	F0,T4,D3	Zero
3	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T3,D2	F0,T3,D2	F0,T4,D2	F0,T4,D3	Zero

*MS → migração subcutânea

Observou-se que o desempenho da resina testada foi excelente, apresentando pequena formação de bolhas somente após 672 h de ensaio. Com o passar do tempo o tamanho e a densidade das bolhas foram aumentando. Após 1536 h de ensaio as amostras foram retiradas e o grau de enferrujamento e a migração subcutânea para todas as amostras foi zero. A Figura 21 mostra as amostras antes e após o ensaio de névoa salina.

Como podemos observar na Figura 21b, apesar do revestimento apresentar formação de bolhas de tamanho elevado (T4), porém com densidade intermediária (D3), o grau de enferrujamento nas amostras foi zero (F0). A corrosão que aparece sobre a tinta é referente ao escorrimento das bordas e à incisão feita nas tintas para avaliar uma possível migração subcutânea.



(a)



(b)

Figura 21 – Placas de aço (a) após o filme seco; (b) após 1536 h no ensaio de névoa salina

5.2.1.1.2 *Análise do comportamento antifouling dos revestimentos*

Para avaliar a capacidade antiincrustante dos revestimentos, as placas de aço preparadas no laboratório foram imersas tanto em ambiente marinho, com salinidade em torno de 2,5%, como em água doce.

5.2.1.1.2.1 Teste na água do rio Tramandaí, Imbé – RS

Foram preparadas 8 placas para serem avaliadas. A Tabela 11 mostra o sistema de pintura utilizado e a espessura do filme seco da tinta antiincrustante utilizada como acabamento.

Tabela 11 – Tintas utilizadas nas placas de aço e espessura do filme seco da tinta *antifouling* usada como acabamento

Placa	Fundo	Acabamento	Espessura do acabamento (μm)
1	Primer	Tinta antiincrustante INTERMARINE (TI)	$154,7 \pm 0,5$
2	Primer	Tinta <i>antifouling</i> MARIN (TNM)	$116,3 \pm 0,4$
3	Primer	Tinta <i>antifouling</i> A3 (TNA3)	$154,7 \pm 0,6$
4	Primer	T1-EB	$142,7 \pm 0,5$
5	Primer	T1-EBPy	$141,5 \pm 1,0$
6	-	T3-EBPAniHCl	$261,6 \pm 0,9$
7	Primer	T3-EBPAniHCl	$178,1 \pm 0,6$
8	Verniz	-	$48,3 \pm 0,8$

O Primer foi utilizado para dar proteção contra corrosão nas placas de aço. As espessuras dos filmes foram medidas e obteve-se uma espessura média de $(124,9 \pm 3,1)\mu\text{m}$.

As placas 1, 2 e 3 receberam tintas comerciais e foram utilizadas como referência. A placa 6 não recebeu fundo com a finalidade de avaliar, além da propriedade *antifouling* da PAni, o seu desempenho frente a corrosão. A placa 8 foi usada como branco, já que não recebeu acabamento antiincrustante.

A espessura é maior nas placas revestidas com a tinta T3-EBPAniHCl devido ao fato desta estar com uma viscosidade um pouco mais elevada. Como a placa 6 não recebeu a camada de Primer, aplicou-se uma camada mais espessa do revestimento *antifouling*.

A Figura 22 mostra a estrutura construída com tubos de poli(cloreto de vinila) onde se fixaram as placas revestidas.

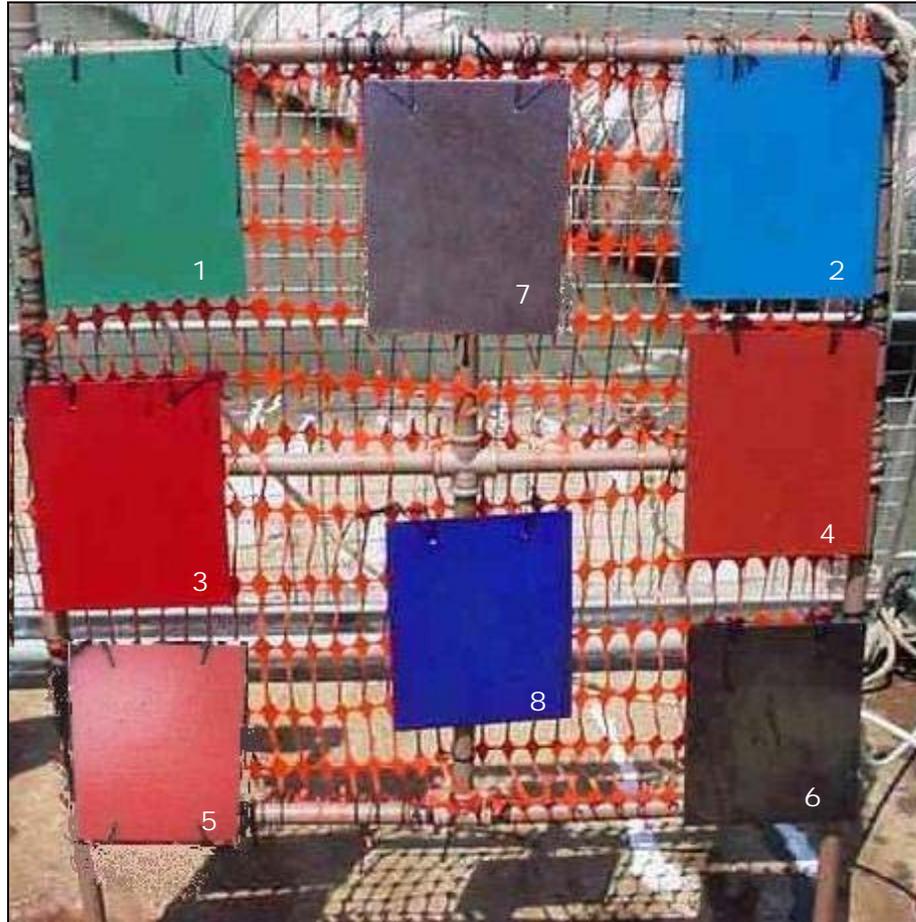


Figura 22 – Estrutura de plástico com as placas de aço revestidas, após uma semana de imersão em ambiente marinho

As Figuras 23 a 28 mostram o aspecto dos corpos de prova mergulhados em ambiente marinho (rio Tramandaí) ao longo do tempo.

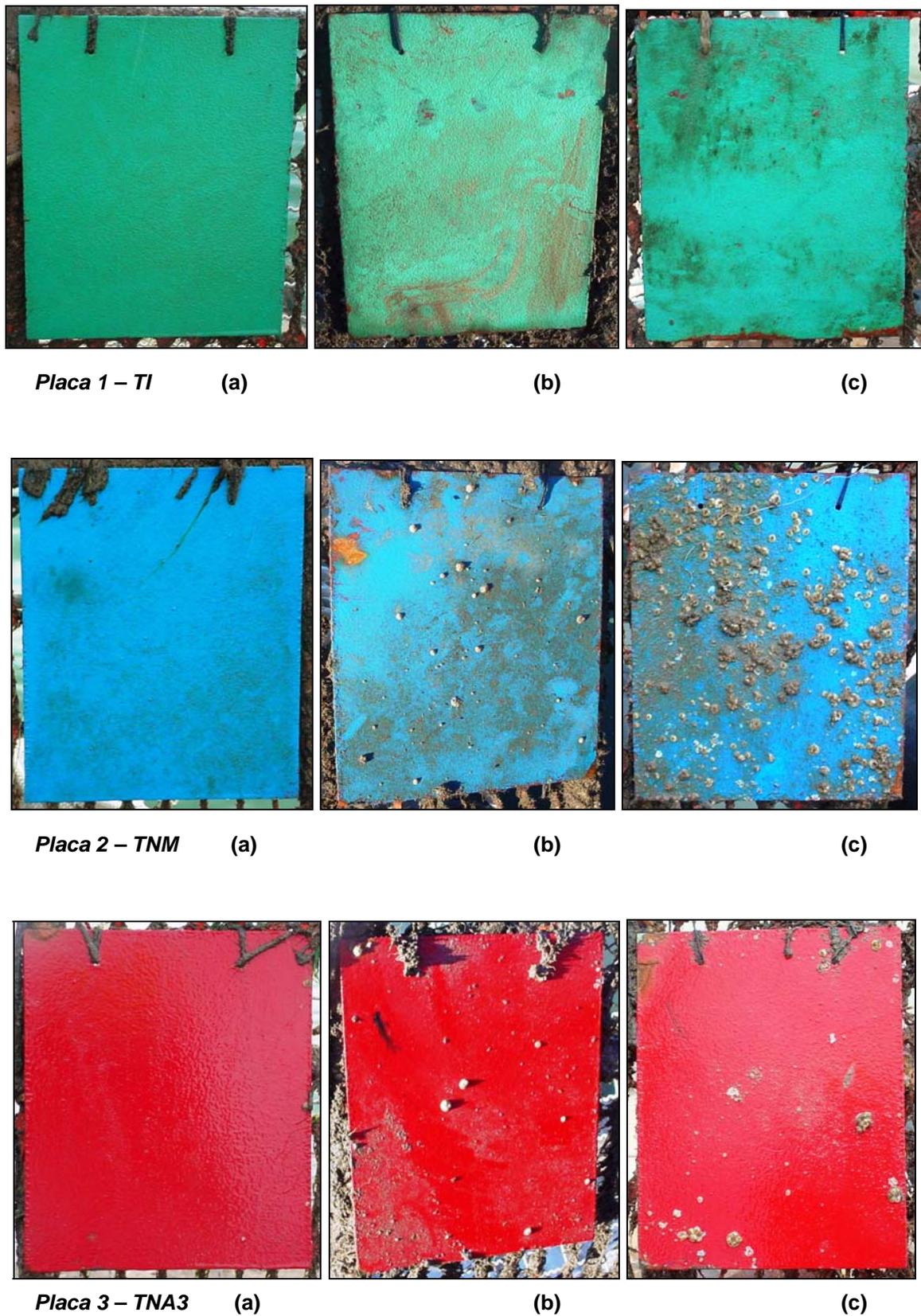


Figura 23 – Aspecto das placas de aço 1 a 3 revestidas com tintas comerciais imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 21^a semana; (c) 36^a semana

Na placa revestida com a tinta antiincrustante INTERMARINE (placa 1), não observou-se nenhuma incrustação no decorrer das semanas, somente a formação de lodo. As placas revestidas com as tintas *antifouling* MARIN e A3, placas 2 e 3 respectivamente, observou-se a adesão de *Balanus*^[16] ou cracas já na 21ª semana de imersão, não atendendo a expectativa de eficiência descrita no boletim técnico de no mínimo 24 semanas sem incrustação.

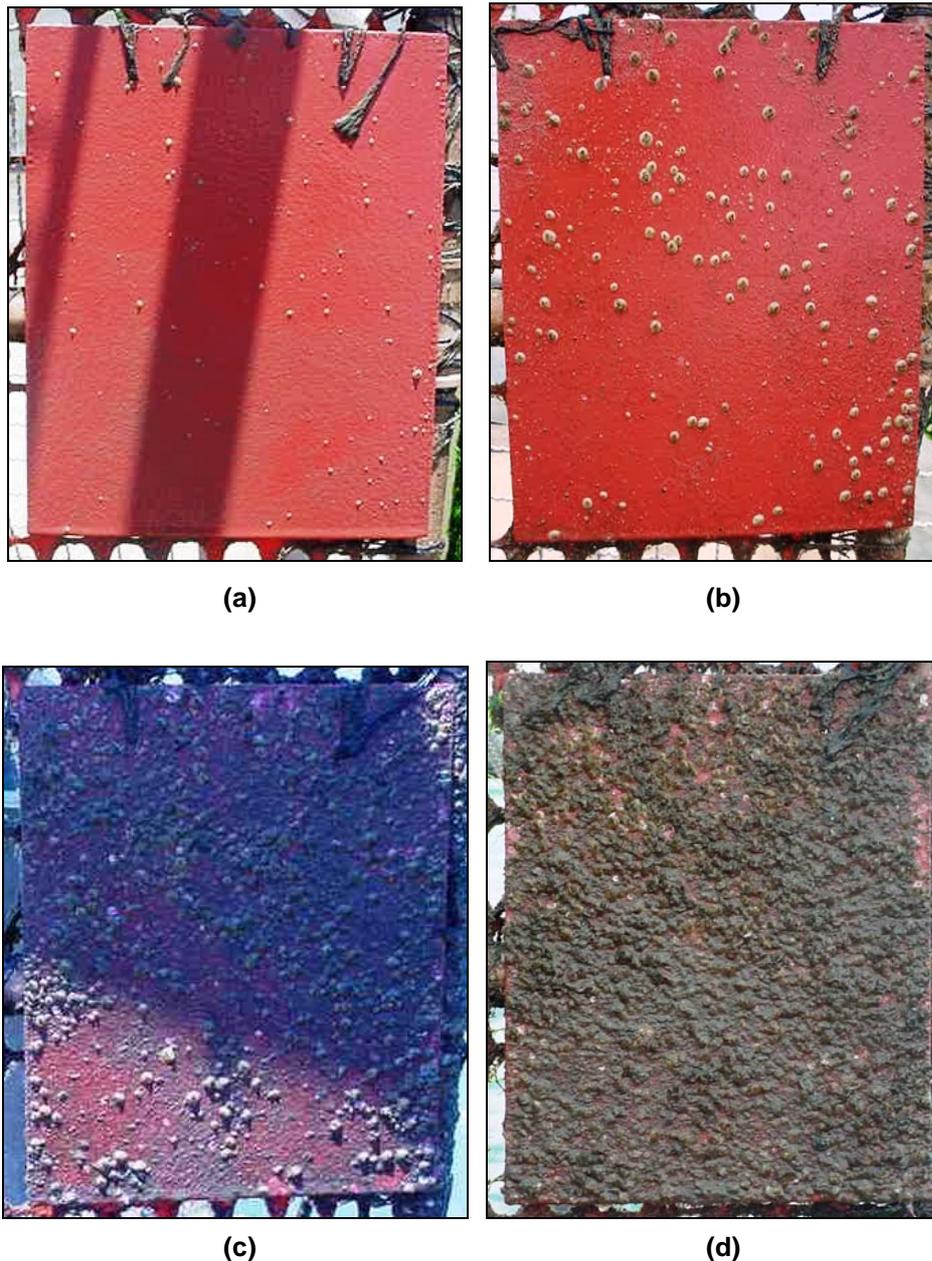


Figura 24 – Aspecto da placa de aço 4 revestida com a T1-EB imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 4ª semana; (b) 6ª semana; (c) 8ª semana; (d) 10ª semana

Na placa de aço revestida com a tinta T1-EB (Figura 24), observou-se a incrustação de *Balanus* a partir da 4ª semana de imersão, aumentando a quantidade destes organismos com o passar do tempo. Na 10ª semana de imersão, a placa estava completamente recoberta por estes organismos.

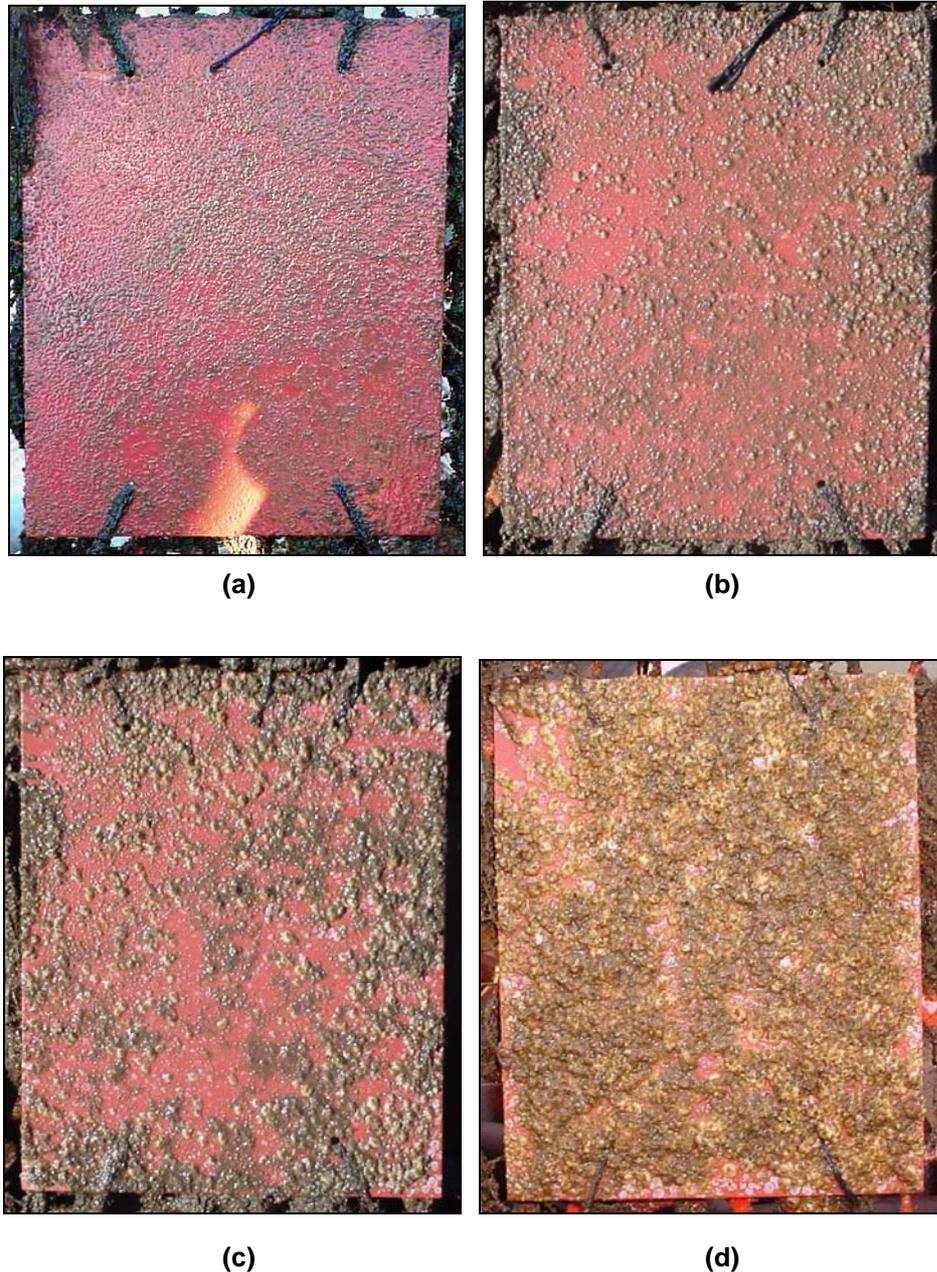


Figura 25 – Aspecto da placa de aço 5 revestida com a T1-EBPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 4ª semana; (b) 6ª semana; (c) 8ª semana; (d) 15ª semana

Na placa revestida com a tinta T1-EBPy (Figura 25), com 4 semanas de imersão observou-se uma grande quantidade de sujeira proveniente da água recobrando a placa, não podendo distinguir a aderência de cracas. Porém, na 6ª semana de imersão nota-se claramente a presença destes organismos, a qual aumenta com o passar do tempo. A adição de piritionato de zinco (PyZn) na formulação não alterou o desempenho desta tinta frente a incrustação de organismos marinhos.

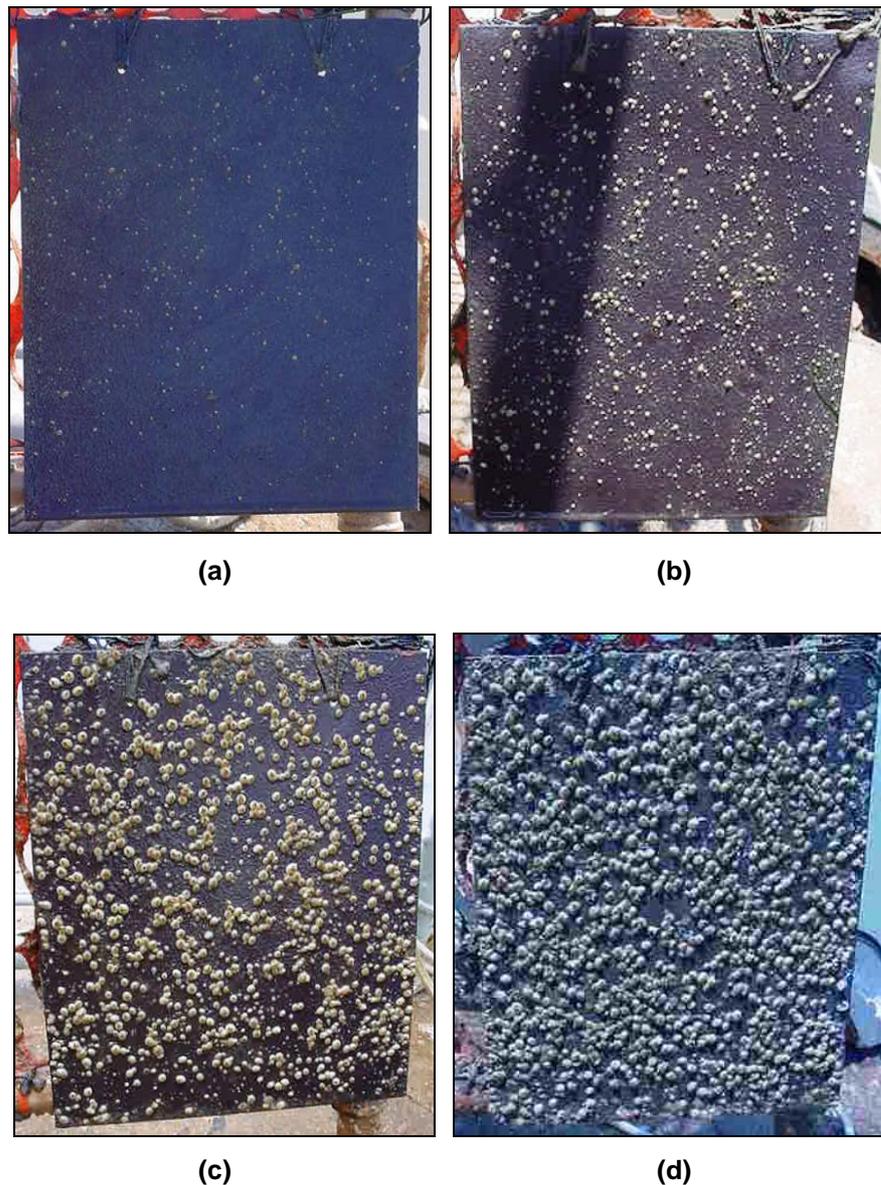


Figura 26 – Aspecto da placa de aço 6 revestida com a T3-EBPAniHCl imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 3ª semana; (b) 4ª semana; (c) 6ª semana; (d) 8ª semana

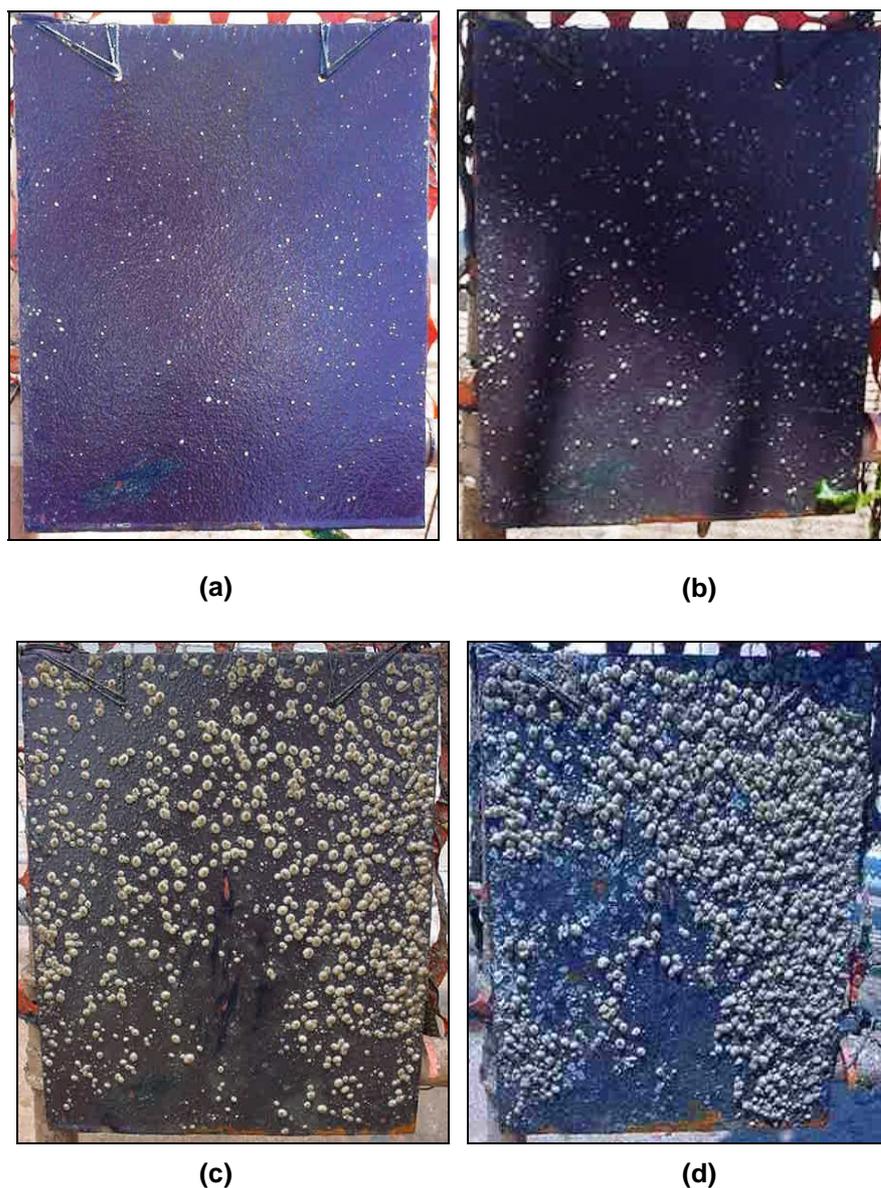


Figura 27 – Aspecto da placa de aço 7 revestida com a T3-EBPAniHCl imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 3ª semana; (b) 4ª semana; (c) 6ª semana; (d) 8ª semana

Nas placas de aço revestidas com a tinta T3-EBPAniHCl (Figuras 26 e 27), observou-se a incrustação de *Balanus* já a partir da 3ª semana de imersão, aumentando com o decorrer das semanas. Além disto, nota-se o surgimento de corrosão na borda inferior da placa 7 (Figura 27), mesmo tendo sido usado Primer. Atribui-se esta corrosão ao fato de a placa ter estado em contato com uma corrente metálica usada para ancorar os barcos e que estava próxima ao local onde foi mergulhada a estrutura com as placas.

Testes posteriores mostraram que o caráter básico do agente de cura utilizado na tinta desdopa a PANi, a qual perde a sua principal propriedade que é a condutividade.

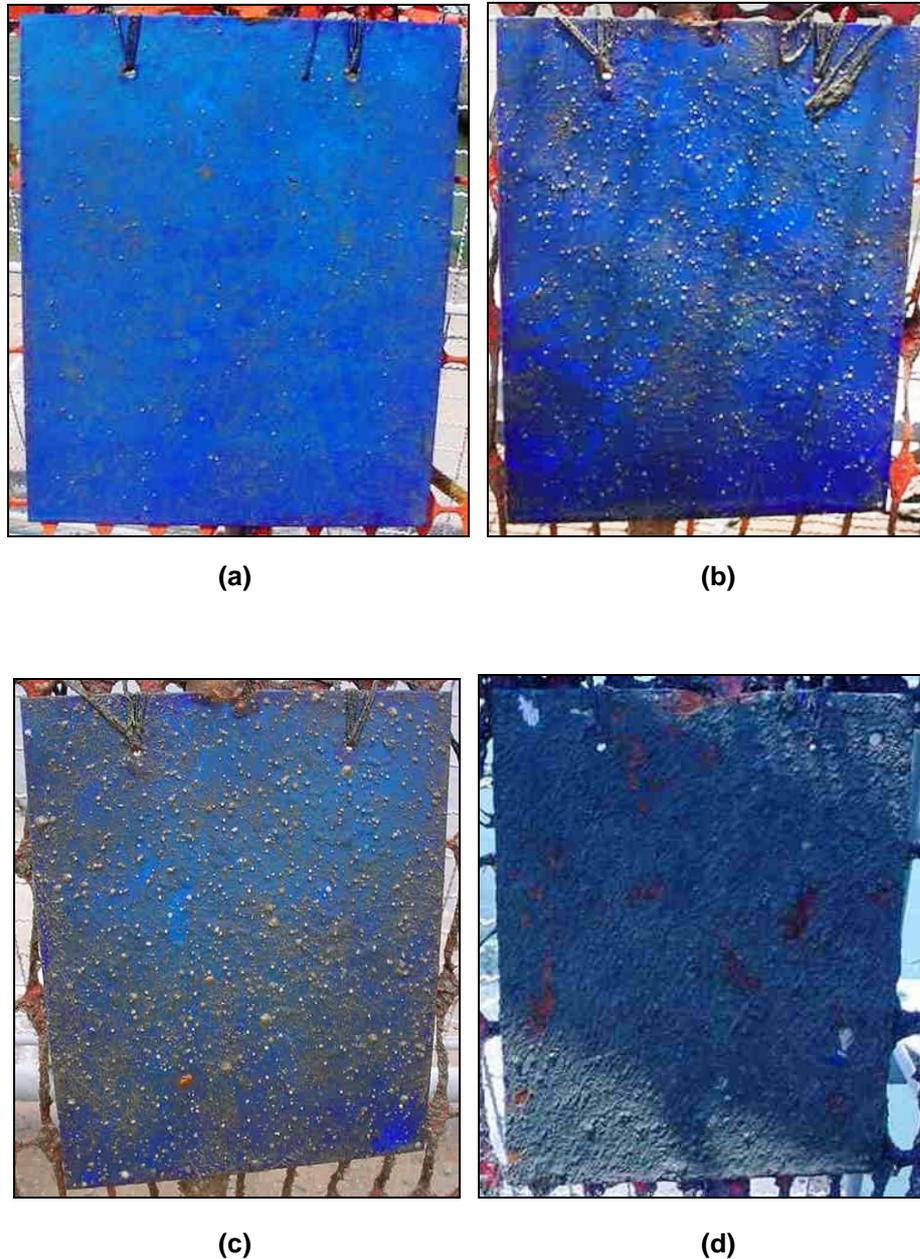


Figura 28 – Aspecto da placa de aço 8 revestida com verniz imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 2ª semana; (b) 4ª semana; (c) 6ª semana; (d) 8ª semana

A placa revestida apenas com verniz (Figura 28) e que foi utilizada como branco, apresentou incrustação a partir da 2ª semana de imersão. A partir da 8ª semana começaram a surgir pontos de corrosão nesta placa de aço.

5.2.1.1.2.2 Teste na água do lago Guaíba

A Tabela 12 apresenta a tinta utilizada em cada uma das 6 placas preparadas para este ensaio bem como a espessura do filme seco da tinta antiincrustante utilizada como acabamento.

Tabela 12 – Tintas utilizadas nas placas de aço e espessura do filme seco da tinta *antifouling* usada como acabamento

Placa	Fundo	Acabamento	Espessura do acabamento (μm)
9	Primer	Tinta antiincrustante INTERMARINE (TI)	$98,3 \pm 0,9$
10	Primer	Tinta <i>antifouling</i> MARIN (TNM)	$76,4 \pm 0,8$
11	Primer	Tinta <i>antifouling</i> A3 (TNA3)	$153,1 \pm 0,9$
12	Primer	T1-EB	$174,2 \pm 1,0$
13	Primer	T3-EBPAniHCl	$203,9 \pm 1,5$
14	Primer	-	-

As espessuras dos filmes do Primer foram medidas e obteve-se uma média de $(94,7 \pm 2,1)\mu\text{m}$. A placa 14 foi usada como branco, visto que não tinha acabamento antiincrustante.

A espessura é maior nas placas revestidas com as tintas preparadas no laboratório devido ao fato destas estarem com uma viscosidade mais elevada.

A Figura 29 mostra as estruturas de plástico onde se fixaram as placas revestidas.

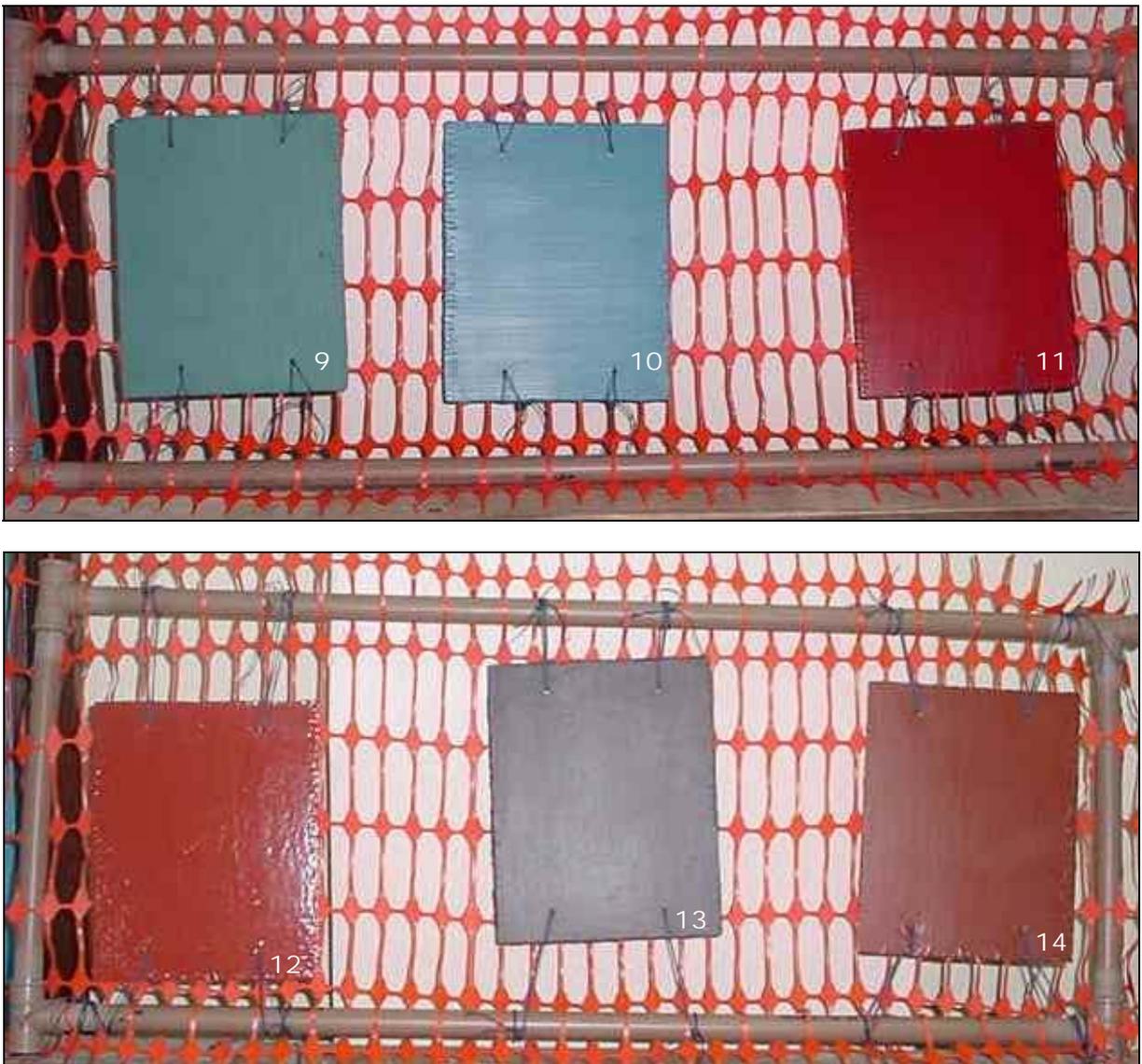


Figura 29 – Estruturas de plástico com as placas

As Figuras 30 e 31 mostram o aspecto das placas de aço mergulhadas na água do lago ao longo do tempo.

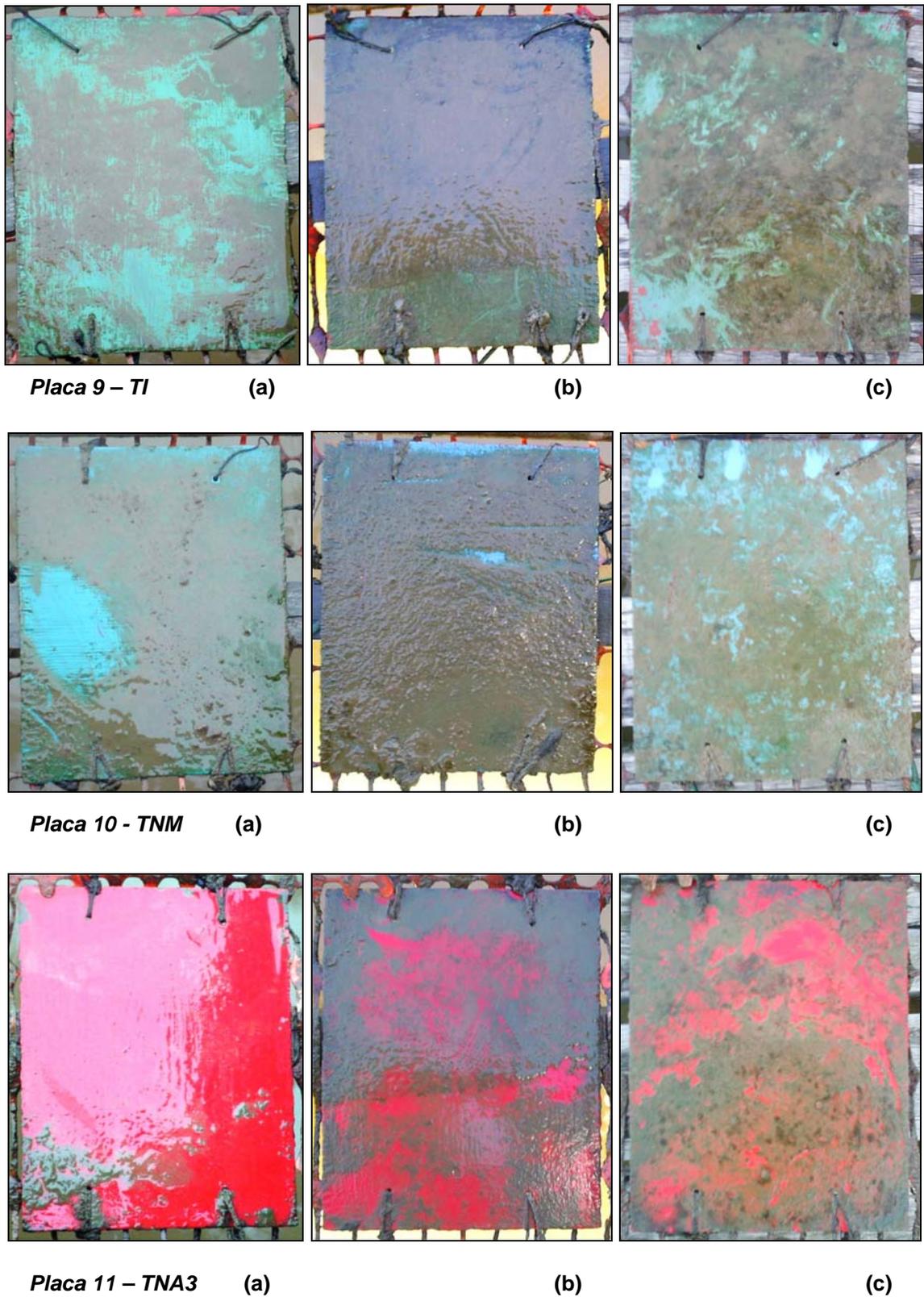


Figura 30 – Aspecto das placas de aço 9 a 11 revestidas com tintas comerciais imersas na água do lago ao longo do tempo (a) 18^a semana; (b) 43^a semana; (c) 68^a semana

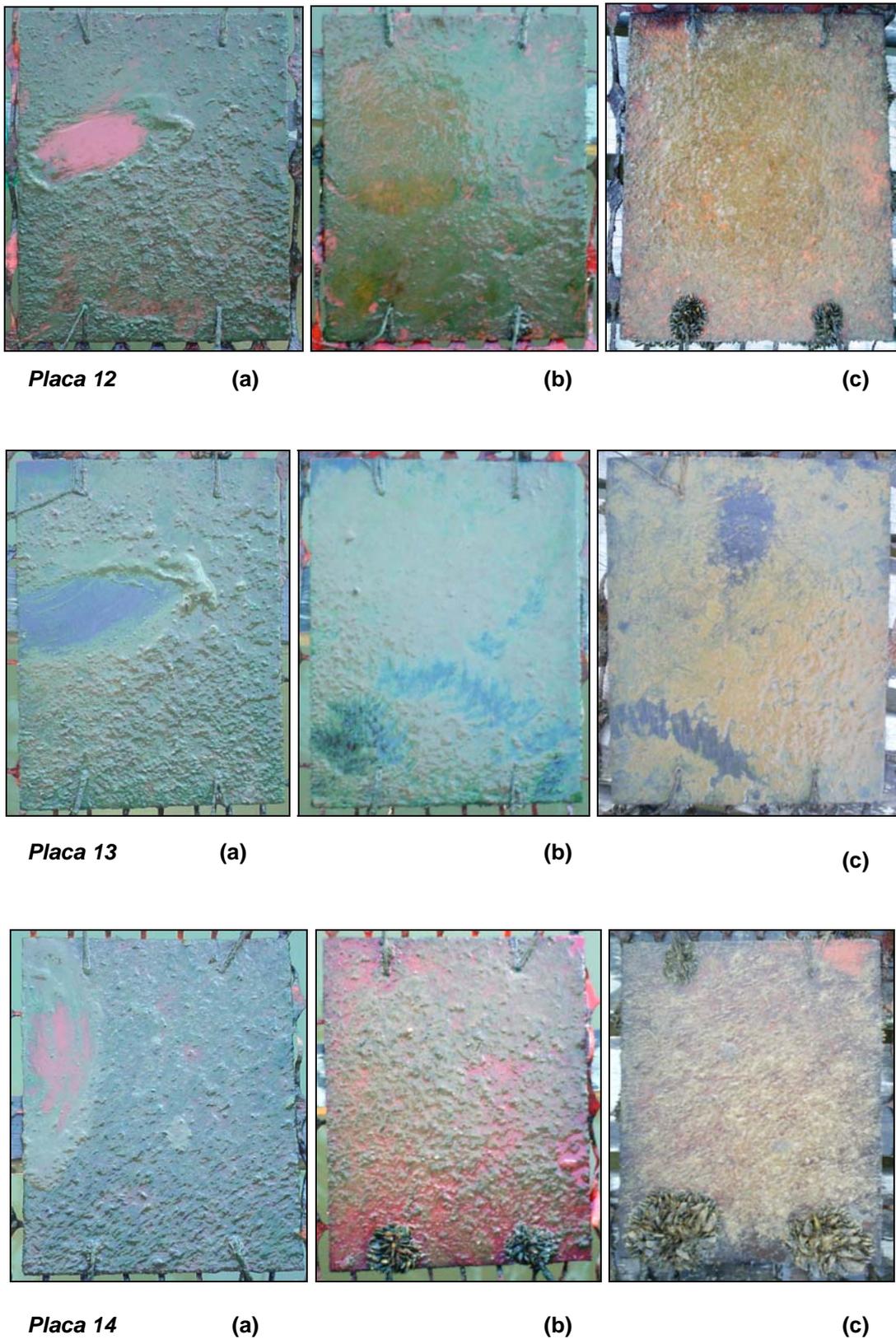


Figura 31 – Aspecto das placas de aço 12 a 14 revestidas com a T1-EB (Placa 12), T3-EBPAniHCl (Placa 13) e Primer (Placa 14) imersas na água do lago ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 28^a semana; (c) 68^a semana

Nas placas de aço revestidas com as tintas comerciais (Figura 30) não se observou a incrustação de organismos durante as 68 semanas de avaliação, somente a formação de lodo, o qual era facilmente removido quando lavado com água.

As placas revestidas com as tintas preparadas no laboratório e aquela revestida somente com Primer (Figura 31) apresentaram uma maior formação de lodo do que aquelas revestidas com as tintas comerciais, isso pode ser atribuído a maior rugosidade daqueles revestimentos.

A placa revestida somente com Primer (placa 14), apresentou a incrustação de *Limnoperna Fortunei* ou mexilhão dourado^[94,95] já na 10ª semana de imersão, aumentando o crescimento destes organismos com o decorrer do tempo. A placa revestida com a tinta T1-EB (placa 12), apresentou a incrustação deste mesmo organismo a partir da 40ª semana de imersão. Porém, isto se deve ao chamado efeito de borda, pois a parte de trás destas placas era revestida somente com Primer e todas elas apresentaram a incrustação do mexilhão dourado, como pode ser observado na Figura 32.



Placa 12

Placa 14

Figura 32 – Aspecto da parte de trás das placas de aço 12 e 14, revestidas somente com Primer, após 68 semanas de imersão

5.2.2 Revestimentos à base de resina epóxi monocomponente

Devido ao baixo desempenho frente à incrustação de organismos marinhos das tintas sintetizadas com a resina epóxi bicomponente, optou-se por testar uma nova resina no desenvolvimento das formulações. A escolha de uma resina epóxi monocomponente foi devido ao fato de não ser necessário o uso de agente de cura, os quais apresentam um caráter básico, fator indesejado devido ao fato de dedopar os polímeros condutores e fazer com que perca a sua principal característica que é a condutividade.

Foram preparadas 10 amostras com a mesma formulação padrão, diferindo na quantidade e tipo de pigmento utilizado. A Tabela 13 apresenta as quantidades e os tipos de pigmento utilizado no processamento destas tintas.

Tabela 13 – Composição dos pigmentos

Pigmento	Cu ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	PyZn ^(a) (%)	Polianilina	
				Tipo	(%)
Amostra					
T1-EM	98,4	1,6	-	-	-
T1-EMPy	98,4	1,6	5,0	-	-
T2-EMPAniEB	78,7	1,3	-	EB	20,0
T2-EMPAniEBPy	78,7	1,3	5,0	EB	20,0
T3-EMPAniHCl	78,7	1,3	-	PAni/HCl	20,0
T3-EMPAniHClPy	78,7	1,3	5,0	PAni/HCl	20,0
T4-EMPAniDBSA	78,7	1,3	-	PAni/DBSA	20,0
T4-EMPAniDBSAPy	78,7	1,3	5,0	PAni/DBSA	20,0
T5-EMSPAN	78,7	1,3	-	SPAN	20,0
T5-EMSPANPy	78,7	1,3	5,0	SPAN	20,0

(a) % sobre a massa total da formulação

A concentração volumétrica de pigmentos também foi calculado para estas novas formulações. A Tabela 14 mostra o volume da resina, dos pigmentos e da carga utilizados no processamento destas tintas, bem como o valor do PVC calculado conforme a Equação 2. A densidade dos componentes são as seguintes: Resina epóxi = 0,96 g/cm³; Cu₂O = 2,7 g/cm³; TiO₂ = 3,35 g/cm³; PAni ~ 1,36 g/cm³; PyZn = 1,55 g/cm³ e Talco = 1,38 g/cm³.

Tabela 14 – Volume de resina, pigmentos e carga e valor do PVC

Amostra	Volume (cm ³)	Resina	Cu ₂ O	TiO ₂	PAni	PyZn	Talco	PVC (%)
T1-EM		47,2	63,0	0,8	-	-	14,5	62,4
T1-EMPy		47,2	63,0	0,8	-	11,6	14,5	65,6
T2-EMPAniEB								
T3-EMPAniHCl		47,2	50,4	0,7	25,4	-	14,5	65,8
T4-EMPAniDBSA								
T5-EMSPAN								
T2-EMPAniEBPy								
T3-EMPAniHClPy		47,2	50,4	0,7	25,4	12,8	14,5	68,7
T4-EMPAniDBSAPy								
T5-EMSPANPy								

A concentração em volume de pigmentos, para as novas tintas preparadas, permaneceu em torno de 66%, isto indica que a quantidade de pigmento está acima da quantidade de veículo (resina).

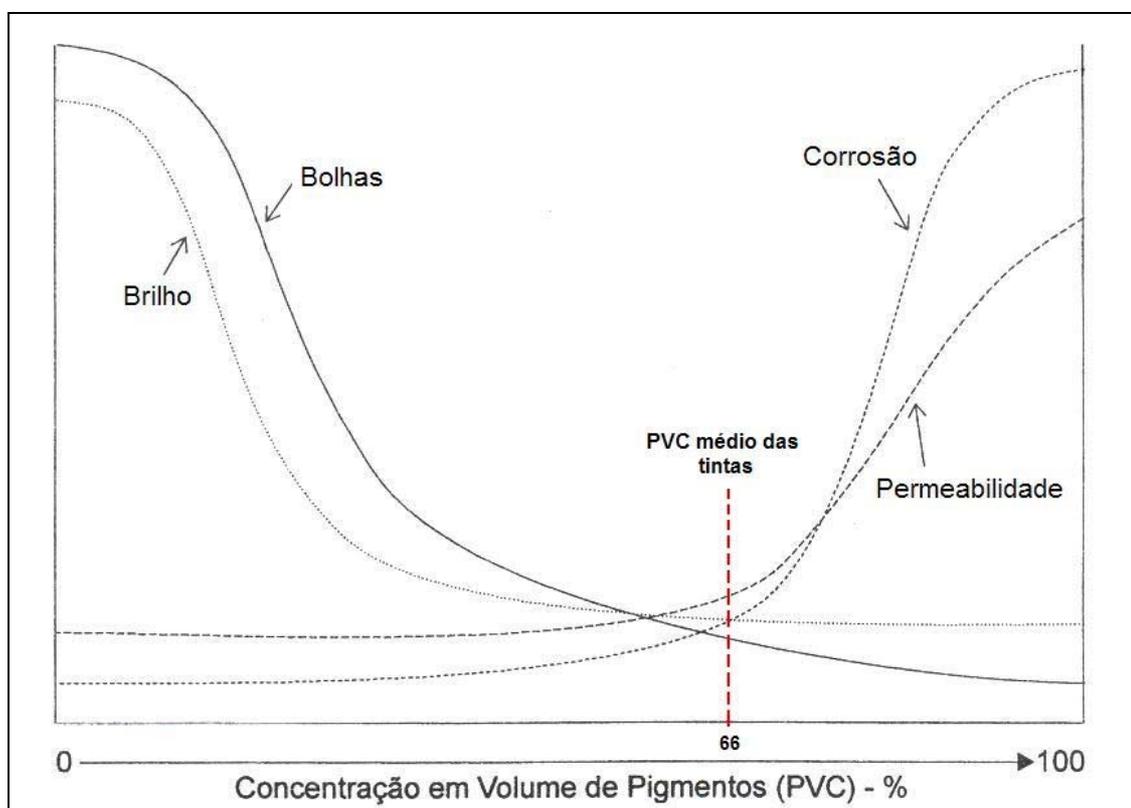


Figura 33 – Concentração em volume de pigmentos (PVC) médio para as tintas preparadas

Segundo a ilustração da Figura 33 podemos observar que as mesmas deverão apresentar certa propensão à corrosão, porém baixa, pouco brilho, baixa tendência à formação de bolhas e maior permeabilidade se comparadas às formulações onde se utilizou a resina epóxi bicomponente como veículo (Figura 20).

Após a preparação das formulações, a viscosidade das tintas e da resina pura foi medida utilizando um viscosímetro Brookfield e está descrita na Tabela 15.

Tabela 15 – Medidas de viscosidade das tintas e torque do equipamento

Amostra	Viscosidade (cP)	Torque (%)
T1-EM	2029	12,9
T1-EMPy	1520	11,6
T2-EMPAniEB	2108	13,4
T2-EMPAniEBPy	1350	10,3
T3-EMPAniHCl	1620	10,3
T3-EMPAniHCIPy	1651	10,4
T4-EMPAniDBSA	1777	11,3
T4-EMPAniDBSA	2359	15,0
T5-EMSPAN	2857	10,9
T5-EMSPANPy	1429	10,9
Tinta INTERMARINE (TI)	519	6,6
Resina epóxi	1030	13,1

A variação da viscosidade entre as formulações é devido à diferença na quantidade de solvente final, utilizado na completagem. Esta etapa é muito delicada, pois a adição de muito solvente na formulação pode causar a precipitação da resina, quebrando a eficiência da dispersão. Assim, a estabilidade do pigmento é prejudicada e ele flocula.^[78]

Esta técnica foi utilizada somente para verificação da viscosidade das formulações preparadas e não como controle e comparação com a tinta comercial. Cabe salientar que a medida de viscosidade para a tinta comercial de 519 cP não é confiável, pois segundo os critérios de trabalho do equipamento, torques abaixo de 10% estão na faixa de erro do viscosímetro.

5.2.2.1 Obtenção dos revestimentos e caracterização

As tintas aplicadas nas placas de aço conforme procedimento descrito na seção relativa aos MATERIAIS E MÉTODOS constitui um revestimento protetor.

5.2.2.1.1 Ensaio de névoa salina

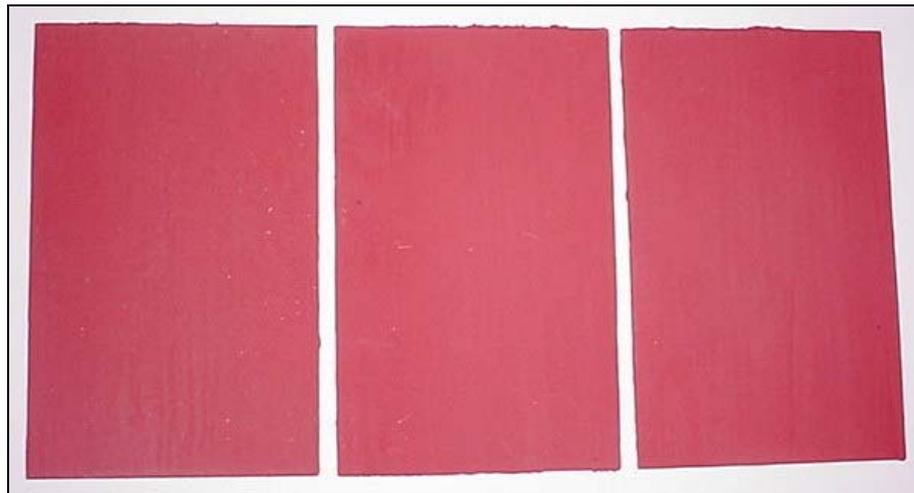
O ensaio de névoa salina foi realizado somente com a amostra T1-EM para avaliar o desempenho frente à corrosão da nova resina escolhida. Foram preparados 3 corpos de prova. As espessuras dos filmes foram medidas e obteve-se uma espessura média de $(136,3 \pm 1,5)\mu\text{m}$.

A análise dos resultados seguiu as normas para cada critério (Tabela 3) e estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultado do ensaio de névoa salina para o revestimento protetor

Corpo de Prova	Tempo de ensaio (horas)						
	72	96	168	216	432	600	672
1	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T2,D4	F3,T4,D4	F4,T4,D4	F4,T4,D4
2	F0,T0,D0	F0,T3,D3	F0,T4,D4	F0,T4,D4	F3,T4,D4	F3,T4,D4	F3,T4,D4
3	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T4,D4	F0,T4,D4	F3,T4,D4	F3,T4,D4	F3,T4,D4

A Figura 34 mostra as amostras antes e após o ensaio de névoa salina.



(a)



(b)

Figura 34 – Placas de aço (a) após o filme seco; (b) após 672 h no ensaio de névoa salina

Observou-se que o desempenho da resina testada não foi tão bom quanto a resina epóxi bicomponente (Figura 21), apresentando alterações no revestimento com 96 h de ensaio. Com o passar do tempo o tamanho e a densidade das bolhas foram aumentando, apresentando bolhas com tamanho T4 a partir de 168 h de ensaio. Com aproximadamente 400 h de ensaio, algumas partes do revestimento se soltaram das placas, surgindo assim pontos de enferrujamento nestas regiões desprotegidas. Após 672 h de ensaio as amostras já apresentavam grande quantidade de bolhas nas partes ainda recobertas com a tinta. Nota-se que

apesar do tamanho e a densidade das bolhas serem de grau elevado (T4,D4), as partes protegidas pelo revestimento não apresentaram nenhum grau de enferrujamento (Figura 34b).

O baixo desempenho da tinta T1-EM neste ensaio pode estar associado à baixa aderência do revestimento ao substrato metálico, visto que não foi utilizado Primer como fundo.

5.2.2.1.2 Espectroscopia infravermelho

Análises de infravermelho foram realizadas para caracterizar todas as formulações parciais elaboradas utilizando somente a resina epóxi (veículo) e os pigmentos Cu_2O , PyZn e PAni. O objetivo destas formulações parciais foi avaliar possíveis interações entre os polímeros condutores (PAni EB, PAni/HCl, PAni/DBSA e SPAN) e os biocidas.

A Figura 35 mostra os espectros obtidos para a resina epóxi e para a formulação parcial de resina com PAni/DBSA e Cu_2O , além do espectro da PAni/DBSA.

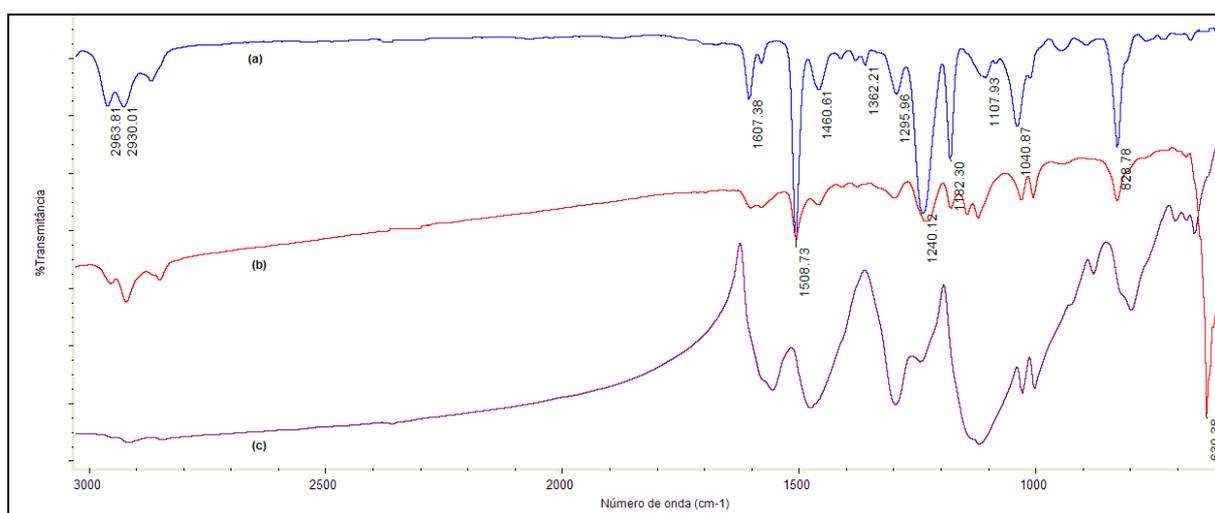


Figura 35 – Espectros de infravermelho (a) Resina Epóxi; (b) Resina Epóxi + PAni/DBSA + Cu_2O ; (c) PAni/DBSA

No espectro da resina epóxi observam-se duas bandas de absorção em 2964 cm^{-1} e 2929 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C-H do anel aromático e do ciclo epóxico, respectivamente. As bandas em 1607 cm^{-1} e 1509 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento das ligações C=C dos núcleos aromáticos. A banda de forte intensidade em 1241 cm^{-1} está associada à vibração assimétrica C-O-C do grupo éter. Em 1182 cm^{-1} está a banda de estiramento C-C alifático saturado. A banda de absorção em 1041 cm^{-1} está relacionada à vibração simétrica C-O-C e em 829 cm^{-1} encontra-se a banda de vibração assimétrica do grupo epóxico.^[96]

Pode-se observar que a zona de absorção das principais bandas para a resina epóxi e para a PAni/DBSA (Figura 35a e c) se encontram entre 700 e 1700 cm^{-1} . Nos espectros obtidos para os revestimentos formados pela mistura da resina com a PAni/DBSA e da resina com PAni/DBSA e Cu_2O , observou-se uma sobreposição das bandas características da resina epóxi pura e da PAni/DBSA. Além disso, uma nova banda em 641 cm^{-1} , atribuída ao pigmento Cu_2O , aparece no espectro do revestimento formado pela mistura da resina com a PAni/DBSA e Cu_2O (Figura 35b).

Devido às sobreposições das bandas, não foi possível concluir se existe alguma interação química entre o pigmento Cu_2O e os polímeros condutores.

Para todas as outras formulações parciais elaboradas com as diferentes polianilinas obtiveram-se os mesmos resultados.

5.2.2.1.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos revestimentos foi avaliada através deste ensaio. A Figura 36 mostra as curvas TGA obtidas para a resina epóxi e para as tintas T1-EM, T4-EMPAAniDBSA e T5-EMSPANPy.

Na curva TGA da resina epóxi, observa-se uma primeira perda de massa entre 100°C e 300°C , atribuído à perda de umidade e evaporação do solvente presentes na amostra, que compreende em torno de 25% da massa total. O

segundo evento, ocorrendo a partir de 300°C, está associado à degradação da cadeia polimérica.

Observa-se que as três formulações apresentaram curvas TGA muito semelhantes, isso porque a única diferença entre elas é a presença de polímero condutor nas amostras T4-EMPAniDBSA e T5-EMSPANPy.

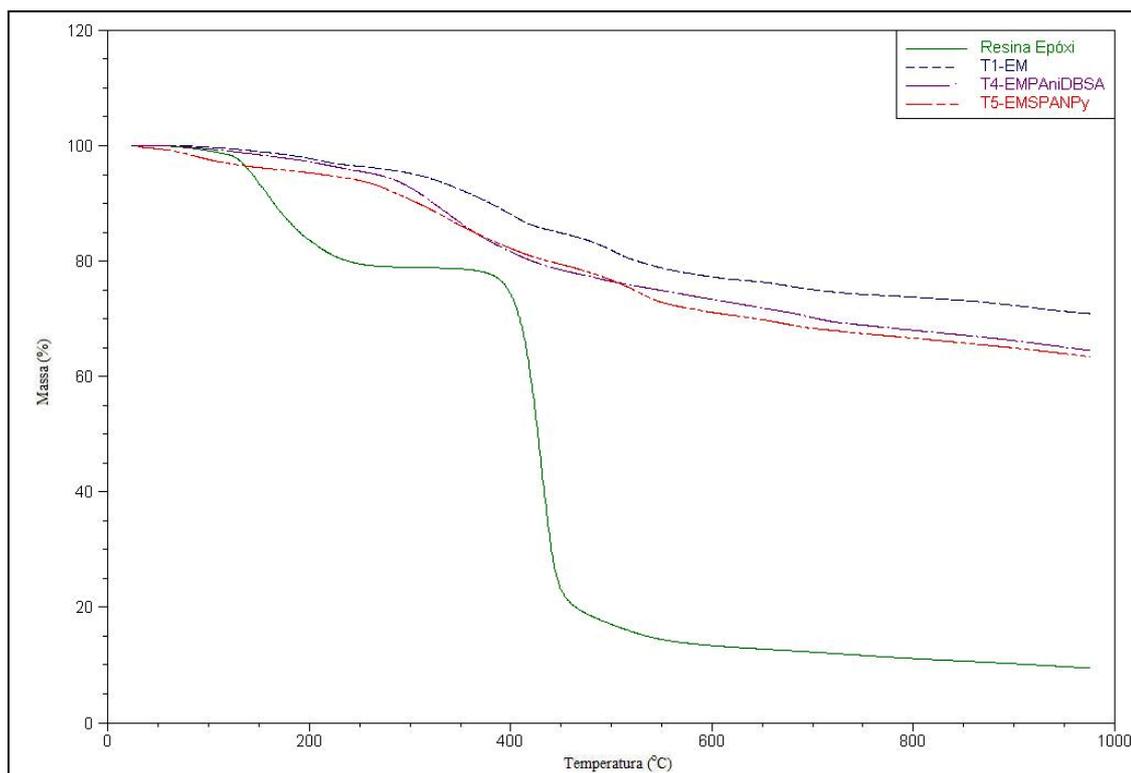


Figura 36 – Curvas TGA da Resina Epóxi, T1-EM, T4-EMPAniDBSA e T5-EMSPANPy

Nas curvas TGA das tintas, observa-se uma pequena perda de massa em aproximadamente 70°C, provavelmente devido à perda de umidade e perda de solventes residuais do processo de obtenção da tinta. Este evento é mais visível na amostra T5-EMSPANPy, pois o grupo sulfônico (SO_3H) é um grande absorvedor de água.

Avaliando as curvas TGA percebe-se que as temperaturas de degradação da cadeia polimérica da resina epóxi e dos polímeros condutores (Figura 19) são muito próximas, ocorrendo aproximadamente entre 250°C e 750°C. O percentual de resíduo bastante elevado, em torno de 65%, é devido à grande

quantidade de cargas e aditivos inorgânicos utilizados na formulação das tintas. Este valor corrobora com os resultados obtidos no cálculo do PVC das tintas.

Todas as amostras apresentaram curvas TGA bastante semelhante, com as mesmas temperaturas de degradação. As análises termogravimétricas para estas formulações indicam que as tintas podem ser utilizadas em aplicações onde as temperaturas estejam abaixo de 250°C, que é a temperatura de início de degradação destas amostras.

5.2.2.1.4 Teste de aderência

Foram testadas todas as tintas preparadas no laboratório, o Primer e também a Tinta antiincrustante INTERMARINE (TI) (tinta comercial utilizada como referência), visto que apresentou o melhor desempenho *antifouling* nos primeiros testes de imersão *in situ*. Todas as placas receberam uma camada do Primer e após duas demãos do acabamento antiincrustante.

A análise dos resultados foi feita segundo classificação descrita na Tabela 4 e estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Classificação do teste de aderência para os revestimentos

Amostra	Classificação
T1-EM	3B
T1-EMPy	4B
T2-EMPA _{ni} EB	4B
T2-EMPA _{ni} EBPy	4B
T3-EMPA _{ni} HCl	4B
T3-EMPA _{ni} HClPy	5B
T4-EMPA _{ni} DBSA	2B
T4-EMPA _{ni} DBSAPy	0B
T5-EMSPAN	4B
T5-EMSPANPy	4B
Tinta antiincrustante INTERMARINE (TI)	1B
Primer	5B

Observa-se que os revestimentos obtidos a partir das tintas preparadas no laboratório apresentaram melhor aderência que o revestimento formado a partir da tinta comercial TI, com exceção da amostra T4-EMPAniDBSAPy (tinta onde utilizou-se PAni/DBSA e PyZn), que apresentou classificação 0B, ou seja, mais de 65% do filme foi removido. Esta baixa aderência pode estar associada à natureza e quantidade de surfactante (DBSA) utilizado para dopar a PAni, visto que a amostra T4-EMPAniDBSA também apresentou aderência inferior às outras amostras preparadas no laboratório.

O Primer apresentou uma classificação 5B, ou seja, nada do revestimento foi removido, indicando que a aderência do revestimento ao substrato metálico é excelente.

A Figura 37 apresenta o teste de aderência para alguns revestimentos avaliados.

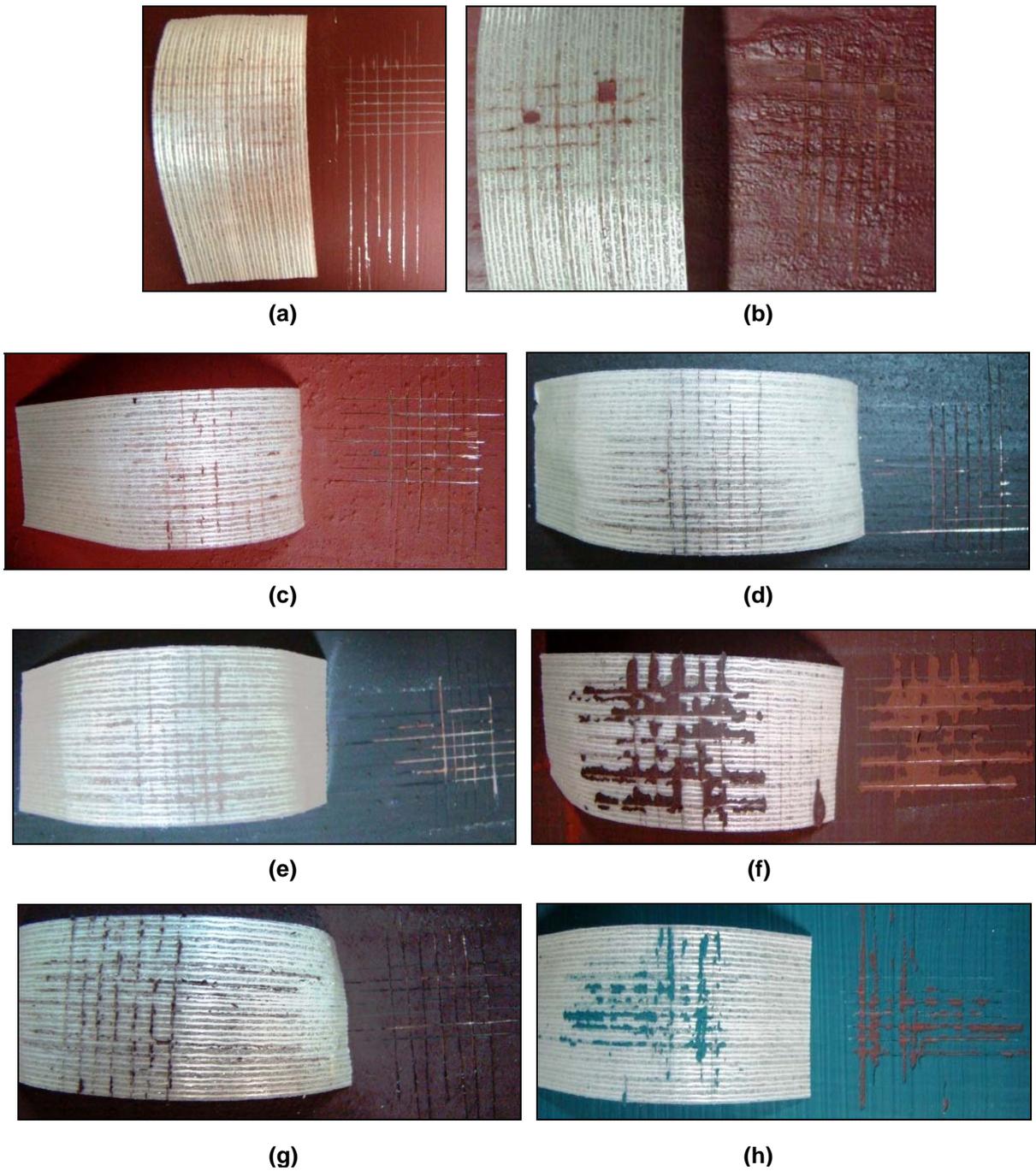


Figura 37 – Teste de aderência para os revestimentos (a) Primer; (b) T1-EM; (c) T1-EMPy; (d) T2-EMPAniEBPy; (e) T3-EMPAniHCIPy; (f) T4-EMPAniDBSAPy; (g) T5-EMSPAN; (h) TI

5.2.2.1.5 Testes de erosão

Estes testes foram realizados com a finalidade de avaliar a capacidade de erosão da resina e dos revestimentos e assim classificar o tipo de matriz empregado na formulação das tintas: matriz do tipo solúvel ou insolúvel. Foram realizados ensaios de erosão em modo estático e em modo dinâmico.

5.2.2.1.5.1 Imersão em modo estático

As tintas foram aplicadas em placas de poli(cloreto de vinila) (Figura 38) conforme procedimento descrito na seção relativa aos MATERIAIS E MÉTODOS (página 53) e imersas em um banho contendo água do mar artificial a 40°C por aproximadamente 90 dias. Durante este período avaliou-se a variação de massa dos revestimentos, cujo gráfico é apresentado na Figura 39.



Figura 38 – Placas revestidas com (a) Resina Epóxi; (b) T1-EM; (c) T1-EMPy; (d) T2-EMPAniEB; (e) T2-EMPAniEBPy; (f) T3-EMPAniHCl; (g) T3-EMPAniHCIPy; (h) T4-EMPAniDBSA; (i) T4-EMPAniDBSAPy; (j) T5-EMSPAN; (k) T5-EMSPANPy utilizadas no ensaio de erosão estática

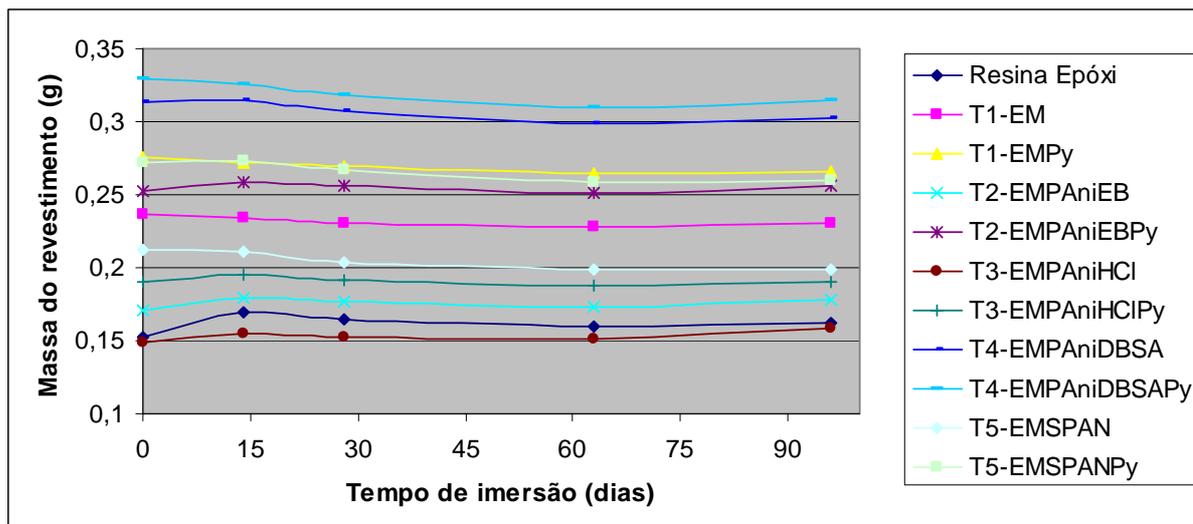


Figura 39 – Variação de massa dos revestimentos durante ensaio de imersão em modo estático

Pelas curvas do gráfico Massa do revestimento *versus* Tempo de imersão, observa-se que a resina epóxi pura absorve água nos primeiros 15 dias, processo chamado de inchamento, onde a água penetra nos poros da matriz criando assim canais de difusão para os pigmentos. Após este inchamento observa-se um declínio na curva e a massa do revestimento volta a diminuir, porém, a massa final do revestimento não é inferior a massa inicial, ou seja, antes do ensaio de imersão, indicando que se trata de uma resina de matriz dura ou insolúvel.^[14,16]

Este processo de inchamento também é observado para os revestimentos formulados no laboratório, porém com menor intensidade. Após o inchamento da resina, observa-se uma queda na massa do revestimento para todas as amostras, com exceção das tintas T2-EMPAniEB e T3-EMPAniHCl. Essa diminuição da massa do revestimento indica que os pigmentos difundiram pelos canais da matriz, sendo liberados para a água.

Associando-se os resultados obtidos para a resina epóxi pura e para as tintas formuladas, pode-se concluir que existe um processo de erosão em massa, onde a hidratação e a degradação ocorrem em toda a espessura do filme e a presença de moléculas ativas na superfície da tinta depende de sua difusão ao longo da espessura do revestimento.^[15,19]

5.2.2.1.5.2 Imersão em modo dinâmico

Este ensaio foi realizado para complementar os resultados obtidos anteriormente. Neste caso, foram testados a resina epóxi, cinco revestimentos formulados no laboratório e um revestimento comercial M150 (*Self-Polishing* à base de estanho). A avaliação dos resultados foi feita pela medida da espessura dos revestimentos e estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Revestimentos avaliados por imersão em modo dinâmico e medidas de espessura inicial e final

Amostra	Espessura Inicial (μm)	Espessura Final (μm)	Diferença ($E_f - E_i$) (μm)
Resina Epóxi	$115,6 \pm 3,0$	$142,2 \pm 5,0$	$-26,6 \pm 8,0$
T1-EM	$72,2 \pm 1,0$	$69,9 \pm 1,0$	$2,3 \pm 2,0$
T2-EMPAniEB	$79,0 \pm 1,0$	$75,2 \pm 1,0$	$3,8 \pm 2,0$
T3-EMPAniHCl	$79,6 \pm 2,3$	$81,6 \pm 2,0$	$-2,0 \pm 4,3$
T4-EMPAniDBSA	$127,7 \pm 2,0$	$112,0 \pm 2,5$	$15,7 \pm 4,5$
T5-EMSPANPy	$65,7 \pm 1,5$	$56,4 \pm 2,0$	$9,3 \pm 3,5$
M150	$60,8 \pm 1,0$	$42,4 \pm 1,0$	$18,4 \pm 2,0$

O sinal negativo que aparece na diferença de espessura para as amostras de resina epóxi e para a tinta T3-EMPAniHCl, é devido ao fato de a espessura final ser maior que a espessura inicial, indicando o inchamento do revestimento.

Pelos resultados obtidos observa-se que a resina epóxi não sofreu erosão, somente inchou e aumentou sua espessura em $(26,6 \pm 8,0)\mu\text{m}$ após 950 h de ensaio. A alta diferença na espessura se deve ao fato do grande número de bolhas que surgiram no revestimento ao longo do ensaio, o que pode ser observado na Figura 40. Este aumento do número de bolhas influenciou diretamente nas medidas de espessura, aumentando também seu desvio padrão. Para a amostra T3-EMPAniHCl não é possível afirmar se o revestimento realmente sofreu erosão, pois o desvio padrão da medida é maior que a diferença final das espessuras, $(-2,0 \pm 4,3)\mu\text{m}$. Se for considerado o valor positivo deste desvio, pode-se dizer que o revestimento sofreu erosão, caso contrário não.

A Figura 40 mostra alguns dos revestimentos avaliados por este método de imersão. Notou-se o surgimento de um grande número de bolhas na resina epóxi pura e a mudança da coloração dos revestimentos, tanto os formulados quanto aquele utilizado como referência, após 576 h de ensaio.

Para todos os outros revestimentos formulados, T1-EM, T2-EMPA_{ni}EB, T4-EMPA_{ni}DBSA e T5-EMSPANPy, pode-se afirmar que ocorreu erosão, pois a espessura final do revestimento é menor que a espessura inicial. Este resultado também pode ser associado ao elevado valor do PVC das formulações, em torno de 66%. Como a quantidade de pigmentos e carga na formulação é alta, a liberação destes faz com que a espessura do revestimento diminua com o passar do tempo.



Figura 40 – Revestimentos Resina Epóxi, T1-EM, T3-EMPA_{ni}HCl e M150 (a) antes do ensaio; (b) após 576 h de imersão em modo dinâmico

A maior erosão foi observada para o revestimento T4-EMPA_{ni}DBSA, $(15,7 \pm 4,5)\mu\text{m}$, valor próximo ao medido para a referência M150 de $(18,4 \pm 2,0)\mu\text{m}$. Cabe salientar que a referência utilizada é uma tinta acrílica *self-polishing* à base de estanho, cujo desempenho *antifouling* é o melhor já estudado.^[16]

5.2.2.1.6 Análise do comportamento antifouling dos revestimentos

Para avaliar a capacidade antiincrustante dos revestimentos, as placas preparadas no laboratório foram imersas em ambiente marinho na água do rio Tramandaí e no mar Mediterrâneo.

5.2.2.1.6.1 Teste na água do rio Tramandaí, Imbé – RS

Com o intuito de avaliar o desempenho dos polímeros condutores em tintas *antifouling*, três novas formulações foram preparadas adicionando-se estes polímeros à tinta comercial INTERMARINE (TI). As formulações continham 20% em massa de PANi sobre a quantidade de pigmentos e carga da tinta comercial. A Tabela 19 apresenta estas novas amostras, bem como o polímero condutor utilizado.

Tabela 19 – Formulações preparadas com a tinta comercial TI e polianilina

Amostra	Polímero condutor adicionado
TI-PAniEB	PAni desdopada
TI-PAniHCl	PAni/HCl
TI-PAniDBSA	PAni/DBSA

Foram preparadas 15 placas para serem avaliadas. A Tabela 20 mostra o sistema de pintura utilizado em cada uma das placas e a espessura do filme seco da tinta antiincrustante utilizada como acabamento.

Tabela 20 – Tintas utilizadas nas placas de aço e espessura do filme seco da tinta antifouling usada como acabamento

Placa	Acabamento	Espessura do acabamento (μm)
15	Primer	$31,1 \pm 1,5$
16	T1-EM	$55,8 \pm 1,5$
17	T1-EMPy	$63,6 \pm 2,2$
18	T2-EMPAniEB	$35,1 \pm 2,5$
19	T2-EMPAniEBPy	$55,1 \pm 1,0$
20	T3-EMPAniHCl	$70,3 \pm 2,3$
21	T3-EMPAniHClPy	$46,8 \pm 2,0$
22	T4-EMPAniDBSA	$50,0 \pm 1,3$
23	T4-EMPAniDBSAPy	$52,9 \pm 2,5$
24	T5-EMSPAN	$57,4 \pm 1,5$
25	T5-EMSPANPy	$60,3 \pm 2,5$
26	TI	$30,3 \pm 1,0$
27	TI-PAniEB	$30,8 \pm 1,7$
28	TI-PAniHCl	$33,8 \pm 1,5$
29	TI-PAniDBSA	$44,1 \pm 2,4$

O Primer foi utilizado em todas as placas de aço com a finalidade de proteção contra corrosão. As espessuras dos filmes foram medidas e obteve-se uma média de $(30,3 \pm 3,0)\mu\text{m}$.

A placa 15 foi utilizada como branco, visto que não recebeu acabamento antiincrustante. A placa 26 foi revestida com a tinta comercial TI e utilizada como referência.

As placas foram fixadas em duas estruturas de plástico e mergulhadas na água do rio Tramandaí. As figuras a seguir mostram o desempenho destes revestimentos frente à incrustação de organismos marinhos ao longo do tempo.

Na placa de aço 15, utilizada como branco (Figura 41), com apenas 2 semanas de imersão já observou-se uma grande quantidade de *Balanus* aderidas em sua superfície. Na 4ª semana, nota-se, além do crescimento destes organismos, grande quantidade de lodo recobrendo a placa. A partir da 6ª semana de imersão o

crescimento destes organismos é ascendente, recobrando toda a superfície revestida.

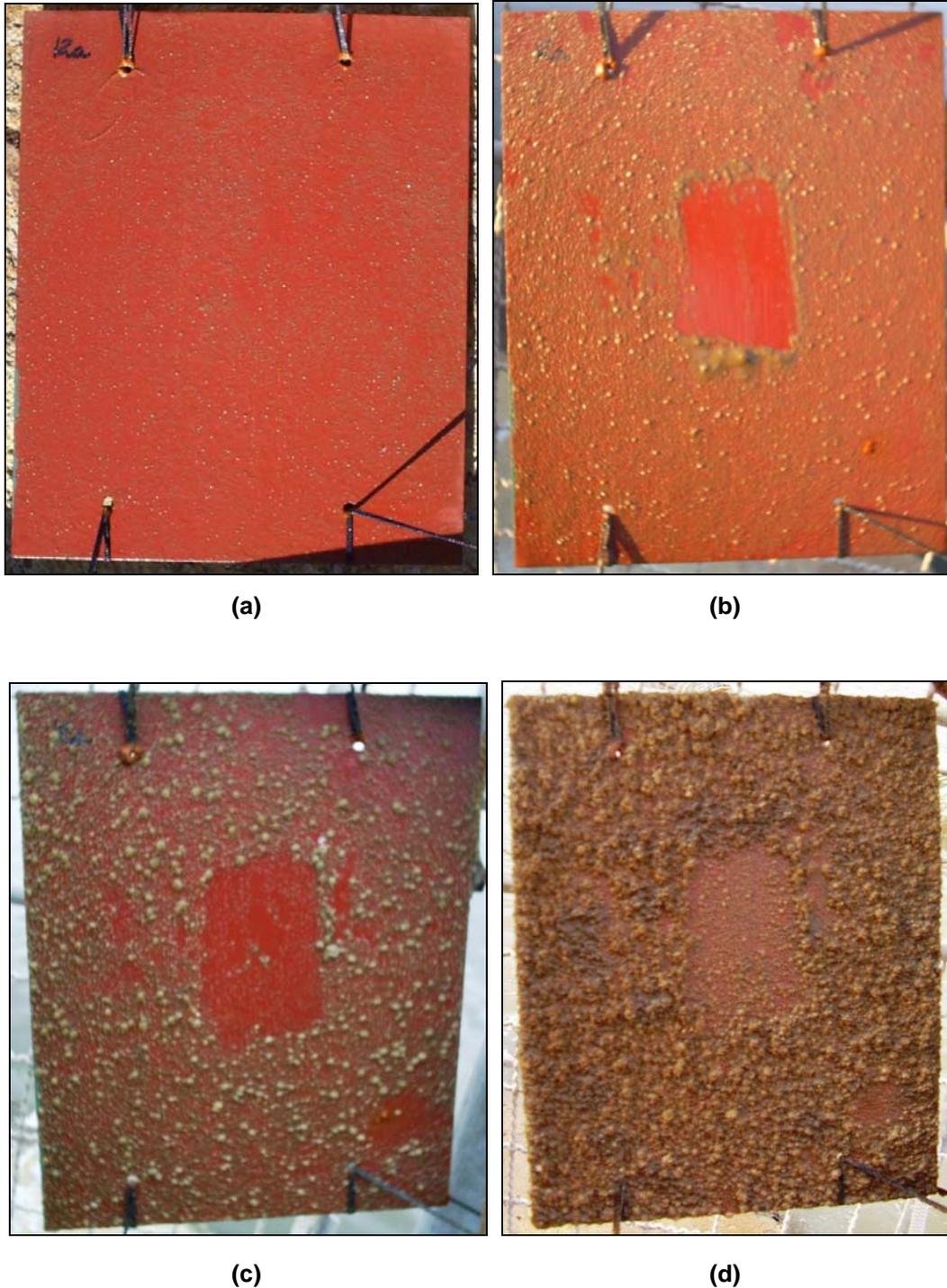


Figura 41 – Aspecto da placa de aço 15 revestida com Primer imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 2^a semana; (b) 4^a semana; (c) 6^a semana; (d) 9^a semana

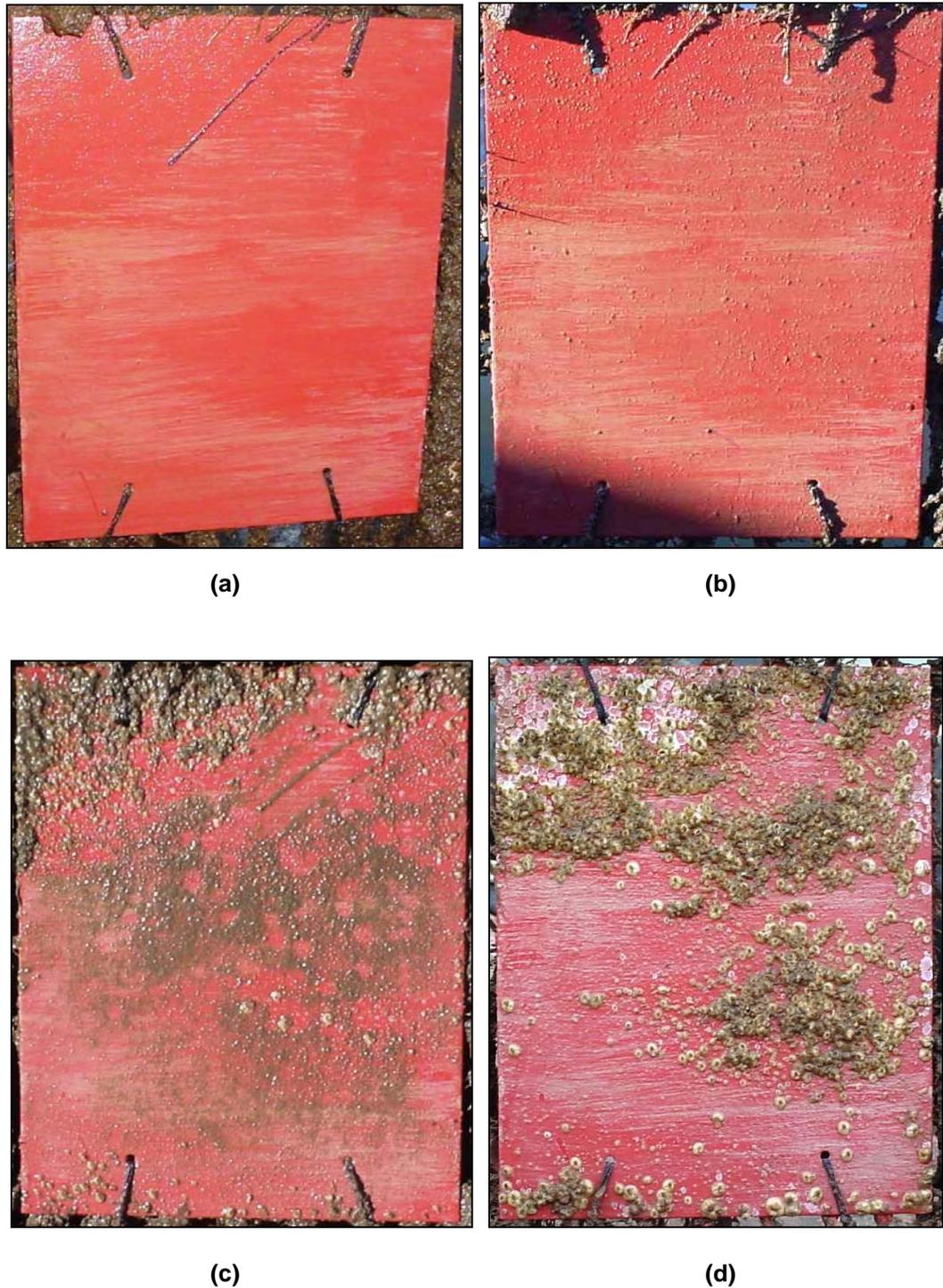


Figura 42 – Aspecto da placa de aço 16 revestida com a T1-EM imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 6ª semana; (b) 9ª semana; (c) 13ª semana; (d) 18ª semana

Na placa de aço revestida com a tinta T1-EM (Figura 42), com 6 semanas de imersão observa-se que o desenvolvimento das cracas está em seu estágio inicial, podendo ser melhor detectado a partir da 9ª semana. Com 13

semanas, notam-se estes organismos mais desenvolvidos, e com 18 semanas estão recobrendo quase toda a superfície do revestimento.

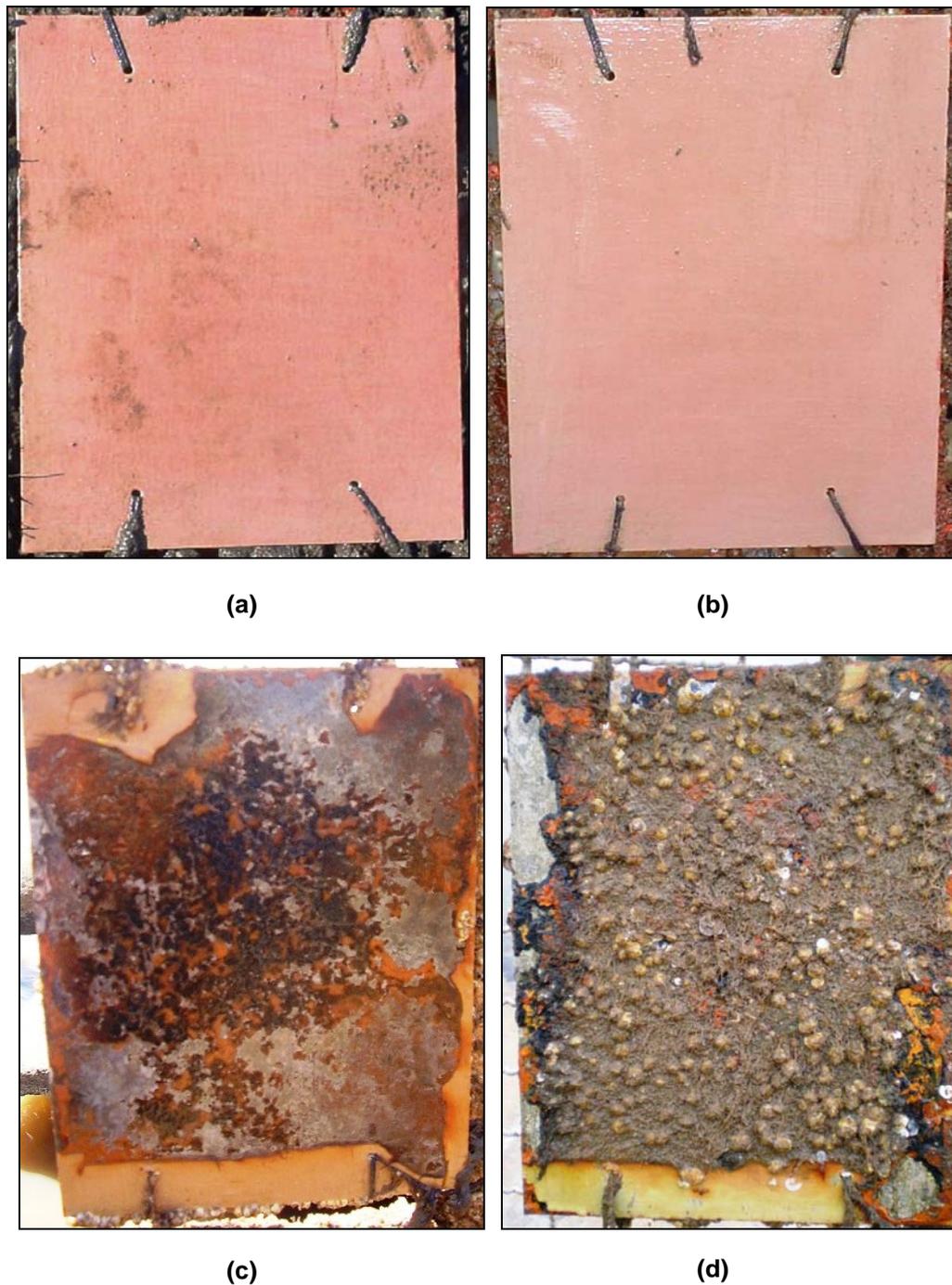


Figura 43 – Aspecto da placa de aço 17 revestida com a T1-EMPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 8ª semana; (b) 15ª semana; (c) 24ª semana; (d) 45ª semana

Para a placa de aço revestida com a tinta T1-EMPy (Figura 43), não observou-se a incrustação de organismos marinhos durante as primeiras 24

semanas de imersão. A maior eficiência deste revestimento em relação à tinta T1-EM (placa 16) é devido a presença do co-biocida PyZn.

Como descrito anteriormente, as placas estavam imersas próximo a uma corrente metálica utilizada para ancorar os barcos. Com 24 semanas de imersão observou-se o descascamento do revestimento devido ao atrito da placa com esta corrente (Figura 43c). Na parte inferior, onde permaneceu o revestimento (Figura 43d), não foi observado nenhuma incrustação mesmo após 45 semanas de imersão.

É possível notar a diminuição da intensidade da cor vermelha tanto para a placa de aço revestida com a tinta T1-EM quanto para a tinta T1-EMPy (Figuras 42 e 43, respectivamente). Esta descoloração dos revestimentos está associada à lixiviação do pigmento Cu_2O .

Na placa de aço revestida com a tinta T2-EMPAniEB (Figura 44), após 6 semanas de imersão já é possível observar a ocorrência de cracas em algumas partes do revestimento. Com 11 semanas de imersão uma grande quantidade destes organismos recobre a superfície revestida, desenvolvendo-se com o passar do tempo.

A adição de PAni EB nesta formulação não alterou o comportamento *antifouling* do revestimento, o qual foi semelhante ao observado para a tinta T1-EM, que com 9 semanas de imersão já era possível notar uma grande quantidade de cracas aderidas na superfície revestida (Figura 42).

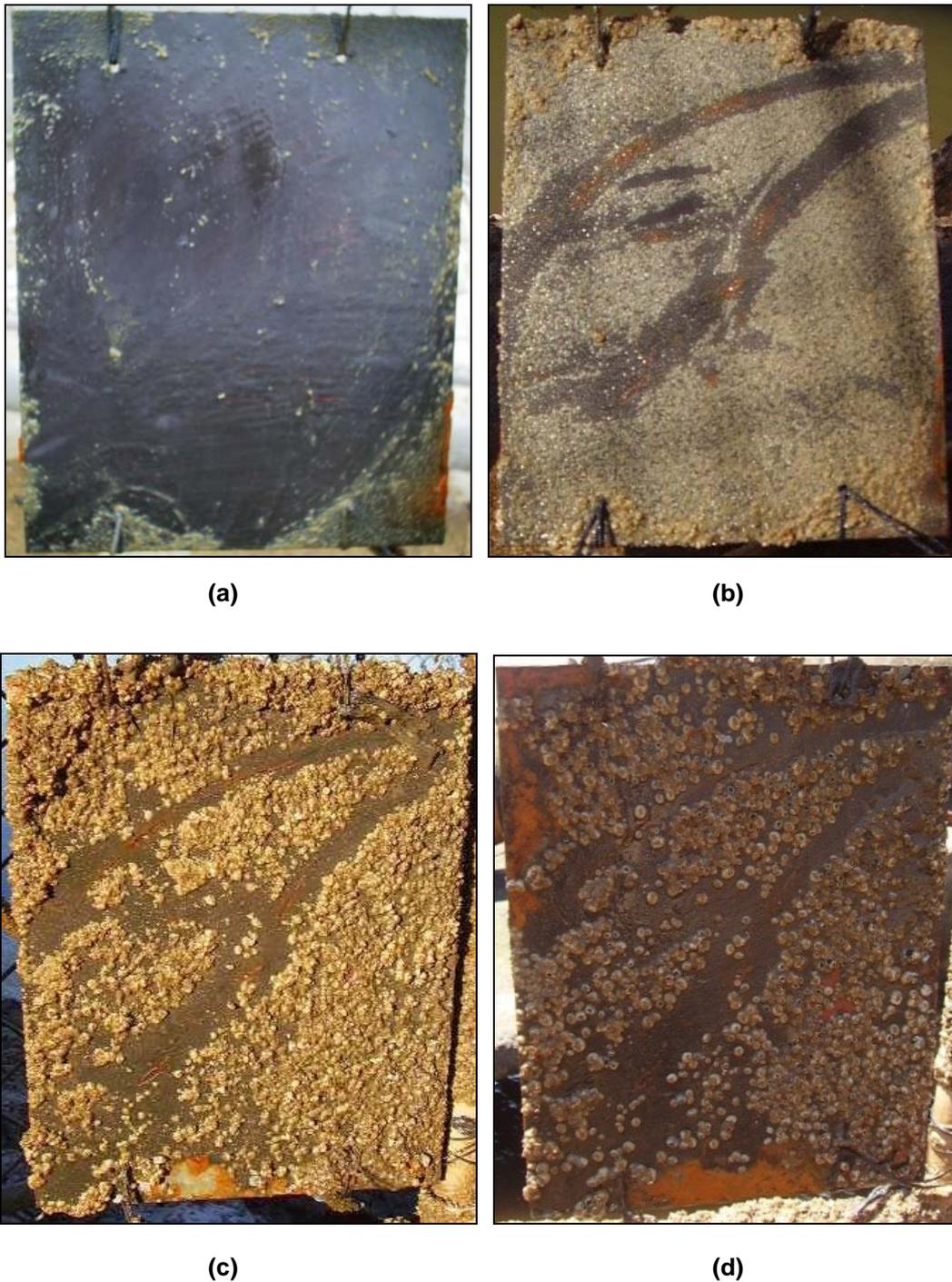


Figura 44 – Aspecto da placa de aço 18 revestida com a T2-EMPAniEB imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 6^a semana; (b) 11^a semana; (c) 20^a semana; (d) 24^a semana

Para a placa de aço revestida com a tinta T2-EMPAniEBPy (Figura 45), após 9 semanas de imersão observa-se o crescimento de *Balanus* somente nas bordas. Este fato está associado ao chamado efeito de borda, onde os organismos

aderidos na parte de trás da placa, que só recebeu revestimento para proteção contra corrosão, crescem e avançam para a outra extremidade da placa. Este fenômeno pode ser observado na maioria das placas avaliadas.

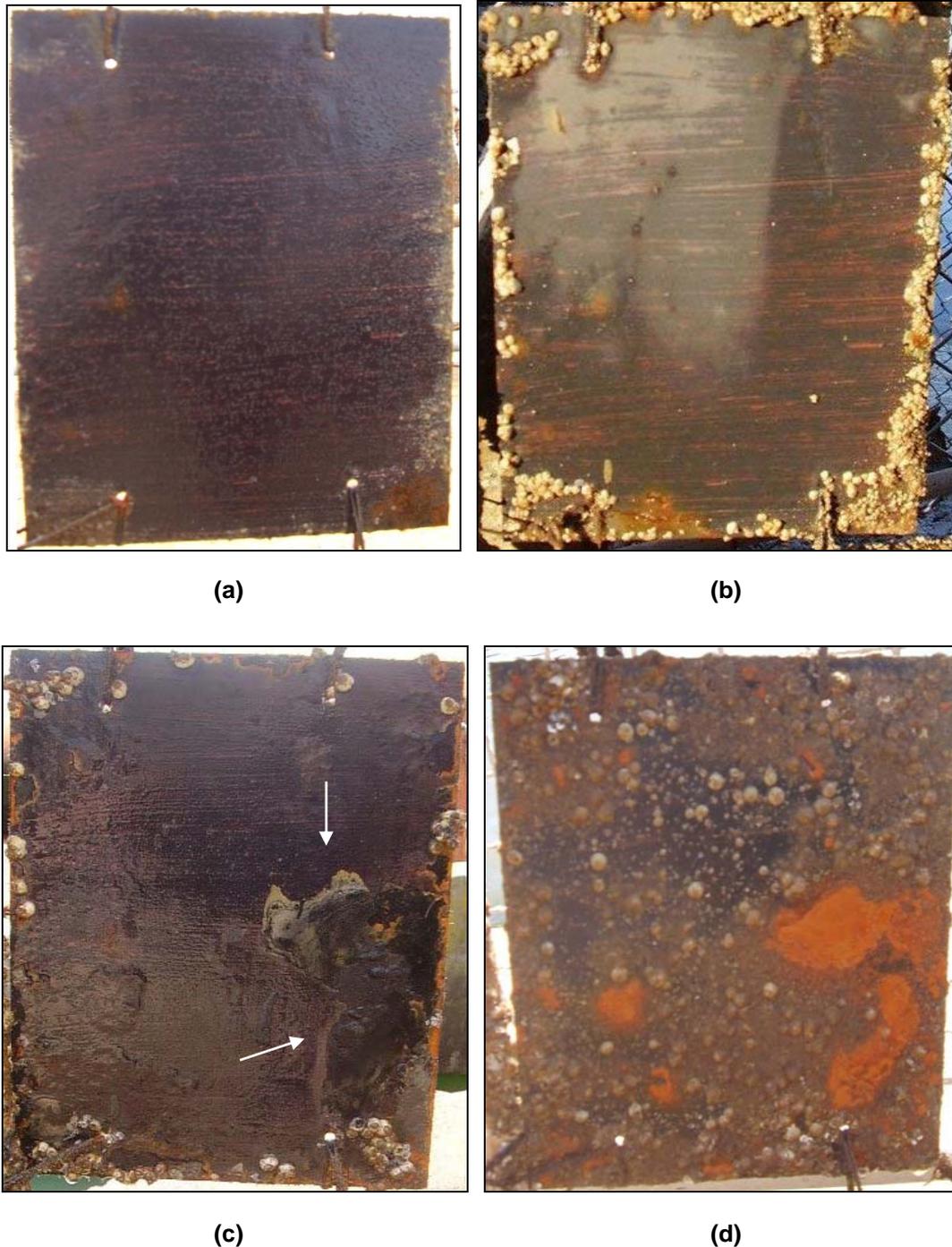


Figura 45 – Aspecto da placa de aço 19 revestida com a T2-EMPAniEBPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 9ª semana; (b) 20ª semana; (c) 33ª semana; (d) 41ª semana

Com 33 semanas de imersão, nota-se o descascamento de parte do revestimento (indicado na Figura 45c pelas setas brancas), onde posteriormente surgiram pontos de corrosão. Após 41 semanas, a incrustação apresenta-se em toda superfície revestida.

O comportamento da tinta T3-EMPAniHCl, que reveste a placa de aço 20 (Figura 46), é semelhante ao observado para a tinta T2-EMPAniEBPy (Figura 45). Com 9 semanas de imersão nota-se o crescimento de *Balanus* somente nas bordas e em algumas pequenas regiões do revestimento. Após 20 semanas estes organismos já estão bastante desenvolvidos, porém a maior parte do revestimento encontra-se com boa aparência. Com 33 semanas de imersão, nota-se o descascamento de parte do revestimento (indicado pelas setas brancas na Figura 46c), região que sofrerá o processo de corrosão. Após 41 semanas, a incrustação apresenta-se em toda superfície revestida. Vale salientar que esta tinta, onde se utilizou a PAni/HCl, forma condutora da PAni EB, mostrou praticamente a mesma eficiência frente a incrustação destes organismos marinhos que a tinta T2-EMPAniEBPy, mesmo não tendo sido adicionado o co-biocida PyZn em sua formulação.

Para a placa de aço revestida com a tinta T3-EMPAniHCIPy (Figura 47), observa-se a ocorrência de cracas somente nas bordas da placa. Para esta tinta, onde se combina PAni/HCl, Cu₂O e PyZn em sua formulação, é possível observar um ótimo desempenho antiincrustante, mostrando-se eficiente mesmo após 43 semanas de ensaio e apesar de pequenos pontos de corrosão. Com 53 semanas de imersão, a placa foi retirada da água e após exposição ao sol para secagem observou-se que o revestimento trincou e se despreendeu da placa de aço.

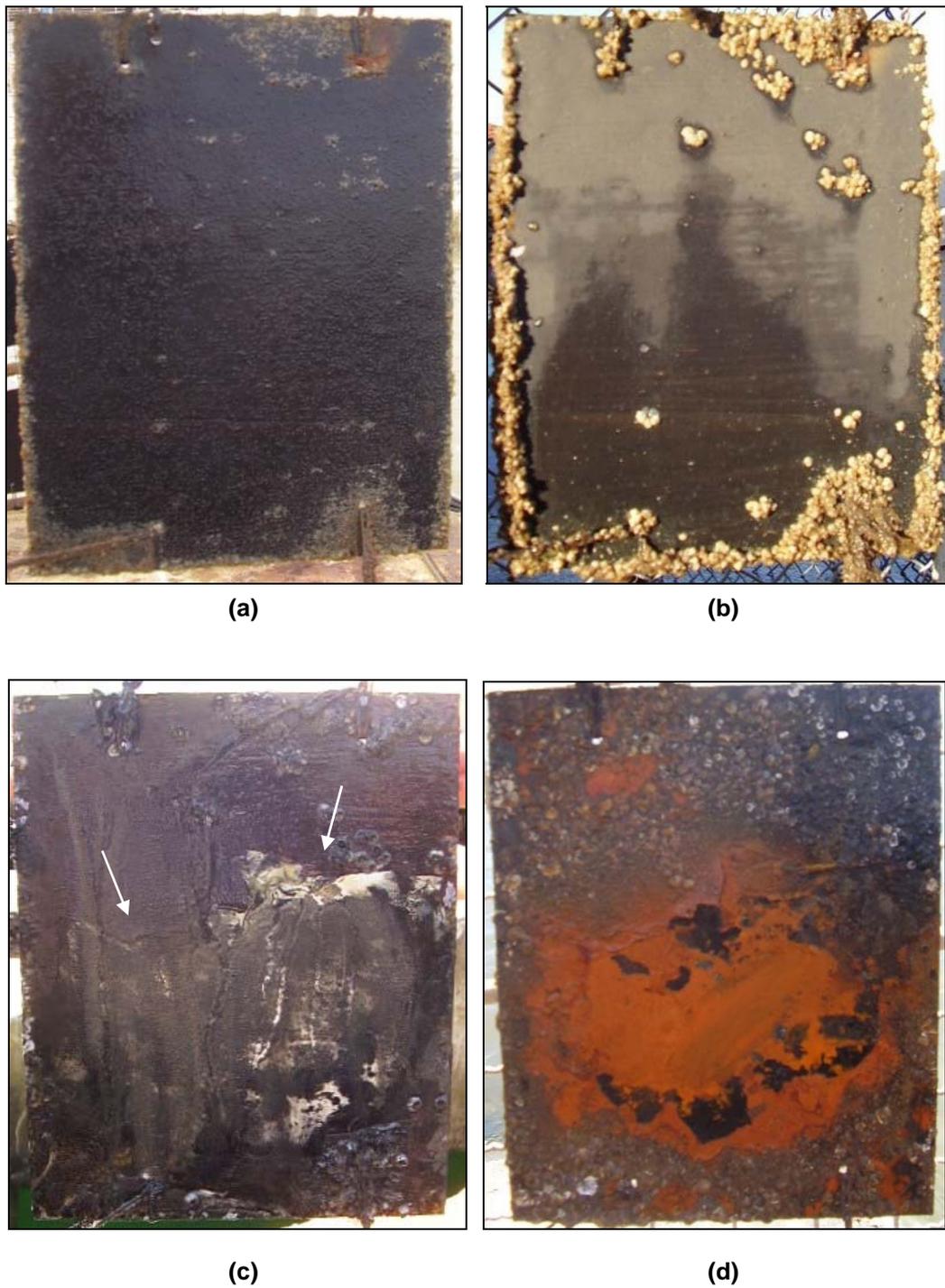


Figura 46 – Aspecto da placa de aço 20 revestida com a T3-EMPAniHCl imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 9^a semana; (b) 20^a semana; (c) 33^a semana; (d) 41^a semana

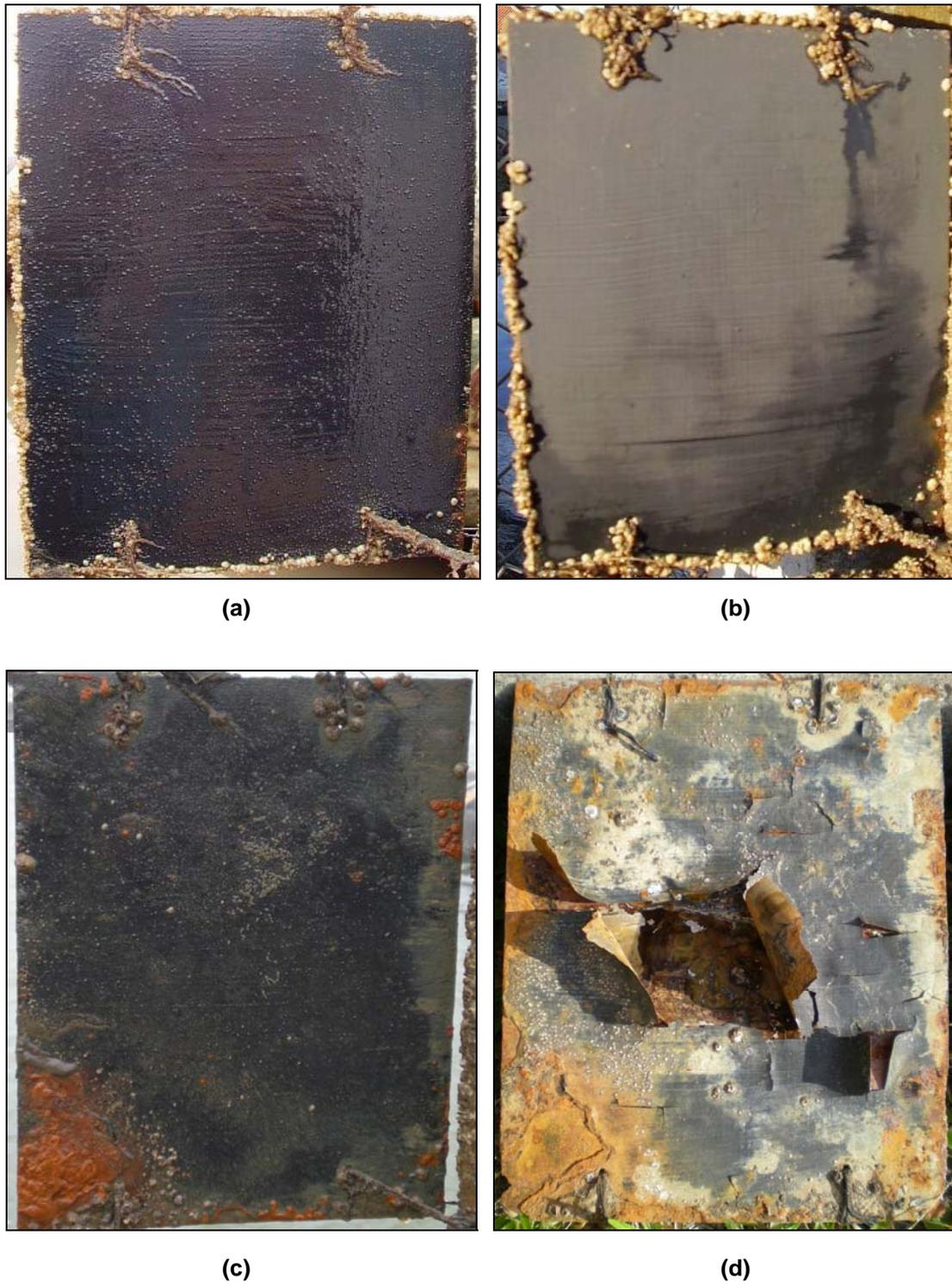


Figura 47 – Aspecto da placa de aço 21 revestida com a T3-EMPAniHCIPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 16^a semana; (b) 20^a semana; (c) 43^a semana; (d) 53^a semana

A placa de aço revestida com a tinta T4-EMPAniDBSA (Figura 48), teve parte do seu revestimento arrancado devido ao atrito da placa com a corrente

metálica. O desempenho desta tinta frente à incrustação de cracas foi semelhante ao da tinta T3-EMPAniHCl, mostrando-se eficiente até aproximadamente 35 semanas de imersão em ambiente marinho.

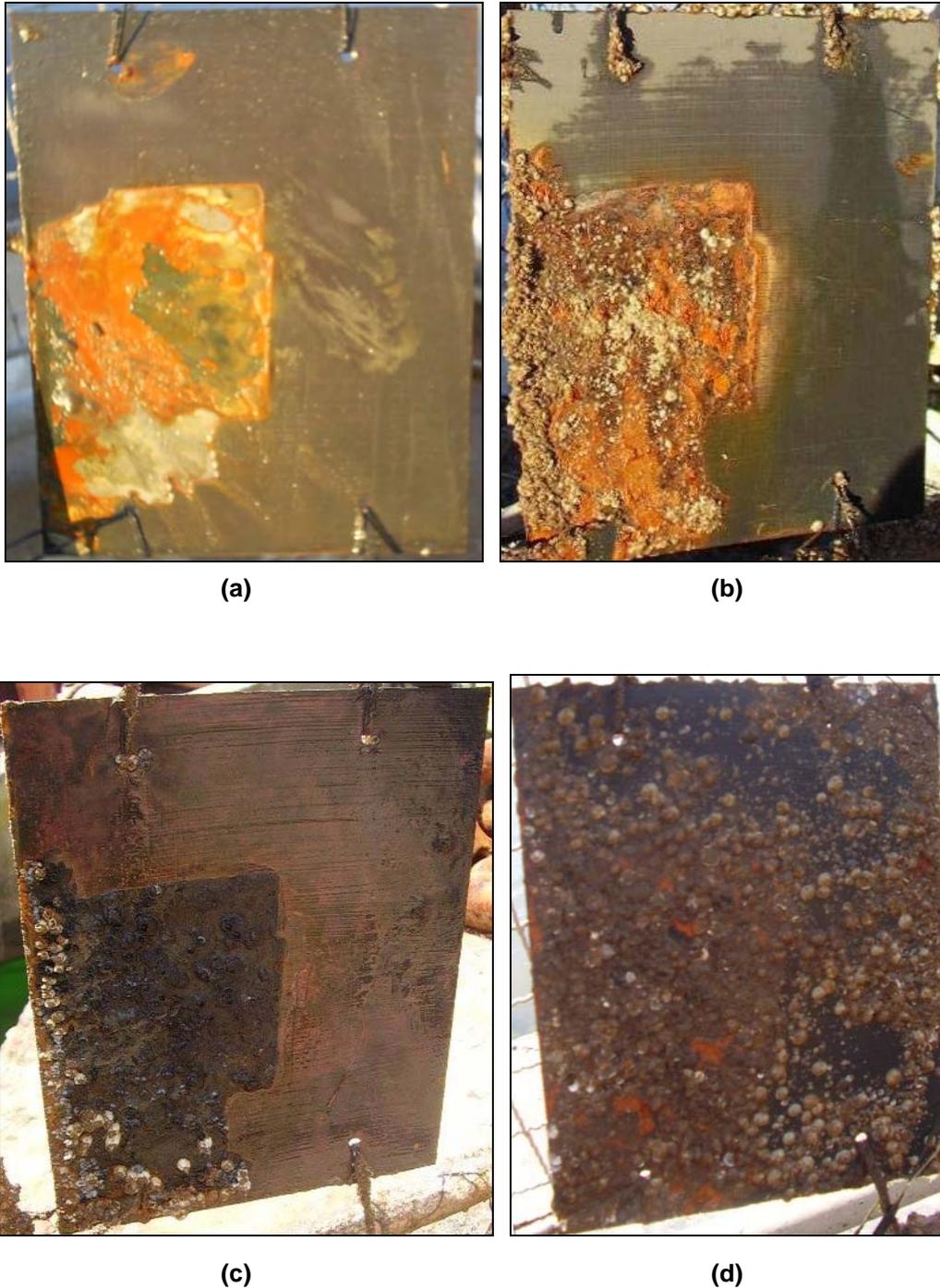


Figura 48 – Aspecto da placa de aço 22 revestida com a T4-EMPAniDBSA imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 4^a semana; (b) 20^a semana; (c) 33^a semana; (d) 41^a semana

A eficiência da tinta T4-EMPAniDBSAPy, utilizada para revestir a placa de aço 23 (Figura 49), foi a mesma apresentada pela tinta T3-EMPAniHCIPy. A maior incidência de corrosão nesta placa é devido ao maior contato desta com a corrente metálica utilizada para ancorar os barcos.

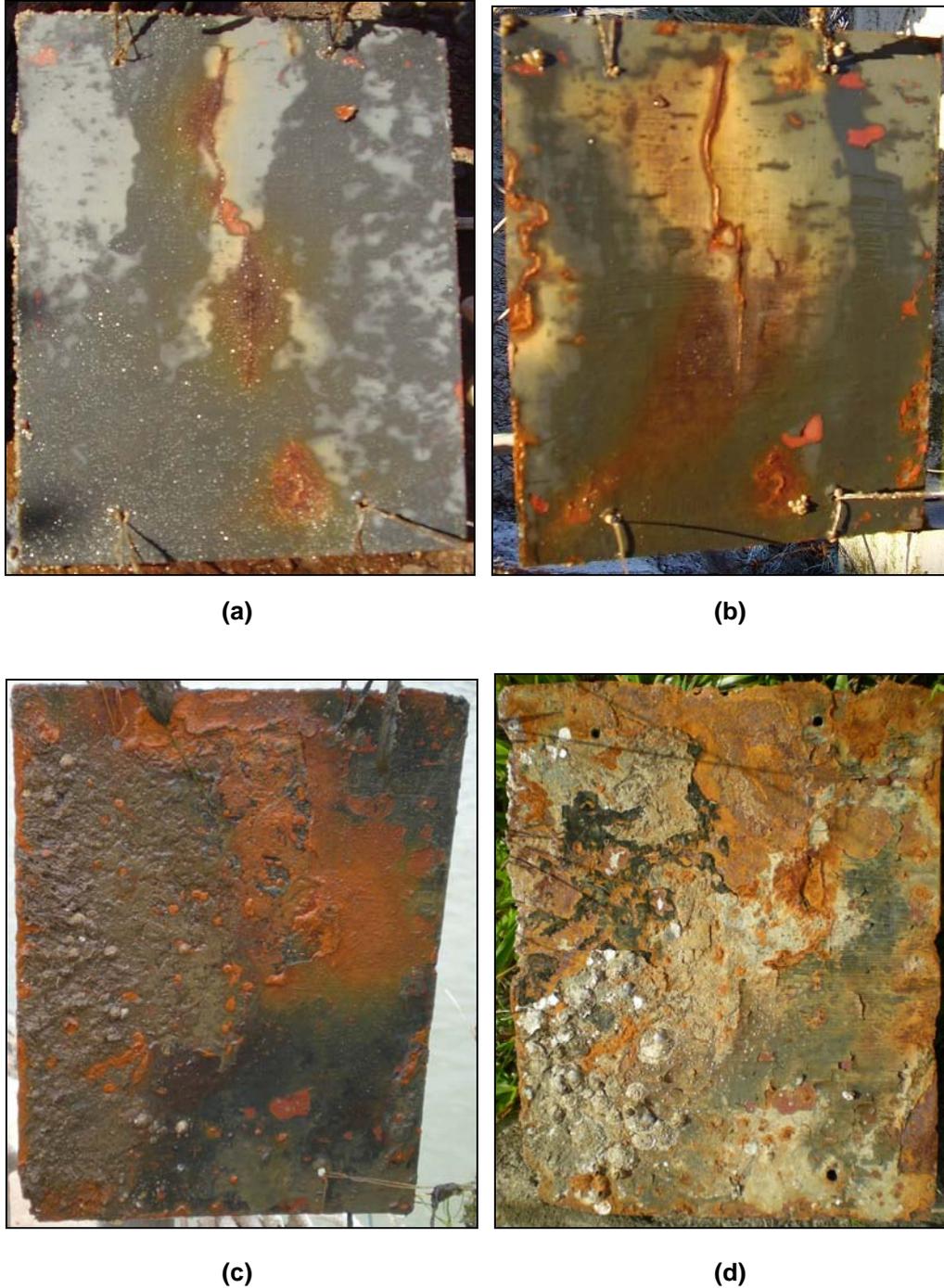


Figura 49 – Aspecto da placa de aço 23 revestida com a T4-EMPAniDBSAPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 11ª semana; (b) 20ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana

Após 53 semanas de imersão, apesar de a placa estar bastante corroída (Figura 49d), é possível observar que as partes ainda recobertas pelo revestimento *antifouling* encontram-se sem a aderência de cracas.

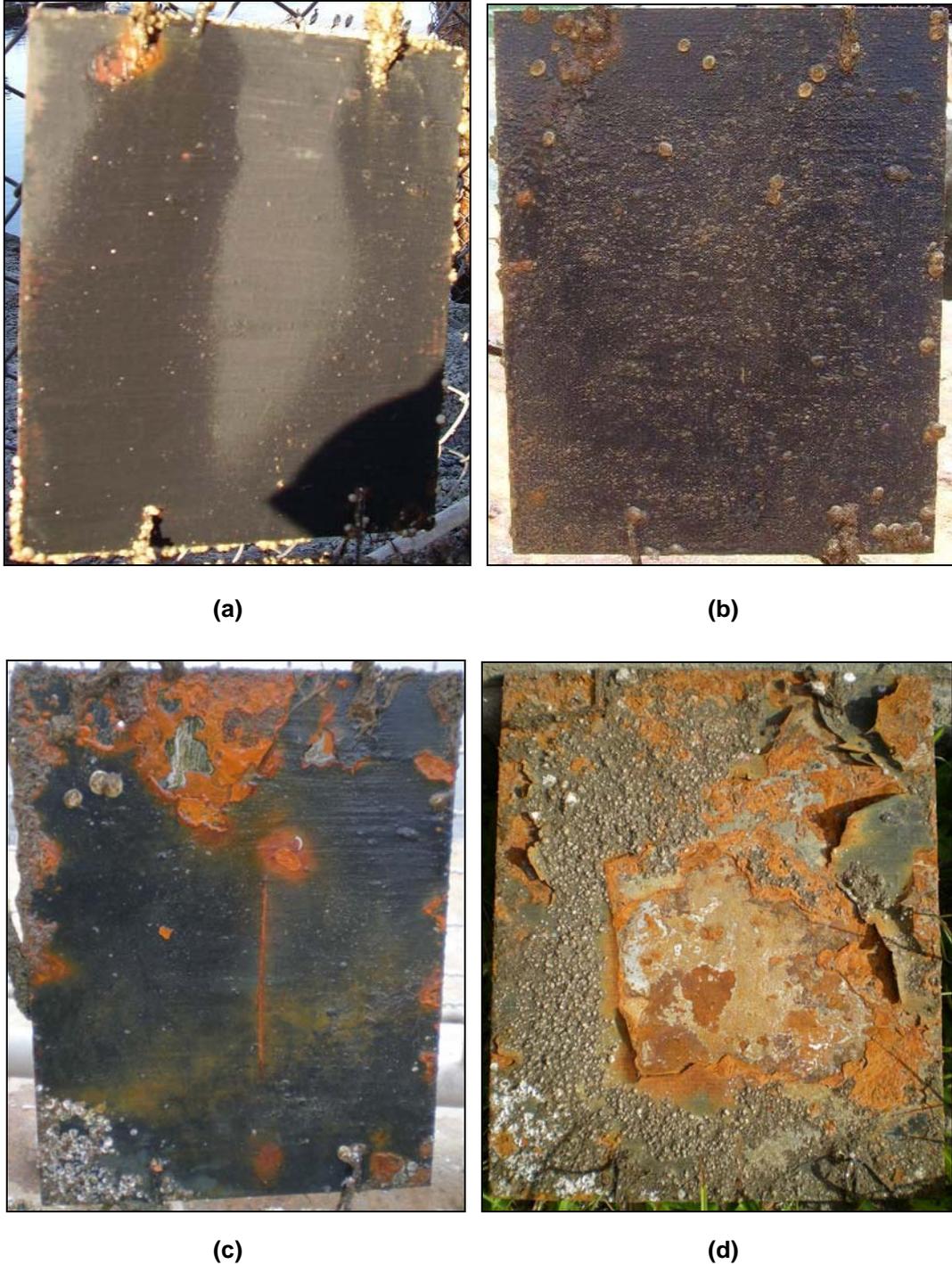


Figura 50 – Aspecto da placa de aço 24 revestida com a T5-EMSPAN imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 20^a semana; (b) 33^a semana; (c) 45^a semana; (d) 53^a semana

Para as placas de aço revestidas com as tintas T5-EMSPAN e T5-EMSPANPy (Figuras 50 e 51, respectivamente), o desempenho antiincrustante das tintas foi o mesmo.

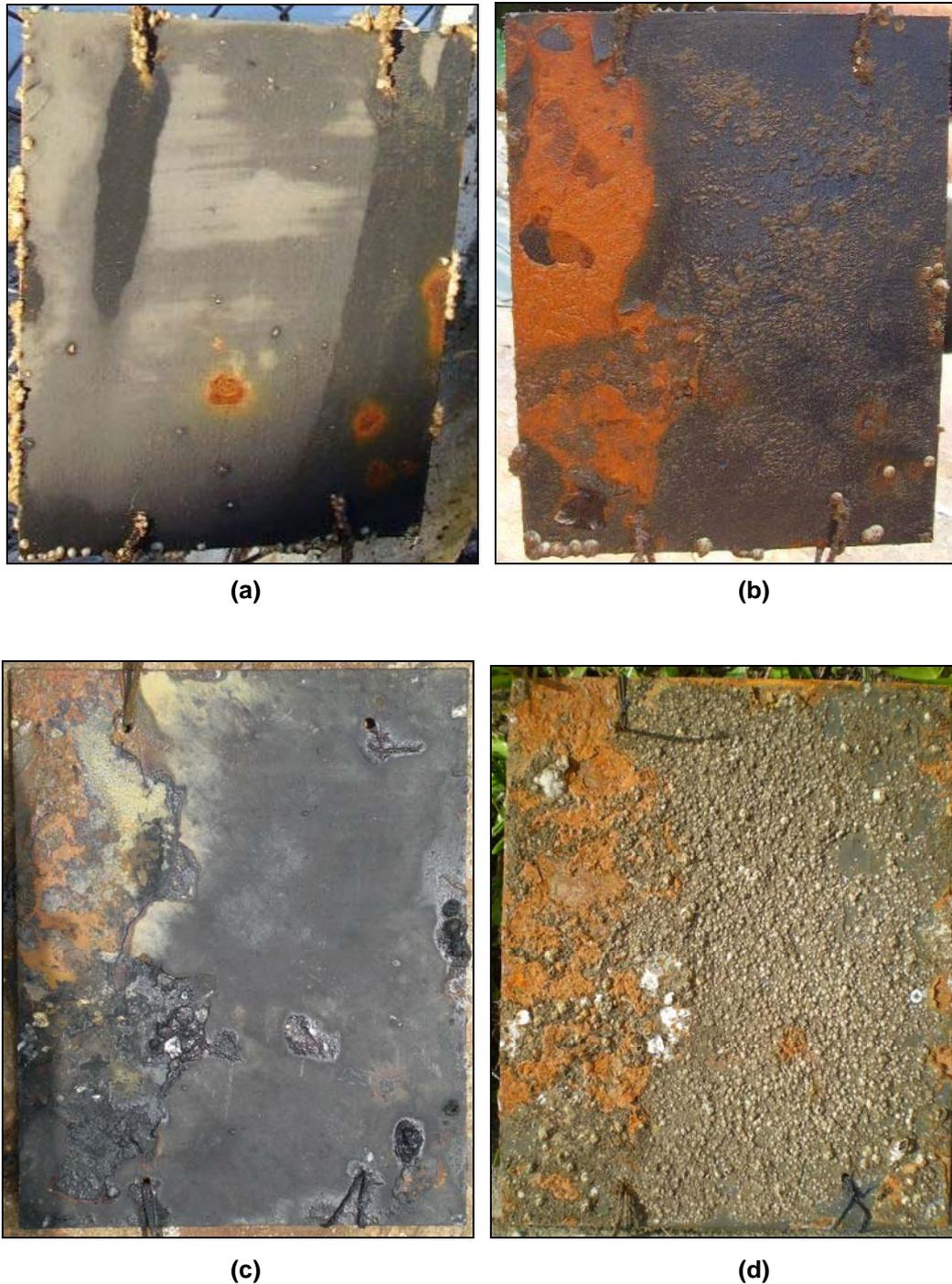


Figura 51 – Aspecto da placa de aço 25 revestida com a T5-EMSPANPy imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 20ª semana; (b) 33ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana

Com 33 semanas de imersão nota-se a ocorrência de poucas cracas aderidas aos revestimentos e bastante lodo (Figuras 50b e 51b). Porém, observa-se que com 43 semanas de ensaio, o desempenho *antifouling* destes revestimentos ainda é efetivo. Após 53 semanas de imersão já é possível notar a ocorrência de cracas em toda superfície revestida.

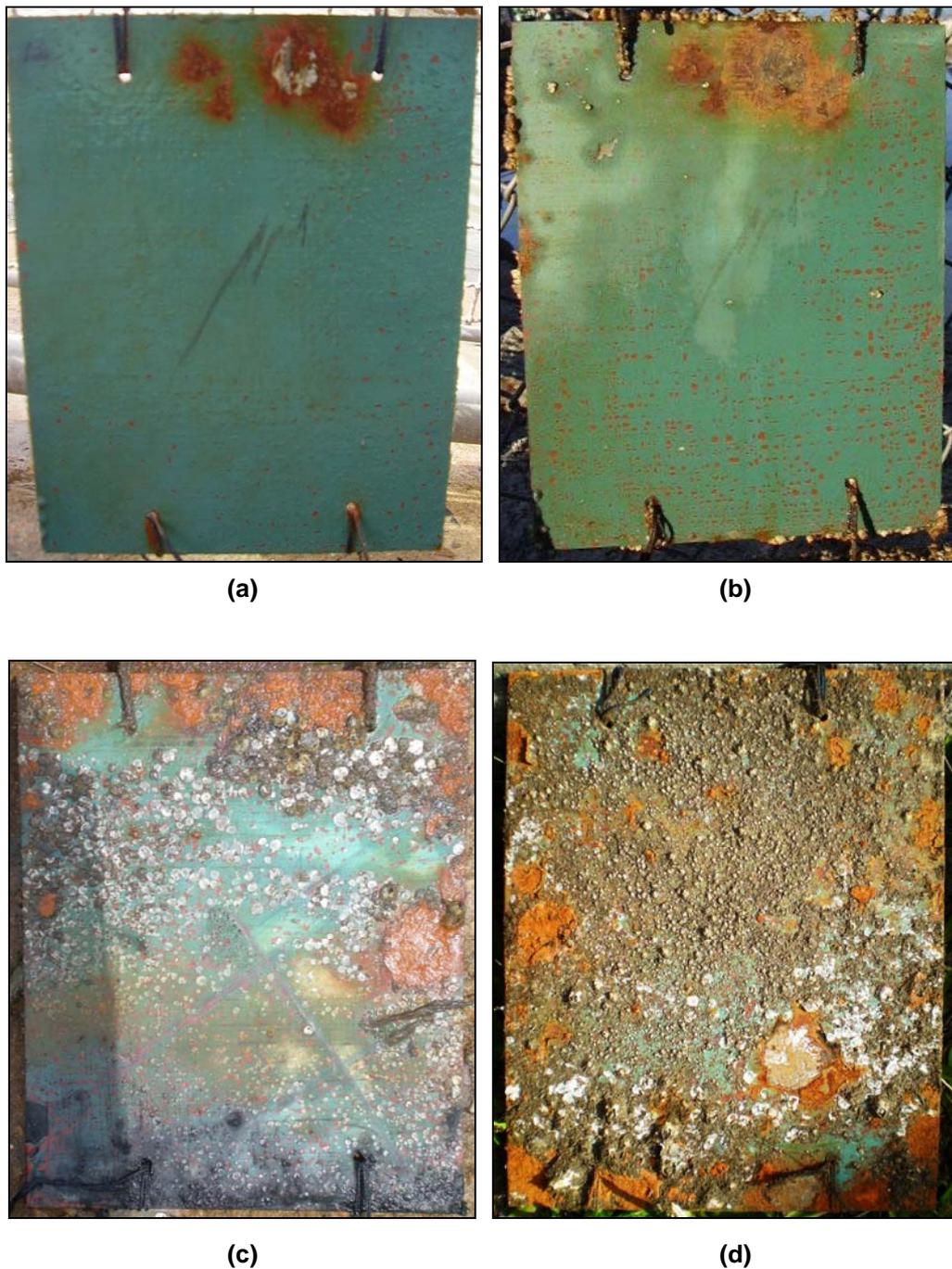


Figura 52 – Aspecto da placa de aço 26 revestida com a TI imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 9ª semana; (b) 20ª semana; (c) 43ª semana; (d) 53ª semana

A tinta comercial TI, utilizada para revestir a placa de aço 26 (Figura 52), mostrou-se eficiente até aproximadamente 45 semanas de imersão. Com 9 semanas de imersão, foi possível visualizar o Primer (revestimento utilizado como fundo) em pequenos pontos da placa, aumentando a ocorrência deste pontos com o passar do tempo (Figura 52a e b). O surgimento destes pontos é devido ao fato desta ser uma tinta de matriz solúvel, sofrendo erosão mais rapidamente e sempre renovando a superfície ativa do revestimento.

Após 53 semanas de imersão, apesar de alguns pontos de corrosão, observou-se a aderência de *Balanus* em todo revestimento.

Para as formulações onde se adicionou a PANi na tinta comercial TI, cujo desempenho dos revestimentos pode ser visualizado na Figura 53, observou-se que a tinta TI-PANiHCl apresentou a melhor proteção *antifouling*.

Nota-se que com até 20 semanas de imersão, todos os revestimentos exibem ótima aparência, com adesão de cracas somente nas bordas das placas. Após 33 semanas, a placa de aço revestida com a tinta TI-PANiEB (placa 27), apresentou uma grande região com corrosão severa. Porém, é possível observar uma pequena quantidade de cracas nas partes ainda recobertas pelo revestimento antiincrustante, o qual aumenta com o decorrer das semanas. Para a placa de aço recoberta com a tinta TI-PANiDBSA (placa 29), visualiza-se, além do lodo, a adesão de cracas em pequenas regiões do revestimento após 33 semanas de imersão. Com 45 semanas, o revestimento está praticamente recoberto por cracas.

Para a placa onde se utilizou a tinta TI-PANiHCl (placa 28), com 33 semanas de imersão observou-se alguns pontos de corrosão. Após 45 semanas de imersão, nota-se que o revestimento ainda é efetivo contra a incrustação desses organismos marinhos. Com 53 semanas de ensaio, esta tinta apresentou o mesmo desempenho observado para a placa de aço revestida com a TI (Figura 52d).

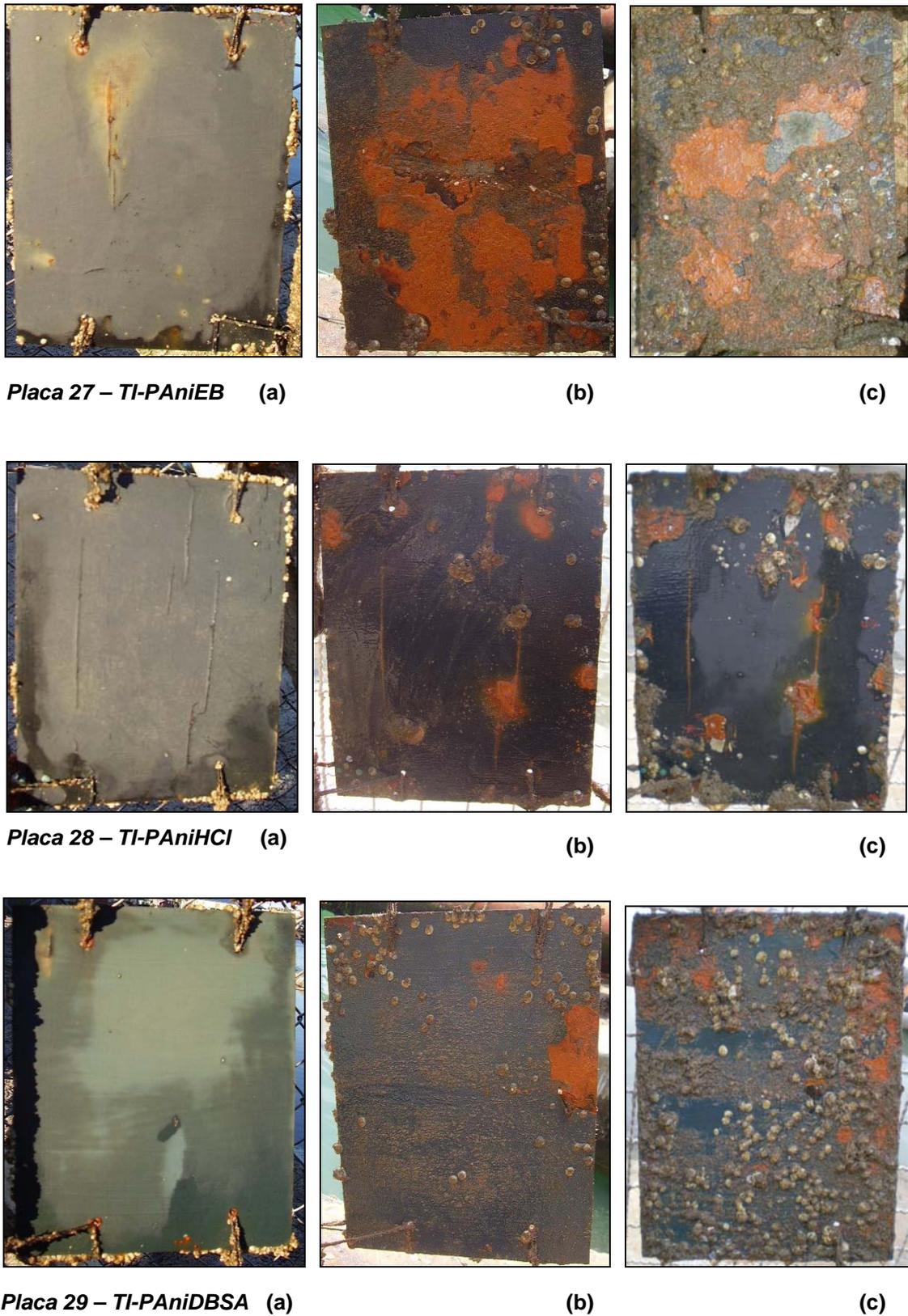


Figura 53 – Aspecto das placas de aço 27, 28 e 29 revestidas com a TI-PAniEB, TI-PAniHCl e TI-PAniDBSA, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 20^a semana; (b) 33^a semana; (c) 45^a semana

Através da análise do comportamento *antifouling* dos revestimentos obtidos, pode-se observar que as formulações T1-EM e T2-EMPAniEB não apresentaram um bom desempenho antiincrustante, com aderência de cracas já com 11 semanas de ensaio. Já as mesmas tintas, porém com a presença do co-biocida PyZn na formulação, T1-EMPy e T2-EMPAniEBPy, aumentaram sua eficiência *antifouling* para aproximadamente 45 e 33 semanas sem aderência de organismos no revestimento, respectivamente. As formulações T3-EMPAniHCl e T4-EMPAniDBSA, se comportaram de maneira similar a estes revestimentos, sem adesão de cracas por mais de 33 semanas de imersão em ambiente marinho.

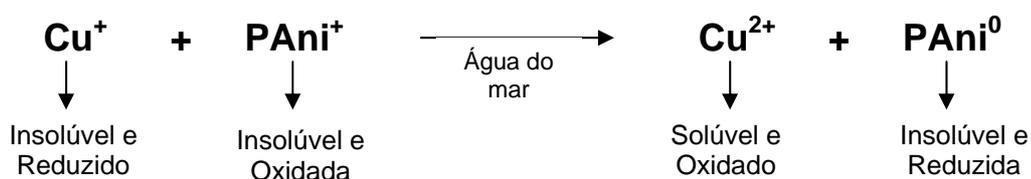
As tintas T5-EMSPAN e T5-EMSPANPy apresentaram desempenho *antifouling* semelhante ao da tinta comercial TI, sendo eficientes por mais de 43 semanas de imersão. A adição do co-biocida nesta formulação não alterou os resultados obtidos neste ensaio. Comportamento similar obteve-se para a formulação TI-PAniHCl.

As tintas que apresentaram melhor desempenho foram T3-EMPAniHClPy e T4-EMPAniDBSA Py, as quais continham PyZn na formulação. Os revestimentos mostraram-se eficientes durante as 53 semanas de imersão em ambiente marinho, sendo melhor do que o apresentado pela tinta comercial.

Observou-se que quando se adiciona PAni na sua forma condutora (PAni/HCl, PAni/DBSA e SPAN) na formulação das tintas, o desempenho *antifouling* melhora. A combinação na formulação destes polímeros condutores com o PyZn leva a revestimentos tão bons ou melhores que aqueles obtidos pelas tintas comerciais testadas.

Resultados semelhantes foram descritos por Wang *et al*^[13]. Segundo os autores, filmes formados a partir de PAni/HCl mais resina epóxi e PAni/DBSA mais resina poliuretânica apresentaram diminuição na condutividade elétrica após 8 semanas de imersão em meio marinho e também na eficiência *antifouling*. Para o filme formado a partir de SPAN e resina epóxi, o qual apresentava uma condutividade menor em relação aos demais filmes, a condutividade permaneceu relativamente estável. Logo, torna-se evidente que existe um fenômeno depopante da polianilina condutora em meio marinho.

Portanto, é possível que a reação entre o cobre e a polianilina ocorra através da transferência eletrônica entre o íon cuproso (I) e a polianilina condutora, favorecendo a formação do íon cúprico (II), que é a forma biocida ativa que combate o *fouling* marinho. Este mecanismo é proposto pela seguinte reação:



5.2.2.1.6.2 Teste no mar Mediterrâneo, Toulon – França

Foram preparadas 12 placas para serem avaliadas. A Tabela 21 mostra o sistema de pintura utilizado para cada uma das placas.

Tabela 21 – Tintas utilizadas nas placas de poli(cloreto de vinila)

Placa	Revestimento
30	-
31	T1-EM
32	T1-EMPy
33	T2-EMPAniEB
34	T2-EMPAniEBPy
35	T3-EMPAniHCl
36	T3-EMPAniHClPy
37	T4-EMPAniDBSA
38	T4-EMPAniDBSAPy
39	T5-EMSPAN
40	T5-EMSPANPy
41	Intersmooth 360 SPC

Como as placas eram de poli(cloreto de vinila), não foi necessário utilizar um revestimento de fundo para dar proteção contra corrosão.

A placa 30 foi utilizada como branco, pois não recebeu nenhum revestimento. A placa 41, pintada com a tinta comercial *self polishing* Intersmooth 360 SPC (International), foi utilizada como referência.

Não foi possível medir a espessura dos revestimentos obtidos devido ao fato de o substrato utilizado não ser metálico, porém aplicaram-se duas demãos de tinta em cada placa.

As placas foram presas em estruturas metálicas construídas para este tipo de ensaio (Figura 54), disponíveis no *Arsenal du Mourillon*, e mergulhadas na água do mar Mediterrâneo. As Figuras 55 a 61 mostram o desempenho destes revestimentos frente à incrustação de organismos marinhos ao longo do tempo.

É importante salientar que os últimos resultados obtidos foram com 23 semanas de imersão, porém as placas continuam mergulhadas no mar, dando continuidade ao ensaio.



Figura 54 – Estrutura metálica com as placas fixadas

Observou-se que os organismos marinhos que se desenvolvem e aderem às superfícies em contato com a água no mar Mediterrâneo são diferentes daqueles observados aqui no sul do Brasil.

A Figura 55 mostra o aspecto da placa 30, utilizada como branco visto que não recebeu acabamento *antifouling*, frente à aderência dos organismos marinhos.

É possível notar com 10 semanas de imersão, além de uma grande quantidade de lodo, a adesão de algas na superfície da placa. Também é possível observar pequenos organismos branco denominados *Spirorbis*.^[97] Após 23 semanas de imersão, a placa está totalmente recoberta por uma grande quantidade de algas. A quantidade de *Spirorbis* aderidos também é maior que com 10 semanas de imersão.

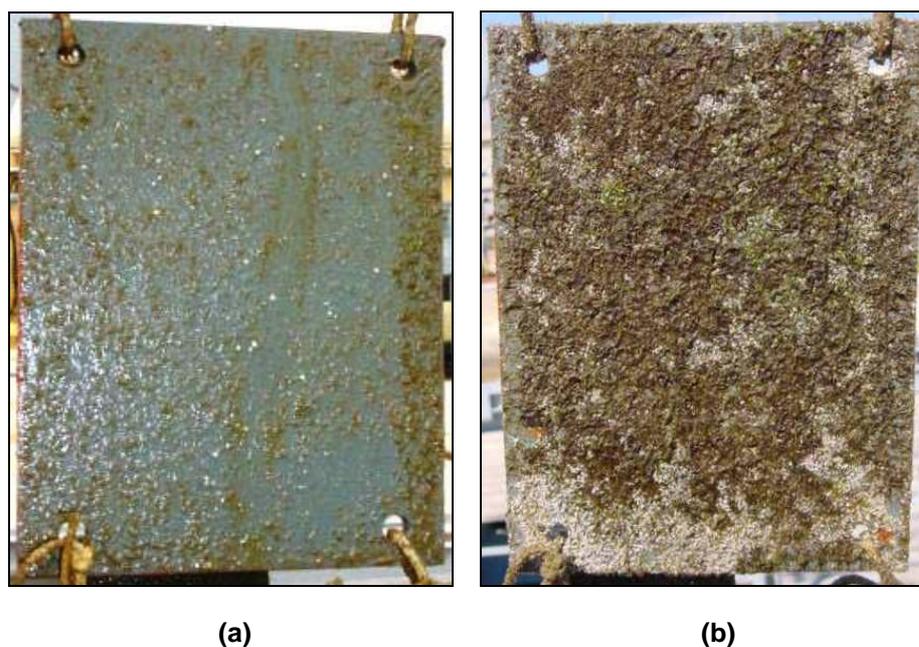


Figura 55 – Aspecto da placa 30, sem revestimento, imersa em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 23^a semana

Para as placas revestidas com as tintas T1-EM e T1-EMPy, placas 31 e 32 respectivamente (Figura 56), não foi possível observar nenhum organismo marinho nas primeiras 10 semanas de imersão, somente uma pequena quantidade de lodo sobre a superfície das placas. Com 23 semanas de imersão, é possível notar a presença de algas em ambas as placas, ocorrendo em maior quantidade na

placa revestida com a tinta T1-EMPy (placa 32). Nota-se também a descoloração da cor vermelha de ambos os revestimentos, atribuído à lixiviação do pigmento Cu_2O na superfície do revestimento.

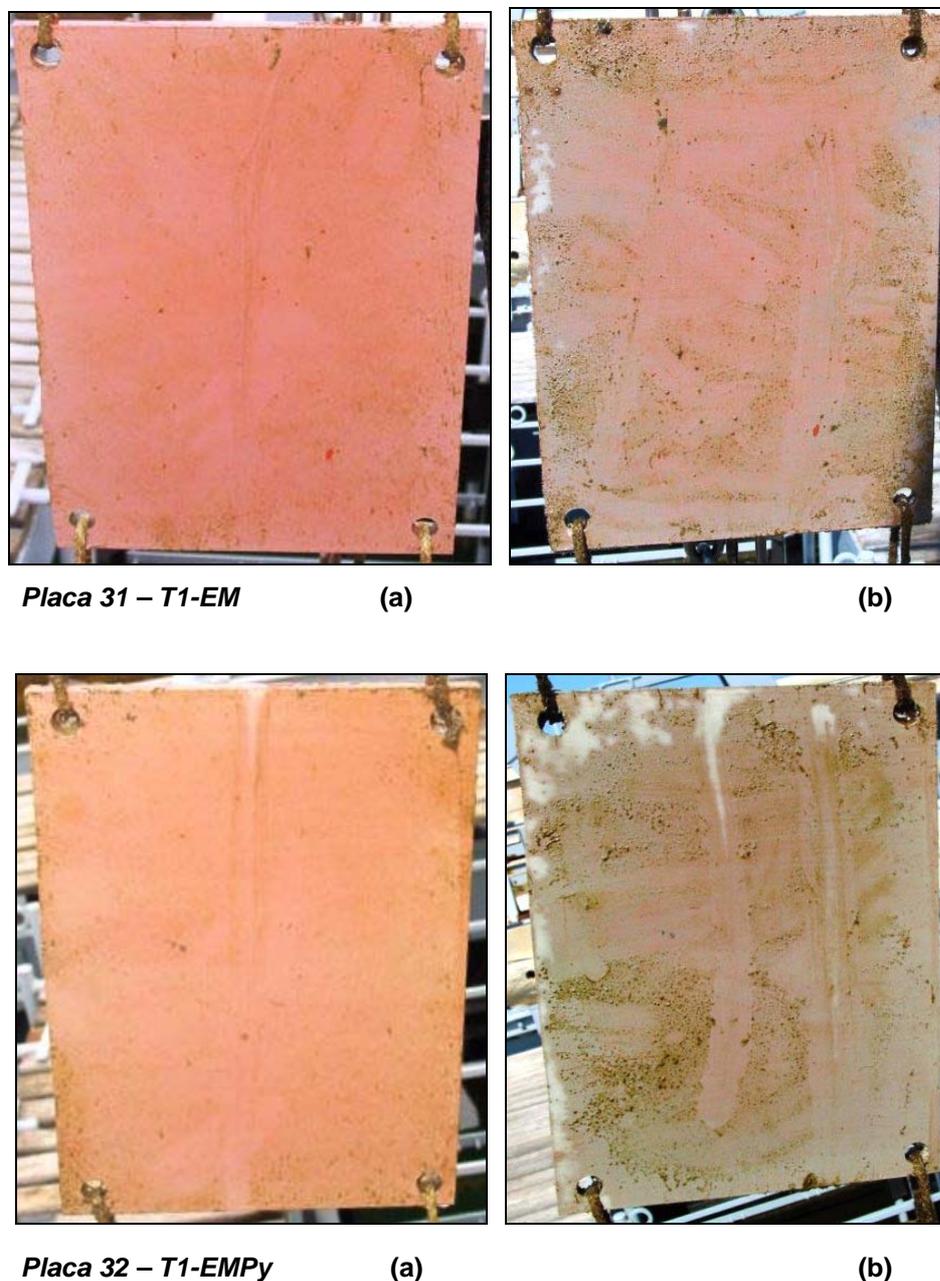


Figura 56 – Aspecto das placas 31 e 32 revestidas com a T1-EM e T1-EMPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 23^a semana

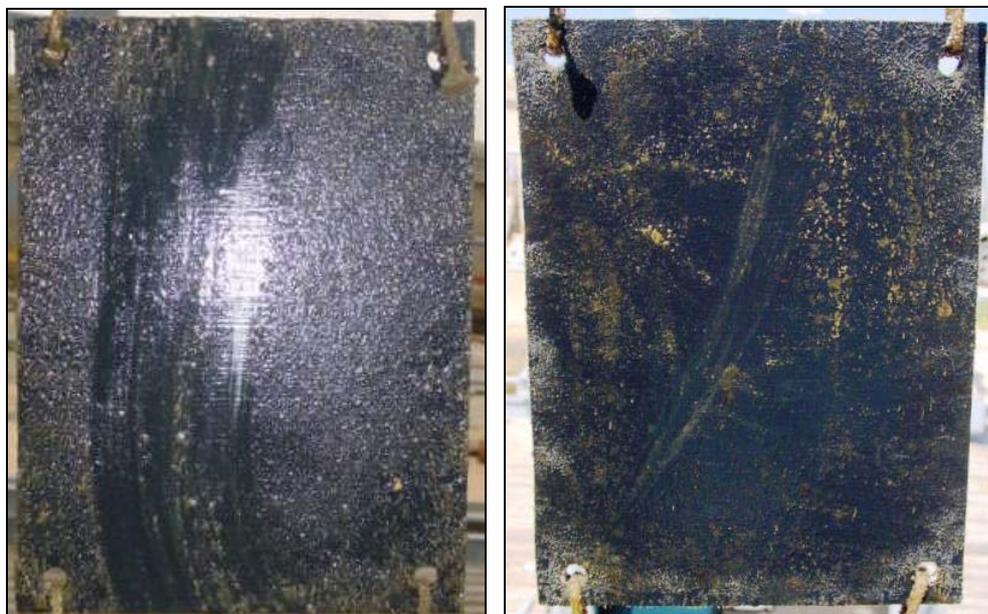
Nas placas revestidas com as tintas T2-EMPA_{ni}EB e T2-EMPA_{ni}EBPy, placas 33 e 34 respectivamente (Figura 57), é possível observar uma grande quantidade de lodo já na 10^a semana de imersão. A placa 33 (tinta T2-EMPA_{ni}EB)

apresentou grande quantidade de *Spirorbis* em sua superfície com 23 semanas de imersão, bem como a ocorrência de algas em menor quantidade. Na placa 34 (tinta T2-EMPAniEBPy) é possível observar somente a adesão de algas após 23 semanas de imersão.



Placa 33 – T2-EMPAniEB (a)

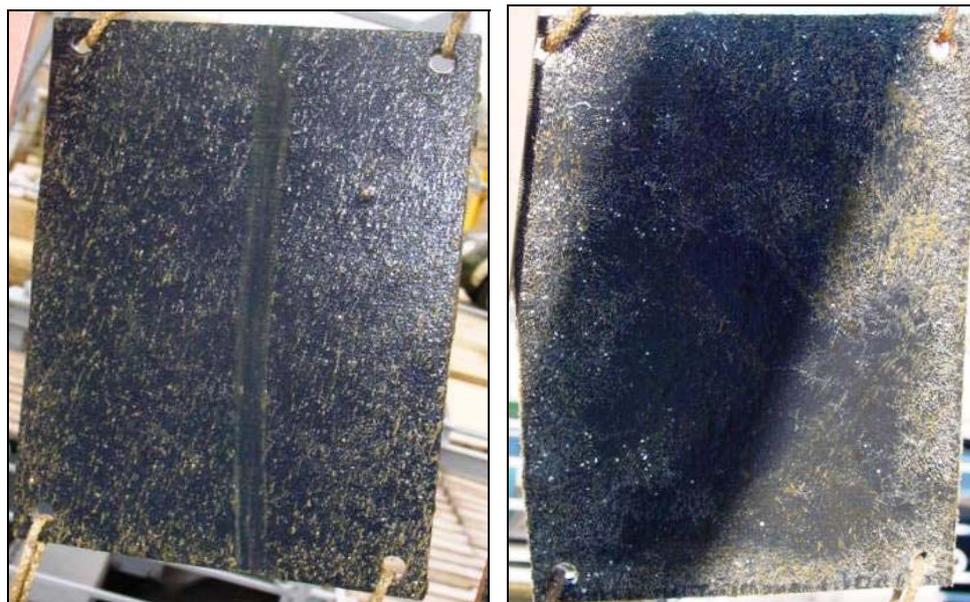
(b)



Placa 34 – T2-EMPAniEBPy (a)

(b)

Figura 57 – Aspecto das placas 33 e 34 revestidas com a T2-EMPAniEB e T2-EMPAniEBPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 23^a semana



Placa 35 – T3-EMPAniHCl (a)

(b)



Placa 36 – T3-EMPAniHCIPy (a)

(b)

Figura 58 – Aspecto das placas 35 e 36 revestidas com a T3-EMPAniHCl e T3-EMPAniHCIPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 23^a semana

As placas revestidas com as tintas T3-EMPAniHCl e T3-EMPAniHCIPy, placas 35 e 36 respectivamente (Figura 58), comportaram-se de maneira semelhante à placa 34 revestida com a tinta T2-EMPAniEBPy, apresentando

somente lodo após 10 semanas de imersão. Com 23 semanas de imersão, é possível observar algas por toda superfície do revestimento T3-EMPAniHCl (placa 35), bem como a adesão de pouca quantidade de *Spirorbis*.

Para a placa revestida com a tinta T3-EMPAniHCIPy (placa 36), observa-se somente a adesão de algas sobre o revestimento e a incidência de apenas uma craca após 23 semanas de imersão.

As placas revestidas com as tintas T4-EMPAniDBSA e T4-EMPAniDBSAPy, placas 37 e 38 respectivamente (Figura 59), apresentaram somente a formação de lodo após 10 semanas de imersão. Com 23 semanas de imersão, é possível observar a adesão de algas no revestimento T4-EMPAniDBSA (placa 37), ocorrendo em maior quantidade nas bordas.

Para a placa revestida com a tinta T4-EMPAniDBSAPy (placa 38), observa-se o descascamento de grande parte do revestimento após 23 semanas de ensaio (região central, Figura 59b). Apesar disso, é possível notar que pouca quantidade de alga aderiu nas partes ainda recobertas pela tinta, mostrando que o revestimento ainda é eficiente.

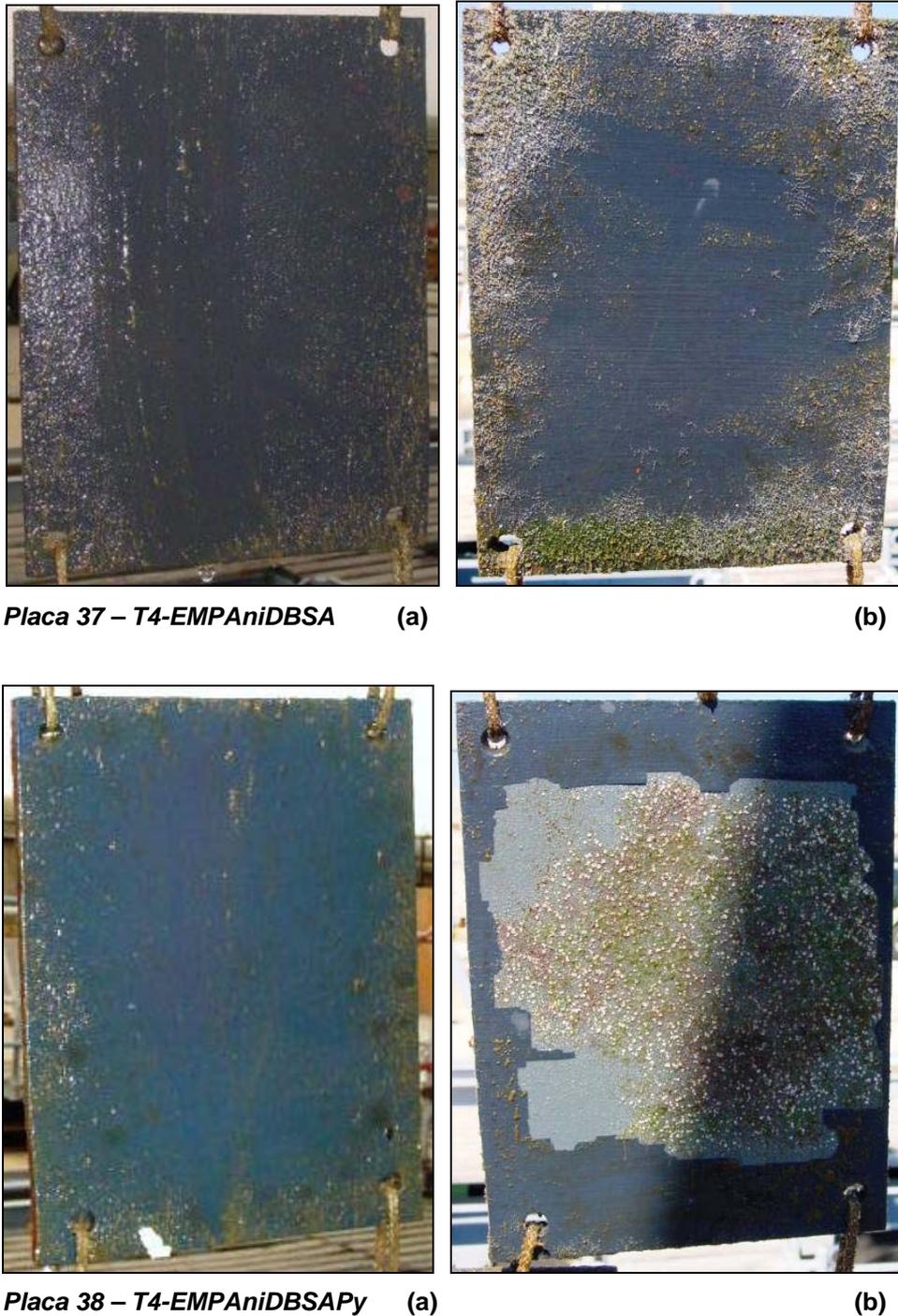


Figura 59 – Aspecto das placas 37 e 38 revestidas com a T4-EMPAniDBSA e T4-EMPAniDBSA Py, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 23^a semana

As placas revestidas com as tintas T5-EMSPAN e T5-EMSPANPy, placas 39 e 40 respectivamente (Figura 60), comportaram-se de maneira

semelhante às anteriores, apresentando somente lodo após 10 semanas de imersão.

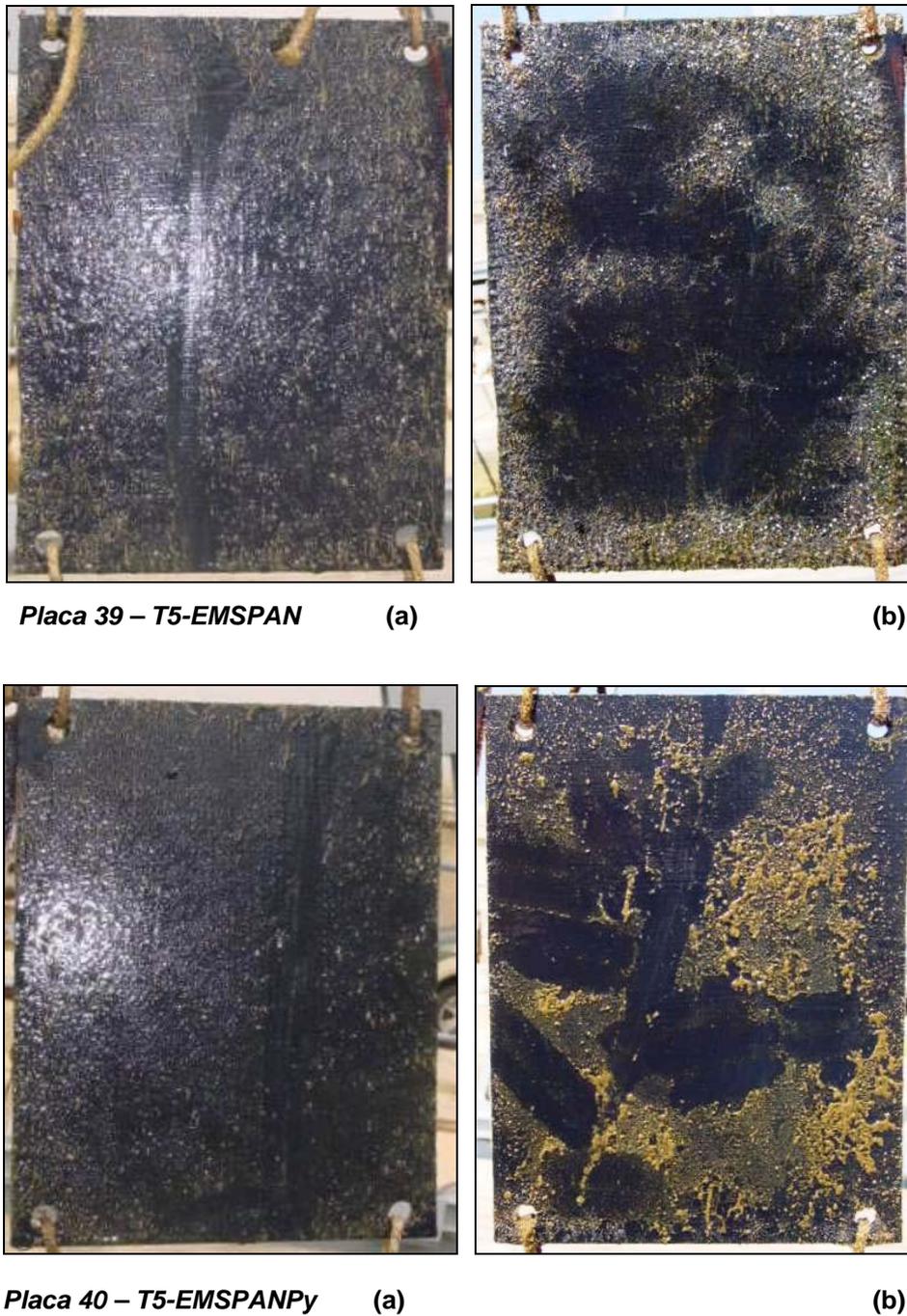


Figura 60 – Aspecto das placas 39 e 40 revestidas com a T5-EMSPAN e T5-EMSPANPy, respectivamente, imersas em ambiente marinho ao longo do tempo (a) 10^a semana; (b) 23^a semana

Após 23 semanas de ensaio, observou-se a presença de algas e de *Spirorbis* no revestimento da placa 39. Para a placa revestida com a tinta T5-EMSPANPy (placa 40), observou-se somente a presença de algas.

Com os dados obtidos até o momento, é possível observar que as tintas T1-EM e T1-EMPy foram as que desempenharam maior eficiência *antifouling*, apresentando adesão de poucas algas sobre seus revestimentos após 23 semanas de imersão.

As tintas que contém polímero condutor em sua formulação, como as tintas T3-EMPAniHCl e T5-EMSPAN, apresentaram, além da adesão de algas, a incrustação de *Spirorbis* sobre o revestimento. Já as tintas que combinam o polímero condutor mais o co-biocida PyZn na sua formulação, como as tintas T2-EMPAniEBPy, T3-EMPAniHCIPy, T4-EMPAniDBSAPy e T5-EMSPANPy, apresentaram somente a adesão de algas sobre o revestimento após 23 semanas de ensaio. Somente a tinta T4-EMPAniDBSA, que não possui o co-biocida PyZn, apresentou característica similar a este grupo de tintas.

O revestimento formado pela tinta T2-EMPAniEB apresentou toda a sua superfície recoberta por grande quantidade de algas e *Spirorbis*, mostrando ser a tinta menos eficiente frente ao *fouling* marinho.

Cabe salientar que as tintas cujos revestimentos apresentaram somente a adesão de algas em sua superfície, comportaram-se de maneira similar à placa revestida com a tinta comercial Intersmooth 360 SPC, (placa 41, Figura 61), que também apresentou algas aderidas em sua superfície após 23 semanas de imersão em ambiente marinho.

Observa-se ainda que o desempenho frente ao *fouling* marinho foi melhor nas placas revestidas com as tintas T1-EM e T1-EMPy, que o observado para a tinta comercial usada como referência. Para os revestimentos contendo PAni, nota-se que o revestimento formado pela tinta T4-EMPAniDBSAPy, também apresentou melhor propriedade *antifouling* que a tinta comercial, apesar de não possuir boa aderência sobre a placa.



Figura 61 – Aspecto da placa 41 revestida com a tinta comercial Intersmooth 360 após 23 semanas de imersão em ambiente marinho

5.2.2.1.7 Ensaio de lixiviação

Como o Cu_2O é o biocida utilizado em maior quantidade nas formulações processadas no laboratório, é importante avaliar como se comporta a sua liberação do revestimento durante o processo de imersão em meio aquoso. Este processo de extração do biocida da matriz polimérica é também chamado de lixiviação.

Muitos são os parâmetros que devem se levar em conta no estudo da liberação de biocidas de um revestimento em tintas *antifouling*, tais como: natureza do biocida e da resina, distribuição das cargas, interações entre cargas/biocidas/resina, etc.^[85]

Seis revestimentos obtidos a partir das tintas preparadas no laboratório foram avaliados neste ensaio. O gráfico da liberação de cobre para a água do mar artificial *versus* tempo é apresentado na Figura 62.

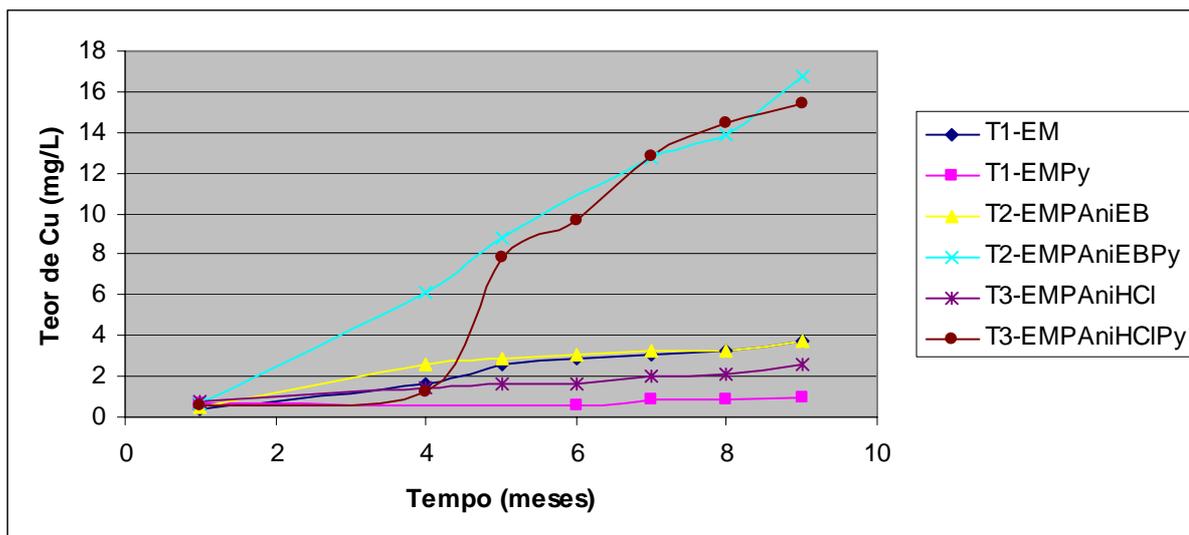


Figura 62 – Taxa de liberação de cobre dos revestimentos durante ensaio de lixiviação

Na Figura 62 é possível observar que a lixiviação do pigmento Cu_2O dos revestimentos obtidos a partir das tintas T1-EM, T1-EMPy, T2-EMPAniEB e T3-EMPAniHCl é muito semelhante. Observa-se que a liberação do biocida aumenta de forma gradativamente lenta. Após 30 dias de ensaio, quantidade inferior a 1 mg/L do biocida foi liberado para a água, sendo o menor valor de 0,36 mg/L para a tinta T1-EM e o maior de 0,75 mg/L para a tinta T3-EMPAniHCl.

Nota-se que para estes revestimentos, a presença da polianilina não alterou o processo de liberação do biocida através do revestimento, pois após 9 meses de ensaio a quantidade máxima de biocida liberada para a água foi de 3,77 mg/L para a tinta T2-EMPAniEB, valor muito próximo ao encontrado para a tinta T1-EM.

Para os revestimentos obtidos a partir das tintas T2-EMPAniEBPy e T3-EMPAniHClPy o comportamento da lixiviação do Cu_2O é diferente. Para a tinta T2-EMPAniEBPy, observa-se uma curva ascendente ao longo do tempo do ensaio, sendo que a quantidade de Cu_2O inicial foi de 0,62 mg/L com um mês e 16,8 mg/L após 9 meses de ensaio. Já para a tinta T3-EMPAniHCl observa-se que a lixiviação do biocida é lenta nos primeiros 4 meses de ensaio, aumentando drasticamente após este período. A quantidade inicial de Cu_2O liberada para este revestimento foi de 0,59 e 15,4 mg/L, após um e nove meses de ensaio respectivamente.

Como a resina utilizada no processamento das tintas foi a mesma para todas as formulações, a diferença observada na lixiviação do Cu_2O não pode ser

atribuída a este efeito. Observa-se também que a adição somente de PANi ou do biocida PyZn não produzem alterações consideráveis nos resultados de lixiviação. Porém, nota-se que a combinação do polímero condutor (PANi EB e PANi/HCl) com o PyZn aumentou consideravelmente a liberação do cobre, devido provavelmente à diferente distribuição dos pigmentos e carga no filme e de diferentes interações entre as moléculas do biocida com o polímero condutor.

Teoricamente, quanto maior a eficiência de lixiviação do biocida do revestimento, maior será a sua eficiência frente ao *fouling* marinho. O resultado obtido no ensaio de lixiviação para a tinta T3-EMPAniHClPy corrobora com o resultado obtido no ensaio de imersão *in situ* realizado em Imbé, onde avaliou-se o poder antiincrustante dos revestimentos. Porém, é importante salientar que o ensaio de lixiviação foi realizado em água do mar artificial (NaCl 3,5%) e os ensaios de imersão *in situ* foram realizados nas águas do rio Tramandaí, cuja salinidade é de aproximadamente 2,5%, fator que também pode alterar a liberação do biocida para o meio ambiente.

Em comparação ao ensaio de imersão realizado no mar Mediterrâneo, em Toulon, pode-se observar que apesar das tintas T1-EM e T1-EMPy apresentarem baixa liberação de cobre no ensaio de lixiviação, foram os revestimentos que apresentaram melhor desempenho antiincrustante até o momento. Estes resultados não apresentam coerência com as demais tintas preparadas com PANi, com exceção da tinta T4-EMPAniDBSA, a qual também está desempenhando uma boa proteção *antifouling*. Porém, o ensaio de imersão *in situ* neste ambiente marinho continua em andamento para posterior avaliação.

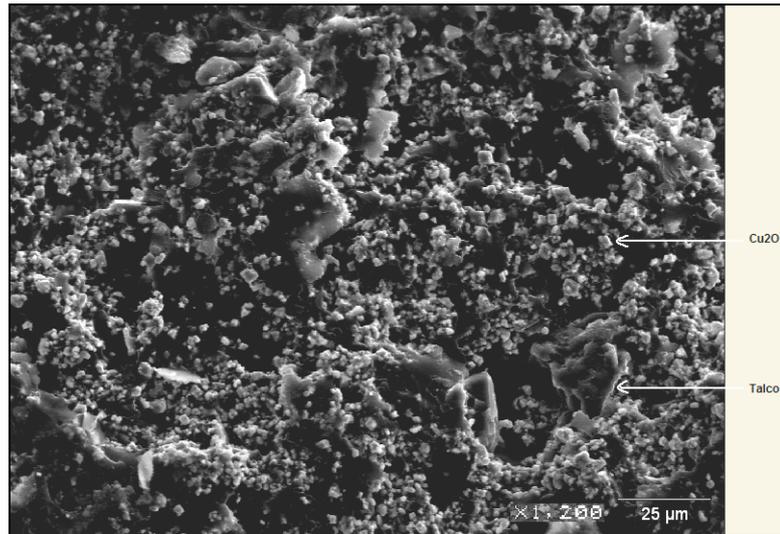
5.2.2.1.8 Microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de verificar a distribuição dos pigmentos utilizados na matriz da resina base da tinta, amostras dos revestimentos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A morfologia dos revestimentos foi avaliada antes e após os ensaios de imersão *in situ* no rio Tramandaí. Amostras dos revestimentos foram fraturadas utilizando nitrogênio líquido, metalizadas e observadas no microscópio eletrônico. A observação se deu no perfil das amostras.

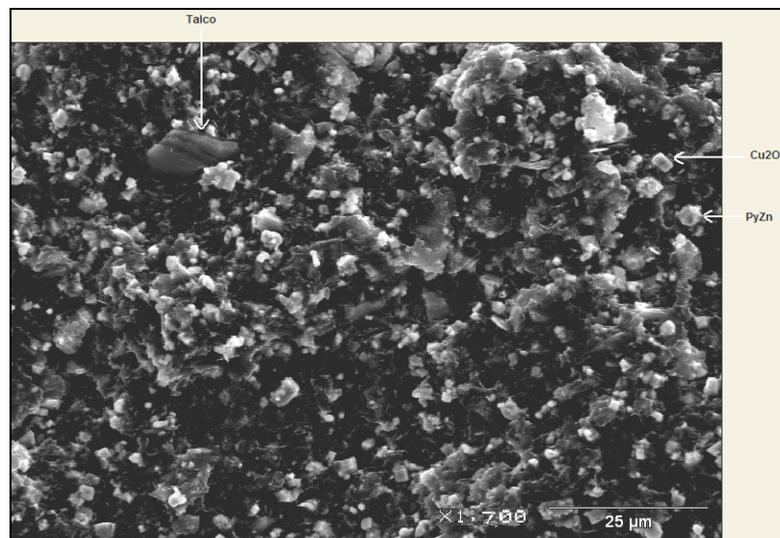
Todas as amostras analisadas antes do ensaio de imersão apresentaram imagens semelhantes. A Figura 63 mostra as fotomicrografias dos revestimentos obtidos a partir das tintas T1-EM, T1-EMPy e T5-EMSPAN, respectivamente.

Na fotomicrografia do revestimento obtido a partir da tinta T1-EM (Figura 63a), a qual é formada basicamente pelo pigmento Cu_2O e carga, pode-se ver claramente pequenos grãos, medindo em torno de $5\ \mu\text{m}$, atribuídos ao pigmento Cu_2O . As lamelas, medindo aproximadamente $15\ \mu\text{m}$, são atribuídas ao talco. Para o revestimento formado a partir da tinta T1-EMPy (Figura 63b), pode-se ver, além dos grãos de Cu_2O e as lamelas de talco, os grãos de PyZn. Estes grãos possuem formato mais esférico que os grãos de Cu_2O e medem em torno de $5\ \mu\text{m}$.

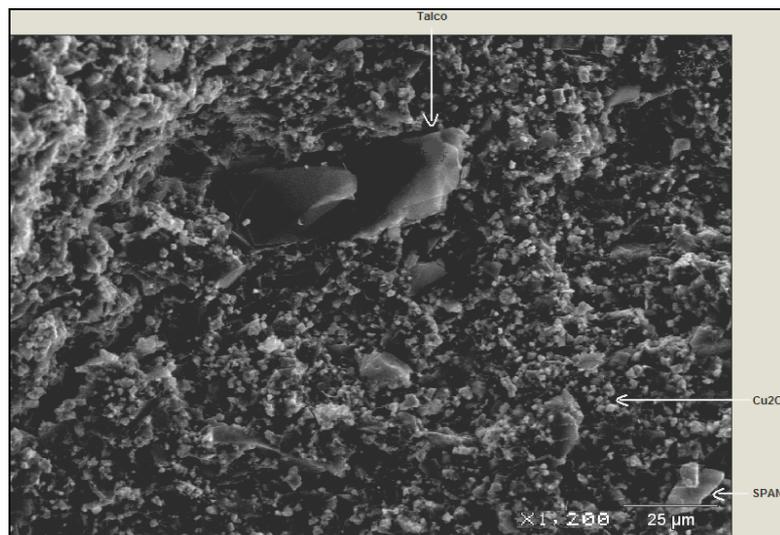
Na Figura 63c, cujo revestimento foi obtido a partir da tinta T5-EMSPAN, observa-se além dos grãos de Cu_2O , que aparecem em menor quantidade, e as lamelas de talco, grãos maiores atribuídos à polianilina sulfonada. O tamanho dos grãos de SPAN varia entre 10 e $15\ \mu\text{m}$.



(a)



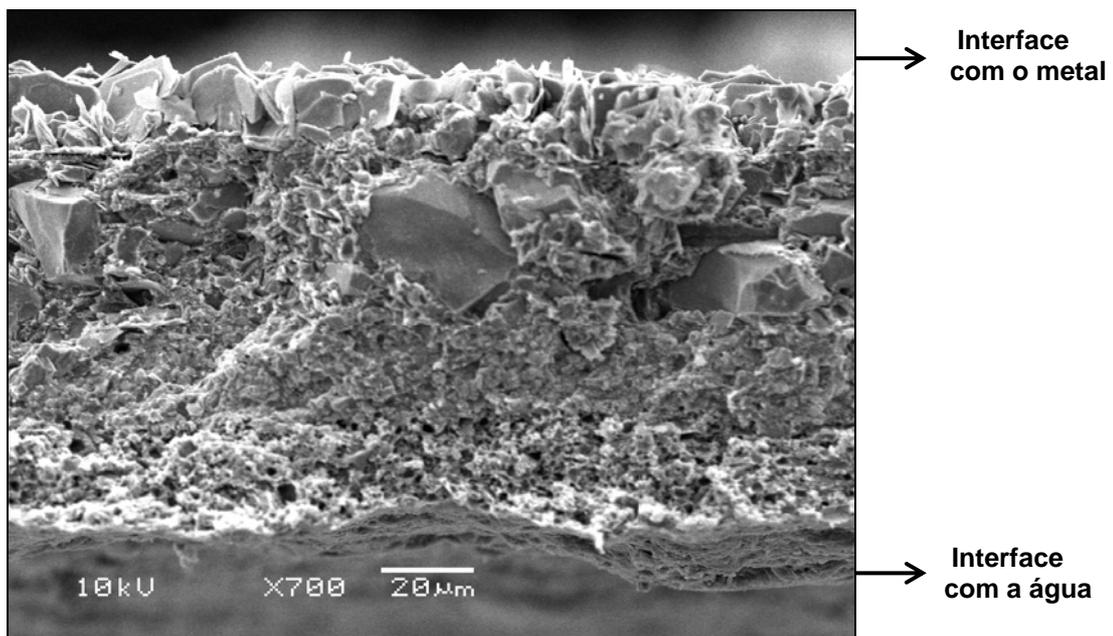
(b)



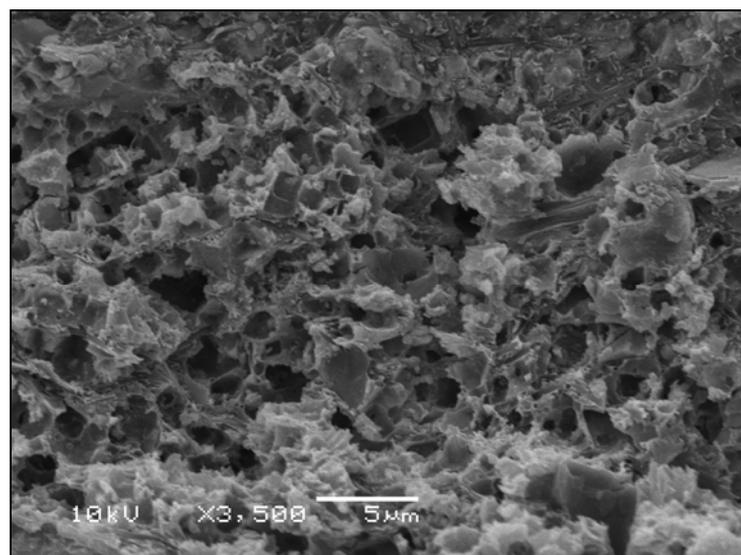
(c)

Figura 63 – Fotomicrografia de revestimentos (a) T1-EM; (b) T1-EMPy; (c) T5-EMSPAN

A Figura 64 apresenta a fotomicrografia do revestimento formado a partir da tinta T1-EMPy após 53 semanas de imersão nas águas do rio Tramandaí. Na Figura 64a ainda é possível observar alguns grãos do biocida distribuídos na superfície mais interna do filme, próximos a uma fina camada de tinta formada pelo Primer, mesmo após 53 semanas de imersão. Observa-se que a difusão ocorreu, facilitando a liberação dos pigmentos, pois não existem mais grãos de biocida (Cu_2O e PyZn) ao longo da camada lixiviada.



(a)



(b)

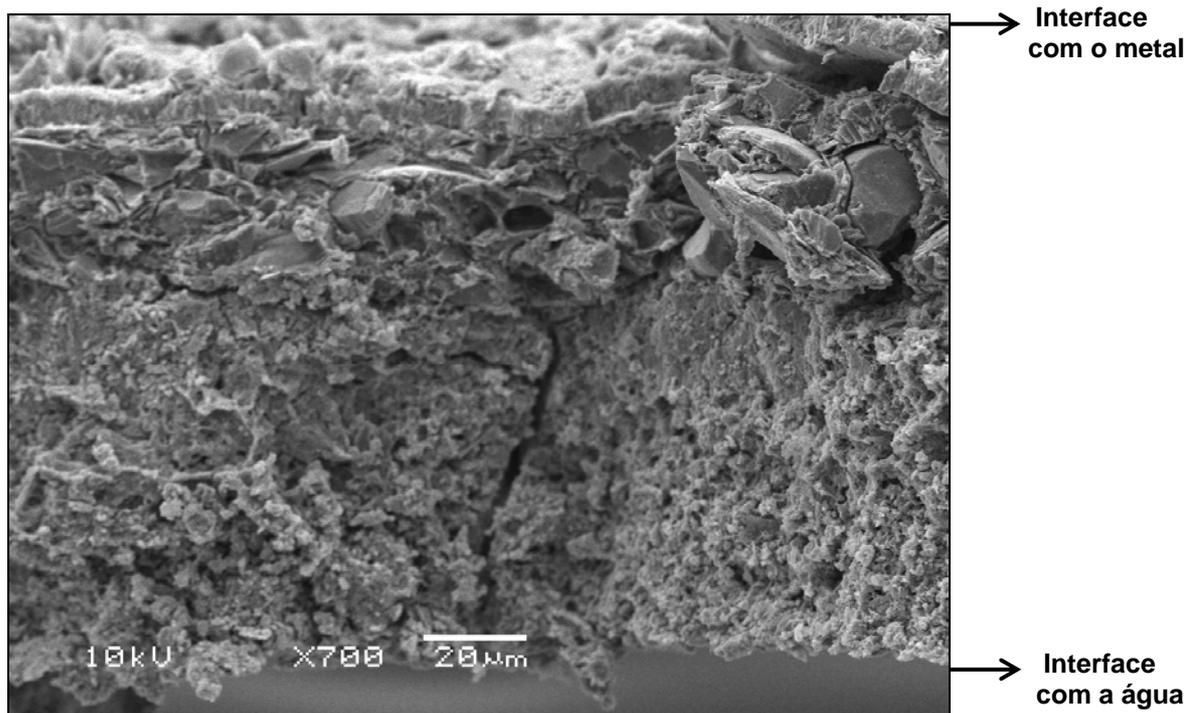
Figura 64 – Fotomicrografia do revestimento T1-EMPy (a) após 53 semanas de imersão; (b) ampliação do detalhe da matriz da resina base da tinta

Na Figura 64b observa-se o detalhe da matriz formada pela resina epóxi monocomponente para o mesmo revestimento. Nota-se uma matriz extremamente porosa, com uma grande quantidade de vazios onde antes estavam alocados os pigmentos e a carga, como é possível observar na Figura 63, os quais difundiram para o meio externo.

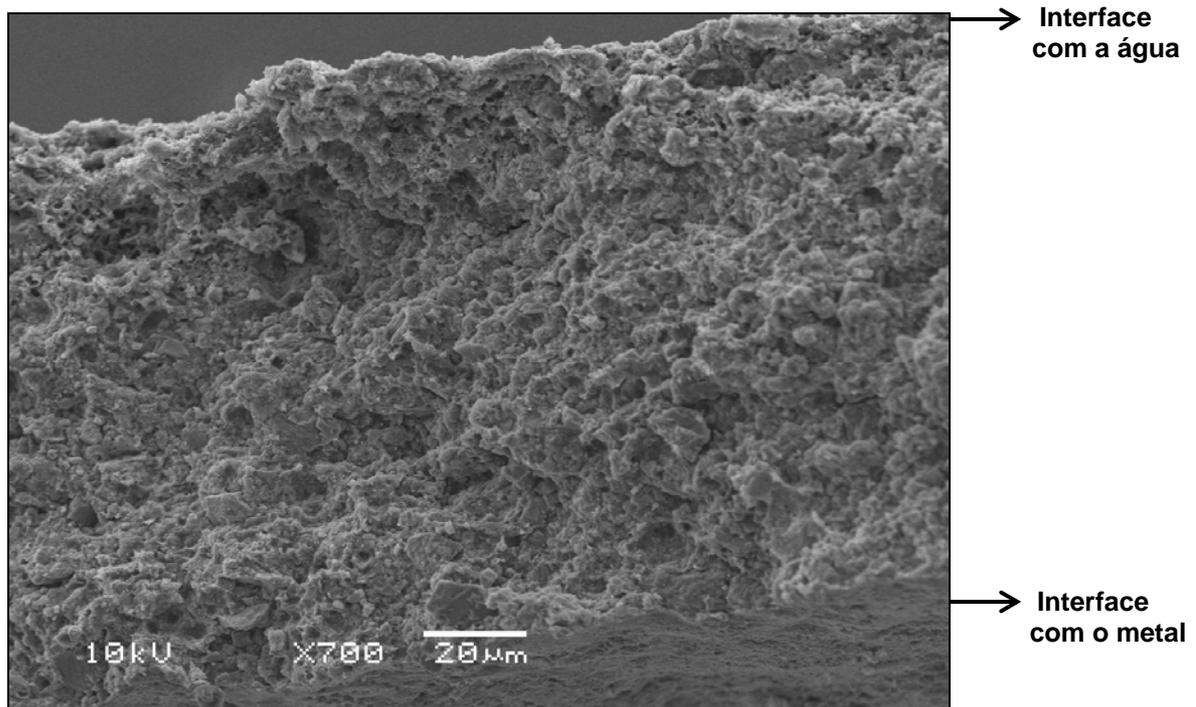
A Figura 65 apresenta as fotomicrografias dos revestimentos obtidos a partir das tintas T3-EMPAniHCIPy e T4-EMPAniDBSAPy, respectivamente. Na fotomicrografia obtida a partir do revestimento formado pela tinta T3-EMPAniHCIPy (Figura 65a), nota-se que o revestimento comportou-se de maneira similar ao observado para a tinta T1-EMPy (Figura 64a). Além de visualizar-se uma matriz porosa formada pela resina, evidenciando que ocorreu a lixiviação dos pigmentos e carga para a interface com a água, também é possível observar pequena quantidade de grãos de Cu_2O na parte mais interna do filme, mesmo após 53 semanas de imersão.

Na fotomicrografia do revestimento obtido a partir da tinta T4-EMPAniDBSAPy (Figura 65b), observa-se o mesmo comportamento ocorrido para as amostras anteriores. Nota-se um revestimento mais poroso, com menor quantidade de grãos na parte mais interna do filme, evidenciando uma maior lixiviação dos pigmentos contidos na tinta.

Cabe salientar que os revestimentos T3-EMPAniHCIPy e T4-EMPAniDBSAPy foram os que apresentaram melhor desempenho *antifouling* nos ensaios de imersão *in situ* em ambiente marinho, nas águas do rio Tramandaí, sendo eficientes durante as 53 semanas de ensaio.



(a)



(b)

**Figura 65 – Fotomicrografias dos revestimentos (a) T3-EMPA niHCIPy;
(b) T4-EMPA niDBSAPy após 53 semanas de imersão**

Comportamento semelhante foi observado para os revestimentos formados a partir das tintas T5-EMSPAN e T5-EMSPANPy.

A Figura 66 apresenta a fotomicrografia obtida para o revestimento formado a partir da tinta comercial INTERMARINE (TI). Sendo esta uma formulação monocomponente de matriz solúvel, não é possível observar uma matriz porosa na superfície mais externa, a qual estava em contato com a água. Nota-se um filme mais compacto, onde os grãos que parecem ser de biocida estão distribuídos ao longo da espessura do filme, mesmo após 53 semanas de imersão em ambiente marinho. Neste caso, como se trata de uma matriz solúvel, ambos, resina e biocida, vão sendo liberados gradativamente para o meio.

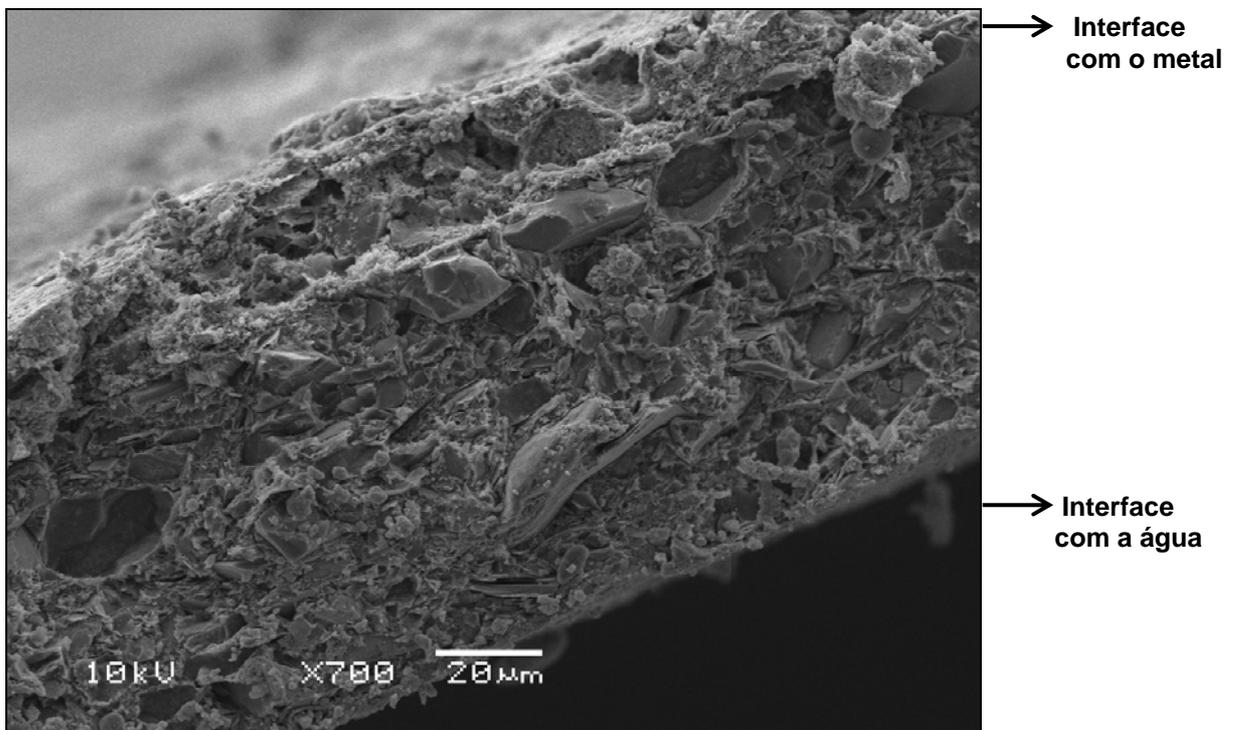


Figura 66 – Fotomicrografia do revestimento comercial TI após 53 semanas de imersão

Na fotomicrografia obtida para o revestimento formado a partir da tinta TI-PAniDBSA (Figura 67), onde se misturou PAni/DBSA na tinta comercial TI, observa-se um filme menos compacto que o observado para a tinta TI, apresentando grande quantidade de vazios na parte mais externa, a qual estava em contato com a água. Na parte mais interna do filme, é possível observar uma camada mais densa, atribuída ao Primer usado sobre a superfície metálica.

Neste caso, a presença do polímero condutor na tinta pode ter alterado a solubilidade da resina na água, mudando o mecanismo de liberação dos biocidas para o meio ambiente.

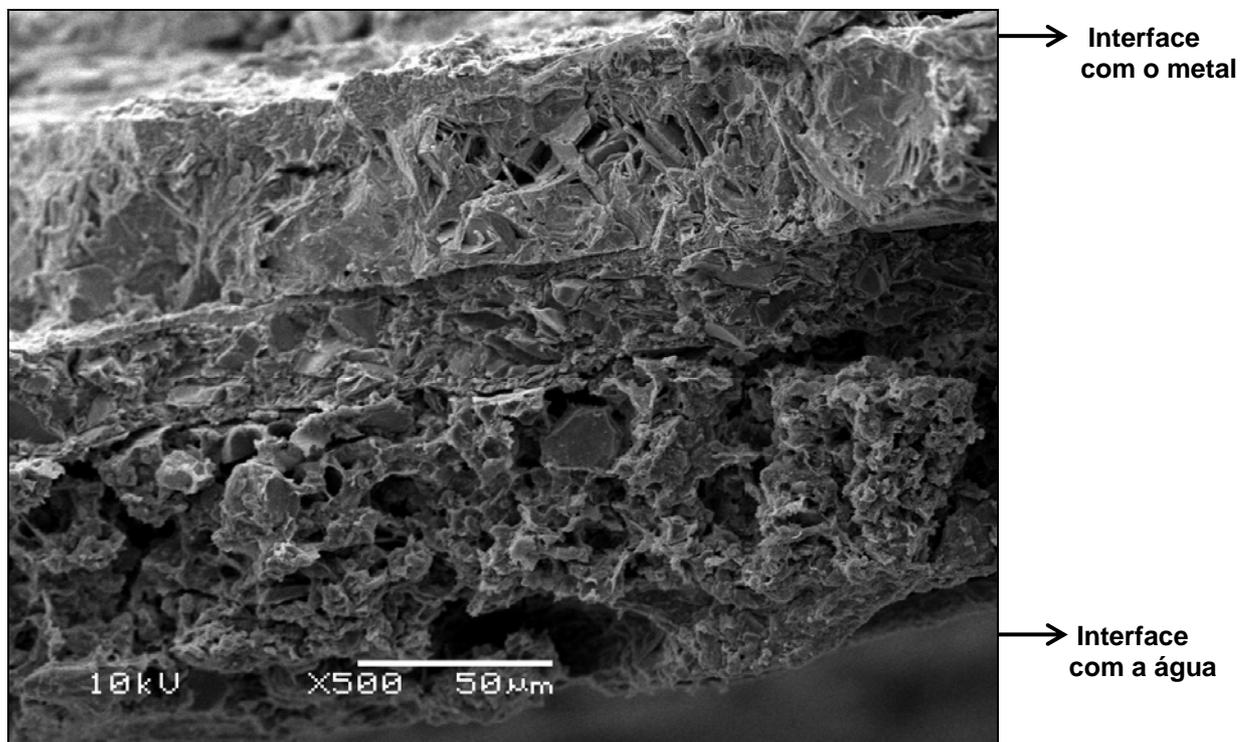


Figura 67 – Fotomicrografia do revestimento TI-PAniDBSA após 53 semanas de imersão

Comportamento semelhante foi observado para o revestimento formado a partir da tinta TI-PAniHCl, o qual sofreu menor incrustação de cracas durante o ensaio de imersão *in situ* se comparado com os outros revestimentos onde se misturou a PAni com a tinta comercial.

6 CONCLUSÕES

O uso da resina epóxi bicomponente como veículo na formulação das tintas, apesar de ter apresentado um excelente desempenho no ensaio de névoa salina, não foi adequado para a utilização no ensaio de imersão *in situ* em ambiente marinho (Imbé). O desempenho frente ao *fouling* marinho, mais especificamente a adesão de *Balanus* ou cracas, foi insatisfatório comparado com as tintas comerciais utilizadas como referência. Já nos ensaios de imersão *in situ* realizados em água doce (Lago Guaíba), as tintas avaliadas mostraram-se eficientes frente à adesão de *Limnoperna Fortunei*, também conhecido como mexilhão dourado. Além disto, o endurecedor da resina, a base de poliamidoamina, parece haver desdopado a PANi devido a seu caráter básico.

Optou-se pelo uso de uma resina epóxi monocomponente, que não necessita de agente de cura, permitindo manter a PANi na forma desejada.

O desempenho no ensaio de névoa salina do revestimento contendo resina epóxi monocomponente como veículo foi inferior ao apresentado pela resina epóxi bicomponente, razão pela qual ela não parece ser adequada para utilização com o objetivo de proteção contra corrosão, somente como revestimento *antifouling*.

As formulações obtidas com esta resina devem ser utilizadas em aplicações onde a temperatura esteja abaixo de cerca de 250°C, que é a temperatura de início de degradação das amostras, conforme ensaio termoanalítico.

O processo de erosão em modo estático e em modo dinâmico dos revestimentos mostra que a hidratação e a degradação ocorrem em toda a espessura do filme e a presença de moléculas ativas na superfície da tinta depende de sua difusão ao longo da espessura do revestimento. As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos antes e após ensaio de imersão *in situ* confirmam estas afirmações.

A adição de PANi ou do co-biocida PyZn não produz alterações consideráveis nos resultados de lixiviação do cobre. Porém, a combinação do polímero condutor (PANi EB e PANi/HCl) com o PyZn aumenta consideravelmente a liberação do pigmento, devido provavelmente à diferente distribuição dos pigmentos

e carga no filme e de diferentes interações entre as moléculas do biocida com o polímero condutor, já que a resina utilizada no processamento das tintas foi a mesma para todas as formulações.

Através da análise do comportamento *antifouling* realizado em ambiente marinho (Imbé), pode-se observar que quando se adiciona PANi na sua forma condutora (PANi/HCl, PANi/DBSA ou SPAN) na tinta contendo somente óxido cuproso, o desempenho antiincrustante melhora. A combinação destes polímeros condutores com o co-biocida PyZn leva a revestimentos tão bons ou melhores que aqueles obtidos por tintas comerciais. Já o ensaio de imersão realizado no mar Mediterrâneo (Toulon – França) mostra que as tintas que não contém o polímero condutor na sua formulação também apresentaram uma excelente proteção *antifouling* até o momento, ou seja, 23 semanas de imersão.

Logo, como conclusão geral desta tese de doutorado, pode-se afirmar que a polianilina dopada (PANi/HCl e PANi/DBSA) e na sua forma sulfonada (SPAN) podem ser utilizadas como aditivos em tintas antiincrustantes, melhorando a eficiência *antifouling* destes revestimentos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de imersão *in situ* em Imbé, em ambiente totalmente marinho com salinidade em torno de 3,5%.
- Aperfeiçoar a formulação das tintas obtidas, adequando o PVC das mesmas para otimizar propriedades como brilho, viscosidade, etc.
- Testar a proteção *antifouling* de tintas formuladas utilizando polianilina dopada com outros ácidos orgânicos.
- Testar outros sistemas de resina, compatíveis com as exigências da legislação de proteção ao meio ambiente.
- Avaliar os custos de produção das tintas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.F.L. Godoi, R. Favoreto, M. Santiago-Silva. *Environmental contamination for organotin compounds*. Química Nova, 26 (2003) 708.
- [2] M.A. Champ, F.L. Lowestein. *Ocean Fall*, 30 (1987) 69.
- [3] A.R. Beaumont, P.B. Newman. *Low levels of tributyl tin reduce growth of marine micro-algae*. Marine Pollution Bulletin, 17 (1986) 457.
- [4] K. Fent. *Crit. Rev. Toxicol.*, 26 (1996) 3.
- [5] Surface Coatings. *The Oil and Chemists Association*, vol. 2, 508, Australia, Tafe Books (1984).
- [6] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society: Chemical Communications, 16 (1977) 578.
- [7] A. Meneguzzi, C.A. Ferreira, M.C. Pham, M. Delamar, P.C. Lacaze. *Electrochemical synthesis and characterization of poly(5-amino-1-naphthol) on mild steel electrodes for corrosion protection*. Electrochimica Acta, 44 (1999) 2149.
- [8] P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jefreys. *Corrosion protection using polyaniline coating formulations*. Synthetic Metals, 85 (1997) 1327.
- [9] A. Meneguzzi, M.C. Pham, J.C. Lacroix, B. Piro, A. Adenier, C.A. Ferreira, P.C. Lacaze. *Electroactive poly(aromatic amine) films for iron protection in sulfate medium*. Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) B121.
- [10] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, N.N. Dinh, N.N. Toan. *Polyaniline Layer for Iron Protection in Sulfate Medium*. J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 995.
- [11] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira. *Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 540 (2003) 35.

-
- [12] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira. *Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation*. Progress in Organic Coatings, 58 (2007) 64.
- [13] X.-H. Wang, J. Li, J.Y. Zhang, Z.-C. Sun, L. YU, X.-B. Jing, F.-S. Wang, Z.-X. Sun, Z.-J. Ye. *Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent*. Synthetic Metals, 102 (1999) 1377.
- [14] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen. *Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*. Progress in Organic Coatings, 50 (2004) 75.
- [15] D.M. Yebra, S. Kiil, C.E. Weinell, K. Dam-Johansen. *Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints – A model-based analysis*. Progress in Organic Coatings, 57 (2006) 56.
- [16] E. Almeida, T.C. Diamantino, O. Sousa. *Marine paints: The particular case of antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 59 (2007) 2.
- [17] M.G. Callow, J.A. Callow. *Biologist*, 49 (2002) 1.
- [18] L.D. Chambers, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood. *Modern approaches to marine antifouling coatings*. Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3642.
- [19] F. Fay, I. Linossier, V. Langlois, D. Haras, K. Vallee-Rehel. *SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 54 (2005) 216.
- [20] P. Handa, C. Fant, M. Nydén. *Antifouling agent release from marine coatings-ion pair formation/dissolution for controlled release*. Progress in Organic Coatings, 57 (2006) 376.
- [21] J.H. Myers, L. Gunthorpe, G. Allinson, S. Duda. *Effects of antifouling biocides to the germination and growth of the marine macroalga, Hormosira banksii (Turner) Desicaine*. Marine Pollution Bulletin, 52 (2006) 1048.
- [22] Y.C. Song, J.H. Woo, S.H. Park, I.S. Kim. *A study on the treatment of antifouling paint waste from shipyard*. Marine Pollution Bulletin, 51 (2005) 1048.

-
- [23] M. Thouvenin, J.J. Peron, C. Charreteur, P. Guerin, J.Y. Langlois, K. Vallee-Rehel. *A study of the biocide release from antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 44 (2002) 75.
- [24] K.V. Thomas, M. McHugh, M. Hilton, M. Waldock. *Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles*. Environmental Pollution, 123 (2003) 153.
- [25] N. Voulvoulis, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester. *Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints*. Chemosphere, 47 (2002) 789.
- [26] N. Voulvoulis, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester. *Alternative antifouling biocides*. Applied Organometallic Chemistry, 13 (1999) 135.
- [27] J. Sandberg, I.O. Wallinder, C. Leygraf, M. Virta. *Release and chemical speciation of copper from antifouling paints with different active copper compounds in artificial seawater*. Materials and Corrosion, 58 (2007) 165.
- [28] K. Schiff, D. Diehl, A. Valkirs. *Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels*. Marine Pollution Bulletin, 48 (2004) 371.
- [29] American Society for Testing Materials, Standard Test Method for Determination of Copper Release Rates From Antifouling Coatings Systems in Artificial Seawater, D6442-03 (2003).
- [30] I. Trentin, V. Romairone, G. Marcenaro, G. De Carolis. *Quick test methods for marine antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 42 (2001) 15.
- [31] A.O. Valkirs, P.F. Seligman, E. Haslbeck, J.S. Caso. *Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies*. Marine Pollution Bulletin, 46 (2003) 763.
- [32] C.P. Melo. *Ciência Hoje*, 6, 36 (1987) 39.
- [33] C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid. *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, 39 (1977) 1098.

-
- [34] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, S. Niizuma. *Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization*. *Macromolecules*, 20 (1987) 1793.
- [35] K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe, T. Yoshida. *Electrochemical studies of polyaniline and its application*. *Synthetic Metals*, 18 (1987) 365.
- [36] F.D.R. Amado. *Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionas e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluente industriais*. Tese de Doutorado (2006), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS. Porto Alegre – RS.
- [37] C.Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, A.J Heeger. *Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate)*. *Synthetic Metals*, 53 (1993) 293.
- [38] P. Banerjee, B.M. Mandal. *Conducting Polyaniline Nanoparticle Blends with extremely low percolation thresholds*. *Macromolecules*, 28 (1995) 3940.
- [39] Malmonge, L.F. *Preparação e caracterização de blendas de poli(fluoreto de vinilideno) com polianilinas*. Tese de Doutorado (1996), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [40] S.K. Mondal, Keshab Barai, N. Munichandraiah. *High capacitance properties of polyaniline by electrochemical deposition on a porous carbon substrate*. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3258.
- [41] L.C. Costa, C.P.L. Rubinger, C.R. Martins. *Dielectric and morphological properties of PANi-DBSA blended with polystyrene sulfonic acid*. *Synthetic Metals*, 157 (2007) 945.
- [42] J. Chiang, A.G. MacDiarmid. *“Polyaniline”: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime*. *Synthetic Metals*, 13 (1986) 193.
- [43] E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis. *Polyaniline: A historical survey*. *Synthetic Metals*, 36 (1990) 139.
- [44] P. Pawar, A.B. Gaikawad, P.P. Patil. *Electrochemical synthesis of corrosion protective polyaniline coatings on mild steel from aqueous salicylate medium*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7 (2006) 732.

-
- [45] A.T. Özyilmaz, M. Erbil, B. Yazici. *The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance*. Current Applied Physics, 6 (2006) 1.
- [46] F. Masdarolomoor, P.C. Innis, G.G. Wallace. *Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites*. Electrochimica Acta, 53 (2008) 4146.
- [47] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein. *Polyanilines: a novel class of conducting polymers*. Faraday Discuss. Chem. Soc., 88 (1989) 317.
- [48] T.L.A. Campos, D.F. Kersting, C.A. Ferreira. *Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium*. Surface and Coatings Technology, 122 (1999) 3.
- [49] K. Tzou, R.V. Gregory. *Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions*. Synthetic Metals, 47 (1992) 267.
- [50] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein. *The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline*. Synthetic Metals, 24 (1988) 193.
- [51] U.S. Waware, S.S. Umare. *Chemical synthesis, spectral characterization and electrical properties of poly(aniline-co-m-chloroaniline)*. Reactive and Functional Polymers, 65 (2005) 343.
- [52] A. Pron. *Chemical preparation of polyaniline containing heteropolyanions*. Synthetic Metals, 46 (1992) 277.
- [53] H. Zhang, C. Li. *Chemical synthesis of transparent and conducting polyaniline-poly(ethylene terephthalate) composite films*. Synthetic Metals, 44 (1991) 143.
- [54] J.M. Kinyanjui, N.R. Wijeratne, J. Hanks, D.W. Hatchett. *Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline/platinum composites*. Electrochimica Acta, 51 (2006) 2825.
- [55] M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, A.K. Abou-Seif, M.O. Alghaysh. *Chemical synthesis and characterization of aniline and o-anthranilic acid copolymer*. European Polymer Journal, 44 (2008) 426.

-
- [56] M.A. Rodrigues, M.A. de Paoli. *Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline)*. Synthetic Metals, 43 (1991) 2957.
- [57] J.C. Michaelson, A.J. McEvoy, N. Kuramoto. *Morphological changes of polyaniline introduced during chemical preparation*. J. Electroanal. Chem., 287 (1990) 191.
- [58] N. Li, J.Y. Lee, L.H. Ong. *A polyaniline and Nafion[®] composite film as a rechargeable battery*. J. Applied Electrochemistry, 22 (1992) 512.
- [59] Y. Wei, J. Wang, X. Jia, J.-M. Yeh, P. Spellane. *Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel*. Polymer, 36 (1995) 4535.
- [60] J.R. Santos Jr, L.H.C. Mattoso, A.J. Motheo. *Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films*. Electrochimica Acta, 43 (1998) 309.
- [61] S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi. *Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly(o-methoxy-aniline)*. Electrochimica Acta, 39 (1994) 831.
- [62] K.G. Conroy, C.B. Breslin. *The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties*. Electrochimica Acta, 48 (2003), 721.
- [63] D. Huerta-Vilca, S.R. Moraes, A.J. Motheo. *Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3*. J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 52.
- [64] D. Huerta-Vilca, S.R. Moraes, A.J. Motheo. *Role of a chelating agent in the formation of polyaniline films on aluminum*. J. Applied Polymer Science, 90 (2003) 819.
- [65] X.-H. Wang, J. Li, L.-X. Wang, X.-B. Jing, F.-S. Wang. *Synthesis and properties of poly(aniline-co-anisidine)*. Synthetic Metals, 69 (1995) 145.
- [66] X.-H. Wang, J. Li, L.-X. Wang, X.-B. Jing, F.-S. Wang. *Structure and properties of self-doped polyaniline*. Synthetic Metals, 69 (1995) 147.
- [67] H.-K. Lin, S.-A. Chen. *Synthesis of New Water-Soluble Self-Doped Polyaniline*. Macromolecules, 33 (2000) 8117.

-
- [68] J. Yue, G. Gordon, A.J. Epstein. *Comparison of different synthetic routes for sulphonation of polyaniline*. *Polymer*, 33 (1992) 4410.
- [69] J. Yue, A.J. Epstein. *Synthesis of self-doped conducting polyaniline*. *Journal Am. Chemical Society*, 112 (1990) 2800.
- [70] A. Malinauskas. *Self-doped polyanilines*. *Journal of Power Sources*, 126 (2004) 214.
- [71] N.V Krstajic, B.N. Grgur, S.M Jovanovic, M.V. Vojnovic. *Corrosion protection of mild steel by polypyrrole coatings in acid sulfate solutions*. *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1685.
- [72] C.A. Ferreira, S. Aeiych, A. Coulaud, P.C. Lacaze. *Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 259.
- [73] A. Meneguzzi, M.C. Pham, J.-C. Lacroix, B. Piro, A. Adenier, C.A. Ferreira, P.-C. Lacaze. *Electroactive Poly(aromatic amine) Films for Iron Protection in Sulfate Médium*. *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B121.
- [74] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsaari. *Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties*. *Synthetic Metals*, 85 (1997) 1333.
- [75] B. Wessling, in: T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynolds (Eds.). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York (1998).
- [76] T.P. McAndrew, S.A. Miller, A.G. Gilicinski, L.M. Robeson. *PMSE*, 74 (1996) 204.
- [77] S. Jasty, A.J. Epstein. *PMSE*, 72 (1995) 565.
- [78] J.M.R. Fazenda. *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia – 2ª edição – São Paulo: ABRAFATI (1995)*.
- [79] G.S Gonçalves. *Proteção contra corrosão do aço carbono utilizando revestimentos obtidos a partir de tintas contendo polianilinas e derivados de polianilinas*. Dissertação de Mestrado (1998), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS. Porto Alegre – RS.
- [80] W.S. Araujo, I.C.P. Margarit, M. Ferreira, O.R. Mattos, P. Lima Neto. *Undoped polyaniline anticorrosive properties*. *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1307.

-
- [81] B. Wessling, J. Posdorfer. *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results*. *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2139.
- [82] E.M.A. Martini, I.L. Muller. *Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy*. *Corrosion Science*, 42 (2000) 443.
- [83] M.-C. Bernard, C. Deslouis, T.El Moustafid, A.H.-L. Goff, S. Joiret, B. Tribollet. *Combined impedance and raman analysis in the study of corrosion protection of iron by polyaniline*. *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1381.
- [84] G.W. Walter. *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. *Corrosion Science*, 26 (1986) 681.
- [85] M. Thouvenin, J.-J. Peron, C. Charreteur, P. Guerin, J.-Y. Langlois, K. Valle-Rehel. *A study of the biocide release from antifouling paints*. *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 75.
- [86] F.M. Smits. *Measurements of sheet resistivities with the four point probe*. *The Bell System Technical. J.*, 710 (1958).
- [87] American Society for Testing and Materials. *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test¹*, D3359-97 (1997).
- [88] American Society for Testing and Materials. *Standard Test Method for Determination of Copper Release Rate from Antifouling Coatings in Substitute Ocean Water*, D6442-05 (2005).
- [89] P.S. Freitas. *Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento*. Tese de doutorado (2000), Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. Campinas – SP.
- [90] K. S. Ho, K. H. Hsieh, S. K. Huang, T. H. Hsieh. *Polyurethane-based conducting polymer blends: I. Effect of chain extender*. *Synthetic Metals*, 107 (1999) 65.
- [91] L. Wen, N. M. Kocherginsky. *Doping-dependent ion selectivity of polyaniline membranes*. *Synthetic Metals*, 106 (1999) 19.
- [92] T.L.A. Campos. *Estudo da polianilina dopada com diferentes ácidos funcionalizados e utilização da mesma em compostos por fusão com polímeros convencionais*. Dissertação de Mestrado (1999), Programa de Pós-Graduação

em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS. Porto Alegre – RS.

- [93] T.L.A. Campos, D.F. Kersting, C.A. Ferreira. *Chemical synthesis of polyaniline using sulphanic acid as dopant agent into the reactional medium*. Surface & Coatings Technology, 122 (1999) 3.
- [94] M.C.D.Mansur, C.P.Santos, G. Darrigran, I. Heydrich. C.T. Callil, F.R. Cardoso. *Primeiros dados quali-quantitativos do mexilhão-dourado, Limnoperna fortunei (Dunker), no Delta do Jacuí, no Lago Guaíba e na Laguna dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil e alguns aspectos de sua invasão no novo ambiente*. Revista Brasileira de Zoologia, 20 (2003) 75.
- [95] S. Giordani, P.S. Neves, C.V. Andreoli. *Limnoperna Fortunei ou Mexilhão Dourado: Impactos Causados, Métodos de Controle Passíveis de Serem Utilizados e a Importância do Controle de sua Disseminação*. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande - MS (2005).
- [96] J.M. Julian, D.G. Anderson, A.H. Brandau, J.R. McGinn, A.M. Millon. *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*. Fourth Edition, Volume I. Published by Federation of Societies for Coatings Technology, 1991.
- [97] Spirorbis, From Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/Spirorbis> acesso em: 28/08/2008.