

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## USO DE TINTA INTELIGENTE NA PROTEÇÃO ANÓDICA DE AÇO AISI 1010

Rodrigo S. Silva<sup>a</sup>, Vitor Maggi<sup>b</sup>, Jane F. Zoppas<sup>c</sup>, Álvaro Meneguzzi<sup>d</sup>

### *Abstract*

This work seeks as innovation the introduction of a new alternative organic coating, which uses the technique of anodic protection to inhibit the corrosion of AISI 1010 steel. For this, was accomplished the production of a Smart Paint (SP), consisting of a commercial epoxy paint (CEP) mixed at a determined concentration binder, constituted by the Intrinsically Conducting Polymer (ICP), emeraldine base polyaniline (EB PANi) and the plasticizer chemically inert 4-chloro-3-methylphenol (CMP). TCE and IT were applied to plates of AISI 1010 steel, with the use of dip coat technique and were submitted drying for 48 h. With the objective of investigate the protective capacity of SP produced, in relation to TCE, were accomplished electrochemical tests of Cyclic Voltammetry (CV) and of Open Circuit Potential (OCP), in aqueous solution of 2 mol/L of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The assays of CV and OCP showed that SP is capable of forming protective oxides within the passivation region AISI 1010 steel, for determined period. And with that, is possible assert that the binder of PANi EB can be a alternative of cleaner production (CP) to organic coatings that act effectively in corrosion inhibition, and also replacement of electronic devices that provides anodic protection in carbon steels.

**Keywords:** Corrosion, Organic Coating, Binder, Anodic Protection

### **Resumo**

Este trabalho busca como inovação a introdução de uma nova alternativa de revestimento orgânico que utiliza a técnica de proteção anódica para inibir a corrosão do aço AISI 1010. Para isto, foi realizada a produção de uma Tinta Inteligente (TI), composta por uma Tinta Comercial Epóxi (TCE) misturada a uma determinada concentração de binder, constituído pelo Polímero Intrinsecamente Condutor (PIC), Polianilina esmeraldina base (PANi EB) e o plastificante quimicamente inerte 4-cloro-3-metilfenol (CMF). A TCE e a TI foram aplicadas em chapas de aço AISI 1010, com o uso da técnica *dip coat* e foram submetidos processo de secagem por 48 h. Com o objetivo de investigar a capacidade protetiva da TI produzida em relação à TCE, foram realizados ensaios eletroquímicos de Voltametria Cíclica (VC) e Potencial de Circuito Aberto (OCP), em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2 mol/L. Os ensaios de VC e OCP demonstraram que a TI tem capacidade de formar óxidos protetores dentro da região de passivação do aço AISI 1010, por um período determinado. E com isto, é possível afirmar que o binder PANi EB pode ser uma alternativa P+L para revestimentos orgânicos que

<sup>a</sup> Doutorando em Engenharia, PPGE3M/UFRGS

<sup>b</sup> Graduando Engenharia de Materiais, DEMAT/UFRGS

<sup>c</sup> Prof. Doutora, DEMAT/PPGE3M/UFRGS

<sup>d</sup> Prof. Doutor, DEMAT/PPGE3M/UFRGS

atuam efetivamente na inibição da corrosão, e também de substituição de dispositivos eletrônicos que proporciona à proteção anódica em aços carbono.

**Palavras-chave:** Corrosão, Revestimento Orgânico, Binder e Proteção Anódica

## Introdução

Atualmente as indústrias de revestimentos orgânicos protetores têm direcionado seus esforços na produção mais limpa (P+L) de produtos que proporcionem uma efetiva atuação na proteção contra corrosão de materiais metálicos (1). Este fator pode ser observado e justificado ao longo dos anos em que os revestimentos orgânicos se notabilizaram, apesar de sua eficácia na proteção contra corrosão, pela composição de elementos tóxicos (Zr, Cr, Zn, Pb e outros) ao meio ambiente e à saúde humana, e determinados casos estarem associados a outros métodos como de proteção anódica a partir da aplicação de corrente impressa pelo uso de equipamentos retificadores que apresentam um alto consumo de energia elétrica (2).

O uso de revestimentos orgânicos é uma das tecnologias que podem ser utilizadas para proteção contra a corrosão, pois pode atuar como um obstáculo, impedindo o contato direto do eletrólito e o metal, além de poder estar associado outros métodos de proteção (3). A aplicação de revestimentos orgânicos anticorrosivos depende basicamente de duas características principais: promover uma barreira que impeça a permeação de soluções aquosas contendo íons agressivos ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  e outros), com ou sem a presença de oxigênio, até o metal de interesse e apresentar constituintes (pigmentos ou resinas) que proporcionem uma proteção específica (proteção anódica ou catódica) ao substrato metálico (4).

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como a Polianilina Esmeraldina Base (PAni EB) não condutora, apresentam-se como uma alternativa de constituinte para a produção de revestimentos orgânicos protetores, pois possui uma baixa condutividade eletrônica e/ou iônica, em relação à Polianilina Esmeraldina Protonada (PAni EP) condutora, aspecto que representa em uma baixa difusão dos íons e auxilia ao efeito de barreira gerado pela tinta constituída de PAni EB. Além disto, a PAni EB tem a capacidade de formar resinas *free-standing*, ou seja, resinas que podem formar filmes com coesão e homogêneo suficiente para a aplicação em uma superfície metálica (5)(6)(7).

A partir disto, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma Tinta Inteligente (TI) que possa maximizar a capacidade eletroquímica da PAni EB para a efetiva produção de proteção anódica do aço AISI 1010, introduzindo a TI como uma proposta de substituição para revestimentos ou de métodos anticorrosivos que apresentam maior impacto ambiental. Este revestimento foi produzido com a mistura de uma Tinta Comercial Epóxi (TCE) e um binder constituído pela PAni EB, o plastificante eletroquimicamente inerte, CMF, e para o controle da viscosidade e dispersão da PAni+CMF, o solvente diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ).

A TI foi submetida a ensaio de caracterização eletroquímica, após a aplicação sobre peças de aço AISI 1010, onde foram realizados ensaios eletroquímicos de Voltametria Cíclica (VC) e Potencial em Circuito Aberto (OCP), que buscam investigar a atuação da TI em relação à TCE e a capacidade a tinta formulada promover a proteção anódica em um ambiente agressivo, como a solução aquosa de 2 mol/L de  $H_2SO_4$ .

---

## Metodologia

---

### Substrato Metálico

As placas aço AISI 1010 laminadas a frio, com dimensões de 50 mm x 100 mm x 1 mm, foram submetidas ao processo de desengraxe alcalino. Estas foram imersas em solução Saloclean 619L na concentração de 5 % m/v, a uma temperatura de 45 °C, durante o período de 15 min. Após, foi realizada a lavagem das peças com jatos de água deionizada e secagem com jato de ar à temperatura aproximada de 60 °C. As placas livres de impurezas foram destinadas à aplicação da TCE e TI (5).

### Produção e Aplicação do Binder e da TI

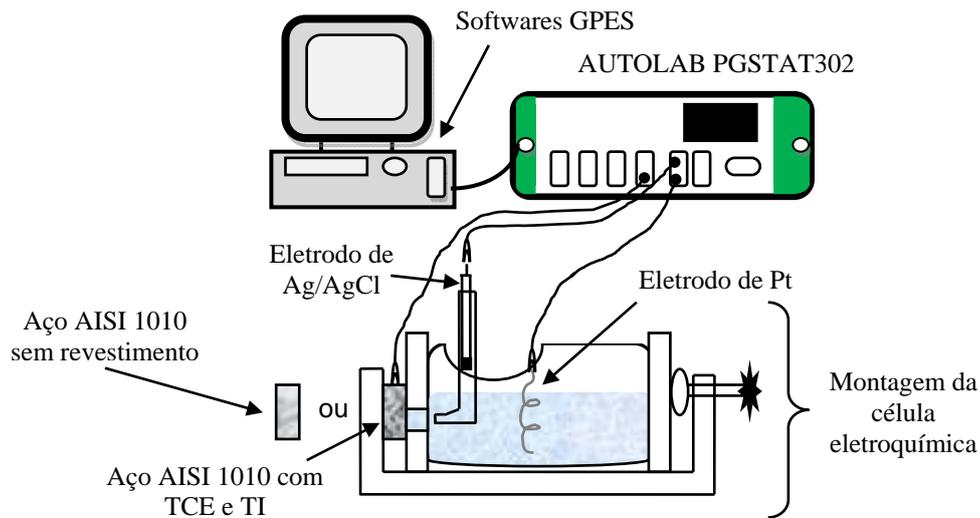
O binder de PAni EB foi produzido a partir da mistura da PAni EB ao plastificante 4-cloro-3-metilfenol (CMF) e ao solvente orgânico diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), para uma relação em massa 1:2:10, respectivamente. Estes componentes foram submetidos à agitação intensa com auxílio do dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1 em frasco fechado pelo período de 2 h, com o objetivo de dispersar e homogeneizar a mistura.

A partir disto, foi realizada a produção da TI com a mistura do binder de PAni EB na concentração de 1 % (m/m) sobre uma TCE, a dispersão foi realizada com o auxílio do moinho de bolas DISPERMAT SL, com o uso de bolas de zircônio, em rotação de 1000 rpm pelo período de 30 min.

A TCE (sem binder de PAni) e a TI produzida foram aplicadas às placas de aço AISI 1010, utilizado para aplicação o método o *dip coat*, com o emprego do equipamento Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi, onde a velocidade de imersão utilizada foi de 300 mm/s, o tempo de imersão de 10 s e velocidade de saída de 300 mm/s. Posteriormente as peças foram secas à temperatura ambiente, pelo período de 48 h.

### Ensaio Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos de VC e OCP foram realizados com a utilização de uma célula eletroquímica de três eletrodos, contendo como eletrodo de trabalho, o aço AISI 1010 com ou sem revestimento, eletrodo de referência, a Ag/AgCl e contra eletrodo, fios de Pt 99.99%. Os ensaios foram desenvolvidos em ambiente agressivo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na concentração de 2 mol/L, com o auxílio do equipamento Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 Ecochemie e softwares GPES, verificado na figura 1.



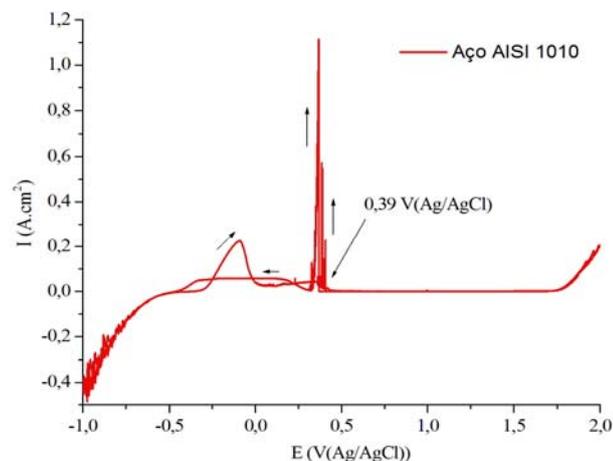
**Figura 1 – Ilustração esquemática da estrutura necessária para a caracterização eletroquímica.**

## Resultados e Discussões

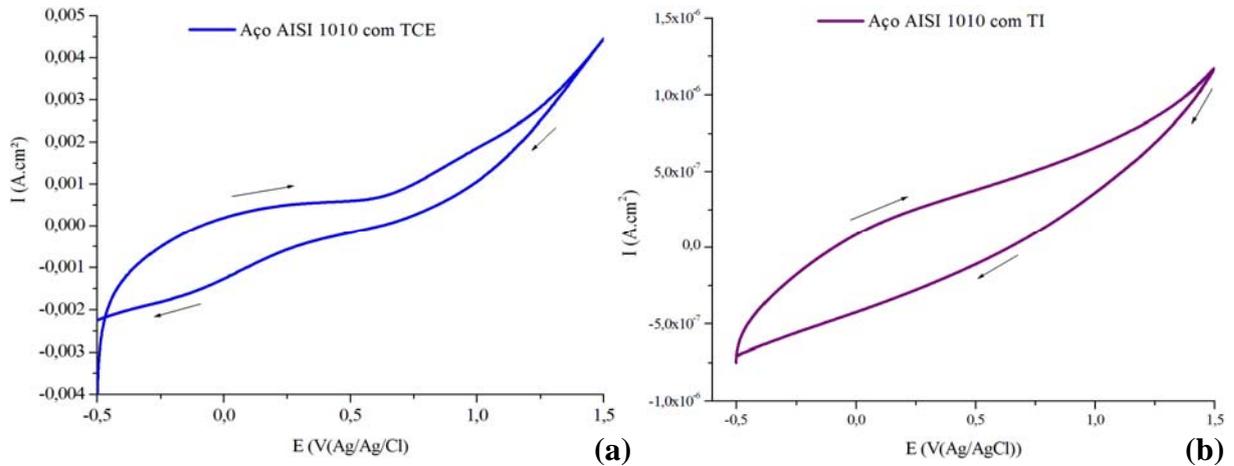
### VC

A caracterização eletroquímica de VC foi realizada para amostra de aço AISI 1010 sem revestimento, com o objetivo de identificar os valores de potencial de início e fim da zona de passivação do metal ao ser exposto a 2 mol/L de  $H_2SO_4$ , segundo verificada na Figura 2. Este ensaio ocorreu a partir da varredura de potencial de -1,00 à +2,00 V(Ag/AgCl), onde foi possível observar que o potencial de -1,00 a -0,50 V(Ag/AgCl) representa uma região ativa catódica (redução) em que o metal está imune ao meio eletrolítico. Posteriormente, o potencial chega uma região ativa anódica (oxidação), que representa a corrosão do metal.

Conforme a Figura 2, a passivação do aço AISI 1010 ocorre no intervalo de potencial +0,39 a +1,75 V(Ag/AgCl), que tem início com o termino do potencial de Flade (+0,39 V(Ag/AgCl)), onde ocorre estabilização da densidade de corrente ( $I$  (A.cm<sup>2</sup>)) e ocorre a formação de uma camada compacta e aderente de óxidos de ferro. Após o potencial +1,75 V(Ag/AgCl), ocorre o processo de transpassivação que permite a evolução de oxigênio.



**Figura 2 – Voltamograma do aço AISI 1010, sem revestimento.**



**Figura 3ab – Voltamogramas do aço AISI 1010 com TCE (a) e com TI (b).**

Conforme Figura 3ab, as análises de VC em amostras de aços AISI 1010 revestidos com TCE e TI ocorreram, a partir da varredura de potencial  $-0,50$  a  $+1,50$  V(Ag/AgCl), onde foi possível verificar que ambos os revestimentos apresentaram uma região anódica ativa a partir do potencial de ida  $-0,10$  V(Ag/AgCl) que se estendendo até o potencial volta  $+0,60$  V(Ag/AgCl). Este resultado descreve que a TCE e TI apresenta uma capacidade eletroquímica de se oxidar e reduzir dentro da faixa de potencial em que o aço AISI 1010 pode ser passivado.

Os ensaios de VC em amostras contendo revestimentos orgânicos descrevem que o teste realizado em TI apresenta densidades de corrente aproximadamente mil vezes menores que nos ensaios com TCE. Este resultado representa a diminuição do fluxo de elétrons no interior do eletrodo de trabalho, e consequentemente do fluxo eletrônico de íons na superfície do metal ao entrar em contato com o eletrólito, o que indica que a TI apresenta uma maior capacidade de formação de efeito barreira que a TCE (8).

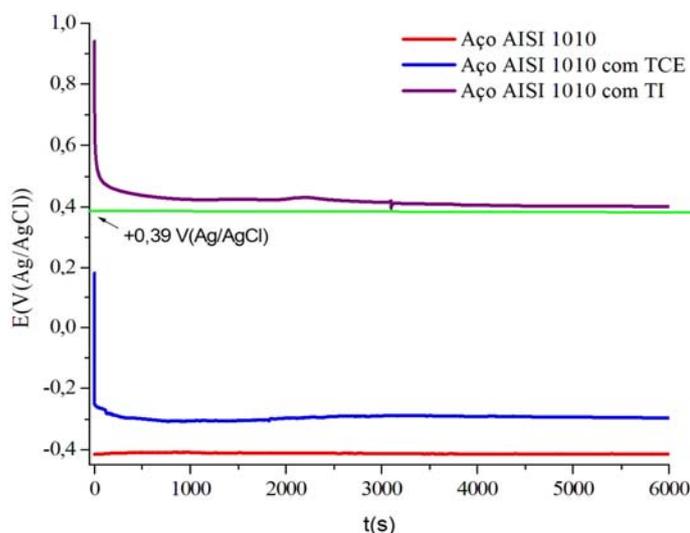
## OCP

Os ensaios de OCP foram realizados com o objetivo de identificar a atuação eletroquímica dos revestimentos orgânicos TCE e TI sobre chapas de aço AISI 1010 exposto a ambiente agressivo, propício ao desencadeamento de processo de corrosão. Os testes foram realizados no tempo determinado de  $6000$  s e foi realizada uma polarização inicial de  $+1,00$  V(Ag/AgCl) por  $5$  s, com o intuito de inibir a oxidação (superficial) do metal ao ser exposto ao ambiente, conforme verificado na Figura 4.

O aço AISI 1010 sem revestimento apresentou valor de potencial constante de  $-0,41$  V(Ag/AgCl) por todo o período do ensaio, resultado que demonstra que o metal de interesse está submetido ao processo de corrosão. A amostra de metal revestida com TCE apresentou decaimento inicial praticamente instantâneo (tempo  $0$  s) até potencial  $-0,30$  V(Ag/AgCl), mantendo-se constante até o fim da análise. Este potencial apesar de mais nobre que o do aço AISI 1010 sem revestimento, ainda encontra-se dentro da região de potencial de dissolução do metal, ou seja, de corrosão.

A amostra metálica revestida com TI apresentou um decaimento nos primeiros 302 s até o valor de potencial +0,45 V(Ag/AgCl), posteriormente até o tempo 3457 s o potencial se estabiliza no valor de +0,41 V(Ag/AgCl) se mantendo até o final do ensaio (8). Este valor de potencial se caracteriza dentro da faixa de potencial (+0,39 a +1,75 V(Ag/AgCl)) em que ocorre a passivação do aço AISI 1010 exposto a 2 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme Figura 2 e 4.

O resultado de OCP para aço AISI 1010 revestido com TI permite indicar que a presença do binder de PANi EB em sua composição, proporciona a formação e/ou manutenção de uma película superficial de óxidos protetores na superfície do aço a ser protegido, tornando o metal mais nobre e resistente ao eletrólito, através da atuação de mecanismo de proteção anódica, por no mínimo 6000 s, que também deve estar associado ao efeito barreira produzido pelo revestimento.



**Figura 4 – OCP vs. tempo de exposição, em amostras com (TCE e TI) e sem revestimento orgânico.**

## Conclusões

O estudo de desenvolvimento e produção de uma tinta inteligente formada pela mistura de uma TCE a um binder formulado pelo PIC PANi EB e um plastificante quimicamente inerte como o CMF, teve seus objetivos alcançados. Conforme análises de VC, apesar a TCE também apresentar valores de potenciais em regiões ativas de oxi-redução dentro da região de passivação do aço AISI 1010, foi possível constatar que as amostra metálicas revestidas com TI apresentavam um densidade de corrente (fluxo de elétrons) mil vezes menor que a apresentada amostra revestida com TCE. E este resultado indica que a presença do binder proporciona a formação de obstáculo, provavelmente óxidos protetores característicos de proteção anódica, que associados à barreira produzida pelo revestimento orgânico diminui ou inibi significativamente os processos de oxidação e redução característicos da corrosão em ambientes agressivos.

Os ensaios eletroquímicos de OCP indicaram que a TI tem capacidade elevar o potencial a parâmetros que podem a inibir ou diminuir sensivelmente a cinética reacional do processo corrosivo em um sistema metal/tinta/meio, através da proteção anódica pelo período mínimo de 6000 s.

Com isso, a utilização do plastificante CMF e da PANi EB na formação da tinta inteligente, mostrou-se com uma nova opção para a P+L de tintas anticorrosivas, que promovam a substituição de metais tóxicos em sua composição e equipamentos retificadores que consumam grande quantidade de energia, pois a TI tem a capacidade de simular a atuação destes equipamentos.

### Agradecimentos

---

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES.

### Referências bibliográficas

---

- (1) MOLINARI, M. A.; QUELHAS, O. L. G.; FILHO, A. P. N. Avaliação de oportunidades de produção mais limpa para a redução de resíduos sólidos na fabricação de tintas. **Produção**, v. 23, n.2, p. 364-374, abr./jun. 2013.
- (2) WICKS JR., Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P.; WICKS, D. A.; **Organic Coatings: science and technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007, 722 p.
- (3) AMO, B.; ROMAGNOLI, R.; DEYÁ, C.; GONZÁLEZ, J. A. High performance water-based paints non-toxic anticorrosive pigments. **Progress in Organic Coatings**. v. 45, n. 4, p. 389-397, 2002.
- (4) COELHO, L. R. **Guia Técnico Ambiental tintas e vernizes: série P+L**. São Paulo: CETESB, 2008.
- (5) SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Filme Autosuportado de Polianilina Desdopada para Aplicações Anticorrosivas. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 288-294, 2012.
- (6) AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M; FARIDI, H. R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 64, n. 4, p. 361-364, 2009.
- (7) 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, set. 2005.
- (8) AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M; FARIDI, H. R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 64, n. 4, p. 361-364, 2009.