

## Tinta inteligente na proteção anódica do aço carbono

Rodrigo S. Silva<sup>a</sup>, Jane Z. Ferreira<sup>b</sup>, Carlos A. Ferreira<sup>c</sup>, Álvaro Meneguzzi<sup>d</sup>

### Abstract

The Anodic protection of metals has as principle the formation of a protective oxide surface layer, consisting of the metal itself to be protected, the process called passivation of the metal. From the application of a conductive polymer as a coating on the metal surface, may occur the formation a passivating oxide layer, because in a system electrode/conducting polymer/electrolyte occurring redox reactions that tend to cause the reduction of polymer and consequently oxidation of the metal, thus causing the formation or maintenance of metallic passivation. In this work was obtained an intelligent ink from a *binder* composed of Polyaniline Emeraldine Base (PAni EB), form oxidized and undoped, and a plasticizer non-dopant, added to a commercial paint the base of nitrocellulose at concentrations of 0.25 and 0.50. The coatings produced were applied on the surface of plates of AISI 1006 carbon steel by *dip coat* and cured at room temperature for 48 h. After the samples were subjected to the assay Open Circuit Potential (OCP) in 2 molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. With the results was possible note existence the of anodic protection induced by ink intelligent and that the higher the concentration of *binder* in the paint, longer is the time of anodic protection of steel AISI 1006.

**Keywords:** Intelligent Ink, Binder, Nitrocellulose, corrosion

### Resumo

A proteção anódica em metais tem como princípio a formação de uma camada superficial de óxidos protetores, constituídos do próprio metal a ser protegido, o processo chamado de passivação do metal. A partir da aplicação de um polímero condutor na forma de revestimento sobre a superfície metálica, pode ocorrer a formação de uma camada óxidos passivantes, pois em um sistema eletrodo/polímero condutor/eletrolito ocorrem reações de oxi-redução que tendem a ocasionar a redução do polímero e a conseqüentemente oxidação do metal, provocando assim à formação ou manutenção da passivação metálica. Neste trabalho se obteve uma tinta inteligente a partir de um *binder* composto de Polianilina esmeraldina base (PAni EB), forma oxidada e não dopada, e um plastificante não-dopante, adicionado a uma tinta comercial a base de nitrocelulose nas concentrações de 0,25 e 0,50. As tintas produzidas foram aplicadas sobre a superfície de placas de aço carbono AISI 1006 por *dip coat* e curadas à temperatura ambiente por 48 h. Após as peças foram submetidas ao ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 molL<sup>-1</sup>. Com os resultados foi possível constatar a existência de proteção anódica induzida pela tinta inteligente e que quanto maior a concentração de *binder* na tinta, maior é o tempo de proteção anódica do aço AISI 1006.

**Palavras-chave:** Tinta inteligente, Binder, Nitrocelulose, corrosão

<sup>a</sup> Mestre, Doutorando em Engenharia – PPGEM/UFRGS

<sup>b</sup> Doutora, Professora - DEMAT/PPGEM/UFRGS

<sup>c</sup> PhD, Professor - DEMAT/PPGEM/UFRGS

<sup>d</sup> PhD, Professor - DEMAT/PPGEM/UFRGS

## Introdução

A proteção anódica de substratos metálicos tem como princípio básico a aplicação de uma corrente anódica externa para formação de uma camada superficial de óxidos protetores, constituídos do próprio metal a ser protegido, a chamado processo passivação metálico. Estes óxidos atuarão como uma barreira no isolamento da superfície do metal em relação ao eletrólito, introduzindo um possível efeito de barreira (1). Conforme a representação esquemática, Figura 1, a formação do filme de óxidos protetores pode ocorrer de forma natural ou por corrente aplicada ou/e pela introdução de um polímero intrinsecamente condutor (PIC), que poderá induz à formação da camada de óxidos protetores na superfície do metal (2).

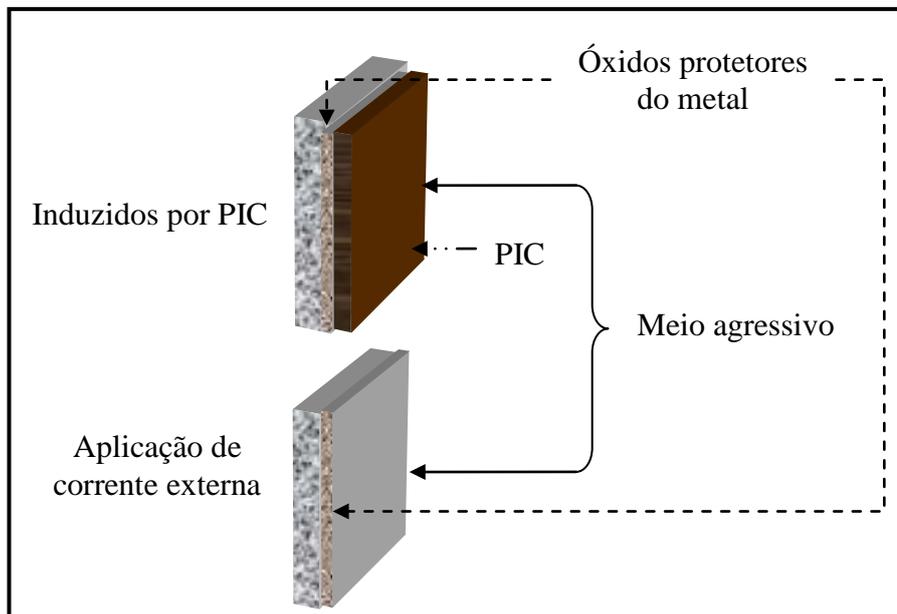


Figura 1 – Representação esquemática da proteção anódica com a formação de óxidos protetores na superfície do metal (2).

A partir de estudos de Kumar e outros (3,4,5) foi possível constatar que a PANi EB apresenta solubilidade levemente superior à PANi EP em solventes apolares específicos e, possui uma capacidade de condução eletrônica ou iônica muito reduzida em relação à PANi EP, o que resulta em uma baixa difusão dos íons, o que é benéfico para um desejado efeito de barreira. A PANi EB possui ainda a capacidade de formar filmes *free-standing*, a partir da secagem de um *binder*, ou seja, com coesão suficiente para a aplicação em uma superfície metálica.

O revestimento à base de PANi EB atua proporcionando acréscimo de potencial para valores distantes do potencial de corrosão do substrato metálico, a partir da geração de uma curva de polarização. Isto se deve à capacidade do PIC em manter ou regenerar a camada de óxidos passivantes, ou seja, manter o potencial na região de passivação do metal (6,7,8).

Com isso para a produção do binder de PANi EB, é necessário primeiramente a obtenção da PANi EB, através do processo de desdopagem da PANi EP, ou seja, a desprotonação do polímero condutor através de sua exposição a um agente (geralmente o  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) que promova a retirada do dopante presente na cadeia polimérica do PIC (2,8). A

partir disto ocorre a utilização de um solvente apolar adequado, que deve atuar como promotor da mistura íntima de um plastificante não-dopante com a PANi EB, atuando como regulador do tempo de secagem da mistura para formação do revestimento. O plastificante utilizado na formulação do revestimento tem o objetivo de facilitar a movimentação das cadeias poliméricas, de forma que as partículas de PANi EB tenham coesão e contato físico entre si e a superfície do substrato metálico (9).

Neste trabalho buscou-se produzir uma “tinta inteligente” que agregasse as características anticorrosivas do *binder* de PANi EB, a partir da adição das concentrações de 0,25 e 0,50 a uma tinta comercial composta basicamente de nitrato de celulose ou nitrocelulose. Esta tinta é utilizada devido à característica de não sofrer modificações químicas na formação do filme, sendo um termoplástico de alto peso molecular cuja formação do filme ocorre simplesmente pela evaporação do solvente (10). O revestimento produzido foi aplicado por técnica *dip coat*, sobre placas metálicas de aço carbono AISI 1006, que sofreram o processo de secagem do solvente em temperatura ambiente pelo período de 48 h.

A partir disto as peças revestidas foram submetidas ao ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP) em solução aquosa de  $2 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com o intuito de identificar a capacidade de atuação da tinta inteligente em relação à tinta comercial, dependendo da concentração de *binder* de PANi EB adicionada. Os resultados obtidos identificaram a existência de proteção anódica induzida pela tinta inteligente e, conseqüentemente do *binder* de PANi EB presente. E que quanto maior a concentração de *binder* na tinta, maior é o tempo de proteção anódica do aço carbono AISI 1006 exposto em  $\text{H}_2\text{SO}_4 2 \text{ molL}^{-1}$ .

## Metodologia

---

A metodologia utilizada foi descrita conforme as etapas de preparação das chapas de aço AISI 1006, produção do *binder* de PANi EB e da tinta inteligente, aplicação do revestimento e ensaio eletroquímico de OCP.

## Preparação das chapas de aço AISI 1006

---

As chapas de aço carbono utilizadas neste trabalho são novas e laminadas a frio, ou seja, isentas de careta. Com isto as placas foram submetidas apenas ao processo de desengraxe alcalino, com o intuito de remover óleos, graxas e outros contaminantes, obtendo assim uma superfície desengordurada.

As amostras foram da imersas em uma solução aquosa com desengraxante alcalino (Saloclean 619L) em concentração de 5 % m/v, a uma temperatura de 45 °C, pelo período de 15 min. Posteriormente realizou-se a lavagem das peças com jatos de água deionizada e secagem com jato de ar à temperatura de 60 °C aproximadamente. A partir desta etapa as placas livres de impurezas foram destinadas à aplicação da tinta inteligente.

## Produção do *binder* de PANi EB e da Tinta Inteligente

---

Para a produção do *binder* de PANi EB foi utilizada a relação em massa de 1:2 de PANi EB e plastificante 4-cloro-3-metilfenol (CMF). Foi empregado como solvente orgânico o clorofórmio com objetivo de solubilizar a mistura do PIC com o CMF e controlar o tempo de secagem, durante a formação do filme (2). Com isto os componentes foram homogeneizados a uma velocidade rotacional de 1500 rpm em frasco fechado durante 6 h pelo dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1, conforme Figura 2a.

Após o *binder* de PANi EB foi aplicado nas concentrações de 0,25 (m/m) e 0,50 (m/m) sobre tinta comercial a base de nitrocelulose, onde a mistura foi realizada com o auxílio do dispersor Dispermat Modelo N1, com rotação de 1500 rpm pelo período de 2 h, conforme Figura 2b.

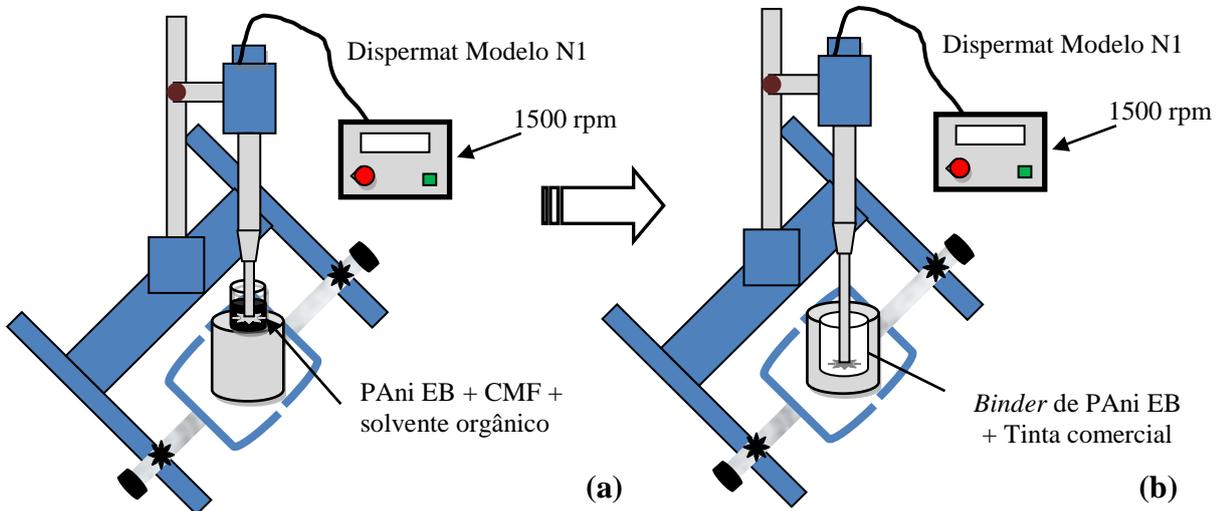


Figura 2 - Representação esquemática: (a) Produção do *binder* de PANi EB e (b) Produção da tinta inteligente.

### Aplicação da Tinta Inteligente

As placas de aço carbono AISI 1006 foram revestidas com tinta comercial (sem *binder* de PANi EB) e tintas inteligentes nas concentrações de 0,25 e 0,50 de *binder* de PANi EB. O método utilizado para aplicação foi o *dip coat*, com a utilização do equipamento *Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi*, conforme mostrado na Figura 3.

Como procedimentos para utilização do equipamento foi utilizada a velocidade de imersão de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$ , a um tempo de imersão de 30 s e velocidade de saída de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$ . Após as peças passaram pelo processo de secagem do solvente em temperatura ambiente pelo período de 48 h.



Figura 3 - Equipamento *Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi*, empregado na aplicação de revestimentos.

### Ensaio Eletroquímico de OCP

O ensaio de OCP foi realizado com o auxílio do equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 Ecochemie e, com uso de uma célula convencional de três eletrodos, para o tratamento dos dados obtidos foi utilizado Software GPES. Os eletrodos empregados foram o fio de Pt 99.99 % (contra eletrodo) e o eletrodo de referência de Ag/AgCl, como eletrodo de trabalho foram utilizadas as placas de aço carbono AISI 1006 revestidas por tintas comerciais, sem *binder* (0 %), e por tintas inteligentes, com *binder* (0,25 e 0,50 %).

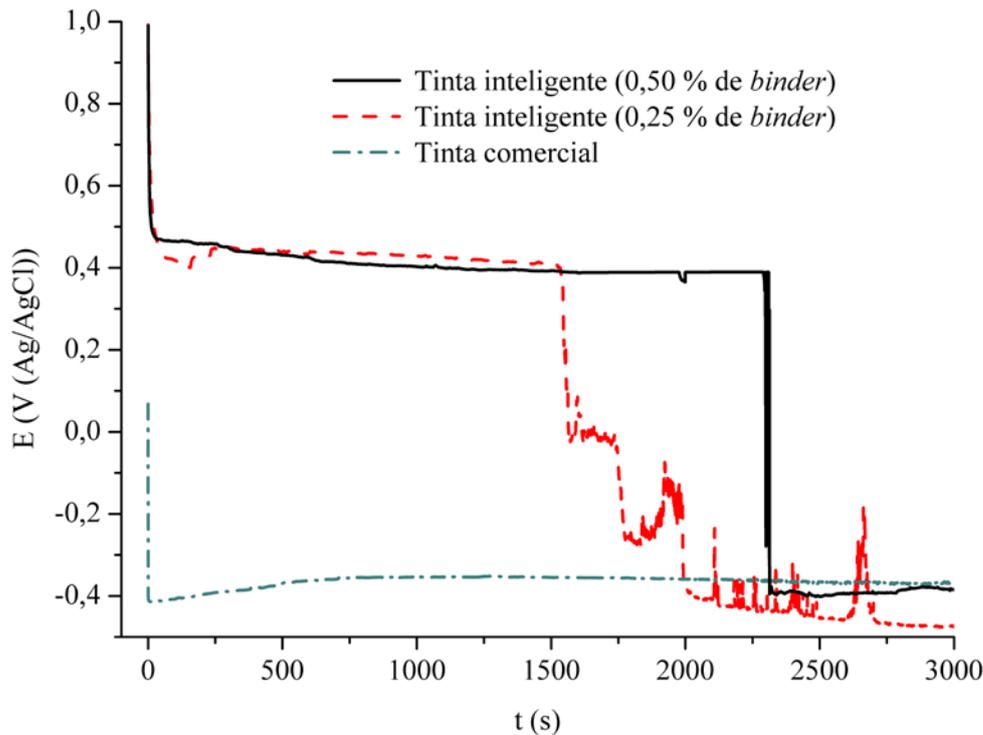
As amostras foram imersas na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ molL}^{-1}$ , com o monitoramento pelo período de 3000 s, após foi realizada uma polarização inicial com o objetivo de manter o filme no estado oxidado, pois o período de imersão pode ocasionar o processo de redução parcial ou total do PIC e a prévia oxidação da superfície metálica, impedindo assim que o ensaio de OCP apresente total capacidade de ação da PANi EB em induzir o processo de oxidação e formação de óxidos passivantes na superfície metálica.

### Resultados e Discussões

O ensaio eletroquímico de medição de OCP foi realizado com a utilização de placas de aço carbono AISI 1006, revestidas com tinta comercial e tintas inteligentes, nas concentrações de 0,25 e 0,50 % de *binder*, estas foram imersas em  $2 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Antes do início da medição de OCP, as amostras foram polarizadas a +1,00 V (Ag/AgCl), por 5 s.

Conforme a Figura 4, o ensaio de OCP realizado sobre placa revestida com tinta comercial apresentou o decaimento instantâneo do potencial de +1,00 V (Ag/AgCl) até -0,42 V (Ag/AgCl) no tempo 0 s. Com o decorrer do tempo o potencial aumentou um pouco e se manteve praticamente constante em -0,38 V (Ag/AgCl) por todo o período da análise. A este

fenômeno já com o potencial estabilizado é atribuída à corrosão do metal ( $E_{cor}$ ), para esta concentração de ácido sulfúrico (11,12,13).



**Figura 4 - OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 revestido com tinta nitrocelulose sem *binder* e com *binder* nas concentrações de 0,25 % e 0,50 %, expostos a solução 2 molL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

A medida de OCP observado na Figura 4, realizado sobre eletrodo revestido com tinta inteligente composta 0,25 % de *binder* de PANi EB, permitiu verificar que o potencial de início da análise no tempo 0 s foi de +0,78 V (Ag/AgCl) e que este decai rapidamente até +0,40 V (Ag/AgCl). Com o decorrer do tempo esta curva passa a se estabilizar no potencial de +0,42 V (Ag/AgCl) até o tempo 1510 s. Após este tempo, passam a ocorrer quedas gradativas de potencial até chegar próximo ao potencial de Flade, onde ocorre picos de são atribuídos ao fim da região de passivação e de redução do polímero e início da corrosão do metal. Quando o potencial chega a -0,48 V (Ag/AgCl) verifica-se a presença de corrosão já instalada no aço carbono (13,14,15).

A partir da amostra de aço carbono revestida com tinta inteligente com 0,50 % de *binder* de PANi EB, foi possível identificar que no início da análise se observa uma queda praticamente instantânea até o valor de potencial de +0,47 V (Ag/AgCl). Este valor manteve-se praticamente constante na faixa de +0,40 V (Ag/AgCl) durante 2300 s. Após este período, o potencial apresenta uma queda brusca até -0,40 V (Ag/AgCl), que correspondente ao potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ) do metal (13,16).

A partir da análise de OCP para o mesmo eletrólito (2 molL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pode-se inferir que as placas revestida com tinta inteligente nas concentrações de 0,25 e 0,50 de *binder* de PANi EB proporcionam a manutenção do OCP no sistema eletrólito/PIC/metálico em potenciais de +0,42 V (Ag/AgCl) pelo período terminado de 1510 s e +0,40 V (Ag/AgCl) pelo período de 2300 s, respectivamente. E a estes potenciais são atribuídos à formação de par

redox característico da redução da PANi EB, na região de passivação do metal utilizado (2,3,17).

O tempo de atuação da PANi EB pode ser descrita, como o período em que ocorre o distanciamento do  $E_{cor}$  para valores de potenciais que tornam o aço carbono mais nobre, Este fenômeno induz a formação e/ou manutenção de uma camada de óxidos protetores que representam a proteção anódica do metal, além da influência de um possível efeito de barreira proporcionado pelo revestimento e a camada de óxidos. Já a análise de OCP para tinta comercial apresentou características idênticas à análise do aço carbono sem revestimento, apresentando instantaneamente o  $E_{cor}$  no tempo zero (2,3,17).

Conforme a Tabela 1 é possível afirmar que com o aumento da concentração de *binder* na tinta inteligente maior é o tempo de proteção do aço carbono AISI 1006 e, que as tintas inteligentes, segundo suas respectivas concentrações proporcionam um aumento no tempo de proteção de 1510 % e 2300 %, respectivamente, na proteção do aço carbono em relação à tinta comercial, para um meio aquoso  $2 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Tabela 1 - Relação de concentrações de *binder* de PANi EB na tinta com o tempo de proteção do aço AISI 1006, resultando no aumento na proteção contra a corrosão.**

Concentração de <i>binder</i> de PANi EB (%)	Tempo (s)	Aumento na Proteção (%)
0	0	0
0,25	1510	1510
0,50	2300	2300

### Conclusão

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível verificar que as amostras de aço AISI 1006 revestidas com tinta inteligente apresentaram a elevação do potencial em circuito aberto do sistema eletrólito/tinta inteligente/metal em estudo. Este dado indica que a tinta inteligente impede, por um determinado período, a ocorrência do potencial característico de presença de corrosão no metal aço AISI 1006, para o meio aquoso de  $2 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Esta reação pode ser atribuída à presença do PIC na tinta inteligente, a PANi EB ao entrar em contato com o metal e o eletrólito induz a formação e/ou manutenção da camada de óxidos protetores característicos da proteção anódica de metais passiváveis, como o aço AISI 1006.

A tinta inteligente comparada com a tinta comercial proporcionou o aumento substancial no tempo de manutenção do potencial na região de passivação do metal, passando do período de 0 s da tinta comercial para os períodos de 1510 e 2300 s para as tintas inteligentes com concentrações de 0,25 e 0,50 de *binder* de PANi EB. Ficando evidente que quanto maior a concentração de *binder* de PANi EB na tinta inteligente, maior é a capacidade desta de atuar na proteção anódica do aço carbono AISI 1006.

### Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES e ao CNPQ (processo 159262/2011-9).

---

**Referências Bibliográficas**

---

- (1) ARMELIN, E.; OLIVER, R.; LIESA, F.; IRIBARREN, J.I.; ESTRANY, F.; ALEMÁN, C. Marine paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 46-52, 2007.
- (2) SILVA, R. S. **Binder a base de Polianilina para Proteção Anódica** de Aço Carbono Dissertação (Mestrado em Engenharia: Ciência e Tecnologia dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2011, 113p.
- (3) KUMAR, K. K. S.; GEETHA, S.; TRIVEDI, D. C. Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 6, p. 603-608, 2005.
- (4) ALEMÁN, C.; FERREIRA, C. A.; TORRAS, J.; MENEGUZZI, A.; CANALES, M.; RODRIGUES, M. A. S.; CASANOVAS, J. On the molecular properties of polyaniline: a comprehensive theoretical study. **Polymer**, v. 49, n. 23, p. 5169-5176, 2008.
- (5) ERDEM, E.; KARAKISLA, M.; SAÇAK, M. The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 4, p. 785-791, 2004
- (6) TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSÉN, O.; YLÄSAARI, S. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1333-1334, 1997.
- (7) WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 12, p. 2139-2147, 1999.
- (8) JUNIOR, C. C. M. F. **Adição de plastificante a polianilina sintetizada quimicamente e avaliação dos filmes plastificados como proteção contra a corrosão do aço AISI 1010**. Tese (Doutorado em Engenharia: Ciência dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2001, 138p.
- (9) SATHIYANARAYANAN, S.; MURTHKRISHANAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 15, p. 6313-6319, 2006.
- (10) FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993.
- (11) FANG, J. F.; XU, L.; ZHOU, Z.; TANG, H. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. **Corrosion Science**, v. 49, n. 11, p. 4232-4242, 2007.
- (12) TORRESI, R. M.; SOUZA, S.; SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C. Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 11, p. 2213-2218, 2005.

- (13) SOUZA, S.; SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, R. M. Polyaniline based acrylic Blends for Iron Corrosion Protection. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 4, n. 8, p. B27-B30, 2001.
- (14) SKOTHEIM, T. A. REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting Polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization**. New York: Taylor-Francis, 2007.
- (15) ELSCHNER, A.; KIRCHMEYER, S.; LÖVENICH, W.; MERKER, U.; REUTER, K. **PEDOT – Principles and applications of an Intrinsically Conductive Polymer**. New York: Taylor & Francis Group, 2011.
- (16) PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, 1993.
- (17) MENEGUZZI, A. **Eletrossíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra a corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia: Ciência dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2000, 141p.