



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)

# METODOLOGIA PARA INCORPORAÇÃO DE TiO<sub>2</sub> AO POLIPIRROL VISANDO A PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DO AÇO CARBONO



Denise M. Lenz<sup>1</sup>, Carlos A. Ferreira<sup>2\*</sup>, Michel Delamar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), [dlenz@zipmail.com.br](mailto:dlenz@zipmail.com.br),

<sup>2\*</sup> Laboratório de Materiais Poliméricos – Escola de Engenharia da UFRGS, [cajzf@vortex.ufrgs.br](mailto:cajzf@vortex.ufrgs.br), Av. Osvaldo Aranha 99/702 – Porto Alegre – Brasil - Cep.: 90035-190

<sup>3</sup> Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes – Université Paris 7 – Denis Diderot - França

## METODOLOGY FOR TiO<sub>2</sub> INCORPORATION TO POLYPYRROLE AIMING AT CORROSION PROTECTION OF MILD STEEL

In this work, TiO<sub>2</sub> was incorporated in polypyrrole (PPy) matrix during its electropolymerization in order to improve the anticorrosion properties of the polymer. The influence of synthesis parameters like stirring and nature and concentration of the electrolyte on the TiO<sub>2</sub> concentration in the polymeric matrix was studied. PPy/TiO<sub>2</sub> composite films synthesized in oxalic acid electrolyte are smoother, brighter and more adherent than the composite films synthesized in potassium nitrate electrolyte, besides presenting a higher level of TiO<sub>2</sub> incorporation degree (around 14% by weight). These composite films were submitted to salt spray accelerated corrosion tests and the presence of TiO<sub>2</sub> in PPy matrix showed an improvement on the anticorrosion properties of PPy, probably due to its barrier effect.

### Introdução

Os polímeros condutores eletrônicos (PCE), como o polipirrol (PPy), são materiais de grande interesse na utilização para proteção anticorrosiva de metais oxidáveis. Camadas de PCE de espessura controlada podem ser facilmente aplicadas sobre o metal através de eletrodeposição. A inibição da corrosão do aço através destes polímeros pode ocorrer por inibição química, proteção catódica e, na maior parte, por proteção anódica, mantendo o eletrodo em seu estado passivo quando submetido a condições agressivas [1,2].

Pigmentos podem ser adicionados aos revestimentos orgânicos visando a melhoria da proteção anticorrosiva de tais revestimentos.

Foi demonstrado que o emprego de forte convecção no eletrólito é fator importante para incorporação de alta concentração de TiO<sub>2</sub> ao PPy [3]. Desta forma, em estudo prévio [4], mostrou-se que usando agitação magnética do eletrólito obtém-se filmes contendo 6,5% em peso de TiO<sub>2</sub> na matriz polimérica, apresentando ligeira melhoria na capacidade protetora do polímero sobre o aço.

Neste trabalho, estudou-se as condições de polimerização mais adequadas para a incorporação de TiO<sub>2</sub> ao PPy, como a agitação do eletrólito, bem como a natureza e concentração do meio eletrolítico. Deste modo, objetiva-se melhorar as propriedades anticorrosivas do polímero, sendo os filmes submetidos e avaliados pelo teste de corrosão acelerada de névoa salina.

### Experimental

#### Síntese Eletroquímica do Filme Compósito PPy/TiO<sub>2</sub>

Placas de aço AISI 1010 na dimensão de 100x20x1 mm desengraxadas e previamente tratadas em HNO<sub>3</sub> 10% foram utilizadas como substrato metálico. Os filmes foram sintetizados nos seguintes meios: pirrol (Aldrich) 0,1 M e ácido oxálico 0,1 M (pH 2 corrigido com NaOH) ou KNO<sub>3</sub> 0,1 M (pH 7,5). Utilizou-se uma célula com agitação do eletrólito em *looping*, similar a utilizada por Beck *et al.* [3] com o auxílio de uma bomba (PSM) com regulagem de fluxo de 0,97 a 15 mL/s. Durante a síntese eletroquímica empregou-se uma densidade de corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup> e 30 minutos de polimerização, condições que

mostraram maior eficiência de corrente catódica para ambos os meios [4], produzindo filmes com espessura em torno de 25 $\mu$ m. Após degradação do filme polimérico em ácido sulfúrico concentrado aquecido, a análise da quantidade de pigmento incorporado foi realizada através de método colorimétrico adequado [5] e com o uso de um espectrofotômetro UV-Visível JASCO 7800.

#### Avaliação da Capacidade Protetora dos Filmes Compósitos

Os filmes foram submetidos ao teste de corrosão acelerada de névoa salina (ASTM B-117). Apesar de ser um teste qualitativo, é largamente utilizado em indústria de tintas para avaliação da performance dos revestimentos.

Algumas amostras receberam um entalhe na forma de X de modo a observar a migração da corrosão sob o polímero.

#### Resultados e Discussão

Ensaio realizados sem agitação em qualquer meio eletrolítico resultaram em níveis desprezíveis de incorporação do pigmento (abaixo de 1% em peso) e o fluxo de 15 mL/s mostrou-se o mais favorável para incorporação do pigmento. Portanto o fenômeno de eletroforese não contribui para a incorporação do TiO<sub>2</sub> na matriz polimérica.

Concentrações de TiO<sub>2</sub> no eletrólito de 200 mg/l a 100 g/l foram testadas. Enquanto no meio KNO<sub>3</sub> obteve-se um máximo de 7% em peso de TiO<sub>2</sub>, no meio ácido oxálico obteve-se até 14% em peso de TiO<sub>2</sub> no PPy utilizando 20 g/l do mesmo no eletrólito, conforme Tabela 1. Este é o ponto de saturação do pigmento no PPy. Após, mesmo aumentando sua concentração no eletrólito, não há aumento no grau de incorporação. Este fenômeno já foi observado por Beck *et al.* [3].

**Tabela 1** – Concentração de TiO<sub>2</sub> incorporado ao PPy (Cc) em função da concentração do mesmo no eletrólito (Ce).

Cc (g/l)	Meio KNO <sub>3</sub>	Meio H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Ce (% TiO <sub>2</sub> )	Ce (% TiO <sub>2</sub> )
0,2	0,8	2,5
0,4	2,5	5,1
0,8	3	6,8
10	5,5	12,5
20	6,2	14,7
50	6,5	14,2
100	7	14,8

Em concentração abaixo de 0,1 M observou-se aumento do potencial desenvolvido durante a

polimerização, indicando que ocorre sobre-oxidação do polímero, além da diminuição do teor de TiO<sub>2</sub> incorporado.

Os experimentos mostraram que os filmes PPy/TiO<sub>2</sub> produzidos em ácido oxálico são visivelmente mais uniformes e mais aderentes ao substrato metálico (grau Gr0, conforme norma DIN 53151) em relação aos mesmos filmes produzidos em meio KNO<sub>3</sub>. Este fato provavelmente é devido a formação de uma fina camada de oxalato de ferro durante o período de indução da polimerização no meio ácido oxálico que promove a formação de sítios de nucleação para a eletrocristalização do PPy, conforme relatado por Beck *et al.* [6]. Assim, a forma organizada de crescimento do polímero favorece a incorporação do TiO<sub>2</sub>, o qual deve penetrar nas concavidades do polímero durante seu crescimento.

O teste de névoa salina foi realizado em intervalos de tempo de 5 e 24 horas.

As amostras, após 5 horas de exposição, mostraram sinais de corrosão e o ataque é mais severo naquelas que apresentam um entalhe na forma de X. Conforme Figuras 1 e 2, amostras de filmes de PPy sem entalhe apresentaram 10% da área total com corrosão, enquanto somente 0,5% da área total apresentou corrosão nos filmes compósitos PPy/TiO<sub>2</sub>, indicando uma redução de 95% de corrosão.



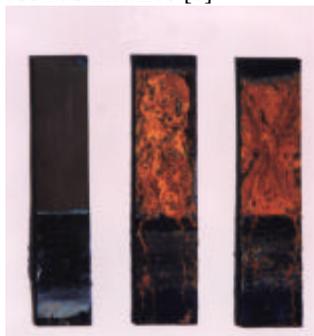
**Figura 1** – Ensaio de névoa salina após 5 horas de exposição de filmes de PPy. Lado esquerdo, amostra sem entalhe; lado direito, amostra com entalhe em X.



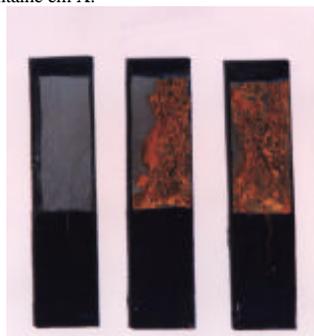
**Figura 2** – Ensaio de névoa salina após 5 horas de exposição de filmes de PPy/TiO<sub>2</sub>. Lado esquerdo, amostra sem entalhe; lado direito, amostra com entalhe em X.

Após 24 horas, conforme Figuras 3 e 4, amostras de filmes compósitos PPy/TiO<sub>2</sub> sem entalhe apresentaram área de corrosão de aproximadamente 70% da área total exposta, representando portanto um redução de 30% de área corroída. Não foi observado empolamento no revestimento em nenhuma região fora da zona corroída em nenhuma das amostras.

Assim, a presença de TiO<sub>2</sub> na matriz polimérica retarda o processo corrosivo, provavelmente devido ao efeito barreira atribuído às partículas de TiO<sub>2</sub> pelo aumento da distância efetiva de difusão no revestimento ou impedindo a formação de caminhos que permitam a condução iônica em direção ao substrato metálico [7].



**Figura 3** – Ensaio de névoa salina após 24 horas de exposição de filmes de PPy. Lado esquerdo, amostra sem entalhe; lado direito, amostra com entalhe em X.



**Figura 4** – Ensaio de névoa salina após 24 horas de exposição de filmes de PPy/TiO<sub>2</sub>. Lado esquerdo, amostra sem entalhe; lado direito, amostra com entalhe em X.

## Conclusões

Dentre os meios eletrolíticos testados, o meio ácido oxálico com agitação em *looping* na concentração de 0,1 M favorece sobremaneira a incorporação de TiO<sub>2</sub> na matriz de PPy.

A presença de TiO<sub>2</sub> melhora as propriedades anticorrosivas do PPy sintetizado eletroquimicamente, agindo como uma barreira que protege o metal da corrosão, tornando este um processo viável para síntese de filmes compósitos PPy/TiO<sub>2</sub> que podem ser utilizados como *primers* de revestimentos orgânicos sobre o aço-carbono.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES-COFECUB (Projeto 184/96) pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. W-K Lu, S. Basak, R.L. Elsenbaumer Handbook of Conducting Polymers Marcel Dekker, 1998, Vol. 2, 881-920.
2. T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, C.O. Eisenbach *Prog. Org. Coat.* 1998, 33, 20
3. F. Beck, M. Dahlhaus, N. Zahedi *Electrochim. Acta* 1992, 37, 265.
4. S. C. Domenech, C. A. Ferreira, P. C. Lacaze *J. App. Electrochem.* 2001, 31, 49.
5. A. I. Vogel Química Analítica Cuantitativa Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1969, Vol. 2, 907-909.
6. F. Beck, R. Michaelis, *J. Coat. Techn.* 1992, 64, 59.
7. W. Funcke *J. Coat. Techn.* 1983, 55, 31.