

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Estudo da eficiência da polianilina nanoparticulada como aditivo em revestimentos anticorrosivos.

Eduarda M. C. Malafaia^a, Juan C. M. Llamas^b, Luma R. R. Barbosa^c, Nadège S. Bouchonneau da Silva^d, Magda R. S. Vieira^e, Kleber G. B. Alves^f, Celso P. de Melo^g, Severino L. Urtiga Filho^h

Abstract

The present study evaluated the influence of the incorporation of Fe₃O₄ nanoparticles (Fe₃O₄_NPs) and Fe₃O₄-polyaniline nanocomposites (NC-PAni- Fe₃O₄) in an epoxy paint for the corrosion protection of metallic materials. NC-PAni- Fe₃O₄ with high crystallinity and high colloidal stability were synthesized by emulsion polymerization of aniline in the presence of Fe₃O₄_NPs and sodium dodecyl sulfate. Metallic samples have been coated with and without addition of NC-PAni-Fe₃O₄, which were characterized by electrochemical tests of electrochemical impedance spectroscopy. To assess the interaction of coatings with the NC-PAni-Fe₃O₄ applied on metal substrates, samples of AISI 1010 steel were coated with the epoxy paint without any corrosion inhibitor and with different concentrations of PAni- Fe₃O₄-CN. To evaluate the efficiency of the coatings, other samples were coated with a commercial anticorrosive paint. The samples were subjected to electrochemical impedance spectroscopy tests. The results show that the addition of NC-PAni-Fe₃O₄ to the epoxy paint could improve the efficiency of the coating, when compared to the epoxy without any corrosion inhibitor.

Keywords: corrosion, conductive polymers, polyaniline nanoparticle, electrochemical tests

Resumo

No presente trabalho foi avaliada a influência da incorporação de nanopartículas de Fe₃O₄ (Fe₃O₄_NPs) e nanocompósitos polianilina- Fe₃O₄ (NC-PAni-Fe₃O₄) em tinta com base epóxi na proteção contra corrosão de materiais metálicos. NC-PAni-Fe₃O₄ com alta cristalinidade e elevada estabilidade coloidal foram sintetizados através da técnica de polimerização em emulsão da anilina na presença de Fe₃O₄_NPs e dodecil sulfato de sódio. Foram revestidas amostras metálicas com e sem adição do NC-PAni- Fe₃O₄, as quais foram caracterizadas através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para avaliação da interação dos revestimentos aditivados com os NC-PAni-Fe₃O₄ aplicados sobre superfícies metálicas, utilizaram-se chapas de aço ABNT 1010 revestidas com a tinta epóxi e a mesma com as diferentes concentrações de NC-PAni- Fe₃O₄. Para avaliação da eficiência dos revestimentos, outras amostras foram revestidas com uma

^a Estudante de graduação em Engenharia Química - UFPE

^b Engenheiro Químico - UFPE

^c Estudante de graduação em Licenciatura em Química - UFPE

^d PHD, Engenheira Mecânica - UFPE

^e Mestre, Doutoranda, Bacharel em Química - UFPE

^f PHD, Engenheiro de Materiais - UFPE

^g PHD, Engenheiro Químico - UFPE

^h PHD, Engenheiro Mecânico - UFPE

tinta anticorrosiva industrial. Os corpos-de-prova foram submetidos a medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. A adição de NC-PAni-Fe₃O₄ à tinta epóxi possibilitou a obtenção de revestimentos anticorrosivos mais eficientes, quando comparado com a resina isolada.

Palavras-chave: corrosão, polímeros condutores, polianilina nanoparticulada e ensaios eletroquímicos.

Introdução

A corrosão é uma forma de destruição ou deterioração de um material devido à reação com seu ambiente. Este fenômeno representa uma enorme perda econômica, sendo estimado o custo total anual da corrosão nos países industrializados em torno de 4% do produto nacional bruto (1).

Para minimização destes gastos é crescente o interesse no desenvolvimento de mecanismos de proteção anticorrosiva. Um dos métodos mais amplamente utilizados consiste na aplicação de revestimentos orgânicos (tintas) aos substratos metálicos.

Quando uma tinta é aplicada de forma correta, espera-se que a película seja contínua e que isole o metal do meio corrosivo (proteção por barreira). Porém, a premissa que afirma que a película seja impermeável, nem sempre reflete a realidade, porque nenhum revestimento orgânico consegue ser totalmente impermeável (2).

Para aumentar a eficiência desses revestimentos, é comum a adição de substâncias inibidoras de corrosão. Entretanto, com o passar do tempo essas substâncias são liberadas para o ambiente, o que pode causar danos à estabilidade do mesmo e também à saúde humana, devido a sua toxicidade e natureza carcinogênica (3).

Nos últimos anos, tem sido citado na literatura o uso de polímeros condutores como aditivos anticorrosivos nos revestimentos orgânicos (3,4). A principal vantagem do uso dessas cargas, é que sua adição, mesmo em pequenas concentrações (0.3 % a 1.0 % em massa), nas formulações das tintas, demonstra uma melhora na resistência à corrosão em comparação aos outros revestimentos (5).

Diversos pesquisadores em todo o mundo dedicam-se a pesquisas que buscam a implementação de técnicas para detecção e avaliação da degradação dos revestimentos. Hoje, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma das ferramentas mais utilizadas por permitir uma caracterização mais completa do sistema em estudo, sendo particularmente relevante por fornecer uma visão mais completa do processo de deterioração das tintas (1).

Este artigo tem como objetivo estudar o comportamento anticorrosivo de tintas industriais quando acrescidas em sua composição, de cargas como óxido de ferro revestido com polianilina e o óxido de ferro na sua forma pura. Para avaliar o desempenho desses revestimentos será utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Metodologia

1) Síntese e caracterização das cargas nanoparticuladas

1.1. *Materiais*

A anilina ($C_6H_5NH_2$ - Nuclear, Brasil) foi destilada sob vácuo e armazenada sob refrigeração. Os reagentes químicos sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - Reagen, Brasil), cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - Synth, Brasil), hidróxido de amônio (NH_4OH - Quimex, Brasil), dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$ - Sigma Aldrich, USA), persulfato de amônio (APS) ($(NH_4)_2S_2O_8$ - Merck, Brasil), e ácido clorídrico (HCl - Quimex, Brasil), foram utilizados sem purificação prévia.

1.2. *Preparação das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4)*

As nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) foram obtidas através do método de coprecipitação química (6). Inicialmente, foram preparadas duas soluções de 25 ml cada uma, a primeira contendo $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1 M) e a segunda $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.5 M). As duas soluções foram misturadas sob agitação magnética e depois adicionadas a uma solução de NH_4OH (50%, 50ml). A solução foi mantida sob agitação durante 2 horas, e depois deste tempo a solução foi filtrada. O material retido foi lavado com água deionizada, posteriormente, secado a $60^\circ C$ durante 24 h. Por último, o material foi pulverizado num almofariz, resultando num pó vermelho escuro.

1.3. *Sínteses dos compósitos de Fe_3O_4 -PAni*

Os compósitos de polianilina (PAni) foram sintetizados usando o método de polimerização por emulsão, sendo utilizado o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS). A polimerização da anilina foi realizada num balão de fundo redondo de 100 ml. Inicialmente, foi preparada uma solução de HCl (0.1 M), contendo o 2,1 mM de Fe_3O_4 e o 12 mM de SDS. Esta solução foi agitada magneticamente durante 15 min, em seguida foi adicionada a anilina (250 mM), mantendo-se a agitação por 15 minutos. Para iniciar a polimerização foi adicionado lentamente 2 mL de uma solução aquosa 0,1 M HCl contendo 30 μM do APS. Esta solução foi agitada durante 24 h. Sendo o produto lavado com metanol e água destilada em excesso, e secado em temperatura ambiente.

1.4. *Caracterização*

Análises de tamanho de partícula pelo processo Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e medições de potencial zeta (ζ) foram realizadas num equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments). Foram feitas 3 medições de cada solução. Análises de infravermelho foram realizadas num espectrômetro Bruker modelo IFS-66 com transformada de Fourier. As amostras foram misturadas com KBr compactadas e analisadas. Difractogramas de raios-X de pó foram obtidos num difratômetro D500, Siemens AG, utilizando a radiação do $\alpha Cu K$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$). Com varredura de $0.02^\circ/s$ em 2θ .

2) Aplicação e caracterização de revestimentos

2.1. *Preparação dos corpos-de-prova*

Foram confeccionados corpos-de-prova do aço carbono ABNT 1010, nas dimensões de 50

mm x 50 mm x 2 mm, destinados à aplicação das tintas. Antes de aplicar as tintas, os corpos-de-prova foram submetidos a um tratamento de superfície através de jateamento abrasivo com escória de cobre, no padrão Sa3 (metal branco), visando obter-se uma boa aderência entre o substrato metálico e o revestimento orgânico (tinta). Em seguida, o perfil de rugosidade foi avaliado por meio de um rugosímetro analógico da marca MEDITEC, modelo MED-321A, a uma faixa de medição de 0-1000 μm .

A Figura 1 ilustra uma imagem dos corpos-de-prova não revestidos antes e depois do processo de jateamento abrasivo.

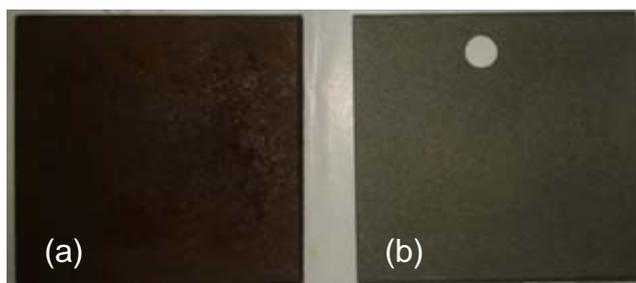


Figura 1 – Corpos-de-prova (a) antes e (b) após o jateamento abrasivo

2.2. Esquemas de pintura

Foram avaliadas uma tinta epóxi que contém pigmentos inibidores de corrosão (Sumastic 228) e outra que não possuía inibidores (Sher Tile HS Acabamento BR), ambas da marca Sherwin Williams[®]. A tinta Sumastic 228 é uma tinta epóxi que contém pigmentos inibidores de corrosão, e por isso pode ser utilizada como primer, primer e acabamento, ou como acabamento. A tinta Sher Tile HS Acabamento BR é uma tinta epóxi modificada de alta espessura, para acabamento. À tinta que não tinha inibidores foram adicionados dois tipos de cargas, Fe_3O_4 (com 1,0 % em massa) e composto PAni- Fe_3O_4 (com 0,2 % e 0,3 % em massa), e os respectivos efeitos dessas adições foram analisados separadamente.

2.3. Aplicação das tintas

Todos os revestimentos foram aplicados ao substrato utilizando-se a técnica de imersão, exceto o esquema de pintura composto pela tinta Sher Tile HS Acabamento BR adicionado do composto PAni- Fe_3O_4 , nas concentrações de 0,2 % e 0,3 % em massa, que foi aplicado utilizando-se um *Spin-Coater*, modelo KW – 4A, da marca Chemat Technology, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2. A velocidade de rotação utilizada foi aproximadamente de 930 rpm e o tempo para aplicação dos revestimentos foi de 60 segundos. A escolha pela aplicação da tinta utilizando-se o *Spin-Coater* foi feita devido à pequena quantidade do polímero condutor disponível, o que acarretava na utilização de um pequeno volume da tinta para revestir o substrato.

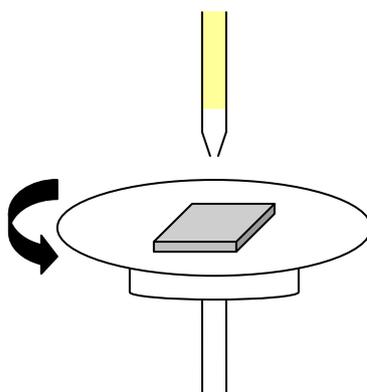


Figura 2 – Representação esquemática do Spin-Coater

A espessura seca da tinta foi medida através de um equipamento de espessura de camada aplicada sobre base ferrosa da marca Mitutoyo, versão Digi-derm. Foram realizadas 10 medidas em cada corpo-de-prova.

2.4. Testes eletroquímicos

Foram feitas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos composta por um eletrodo de referência de Ag/ AgCl, KCl (saturado); um contra-eletrodo de platina; o eletrodo de trabalho e uma gaiola de Faraday.

Utilizaram-se três condições diferentes de eletrodos de trabalho, as quais são apresentadas na Tabela 1.

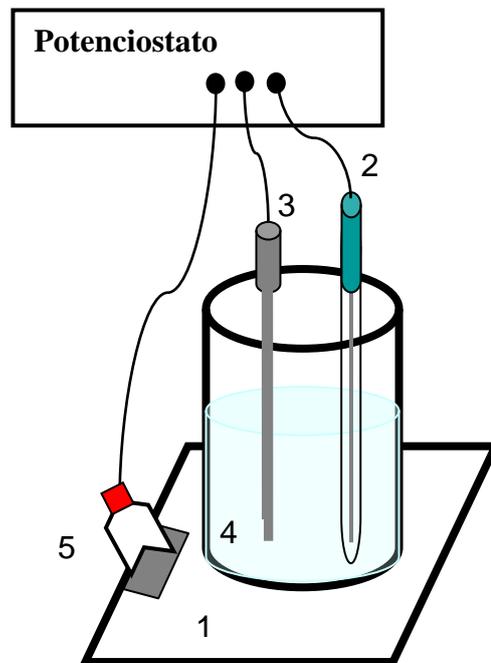
Tabela 1 – Eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos

Eletrodo de trabalho	Condição
Metal sem revestimento	- Metal jateado com escória de cobre.
Metal revestido	- Tinta Sher Tile HS Acabamento BR;
	- Tinta Sher Tile HS Acabamento Br + Fe_3O_4 1,0 % em massa;
	- Tinta Sher Tile HS Acabamento Br + composto PANi- Fe_3O_4 0,2% em massa;
Metal revestido com falha	- Tinta Sher Tile HS Acabamento Br + composto PANi- Fe_3O_4 0,3% em massa;
	- Tinta Sumastic 228.

Para realização das medidas eletroquímicas nos corpos-de-prova montou-se uma célula eletroquímica fixando-se um tubo que delimitava uma área de $1,13 \text{ cm}^2$. No caso dos corpos-de-prova revestidos, foi avaliado o efeito da introdução de um defeito na película de tinta. Deste modo, foi feito um risco na película de tinta com aproximadamente 1 cm de comprimento.

Para possibilitar o contato elétrico, um trecho da tinta não exposta ao eletrólito foi removido do corpo-de-prova e nessa região conectou-se uma garra do tipo “jacaré”. O equipamento utilizado para a realização das medidas eletroquímicas foi um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, acoplado a um computador e controlado pela interface NOVA, que possibilitou a aquisição e tratamento dos dados.

Um esquema representativo da célula eletroquímica montada com o corpo-de-prova revestido para fazer os ensaios pode ser vista na Figura 3.



- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1-WE: Eletrodo de Trabalho; | 4- Eletrólito (NaCl 3%) |
| 2- RE: Eletrodo de Referência; | 5- Conector Elétrico; |
| 3- CE: Contra Eletrodo; | |

Figura 3 – Representação esquemática da célula eletroquímica com eletrodo de trabalho revestido

Resultados e discussão

1) Difração de raios X

O diâmetro médio das partículas de Fe_3O_4 pode ser estimado de acordo com a equação de Scherrer $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ (7). No presente trabalho, o comprimento de onda de radiação $\text{CuK}\alpha$ é $1,54 \text{ \AA}$, onde k é o fator de forma com valor atribuído de $0,89$, $\cos\theta$ é o cos seno do ângulo de Bragg e β é a largura observada da linha difratada à meia altura do maior pico de difração, dado em radianos. Para a amostra de Fe_3O_4 , se o pico de reflexão a $2\theta = 35,6$ é escolhido para o cálculo, o diâmetro médio das nanopartículas de Fe_3O_4 é estimado em aproximadamente 10 nm (Figura 4).

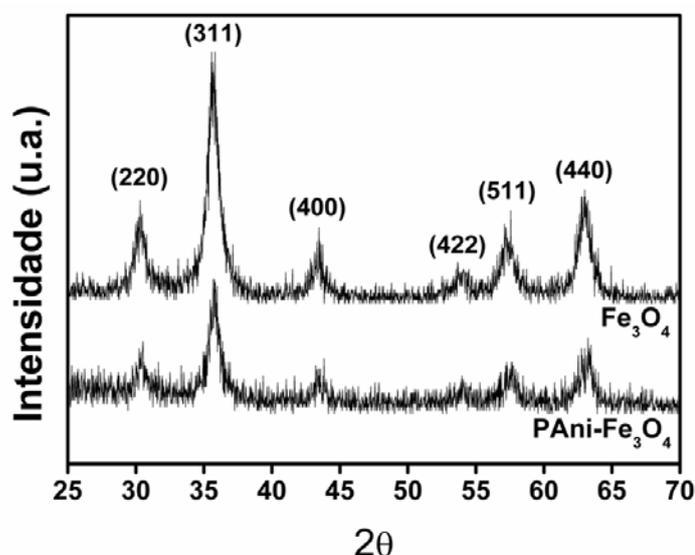


Figura 4 - Difratomogramas de raios X do Fe_3O_4 e do compósito $\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$.

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de Fe_3O_4 e compósito $\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ são mostrados na Fig. 1. Os principais picos de difração do Fe_3O_4 estão localizados em $2\theta = 30,2^\circ$ ($d = 0,297 \text{ nm}$); $35,6^\circ$ ($d = 0,253 \text{ nm}$); $43,1^\circ$ ($d = 0,209 \text{ nm}$); $53,6^\circ$ ($d = 0,171 \text{ nm}$); $57,3^\circ$ ($d = 0,162 \text{ nm}$) e $62,85^\circ$ ($d = 0,147 \text{ nm}$) e correspondem às reflexões de Bragg (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, identificando uma estrutura cúbica do tipo espinélio para a magnetita. Estes picos estão em concordância com os dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) 19-0629 para a magnetita citados segundo a literatura (8). Esses picos da magnetita, que também podem ser observados nos difratogramas dos compósitos $\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$, confirmam a presença do Fe_3O_4 no compósito, indicando ainda que também não houve interação química entre o polipirrol e a magnetita; assim, a estrutura cristalina do Fe_3O_4 deve estar preservada.

2) Espectroscopia infravermelha

Os espectros de infravermelho do Fe_3O_4 e do compósito $\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ foram obtidos em pastilhas de KBr e são mostrados na Fig. 5. Analisando o espectro da magnetita pura observa-se uma banda em torno de 3400 cm^{-1} característica do estiramento O-H que pode ser atribuída a moléculas de água adsorvidas na superfície do Fe_3O_4 . O espectro de infravermelho do Fe_3O_4 apresenta bandas em 632 e 588 cm^{-1} , que é característica das vibrações Fe-O (8).

No compósito, esses picos foram ligeiramente deslocados para menor número de onda (623 e 560 cm^{-1}), sugerindo a existência de ligação de hidrogênio entre os grupos N-H nas moléculas da polianilina e a superfície das partículas de Fe_3O_4 . A presença dessa banda nos nanocompósitos indica a presença do óxido de ferro no compósito PANi- Fe_3O_4 (Figura 5). Já as bandas observadas em 1476 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento dos anéis benzênicos (N-B-N) e quinóides (N=Q=N), enquanto que o pico em 1292 cm^{-1} é atribuído ao estiramento no plano para anéis aromáticos C-N (9). A presença desta banda é indicativo da PANI na forma condutora (sal de esmeraldina), e as bandas observadas em 1123 cm^{-1} e 803 cm^{-1} são atribuídas às ligações C-H (estiramento no plano para anéis aromáticos) (10).

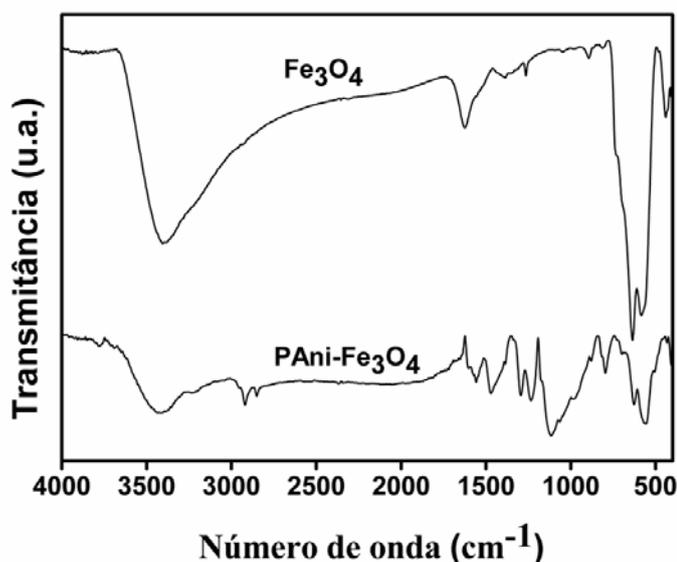


Figura 5 - Espectro na região do infravermelho para o Fe_3O_4 e compósito PANi- Fe_3O_4 .

O espalhamento dinâmico de luz foi utilizado para determinação dos diâmetros médios das partículas obtidas. Foram obtidas partículas de Fe_3O_4 com diâmetro médio de 75 nm, partículas de Fe_3O_4 puro tendem a formar agregados devido à interação magneto-dipolo, daí os resultados aqui obtidos diferem daqueles estimados através da equação de Scherrer. Enquanto o compósito PANi- Fe_3O_4 apresentou um diâmetro médio de 305 nm. A carga superficial das partículas foi determinada através de medidas de ζ , onde sua magnitude indica o potencial de estabilidade do sistema coloidal (11), para partículas com ζ mais positivas do que + 30mV ou mais negativo que - 30mV é verificado uma maior estabilidade. Sendo os valores obtidos de 28,7 mV e - 57,9 mV para o Fe_3O_4 e compósito PANi- Fe_3O_4 , respectivamente. Tais resultados indicam que as partículas obtidas possuem elevada estabilidade coloidal devido à presença da dupla camada elétrica (camada de Gouy-Chapman) no exterior das partículas (11).

3) Avaliação do perfil de rugosidade

A Tabela 2 apresenta a rugosidade média dos corpos-de-prova medida logo após o processo de jateamento, antes dos corpos-de-prova passarem pelo processo de pintura.

Tabela 2 – Rugosidade média dos corpos-de-prova

Rugosidade média (mm)	50,44
Desvio Padrão (mm)	24,31

4) Medição da espessura de película seca

Foram realizadas 10 medições da espessura de película seca em cada um dos dois corpos-de-prova pintados com Sher Tile HS Acabamento BR e em cada um dos dois corpos-de-prova revestidos com Sumastic 228. O valor médio da espessura seca e o desvio padrão calculado são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura média e desvio padrão

Revestimento	Média da espessura seca (µm)	Desvio padrão (µm)
Sher Tile HS Acabamento BR	253,60	17,61
Sumastic 228	188,15	17,96
Sher Tile HS Acabamento BR + 1% em massa Fe ₃ O ₄	146,15	15,10
Sher Tile HS Acabamento BR + 0,2% em massa compósito PAni-Fe ₃ O ₄	68,60	22,63
Sher Tile HS Acabamento BR + 0,3% em massa compósito PAni-Fe ₃ O ₄	71,60	51,53

A faixa de espessura recomendada para a tinta Sher Tile HS Acabamento BR é de 75 µm a 150 µm, enquanto que para a Sumastic 228, o valor recomendado é 120 µm. Com base nos valores mostrados na Tabela 3 percebe-se uma grande diferença entre os valores obtidos. Assim, as amostras revestidas através do uso do *Spin-Coater* (Sher Tile HS Acabamento BR + cargas – Fe₃O₄ ou compósito PAni-Fe₃O₄) tiveram uma espessura relativamente próxima da espessura especificada nas fichas técnicas das tintas, embora a espessura não esteja uniforme na superfície (altos valores de desvio padrão). Já as amostras revestidas por imersão (Sher Tile HS Acabamento BR sem carga e Sumastic 228) apresentaram espessura de revestimento mais uniforme na superfície dos corpos-de-prova, mas com valores mais altos. Tal fato pode ser um reflexo da técnica por imersão que não possibilitou um controle maior da espessura da película aplicada.

5) Testes eletroquímicos

Foram feitos ensaios de impedância eletroquímica para os esquemas compostos pelo metal revestido com a tinta Sher Tile HS Acabamento BR com adição do compósito PAni-Fe₃O₄ nas concentrações de 0,2% e 0,3% em massa (ambas sem falha), metal revestido com Sher Tile HS Acabamento BR + Fe₃O₄ 1,0% em massa (intacto) e o metal revestido Sher Tile HS

Acabamento BR sem cargas. As curvas obtidas são ilustradas no diagrama de Nyquist da Figura 6, no qual o eixo das ordenadas equivale ao negativo de Z imaginário e o eixo das abscissas corresponde ao Z real.

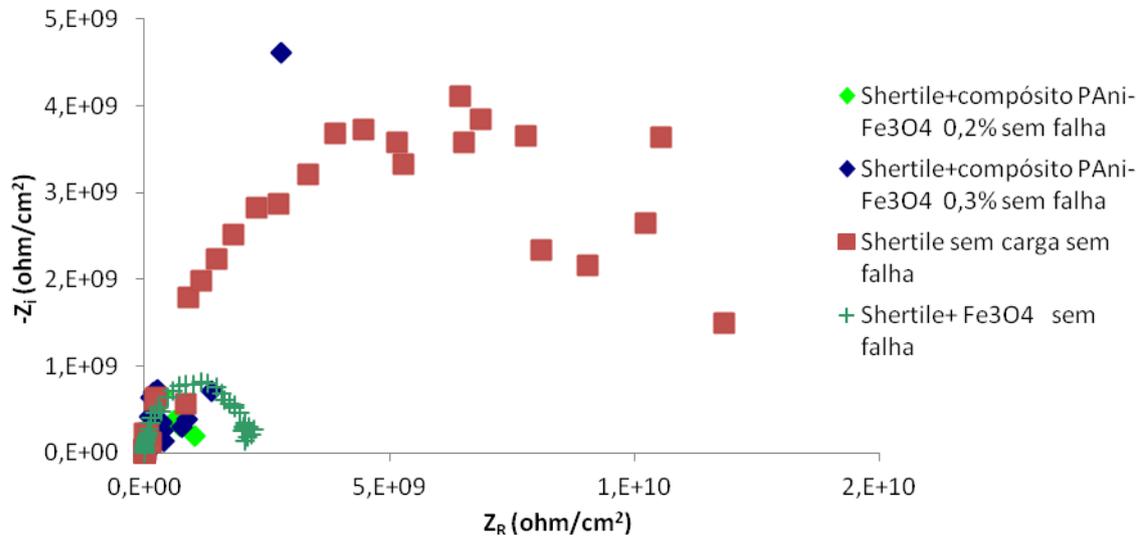


Figura 6 – Diagrama de Nyquist comparativo entre metal revestido com a tinta Sher Tile HS Acabamento BR + compósito PANi-Fe₃O₄ 0,2% sem falha inserida, metal revestido com Sher Tile HS Acabamento BR + compósito PANi-Fe₃O₄ 0,3% sem falha inserida, metal revestido com a tinta Sher Tile HS Acabamento BR sem cargas e o metal revestido com Sher Tile HS Acabamento BR + Fe₃O₄ 1,0% sem falha inserida, no tempo zero de imersão.

Com base na Figura 6 percebe-se que apenas a tinta Sher Tile + Fe₃O₄ 1,0% em massa (sem falha) esboça um arco capacitivo. Os outros sistemas (Sher Tile + compósito PANi- Fe₃O₄ 0,2% em massa, Sher Tile + compósito PANi- Fe₃O₄ 0,3% em massa e Sher Tile sem cargas) apresentam pontos dispersos. Tal fato pode indicar que esses revestimentos possuíam uma porosidade elevada, o que possibilitou a rápida permeação do eletrólito e, como a medida foi feita apenas no tempo zero de imersão, não possível observar a formação do arco. Seria necessário fazer a análise num tempo maior de imersão para garantir que o sistema estivesse estabilizado.

A Figura 7 esboça o diagrama de Nyquist para a tinta Sumastic 228 com e sem a falha inserida.

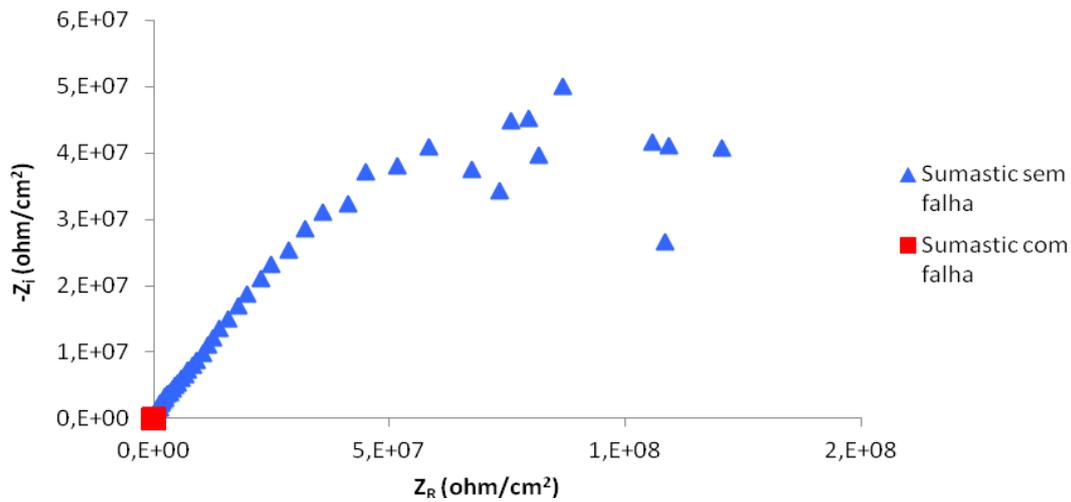


Figura 7 – Diagrama de Nyquist para o metal revestido com a tinta Sumastic com a sem a inserção de falha na película do revestimento.

O comportamento retilíneo esboçado na curva correspondente à tinta Sumastic sem a falha inserida, demonstra que esse revestimento possui uma elevada resistência contra a corrente elétrica. É possível perceber também que os valores do eixo Z real e do eixo Z imaginário obtidos para o corpo-de-prova revestido sem falha são bem maiores do que os obtidos para o corpo-de-prova revestido com falha, confirmando o caráter de alta resistência e baixa capacitância, demonstrado pela tinta industrial Sumastic 228 intacta, evidenciando seu poder de proteção contra a corrosão.

As análises de EIS para o metal sem revestimento, o metal revestido com a tinta Sher Tile HS Acabamento BR adicionada do composto PANi- Fe₃O₄ nas concentrações de 0,2% e 0,3% em massa, ambos com falha inserida e o metal revestido com a tinta anticorrosiva Sumastic 228, também com falha inserida na película, quando imersos em solução de NaCl 3% m/v, são mostradas a seguir através do diagrama de Nyquist. Os comportamentos no tempo zero de imersão estão ilustrados na Figura 8.

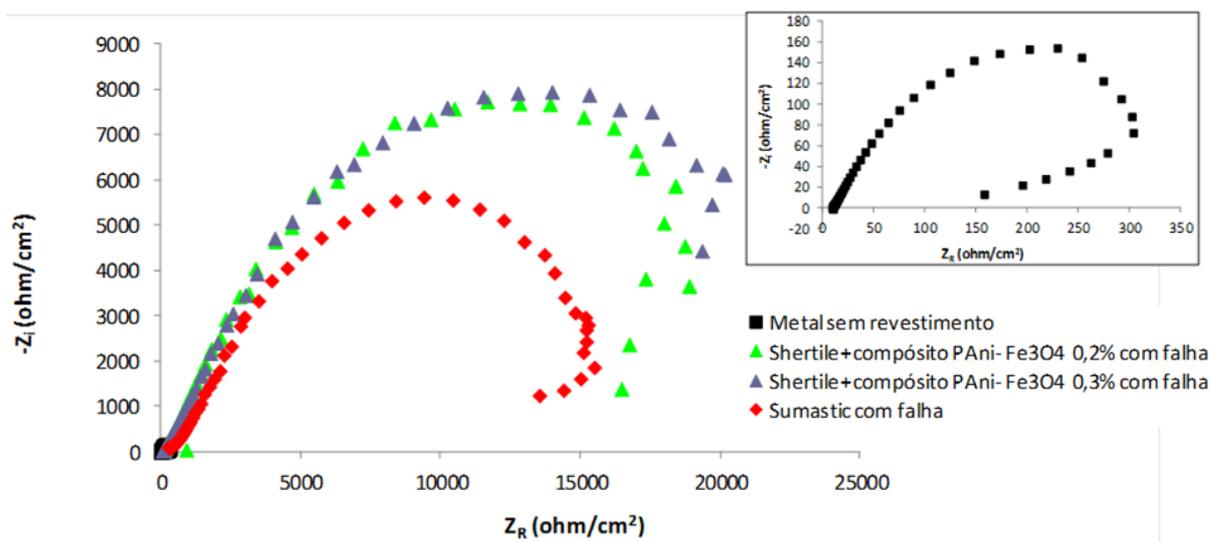


Figura 8 - Diagrama de Nyquist comparativo entre o metal sem revestimento, metal revestido com a tinta Sher Tile HS Acabamento BR + compósito PANi- Fe_3O_4 0,2% com falha inserida, metal revestido com Sher Tile HS Acabamento BR + compósito PANi- Fe_3O_4 0,3% com falha inserida e o metal revestido com a tinta Sumastic 228 com falha inserida, no tempo zero de imersão.

Para uma melhor avaliação do comportamento obtido, a curva relativa ao metal sem revestimento foi destacada em um quadro na Figura 8. A partir desta última, podemos perceber a formação de semicírculos, os quais estão relacionados a componentes capacitivos e resistivos. Percebe-se também que há uma semelhança entre os tamanhos dos arcos capacitivos das tintas Sher Tile HS Acabamento BR acrescidas do compósito PANi- Fe_3O_4 nas duas concentrações, indicando uma semelhança quanto aos valores de resistência à corrente elétrica.

Já a tinta que possui inibidores de corrosão (Sumastic 228), apresentou um arco menor, revelando que este último revestimento possui uma menor resistência à corrente elétrica. Tal fato indica que houve uma maior permeação do eletrólito através da película da tinta anticorrosiva, se comparado às situações com o compósito PANi- Fe_3O_4 , demonstrando que os polímeros condutores podem ser utilizados como inibidores de corrosão.

Para o metal sem revestimento observa-se também o aparecimento do arco capacitivo. É possível perceber também que os valores do eixo Z real e do eixo Z imaginário são bem menores se comparado com o sistema anterior, isto comprova que este sistema (metal sem revestimento) apresenta uma baixa resistência à corrente e alta capacitância, se comparado com o sistema Sher Tile + compósito PANi- Fe_3O_4 0,2% em massa (com falha), Sher Tile + compósito PANi- Fe_3O_4 0,3% em massa (com falha) e Sumastic (com falha).

Conclusões

No presente trabalho, nanopartículas de Fe_3O_4 e nanocompósitos polianilina- Fe_3O_4 foram sintetizadas e em seguida adicionadas em tinta com base epóxi a fim de avaliar a sua respectiva eficiência na proteção contra corrosão de materiais metálicos.

Foi discutida a preparação de nanopartículas de Fe_3O_4 e nanocompósitos polianilina- Fe_3O_4 que exibem além de alta cristalinidade e solubilidade em meio. Medidas de espalhamento dinâmico de luz e de potencial-zeta confirmaram que as nanoestruturas obtidas formam soluções coloidais bastante estáveis e de pequeno diâmetro. Análises de infravermelho com transformada de Fourier indicam a existência de ligação de hidrogênio entre os grupos N-H nas moléculas da polianilina e as partículas de Fe_3O_4 .

Foram realizados ensaios de impedância eletroquímica em vários esquemas compostos pelo metal revestido com uma tinta industrial com base epóxi sem cargas inibidoras de corrosão, com adição do compósito PANi- Fe_3O_4 nas concentrações de 0,2% e 0,3% em massa, e com adição de partículas de Fe_3O_4 1,0% em massa, assim como no esquema composto pelo metal revestido com uma tinta industrial anticorrosiva utilizada como referência.

A partir da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, observaram-se significativas diferenças entre os potenciais dos sistemas sem revestimento e com revestimento nas condições de presença e ausência de falha. De modo geral, corpos-de-prova com revestimentos isentos de falhas apresentaram maiores valores de potenciais, confirmando a maior proteção quando comparado com o metal não revestido e com a tinta apresentando falha, que caracteriza processo corrosivo do metal.

Os ensaios realizados nos corpos-de-prova revestidos com falha, simulando uma corrosão acelerada, apresentaram resultados bastante promissores, pois as amostras revestidas com a tinta epóxi e cargas de compósito PANi- Fe_3O_4 apresentaram um comportamento similar ao comportamento das amostras revestidas com a tinta anticorrosiva industrial de referência.

Ensaio eletroquímico complementares devem ser realizados em função do tempo, a fim de avaliar a sensibilidade das técnicas eletroquímicas ao processo de permeação do eletrólito através da película de tinta, e assim identificar as modificações significativas no processo de degradação do revestimento.

Referências bibliográficas

- (1) VERGÉS, G. R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. Dissertação de Mestrado – Setor de Tecnologia (Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- (2) FURTADO, P. **Pintura Anticorrosiva dos Metais**. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2010.
- (3) ARMELIN, E., ALEMÁN, C. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress inorganic Coatings**, v. 65, p. 88-93, 2009.
- (4) ARMELIN, E., OLIVER, R. Marine paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. **Progress inorganic Coatings**, v. 59, p 46-52, 2007.
- (5) YAN, M., VETTER, C. A. Electrochemical investigations of polypyrrole aluminum flake coupling. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5576-5583.
- (6) OLIVEIRA, H.P., ANDRADE, C.A.S., MELO, C.P. Electrical impedance spectroscopy investigation of surfactant-magnetite-polypyrrole particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 441-449, 2008.
- (7) CULLITY, B., **Elements of X-ray diffraction**, ADISON WESLEY, 3ed, 2001
- (8) WUANG, S. C. NEOH, K. G. KANG, E. T. PACK, D. W. LECKBAND, D. E. Synthesis and functionalization of polypyrrole-Fe₃O₄ nanoparticles for applications in biomedicine, **Journal of Materials Chemistry**, v.17, n.31, p. 3354-3362, 2007
- (9) HAN, D. X. CHU, Y. YANG, L. K. LIU, Y. LV, Z. X. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles, **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, 179-187, 2005
- (10) YASUDA, A. SHIMIDZU, T. Chemical Oxidative Polymerization of Aniline with Ferric-Chloride, **Polymer Journal**, v. 25, n. 4, 329-338, 1993
- (11) GOODWIN, J., **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**, John Wiley & Sons Ltd, 2004, 289 p.