



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

EFEITO DO AQUECIMENTO NA ELIMINAÇÃO DE N-METIL PIRROLIDINONA DOS FILMES DE PANI PARA PROTEÇÃO DE AÇO CARBONO CONTRA A CORROSÃO.



Celso C. M. Fornari Jr.¹ Carlos A. Ferreira^{1*}, Salah Aeiyaeh² Mohamed Jouini² Pierre-Camille Lacaze²
1 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre – Brasil.
2 – Universidade Paris 7 – Paris - França.

1 – Escola de Engenharia – Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS - cafzjf@ufrgs.br.
Rua Osvaldo Aranha 99/702 – Porto Alegre – Brasil - Cep.: 90035-190

2 – ITODYS - Institut de Topologie et Dynamique de Systèmes - Université Paris 7, França Denis Diderot.

Effect Of The Heating To Remove N-Methyl Pyrrolidinone In The Pani Films Used For Protection To Steel Mild Against Corrosion

In the protection of metals against corrosion, the polyaniline films have been very promising. One of the techniques for the formation of these films have been the application of its solution on the metallic surface with the evaporation of solvent by heating. Although the high boiling point, the more used solvent for the formation of polyaniline films has been the N-methyl pyrrolidinone (NMP). However the remaining solvent in the films diminishes the physical barrier properties of these films prejudicing the protection against corrosion. This work describes the electrochemical evaluation of the films of polyaniline on the mild steel obtained from its respective solution in NMP under different thermal treatment with varied quantity the NMP.

Introdução

O comportamento protetor contra a corrosão da polianilina (PAni), tem atraído o interesse de inúmeros cientistas [1-5]. De Berry foi o primeiro que observou a camada passiva sobre o aço quando filmes de PAni foram eletrodepositados sobre o aço inox [6]. Desde então muitos estudos tem sido desenvolvidos no sentido de entender e melhorar a proteção contra a corrosão utilizando filmes de PAni. Uma maneira de aplicar a PAni sobre metais oxidáveis, consiste em formar um filme por evaporação do solvente a partir de sua solução. Um dos solventes é o N-metil pirrolidinona (NMP) Esta forma de aplicação é uma maneira econômica, simples e utilizada industrialmente. Muitos trabalhos que utilizam este método de formação de filmes de PAni são apresentados na literatura [7-12]. Nestes trabalhos as condições de formação do filme variam entre temperaturas de 60 a 100 °C e tempos entre 1 e 24 horas. Nestas condições de formação os filmes de PAni

apresentam um aspecto não pegajoso, não úmido com boa resistência mecânica e plasticidade. O NMP por sua vez, é um solvente que apresenta ponto de ebulição de 200 °C a pressão atmosférica. Desta forma os filmes de PAni confeccionados a temperaturas em torno de 100 °C, devem conter NMP no filme. A presença de NMP torna-o plástico pelo efeito lubrificante do solvente e ao mesmo tempo permeável á água, uma vez que o NMP tem afinidade com esta. Este trabalho investigou o comportamento eletroquímico dos filmes de PAni depositados a partir de sua solução em NMP e confeccionados a várias temperaturas e tempos de aquecimento. Os filmes foram plastificados com dodecil fenol (DDPh) na proporção de 5% (PAni-DDPh 5%).

Experimental

A PAni foi sintetizada em HCl 1M com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. A solução de PAni

em NMP foi feita de maneira a solubilizar 2% de PANi p/v com auxílio de agitação por ultra som.

Preparação da superfície

Os filmes foram depositados sobre aço carbono 1010 previamente tratado. O tratamento na superfície do aço foi feito com lixa de tamanho de grão 1200 e rotação a 300 rpm com lavagem contínua em água em um aparelho Struers Abramin. Após o tratamento a superfície do aço foi lavada com água corrente e água destilada seca com papel absorvente e colocados em estufa previamente aquecida a 100 °C por 30 minutos. A preparação da superfície foi feita instantes antes da aplicação da solução de PANi.

Formação dos filmes de PANi

Os filmes de PANi foram preparados a partir de sua solução em NMP com o auxílio de um pincel enquanto o substrato girava a uma velocidade de aproximadamente 200 rpm fixado magneticamente ao aparelho desenvolvido em nosso laboratório. Um jato de ar quente foi dirigido sobre a solução aplicada sobre o substrato metálico no momento da formação do filme.

Análise térmica

As análises térmicas dos filmes de PANi-DDPh 5% foram feitas utilizando um equipamento TA Instruments modelo TGA 2050. Antes dos ensaios os filmes foram aquecido a 60, 100, 140 e 200 °C sob vácuo de 30 mmHg pelo período de 15 horas. Outros filmes foram aquecidos a 200 °C sob vácuo de 30 mmHg por 15, 30 e 60 minutos. Os filmes foram então analisados por TGA com velocidade de aquecimento de 20 °C / minuto até 200 °C.

Resultados e Discussão

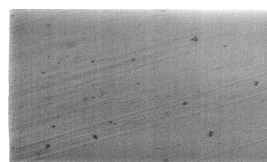
Resistência mecânica dos filmes de PANi

A resistência mecânica dos filmes de PANi quando em contato com soluções aquosas, deve ser a maior possível para que estes filmes sirvam de bons candidatos para serem utilizados no propósito de proteção de metais oxidáveis contra a corrosão. Filmes de PANi entretanto são quebradiços e frágeis a temperatura ambiente, apresentando propriedades mecânicas pobres. Para que estes filmes tenham suas

propriedades mecânicas melhoradas, estes devem ser aditivados com plastificantes. O NMP é um bom agente plastificante para a PANi, pois aumenta a plasticidade do filme e com isto sua resistência mecânica. Entretanto devido a sua solubilidade em água, este plastificante não é recomendado para filmes de PANi que se propõe a proteger metais oxidáveis contra a corrosão.

Os filmes de PANi foram plastificados com dodecil fenol, com o objetivo de substituir o efeito plastificante do NMP. Os filmes de PANi e PANi-DDPh 5% secos a 200 °C / 30 mmHg / 60 minutos após contato por 15 minutos em solução aquosa de NaCl 3,5% podem ser vistos na figura 1.

a)



b)

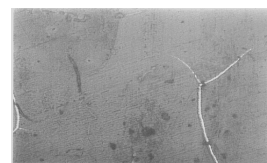


Figura 1: Filmes de PANi feitos a partir de sua solução em NMP a 200 °C / 30 mmHg após contato por 15 minutos em solução aquosa de NaCl 3,5%. a) PANi-DDPh 5% e b) PANi.

O filme de PANi apresenta rachaduras após contato com solução aquosa de NaCl. Isto mostra a fragilidade dos filmes de PANi quando nenhuma quantidade de NMP ou outro plastificante está presente no filme. Os filmes de PANi-DDPh 5% por outro lado mostram-se resistentes à solução aquosa onde nenhuma fissura apareceu no filme. A presença de 5% de DDPH favorece a mobilidade molecular da PANi, pelo efeito plastificante deste, o que evita a ruptura do filme quando este for exigido mecanicamente.

Temperatura de secagem

Os filmes que foram confeccionados sobre aço carbono a temperaturas de 60, 100, 140 e 200 °C e vácuo de 30 mmHg, por um tempo de 15 horas, foram então avaliados pela técnica de voltametria cíclica em solução de HCl 0,1M. O aço carbono recoberto com os filmes de PANi-DDPh 5% foi submetido a varredura de potencial entre -0,2 e 1,2 V por 3 ciclos consecutivos. A figura 2 apresenta os resultados do terceiro ciclo

desta varredura. Os filmes confeccionados a temperaturas baixas, apresentam um maior valor de corrente. O menor valor de corrente foi obtido pelo filme seco a 200 °C. Isto mostra que este filme apresenta a maior dificuldade a passagem de íons e por isto o melhor efeito barreira de todos os filmes confeccionados nas temperaturas.

Os filmes de PAni-DDPh 5% secos a 200 °C foram analisados pela técnica de análise gravimétrica em diferentes tempos de aquecimento. Os resultados estão apresentados na tabela 1 e mostram a quantidade de resíduos que foram volatilizados após aquecimento na estufa. O resíduo corresponde ao solvente que estava presente no filme. Os filmes que ficaram por 15 e 30 minutos na estufa, mostraram quantidades perdidas de solvente de 6 e 4 % em peso respectivamente, contra 1% do filme que permaneceu por 60 minutos. Este ensaio mostra que a condição de 200 °C / 30 mm Hg por 60 minutos é suficiente por retirar praticamente todo o NMP dos filmes de PAni-DDPh 5%.

A avaliação eletroquímica dos filmes confeccionados a 200 °C / 30 mmHg com tempos diferentes de aquecimento, foi feita por voltametria cíclica com 3 ciclos ininterruptos e o terceiro ciclo desta varredura está apresentada na figura 3. Os filmes secos a 15 e 30 minutos apresentaram corrente aproximadamente 3,5 vezes maior que o filme seco a 60 minutos.

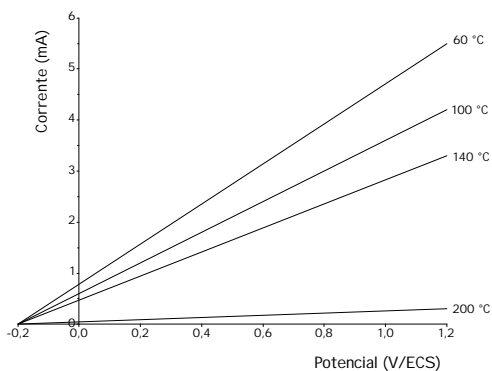


Figura 2: Terceiro ciclo da voltametria cíclica em HCl 0,1M dos filmes secos a temperaturas diferentes.

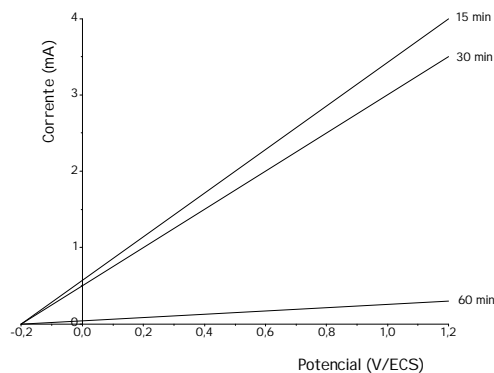


Figura 3: Terceiro ciclo da voltametria cíclica em HCl 0,1M dos filmes secos a 200 °C / 30 mmHg por 15, 30 e 60 minutos.

Com os resultados apresentados na figura 3 pode-se observar que a corrente que passa da solução para o substrato através do filme é maior para os filmes que permaneceram menos tempo em aquecimento. Isto equivale a dizer que estes filmes possuem pobres propriedades de efeito barreira. Através da tabela 1, observa-se que filmes que permaneceram menos tempo em aquecimento, contém uma maior quantidade de solvente. Com isto nota-se que o efeito barreira dos filmes de PAni-DDPh 5% é afetado pela presença de NMP. Pela afinidade do NMP em água, a sua presença torna os filmes permeáveis a este solvente, permitindo e facilitando desta forma que a água possa se introduzir nestes filmes. Desta maneira é aumentada a possibilidade de troca iônica entre a solução e o substrato metálico através dos filmes de PAni-DDPh 5%, o que acarreta como consequência numa diminuição nas propriedades de barreira física destes filmes.

Tabela 1: Resíduo evaporado dos filmes de PAni-DDPh 5% após aquecimento a 200 °C / 30 mmHg, feitos pela técnica de análise térmica (20 °C/min.).

Tempo de aquecimento (min)	Resíduo perdido(%)
15	6
30	4
60	1

Conclusão

Filmes de PANi confeccionados a partir de sua solução em NMP, são frágeis quando nenhuma quantidade de NMP estiver presente no filme.

O tempo e a temperatura influenciam fortemente nas propriedades de proteção contra a corrosão para o aço carbono dos filmes de PANi obtidos a partir de sua solução em NMP.

O tempo de 60 minutos na condição de 200 °C sob vácuo de 30 mmHg é suficiente para retirar quase todo o material volátil dos filmes de PANi-DDPh 5%, permanecendo apenas 1% de resíduo.

A presença de NMP nos filmes de PANi-DDPh 5%, diminui a proteção por barreira física em solução aquosa de HCl 0,1M.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES/COFECUB (184/96) e CNPq pelo apoio financeiro a este estudo.

Bibliografia

1. B. Wessling, J. Posdorfer. *Electroc. Acta*, **44** (1999) 2139.
2. N. Ahmad, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, **78** (1996) 103.
3. R. Raciol, R. Brown, S.C. Yang. *Synthetic Metals*, **85** (1997) 1263.
4. J.C. Lacroix, J.L. Camalet, S. Aeiyaich, P.C. Lacaze, J. *Chim. Phys.*, **95** (1998) 1494.
5. T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, C.D. Eisenbach, *Progress Organic Coatings*, **33** (1998) 20.
6. D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1022.
7. D.A. Wroblewski, B.C. Benicewicz, K.G. Thompson, C.J. Bryan. *Polymer Prep.* **35** (1994), 265.
8. M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein. *Synthetic Metals* **85** (1997) 1323.
9. A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze. *Synthetic Metals* **114** (2000) 105.
10. A.A. Pud, G.S. Shapoval, P. Kamarchik, N.A. Ogurtsov, V.F. Gromovaya, I.E. Myronyuk, Y.V. Kontour. *Synthetic Metals* **107** (1999) 111.
11. A.J. Epstein, J.A. Smallfield, H. Guan, M. Fahlman. *Synthetic Metals* **102** (1999) 1374.
12. V. Brusich, M. Angelopoulos, T. Grahan. *J. Electrochem. Soc.* **114** (1997) 436.