
Uso de polímero condutor na produção de Tinta Inteligente Poliuretana Anticorrosiva

Rodrigo S. Silva^a, Alvaro Meneguzzi^b, Jane Z. Ferreira^c

Abstract

The use of the anodic protection of metals has as a characteristic the formation of protective insoluble oxides on the surface, which results in the passivation of the metal, and consequently in the deceleration of the corrosive process. The use of intrinsically conductive polymers, such as polyaniline (PAni), has been presented as an alternative coatings or coating component with anticorrosive properties, due to its electrochemical properties. Thus, in this study was formulated a *binder* composed of the PAni blend in the oxidized and protonated state with the non-doping plasticizer, 4-chloro-3-methylphenol, and solvent which was added to a commercial polyurethane paint by the high dispersion method rotation at the concentration of 1% PAni *binder*. The paints produced were characterized by physico-chemical methods of thickness measurement, optical microscopy which showed results indicating a coating in which the PAni is partly in the form of resin and another part dispersed as a pigment, preserving the main functions and characteristics of the PAni for application as an anticorrosive coating. The electrochemical tests of Cyclic Voltammetry, Open Circuit Potential and Electrochemical Impedance Spectroscopy carried out on coatings applied on carbon steel in a medium where it is passivable, provided answers that indicate that it is possible to passivation and / or maintenance of the passivation of the metal of interest, making it behave more nobly, from the use of PAni EB in the form of *binder*.

Keywords: Conductive Polymer, Intelligent Paint, Corrosion, Polyurethane Paint.

Resumo

O uso da proteção anódica de metais tem como característica a formação de óxidos protetores insolúveis na superfície, o que resulta na passivação do metal, e conseqüentemente na desaceleração do processo corrosivo. O uso de polímeros intrinsecamente condutores, como a polianilina (PAni), tem-se apresentado como alternativa de revestimentos ou componente de revestimentos com propriedades anticorrosivas, devido às suas propriedades eletroquímicas. Com isso, foi formulado neste estudo um *binder*, composto pela mistura de PAni no estado oxidado e protonado, com o plastificante não dopante 4-cloro-3-metilfenol e solvente, que foi adicionado a uma tinta comercial poliuretana pelo método de moagem e dispersão em alta rotação na concentração de 1% de *binder* de PAni. As tintas produzidas foram caracterizadas por métodos físico-químicos de medição de espessura, microscopia ótica o qual apresentaram resultados que indicam um revestimento em que a PAni está em parte na forma de resina e outra parte dispersa como pigmento, com a preservação das principais funções e características desejáveis da PAni para aplicação como revestimento anticorrosivo. Os ensaios eletroquímicos de Voltametria Cíclica, Potencial de Circuito Aberto e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados em revestimentos aplicados sobre aço carbono em meio em que esse é passivável, ofereceram respostas que indicam que é possível a passivação e/ou

^a Professor, Doutor em Engenharia- UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL

^b Professor, Doutor em Engenharia – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

^c Professor, Doutor em Engenharia – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

manutenção da passivação do metal de interesse, fazendo com que este se comporte de forma mais nobre, a partir do uso de PANi EB na forma de *binder*.

Palavras-chave: Polímero Condutor, Tinta Inteligente, Corrosão, Tinta Poliuretana.

Introdução

O combate à corrosão tem sido um tema de pesquisa cientificamente nos últimos 150 anos e ao longo deste período foram desenvolvidos diversos métodos e produtos com comprovada eficácia contra a corrosão, nos últimos anos estudos vêm se intensificando no desenvolvimento de produtos e inovações tecnológicas que promovam o menor impacto ambiental possível, maior rendimento e menor custo financeiro para a reposição de estruturas de materiais metálicos (1).

O emprego de revestimentos orgânicos tem se apresentado como uma opção para inibir a corrosão de materiais metálicos em ambientes agressivos. Na atualidade a produção industrial de revestimentos orgânicos com capacidade anticorrosiva está consolidada com a utilização de inibidores inorgânicos. Estes componentes (Zr, Cr, Pb, Zn e outros) possuem como inconveniente os efeitos nocivos ao meio ambiente e na saúde humana devido à sua natureza tóxica e/ou cancerígena (2)(3).

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como a polianilina (PANi) tem despertado desde sua descoberta o interesse no meio científico e tecnológico devido às características de baixo custo da anilina, a facilidade de síntese, a estabilidade em determinadas condições ambientais tanto na forma não protonada quanto protonada, ou seja, condutora, uma vez que a capacidade de ser isolante eletrônico e iônico no estado oxidado é uma das características desejáveis para a produção em revestimentos anticorrosivos e a capacidade de formar e/ou preservar óxidos passivantes para em metais passiváveis (4)(5).

Com isso é proposto neste estudo à produção um revestimento orgânico, em que inicialmente é formulado um *binder* de PANi no estado oxidada e não condutora também conhecida como esmeraldina base (EB), em que a PANi EB é misturada ao plastificante não dopante 4-cloro-3-metilfenol (CMF) e solvente orgânico diclorometano (CH_2Cl_2). Posteriormente, o *binder* de PANi EB produzido é misturado à tinta comercial poliuretana (TCP) em quantidade suficiente para que suas cadeias poliméricas entrem em contato físico umas com as outras e estas com a superfície do metal e eletrólito. A partir disto se busca o revestimento produzido induza em um meio onde o metal seja passivável, as reações de oxirredução que ocasionem a proteção anódica do substrato metálico de interesse, sem a necessidade de aplicação de corrente externa ao sistema, característica deste método de proteção em um sistema metal/revestimento/meio eletrolítico. O que permite atribuir ao revestimento produzido o nome de Tinta Inteligente Poliuretana (TIP).

Materiais e Métodos

Produção do *Binder*

Inicialmente foi sintetizada PANi EP com o uso de um reator encamisado com capacidade para 20 L, com agitação e resfriamento controlados. A anilina, o monômero, foi previamente destilada na concentração de 0,4 mol/L em solução de HCl 1,5 mol/L, onde foi submetido a oxidação química pela adição em solução do agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,4

mol/L. O meio reacional foi mantido a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) sob agitação por 5 h para o tempo necessário para a adição completa do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (6)(7). A relação entre monômero e agente oxidante foi de $K=1,5$.

A produção de PANi EB foi realizada por meio do processo de desdopagem da PANi EP, que foi introduzida em uma solução aquosa de NH_4OH 0,5 mol/L, de acordo com uma relação 1:15 (g/ml) de PANi EP e solução, respectivamente. A solução foi mantida em pH 10, sob agitação durante 6 h, com o uso de agitador magnético. Após a PANi foi filtrada com o auxílio de um funil de Büchner e lavada com solução de NH_4OH 0,5 mol/L, até que o filtrado se apresentasse incolor. A PANi EB assim obtida foi seca em estufa a 60°C por 24 h (8)(9).

O *binder* de PANi EB foi produzido a partir da relação de massa de 1:2:10 de PANi EB, CMF e solvente orgânico diclorometano (CH_2Cl_2), sendo que este último deve auxiliar na formação de uma solução da mistura da PANi EB com o CMF e controlar o tempo de secagem. Estes componentes foram homogeneizados a uma velocidade rotacional de 1500 rpm em frasco fechado durante 6 h pelo dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1. O *binder* obtido tinha capacidade de formar filmes *freestanding* e a PANi EB se encontrava dispersa no meio, na forma de um líquido viscoso (4)(10).

Produção da TIP

A produção de TIP, composta por uma determinada concentração de *binder* de PANi EB adicionada a uma tinta comercial, tem como objetivo principal agregar uma resina com propriedades anticorrosivas a uma tinta comercial. Com isso, 1% (m/m) o *binder* de PANi EB foi misturado a uma TCP bi componente de coloração branca, onde tentativas práticas de formulação de TIP em concentrações de *binder* acima de 1% apresentaram dificuldade de homogeneização do *binder* de PANi EB na tinta comercial, e em menores concentrações, foi possível verificar a baixa atuação anticorrosiva do *binder* (11). O método de homogeneização foi realizado com o auxílio do dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1, com rotação de 1500 rpm pelo período de 2 h, o mesmo equipamento utilizado para produção do *binder*.

Preparação amostras metálicas

A TIP e a TCP foram aplicadas em chapas de aço AISI 1010 laminadas a frio entre 0,08 a 0,13 % de C, entre 0,30 a 0,60 % de Mn, máximo de 0,03 % de P e máximo de 0,05 % de S (12), as amostras possuem as dimensões de 1 mm x 25 mm x 50 mm. Além de não apresentam carepa ou qualquer outra forma de oxidação visível em sua superfície, ou seja, dispensam a realização do processo de decapagem, mas necessitam de um desengraxe para a retirada do óleo protetor.

As peças de aço AISI 1010, antes de serem recobertas de revestimento, passam pelo processo de desengraxe alcalino, com o uso do desengraxante alcalino comercial Saloclean 619L, que é composto de sais de sódio, emulsionantes, tensoativos não iônicos e umectantes. O desengraxante foi utilizado na concentração de 5% m/v, a uma temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, pelo período de 900 s. Após realizou-se a lavagem das peças com jatos de água deionizada e secagem com jato de ar à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As TIP e TCP foram aplicadas sobre chapas de aço AISI 1010 com o uso de aplicador com espaçador de 100 μm , com o auxílio do equipamento *Automatic Film Applicator* BYK-Gardner, mostrado na Figura 1, utilizando a velocidade de $250\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Após os corpos de prova passaram pelo processo de cura pelo período de 48 h.



Figura 1 - Equipamento *Automatic Film Applicator* BYK-Gardner.

Medições de Espessura do TI

As espessuras do filme TIP que revestem o aço AISI 1010 foram medidas com o auxílio do equipamento Fischer modelo Dualscope MP20. Devido à possível variabilidade de espessura nas placas analisadas, a avaliação ocorreu em 3 áreas da amostra, conforme o esquema mostrado na Figura 2.

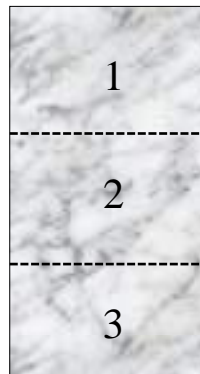


Figura 1 - Representação dos pontos em que foram tomadas as medidas de espessura do TIP sobre as placas metálicas.

Microscopia Ótica (MO)

As análises morfológicas superficiais das amostras de TIP foram realizadas pela técnica de MO, com o auxílio de dois Microscópios Digitais Portáteis DinoLite de bancada, com ampliação máxima de 250 e 470 vezes, respectivamente. A partir destes equipamentos foi possível realizar análises da morfologia superficial de superfície e de seção transversal das amostras, com o intuito de verificar a dispersão do *binder* de PANi EB na tinta comercial.

Ensaio Eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos foram realizados com no mínimo três repetições para cada tipo de amostra e técnica utilizada, sendo utilizado o equipamento Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 Ecochemie, apresentado na Figura 3. Foram utilizadas três técnicas de ensaios eletroquímicos: Voltametria Cíclica (VC), Potencial de Circuito Aberto (OCP) e

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os resultados obtidos foram tratados por meio de dois softwares:

- Software GPES para os ensaios de VC e de OCP;
- Software FRA para ensaios de EIE.

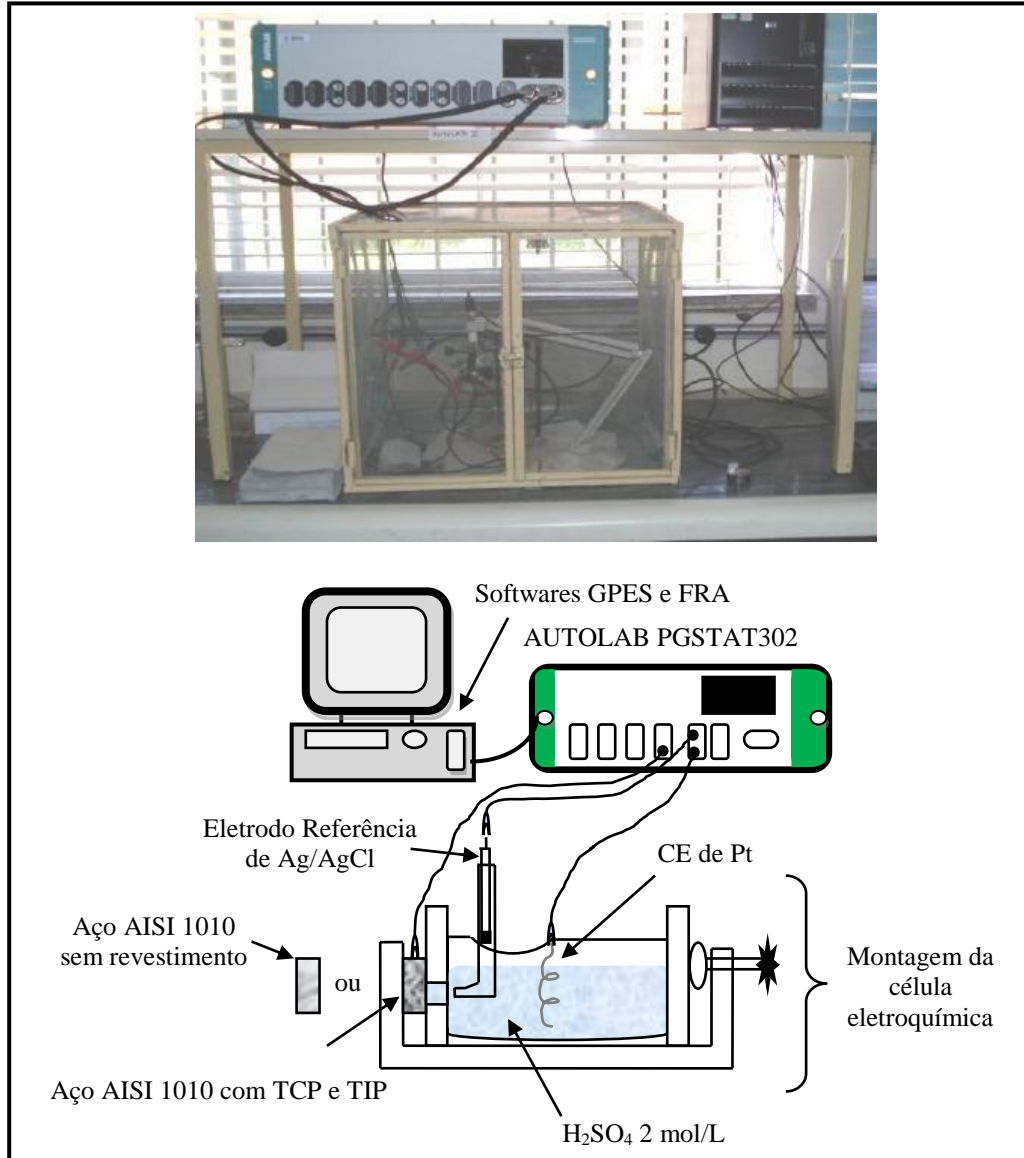


Figura 2 - representação esquemática da montagem dos ensaios eletroquímicos no potenciostato AUTOLAB PGSTAT302.

Para os ensaios foram utilizadas células eletroquímicas convencionais de três eletrodos, onde o aço AISI 1010, após o processo de desengraxe, sem ou com revestimento (TIP e TCP), foi usado como eletrodo de trabalho, eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como referência e fios de platina (99,99% Pt) como contra-eletrodo (CE). Deve ser observado que todos os potenciais apresentados neste trabalho utilizaram como referência o eletrodo de Ag/AgCl. E os ensaios eletroquímicos, foram conduzidos em solução aquosa de H_2SO_4 concentração de 2 mol/L, em temperatura e aeração ambiente, sem agitação.

Resultados e Discussões

Medição de Espessura

As mediações de espessura dos filmes de revestimentos foram obtidas a partir da média de três amostras cada. As amostras de TCP aplicadas com uso de espaçador de 100 μm apresentaram uma espessura média a 63,97 μm com o desvio padrão de 12,73 μm . As amostras de TIP aplicadas com o uso de espaçador de 100 μm apresentaram uma espessura média 68,62 μm com o desvio padrão de 11,94 μm , conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Medições de espessura dos revestimentos TCP, TIP.

Revestimentos	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TCP	63,97	12,73
TIP	68,62	11,94

Com os resultados obtidos é possível verificar que todas as amostras de TIP independem do modo de produção e método de aplicação, apresentaram um aumento de espessura em relação às respectivas tintas comerciais. Este fator pode ser atribuído à incorporação do *binder* de PANi EB a estas tintas comerciais. Outro fator a ser destacado é a diminuição do desvio padrão em todas as amostras de TIP em relação as amostras TCP, a melhor distribuição da TIP sobre o substrato metálico pode representar uma maior homogeneidade nos resultados a serem obtidos nos ensaios eletroquímicos de corrosão.

Caracterização Morfológica por Microscopia Ótica (MO)

As análises morfológicas de MO foram realizadas em amostras de TIP oriundas da adição de 1% de *binder* de PANi EB. A TVP utilizada para a produção das TIP possuíam coloração branca, com o objetivo de permitir o contraste e melhor visualização a distribuição e dispersão do *binder* de PANi EB, de coloração escura, na formação da TIP.

As Figuras 4ab mostram imagens da amostra de TIP na perspectiva de superfície e seção transversal, com ampliação de 400 vezes. A imagem de superfície apresenta pontos pretos, mas com uma maior densidade de ramificações acinzentadas, aspecto que se verificado na imagem de seção transversal, onde se observa uma possível solubilização do *binder* de PANi EB ao longo da matriz polimérica da TCP, mas ainda se observa uma dispersão na forma pigmento da PANi EB na tinta produzida, o que indica que não ocorreu solubilização do *binder* de PANi EB em toda a TCP. E, com isso impede o contato físico máximo das cadeiras poliméricas da PANi EB com o metal a ser revestido e o meio eletrolítico.

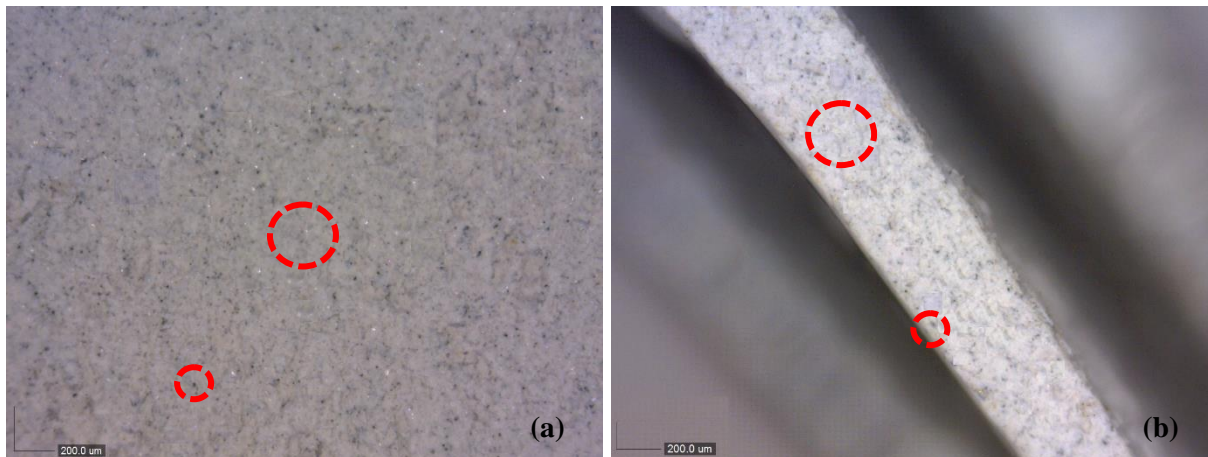


Figura 4 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TIP.

Como não houve a solubilização total do *binder* de PANi EB nas matrizes poliméricas TCP propostas, este fator que possivelmente limitará a atuação eletroquímica máxima da PANi EB na proteção anódica de aços carbono, mas mesmo assim representa o efetivo contato físico meio eletrolítico, as cadeias PANi EB e o metal a ser protegido, algo que não ocorre no uso de PANi na forma de pigmento, e é primordial para que ocorram as reações eletroquímicas de oxirredução que ocasionaram a formação da película protetora de óxidos, que é característica da proteção anódica.

Ensaio Eletroquímicos

Voltametria Cíclica (VC)

Os ensaios de caracterização eletroquímica de VC foram realizados em amostras de aço AISI 1010 sem revestimento, com o objetivo de analisar as regiões de oxirredução do metal e a presença ou não de região de passivação.

A análise de VC em AISI 1010 sem revestimento busca de identificar os valores de potencial de início e fim da zona de passivação do metal ao ser exposto à solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L, conforme observado na Figura 5. Este ensaio ocorreu a partir da varredura de potencial de -1,00 a +2,00 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, onde foi possível observar que o potencial de -1,00 a -0,50 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ representa uma região ativa de redução, também conhecida como região catódica em que o metal está imune ao meio eletrolítico. Posteriormente, o potencial chega uma região ativa de oxidação, também conhecida como região anódica, que representa a corrosão do metal (12).

A partir do potencial +0,39 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, tem início a região de passivação do metal, com a presença do potencial de Flade em +0,39 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, onde ocorre estabilização da densidade de corrente (I ($\text{A}\cdot\text{cm}^2$)), e indica a formação de uma camada compacta e aderente de óxidos de ferro. Após o potencial +1,75 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, ocorre o processo de transpassivação que permite a evolução de oxigênio na forma de gás (11)(12).

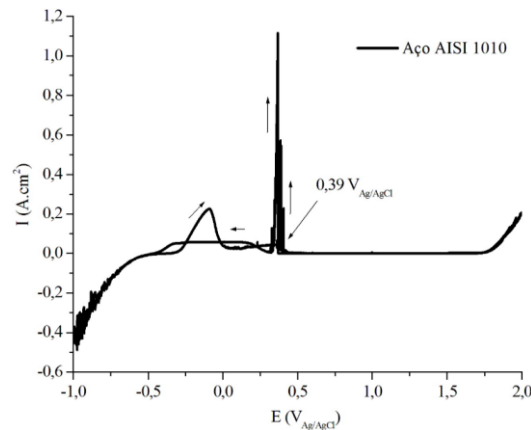


Figura 3 - Voltamograma do aço AISI 1010 sem revestimento, entre -1,00 a +2,00 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 mol/L.

Com isso é possível afirmar que o aço AISI 1010 se passiva ao ser submetido a uma solução aquosa de H_2SO_4 na concentração de 2 mol/L, dentro de uma região de potencial de +0,39 a +1,75 $V_{Ag/AgCl}$ (11). O que permite inferir que é possível o uso de revestimentos com propriedades eletroquímicas como a TIP produzida, e que esta pode induzir proteção anódica destes metais.

Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O ensaio de OCP permite observar se a amostra imersa em meio corrosivo pode ser passivada com a obtenção de potencial superior ao potencial de Flade, o que representa o em estado passivado, mas no caso do potencial ocorrer abaixo do potencial de Flade, portanto, fora da condição de passivação, há o processo de aceleração da corrosão. Como pode ser verificado na Figura 5, o meio de ensaio utilizado foi a solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L, o potencial de Flade para o aço AISI 1010 é de +0,39 $V_{Ag/AgCl}$ e, portanto, se o OCP se mantiver acima deste valor, o material estará no estado passivado.

Os ensaios foram realizados em amostras de aço AISI 1010 sem revestimento e com revestimentos de TCP e a TIP, em período pré-determinado de 18.000 s. Observando que o metal e o filme de PANi EB obtido (TIP), antes de serem submetidos à medição de OCP, são expostos ao meio ambiente por um determinado tempo, e este intervalo de tempo de exposição pode ocasionar o processo de redução parcial ou total do PIC e a oxidação da superfície metálica. Se isso ocorrer, a PANi alterar seu estado oxidado, o que possivelmente impedirá que o revestimento produzido atue como TIP. Por isso inicialmente a medida de OCP foi aplicado durante 5 s um potencial externo de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$, para que se possa analisar o processo de proteção anódica do metal revestido com a PANi no estado oxidado.

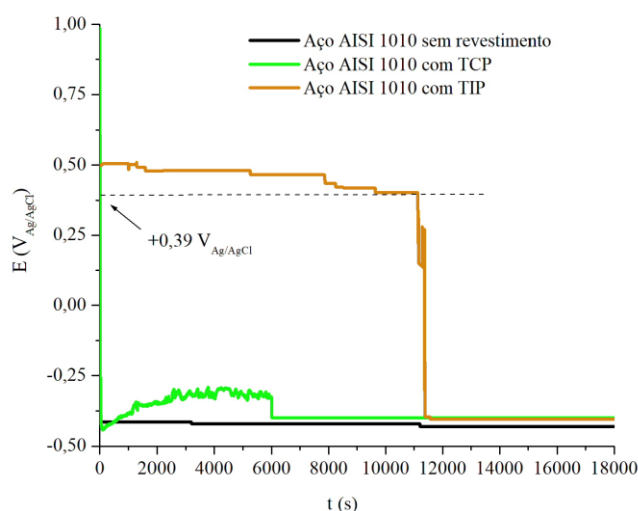


Figura 4 - OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCP, TIP, expostos a solução de H_2SO_4 2 mol/L. A linha pontilhada a $+0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.

Conforme verificado na Figura 6, para medidas do OCP para aço sem revestimento, apresentou de forma constante ao longo do ensaio o valor de potencial $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, o que indica que o metal se encontra em processo de corrosão instalado (12). A amostra de aço AISI 1010 revestida de TCP apresentou um decaimento instantâneo do potencial para $-0,44 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ no tempo 1 s. Posteriormente ocorre a elevação do potencial de forma gradativa até $-0,27 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, até o tempo 5.995 s, quando ocorre o decaimento do potencial $-0,42 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que se mantém até o fim da análise. O decaimento instantâneo do potencial pode ser atribuído a uma falha do efeito barreira da TCP e o leve aumento a algum fenômeno de recuperação deste efeito barreira, mas mesmo assim este potencial encontra-se dentro da faixa de potencial de oxidação do metal, característica de corrosão (13).

A análise OCP do aço AISI 1010 revestido de TIP apresentou inicialmente o valor de potencial de $+0,51 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, valor este acima do potencial de Flade, permanecendo nesta condição até o tempo de 11.380 s, quando ocorre o rápido decaimento até o potencial de $-0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Esta resposta demonstra que o revestimento com adição de *binder* de PANi EB permite a manutenção do potencial acima do Potencial de Flade, ou seja, a ocorrência do processo de passivação do metal, que permite a inibição do processo de corrosão. Este resultado é reforçado com a presença de variações de potencial próximas ao Potencial de Flade, fator que representa a deterioração da camada de óxidos protetores, dando início ao processo de corrosão do aço AISI 1010.

Os resultados apresentados pelas medidas de OCP x tempo mostram que todas as TIP apresentaram uma região de potencial, por determinado período, que se encontra dentro da região de passivação do metal exposto à solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L. Estes resultados indicam a possível ocorrência de reações de par redox, características da presença PANi, que proporciona a formação e/ou a manutenção da camada de óxidos insolúveis que protegem o metal contra a corrosão.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de caracterização eletroquímica de EIE foram realizados em amostras de aço AISI 1010 sem revestimento e com revestimentos das TIP e TCP. As medições realizadas

no aço AISI 1010 quando recobertas de revestimento ocorreram de acordo com a possível atuação das TIP na proteção anódica do metal, conforme as medições de OCP x tempo, até o período de 11.380 s, posteriormente com o intuito de verificar o fim da atuação da PANi.

A Figura 7 mostra o diagrama de Nyquist do ensaio de EIE do aço AISI 1010 sem revestimento para um período de 0,25 h de exposição a solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L, onde foi verificado um arco com valor de resistência na ordem de $1400 \Omega \cdot cm^2$. Este espectro é típico para este metal neste meio, e indica que a amostra está sendo submetida ao processo de corrosão, pois seu potencial de circuito aberto encontra-se na faixa de $-0,41 V_{Ag/AgCl}$ (14).

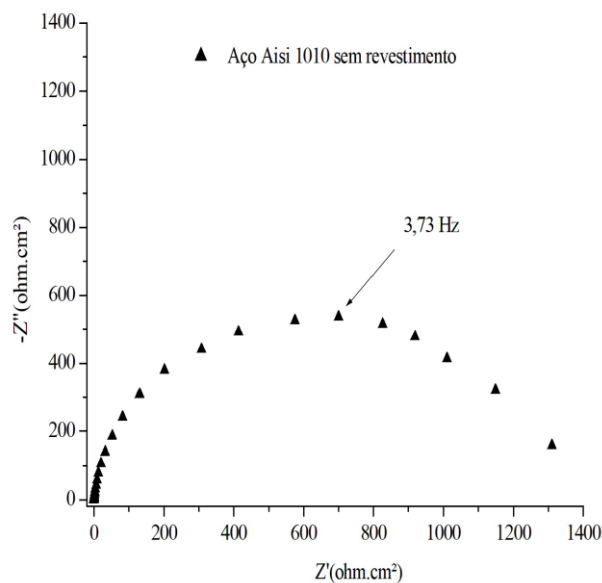


Figura 5- EIE em representação de Nyquist para (a) aço AISI 1010 sem revestimento e; (b) aço AISI 1010 revestida com TCP, após 0,25 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 mol/L.

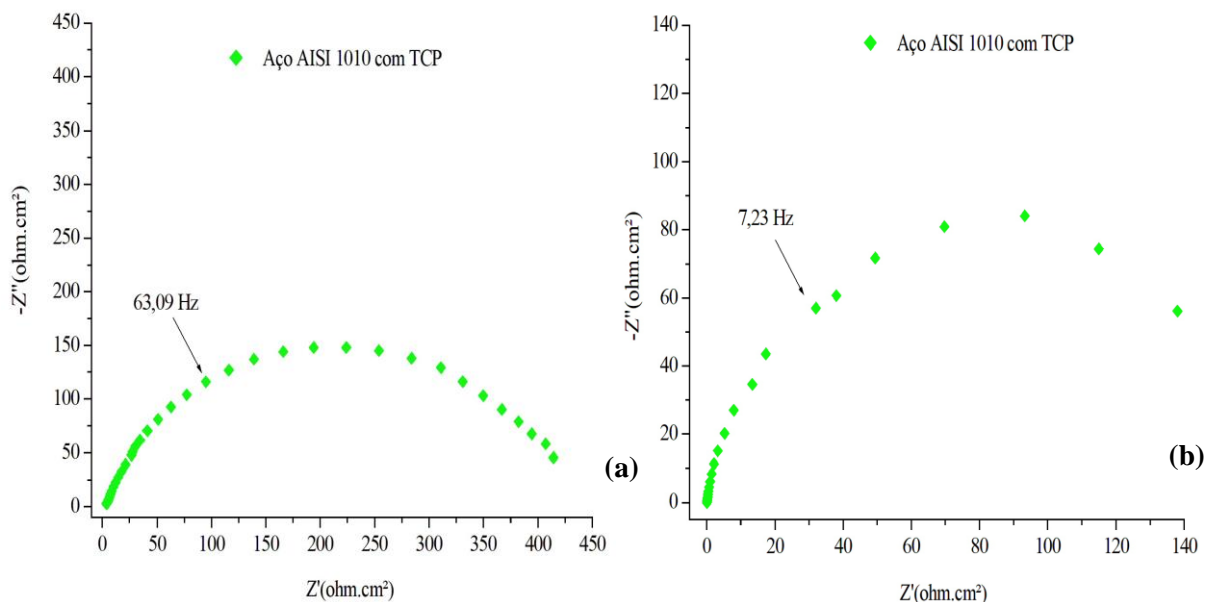


Figura 8 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TCP, após (a) 0,25 h e (b) 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 mol/L.

Os ensaios de EIE na amostra de aço AISI revestido com TCP foram realizados após 0,25 h e 24 h de exposição da amostra em solução de H_2SO_4 2 mol/L, com o valor de E_{OCP} em -0,33 e -0,40 $V_{Ag/AgCl}$, respectivamente. As Figuras 8ab apresentam arcos de resistência de 450 e 140 $\Omega.cm^2$, o que indica que o revestimento não proporciona uma efetiva barreira contra a corrosão, pois apresenta a mesma ordem de resistência com de valor semelhante da amostra sem revestimento. Observa-se também que após a passagem de 24 horas uma resistência inferior à amostra exposta a 0,25 h. Com este resultado, associado ao E_{OCP} medido para a realização da análise de EIE, é possível afirmar que a corrosão se encontra instalada no sistema metal/revestimento/eletrolito (15).

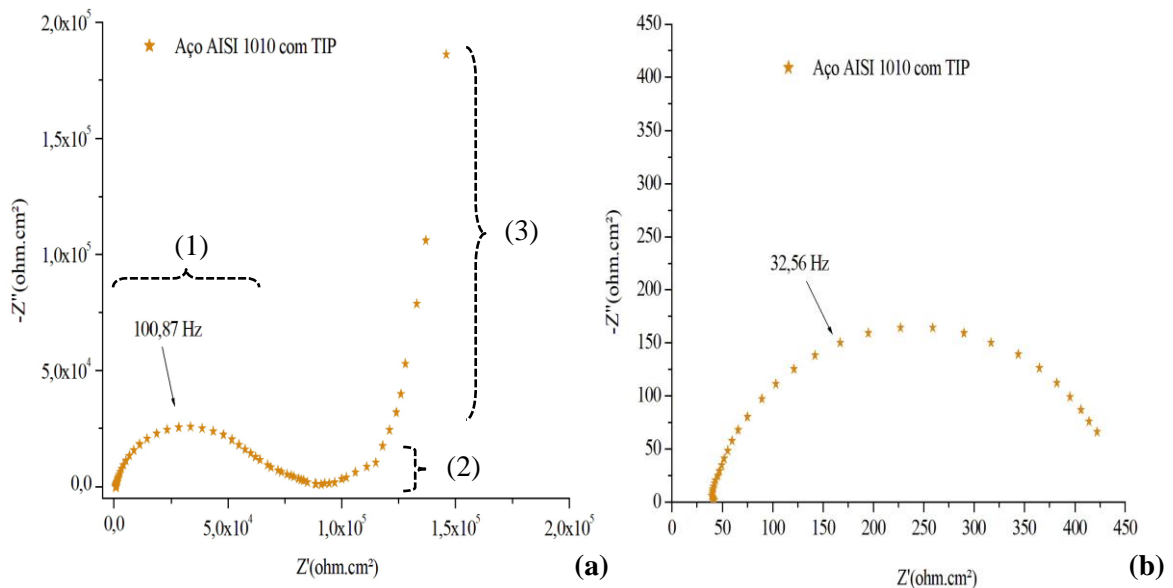


Figura 6 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TIP, após (a) 0,25 h e (b) 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 mol/L.

O ensaio de EIE na amostra de aço AISI 1010 revestido por TIP, mostrado na Figura 9, foi realizado durante o período em que o valor natural de E_{OCP} era de +0,49 $V_{Ag/AgCl}$, ou seja, em uma faixa de potencial em que supostamente há a atuação da PANi EB na passivação do metal. O espectro obtido para esta amostra de revestimento também apresenta três regiões distintas de frequência: a primeira é representada por um semicírculo incompleto em alta frequência (1) formando um arco de resistência de valor na ordem de $8,5.10^5 \Omega.cm^2$; uma segunda com inclinação próxima de 45° nas médias frequências (2); e projeção de uma reta no sentido vertical para baixas frequências (3) (15).

A região de altas frequências (1) na forma de um arco pode ser atribuída ao processo de transferência de cargas no sistema metal/revestimento/eletrolito, quando ocorre o acúmulo de carga na interface revestimento/eletrolito, associado à oxidação do metal. A região em médias frequências (2) pode ser atribuída à difusão iônica de impedância de Warburg, devido ao transporte dos íons dopantes HSO_4^{-1} da solução para dentro do revestimento de TIP, ocorrendo assim a dopagem da PANi EB, e dando início ao aumento da resistência capacitiva. A reta vertical ascendente, região (3), demonstra que a difusão foi interrompida em uma das extremidades do sistema metal/revestimento/eletrodo, e este passa a adquirir um comportamento puramente capacitivo, que é atribuído ao processo de passivação do metal com a presença de óxidos férricos na superfície metálica (11)(15).

Também realizado o ensaio de EIE na amostra de TIP após 24 horas de exposição à solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L, com o objetivo de verificar o comportamento do

revestimento em um período em que o E_{OCP} se encontra fora da região de potencial em que possivelmente as TIP atuam na passivação do metal, ou seja, após o fim do período em que a TI protegeu de forma ativa o metal. O ensaio ocorreu após imersão de 24 h em solução de H_2SO_4 2 mol/L, com E_{OCP} de $-0,38 V_{Ag/AgCl}$ apresentou arco de resistência com início em 43 e fim em $435 \Omega \cdot cm^2$, indicando que a amostra possui uma resistência maior que a amostra revestida com TCP, após 24 h de exposição em solução de H_2SO_4 2 mol/L. Este resultado pode ser atribuído às falhas no efeito barreira produzido pelo revestimento e/ou a camada de óxidos férricos protetores produzidos pela atuação eletroquímica da PANi EB contida na TIP, e indica que as TIP não apresentam mais capacidade eletroquímica de promover a formação de par redox no sistema metal/revestimento/meio e que após total redução, a PANi não volta a se reoxidar espontaneamente(12)(15)(16).

Com isso é possível observar que PANi EB contida nas TIP não sofre alterações significativas de sua capacidade eletroquímica em formar para redox no sistema metal/revestimento/eletrolito, e de promover com isto a formação e/ou manutenção do processo de passivação do metal, devido à presença do plastificante CMF utilizada formação do *binder* e de tinta comercial poliuretana bi componente. E que a presença da PANi EB na forma de *binder*, promove a maximização da sua capacidade eletroquímica de atuar na proteção anódica de metais passíveis em determinados meios (11)(16).

Conclusões

Conforme os objetivos propostos, a partir da produção de PANi EP e sua passagem pelo processo de desdopagem para a PANi EB, permitiu realizar a produção de um *binder* de PANi EB pelo uso do solvente CH_2Cl_2 , e o uso do plastificante CMF, que não possui propriedades eletroquímicas que podem interferir nas características desejadas do PIC. Também foi possível realizar a produção e aplicação sobre o aço carbono AISI 1010 da TIP formada pela mistura do *binder* de PANi EB em baixa concentração (1%) à TCP. E que os filmes de TIP formados na superfície do aço carbono utilizado, apresentaram uma espessura média superior aos filmes formados pela TCP, fato de dever ser atribuído da presença do *binder* de PANi EB, mas que não representa um aumento significativo que possa alterar os resultados eletroquímicos.

A análise morfológica de MO apresentou resultados que indicam que uma parte do *binder* de PANi EB encontra-se disperso na forma de pigmento, e outra parte foi solubilizada na forma de resina. Esta configuração permite concluir que não foi possível a solubilização total do *binder* de PANi EB em TCP.

Os resultados apresentados no ensaio de OCP indicaram que as TIP formadas por TCP, apresentou uma região de potencial, que pelo período de 11.380 s se encontrou dentro da região de passivação do aço AISI 1010 expostos à solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L. Estes resultados indicam que a PANi EB proporciona a formação e/ou a manutenção de uma camada de óxidos insolúveis que protegem o metal contra a corrosão.

Os ensaios de EIE utilizados para avaliar o comportamento da TIP produzida neste estudo, e apresentaram resultados que indicam que a presença do *binder* de PANi EB no revestimento comercial agrega propriedades eletroquímicas que promovem ou mantém a formação de óxidos protetores insolúveis nas superfícies metálicas estudadas, devido à capacidade da PANi EB em oxidar o metal dentro de sua faixa de potenciais de passivação no meio estudado.

Com isso é possível atribuir que a TIP pode ser uma alternativa de revestimento anticorrosivo ativo, por determinado período, com capacidade de atuar na formação ou

manutenção de óxidos protetores na superfície metálica de metais passivável, além de estar associado de forma sinérgica ao efeito barreira produzida pela resina comercial, em ambientes agressivos, como a solução aquosa de H_2SO_4 2 mol/L.

Referências bibliográficas

- (1) SCHMITT, G.; SCHÜTZE, M.; HAYS, G. F.; BURNS, W.; HAN, E.; POURBAIX, A. **Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control**. New York: World Corrosion Organization, 2009.
- (2) ARMELIN, E.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; ALEMÁN, C. Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives on organic coatings to prevent corrosion. **Surface and Coatings Technology**. v. 203, n. 24, p. 3763-369, sep. 2009.
- (3) AKABARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; SHARIF, F.; ATTAR, M. M.; FARIDI, H. R. Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PAni/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer. **Progress in Organic Coating**. v. 70, n. 1, p. 39-44, jan. 2011.
- (4) 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, sep. 2005.
- (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, jun. 2012.
- (6) FREITAS, P. S. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2000, 149 p.
- (7) BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHAA, N. K.; LEEB, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**. v. 34, n. 8, p. 783-810, aug. 2009.
- (8) BAJER, M.; ZAGÓRKA, M.; BANY, A.; KWIATKOWSKI, L. Polyaniline in doped and undoped form in anti-corrosion coatings. **Synthetic Metals**. v. 102, n. 1-3, p. 1385, jun. 1999.
- (9) 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, oct. 2008.
- (10) SILVA, R. S.; FERREIRA, C. A.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Anodic Protection of Carbon Steel AISI 1006 Using the *Binder* of Undoped Polyaniline. **Materials Science Forum**. v. 805, p. 155-160, sep. 2014.
- (11) SILVA, R. S. **Binder a base de Polianilina para Proteção Anódica de Aço Carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011, p. 113.
- (12) PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, 1993.
- (13) SILVA, R. S.; ALEMÁN, C.; FERREIRA, C. A.; ARMELIN, E.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Smart Paint for anodic protection of steel. **Progress in Organic Coating**. v. 78, p. 116-123, jan. 2015.

- (14) DESLOUIS, C.; MASIANI, M. M.; TRIBOLLET, B.; VODTYNTSEV, M. A. Comparison of the AC Impedance of Conducting Polymer Films Studied as Electrode-Supported and Freestanding Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 142, n. 6, p. 1902-1908, 1995.
- (15) FERLONI, P.; MASTROGOSTINO, M.; MENEGHELLO, L. Impedance analysis of electronically conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 1, 27-33, 1996.
- (16) DELOUIS, C.; MOUSTAFID, T. E.; MUSIANI, M. M.; TRIBOLLET, B. Mixed ionic-electronic conduction of a conducting polymer film. Ac impedance study of polypyrrole. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 7-8, p. 1343-1349, 1996.