



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Primer de poli(5-amino-1-naftol) obtido por eletrossíntese

Paula Aliprandini  
00152116

Alvaro Meneguzzi

Julho 2010

## **Agradecimentos**

A Deus pela vida, bênção e proteção.

Aos meus pais, Paulo e Rosimar, pela confiança, incentivo ao estudo e apoio nas minhas decisões.

Ao meu irmão, Eduardo, que mesmo longe foi um grande apoio e exemplo.

Aos meus demais familiares e amigos que torceram por mim.

Ao Professor Doutor Alvaro Meneguzzi pela confiança e orientação no desenvolvimento desse trabalho.

À mestranda Flávia Lauxen, que foi essencial para a realização e êxito do trabalho. Aos colegas e funcionários do LACOR que contribuíram com materiais, equipamentos e conhecimentos.

À colega e amiga Josiane Soares Costa que dispôs do seu tempo de descanso para ajudar.

À UFRGS pela formação e oportunidade de ensino gratuito, possibilitando o desenvolvimento de trabalhos como este em laboratórios de ensino equipados e acessíveis.

A todos que de alguma maneira fizeram parte dessa caminhada. Muito obrigada.

## Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVO .....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1 Corrosão .....	14
3.1.1 Formas de corrosão .....	15
3.1.2 Mecanismos de proteção contra a corrosão .....	16
3.2 Polímeros intrinsecamente condutores (PICs) .....	17
3.2.1 Síntese dos PICs .....	19
3.2.2 Poli(5-amino-1-naftol) – (PAN) .....	20
3.2.2.1 Espectro de infravermelho do monômero 5- amino-1-naftol .....	21
3.2.2.2 Mecanismo de polimerização do PAN .....	22
3.2.3 Eletrossíntese dos PICs sobre metais oxidáveis .....	24
3.2.4 Os PICs e a proteção contra a corrosão .....	24
3.2.4.1 Metal passivável coberto por PIC .....	25
3.2.4.2 Metal não passivável coberto por PIC .....	25
3.2.5 PIC protegendo o ferro .....	25
3.2.6 PICs como substitutos da fosfatização .....	26
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.1 Obtenção do filme .....	28
4.1.1 Monômero .....	28
4.1.2 Eletrólito .....	28

4.1.3 Eletrodos .....	28
4.1.4 Equipamento eletroquímico .....	29
4.1.5 Voltametria cíclica .....	29
4.1.6 Potencial constante .....	30
4.2 Revestimento com tinta .....	30
4.3 Caracterização .....	30
4.3.1 Análise espectroscópica .....	30
4.3.1.1 Espectroscopia de infravermelho .....	30
4.3.2 Morfologia .....	31
4.3.3 Espessura .....	31
4.3.4 Aderência .....	31
4.3.5 Ensaios de corrosão acelerada .....	32
4.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	35
5.1 Eletrossíntese do filme de PAN .....	35
5.1.1 Comportamento eletroquímico do aço carbono .....	35
5.1.2 Eletrossíntese por voltametria cíclica .....	37
5.1.3 Eletrossíntese por potencial constante .....	39
5.2 Caracterização do filme de PAN .....	40
5.2.1 Aparência dos filmes .....	40
5.2.2 Análise FTIR dos filmes .....	40
5.2.3 Morfologia do <i>primer</i> de PAN .....	42
5.2.4 Espessura dos filmes .....	43
5.2.5 Aderência dos filmes .....	44
5.2.6 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina .....	44
5.2.7 Impedância eletroquímica .....	46

6 CONCLUSÕES .....	51
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	52
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53

## Índice de Figuras

Figura 1: Exemplos de polímeros condutores (18) .....	18
Figura 2: Estrutura química do monômero 5-amino-1-naftol (6) .....	20
Figura 3: Espectro de infravermelho do monômero 5-amino-1-naftol (24) .....	21
Figura 4: Mecanismo proposto para a oxidação anódica do PAN (6) .....	22
Figura 5: Estruturas químicas propostas para a eletropolimerização do PAN (9) .....	23
Figura 6: Estrutura proposta para o PAN do tipo polianilina (6) .....	23
Figura 7: Estrutura proposta para o PAN do tipo escada (11) .....	24
Figura 8: Diagrama de Pourbaix para o ferro em meio aquoso (6) .....	26
Figura 9: Representação do diagrama de Nyquist (2) .....	33
Figura 10: Voltamograma obtido em Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de álcool etílico entre -1 e +1,5 V a 20 mV/s do aço AISI 1010 .....	36
Figura 11: Voltamograma obtido em Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de álcool etílico entre 0 e +1,2 V a 20 mV/s em eletrodo de Ag/AgCl .....	37
Figura 12: Voltamograma cíclico da formação do PAN entre 0 e +1,2 V sob eletrodo de aço carbono com 10 ciclos. Meio, KNO <sub>3</sub> 0,1M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol .....	38
Figura 13: Voltamograma cíclico da formação do PAN entre 0 e +1,2 V sob eletrodo de aço carbono com 20 ciclos. Meio, KNO <sub>3</sub> 0,1M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol .....	38
Figura 14: Curvas amperométricas obtidas em Nitrato de Potássio 0,1M com adição de 5% de solução contendo álcool etílico e monômero a 0,9 V por 5 minutos, 10 minutos e 20 minutos .....	39

Figura 15: Filmes obtidos sobre aço carbono AISI 1010 em $\text{KNO}_3$ + 5% de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol por potencial constante por (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 20 min e por voltametria cíclica com (d)10ciclos e (e) 20 ciclos .....	40
Figura 16: Espectro de infravermelho do filme de PAN obtido sobre o aço carbono por voltametria cíclica em $\text{KNO}_3$ + 5% de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol entre 0 e +1,2 V .....	41
Figura 17: Imagem de MEV do filme da placa revestida com filme de PAN obtido por potencial constante de 20 minutos a 0,9V em meio Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de solução de álcool etílico e monômero .....	42
Figura 18: Imagem de MEV do filme da placa revestida com filme de PAN obtido por potencial constante de 5 e 10 min a 0,9V em meio Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de solução de álcool etílico e monômero .....	42
Figura 19: Imagem de MEV do filme da placa revestida com filme de PAN obtido por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos entre 0 e +1,2V em meio Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de solução de álcool etílico e monômero ...	43
Figura 20: Placas pintadas depois de 336 horas de exposição em névoa salina e ensaio de migração preparadas com <i>primer</i> de PAN por voltametria cíclica com (a)10 ciclos; (b) 20 ciclos; (c) 10 ciclos sem incisão; (d) por potencial constante por 5 min; (e) 10 min; (f) 20 min. Além das amostras (g) fosfatizada e (h) branca .....	46
Figura 21: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 5 minutos de imersão em NaCl 0,1M .....	47

Figura 22: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 48 horas de imersão em NaCl 0,1M .....	48
Figura 23: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 120 horas de imersão em NaCl 0,1M .....	49
Figura 24: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 168 horas de imersão em NaCl 0,1M .....	50



## Índice de Tabelas

Tabela 1: Relação entre o número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente das bandas que identificam o 5-amino-1-naftol .....	22
Tabela 2: Classificação do grau de aderência conforme NBR 11003 .....	32
Tabela 3: Relação entre os tipos de obtenções de <i>primer</i> de PAN e a espessura do revestimento .....	43
Tabela 4: Avaliação da aderência entre a tinta e o substrato por parâmetros de grau de aderência e migração subcutânea .....	44
Tabela 5: Resultado do ensaio de corrosão acelerado em névoa salina nos intervalos de tempo com duração de 336 horas nas peças pintadas .....	45

## Simbologia

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
aço carbono	Aço carbono AISI 1010
aço inoxidável	Aço inoxidável 316L
Ag/AgCl	Eletrodo de prata-cloreto de prata
E	Potencial
e <sup>-</sup>	Elétron
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HClO <sub>4</sub>	Ácido perclórico
HCSA	Ácido canforsulfônico
i	Corrente
KOH	Hidróxido de potássio
KNO <sub>3</sub>	Nitrato de potássio
M	Metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	Poli(5-amino-1-naftol)
PIC	Polímero intrinsecamente condutor

## Resumo

Este trabalho é um estudo da síntese e caracterização de poli(5-amino-1-naftol) usado como *primer* sobre aço carbono AISI 1010 na substituição à técnica de fosfatização. A eletrossíntese foi feita via voltametria cíclica e via aplicação de potencial constante. Para caracterização destes filmes foram utilizadas técnicas de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e impedância eletroquímica. Para a avaliação do filme contra a corrosão do aço foram feitos ensaios de aderência e névoa salina. Nesses, os *primers* foram recobertos por uma tinta de cobertura. Todos os testes foram comparados com peças sem qualquer proteção (brancas) e fosfatizadas.

## 1 INTRODUÇÃO:

O aço carbono é um metal com grande interesse na indústria devido às suas propriedades. Porém, eles são considerados ativos, já que o contato direto com meios contendo oxigênio, água ou umidade provoca corrosão. O processo é natural, porém indesejável. Por isso, é necessária a aplicação de um mecanismo de proteção contra a corrosão, usualmente na forma de revestimentos metálicos ou não metálicos, orgânicos ou inorgânicos (1). O grande objetivo é prolongar a vida útil desses metais (2).

A fosfatização/cromatização é um processo de preparação de superfície largamente utilizado pela sua eficiência na proteção à corrosão, aumentando cerca de cinco vezes a vida do material (3). Porém o processo é altamente tóxico, produzindo quantidades apreciáveis de resíduos e efluentes. Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais, novos processos de revestimentos estão sendo desenvolvidos com alta qualidade, possíveis de competir como a fosfatização (2, 4, 5).

Os polímeros intrinsecamente condutores são fortes candidatos à substituição do processo de fosfatização/cromatização, diminuindo custos, simplificando o processo e reduzindo os problemas ambientais dos processos tradicionais (6), além de fornecerem boa resistência à corrosão (7).

Dentre os polímeros com as características necessárias para a eletrossíntese está o 5-amino-1-naftol. Este composto é bifuncional, ou seja, pode reagir tanto pelo grupamento  $-NH_2$  quanto no  $-OH$  (6,8,9,10,11,12,13,14,15). Esta característica é importante, pois pode ser um fator de melhoria no desempenho de aderência com o revestimento posterior (tinta) (11,14,16).

São conhecidos estudos com este polímero com eletropolimerização em meio ácido. Neste trabalho será estudada a viabilidade de eletropolimerização do 5-amino-1-naftol em meio básico, na formação de um filme protetor contra a corrosão.

## **2 OBJETIVOS:**

O objetivo desse trabalho consiste na obtenção e caracterização de *primers* de poli(5-amino-1-naftol) por eletrossíntese em meio aquoso básico sobre aço carbono AISI 1010 e avaliação destes revestimentos na proteção contra a sua corrosão.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

#### 3.1 Corrosão:

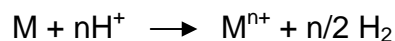
O fenômeno de corrosão atinge principalmente estruturas metálicas. Isso se deve à espontaneidade que os metais apresentam quando em contato eletrólitos, podendo estar associada a esforços mecânicos (3).

O processo corrosivo é responsável por parte dos custos envolvidos nas mais diversas atividades, seja na forma de prevenção, manutenção ou substituição de produtos que foram alterados pela corrosão, já que estruturas, além da mudança na sua aparência, apresentam perdas em propriedades mecânicas e físicas, levando a consequências que podem causar acidentes. (3,6,17).

A corrosão pode ser explicada de acordo com a reação indicada abaixo:



Trata-se de uma reação eletroquímica que normalmente ocorre na superfície do material envolvendo transferência de elétrons de valência entre as espécies químicas envolvidas. Nesse caso, M representa o metal que sofre a oxidação, chamado de ânodo. Os elétrons são transferidos para outra espécie envolvida no processo, podendo ser o meio ou outro componente químico. Este por sua vez sofre redução, ou seja, recebe os elétrons perdidos pelo metal oxidado, sendo então chamado de cátodo. Assim, os dois fenômenos formam a reação é chamada de oxirredução. A equação final de oxirredução é exemplificada abaixo (3,17):



### 3.1.1 Formas de corrosão:

A corrosão pode se apresentar de diversas maneiras entre um metal e o meio corrosivo, variando conforme sua morfologia, causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque (3).

Os tipos de corrosão podem ser os seguintes (3,6,17):

Ataque uniforme: Ocorre ao longo de toda a superfície exposta de maneira equivalente caracterizando-se pela perda uniforme de espessura. É a forma mais comum de corrosão sendo também conhecida como corrosão generalizada.

Por placas: Não ocorre em toda a extensão da peça, mas sim em regiões localizadas dessas.

Alveolar: Há produção de sulcos de fundo arredondado, semelhantes a alvéolos.

Puntiforme: Trata-se de uma corrosão bastante localizada onde pequenas cavidades (pites) se formam e se propagam ao longo da seção transversal da peça. Ocorre perda muito pequena de material, mas é capaz de provocar falhas na estrutura.

Galvânica: Ocorre quando dois metais distintos quimicamente são mantidos em contato e expostos a um eletrólito.

Fresta: É uma corrosão localizada que ocorre a partir da presença de um eletrólito estagnado (frestas, depósitos de sujeiras ou produto de corrosão) entre dois objetos permitindo que haja exaustão localizada de oxigênio.

Intergranular: Se estende ao longo de contornos de grãos de alguns materiais em determinados meios, desintegrando o material.

Seletiva: Ocorre em ligas metálicas onde apenas um constituinte é removido preferencialmente, comprometendo as propriedades do material.

Filiforme: São pequenos filamentos não profundos que descolam o material de revestimento com tintas ou metais.

Esfoliação: Apresenta-se de forma paralela a superfície, ocasionando separação de camadas contidas entre as regiões que ocorreu reação, já que o produto da corrosão é volumoso.

Sob tensão: É uma ação combinada entre a aplicação de uma tensão de tração e um meio corrosivo, necessariamente.

Fragilização por hidrogênio: Trata-se da penetração de hidrogênio atômico que se difunde em regiões de descontinuidade da rede cristalina. A partir disso, formam-se trincas que reduzem a ductilidade do material.

### **3.1.2 Mecanismos de proteção contra a corrosão:**

Partindo do princípio que a corrosão somente acontece com a presença de três componentes (metal, eletrólito e oxigênio), a eliminação de um deles evita que a corrosão aconteça. A partir disso, os mecanismos de proteção contra a corrosão se baseiam como a desaeração do eletrólito, adição de inibidores no eletrólito, revestimentos orgânicos e inorgânicos (6).

Baseado no mecanismo de revestimentos com tinta ou sistema de pintura, pode-se determinar três tipos de mecanismos de proteção (2,3):

Barreira: Nesse processo anticorrosivo o substrato e o meio são separados por uma película impermeável. A eficiência da proteção é dependente da espessura e da resistência do revestimento no meio. Essa proteção tem eficiência até que o eletrólito



alcance a base metálica, já que a impermeabilidade da película não é totalmente eficiente.

Inibição - Proteção anódica: As tintas para esse processo apresentam pigmentos inibidores, formando uma camada passiva sobre o metal, impedindo que ocorra a corrosão. Essas tintas são usadas como tintas de fundo. Os pigmentos mais comuns usados são o zarcão, os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco.

Eletroquímico – Proteção catódica: Para esse tipo de proteção, a tinta apresenta a adição de elementos (zinco) em grande quantidade a fim de proteger o metal base, já que estes elementos são anódicos em relação à base metálica e, portanto, conferem proteção anticorrosiva.

### **3.2 Polímeros intrinsecamente condutores (PICs):**

Os polímeros são materiais conhecidos por serem maus condutores de eletricidade devido à ausência de elétrons livres necessários para a condução (17). Porém, nos últimos anos estão sendo sintetizados polímeros condutores com condutividade elétrica compatível com condutores metálicos (2,17). Alguns exemplos de polímeros condutores podem ser vistos na Figura 1 abaixo (18).

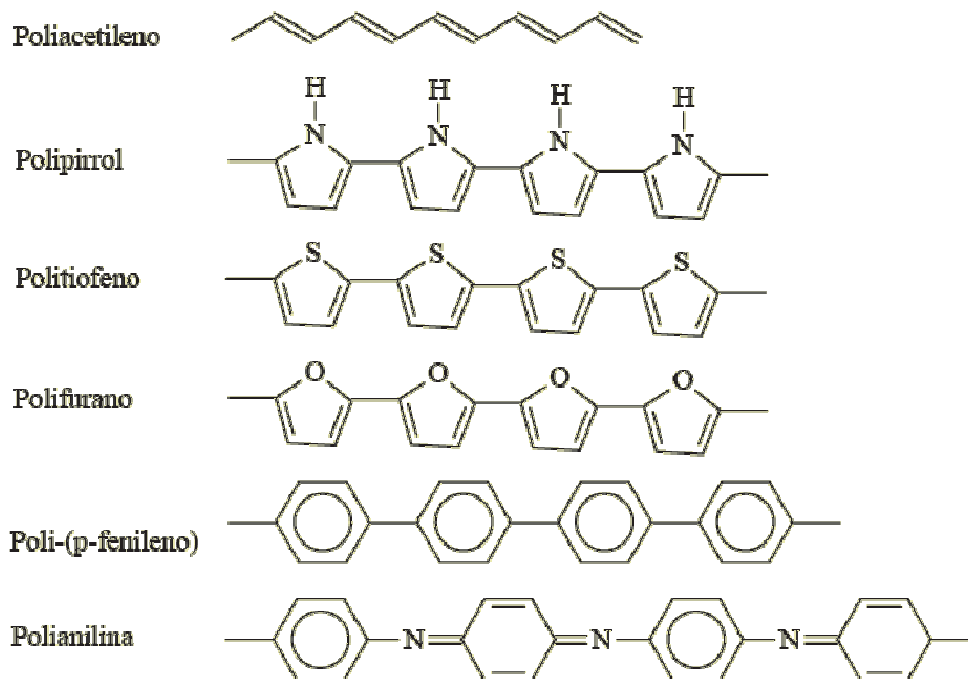


Figura 1: Exemplos de polímeros condutores.

Os PICs são estruturas formadas por longas cadeias poliênicas com ligações duplas conjugadas com carga deslocalizada, ou seja, constituída de ligações duplas e simples alternadas contendo elétrons  $\pi$ . É através do sistema  $\pi$  conjugado que a corrente elétrica é conduzida (19,20,21).

Para terem características condutoras, os PICs precisam ser convertidos através de dopagem. A dopagem pode ser via oxidação ou redução, sendo a dopagem oxidativa a mais comum. Este estado é reversível e é obtido pela aplicação de potencial (2,8,9,18,19). O processo envolve a remoção de elétrons da cadeia polimérica (estado oxidado – dopagem tipo p) ou adição de elétrons na cadeia polimérica (estado reduzido – dopagem tipo n) (19).

Foi observado que a maioria dos polímeros condutores podem ser eletroquimicamente produzidos pela oxidação anódica, permitindo que um filme possa ser obtido diretamente sobre a superfície do material base (19).

Os PICs podem proteger substratos metálicos por efeito de passivação, sendo pela produção de uma camada passivante proveniente da reação do polímero com o

substrato, ou pela capacidade natural desses materiais em preservar a camada natural de óxidos passivantes do metal (22).

Além de passivantes, essa classe de polímeros pode ser usada em: baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores, biossensores, diodos emissores de luz, proteção ativa à corrosão, blindagem (19,20).

Os PICs são, portanto, materiais que possibilitam combinar propriedades intrínsecas dos polímeros com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos metais e semicondutores (20).

### **3.2.1 Síntese dos PICs:**

A obtenção dos PIC pode ocorrer via oxidação química ou eletroquímica dos monômeros.

A síntese química ocorre através da reação do monômero com um agente oxidante em um meio conveniente. É preciso que o agente oxidante seja capaz de produzir um potencial de oxidação igual ou maior ao exigido para a reação de polimerização de cada monômero.

Após a reação o produto é filtrado, lavado e purificado. Através dessa síntese é possível obter grandes quantidades do polímero (2,6).

Para a síntese eletroquímica o monômero é oxidado em uma célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho). Os eletrodos são colocados em um eletrólito adequado onde são submetidos à aplicação de um potencial ou de uma intensidade de corrente capaz de produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero. Através disso é formado um filme sobre os eletrodos (6). A grande vantagem da eletropolimerização é a capacidade de controlar a quantidade de polímero depositada, ou seja, a espessura é dependente da densidade de corrente e do tempo de síntese (6,10).

Por esse método, o PIC já é obtido sobre a superfície em forma de um filme aderido (2).

### 3.2.2 Poli(5-amino-1-naftol) – (PAN):

O poli(5-amino-1-naftol) pertence à família das naftilaminas substituídas que apresentam dois grupos funcionais ( $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ ) ambos eletrooxidáveis (6,8,9,10,11,12,13,14).

O monômero que dá origem ao PAN é o 5-amino-1-naftol, que tem sua estrutura esquematizada na Figura 2 (6):

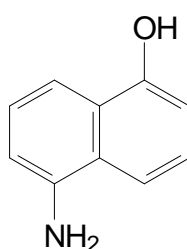


Figura 2: Estrutura química do monômero 5-amino-1-naftol.

O monômero apresenta-se na forma de pó de cor roxa. Este é solúvel em solventes orgânicos como o metanol (9).

A polimerização pode ocorrer por duas vias. Se o meio usado for básico, a polimerização ocorre pela oxidação do grupo  $-\text{OH}$ , formando assim uma estrutura poli(óxido naftaleno). Se o meio for ácido, a eletrossíntese ocorre com a oxidação do grupo  $-\text{NH}_2$  (8,12,14,23). No segundo caso o acoplamento pode ocorrer na posição para ou orto, sem afetar o grupo  $-\text{OH}$  (8,24). Para o PAN obtido em meio ácido, a estrutura geral proposta consiste na alternância de ligações entre o N-H-C (grupamento amina) e ligações entre N=C (grupamento imina) sem a interferência do grupo  $-\text{OH}$ .

A presença do grupo livre  $-\text{OH}$  é muito importante para a finalidade de proteção à corrosão, já que é possível combinar este grupo com outros grupos funcionais que possam estar presentes na pintura posterior. Isso melhoraria o desempenho do sistema de proteção por causa da compatibilidade sinérgica entre as duas camadas (11,14,16).

Estudos mostram que este polímero apresenta excelentes propriedades como um *primer* evitando a corrosão de aços carbono (11), e também em aplicações de eletrônica molecular devido à sua alta estabilidade química e semi-condutividade (16).

### 3.2.2.1 Espectro de infravermelho do monômero 5-amino-1-naftol:

O espectro de infravermelho do monômero 5-amino-1-naftol mostrado na Figura 3:

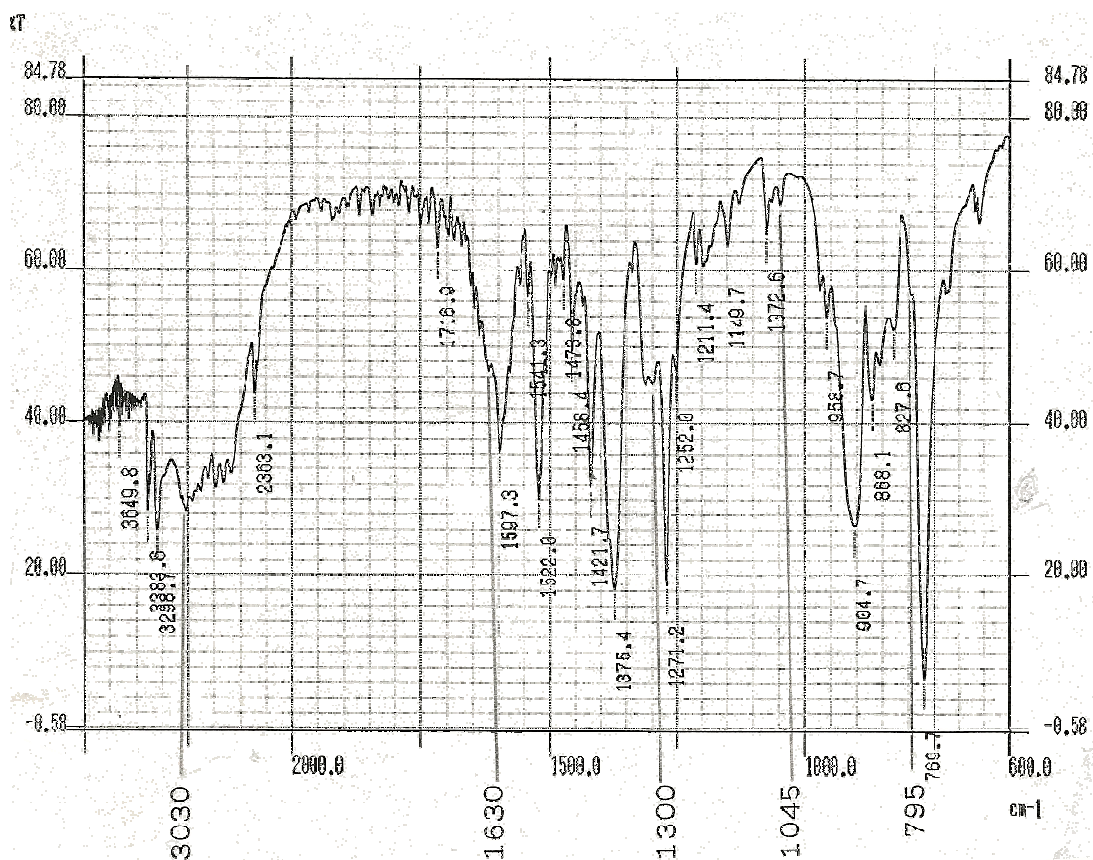


Figura 3: Espectro de infravermelho do monômero 5-amino-1-naftol (24).

As indicações das bandas características presentes no FTIR do monômero são listadas abaixo na Tabela 1 (24):

Tabela 1: Relação entre o número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente das bandas que identificam o 5-amino-1-naftol.

Vibração	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Estiramento C-N	1374 e 1297
Estiramento N-H	3374 e 3302
Ligação O-H	3030
Estiramento da ligação C-O	1074 e 1046
3 hidrogênios adjacentes	796 e 768

### 3.2.2.2 Mecanismo de polimerização do PAN:

A eletropolimerização do poli(5-amino-1-naftol) mais citada é demonstrada via reação do grupo -NH<sub>2</sub>, sendo que o grupo -OH não intervém na polimerização (10,11,23,24,25). Estudos qualitativos indicam que o anel que contém o grupo funcional -NH<sub>2</sub> é mais reativo do que o anel que contém o grupo -OH, indicando assim que a reação de polimerização acontece pelo grupo mais reativo (9).

A proposta para a polimerização do 5-amino-1-naftol envolve o mecanismo de ligação entre dois radicais cátions provenientes da oxidação anódica do monômero (6,24).

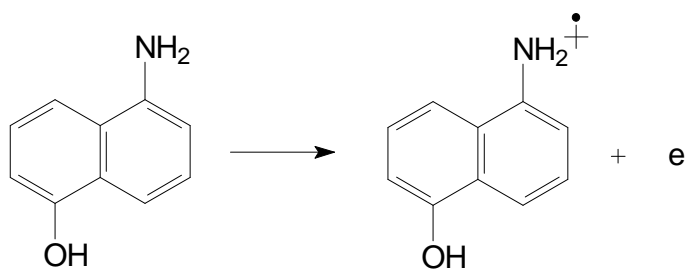


Figura 4: Mecanismo proposto para a oxidação anódica do PAN.

A partir do radical cátion obtido na oxidação, algumas formas mesoméricas são obtidas, e a ligação de duas destas formas permite a obtenção da estrutura da Figura 5:

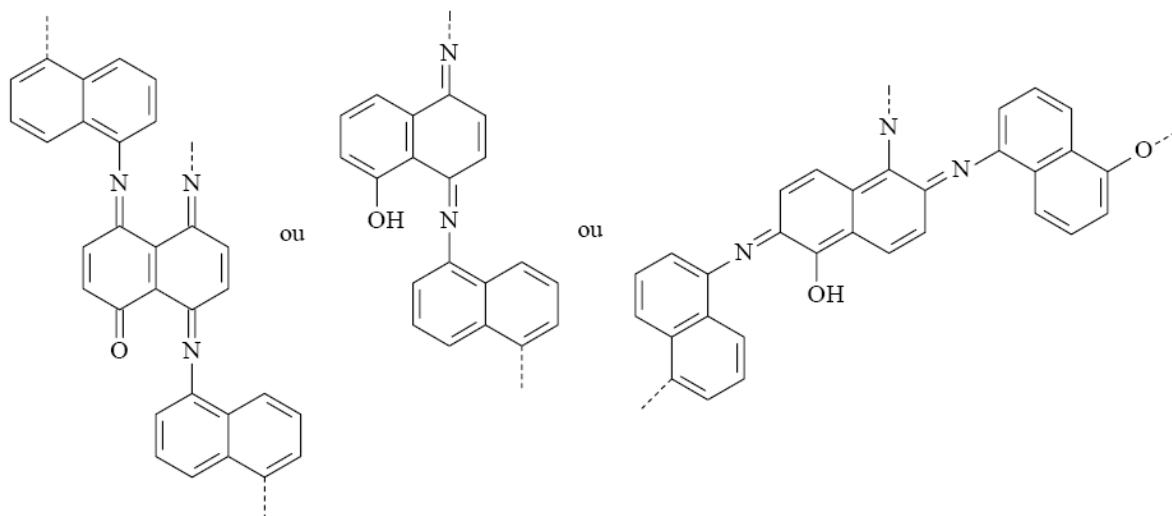


Figura 5: Estruturas químicas propostas para a eletropolimerização do PAN (9).

Com isso, a estrutura obtida para o PAN é esquematizada na Figura 6, sendo uma estrutura tipo polianilina, cuja ligação acontece majoritariamente via *para* do grupo amina (-N-H-C) (6,22,23):

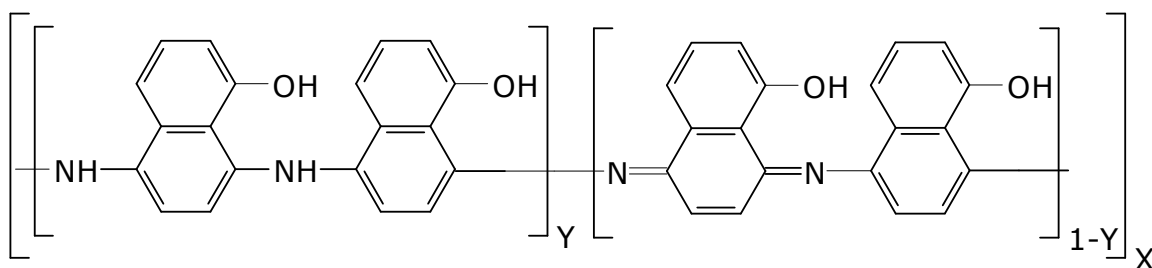


Figura 6: Estrutura proposta para o PAN do tipo polianilina.

Outro mecanismo é também recentemente citado para a estrutura do PAN. É citado como uma estrutura que coexiste com a estrutura acima citada. O processo proposto acontece via acoplamento *orto*, formando uma estrutura tipo escada, contendo heterociclos de nitrogênio (11,23).

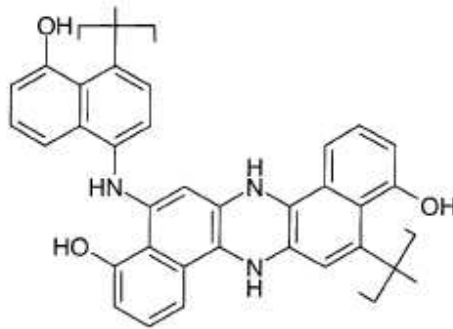


Figura 7: Estrutura proposta para o PAN do tipo escada.

Alguns estudos mostram que o comportamento eletroquímico depende fortemente da natureza química da solução onde o filme foi depositado. Em estudos com soluções ácidas a melhor resposta ocorreu em ácidos inorgânicos como HCl e HClO<sub>4</sub>, sendo menor em ácidos orgânicos como ácido canforsulfônico (HCSA) (11).

### 3.2.3 Eletrossíntese dos PICs sobre metais oxidáveis:

A eletrossíntese de filmes sobre eletrodos de metais oxidáveis como ferro, alumínio e zinco apresenta dificuldades, já que a região dos potenciais onde ocorre a oxidação dos monômeros de PIC pode ocorrer a oxidação do metal, sendo essa dissolução importante no sistema. Em virtude disso, algumas alternativas são indicadas, entre elas cita-se a escolha conveniente do meio. Em metais passiváveis como o aço carbono é possível escolher um meio e uma faixa de potencial que o metal se mantenha passivo e que ao mesmo tempo seja igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero (2,6).

### 3.2.4 Os PICs e a proteção contra a corrosão (6):

Alguns parâmetros devem ser considerados importantes para a proteção contra a corrosão no uso de polímeros condutores:

- a aderência do polímero sobre o substrato;



- a morfologia do filme no que diz respeito à compacidade, homogeneidade, espessura; de forma a isolar o substrato por mecanismo de barreira;
- a estrutura do monômero.

Os filmes de PIC são geralmente formados a partir de polímeros constituídos de moléculas aromáticas com presença de hetero-átomos, que já são usados em inibidores de corrosão.

No uso de PICs, o mecanismo de proteção à corrosão apresenta características próprias. O filme em meio corrosivo apresenta poros onde há contato entre o meio e o metal, formando uma pilha onde o polímero é reduzido e o metal oxidado. Para isso há dois casos possíveis:

#### **3.2.4.1 Metal passivável coberto por PIC:**

Nesse caso, o polímero se reduz a um potencial onde há formação de uma camada de óxido protetora sobre o metal, já que esse é passivável. A camada se renova quando a superfície for deteriorada.

#### **3.2.4.2 Metal não passivável coberto por PIC:**

Para essa condição, o metal somente é protegido se o polímero apresentar um efeito efetivo de barreira sobre o metal. Caso contrário, a camada de óxido formada não passiva, sendo a polarização do polímero insuficiente para proteger o metal. O mesmo caso serve para quando o potencial do par redox do polímero for inferior ao potencial mínimo de passivação do metal.

#### **3.2.5 PIC protegendo o ferro:**

Em meio aquoso, o ferro apresenta uma grande área do diagrama de Pourbaix (Figura 8) envolvendo diferentes valores de pH onde há formação de uma camada de óxido estável e passivante (2,6).

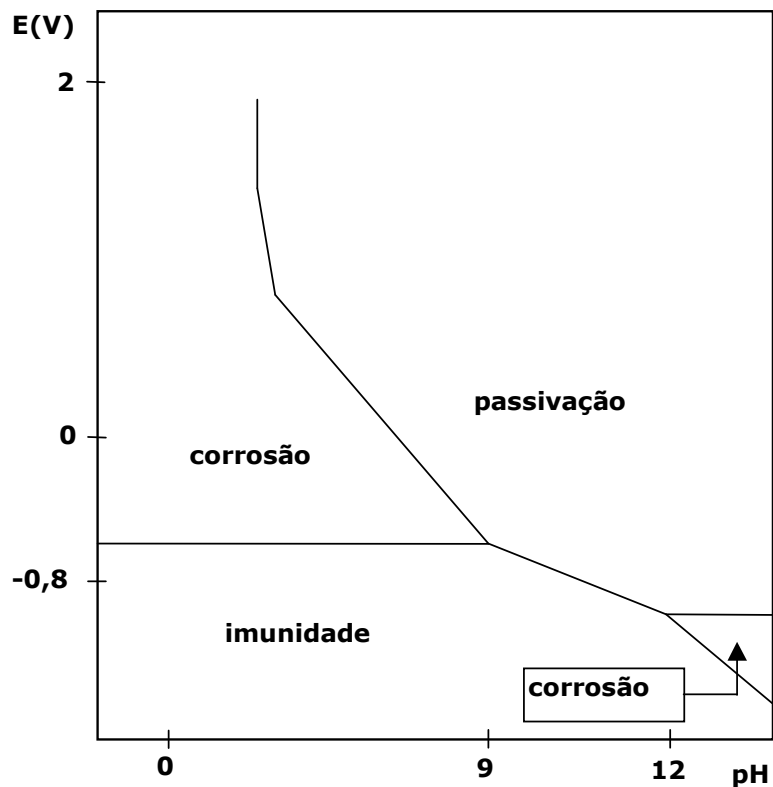


Figura 8: Diagrama de Pourbaix para o ferro em meio aquoso.

Quando o polímero apresentar potencial do par redox maior do que o potencial necessário para a formação da camada de óxido passivante no pH do meio que está sendo feito a eletrossíntese, o metal estará protegido pela camada de polímero que conservará a camada de óxido formada (2,6).

### 3.2.6 PICs como substitutos da fosfatização:

A fosfatização/cromatização é um processo químico realizado pela imersão de peças metálicas em soluções de fosfatos diácidos de zinco, ferro ou manganês. Isso promove a formação, sobre o metal imerso, de uma película de fosfatos dos metais que apresenta elevada resistência à corrosão, servindo de excelente base para pintura. Isso faz com que esse processo seja largamente usado e o mais adequado para o tratamento de superfícies metálicas na prática industrial (1,2). No entanto, o processo

gera grande volume de resíduos, uma lama, que não é ecologicamente viável, provocando sérios impactos ao ambiente (2,4).

O emprego de polímeros condutores apresenta-se como uma alternativa à fosfatização. Estes possuem potencial para substituir o processo anterior reduzindo, principalmente o impacto ambiental, além da formação do filme ocorrer diretamente e com espessura controlada sobre o metal (26).

## **4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:**

### **4.1 Obtenção do filme:**

#### **4.1.1 Monômero:**

Para a obtenção do filme foi utilizado o monômero 5-amino-1-naftol 97%, marca Aldrich.

#### **4.1.2 Eletrólito:**

Foram usados  $\text{KNO}_3$  PA Nuclear e álcool etílico 99,5% CRQ. A solução foi preparada em água deionizada.

#### **4.1.3 Eletrodos:**

O sistema usado para a obtenção do *primer* de PAN consistiu em quatro eletrodos em uma célula com único compartimento, sendo um eletrodo de trabalho, dois eletrodos auxiliares e um eletrodo de referência.

Os eletrodos de trabalho foram placas de aço carbono (AISI 1010) de 100x50x1 mm. Cada peça passou por processo com desengraxante Soloclean 619 L usando solução 5% p/v em temperatura de 55°C por 15 minutos, seguidas de lavagem com água deionizada e secagem com jato de ar.

Os eletrodos auxiliares foram placas feitas de aço inoxidável 316L comercial. O eletrodo de referência usado foi um eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) Analion.

#### 4.1.4 Equipamento eletroquímico:

A síntese eletroquímica dos filmes de PAN e os estudos eletroquímicos foram feitos utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302.

#### 4.1.5 Voltametria cíclica:

A voltametria cíclica é feita através de uma varredura linear de potencial de um valor  $E_1$  até  $E_2$  numa velocidade  $v$ . Assim que o potencial  $E_2$  é alcançado, o sentido da varredura é invertido mantendo a mesma taxa até alcançar o potencial  $E_1$ . Em função do potencial aplicado é registrada a corrente correspondente do sistema. São observados picos de corrente que devido à forma como eles aparecem e desaparecem quando os limites de potenciais ou a velocidade de varredura são variados permite determinar a relação entre os processos.

No estudo do uso da voltametria cíclica para a formação de camadas passivantes sobre o metal, a corrente primeiramente aumenta conforme ocorre a varredura de potencial, indicando que o filme passivante está crescendo. A corrente então cai rapidamente quando o metal passiva. Assim que a varredura é invertida, a camada passivante pode ser removida totalmente, parcialmente ou não pode ser removida da superfície eletródica. O processo de remoção da camada passivante é dependente da reversibilidade química do sistema. A partir do voltamograma é possível conhecer o mecanismo de formação de filmes passivantes.

Porém, alguns problemas experimentais relacionados à técnica precisam ser levados em consideração durante a análise de resultados:

*Efeitos do carregamento da dupla camada:* a corrente do sistema possui duas combinações: uma referente aos processos faradaicos (transferência de carga) e uma devido aos processos capacitivos (carregamento da dupla camada elétrica).

Os processos capacitivos são representados por:

$$I_{\text{capacitiva}} = Cv$$

Isso mostra que em baixas velocidades,  $I_{\text{capacitiva}}$  pode ser desprezada quando comparada com a  $I_{\text{faradaica}}$ . Porém, em altas velocidades, a contribuição capacitiva deve ser considerada, pois provoca distorções nos voltamogramas.

*Queda ôhmica  $IR_u$* : o valor aplicado entre o eletrodo de trabalho e a ponta do Luggin sofre uma redução, que corresponde à queda ôhmica, ou seja, o valor real da voltagem fica em  $E - IR_u$ . Como consequência, a altura dos picos tendem a diminuir e a separação entre os picos aumentar. Portanto, cuidados devem ser tomados para garantir que a queda ôhmica não afetará o sistema (2).

#### **4.1.6 Potencial constante:**

A formação de filmes de PIC pode ser feita a partir de uma densidade de corrente constante ou um potencial constante. Para isso a escolha do potencial foi baseada na resposta da voltametria cíclica no intervalo onde o eletrólito passivava o metal base.

#### **4.2 Revestimento com tinta:**

As amostras destinadas aos testes de aderência e ensaios acelerados de corrosão foram revestidas com esmalte sintético Suvinil via *dip coating* com velocidade de imersão e elevação de 420 mm/minuto, tempo de imersão de 5 segundos e secadas em temperatura ambiente por 72 horas. Além disso, foram revestidas com a tinta peças fosfatizadas e sem o *primer* para comparação dos resultados posteriores.

#### **4.3 Caracterização:**

##### **4.3.1 Análise espectroscópica:**

###### **4.3.1.1 Espectroscopia de infravermelho:**

O uso do espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer foi usado para identificação da composição do filme formado sobre uma amostra de aço carbono com voltametria cíclica 90 ciclos.

#### **4.3.2 Morfologia:**

As peças utilizadas para a análise de MEV tinham 450 mm<sup>2</sup> e foram lixadas na sequência de lixas de 180 a 1200 mesh e em seguida polidas com alumina 1 µm. As peças então foram recobertas pelo polímero condutor com voltametrias cíclicas de 10 e 20 ciclos e de potencial constante de 5, 10 e 20 minutos.

O *primer* de PAN foi observado por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL 5800 no Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS.

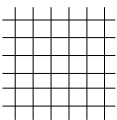
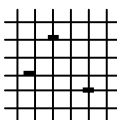
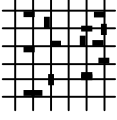
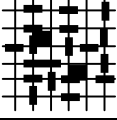
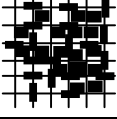
#### **4.3.3 Espessura:**

Todas as amostras passaram por medidas de espessura da camada de revestimento sobre o aço com o auxílio do equipamento Dualscope MP20 – Fisher.

#### **4.3.4 Aderência:**

Os filmes formados sobre o substrato de aço carbono com *primer*, com fosfato e branco (sem revestimento) e pintados foram submetidos ao teste de aderência que segue a norma ABNT NBR 11003/1990, consistindo em cortar o filme 6 vezes em ângulo reto, aplicando uma fita adesiva, pressionando bem sobre os corte e puxar rapidamente. A avaliação da quantidade de filme arrancada segue o código da Tabela 2:

Tabela 2: Classificação do grau de aderência conforme NBR 11003

Grau de aderência	Descrição da fita após destacá-la	Imagem
Gr <sub>0</sub>	Nenhuma área da película destacada.	
Gr <sub>1</sub>	Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr <sub>2</sub>	Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr <sub>3</sub>	Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	
Gr <sub>4</sub>	Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada	

#### 4.3.5 Ensaios de corrosão acelerada:

Os corpos de prova revestidos com o polímero condutor e posteriormente pintados foram avaliados por ensaio de corrosão acelerada em névoa salina. O teste é comparativo e, portanto, foram feitas com as peças tratadas com o polímero condutor, fostatizadas de zinco e apenas pintadas.

No ensaio de névoa salina (*salt-spray*) uma solução de cloreto de sódio (5% em massa), temperatura de  $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , com pH entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97% simula condições encontradas em ambientes marítimos. As amostras são posicionadas na câmara de ensaio com um ângulo de  $30^{\circ}$ , seguindo a



norma ASTM B117-2003, e utilizando o equipamento Bass. As amostras foram deixadas expostas durante 336 horas.

Com esse ensaio foi possível avaliar densidade de bolhas, tamanho de bolhas e grau de enferrujamento. Para todos os parâmetros, o grau variou entre 0 e 5.

#### 4.3.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):

A EIE é o estudo da resposta à aplicação de um potencial ou corrente em um sistema a fim de perturbar com pequena amplitude. Consiste, mais comumente, em variar o potencial (E) e medir a variação da corrente (i). Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da resposta da corrente. A impedância (Z) corresponde à relação temporal entre o potencial e corrente correspondente, já que Z é definida como a relação entre E e i.

A impedância é a medida da capacidade de um circuito de resistir à passagem de corrente elétrica, com dependência da frequência.

A representação da impedância é dada através de diagramas de Nyquist e Bode. Nestes diagramas os valores experimentais  $Z''$  e  $Z'$  são representados no gráfico  $Z''$  versus  $Z'$ . O gráfico consiste em um semicírculo de raio  $0,5R_p$  e centro em  $R_e + 0,5R_p$ , sendo  $R_p$  a resistência de polarização e  $R_e$  a resistência do eletrólito (Figura 9).

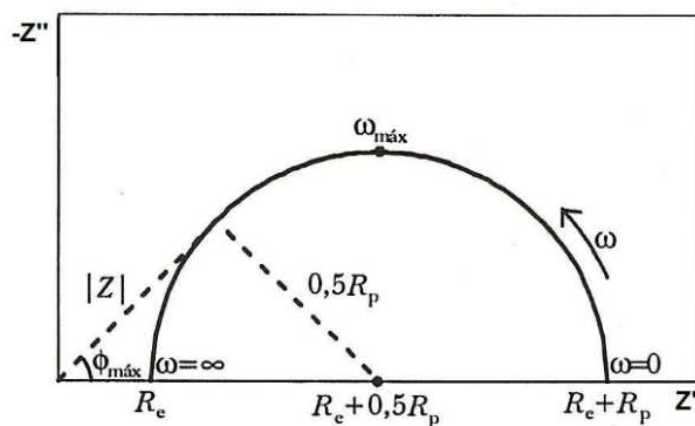


Figura 9: Representação do diagrama de Nyquist.

Os pontos são medidos em função da frequência angular ( $\omega$ ) que vai se deslocando conforme o semicírculo descrito partindo da direita para a esquerda, ou seja, parte do valor em  $Z'$  correspondente ao somatório das resistências do eletrólito e da polarização até outro ponto no mesmo eixo ( $Z''= 0$ ) correspondente ao valor de  $R_e$  (2).

A capacitância e a resistência dos filmes de polímero condutor foram obtidas a partir das medidas de impedância eletroquímica referente ao diagrama de Nyquist.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram feitos com o potenciostato Autolab PGSTAT 302 e o programa FRA versão 4.9.004 em potencial de circuito aberto. O eletrólito usado foi uma solução de NaCl 0,1M e um fio de platina como contra-eletrodo.

O teste consistiu na aplicação de uma perturbação senoidal de amplitude (A.C.) de 5 mV com varredura de frequência desde 10 KHz até 10 mHz.

As amostras analisadas foram preparadas a partir de voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos, potencial constante 5, 10 e 20 minutos, fostatizada e peça branca. Os testes feitos seguiram os tempos de testes de 5 minutos, 48, 120 e 168 horas de imersão.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:**

### **5.1 Eletrossíntese do filme de PAN:**

O eletrólito usado foi uma solução aquosa de  $\text{KNO}_3$  0,1M com ajuste de pH fixado em 9 com solução saturada de KOH. Nesta solução foram adicionados 5% de uma mistura composta pelo monômero dissolvido em álcool etílico 99,5%. A quantidade de monômero seguiu a molaridade de 0,00314 mol/L em álcool, contendo no eletrólito 0,05% de monômero. A solução foi colocada durante 30 minutos no ultrassom para homogeneização.

#### **5.1.1 Comportamento eletroquímico do aço carbono:**

Com a finalidade de avaliar o comportamento eletroquímico do eletrólito contendo Nitrato de Potássio 0,1M e 5% de uma solução de álcool etílico e monômero sobre o substrato foi obtido o voltamograma de resposta à varredura de potencial entre -1 e +1,5 V a 20 mV/s (Figura 10).

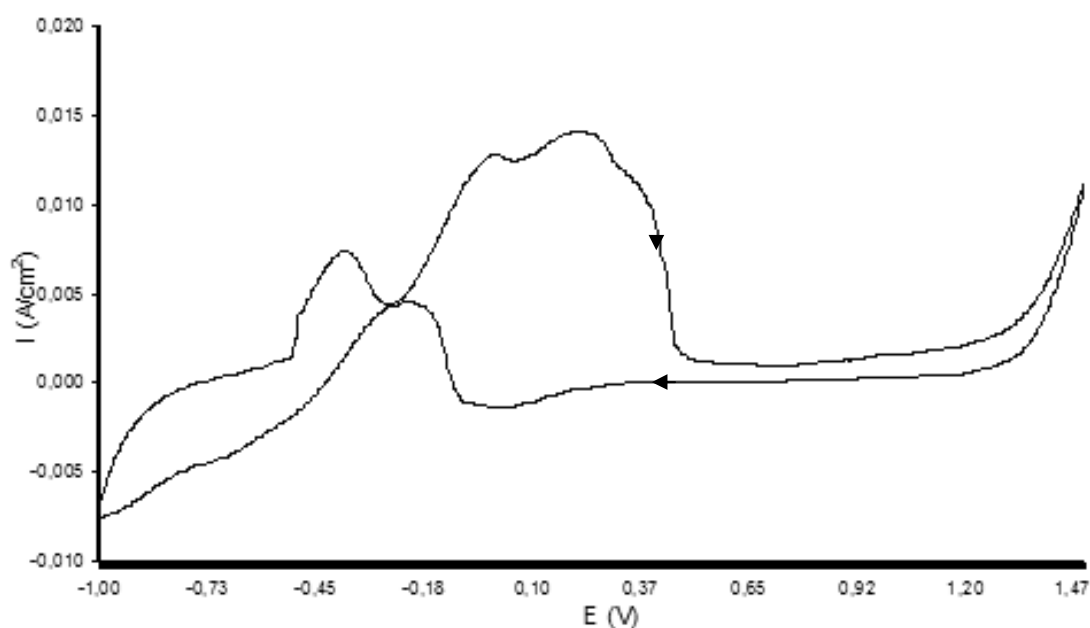


Figura 10: Voltamograma obtido do aço AISI 1010 em Nitrito de Potássio 0,1M com 5% de álcool etílico entre -1 e +1,5 V a 20 mV/s.

Iniciando a varredura em -1 V, o primeiro pico anódico indica a região onde o aço carbono encontra-se no estado ativo e, portanto, é dissolvido. A partir do potencial +0,5 V ocorre a passivação com formação de uma camada de óxidos férricos. Aumentando o potencial o aço continua passivo até aproximadamente +1,2 V, onde ocorre a transpassivação, com evolução de oxigênio.

Na varredura reversa a passivação do substrato se mantém até -0,1 V aproximadamente, onde um novo pico anódico aparece indicando a destruição do filme de óxido passivante.

Portanto, o aço carbono mostrou ser passivável na região entre +0,5 e +1,2V. A Figura 11 comprova que nessa faixa de potencial, o substrato é passivável para o eletrólito usado ( $\text{KNO}_3$  0,1M em água + 5% de álcool etílico).

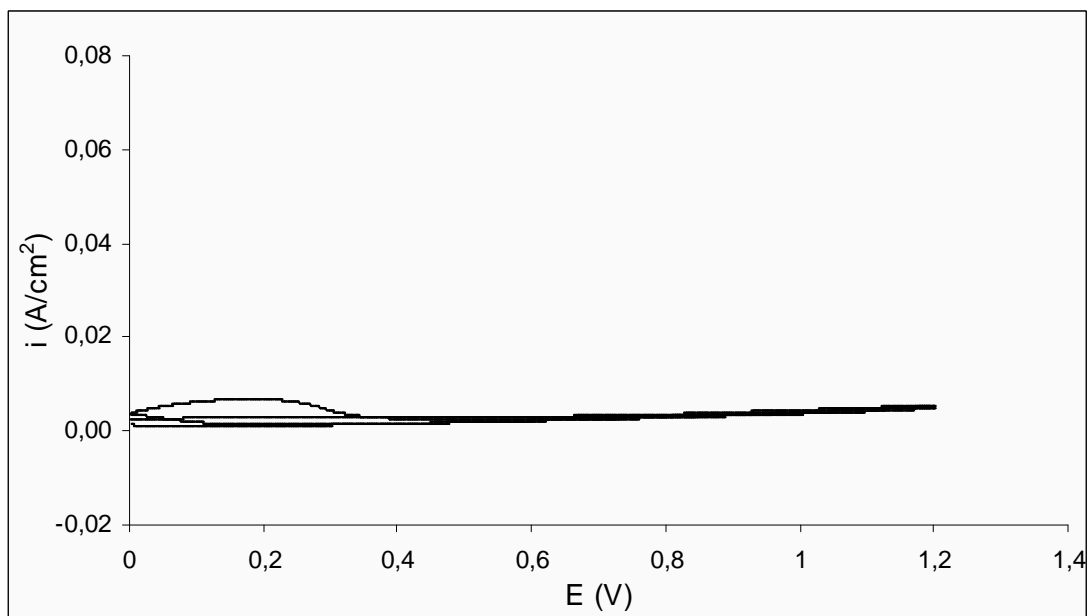


Figura 11: Voltamograma obtido em Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de álcool etílico entre 0 e +1,2 V a 20 mV/s em aço carbono AISI 1010.

Dentro dessa faixa o potencial escolhido para as eletropolimerizações via potencial constante foi de +0,9 V.

### 5.1.2 Eletrossíntese por voltametria cíclica:

Para a obtenção dos *primers* de PAN, foram feitas voltametrias cíclicas de 10 e 20 ciclos. Os potenciais limites foram 0 e +1,2 V com velocidade de 20 mV/s. Estes valores correspondem à faixa onde o eletrólito é passivante para o metal base. Os voltamogramas abaixo mostram o ciclo de formação do *primer* de PAN por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos, respectivamente.

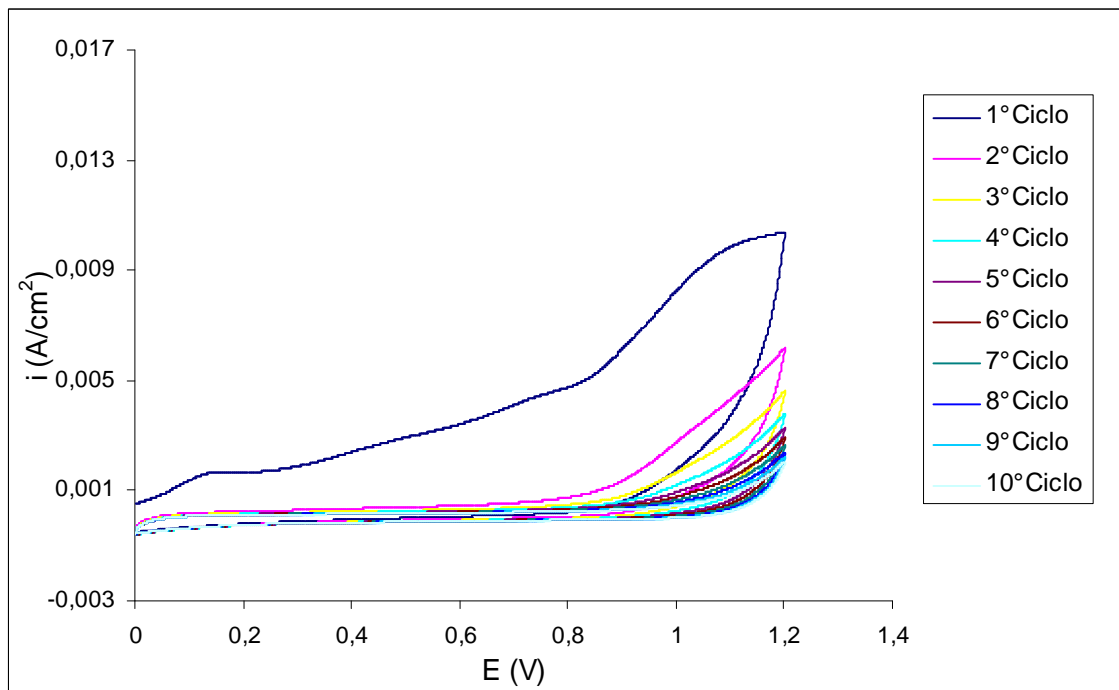


Figura 12: Voltamograma cíclico da formação do PAN entre 0 e +1,2 V sob eletrodo de aço carbono com 10 ciclos. Meio, KNO<sub>3</sub> 0,1M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol.

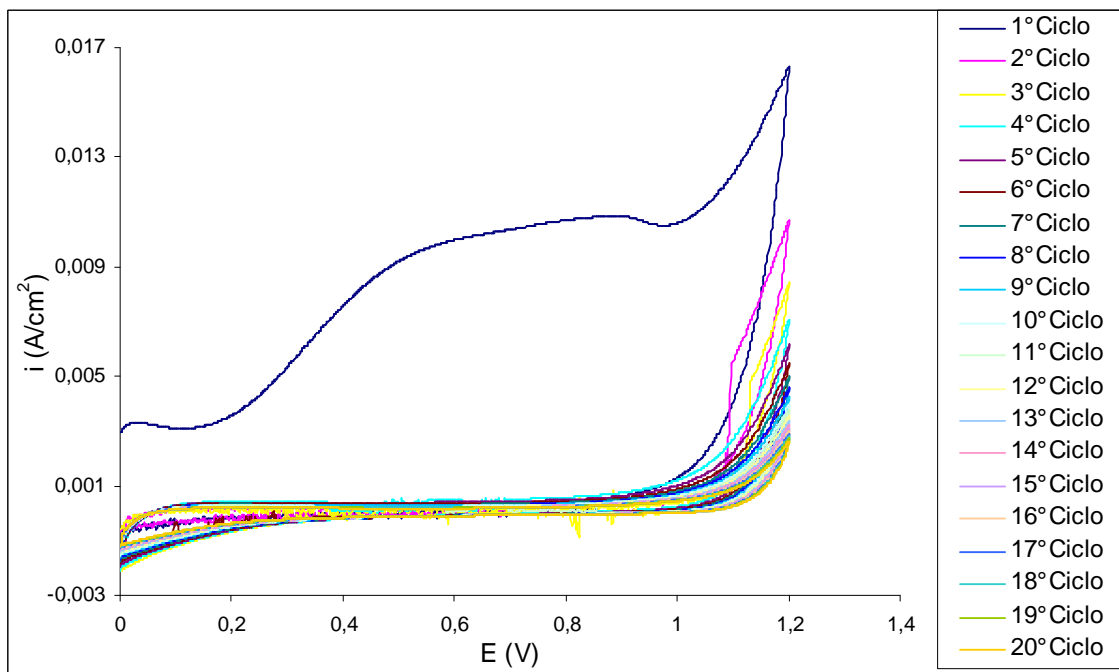


Figura 13: Voltamograma cíclico da formação do PAN entre 0 e +1,2 V sob eletrodo de aço carbono com 20 ciclos. Meio, KNO<sub>3</sub> 0,1M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol.

Na primeira varredura um pico anódico é observado que corresponde à oxidação do 5-amino-1-naftol. Nos ciclos seguintes, este pico desaparece. Isso é válido tanto para a voltametria de 10 ciclos quanto para a de 20 ciclos.

A redução da corrente ao longo dos ciclos confirma que há formação do *primer* de PAN sobre o metal base que reduz a densidade de corrente que chega ao substrato devido ao aumento da espessura da camada formada.

Para esse sistema de eletrossíntese não há presença do par redox definido, mostrando que o filme formado não é condutor devido ao meio básico.

### 5.1.3 Eletrossíntese por potencial constante:

A eletrossíntese foi conduzida impondo-se um potencial de +0,9 V durante cinco, dez e vinte minutos em meio de Nitrato de Potássio 0,1 M com adição de 5% de uma solução contendo álcool etílico e o monômero de trabalho. A Figura 14 abaixo mostra as curvas amperométricas obtidas.

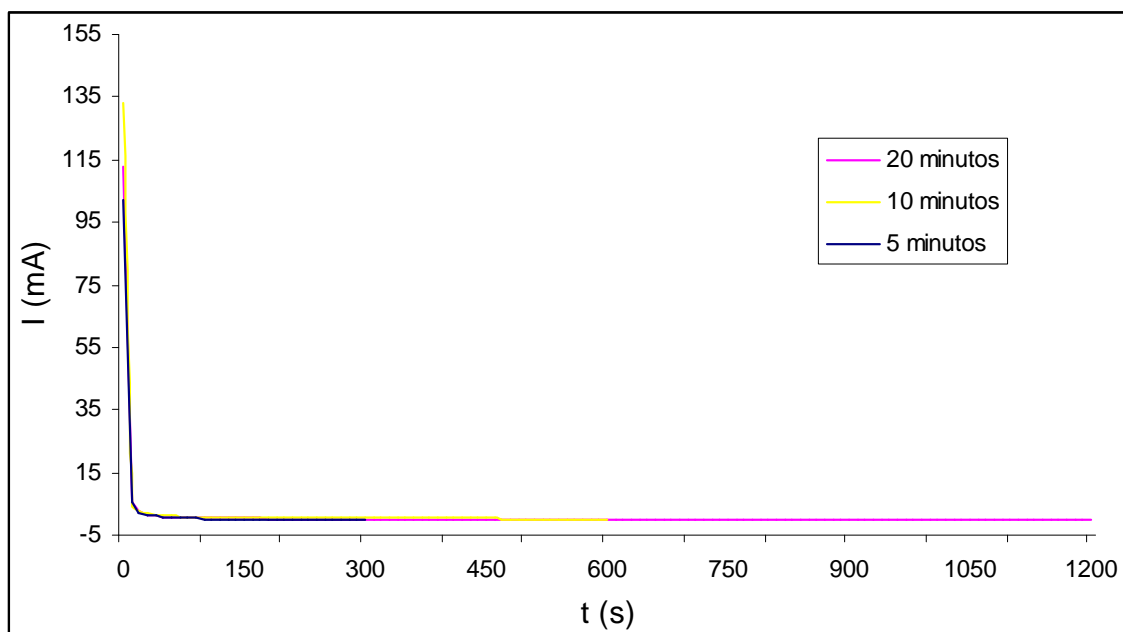


Figura 14: Curvas amperométricas obtidas em Nitrato de Potássio 0,1M com adição de 5% de solução contendo álcool etílico e monômero a +0,9 V por 5 minutos; 10 minutos e 20 minutos.

Os gráficos mostram a diminuição da corrente com o tempo. Nos primeiros instantes temos um máximo de corrente na presença do monômero. Ao longo do tempo, possivelmente devido à formação e crescimento do *primer* de PAN, a corrente reduz devido à diminuição da oxidação e do trânsito de elétrons (i).

A redução da corrente é válida para as três amperometrias.

## 5.2 Caracterização do filme de PAN:

### 5.2.1 Aparência dos filmes:

Os filmes obtidos por voltametria cíclica e potencial constante apresentaram aspecto uniforme e homogêneo sobre o substrato, como pode ser visto na Figura 15:

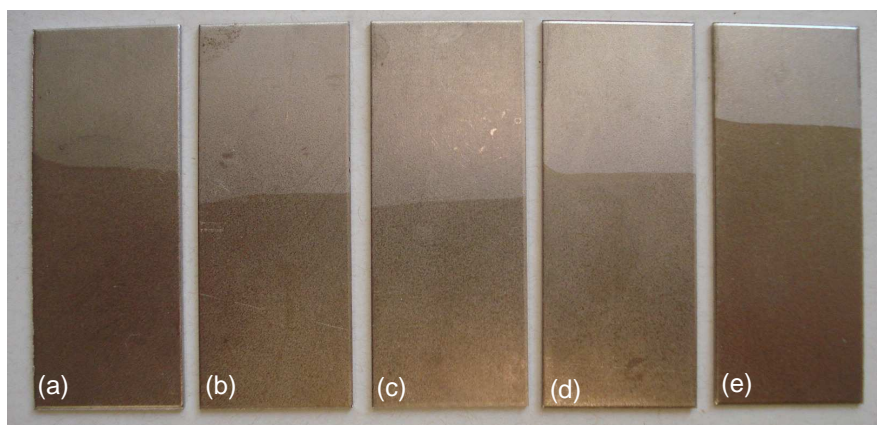


Figura 15: Filmes obtidos sobre aço carbono AISI 1010 em  $\text{KNO}_3$  + 5% de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol por potencial constante por (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 20 min e por voltametria cíclica com (d) 10 ciclos e (e) 20 ciclos.

### 5.2.2 Análise FTIR dos filmes:

O espectro de FTIR de um filme de PAN formado sobre o substrato de aço carbono por voltametria cíclica entre 0 e +1,2 V em meio alcalino  $\text{KNO}_3$  com 5% de uma solução contendo álcool etílico e monômero é mostrado na Figura 16:



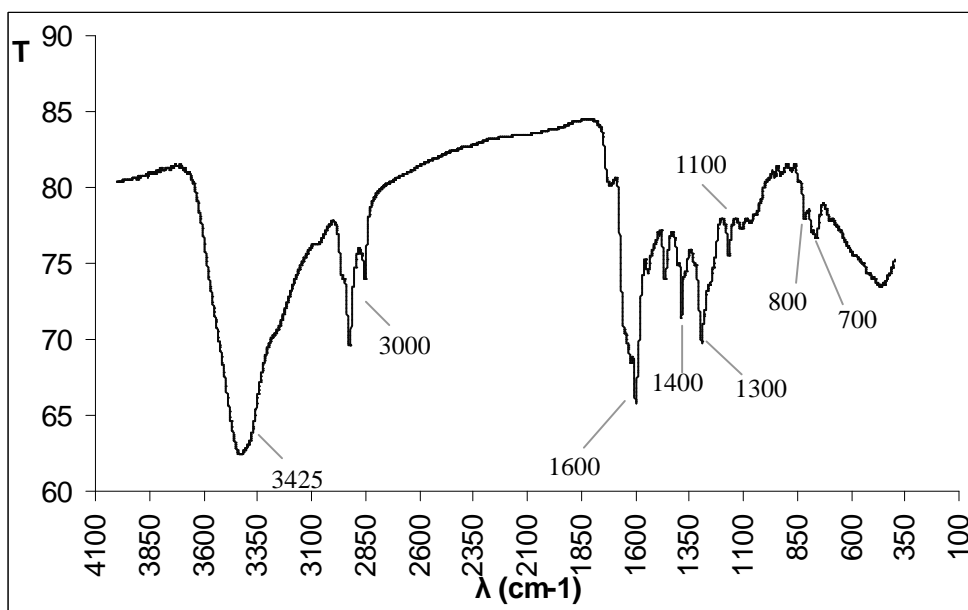


Figura 16: Espectro de infravermelho do filme de PAN obtido sobre o aço carbono por voltametria cíclica em  $\text{KNO}_3$  + 5% de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol entre 0 e +1,2 V.

O espectro mostra uma banda de absorção forte e larga em  $3425 \text{ cm}^{-1}$  que caracteriza a presença de amina primária ( $-\text{NH}_2$ ), do grupo  $-\text{OH}$  e também da imina ( $-\text{C}=\text{N}-$ ). Já as bandas na região de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , indicam as ligações C-H. A região que compreende a banda  $1600 \text{ cm}^{-1}$  caracteriza as ligações do anel aromático e a região da banda  $1100 \text{ cm}^{-1}$  é relacionada à presença de éter (C-O-C). A presença da amina primária é também mostrada nas bandas em  $1300$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, as bandas em  $760$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  correspondem aos três hidrogênios adjacentes e  $800 \text{ cm}^{-1}$  aos dois hidrogênios adjacentes que somente aparecem agora devido à polimerização.

A partir desse resultado não é possível prever a forma como ocorreu a polimerização para o 5-amino-1-naftol em meio básico. Há indícios da polimerização via grupo  $-\text{OH}$ , mas a banda característica não é intensa. Assim como há bandas que se relacionam com os grupamentos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{C}=\text{N}-$ , indicando uma possível mistura entre a polimerização via  $-\text{OH}$  e via  $-\text{NH}_2$ . A análise via FTIR não foi conclusiva sobre qual a via de polimerização para o sistema.

### 5.2.3 Morfologia do *primer* de PAN:

As imagens de MEV obtidas para os revestimentos de PAN revelaram a formação de um fino filme compacto e homogêneo sobre o substrato.

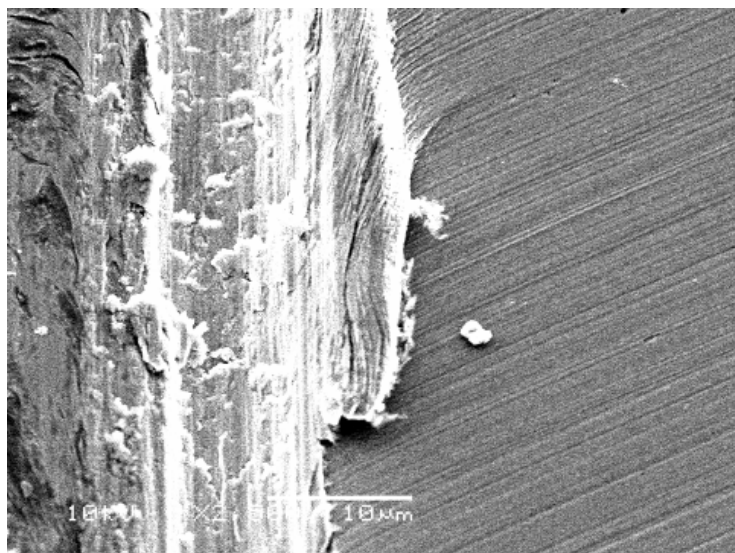


Figura 17: Imagem de MEV do filme da placa revestida com filme de PAN obtido por potencial constante de 20 minutos a 0,9V em meio Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de solução de álcool etílico e monômero.

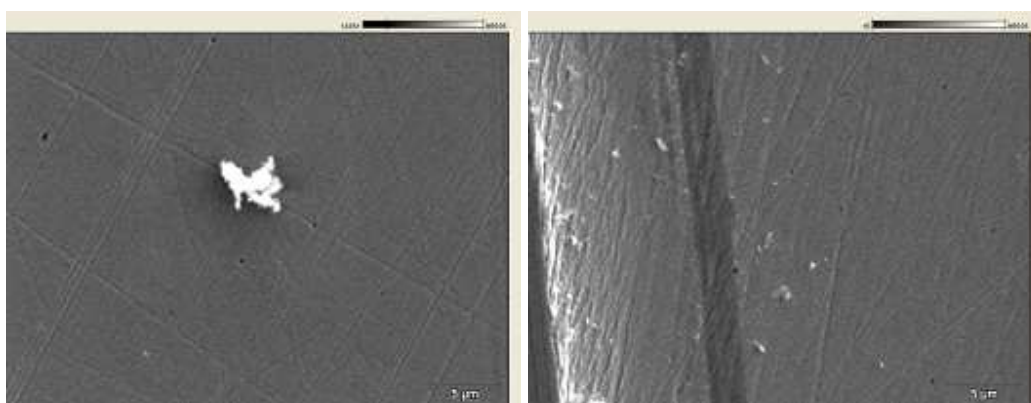


Figura 18: Imagem de MEV do filme da placa revestida com filme de PAN obtido por potencial constante de 5 e 10 min a 0,9V em meio Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de solução de álcool etílico e monômero.

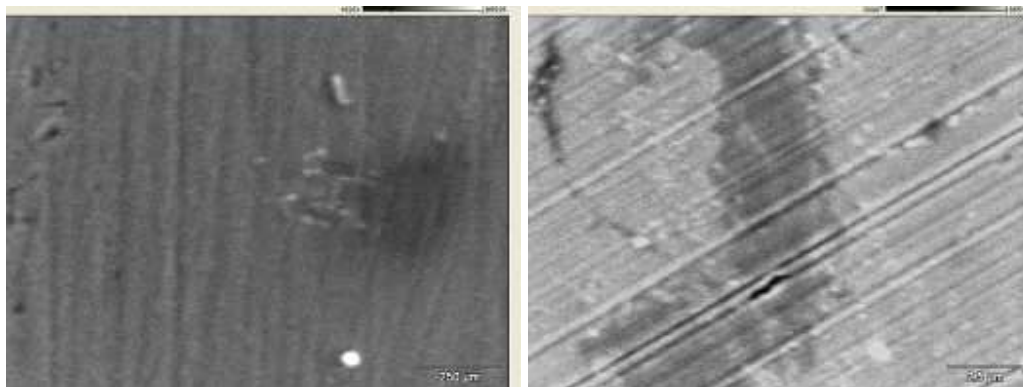


Figura 19: Imagem de MEV do filme da placa revestida com filme de PAN obtido por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos entre 0 e +1,2V em meio Nitrato de Potássio 0,1M com 5% de solução de álcool etílico e monômero.

#### 5.2.4 Espessura dos filmes:

As espessuras dos revestimentos foram feitas sobre o *primer* de PAN juntamente com a tinta. Os resultados estão descritos na tabela abaixo e foram feitos para as amostras de voltametria cíclica 10 ciclos (VC 10) e 20 ciclos (VC 20), potencial constante 5 minutos (PC 5), 10 minutos (PC 10) e 20 minutos (PC 20), além das peças fosfatizada (F) e sem o *primer* de PAN (B).

Tabela 3: Relação entre os tipos de obtenções de *primer* de PAN e a espessura do revestimento.

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
VC10	$32 \pm 1,7$
VC 20	$33 \pm 1,1$
PC 5	$34 \pm 2,1$
PC 10	$48 \pm 3,3$
PC 20	$48 \pm 1,5$
F	$53 \pm 1,4$
B	$53 \pm 1,4$

Os revestimentos mais espessos entre aqueles que possuem o *primer* de PAN são o de potencial constante 10 e 20 minutos.

### 5.2.5 Aderência dos filmes:

O teste de aderência do revestimento avaliou a adesão da tinta no substrato de aço com cada eletrossíntese realizada. O resultado mostra que apenas o revestimento feito em potencial constante 10 minutos apresentou grau 1 de aderência, ou seja, a área de película destacada correspondeu a cerca de 5% da área quadriculada. O mesmo ocorreu para as amostras fosfatizada e branca (Tabela 4). As outras amostras apresentaram grau 0, indicando que a película não foi destacada.

Tabela 4: Avaliação da aderência entre a tinta e o substrato por parâmetros de grau de aderência e migração subcutânea.

<b>Amostra</b>	<b>Grau de aderência</b>	<b>Migração subcutânea Média (mm)</b>
VC10	Gr 0	27
VC 20	Gr 0	18
PC 5	Gr 0	15
PC 10	Gr 1	11
PC 20	Gr 0	15
F	Gr 1	5
B	Gr 1	19

### 5.2.6 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina:

As amostras obtidas por voltametria cíclica (VC10 e VC 20), por potencial constante (5, 10, 20 minutos com incisão e 20 minutos sem incisão), fosfatizada e branca foram submetidas à névoa salina por período de tempo como mostra a Tabela 5. Nela também é possível ver o resultado dos parâmetros: tamanho de bolhas, densidade de bolhas e grau de enferrujamento.

Tabela 5: Resultado do ensaio de corrosão acelerado em névoa salina nos intervalos de tempo com duração de 336 horas nas peças pintadas.

Amostra	Tempo de ensaio (h)						
	24	144	192	216	240	312	336
VC10	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T4 - D4	F0 - T5 - D5
VC 20	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T5 - D4	F0 - T5 - D4
PC 5	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T4 - D2	F0 - T4 - D3
PC 10	F0 - T0 - D0	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D3	F0 - T2 - D3	F0 - T2 - D3	F0 - T2 - D3
PC 20	F0 - T0 - D0	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2
F	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0
B	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T2 - D2	F0 - T2 - D2	F0 - T3 - D2	F0 - T3 - D2	F0 - T3 - D2
PC 20 sem incisão	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0	F0 - T0 - D0

Todas as amostras apresentaram grau de enferrujamento zero durante todo o ensaio. Entretanto, apenas a amostra fosfatizada e a amostra sem incisão não apresentaram bolhas. Das amostras com presença do *primer* de PAN as obtidas via voltametria cíclica 5 e 10 ciclos e potencial constante 5 apresentaram bolhas a partir de 312 horas. Estas amostras foram as que apresentaram filmes com menor espessura.

Abaixo a Figura 20 mostra as amostras após o ensaio acelerado em névoa salina e migração subcutânea.

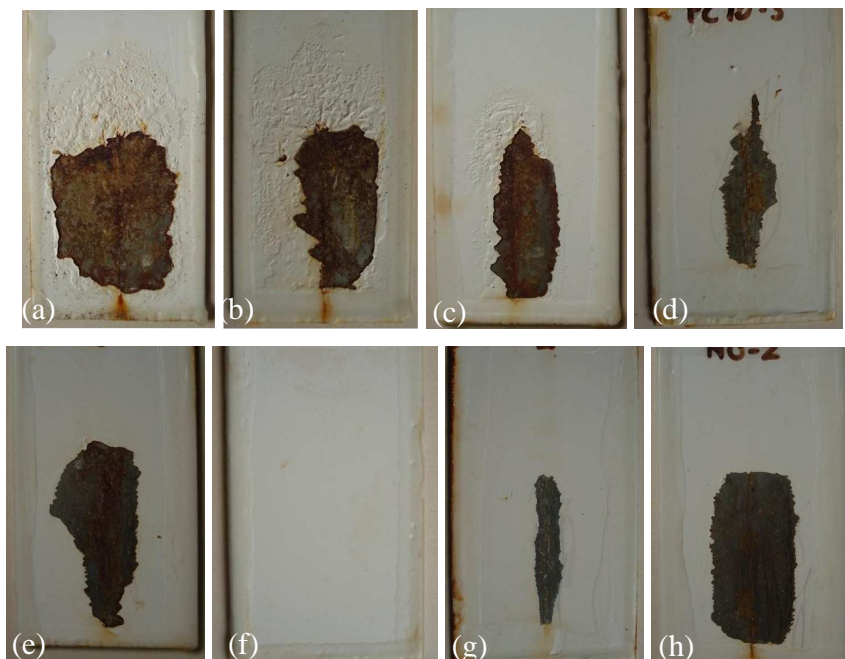


Figura 20: Placas pintadas depois de 336 horas de exposição em névoa salina e ensaio de migração preparadas com *primer* de PAN por voltametria cíclica com (a) 10 ciclos; (b) 20 ciclos; (c) por potencial constante por 5 min; (d) 10 min; (e) 20 min com incisão e (f) 20 min sem incisão. Além das amostras (g) fosfatizada e (h) branca.

### 5.2.7 Impedância eletroquímica:

Este ensaio verificou o comportamento dos filmes de PAN em meio cloreto de sódio, já que para os metais em geral, este é um meio bastante agressivo.

Abaixo estão os diagramas de Nyquist para as amostras revestidas com PAN obtidas por voltametria cíclica 10 e 20 ciclos entre 0 e +1,2 V e por potencial constante durante 5, 10 e 20 minutos a +0,9 V.

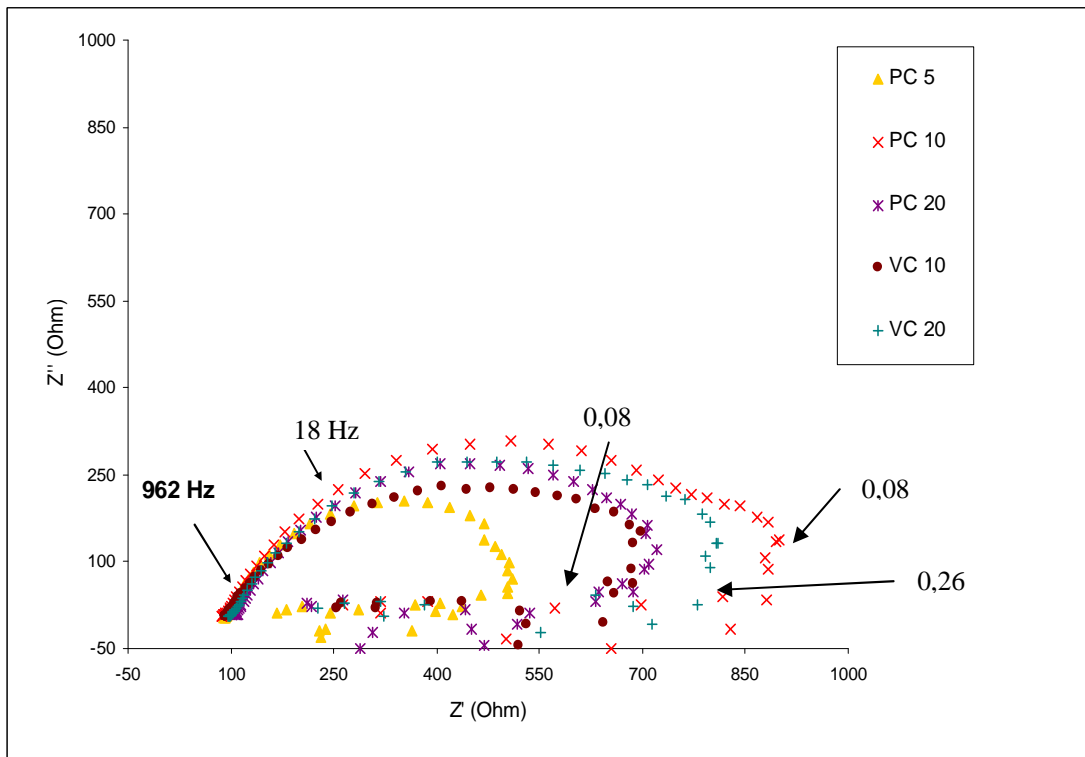


Figura 21: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 5 minutos de imersão em NaCl 0,1M.

A Figura 21 indica que nos primeiros 5 minutos de imersão da amostra em NaCl o filme obtido por potencial constante durante 10 minutos a +0,9 V apresentou melhor resposta como uma barreira eficaz entre o aço e o eletrólito agressivo.

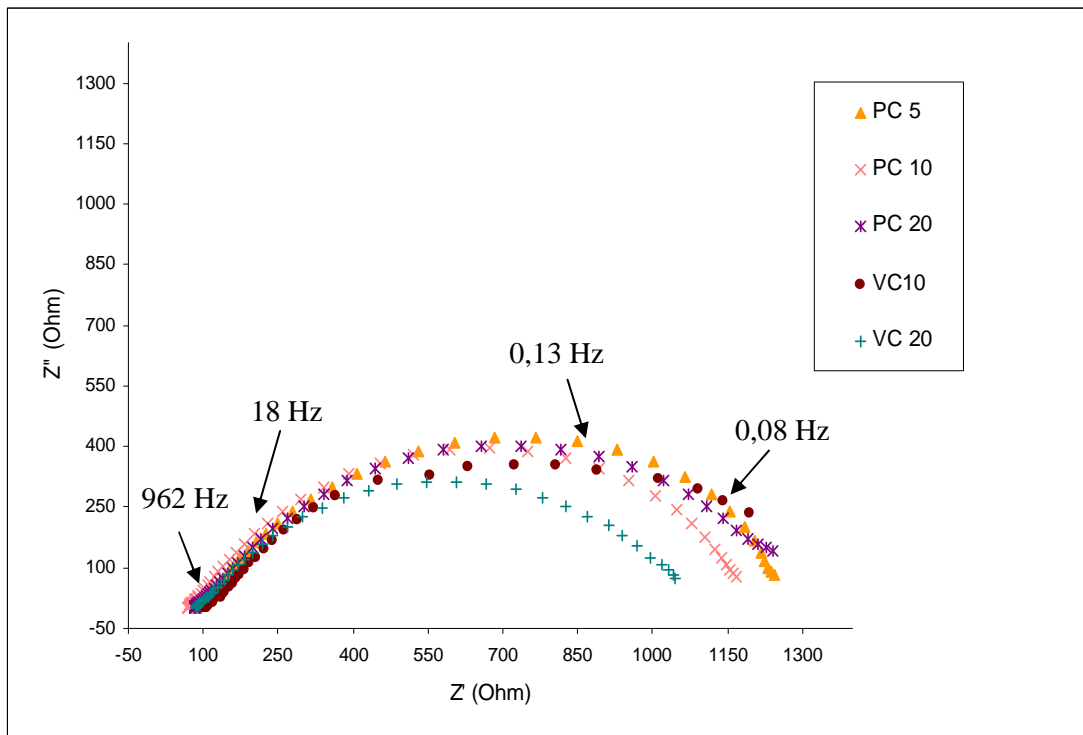


Figura 22: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 48 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Após 48 horas de ensaio, o diagrama da figura 22 mostra que dentre as amostras, as obtidas por potencial constante 5 e 20 minutos e a por voltametria cíclica 10 ciclos apresentaram comportamentos semelhantes, apresentando serem moderadamente eficazes como barreira.



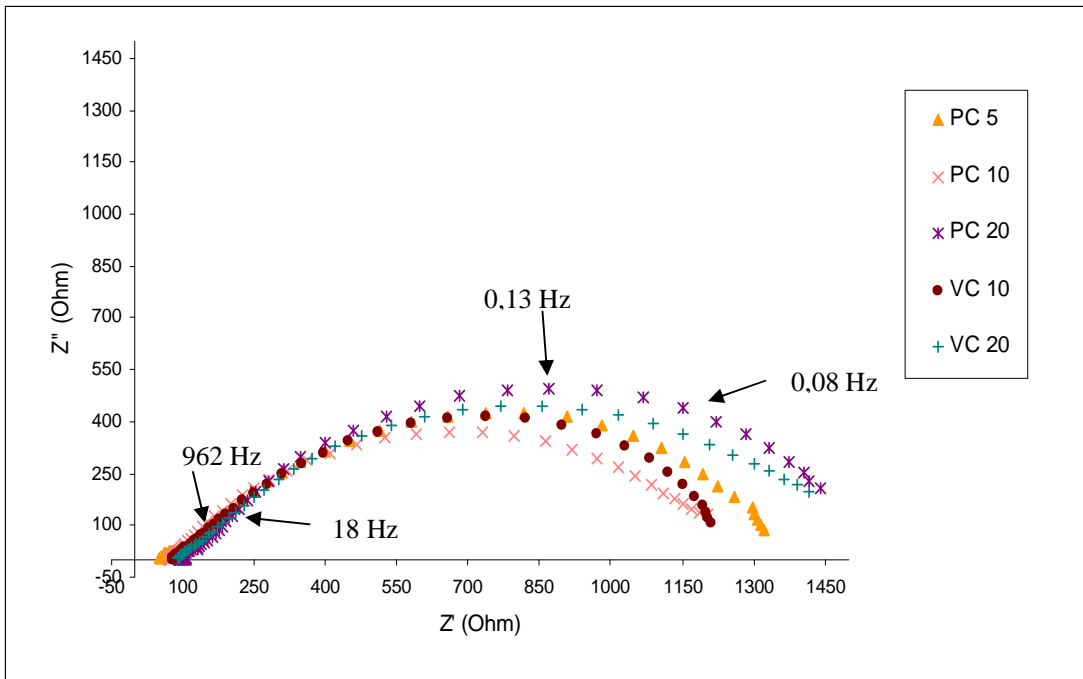


Figura 23: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 120 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Após 120 horas de imersão, a melhor resposta para as amostras revestidas com PAN é a obtida por potencial constante de 20 minutos.

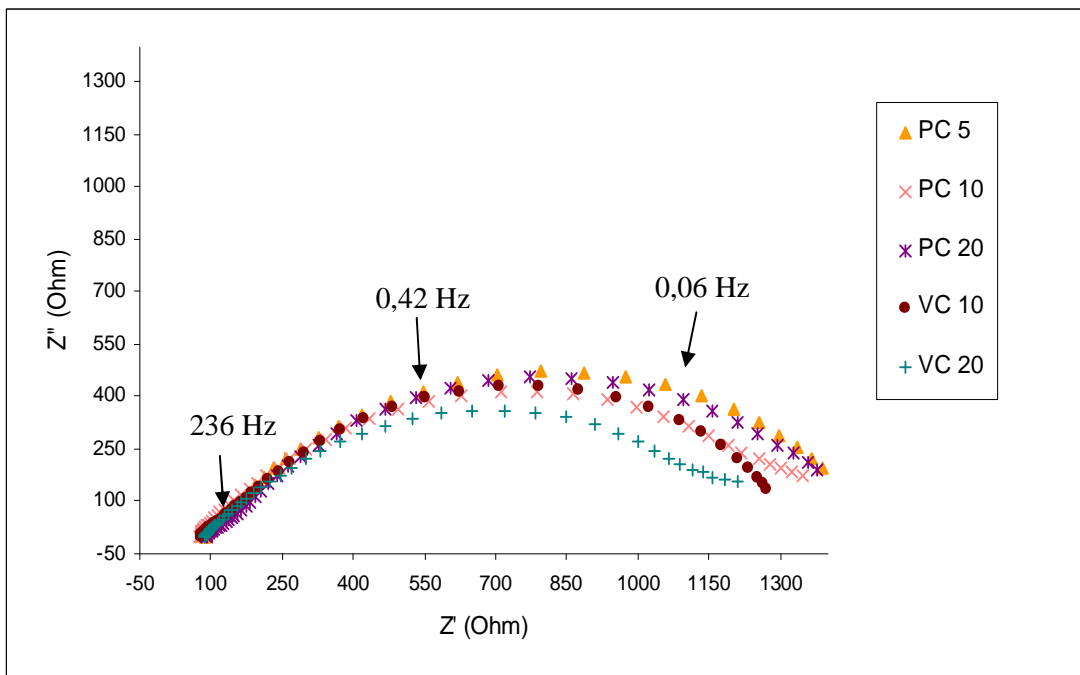


Figura 24: Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por voltametria cíclica de 10 e 20 ciclos e por potencial constante 5, 10 e 20 minutos após 168 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A última medida de resistência foi após 168 horas de imersão. Observou-se que as amostras revestidas com PAN apresentaram comportamento praticamente constante durante todo o ensaio, com os valores das suas resistências variando pouco.

## 6 CONCLUSÕES:

Foi possível depositar eletroquimicamente, através de voltametria cíclica e potencial constante, um filme de PAN sobre o substrato de aço carbono utilizando como eletrólito nitrato de potássio 0,1M.

O filme formado apresenta espessura fina menor do que 1 $\mu$ m. Como o filme formado não é condutor, o crescimento da camada de filme não ocorre, como pode ser visto nos voltamogramas cíclicos.

A análise de infravermelho não foi conclusiva quanto à via de polimerização para o PAN em meio básico.

Os tratamentos superficiais propostos conferiram boas aderências da camada de tinta. O comportamento em névoa salina foi bom para as amostras VC 10, VC 20 e PC5, porém o desempenho da amostra fosfatizada foi superior.

O comportamento dos *primers* de PAN na impedância eletroquímica foi muito semelhante para todos os métodos de obtenção do filme.

O modelo proposto de eletropolimerização com 5-amino-1-naftol em meio básico de KNO<sub>3</sub> não se mostrou tão eficiente a ponto de substituir a fosfatização.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS:

Aprofundar o estudo da obtenção do *primer* do PAN em meio básico para identificação da via em que ocorre a polimerização.

Realizar análise via técnica Raman para identificação da composição do filme.

Avaliar os mecanismos de interação entre a tinta e *primer* de PAN para escolha da tinta mais adequada para a finalização do revestimento.

Realizar novos testes de impedância com o revestimento de tinta e utilizando intervalos de tempo de análise menores.

Fazer ensaios de potencial em circuito aberto para estudar o tempo de duração dos *primers* comparando com as amostras branca e fosfatizada.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Bossardi, K. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco; Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
2. Duarte, G. *Primer* polimérico obtido por eletrossíntese; Trabalho de diplomação. UFRGS, Porto Alegre, 2009.
3. Gentil, V. Corrosão; LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 5 edição, 2007.
4. Li, R.; et al. Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn-Mn phosphating solution; *Journal of Cleaner Production* 18, 2010, p 1040-1044.
5. Reeve, D.J. Environmental improvements in the metal finishing industry in Australasia; *Journal of Cleaner Production* 15, 2007, p 756-763.
6. 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 de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
7. Sazou, D.; Georgolios, C. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 429, 1997, p 81-93.
8. Takahashi, S.H. Sensores eletroquímicos de óxido nítrico baseados em polímeros condutores; Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2009.
9. Schuck, F.S. Síntese química e caracterização do poli(5-amino 1-naftol) em presença de ácidos dopantes e sua aplicação na construção de dispositivos eletrônicos; Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2004.
10. Vidotti, M. et al. Reduction of interference signal of ascorbate and urate in poly(pyrrole) – based ammonia sensors in aqueous solutions; *Electrochimica Acta* 49, 2004, p 3665-3670.
11. Cintra, E.P.; et al., Resonant Raman spectroscopy as a tool for determining the formation of a ladder structure in electropolymerized poly(5-amino-1-naphthol); *Journal of Electroanalytical Chemistry* 518, 2002, p 33-40.
12. Rubinger, C.P.L.; et al., Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of poly (5-amino-1-naphthol) conjugated polymer; *Applied Surface Science* 253, 2006, p 543-548.
13. Pham, M.C.; et al., Study of a heteropolyanion-doped poly(5-amino-1-naphthol) film electrode and its catalytic activity; *Electrochimica Acta* 42, 1997, p 439-447.
14. Meneguzzi, A.; et al., Electrochemical synthesis and characterization of poly(5-amino-1-naphthol) on mild steel electrodes for corrosion protection; *Electrochimica Acta* 44, 1999, p 2149-2156.
15. Bereket, G.; Hür, E. The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayered polypyrrole/poly(5-amino-1-naphthol) coatings; *Progress in Organic Coatings* 65, 2009, p 116-124.

16. Rubinger, C.P.L.; et al. AFM studies of poly(5-amino-1-naphthol) ultrathin films obtained by associating Langmuir-Schaefer and Langmuir-Blodgett methods; *Synthetic Metals* 145, 2004, p 147-151.
17. Callister, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*; LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; Rio de Janeiro, 7 edição, 2008.
18. Dalmolin, C. *Preparação e caracterização de eletrodos de polímeros condutores sobre carbono vítreo reticulado (RVC) para a aplicação em baterias secundárias*; Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, 2006.
19. Zarras, P.; et al. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings, *Radiation Physics and Chemistry* 68, 2003, p 387-394.
20. Cintra, E.P.; Torresi, S.I.C. Caracterização espectroeletróquímica do poli(5-amino 1-naftol) preparado na presença de diferentes ácidos; 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.  
Disponível em: <http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0037-1/index.html>.  
Acesso em 09 Maio 2010.
21. Leyva, M.E.; et al. Obtenção in situ de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina; *Revista Matéria*.  
Disponível:  
<http://www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10062/index.html>.  
Acesso em: 09 Maio 2010.
22. Posser, Y.M.; Meneguzzi, A. *Primer de polímeros condutores*; 18º CBECiMat. Porto de Galinhas, Pernambuco, 2008.
23. Cintra, E.P.; Torresi, S.I.C. Determination of the formation of ladder structure in poly(5-amino-1-naphthol) by resonant Raman and XPS characterization; *Macromolecules* 36, 2003, p 2079-2084.
24. Meneguzzi, A. *Caracterização do poli(5-amino 1-naftol) obtido por síntese eletroquímica sobre aço carbono 1010 e por síntese química. Estudo das propriedades protetoras contra a corrosão*; Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1997.
25. Cintra, E.P.; et al. Electronic and ionic exchange in poly(5-amino-1-naphthol) in acid aqueous solution; *Electrochimica Acta* 49, 2004, p 1409-1415.
26. Castagno, K.R.L. *Eletropolimerização de polipirrol sobre liga de alumínio 1100*; Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2007.