

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGEM

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS INTERAÇÕES DO TARTARATO DE SÓDIO  
SOBRE SUPERFÍCIES ZINCADAS PARA POSTERIOR ELETRODEPOSIÇÃO DE  
POLIPIRROL**

SIMONE STÜLP

Tese para obtenção do título de:  
DOUTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGEM

**Estudo Eletroquímico das Interações do Tartarato de Sódio sobre Superfícies Zincadas  
para posterior Eletrodeposição de Polipirrol**

Simone Stülp  
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre  
2002

Esta Tese foi julgada para a obtenção do Título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora no Curso de Pós – Graduação.

Orientador:

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira  
PPGEM – UFRGS

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Denise Maria Lenz  
ULBRA

Profa. Dra. Emilse Martini  
Química – UFRGS

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller  
PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira  
PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. Jair Koppe  
Coordenador do PPGEM

*Dedico esta tese à “força criadora”,  
sem ela nada teria o mínimo sentido...*

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pelo auxílio financeiro.

À Doutora Jane Zoppas Ferreira cuja orientação, incentivo e amizade estiveram presentes durante a realização deste trabalho.

Ao Paulinho, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos funcionários do LACOR, Ivone Dadalt, Elis Regina Beltrame e Virgínia Diehl, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos do LACOR, Andréa, Paulete, Vidal, Roni, Maura, Célia, Hugo, Claudinhas, Miriam, Deyse, obrigado pela parceria.

Aos estagiários, Alexandre, Vinícius, Fernando e Rafael, agradeço pela colaboração.

Por fim, aos meus familiares pela compreensão, apoio e incentivo, em especial a minha mãe e meu pai, pela “força”.

“Desejai a Luz, pois ela se fará. Não procureis a Vitória pela espada pois o assassino provoca o assassinio. É pela paciência e a doçura que vos fareis senhores de vós mesmos e do mundo.”

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE EQUAÇÕES.....	XV
LISTA DE ANEXOS.....	XVI
SIMBOLOGIA.....	XVII
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS.....	2
2.1.1 <i>Definição</i> .....	2
2.1.2 <i>Síntese dos Polímeros por via Eletroquímica</i> .....	4
2.2 CORROSÃO E POLÍMEROS CONDUTORES .....	6
2.2.1 <i>Síntese Eletroquímica dos Polímeros Condutores sobre Zinco</i> .....	8
2.2.2 <i>Mecanismo de Proteção contra a Corrosão</i> .....	9
2.2.3 <i>Proteção do Zinco pelo Polipirrol</i> .....	11
2.3 MORFOLOGIA DO POLIPIRROL (PPY).....	13
2.4 INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS SÓLIDAS AO PPY .....	14
2.4.1.1 <i>Caracterização do TiO<sub>2</sub></i> .....	14
2.4.1.2 <i>Caracterização do Fosfato de Zinco</i> .....	15
2.4.1.3 <i>Modelos de Incorporação de Partículas Sólidas ao Ppy</i> .....	16
2.5 UTILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS TENSOATIVAS.....	17
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>18</b>
3.1 MATERIAIS .....	18
3.1.1 <i>Eletrodo de Trabalho</i> .....	18

3.1.2	<i>Reagentes</i> .....	18
3.1.3	<i>Células Eletrolíticas</i> .....	20
3.1.3.1	Célula sem Agitação .....	20
3.1.3.1.1	Célula para Ensaio Eletroquímico .....	20
3.1.3.1.2	Célula para ensaios de Eletropolimerização .....	21
3.1.3.2	Célula com Agitação.....	21
3.2	MÉTODOS.....	23
3.2.1	<i>Pré-tratamento</i> .....	23
3.2.2	<i>Ensaio Eletroquímico</i> .....	23
3.2.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	25
3.2.4	<i>Eletrossíntese de Ppy e de Compósitos Ppy/TiO<sub>2</sub> e Ppy/fosfato de zinco</i> .....	25
3.2.5	<i>Caracterização do Polipirrol</i> .....	27
3.2.5.1	Métodos de Determinação da Eficiência da Eletropolimerização .....	27
3.2.5.2	Morfologia e Medidas de Espessura do Filme Polimérico .....	29
3.2.5.3	Determinação da Concentração de Pigmento Incorporado no Filme de Polipirrol .....	29
3.2.5.4	Análise da Aderência dos Filmes Poliméricos.....	30
3.2.5.5	Determinação da Capacitância e Resistência do Filme de Polipirrol .....	31
3.2.5.6	Ensaio Acelerado de Corrosão.....	32
3.2.5.7	Ensaio com o Eletrodo de Disco Rotatório .....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
4.1	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ZINCO E DO AÇO GALVANIZADO EM TARTARATO DE SÓDIO.....	34
4.1.1	Voltametria.....	34
4.1.2	<i>Análise Morfológica de Substratos de Zinco e Aço Galvanizado</i> .....	42
4.1.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	46
4.1.4	<i>Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i> .....	50
4.1.5	<i>Eletrodo de Disco Rotatório</i> .....	60
4.1.6	<i>Influência da Velocidade de Varredura</i> .....	63
4.2	ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PIRROL SOBRE AÇO GALVANIZADO NO MEIO TARTARATO DE SÓDIO .....	67

4.2.1	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	71
4.2.2	<i>Adição de Tensoativo</i> .....	72
4.2.3	<i>Polimerização com Agitação do Eletrólito</i> .....	76
4.2.3.1	Incorporação de Pigmentos aos Filmes de Ppy.....	78
4.2.3.1.1	Estudo da Incorporação do TiO <sub>2</sub> ao Ppy.....	79
4.2.3.1.2	Estudo da Incorporação do Pigmento à Base de Fosfato de Zinco ao Ppy.....	81
4.2.3.1.2.1	Avaliação da Resistência à Corrosão.....	84
4.2.4	<i>Comparação com o Sistema Clássico de Fosfatização</i> .....	86
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO</b> .....	<b>94</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura de alguns polímeros condutores .....	2
Figura 2 Esquema para os mecanismos de transporte de carga em um sistema eletrodo/polímero condutor/solução .....	4
Figura 3 Mecanismo de polimerização do pirrol <sup>8</sup> .....	5
Figura 4 Sítios da reação de dedopagem dos polímeros condutores <sup>6</sup> .....	10
Figura 5 Diagrama de Pourbaix do Zinco .....	12
Figura 6 Mecanismo de formação do complexo protetor a partir do fosfato de zinco tetra hidratado <sup>54</sup> .....	15
Figura 7 Modelo da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos. ....	20
Figura 8 Desenho esquemático da Célula sem Agitação. ....	21
Figura 9 Desenho esquemático da célula com agitação.....	22
Figura 10 Fluxograma da Síntese dos Filmes-Compósitos sobre zinco e aço galvanizado.....	26
Figura 11 Variação esquemática de $i_L$ versus $w^{1/2}$ em diferentes velocidades de rotação.....	33
Figura 12 Voltametria Cíclica do Zn em tartarato de sódio 0,5M, $v= 5mV.s^{-1}$ .....	35
Figura 13 Voltametria Cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $v= 5mV.s^{-1}$ ..	35
Figura 14 Voltametria do aço galvanizado em tartarato 0,5M, $v= 5mV.s^{-1}$ , $E_{final} = -0,2V$ .....	37
Figura 15 Voltametria cíclica da platina em tartarato de sódio 0,5M, $v= 5mV.s^{-1}$ .....	37
Figura 16 Voltametria cíclica sucessiva do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $v = 5mV.s^{-1}$ .....	38
Figura 17 Voltametria cíclica sucessiva do zinco em tartarato de sódio 0,5M, $v = 5mV.s^{-1}$ ..	38
Figura 18 Voltametria cíclica sucessiva do aço ABNT 1010 em tartarato de sódio 0,5M, $v = 5mV.s^{-1}$ .....	39
Figura 19 Aplicação de 1V por 1h em eletrodos de aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M.....	41
Figura 20 Varredura de potenciais de 1 à -2,2V do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $v = 5mV.s^{-1}$ , após polarização em 1V. ....	41
Figura 21 Varredura de potenciais de 1 à -2,2V do zinco em tartarato de sódio 0,5M, $v = 5mV.s^{-1}$ , após polarização em 1V. ....	42
Figura 22 Micrografia da superfície do eletrodo de zinco (aumento 200x). ....	43

Figura 23 Micrografia do aço galvanizado – corte transversal (aumento 400x). .....	43
Figura 24 Micrografia de duas amostras de aço galvanizado – corte transversal (aumento 200x). .....	44
Figura 25 Micrografia superficial do aço galvanizado (aumento 200x).....	44
Figura 26 Micrografia superficial do aço galvanizado, após um ciclo voltamétrico, em tartarato de sódio 0,5M (211x).....	45
Figura 27 Micrografia superficial do zinco, após um ciclo voltamétrico, em tartarato de sódio 0,5M (230x). .....	45
Figura 28 Espectro Raman do aço galvanizado após 11 ciclos, em tartarato de sódio 0,5M. ..	47
Figura 29 Espectro Raman do zinco após 11 ciclos em tartarato de sódio 0,5M. ....	47
Figura 30 Espectro Raman do sal tartarato de sódio p.A.....	48
Figura 31 Espectro Raman do óxido de zinco (ZnO) p.A. ....	49
Figura 32 Espectro Raman do óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) p.A.....	49
Figura 33 Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, no potencial de circuito aberto nos instantes iniciais de imersão (PCA) 5mV rms.....	51
Figura 34 Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, com aplicação de 1V d.c., após 40 minutos, 10mV rms.....	52
Figura 35 a) Sobreposição dos diagramas de Nyquist de substratos de aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M (PCA e após polarização em 1V), frequências de 100kHz à 10mHz, b) ampliação de 0 a 600Ω.cm <sup>2</sup> .....	53
Figura 36 Estrutura química dos sais tartarato de sódio (a) e oxalato de sódio (b). .....	54
Figura 37 Voltametria cíclica do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, v = 5mV.s <sup>-1</sup> ....	55
Figura 38 Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, no potencial de circuito aberto (PCA). .....	56
Figura 39 Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, com aplicação de 1V d.c., após 40 minutos.....	58
Figura 40 Sobreposição dos diagramas de Nyquist de substratos de aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, frequências de 100kHz à 10mHz. ....	59
Figura 41 Voltametria cíclica do zinco em tartarato de sódio 0,1M, v= 5mV.s <sup>-1</sup> e w = 400rpm. ....	60

Figura 42 Variação de $j$ com $\omega^{1/2}$ do zinco em tartarato de sódio 0,1M, em diferentes velocidades de rotação, $v=5\text{mV.s}^{-1}$ .....	61
Figura 43 Variação de $j$ com $\omega^{1/2}$ do zinco em tartarato de sódio 0,5M, em diferentes velocidades de rotação, $v=5\text{mV.s}^{-1}$ .....	61
Figura 44 Variação de $j$ com $\omega^{1/2}$ do zinco em tartarato de sódio 1M, em diferentes velocidades de rotação, $v=5\text{mV.s}^{-1}$ .....	62
Figura 45 Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $v = 20\text{mV.s}^{-1}$ .	63
Figura 46 Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $v = 10\text{mV.s}^{-1}$ .	64
Figura 47 Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $5\text{mV.s}^{-1}$ .	64
Figura 48 Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, $v = 1\text{mV.s}^{-1}$ .	65
Figura 49 Voltamograma cíclico do aço galvanizado em tartarato de sódio e pirrol, ambos 0,5M, ( $v=5\text{mV.s}^{-1}$ ).....	67
Figura 50 Variação do potencial em função do tempo durante a eletropolimerização do pirrol a $15\text{mA.cm}^{-2}$ em tartarato 0,5M e pirrol 0,5M sobre aço galvanizado, $t = 900\text{s}$ .....	68
Figura 51 Espectro Raman do filme de Ppy sintetizado sobre aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M ( $j = 15\text{mA.cm}^{-2}$ , $t = 900\text{s}$ ).....	72
Figura 52 Morfologia do polipirrol sem adição de tensoativo ( $j = 15\text{mA.cm}^{-2}$ , $t = 600\text{s}$ ), aumento 2500x.....	75
Figura 53 Morfologia do polipirrol com adição de tensoativo ( $j = 10\text{mA.cm}^{-2}$ , $t = 300\text{s}$ ), aumento 2500x.....	75
Figura 54 Morfologia do filme de polipirrol com adição de $\text{TiO}_2$ ( $13,5\text{g.L}^{-1}$ ) sobre aço galvanizado ( $j = 14\text{mA.cm}^{-2}$ , $t = 600\text{s}$ ), 2000x.....	80
Figura 55 Espectro do Ppy + $\text{TiO}_2$ sobre aço galvanizado obtido por EDS.....	81
Figura 56 Concentração do pigmento fosfato incorporado aos filmes de polipirrol.....	82
Figura 57 Morfologia do filme de polipirrol com adição de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ - $13,5\text{g.L}^{-1}$ , sobre aço galvanizado ( $j = 14\text{mA.cm}^{-2}$ , $t = 600\text{s}$ ), 2000x.....	83
Figura 58 Espectro do Ppy + ZMP sobre aço galvanizado obtido por EDS.....	84
Figura 59 Morfologia do aço galvanizado fosfatizado (aumento 2500x) obtida por MEV.....	89
Figura 60 Comportamento do potencial de circuito aberto do aço galvanizado fosfatizado em NaCl 0,6M.....	90

Figura 61 Comportamento do potencial de circuito aberto do aço galvanizado recoberto com polipirrol em NaCl 0,6M.....	91
Figura 62 Curva de calibração titânio em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , comprimento de onda 420 nm. ....	97
Figura 63 Curva de calibração do fosfato em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , comprimento de onda 650 nm. ...	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Descrição da avaliação dos resultados do teste de aderência em grade Gr <sup>61</sup> .....	31
Tabela 2 Valores de carga (mC) versus velocidade de varredura (mV.s <sup>-1</sup> ), para ensaios de voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M.....	65
Tabela 3 Resultados de ensaio galvanostático do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,1 e 0,5M, com pirrol 0,5M, aplicação de 12, 15 e 17 mA.cm <sup>-2</sup> , t = 1800s. ....	69
Tabela 4 Resultados de ensaio galvanostático do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,1 e 0,5M e, pirrol 0,5M, com aplicação de 12, 15 e 17mA.cm <sup>-2</sup> , t= 900s. ....	70
Tabela 5 Resultados de ensaio galvanostático em tartarato de sódio 0,1 e 0,5M e, pirrol 0,5M, com aplicação de 12, 15 e 17mA.cm <sup>-2</sup> , t = 600s. ....	70
Tabela 6 Resultados de ensaio galvanostático do aço galvanizado em tartarato de sódio (0,1 e 0,5M), pirrol 0,5M e, tensoativo, com aplicação de 12 e 10mA.cm <sup>-2</sup> respectivamente, t = 300s.....	73
Tabela 7 Resistência e capacitância do aço galvanizado revestido com polipirrol em imersão em NaCl 0,6M, obtidos através de ensaios de EIE, com e sem adição de SDS. ....	74
Tabela 8 Resultado das polimerizações em tartarato de sódio em diferentes concentrações e pirrol 0,5M, sobre substrato de aço galvanizado, com agitação mecânica.....	77
Tabela 9 Resultado das polimerizações em tartarato de sódio 0,5M e pirrol 0,5M, sobre substrato de aço galvanizado, com adição de pigmentos (j = 14mA.cm <sup>-2</sup> ). ....	78
Tabela 10 Resultados de impedância em sulfato de sódio 0,1M, do aço galvanizado polimerizado com e sem adição de fosfato de zinco.....	85
Tabela 11 Resistência e capacitância de peça de aço galvanizado fosfatizada, em imersão em solução de NaCl 0,6M, obtidos através de EIE. ....	87
Tabela 12 Resistência e capacitância de aço galvanizado revestido com polipirrol em imersão em solução de NaCl 0,6M, obtidos através de EIE.....	88

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ .....	9
Equação 2	$P^{ox} + ne^{-} \rightarrow P^{red}$ .....	10
Equação 3	$me,th = \frac{M}{zF} = \frac{(Mm + yMa)}{(2+y)F}$ .....	27
Equação 4	$Q = \frac{Fmz}{M}$ .....	27
Equação 5	$dn = (Q/\rho) \cdot [(Mm + yMa)/(2+y)F] = Qme,th/\rho$ .....	28
Equação 6	$d = ma/A\rho$ .....	28
Equação 7	$me = ma/Q$ .....	28
Equação 8	$\gamma = me / me,th$ .....	28
Equação 9	$C = \frac{1}{2\pi fR_t A}$ ( $\mu F \cdot cm^{-2}$ ).....	31
Equação 10	$i_L = (0,620) nFAD^{2/3} w^{1/2} v^{-1/6} C$ .....	32

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I .....	95
ANEXO II.....	97

## SIMBOLOGIA

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

CPIC: Camada Polimérica Inibidora da Corrosão.

Ppy: Polipirrol.

Pani: Polianilina.

d.c.: Corrente contínua.

SDS: Dodecil - sulfato de sódio.

$R_{tc}$ : Resistência de transferência de carga.

$C_{dl}$ : Capacitância de dupla camada elétrica.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado.

PCA: Potencial de Circuito Aberto.

EDR: Eletrodo de Disco Rotatório.

p.A.: para análise.

rpm: rotações por minuto.

$\omega$ : velocidade rotacional (rpm).

v: velocidade de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

j: densidade de corrente ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

$i_L$ : corrente de Levich.

## RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a síntese eletroquímica do pirrol sobre eletrodos de zinco e aço galvanizado em tartarato de sódio. De modo a avaliar a interação aço galvanizado/tartarato e zinco/tartarato, foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, Raman e análise morfológica. Através dos resultados verificou-se que há a formação de um filme de tartarato sobre as superfícies galvanizadas que inibe a dissolução anódica do metal. Verificou-se que houve formação de polipirrol sobre substratos galvanizados em meio tartarato de sódio. No estudo da eletropolimerização do pirrol, a influência de parâmetros tais como concentrações do eletrólito, do tensoativo e dos pigmentos e tempo e densidade de corrente na eletrodeposição foi investigada. Com o objetivo de melhorar as propriedades anticorrosivas dos filmes de polipirrol, foi estudada a incorporação de tensoativos e dos pigmentos de dióxido de titânio e fosfato de zinco comercial ZMP. Para avaliar os substratos metálicos e os filmes de polipirrol, foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A morfologia dos filmes poliméricos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Os filmes de Ppy foram também caracterizados por espectroscopia Raman. Os filmes de poliméricos em presença de moléculas tensoativos tornaram-se mais compactos e homogêneos. Com relação à incorporação de pigmentos nestes filmes, a adição destes tende a aumentar a resistência à corrosão.

## ABSTRACT

In this work, the electrochemical polypyrrole synthesis on zinc and on galvanized steel electrodes in sodium tartrate was studied. In order to evaluate the interaction between galvanized steel/tartrate and between zinc/tartrate, the morphological analyses, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and Raman spectroscopy were used. It was shown that there is a tartrate film on the galvanized steel surface. This film inhibit the anodic dissolution of the metal and permit the pyrrole polymerization. In the pyrrole electropolymerization study, the influence of parameters like concentrations of the electrolyte, surfactant, pigments and, time and current densities during electrodeposition was investigated. In order to improve the properties of the polypyrrole films, the incorporation of a surfactant and the pigments titanium dioxide and commercial zinc phosphate ZMP was studied. In order to evaluate the metallic substrates and the polypyrrole films, The morphology of the films was analyzed by scanning electron microscopy. The films were also characterized by Raman spectroscopy. The incorporation of the surfactant and pigments in polypyrrole films offer better results of the corrosion resistance.

## 1 INTRODUÇÃO

---

A síntese eletroquímica de polímeros condutores sobre superfícies de metais oxidáveis, tais como Fe, Al e Zn, já vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisa <sup>1, 2, 3 e 4</sup>. Contudo sabe-se que o processo de eletropolimerização de pirrol sobre metais oxidáveis, não é termodinamicamente favoráveis. Por exemplo, o potencial de oxidação do Zn ( $E_{(Zn/Zn^{2+})} = -0,9V$  vs. ECS) é significativamente menor do que o potencial de oxidação do monômero pirrol ( $E_{(pirrol)}=0,7V$  vs. ECS), necessitando deste modo, a presença de substâncias inibidoras da corrosão e/ou pré-tratamento da superfície.

A importância da utilização de polímeros condutores eletrônicos na proteção à corrosão de metais oxidáveis, reside nas aplicações da indústria automobilística que estão sendo requeridas recentemente <sup>5</sup>, principalmente nos processos de pintura eletroforética, implantados na planta industrial.

Neste contexto, este trabalho propõe-se a elucidar os processos pelos quais ocorrem as reações de inibição superficial e posterior eletropolimerização do pirrol sobre as superfícies metálicas de zinco. Posteriormente pretende-se realizar melhorias no que diz respeito a proteção à corrosão e uniformidade do filme polimérico.

A aplicação particular deste trabalho é o estudo do tartarato de sódio como meio reacional e a adição de moléculas tensoativas com objetivo de minimizar a rugosidade do polímero sobre a superfície metálica, além do estudo da incorporação de pigmentos com o intuito de diminuir os efeitos corrosivos.

## 2.1 Polímeros Condutores Eletrônicos

### 2.1.1 Definição

Os polímeros condutores eletrônicos representam uma classe de materiais que apresentam algumas características interessantes, dentre as quais: processos eletroquímicos reversíveis, eletrocromismo e condutividade elétrica, que as qualificam para diversas aplicações possíveis.

Estes polímeros possuem a propriedade de transportar cargas elétricas devido a sua estrutura química. Fazem parte desta classe de polímeros o politiofeno, o polipirrol, poliacetileno, poli(p-fenileno), entre outros (Figura 1 <sup>6</sup>).

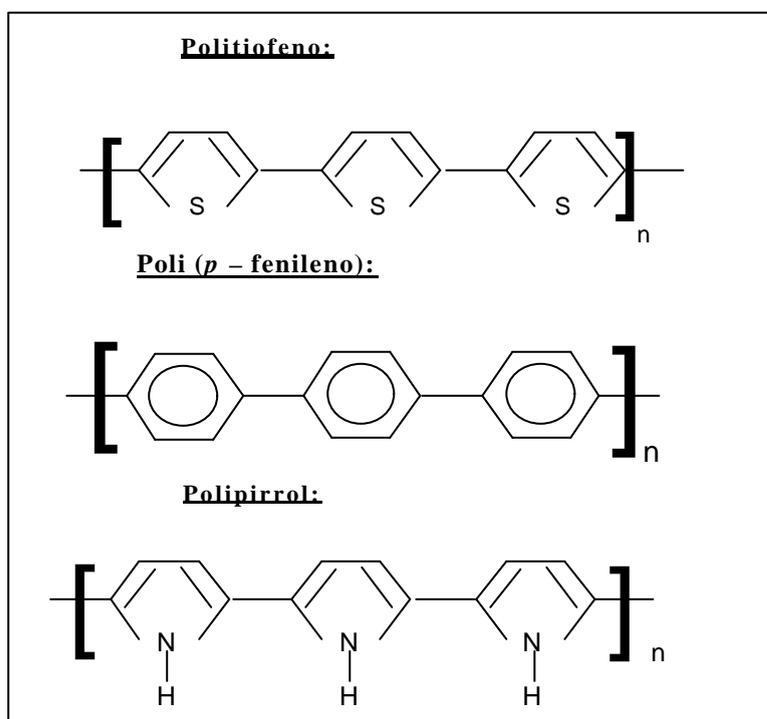


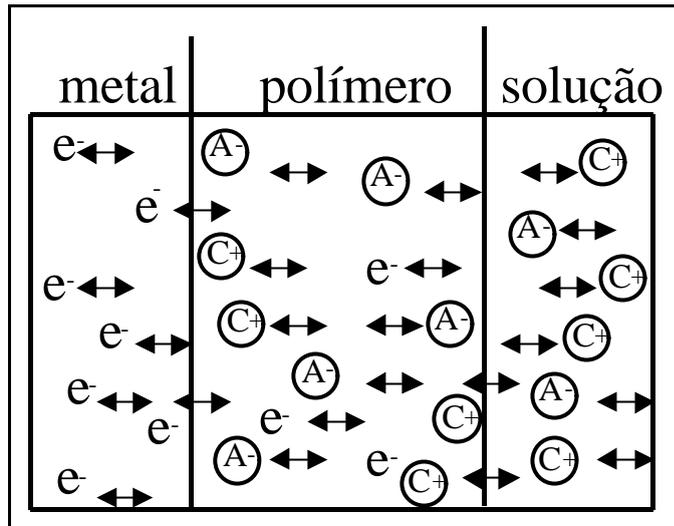
Figura 1 Estrutura de alguns polímeros condutores <sup>6</sup>.

Estes polímeros denominados “intrinsecamente condutores”, normalmente possuem uma seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica, e passam geralmente de isolantes a condutores através de um processo de oxi-redução também chamado de “dopagem” ou “dedopagem”, ou vice-versa respectivamente. Estes processos induzem a transição de oxi-redução envolvendo o transporte de íons para dentro e para fora da matriz polimérica.

Pode-se observar, que o fenômeno de difusão (iônica e/ou eletrônica) em polímeros condutores está associado a variações de suas propriedades, tais como: condutividade, morfologia, entre outros. Deste modo, é evidente a importância dos estudos sobre os mecanismos de difusão e transporte de massa envolvendo estes materiais.

A principal propriedade dos polímeros condutores, a condutividade, pode ser resultado de uma mistura de processos de condução iônica e eletrônica e o valor apresentado geralmente é resultante destas condutividades.

A condução iônica se dá através do transporte de massa (íons) na interface polímero/eletrólito e a condução eletrônica se dá pelo movimento dos transportadores de carga, elétrons ou buracos em ambas interfaces substrato/polímero e polímero/eletrólito ou ainda no filme polimérico, como mostra a Figura 2<sup>7</sup>.



**Figura 2** Esquema para os mecanismos de transporte de carga em um sistema eletrodo/polímero condutor/solução <sup>7</sup>.

Onde:  $A^-$  = ânions

$C^+$  = cátions

$e^-$  = elétrons

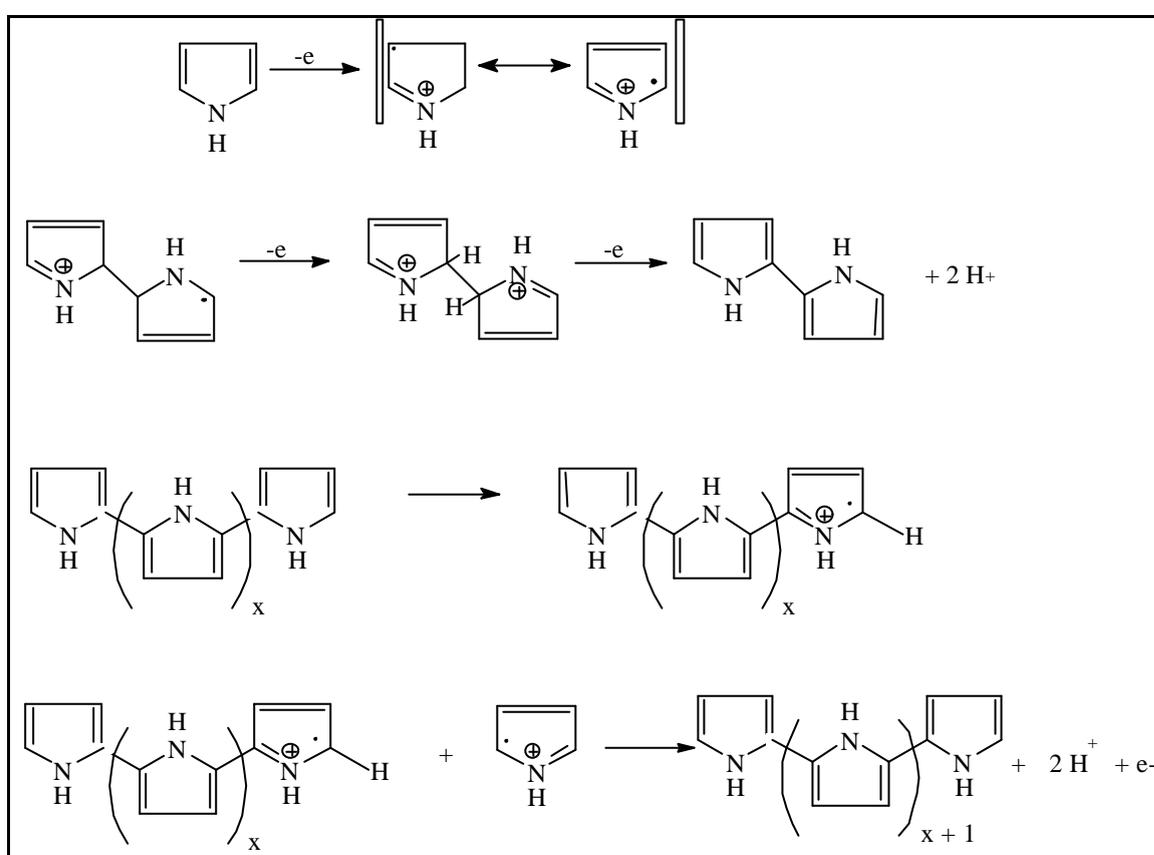
O transporte de carga em polímeros condutores está diretamente relacionado à condutividade destes materiais, por isso a importância de se conhecer detalhadamente tais fenômenos que obviamente estarão ligados as suas aplicações. A condutividade depende portanto do tipo e do número desses transportadores de carga.

A eficiência da proteção oferecida pelos revestimentos através de polímeros orgânicos, depende também da sua resistência química intrínseca ao meio e, da aderência do filme polimérico ao substrato metálico.

### 2.1.2 Síntese dos Polímeros por via Eletroquímica

Há duas maneiras de se obter o polipirrol: por via química ou eletroquímica. A principal vantagem do método químico é a possibilidade de produção em massa a um baixo custo. Já os métodos eletroquímicos oferecem um polímero com grande capacidade condutora. Além disso, a polimerização eletroquímica oferece a possibilidade de formação “in situ”.

A polimerização do pirrol envolve a oxidação do monômero à radical cátion no ânodo. A propagação da cadeia é feita pelo acoplamento de dois radicais cátions e a eliminação de dois prótons para a produção de um dímero neutro. Como o potencial de oxidação do dímero e dos oligômeros é menor que o do monômero, preferencialmente estas espécies irão se oxidar a radicais cátions e reagirão com outros radicais presentes, de forma a alongar a cadeia, conforme Figura 3<sup>8,9</sup>. Quando a cadeia se alonga, ela torna-se também insolúvel e irá precipitar sobre o eletrodo.



**Figura 3** Mecanismo de polimerização do pirrol<sup>8,9</sup>.

De uma maneira geral os polímeros condutores são preparados eletroquimicamente pela dissolução do monômero em um solvente apropriado e em presença de um eletrólito. A polimerização eletroquímica pode ocorrer tanto potenciostaticamente, como galvanostaticamente, com a incorporação do eletrólito como contra-íon e precipitação do

polímero sobre a superfície do ânodo, geralmente um eletrodo metálico inerte. A formação do filme polimérico ocorre somente quando o monômero é oxidado acima do seu potencial de oxidação. No caso específico do polipirrol, não há formação do filme polimérico abaixo de 0,6 V *vs* ECS <sup>10</sup>.

Desde a primeira publicação dos estudos feitos por Diaz et al. <sup>11</sup>, com eletropolimerização anódica do pirrol sobre a platina em 1979, o polipirrol tem sido sintetizado por este método, uma vez que sob condições controladas obtém-se um filme homogêneo, fortemente aderente e com boa condutividade. Este tipo de síntese permite a caracterização *in situ* pelo acoplamento de técnicas físicas espectroscópicas como Infra-Vermelho, XPS, Raman, e técnicas potenciostáticas no estudo da cinética de polimerização.

A eletrodeposição do pirrol ainda tem sido obtida sobre eletrodos inertes como platina, ouro, grafite e aço inoxidável <sup>12,13</sup>. Todavia a utilização de metais como ferro <sup>14</sup> e alumínio<sup>2</sup> é bastante cogitada sob o ponto de vista da proteção contra a corrosão.

A qualidade do polímero é grandemente influenciada por muitos fatores, como por exemplo, a escolha do eletrólito e o solvente utilizado na eletropolimerização. Especial atenção deve ser dada aos ânions do eletrólito, uma vez que são incorporados no polímero durante sua formação <sup>15</sup>. Tem-se atualmente, como principal objetivo, conseguir melhorar as propriedades dos filmes de polipirrol sobre substratos oxidáveis, através da incorporação de moléculas tensoativas <sup>15</sup> e pigmentos <sup>16</sup>.

## **2.2 Corrosão e Polímeros Condutores**

A corrosão é um fenômeno natural comum a todas as estruturas metálicas. A prevenção desta degradação é extremamente importante para a proteção de estruturas metálicas tais como pontes e tubulações e para as indústrias, dentre elas a automobilística e a aeronáutica <sup>17</sup>.

Dentre as diferentes aplicações dos polímeros condutores, tem-se investigado a sua utilização na proteção à corrosão de metais oxidáveis.

As investigações para a utilização do polipirrol iniciaram-se a cerca de reações de oxidação e redução deste polímero, mais especificamente com relação ao transporte por difusão<sup>18, 19, 20, 21 e 22</sup> e transferência de carga faradaica versus capacitiva deste polímero<sup>23, 24</sup>.

Após esta etapa, iniciaram-se os estudos da eletropolimerização do pirrol e de outros monômeros estruturalmente semelhantes, sobre eletrodos metálicos inertes, tais como platina<sup>12</sup>, ouro<sup>12</sup> e aço inoxidável<sup>12</sup>. Mais recentemente começou-se a desenvolver metodologias de eletropolimerização de polímeros condutores sobre metais oxidáveis, tais como ferro e zinco<sup>25, 26, 27 e 28</sup>.

Alguns autores verificaram ser possível obter filmes aderentes de polipirrol sobre ferro, por eletrodeposição em solução aquosa de pirrol e ácido oxálico<sup>29</sup>. A deposição de filmes de Ppy sobre ferro pode ser considerada a primeira etapa na investigação da proteção à corrosão de metais oxidáveis, envolvendo polímeros condutores<sup>30</sup>.

A realização de tais experimentos, com o objetivo de proteção à corrosão, foi realizado por Krstajic et al.<sup>31</sup>. Os autores demonstraram que o polipirrol não propicia proteção anódica ao ferro em meio ácido sulfúrico, diferente do comportamento apresentado pela polianilina (Pani), e outros polímeros condutores depositados sobre este substrato<sup>32, 33, 34</sup>. Em contato com este eletrólito, o filme de polipirrol é rapidamente dedopado. Este processo é comandado pela dissolução anódica do metal, através dos poros do revestimento.

Após este período inicial, a impedância do sistema aumenta, podendo indicar que boa parte do filme polimérico encontra-se reduzido, desaparecendo os polarons e bipolarons que são transportadores de carga. Este fato pode ser atribuído à dificuldade dos contra-íons migrarem através dos poros do polipirrol. A quantidade de filme reduzido aumenta com o aumento do tempo de exposição do filme, diminuindo a condutividade do mesmo e diminuindo também a taxa de corrosão do aço neste meio reacional.

### 2.2.1 *Síntese Eletroquímica dos Polímeros Condutores sobre Zinco*

De uma maneira geral, vários sistemas permitem obter a formação de polímeros condutores uniformes e aderentes sobre metais ditos inertes, tais como platina ou aço inoxidável. Em contrapartida, a possibilidade de depositar PCE sobre metais oxidáveis (Fe, Al, Zn) é um pouco mais restrita <sup>6</sup>.

Dois procedimentos são geralmente utilizados:

- a- O primeiro consiste em um pré-tratamento da superfície metálica anterior à formação do filme. Por exemplo, para superfícies zincadas, trabalhos realizados demonstram que é possível depositar filmes de Ppy homogêneos em meio carbonato de propileno após tratamento da superfície com Na<sub>2</sub>S <sup>14</sup> ou heteropoliânions <sup>35</sup>. Em meio aquoso, os tratamentos do aço pelo ácido nítrico ou do zinco pelos sulfetos de sódio permitem a formação do mesmo polímero. Mas, do ponto de vista industrial, esta técnica possui o inconveniente de necessitar um depósito em duas etapas <sup>14, 35</sup>.
- b- O segundo método de deposição consiste em sintetizar os filmes em uma só etapa, seja em meio orgânico, seja em meio aquoso em presença de um sal que limite a dissolução do eletrodo. Um número limitado de sistemas solvente-eletrólito é descrito na literatura. Por exemplo: O pirrol pode ser eletropolimerizado sobre Fe ou Al em meio carbonato de propileno em presença de tetraetilamônio tolueno sulfonado <sup>28, 27</sup>. Em meio aquoso, a presença de Na<sub>2</sub>S <sup>14, 35</sup>, de KNO<sub>3</sub> <sup>12, 14</sup>, ou de ácido oxálico <sup>14, 29</sup> permite a formação de filmes homogêneos. Mais recentemente demonstrou-se a possibilidade de depositar diretamente sobre zinco, em meio aquoso, em um meio contendo salicilato <sup>36, 37</sup>.

## 2.2.2 Mecanismo de Proteção contra a Corrosão

### a) Similaridade com os filmes isolantes

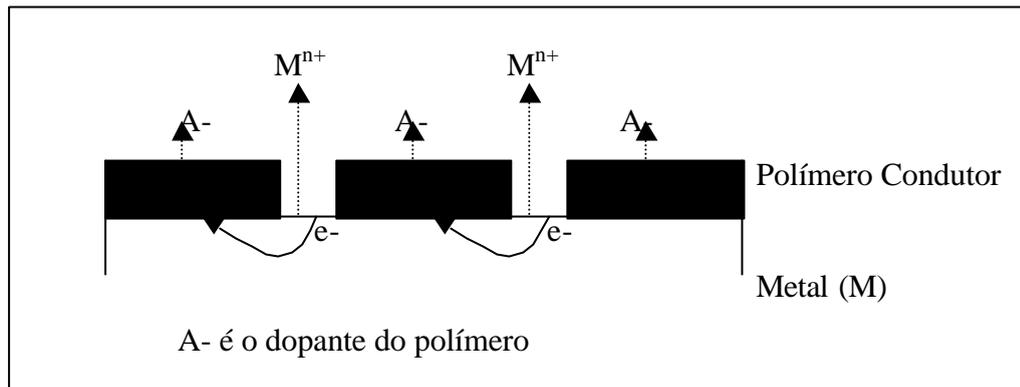
Como no caso dos filmes isolantes, os seguintes parâmetros desempenham um papel importante na luta contra a corrosão:

- Aderência.
- O efeito barreira, geralmente negligenciável tendo em vista as pequenas espessuras depositadas por via eletroquímica, e a porosidade dos filmes poliméricos obtidos.
- A estrutura dos monômeros. A maior parte dos compostos que possuem boas propriedades anticorrosivas é de moléculas aromáticas contendo um ou mais heteroátomos. Neste caso, o mecanismo de proteção geralmente aceito é a adsorção e a complexação da superfície do metal exposto. Estes fenômenos alteram a propriedade redox da superfície metálica, isolando da solução e retardando as reações de transferência eletrônica <sup>38</sup>.

### b) Mecanismo próprio dos polímeros condutores

O contato de metais oxidáveis cobertos por polímeros condutores com meios corrosivos, conduz a um fenômeno de pilha que tende a oxidar a superfície metálica e reduzir o polímero (reação de dedopagem, Equação 1 e Equação 2). Esta reação se situa nos poros do filme, na interface metal-solução (Figura 4).





**Figura 4** Sítios da reação de dedopagem dos polímeros condutores <sup>6</sup>.

Durante este fenômeno, a superfície metálica é polarizada anodicamente. O potencial total do sistema é um potencial misto de origem cinética determinado pela igualdade das velocidades de oxidação do metal e de redução do polímero.

Duas reações podem ocorrer:

- Polímeros com um forte poder oxidante sobre uma superfície passivável:

Os polímeros polarizam fortemente o metal colocando-o em seu domínio de passivação. Se as condições forem favoráveis (presença de oxigênio, pH), aparece então uma camada de óxido protetivo que é automaticamente renovado assim que a superfície é atacada. O tempo de proteção é assim fixado pelo valor de sua corrente de redução <sup>39</sup> (que determina o tempo teórico de polarização e portanto de passivação) e a existência de eventuais reações irreversíveis (sobreoxidação) suscetíveis de alterar o caráter eletroativo do depósito <sup>40</sup>.

Wessling <sup>41</sup> recentemente evidenciou que a superfície de uma placa de ferro se passiva espontaneamente assim que é mergulhada em uma dispersão de polianilina (comercializado pela marca Versicon). A espessura do depósito é então função do número de imersões da

placa de aço na solução (técnica de “dip-coating”). De mais, a proteção “se exerce à distância” e permanece efetiva nas zonas não recobertas ou expostas.

De certo modo, a proximidade do potencial de redução do oxigênio e do potencial de oxidação do polímero contribui com a estabilidade do filme em seu estado condutor e na melhora de suas propriedades protetivas <sup>42</sup>.

Este mecanismo de proteção é encontrado em sistemas tais como a polianilina sobre aço <sup>41,43</sup>, cobre <sup>44</sup>, ou o poli(3-metiltofeno) sobre aço <sup>45</sup>.

- polímeros com um poder oxidante insuficiente ou superfície não passivável.

Nestas condições, na proteção à corrosão, o polímero atua somente através de efeito barreira, desde que ele seja previamente reduzido/dedopado e seja revestido de uma tinta, por exemplo.

Por exemplo, Krstajic <sup>31</sup> evidenciou a existência de duas etapas para proteção do aço pelo Ppy em uma solução de ácido sulfúrico 0,1M. Na primeira etapa, uma corrente de corrosão muito elevada provoca uma rápida reação de dedopagem. Em uma segunda etapa, após o retorno ao potencial do ferro, há uma diminuição da velocidade de corrosão. Esta segunda etapa é atribuída a uma cinética lenta da reação de dedopagem resultante de uma extração difícil dos dopantes provenientes do núcleo polimérico.

### ***2.2.3 Proteção do Zinco pelo Polipirrol***

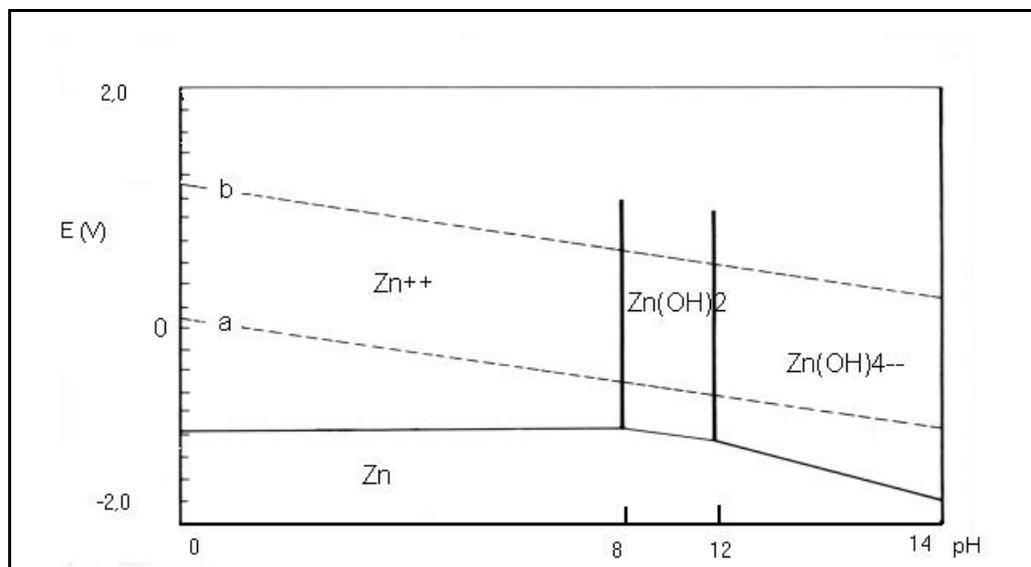
Como mostra o diagrama de Pourbaix <sup>46</sup> para o sistema Zn/H<sub>2</sub>O (Figura 5), o Zn forma uma camada de hidróxido termodinamicamente estável e passivante para um domínio de pH compreendido entre 8 e 12.

Trabalhos realizados demonstram que Ppy depositado em presença de salicilato de sódio é bastante aderente no estado oxidado mas perde esta propriedade no estado reduzido <sup>36</sup>.

Tendo em vista as observações precedentes, uma forte proteção do zinco pelo Ppy só poderá provir de:

- uma estrutura do polímero compreendendo um ou mais heteroátomos;
- uma forte aderência polímero-metal;
- um importante efeito barreira do depósito orgânico;
- um alargamento da zona de passivação devido a presença de sais insolúveis suscetíveis de introduzir uma nova passivação do metal;
- uma diminuição do poder oxidante do Ppy .

Esta modificação terá por conseqüência a diminuição da corrente de redução do polímero e aumento do tempo em que ele permanecerá oxidado e aderente ao substrato.



**Figura 5** Diagrama de Pourbaix do Zinco <sup>46</sup>.

No presente trabalho pretende-se demonstrar que um novo meio eletrolítico, o tartarato de sódio, propicia a aderência polímero/metal mesmo em condições onde o polímero esteja em seu estado reduzido.

### **2.3 Morfologia do Polipirrol (Ppy)**

Muitos autores observam uma estrutura granular tipo “couve-flor” para os filmes de Ppy<sup>47, 48</sup>.

Estudos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Ppy mostraram que sua morfologia superficial depende muito do método e das condições de polimerização<sup>15</sup>, principalmente em compósitos de Ppy. Geralmente a estrutura observada é globular e não uniforme<sup>49</sup>.

Investigações da morfologia de Ppy sintetizados eletroquimicamente sobre substratos de zinco em presença de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , apresentam filmes muito densos, recobrando perfeitamente a superfície metálica. Esta característica do filme se deve ao fato de que o polipirrol dopado não pode reduzir-se eletroquimicamente neste meio, em razão da pequena mobilidade dos ânions oxalato, provavelmente devido a forte interação com o polímero<sup>30</sup>.

## **2.4 Incorporação de Partículas Sólidas ao Ppy**

Uma variedade de polímeros condutores eletrônicos têm sido sintetizados e suas propriedades investigadas. Além de usar suas propriedades originais, é de grande interesse conferir funções especiais a eles através de incorporação de partículas sólidas inertes.

Existem vários tipos de incorporação. Como relata Beck<sup>50</sup> em seu trabalho, grupos japoneses utilizaram materiais como talco ou pó de polipropileno para serem quimicamente cobertos por polipirrol, conseguindo-se, desta forma, obter uma transição entre o estado condutor e não condutor de maneira mais contínua que ao empregar-se negro-de-fumo ou óxidos metálicos mecanicamente.

Lenz<sup>16,51</sup>, estudou a incorporação do  $TiO_2$ <sup>52</sup> e do fosfato de zinco juntamente ao Ppy sobre aço 1010. Em seu trabalho, os resultados demonstraram que ocorre a incorporação destes pigmentos aos filmes de Ppy, sendo necessária uma seleção adequada das condições de síntese dos mesmos e, de uma maneira geral a presença destes pigmentos no filme de Ppy melhorou as propriedades anticorrosivas do polímero.

No presente trabalho, é estudada a incorporação destes mesmos pigmentos juntamente ao Ppy, sendo neste caso, sobre substratos galvanizados.

### **2.4.1.1 Caracterização do $TiO_2$**

O  $TiO_2$ , é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos na atualidade. Sua aplicação inclui revestimentos (tintas automotivas, arquitetônicas, industriais e de impressão), borracha, papel, produtos têxteis, alimentícios e fármacos, entre outros<sup>53</sup>.

Além de ser utilizado para fornecer a coloração branca ao material, tem interferência direta na permeabilidade dos revestimentos nos quais é adicionado e proporciona também o

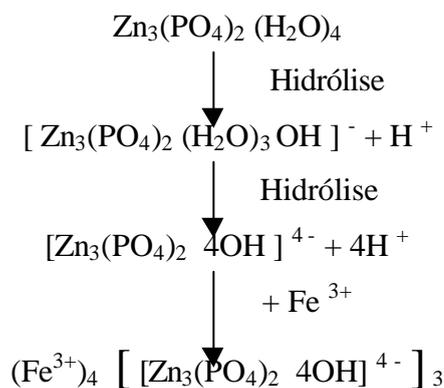
efeito barreira pelo aumento da distância efetiva de difusão no revestimento ou impedindo a formação de “caminhos” que permitam a migração iônica em direção ao substrato metálico.

#### 2.4.1.2 Caracterização do Fosfato de Zinco

O fosfato de zinco faz parte da classe dos pigmentos anticorrosivos. A ação protetora dos fosfatos de zinco consiste em reagir com o substrato metálico, formando uma camada passivante. Deste modo, estes pigmentos são freqüentemente utilizados na manufatura de primers.

Grupamentos hidroxila e carbonila presentes no polímero do primer, complexam-se com o fosfato de zinco que reage com os produtos de corrosão produzindo então uma camada protetora de alta estabilidade que adere ao substrato ou o mesmo complexo protetor pode ser formado simplesmente a partir da hidrólise do fosfato de zinco <sup>54</sup>.

O mecanismo de formação do complexo protetor pode ser observado na Figura 6.



**Figura 6** Mecanismo de formação do complexo protetor a partir do fosfato de zinco tetrahidratado <sup>54</sup>.

### ***2.4.1.3 Modelos de Incorporação de Partículas Sólidas ao Ppy***

A codeposição de partículas sólidas com depósitos metálicos é, atualmente, amplamente estudada, devido às melhorias superficiais que este processo proporciona. Apesar disto, poucos estudos tem sido realizados, a cerca da maneira como as partículas sólidas são incorporadas a polímeros condutores, tais como o Ppy.

Supõe-se que a fixação mecânica das partículas sólidas que impingem no substrato sobre o qual está sendo eletrodepositado o polipirrol é facilitada grandemente pela rugosidade micros superficial do polímero e assim sua taxa de codeposição é governada pela concentração superficial de defeitos da camada polimérica<sup>50</sup>.

Partículas com uma energia cinética mínima são presas na superfície do polímero após terem sido “lançadas” em sua direção e, como o polipirrol vai crescendo na forma de microesferas de maneira irregular, é possível que a penetração das partículas ocorra através de suas concavidades.

No primeiro estágio, as partículas inertes estão recobertas por uma fina camada constituída de íons adsorvidos e moléculas de solvente que dificultam sua interação com o eletrodo, encontrando-se portanto fracamente adsorvidas no eletrodo. O comportamento do fenômeno de adsorção, nesta etapa, segue uma isoterma do tipo Langmuir. No segundo estágio, as partículas são fortemente adsorvidas pela eliminação do filme de íons adsorvidos em processo auxiliado pelo campo elétrico.

Alguns autores sugerem que, ao sintetizar polipirrol em presença de TiO<sub>2</sub>, este último estágio deve envolver principalmente a oxidação do pirrol que é adsorvido sobre as partículas de TiO<sub>2</sub> de modo análogo à redução de íons metálicos no caso da eletrodeposição metálica<sup>50</sup>.

## 2.5 *Utilização de Moléculas Tensoativas*

Moléculas tensoativas são substâncias de ação capilar, superficial ou interfacial, que possuem a propriedade de atuar sobre as superfícies limitadas entre as soluções aquosas em que estão dissolvidas e a fase sólida, líquida ou gasosa com as quais as próprias soluções se encontram em contato, ocorrendo o abaixamento das tensões superficiais – interfaciais <sup>55</sup>.

Conforme a literatura <sup>15, 56</sup>, filmes de Ppy apresentam características de flexibilidade quando em contato com agentes tensoativos, como por exemplo o dodecil - sulfato de sódio (SDS). Observa-se que o SDS torna a superfície do filme muito mais homogênea, diminuindo a rugosidade.

As condições de síntese empregadas também exercem influência sobre a uniformidade do filme polimérico formado <sup>56</sup>. Análises realizadas no microscópio eletrônico de varredura, demonstram que filmes de Ppy obtidos em diferentes densidades de corrente, apresentam superfícies irregulares, aumentando a rugosidade com o aumento da densidade de corrente. Constata-se que filmes espessos de Ppy não crescem segundo uma cinética homogênea <sup>15</sup>. Mesmo com a adição de moléculas tensoativas, aplicando-se altas densidades de corrente, há a formação de filmes com pouca homogeneidade superficial.

Neste trabalho, fez-se a incorporação de moléculas tensoativas a soluções de síntese de filmes de polipirrol para posterior comparação com filmes poliméricos convencionais (sem adição de tensoativo). Utilizou-se o dodecil - sulfato de sódio, com a finalidade de diminuir a rugosidade superficial dos filmes poliméricos eletrodepositados sobre substratos de aço galvanizado.

### 3.1 *Materiais*

#### 3.1.1 *Eletrodo de Trabalho*

- Utilizou-se como substratos corpos de prova de zinco (Johnson, pureza 99,999%) e de aço galvanizado minimizado, com espessura do zinco de aproximadamente 14 $\mu$ m, obtida por fluorescência de raio-X.
- Eventualmente, para comparação, utilizou-se também como substratos corpos de prova de aço ABNT 1010 e de platina.

#### 3.1.2 *Reagentes*

- Monômero: O pirrol grau analítico (Across) foi bidestilado a pressão atmosférica e sob fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>). O monômero foi estocado sob proteção da luz e sob atmosfera de nitrogênio comercial (White Martins), a uma temperatura de 4°C. A concentração do monômero utilizada nos ensaios de eletropolimerização foi de 0,5M<sup>1</sup>.
- Soluções para pré-tratamento do aço galvanizado e do zinco: o tratamento utilizado foi o desengraxe alcalino (formulação ANEXO I), seguido de ataque (ativação) com ácido nítrico (Reagen) a 2%.
- Soluções para pré-tratamento do aço: o tratamento utilizado foi o desengraxe alcalino (formulação ANEXO I), seguido de ataque com ácido nítrico (Reagen) a 10%.
- Eletrólitos: O eletrólito tartarato de sódio (Synth) sem prévia purificação foi utilizado para o estudo eletroquímico dos diferentes eletrodos de trabalho (ver item 3.1.1). Para o ajuste do pH (pH = 6), foi utilizado ácido tartárico 1M (Vetec).

- Polimerizações: Nos estudos da eletropolimerização do pirrol sobre substratos de aço galvanizado utilizou-se solução de tartarato de sódio 0,5M e pirrol 0,5M. Em algumas eletropolimerizações foi utilizado um tensoativo iônico – o dodecil - sulfato de sódio (Reagen) com o objetivo de melhorar a molhabilidade do eletrodo pelo eletrólito aumentando a homogeneidade dos filmes poliméricos eletrodepositados. Na avaliação da resistência à corrosão dos filmes de polipirrol utilizaram-se os eletrólitos cloreto de sódio 0,6M (Synth) e sulfato de sódio 0,1M (Synth).
- Pigmentos: Foram utilizados dois pigmentos em alguns ensaios de eletropolimerização do pirrol: dióxido de titânio (Merck) e fosfato de zinco comercial (HEUCOPHOS ZMP da HANS HEUBACH).
  - TiO<sub>2</sub>: este pigmento possuía diâmetro médio de partículas, determinado estatisticamente, igual a 0,76 µm.
  - Fosfato de zinco: este pigmento de caráter anticorrosivo possui composição fornecida pelo fabricante descrita abaixo:

Análise Química	HEUCOPHOS ZMP (% peso)
Zinco como Zn.....	55-57
Molibdato como MoO <sub>3</sub> .....	1,5
Fósforo como PO <sub>4</sub> .....	38-41
Conteúdo orgânico.....	0
Outro elemento inorgânico não excedendo 0,09% cada.....	< 0,1

Diâmetro médio de partícula: 2,75 µm, segundo o fabricante HANS HEUBACH.

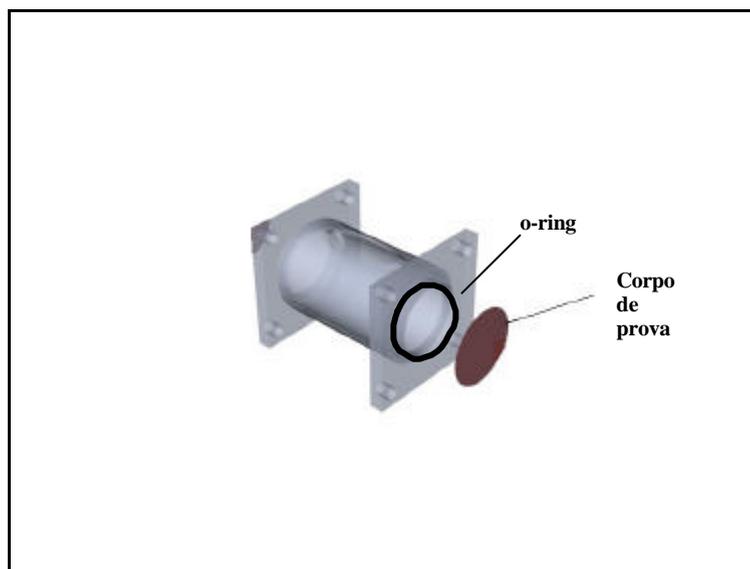
### 3.1.3 Células Eletrolíticas

Foram realizados ensaios em células eletrolíticas com e sem agitação descritos nos itens abaixo.

#### 3.1.3.1 Célula sem Agitação

##### 3.1.3.1.1 Célula para Ensaios Eletroquímicos

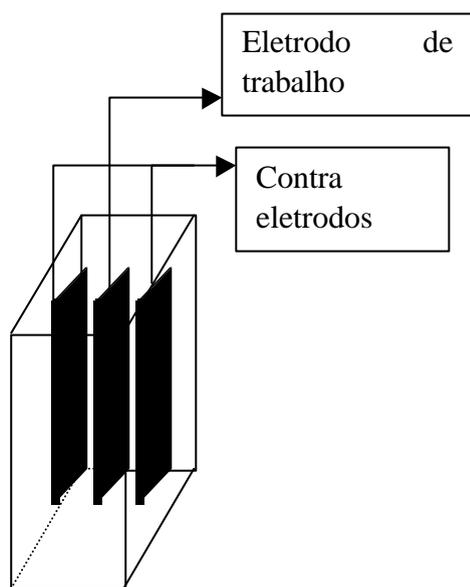
Os ensaios eletroquímicos (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica) foram realizados em uma célula eletroquímica de teflon composta por três eletrodos: como contra eletrodo, um fio de platina, como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) ao qual todos os potenciais são referidos no presente trabalho e, como eletrodo de trabalho, um corpo de prova de zinco ou de aço galvanizado com área de  $2,90\text{cm}^2$ , delimitada com o-ring de borracha comercial. A Figura 7 ilustra a célula utilizada.



**Figura 7** Modelo da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.

### 3.1.3.1.2 Célula para ensaios de Eletropolimerização

Esta célula eletrolítica foi confeccionada em acrílico nas dimensões 110 x 40 x 85 mm. Duas chapas de aço inoxidável nas dimensões 47 x 80 mm eram utilizadas como contra-eletrodos dispostas simetricamente a uma distância de 20 mm do eletrodo de trabalho, conforme Figura 8. Foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

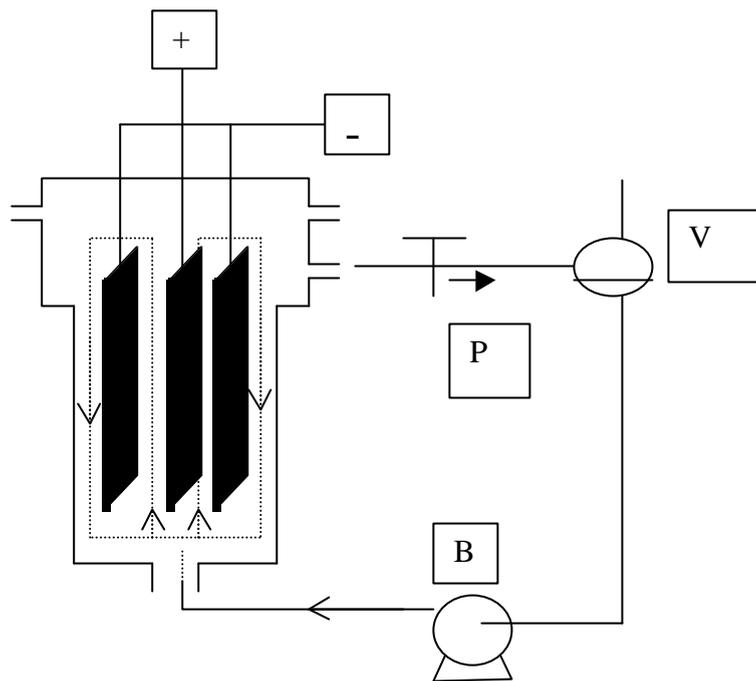


**Figura 8** Desenho esquemático da Célula sem Agitação.

### 3.1.3.2 Célula com Agitação

O desenho desta célula em vidro foi baseado em estudos de Beck et al. Um ânodo estacionário (dimensões 20 x 100mm) era fixado entre dois contra-eletrodos de aço inoxidável. A distância do ânodo para cada contra eletrodo era de 15 mm. De acordo com a

Figura 9, a solução era bombeada com o auxílio de uma bomba B, através de uma entrada de fluxo de 5mm na base da célula e uma saída de 7mm no topo. Um balão V de 250mL era utilizado para controle de volume. Toda comunicação célula-volume de controle e vice-versa era feita com mangueiras de látex. A bomba B (bomba de folas PSM em teflon) podia ser regulada para um fluxo médio de  $0,97$  a  $15\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ . Desta forma, a solução eletrolítica circulava neste sistema no sentido horário, formando uma circulação em fechada.



**Figura 9** Desenho esquemático da célula com agitação.

**Onde: V = balão para controle do volume.**

**B = bomba para circulação da solução.**

**P = pinça de Hoffmann utilizada para controlar volume.**

O volume da célula acoplada à bomba era de 370mL e a vazão utilizada da bomba de foles foi de  $8\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ , esta vazão foi escolhida devido a estudos prévios para escolha da melhor vazão.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Pré-tratamento

A primeira etapa desenvolvida para a realização dos ensaios eletroquímicos, consistiu em preparar os corpos de prova de zinco e de aço galvanizado. Este pré-tratamento constituiu-se nas seguintes etapas:

- 1- Desengraxe alcalino para o zinco: os corpos de prova foram mergulhados em uma solução desengraxante (ANEXO I), por aproximadamente 15 minutos e após lavados em água corrente destilada e deionizada.
- 2- Ativação do zinco: os corpos de prova já desengraxados foram imersos em uma solução de ácido nítrico 2% por aproximadamente 30 segundos, e depois lavados em água destilada e deionizada.

### 3.2.2 Ensaios Eletroquímicos

#### ➤ Voltametria Cíclica

Para o ensaio de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato PAR 273 A conduzido segundo uma rotina automática com o software M352 e M270 (EG&G) e uma célula de trabalho a três eletrodos (item 3.1.3). A aquisição dos dados no computador foi feita via interface GPIB NI488 (National Instruments).

Os ensaios de voltametria cíclica foram utilizados na determinação do comportamento eletroquímico do sistema zinco/tartarato com e sem a presença do monômero pirrol. O estudo foi realizado através da avaliação dos picos de corrente e da altura dos mesmos, relacionando com a velocidade de varredura utilizada nos ensaios realizados. Os voltamogramas, em sua maioria, foram obtidos com velocidades de varredura igual a  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , e intervalo de potenciais de  $-2,2$  a  $1,8\text{V}$  retornando a  $-2,2\text{V}$ , este intervalo de potenciais foi escolhido em

virtude da investigação realizada nos picos anódicos e catódicos presentes nos ensaios voltamétricos do substrato em meio tartarato. Modificações destes parâmetros foram realizadas de acordo com a necessidade dos experimentos.

#### ➤ Ensaios Galvanostáticos e Potenciostáticos

Para os ensaios galvanostáticos e potenciostáticos utilizou-se um potenciostato/galvanotato EG&G 362 operado manualmente e uma célula de trabalho com três eletrodos, sendo que o contra eletrodo consistiu de uma placa de aço inoxidável.

Estas técnicas foram utilizadas na avaliação eletroquímica do sistema aço galvanizado/tartarato e na eletropolimerização do pirrol. Nos ensaios potenciostáticos, geralmente aplicou-se potenciais iguais a 1V vs. ECS. Nos ensaios galvanostáticos, utilizados na eletropolimerização do pirrol, aplicou-se diferentes densidades de corrente, de acordo com o meio eletrolítico utilizado, permanecendo todas em torno de  $15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

#### ➤ Eletrodo Rotatório

Ensaios realizados com o eletrodo de disco rotatório EG&G 616 (EDR) demonstram o tipo de processo ou transporte, que ocorre na solução eletrolítica, em contato com a superfície (eletrodo), indicando a possível existência de efeitos tais como transferência de carga, difusão, migração entre outros. As velocidades rotacionais estudadas foram 200, 400, 800 e 1500 rpm.

### ➤ Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para avaliação das propriedades resistivas e capacitivas dos substratos e filmes poliméricos. Esta técnica apresenta a vantagem, em relação aos métodos de corrente contínua, da possibilidade de determinação de parâmetros elétricos sem interferência ou com mínima perturbação do sistema. Uma de suas aplicações é o estudo de eletrodos recobertos com filmes de alta resistência, onde a técnica de polarização é praticamente inoperante, caracterizando-os em termos de propriedades elétricas, tais como resistência e capacitância do filme<sup>57</sup>.

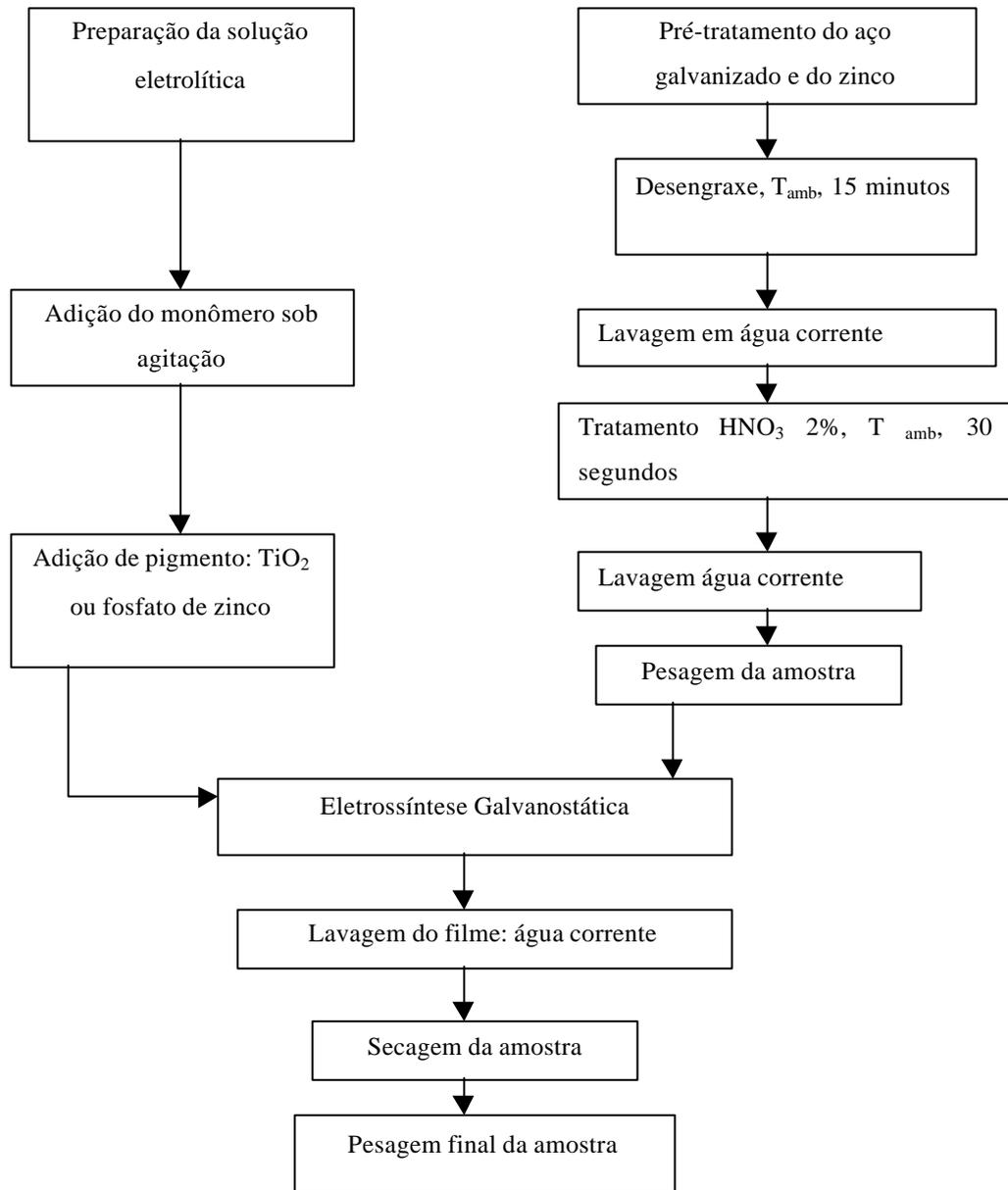
O equipamento utilizado foi um potenciostato Omnimetra PG-19, um analisador de resposta e frequência FRA SI-1255 Solartron, software de aquisição e análise de dados Fracom, placa controladora GPIB-NI488 (National Instruments), um osciloscópio SS – 5705 (IWATSU) e uma célula a três eletrodos, no interior de uma gaiola de Faraday com aterramento elétrico. A maioria dos ensaios utilizou amplitude de 5mV rms e varredura de frequências de 100kHz à 10mHz.

### **3.2.3 Espectroscopia Raman**

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada na caracterização química superficial do substrato de zinco e aço galvanizado. Também realizou-se análises nas camadas de polipirrol eletrodepositadas sobre os substratos galvanizados. A avaliação foi realizada através da averiguação dos picos e bandas característicos dos compostos em estudo. O equipamento utilizado nas análises superficiais foi um espectroscópio Raman LABSPEC DILOR.

### **3.2.4 Eletrossíntese de Ppy e de Compósitos Ppy/TiO<sub>2</sub> e Ppy/fosfato de zinco**

Para esta etapa do trabalho seguiu-se os passos esquematizados no fluxograma a seguir (figura 10):



**Figura 10** Fluxograma da Síntese dos Filmes-Compósitos sobre zinco e aço galvanizado.

### 3.2.5 Caracterização do Polipirrol

#### 3.2.5.1 Métodos de Determinação da Eficiência da Eletropolimerização

As cadeias de Ppy são formadas por anéis de pirrol acoplados nas posições 2 e 5. Quando o potencial de oxidação do monômero é alcançado, cada segmento de cadeia contendo aproximadamente 4 unidades monoméricas sofre oxidação, produzindo um radical-cation polimérico. Assim, o equivalente eletroquímico teórico,  $me,th$ , para o Ppy – cuja unidade será massa/carga =  $[g.C^{-1}]$  – é deduzido a partir deste modelo:

$$\text{Equação 3} \quad me,th = \frac{M}{zF} = \frac{(Mm + yMa)}{(2+y)F}$$

onde:

Mm: peso molecular do monômero no polímero

Ma: massa formal do ânion, contraion

y: grau de inserção dos ânions na cadeia (aproximadamente 0,3<sup>16</sup>)

F: constante de Faraday (96500C mol de e<sup>-</sup>)

z: número de elétrons da reação de polimerização

Esta equação só é válida para graus de polimerização “p” elevados. A relação exata para valores limitados de “p” é demonstrada na literatura<sup>58</sup>. A espessura nominal dos filmes poliméricos,  $dn$ , é deduzida a partir da equação anterior e segundo a lei de Faraday:

$$\text{Equação 4} \quad \frac{Q = Fmz}{M}$$

Onde:

m: massa de Ppy eletrodepositada/área do eletrodo ( $\text{g.cm}^{-2}$ )

Q: densidade de carga específica total para o processo de polimerização ( $\text{C.cm}^{-2}$ )

Obtendo-se:

$$\text{Equação 5} \quad \mathbf{dn = (Q/\rho) \cdot [(Mm + yMa)/(2+y)F] = Qme,th/\rho}$$

onde:

$\rho$  = densidade do Ppy estimada em  $1,5\text{g.cm}^{-3}$  12, 67

A espessura real dos filmes poliméricos, d, é calculada a partir da massa de polímero eletrodepositada (em gramas), ma:

$$\text{Equação 6} \quad \mathbf{d= ma/A\rho}$$

sendo: A= área do eletrodo recoberta pelo depósito

ma = massa do polímero eletrodepositada

A eficiência de corrente  $\gamma$  do processo de eletropolimerização é deduzida do equivalente eletroquímico experimental, me:

$$\text{Equação 7} \quad \mathbf{me= ma/Q}$$

Logo, tem-se:

$$\text{Equação 8} \quad \mathbf{\gamma = me/ me,th}$$

Para o cálculo da espessura real e da eficiência de corrente no processo de eletropolimerização dos filmes-compósitos, a massa de TiO<sub>2</sub> e fosfato de zinco incorporada foi subtraída da massa total do polímero depositada.

### ***3.2.5.2 Morfologia e Medidas de Espessura do Filme Polimérico***

O estudo da morfologia superficial dos substratos metálicos e dos filmes poliméricos foi investigada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), PHILIPS, modelo XL 20, acoplado a um detetor EDS, para avaliação química qualitativa das superfícies estudadas.

Com o intuito de medir a espessura de camada de zinco presente nos substratos galvanizados, utilizou-se um espectrômetro de Fluorescência de Raio-X, Fischerscope X-Ray 1020 da Fischer e, na medição das espessuras de camada dos filmes poliméricos eletrodepositados, utilizou-se um medidor de espessura DUALSCOPE MP20 Fischer.

Nas medições de espessura do filme de polipirrol utilizou-se os métodos de indução magnética e correntes parasitas <sup>59</sup>.

O método de indução magnética (excitação a.c.) foi utilizado para as medidas de espessura nos corpos de prova de aço galvanizado, ou seja substratos ferrosos e o método de correntes parasitas foi utilizado para substratos de zinco (não-ferrosos).

### ***3.2.5.3 Determinação da Concentração de Pigmento Incorporado no Filme de Polipirrol***

Avaliou-se a quantidade de dióxido de titânio e fosfato de zinco incorporada ao Ppy através da técnica de espectrofotometria UV-Vis. Para estes ensaios utilizou-se um espectrofotômetro JASCO modelo 7800.

Na determinação quantitativa do teor de dióxido de titânio na matriz polimérica pelo método espectrofotométrico, uma solução ácida de sulfato de titânio era obtida após as degradações das amostras poliméricas em ácido sulfúrico concentrado. Essa solução apresenta coloração amarelada ao introduzir-se certa quantidade de peróxido de hidrogênio, devido a formação de ácido pertitânico –  $H_2TiO_4$ , que é lida no comprimento de onda de 420nm. Com quantidades pequenas de titânio (2 a 25ppm) a intensidade da coloração é proporcional à concentração e, por isto, esta reação se emprega para a determinação colorimétrica do titânio<sup>60</sup>. A curva de calibração absorvância versus concentração de  $TiO_2$  (em ppm) é mostrada no ANEXO II.

Para a análise quantitativa do fosfato de zinco, analisou-se o elemento fósforo na forma de fosfato ( $PO_4^{3-}$ ). Para esta análise foi utilizada a técnica espectrofotométrica baseada na transformação, em soluções acidificadas com ácido sulfúrico, de íons ortofosfato e de íons molibdato em ácido fosfomolibdico que é reduzido pelo ácido ascórbico ao complexo azul de fosfomolibdênio que é medido espectrofotometricamente<sup>60</sup>. A curva de calibração do fosfato a 650 nm, encontra-se no ANEXO II, em solução de ácido sulfúrico.

#### ***3.2.5.4 Análise da Aderência dos Filmes Poliméricos***

Foi utilizado o teste de aderência que segue a norma ABNT NBR 11003- destacamento da área quadriculada<sup>61, 62</sup>, de modo a avaliar qualitativamente a aderência de camadas de revestimentos sobre sua base.

Segundo o método, as amostras são cortadas com um dispositivo de corte até a base com seis cortes cruzados em ângulo reto. Após, aplica-se uma fita colante pressionando-a bem sobre os cortes. Em seguida, a fita é puxada rapidamente e a avaliação dos resultados é feita segundo um código de corte em grade Gr, verificando a área cortada com uma lupa. O código de grade da norma encontra-se abaixo:

**Tabela 1** Descrição da avaliação dos resultados do teste de aderência em grade Gr <sup>61</sup>.

Código do Corte	Descrição
Gr0	Os cantos dos cortes em grade retos. Sem nenhuma parte destacada.
Gr1	Nos cruzamentos dos cortes em grade destacam-se pequenas partes da pintura. A área destacada é cerca de 5% da área quadriculada.
Gr2	Nos cruzamentos e/ou ao longo dos cortes, cerca de 15% da área quadriculada é destacada.
Gr3	A pintura destacou-se ao longo dos cortes parcial e/ou total, também há destacamento parcial e/ou total de alguns quadriculados. A área destacada é cerca de 35% da área quadriculada.
Gr4	A pintura destacou-se na forma e/ou de alguns quadriculados parcial e/ou total. Cerca de 65% da área quadriculada é destacada.

### 3.2.5.5 Determinação da Capacitância e Resistência do Filme de Polipirrol

A partir do Diagrama de Nyquist das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, obtêm-se dados para o cálculo de capacitância atribuída ao sistema em estudo. A equação matemática utilizada para calcular os valores de capacitância é apresentada abaixo:

$$\text{Equação 9} \quad C = \frac{1}{2\pi f R_t A} \quad (\mu\text{F.cm}^{-2})$$

Onde:  $f$  = frequência em Hz, correspondente ao valor máximo da parte imaginária.

$R_t$  = resistência correspondente ao diâmetro do arco capacitivo obtido (Ohms).

A = área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ .

### 3.2.5.6 Ensaio Acelerado de Corrosão

O ensaio de câmara úmida NBR 8095 foi utilizado para comparação de resultados entre o sistema Ppy/aço galvanizado e Ppy/fosfato/aço galvanizado.

### 3.2.5.7 Ensaios com o Eletrodo de Disco Rotatório

- Equação de Levich:

A equação de Levich prediz a corrente observada quando da utilização de eletrodo de disco rotatório. A corrente de Levich  $i_L$  é diretamente proporcional à concentração do analito. A equação de Levich pode então ser escrita:

**Equação 10**  $i_L = (0,620) nFAD^{2/3}w^{1/2}v^{-1/6}C$

Onde:

$i_L$ : corrente de Levich

n: número de elétrons

F: constante de Faraday

A: área

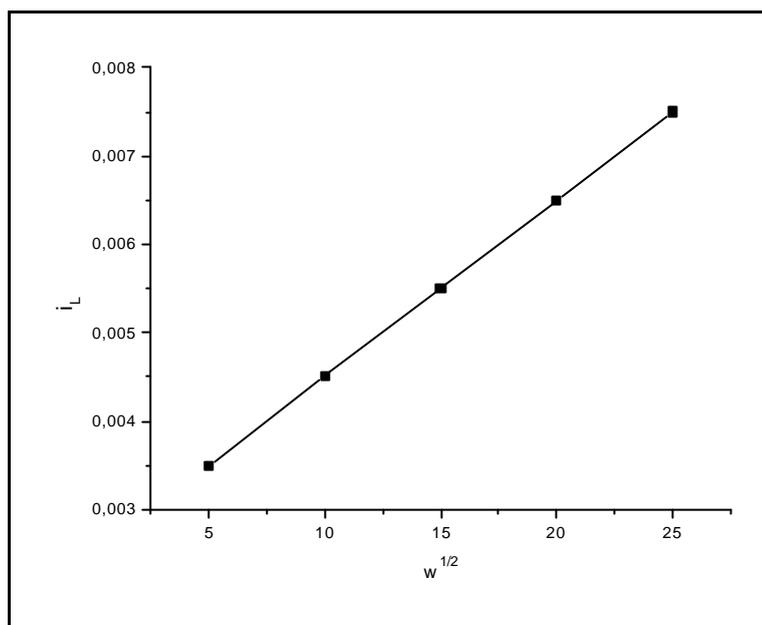
D: coeficiente de difusão

w: velocidade de rotação

v: viscosidade

C: concentração no seio da solução

As curvas experimentais ( $i_L \times w^{1/2}$ ) provenientes de ensaios utilizando-se o eletrodo de disco rotatório (EDR) devem seguir a equação de Levich quando há efeitos difusionais presentes no sistema <sup>40</sup>. A Figura 11 mostra curva típica de  $i_L \times w^{1/2}$  para diferentes velocidades de rotação, concordante com a equação de Levich (efeitos difusionais).



**Figura 11** Variação esquemática de  $i_L$  versus  $w^{1/2}$  em diferentes velocidades de rotação.

Sistemas que seguem a equação de Levich possuem comportamento linear em curvas  $i_L$  versus  $w^{1/2}$  (Figura 11). Neste trabalho utilizou-se o eletrodo de disco rotatório (EDR), para averiguar a presença de efeitos difusionais presentes no sistema zinco/tartarato.

Os resultados da presente tese serão apresentados em duas etapas:

- 1- O estudo do comportamento do zinco e aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M.
- 2- Estudo das condições favoráveis de síntese de filmes poliméricos de Ppy e caracterização dos mesmos.

Nos itens descritos abaixo, apresentam-se os resultados relacionados a estas duas etapas. O tartarato de sódio foi escolhido como meio reacional devido a fatores estruturais, pelo fato de ser um diácido, podendo atuar como inibidor das reações superficiais do substrato metálico <sup>1</sup>.

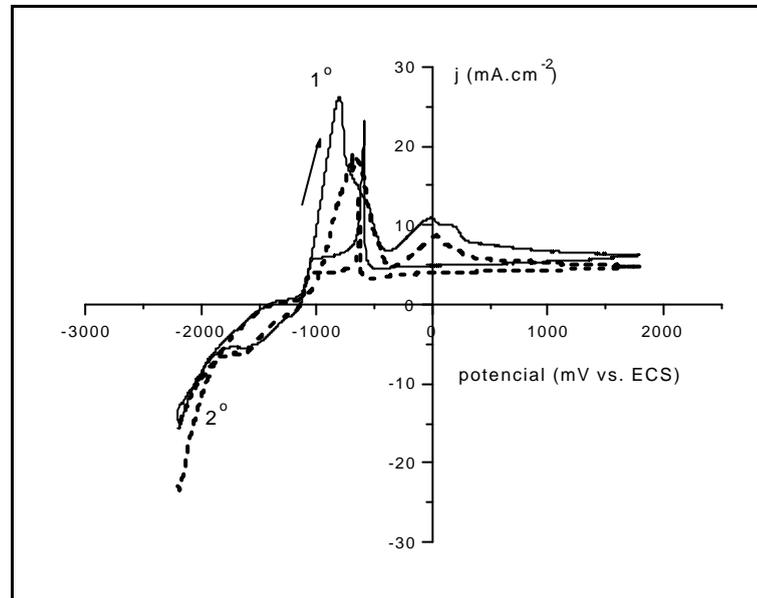
### ***4.1 Comportamento Eletroquímico do Zinco e do Aço Galvanizado em Tartarato de Sódio***

#### **4.1.1 Voltametria**

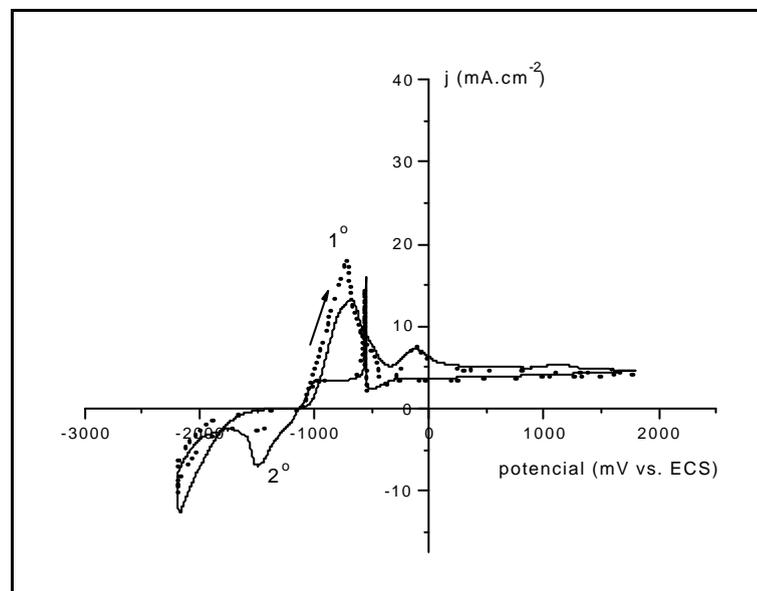
Com o objetivo de verificar a interação substrato/solução, foram realizados ensaios de voltametria cíclica em tartarato de sódio 0,5M, pH = 6. Concentrações menores apresentaram efeitos de queda ôhmica do sistema <sup>1</sup>.

Optou-se por trabalhar inicialmente com corpos de prova de zinco puro (99,99%), para proporcionar melhor reprodutibilidade de dados, já que alterações superficiais do aço galvanizado comercial ocasionaram alterações consideráveis nos potenciais de pico, nos ensaios voltamétricos.

As figuras 12 e 13 representam, respectivamente, as voltametrias do zinco e do aço galvanizado em meio tartarato de sódio 0,5M, representando o primeiro ciclo e o segundo ciclo voltamétrico. O potencial de circuito aberto para corpos de prova de zinco e aço galvanizado permanece em torno de  $-1,1\text{V}$  versus ECS.



**Figura 12** Voltametria Cíclica do Zn em tartarato de sódio 0,5M,  $v= 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 13** Voltametria Cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $v= 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Na análise das Figura 12 e 13 pode-se observar que, na varredura anódica, há dois picos anódicos, sendo que para o zinco (Figura 12), os picos estão localizados em aproximadamente  $-700\text{mV}$  e  $29\text{mV}$ . Na Figura 13 (aço galvanizado em tartarato), estes picos encontram-se deslocados para  $-675\text{mV}$  e  $-93\text{mV}$ .

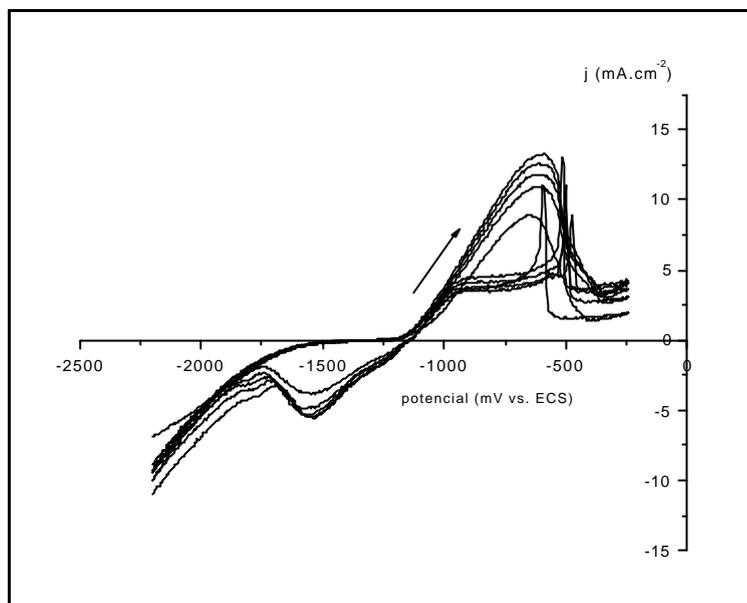
Em ambos os voltamogramas, após o segundo pico anódico, há uma diminuição das densidades de corrente devido à passivação do eletrodo. Essa inibição, entretanto, não é completa, já que a corrente não é nula. Devido a esta alta corrente passiva, a oxidação continua ocorrendo através do filme passivo. Através destes resultados pode-se verificar que o comportamento do zinco e do aço galvanizado em meio tartarato de sódio, é semelhante, porém difere com relação aos valores de potencial de pico, devido provavelmente as alterações superficiais. Os picos anódicos e catódicos característicos destes sistemas não se reproduzem sobre a platina em meio tartarato (Figura 15).

O pico em potenciais mais negativos, provavelmente se deve a reações de dissolução do zinco neste meio, considerando-se que o potencial de circuito aberto permanece em torno de  $-1,1\text{V}$ . O pico em potenciais mais positivos pode ser atribuído à interação eletrólito/substrato, formando na superfície metálica espécies inibidoras, indicado pela redução das densidades de corrente após a formação deste pico.

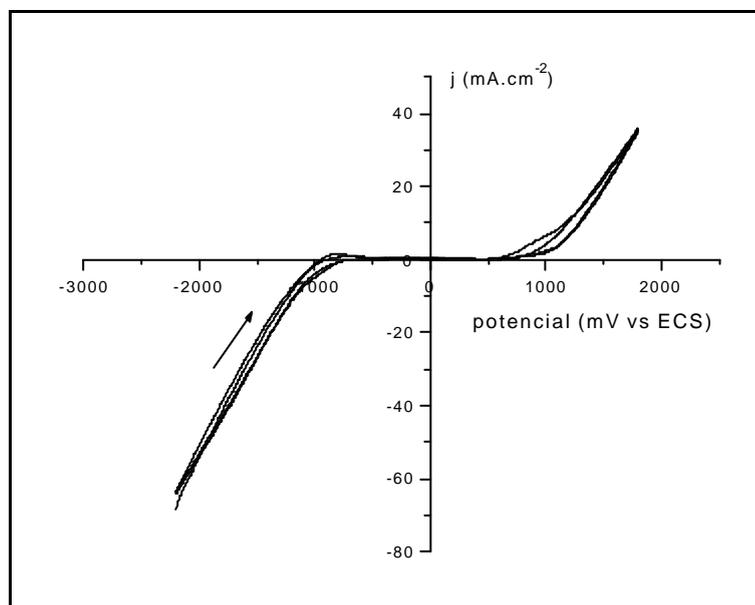
Na varredura de retorno, as densidades de corrente também indicam inibição superficial. Em aproximadamente  $-600\text{mV}$ , para os dois casos acima, há um pico anódico, característico de processos de dissolução, que pode ser atribuído à dissolução do zinco, ocorrendo provavelmente através dos poros do filme formado na superfície, indicando que o filme formado inibe a superfície, mas não a bloqueia.

Em aproximadamente  $-1500\text{mV}$ , na varredura de retorno, pode-se observar na análise dos voltamogramas dos substratos zinco e aço galvanizado, a presença de um pico de redução, que não se reproduz sobre a platina (Figura 15). Realizou-se ensaios com diferentes potenciais de reversão para averiguar a atribuição deste pico catódico, constatando-se que este não

corresponde ao pico anódico a potenciais mais positivos, podendo então ser atribuído a reações provenientes de um par redox do zinco –  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  (Figura 14).



**Figura 14** Voltametria do aço galvanizado em tartarato 0,5M,  $v= 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{\text{final}} = -0,2\text{V}$ .

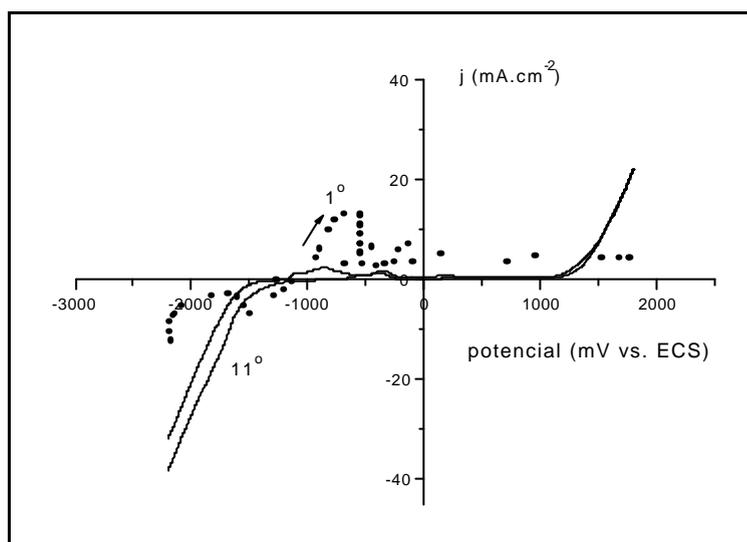


**Figura 15** Voltametria cíclica da platina em tartarato de sódio 0,5M,  $v= 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

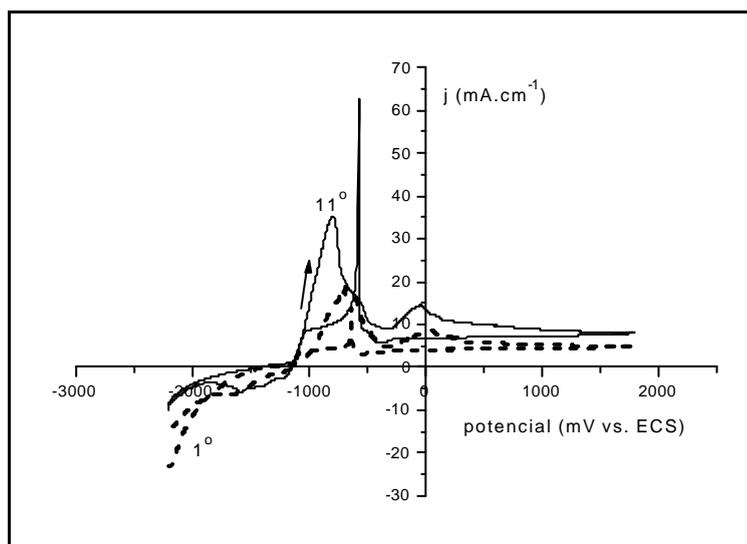
Com o intuito de averiguar as diferenças de comportamento das espécies inibidoras formadas sobre as superfícies de zinco e de aço galvanizado, em meio tartarato de sódio,

realizou-se estudos eletroquímicos, que consistiram em sucessivas varreduras voltamétricas, apresentadas a seguir.

As figuras 16 e 17 apresentam as voltametrias cíclicas do aço galvanizado e do zinco, respectivamente, em tartarato de sódio 0,5M, representando o primeiro ciclo ( $1^{\circ}$ ) e o décimo primeiro ciclo ( $11^{\circ}$ ) voltamétrico.



**Figura 16** Voltametria cíclica sucessiva do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

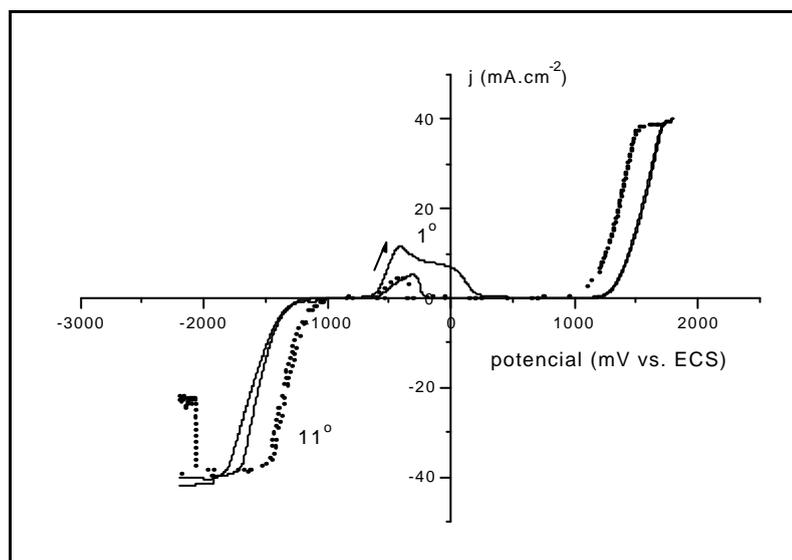


**Figura 17** Voltametria cíclica sucessiva do zinco em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Na Figura 16, verifica-se que a ciclagem de potencial, em meio de tartarato, mostra a existência de um filme passivo eletroquimicamente formado na varredura direta, que não se reproduz na inversa, mas espessa a cada ciclo, conferindo maior proteção ao eletrodo, indicado pelo abaixamento das densidades de corrente.

Os corpos de prova de zinco neste mesmo meio (Figura 17), não apresentam o mesmo fenômeno. Pode-se observar que, após sucessivos ciclos, aumentam as densidades de corrente dos picos, indicando a não ocorrência de bloqueio das reações sobre estes eletrodos.

Após estas constatações, realizou-se o mesmo ensaio voltamétrico em meio tartarato de sódio 0,5M utilizando-se corpos de prova de aço ABNT 1010, para verificar seu comportamento frente ao eletrólito utilizado (Figura 18).



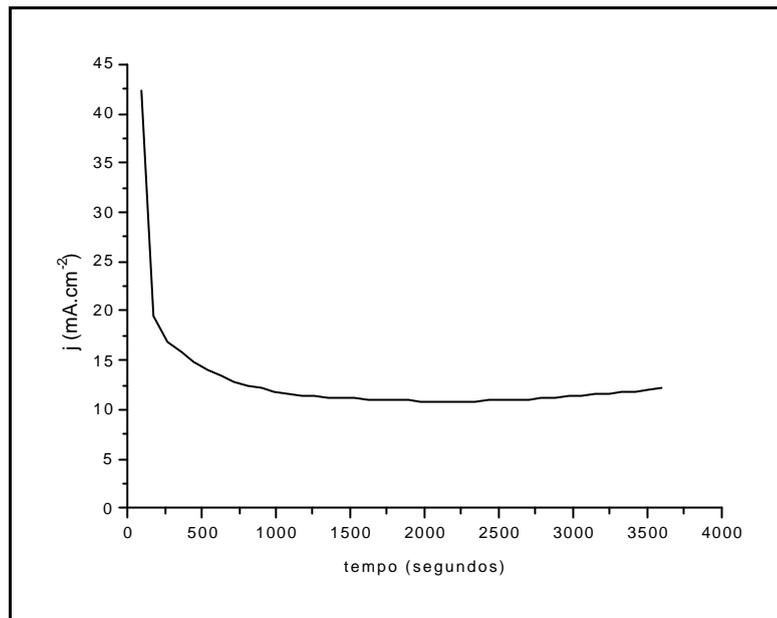
**Figura 18** Voltametria cíclica sucessiva do aço ABNT 1010 em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Comparando-se eletroquimicamente os substratos de aço galvanizado e zinco, com substratos de aço carbono ABNT 1010, após sucessivos ciclos em meio tartarato, pode-se

visualizar que o aço comum neste meio possui um comportamento semelhante ao apresentado pelo aço galvanizado, ocorrendo a diminuição dos picos anódicos podendo indicar a inibição da superfície após sucessivos ciclos voltamétricos. Porém neste meio, na varredura catódica, não há indícios do pico de redução (catódico). Portanto este pico de redução não se deve à contribuições do eletrólito tartarato, pois este não se reproduz sobre substratos de platina, nem sobre o aço, podendo portanto ser atribuído a um par redox do zinco.

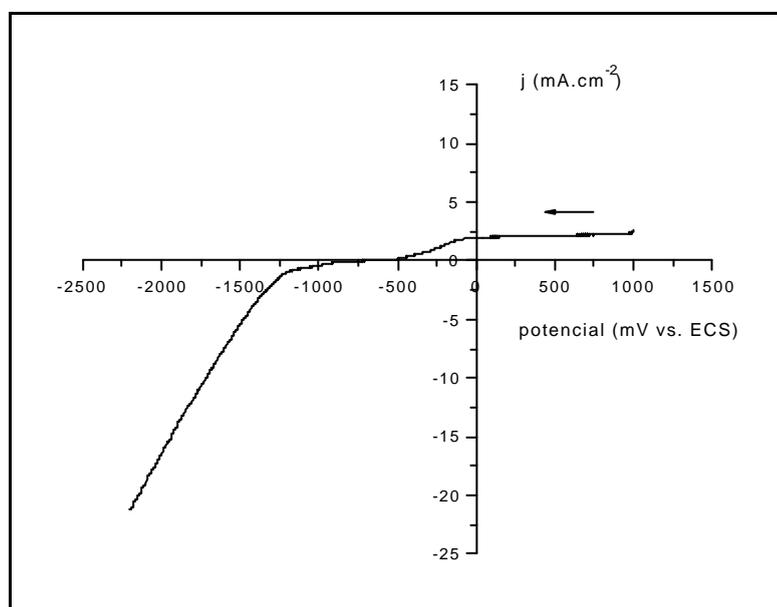
Após este estudo voltamétrico, decidiu-se realizar ensaios potencioestáticos de aplicação de 1V por 1 hora, a partir do potencial de corrosão (PCA), em substratos de zinco e aço galvanizado em meio tartarato de sódio 0,5M. A escolha deste potencial (1V), está baseado nos ensaios voltamétricos anteriormente realizados (figuras 12 e 13). Em torno deste potencial, pode-se verificar indícios de inibição da superfície metálica, devido à diminuição das densidades de corrente visualizadas no voltamograma.

A Figura 19 apresenta a variação de corrente obtida durante a aplicação de 1V ao aço galvanizado em tartarato 0,5M. Observa-se que a corrente decresce abruptamente nos primeiros 200 segundos para então estabilizar em um valor em torno de  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Isso indica uma inibição da superfície, mas não um bloqueio. O zinco apresentou comportamento semelhante, porém com valores de corrente mais elevados ( $\sim 15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), do que os apresentados pelo aço galvanizado. O valor da corrente não era igual para todos os ensaios, indicando que a superfície ativa depende do filme formado, sendo que este possui, provavelmente, superfície porosa.

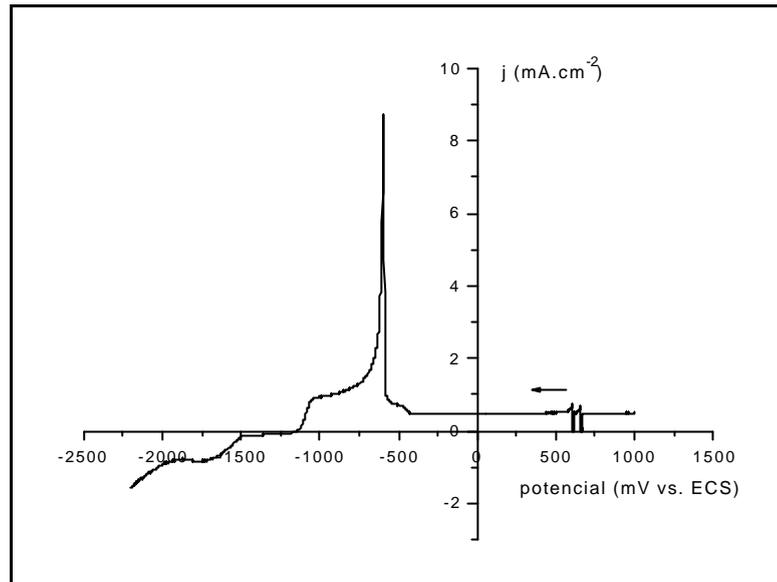


**Figura 19** Aplicação de 1V por 1h em eletrodos de aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M.

Após estes ensaios potencioestáticos, realizou-se uma varredura de potenciais de 1V à -2,2V, com velocidade de varredura de  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , para verificar o comportamento dos substratos analisados após a aplicação do potencial acima citado. Nas figuras 20 e 21 tem-se estes ensaios representados, para o aço galvanizado e o zinco respectivamente:



**Figura 20** Varredura de potenciais de 1 à -2,2V do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , após polarização em 1V.

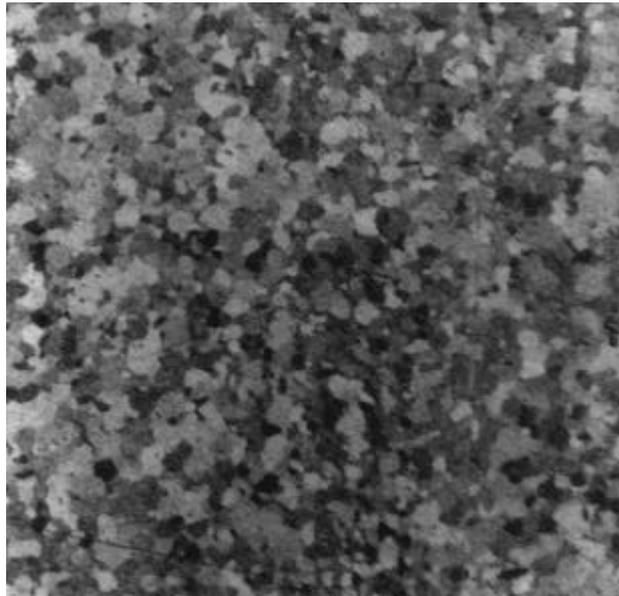


**Figura 21** Varredura de potenciais de 1 à -2,2V do zinco em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , após polarização em 1V.

Analisando-se as figuras acima pode-se verificar que o comportamento é semelhante ao apresentado quando realiza-se voltametrias cíclicas sucessivas, representadas pela Figura 16 e Figura 17, confirmando as constatações anteriormente descritas. O pico de retorno, a aproximadamente  $-600\text{mV}$ , aparece somente sobre zinco, indicando a formação de filmes de tartarato mais porosos sobre zinco, do que sobre aço galvanizado. Uma das hipóteses pode ser a presença de ferro nos eletrodos de aço galvanizado proveniente da reação de dissolução do eletrodo.

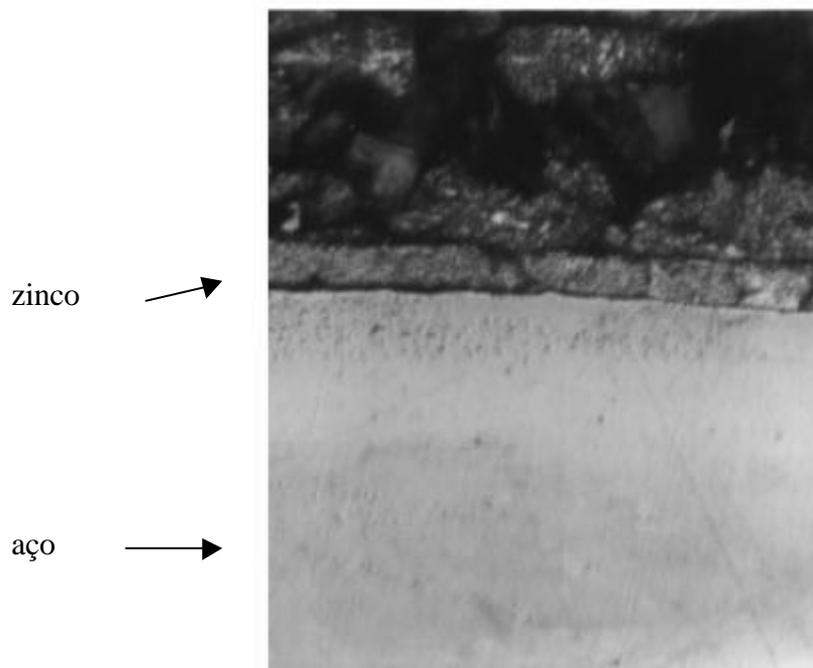
#### **4.1.2 Análise Morfológica de Substratos de Zinco e Aço Galvanizado**

Realizou-se a análise morfológica dos substratos de zinco e aço galvanizado, antes e após a realização dos sucessivos ciclos voltamétricos para efeitos de comparação e confirmação dos ensaios eletroquímicos descritos no item anterior. Na Figura 22 está representada a morfologia superficial dos eletrodos de zinco utilizados nos ensaios eletroquímicos, obtida por microscopia ótica.

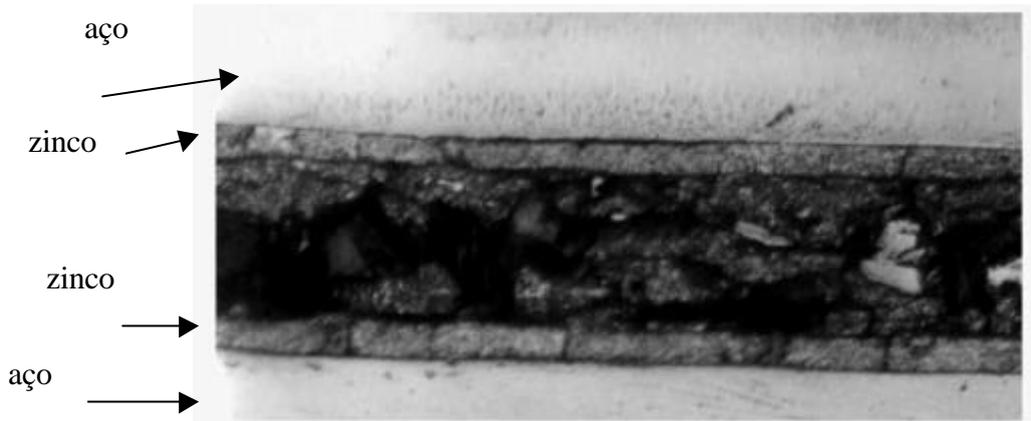


**Figura 22** Micrografia da superfície do eletrodo de zinco (aumento 200x).

Analisando-se a Figura 22 pode-se visualizar os grãos característicos do zinco, quando realizado ataque metalográfico (ANEXO I). Na Figura 23 e Figura 24, pode-se analisar os aspectos de metalográficos dos corpos de prova de aço galvanizado, tendo sido realizado embutimento e corte transversal.



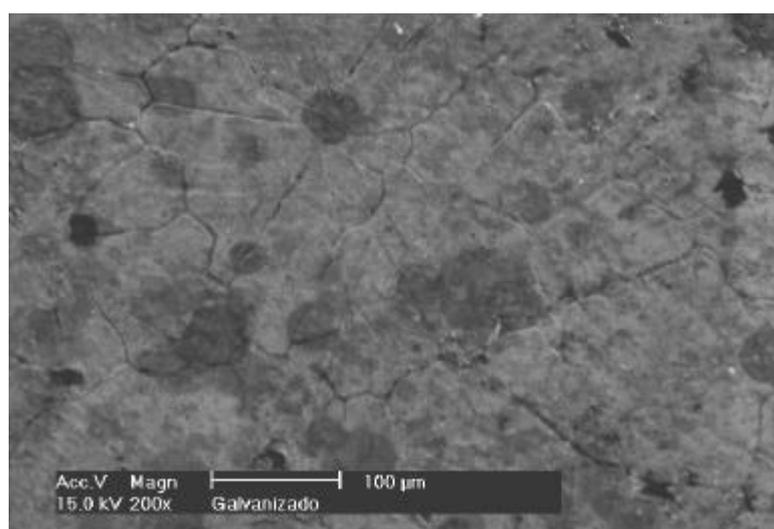
**Figura 23** Micrografia do aço galvanizado – corte transversal (aumento 400x).



**Figura 24** Micrografia de duas amostras de aço galvanizado – corte transversal (aumento 200x).

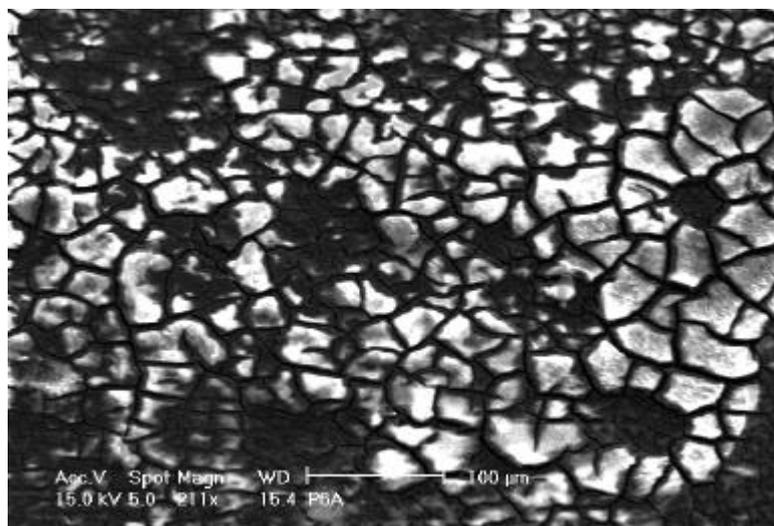
Nas figuras 23 e 24 se pode observar que não há indícios de intermetálicos presentes neste metal, já que a camada (interface) entre o zinco e o aço é homogênea. Também, não há presença de ferro superficial. Realizaram-se análises metalográficas com o intuito de verificar a presença de intermetálicos (ANEXO I), não havendo indícios da presença destes.

Na Figura 25 pode-se observar a morfologia superficial característica do aço galvanizado obtida no microscópio eletrônico de varredura.



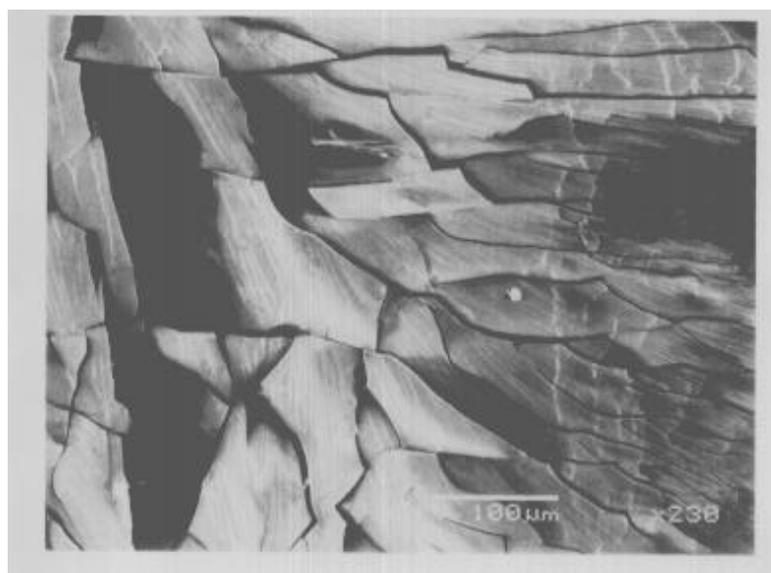
**Figura 25** Micrografia superficial do aço galvanizado (aumento 200x).

Na Figura 26 pode-se visualizar a morfologia do aço galvanizado, após tratamento voltamétrico em tartarato de sódio 0,5M.



**Figura 26** Micrografia superficial do aço galvanizado, após um ciclo voltamétrico, em tartarato de sódio 0,5M (211x).

Na Figura 27 tem-se a morfologia do zinco, após um ciclo voltamétrico em presença do eletrólito tartarato de sódio 0,5M.



**Figura 27** Micrografia superficial do zinco, após um ciclo voltamétrico, em tartarato de sódio 0,5M (230x).

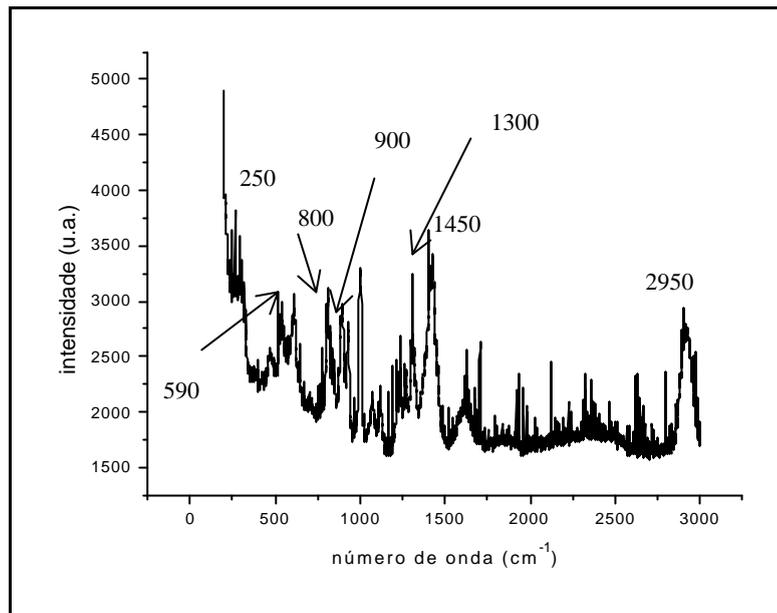
Realizando-se uma comparação entre as morfologias observadas acima (Figura 26 e Figura 27), pode-se concluir que há um comportamento diferenciado dos substratos zinco e aço galvanizado frente ao eletrólito tartarato de sódio, confirmando desta forma os resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos realizados. Aparentemente, sobre o aço galvanizado há a presença de substâncias precipitadas sobre a superfície, e no zinco a aparência é mais de um ataque superficial com óxidos metálicos sobre esta superfície. Sendo que provavelmente sobre o zinco os filmes formados são mais solúveis em comparação aos filmes formados sobre substratos galvanizados.

Cabe mencionar que, após os ensaios voltamétricos, ao retirar os eletrodos da célula eletroquímica, podia-se verificar, visualmente, que sobre a superfície do aço galvanizado havia a presença de cristais aderidos a superfície, provenientes do contato com o eletrólito tartarato. Já os corpos de prova de zinco, apresentavam nas mesmas condições, uma superfície “espelhada”, sendo visualmente semelhante a uma superfície polida.

#### **4.1.3 *Espectroscopia Raman***

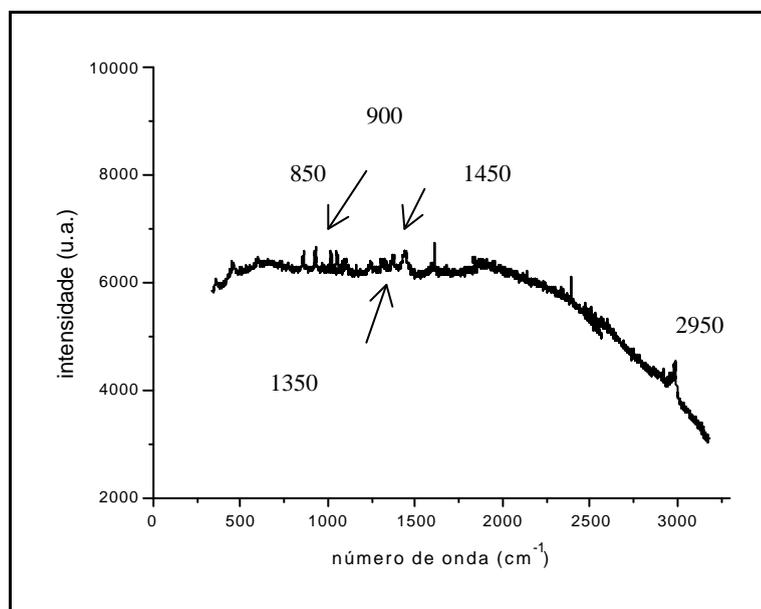
A técnica de espectroscopia Raman foi empregada a fim de identificar os principais grupamentos químicos presentes na superfície do zinco e do aço galvanizado em presença do eletrólito tartarato de sódio.

A Figura 28 apresenta o espectro Raman do aço galvanizado tratado em tartarato de sódio 0,5M, com ciclos voltamétricos sucessivos, conforme experimentos descritos no item 4.1.1.



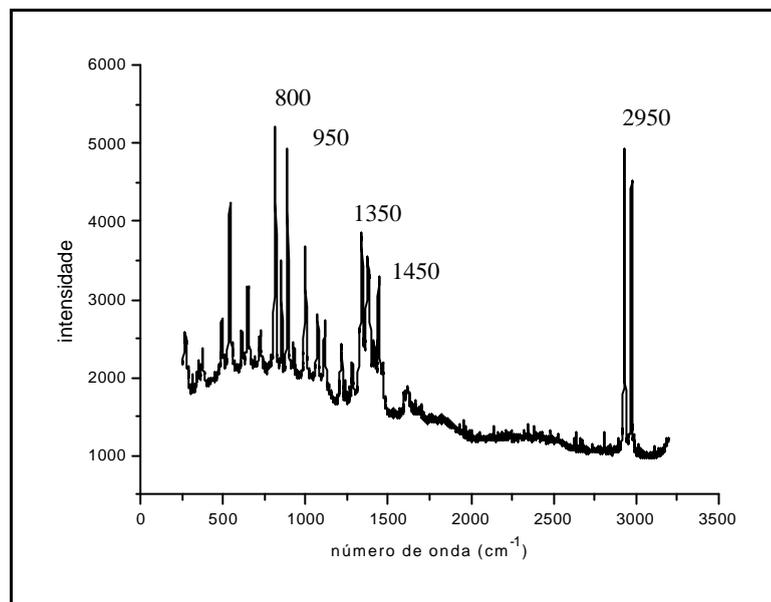
**Figura 28** Espectro Raman do aço galvanizado após 11 ciclos, em tartarato de sódio 0,5M.

A Figura 29 apresenta o espectro Raman do zinco tratado voltametricamente em tartarato de sódio 0,5M.



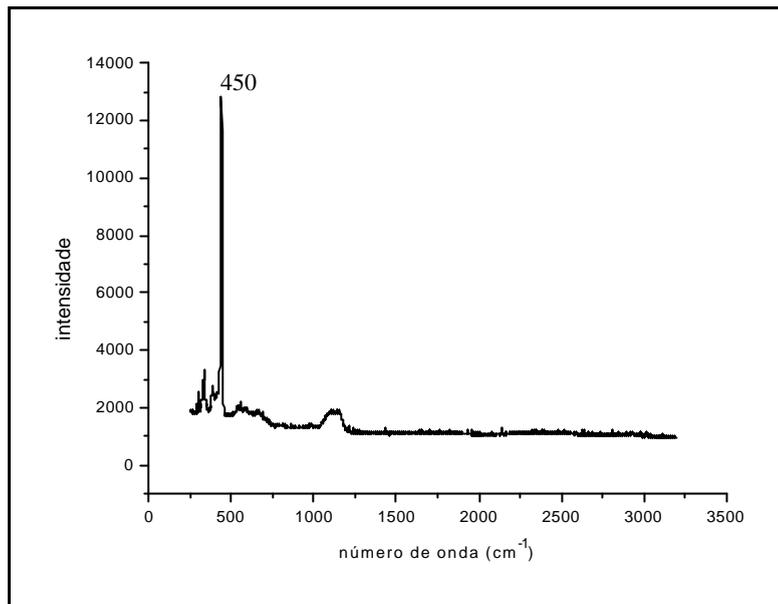
**Figura 29** Espectro Raman do zinco após 11 ciclos em tartarato de sódio 0,5M.

A Figura 30 apresenta o espectro Raman do tartarato de sódio p.A., para efeitos de comparação com os espectros acima.



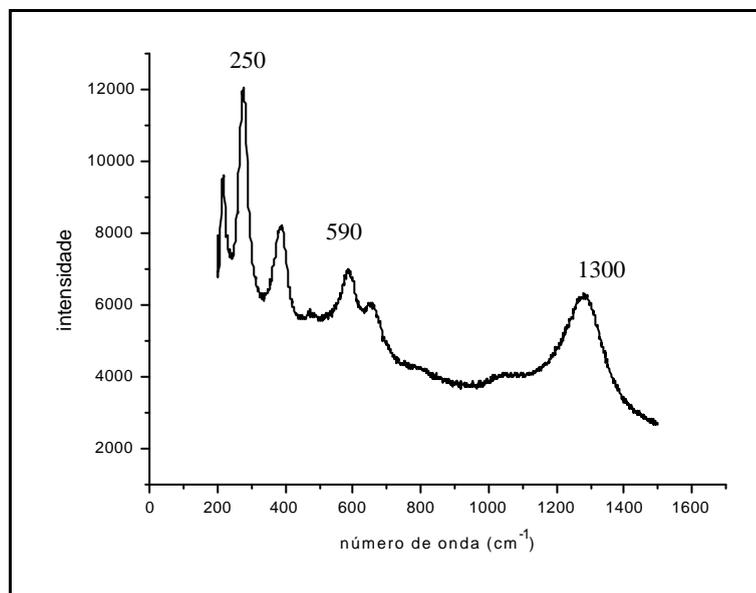
**Figura 30** Espectro Raman do sal tartarato de sódio p.A.

A Figura 31 apresenta o espectro Raman do óxido de zinco (ZnO) p.A., para efeitos de comparação com os espectros acima. Verifica-se que ambas superfícies possuem tartarato (figuras 28 e 29), porém sobre aço galvanizado há maior quantidade. Cabe salientar que, a superfície após tratamento voltamétrico não permanece homogênea, como pode ser visualizado nas figuras 26 e 27. Portanto, a identificação de espécies de tartarato sobre as superfícies metálicas (aço galvanizado e zinco), foi realizada nos pontos onde estes encontravam-se sobre as superfícies, ou seja, em pontos brancos localizados.



**Figura 31** Espectro Raman do óxido de zinco (ZnO) p.A.

A Figura 32 apresenta o espectro Raman do óxido de ferro p.A. (hematita –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) , para efeitos de comparação com os espectros acima.



**Figura 32** Espectro Raman do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) p.A.

Avaliando-se os espectros da Figura 28 e da Figura 29, pode-se verificar que as bandas presentes assemelham-se com as existentes na Figura 30 (800, 950, 1350, 1400, 1450, 2950  $\text{cm}^{-1}$ ), indicando que as espécies formadas sobre os substratos de zinco e aço galvanizado,

podem ser consideradas como sendo “tartaratos” precipitados na superfície, provavelmente na forma de tartaratos de zinco. Estas espécies podem conter mistos de óxidos superficiais, já que existe dissolução inicial, comprovado pelos ensaios voltamétricos. Sendo que sobre o zinco este filme é mais poroso e menos protetor.

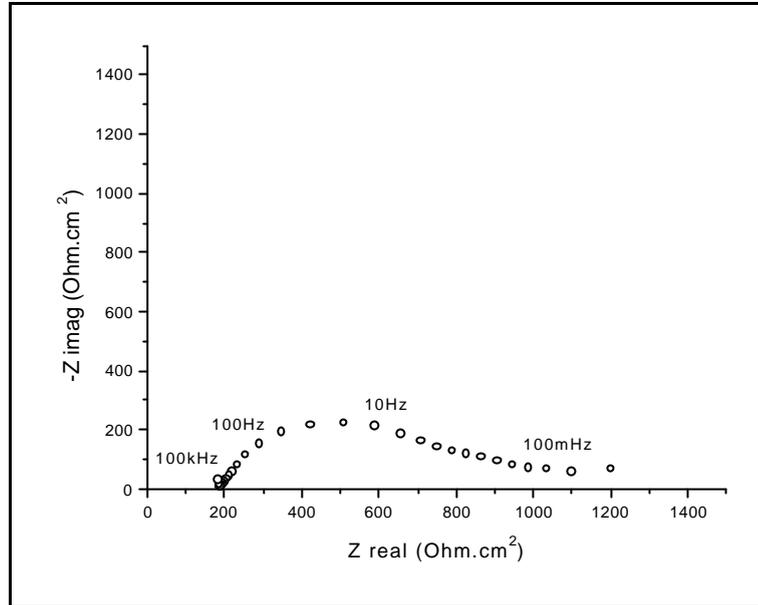
Na figura 28 pode haver indícios da presença de ferro superficial, já que os picos a 250 e 590  $\text{cm}^{-1}$  podem ser visualizados, porém cabe salientar que durante a realização dos ensaios eletroquímicos não houve a ocorrência da coloração vermelha, característica da oxidação do ferro. Na figura 29 o sinal é pequeno, podendo indicar menor quantidade de tartaratos formados superficialmente, reforçando a constatação eletroquímica e morfológica. Cabe também salientar que o sinal de fundo na figura 29 é bastante pronunciado, confirmando a dificuldade de análise de espécies de tartarato sobre a superfície de zinco puro tratado voltametricamente em meio tartarato de sódio 0,5M.

#### ***4.1.4 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)***

A impedância eletroquímica foi medida no potencial de circuito aberto ( $\text{PCA} \cong -1,1\text{V}$ ) e no potencial de 1V, no tempo inicial e após 2 horas de estabilização deste potencial em modo d.c., para efeito de comparação aos ensaios descritos no item 4.1.1 (voltametria cíclica). Estes ensaios foram realizados com o intuito de averiguar a formação de espécies provenientes do sistema aço galvanizado/tartarato. Neste estudo utilizou-se uma varredura de frequências de 100kHz à 10mHz com amplitudes de 5 e 10mV rms.

Não foi possível realizar estes ensaios de impedância de forma reprodutível para o sistema zinco/tartarato, devido a não estabilização desse sistema. Esse resultado confirma os resultados anteriores (voltametria, morfologia e Raman), indicando que neste sistema a superfície do metal permanece ativa, não ocorrendo a inibição superficial proveniente da interação do zinco com o tartarato.

Na Figura 33 tem-se o diagrama de impedância do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, no potencial de circuito aberto.

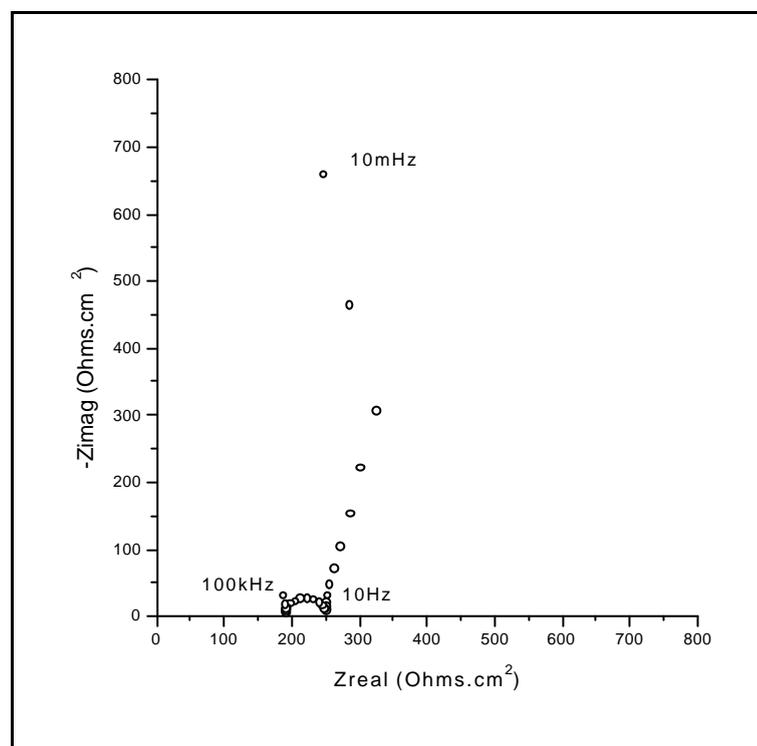


**Figura 33** Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, no potencial de circuito aberto nos instantes iniciais de imersão (PCA) 5mV rms.

No diagrama da Figura 33 pode-se verificar que, para o arco capacitivo a altas frequências, o valor de resistência é de 600 Ohms.cm<sup>2</sup> e o valor da capacitância do sistema permaneceu em torno de 10<sup>-3</sup>F.cm<sup>-2</sup>, valor este superior a capacitância de dupla camada do metal (~50. 10<sup>-6</sup>F.cm<sup>-2</sup>), indicando que no potencial de circuito aberto já estão ocorrendo reações superficiais, que podem estar caracterizando a reação de dissolução do zinco com formação de filmes de tartaratos/óxidos superficiais, confirmando os resultados obtidos por voltametria cíclica. A alta resistência do eletrólito a altas frequências, aproximadamente 200 Ohms.cm<sup>2</sup>, pode indicar que nos instantes iniciais de imersão do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, já estão ocorrendo reações superficiais no eletrodo, um misto entre reações de oxidação e formação de filme passivo.

Aplicou-se 1V em modo d.c. durante 2 horas e realizou-se ensaios de impedância sucessivos para acompanhar o crescimento deste filme. A escolha deste potencial (1V), está baseado nos ensaios voltamétricos anteriormente realizados com eletrodos de aço galvanizado em presença do eletrólito tartarato de sódio (Figura 13). Em torno deste potencial, pode-se verificar indícios de inibição da superfície metálica oxidável.

Na Figura 34 pode-se visualizar o diagrama de impedância após 40 minutos de polarização em 1V do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M.

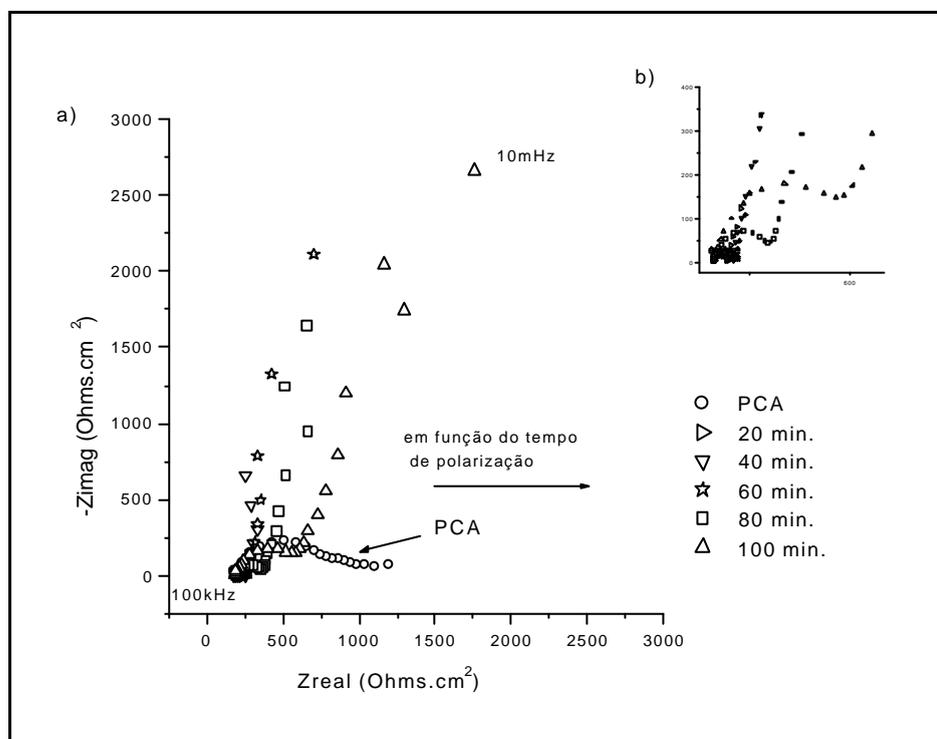


**Figura 34** Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, com aplicação de 1V d.c., após 40 minutos, 10mV rms.

No diagrama da Figura 34, pode-se verificar a existência de um arco capacitivo a altas frequências seguido de um comportamento característico de processos difusionais com características de saturação de carga. Este tipo de comportamento caracteriza a formação de espécies na superfície do eletrodo, proporcionando um bloqueio do mesmo. Estes resultados concordam com as voltametrias sucessivas apresentadas anteriormente (Figura 16).

O arco capacitivo a altas frequências possui uma resistência da ordem de 60 Ohms.cm<sup>2</sup>, valor este menor em relação ao comportamento demonstrado no potencial de circuito aberto (Figura 33). Os valores de capacitância demonstrados por este sistema, permaneceram em torno de 1.10<sup>-6</sup> F.cm<sup>2</sup>, indicando valores de capacitância abaixo da capacitância de dupla camada do metal (~50.10<sup>-6</sup> F.cm<sup>-2</sup>), reforçando a hipótese de formação de espécies inibidoras na superfície metálica.

Na Figura 35 tem-se a sobreposição dos diferentes diagramas de impedância realizados com substratos de aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M, durante a aplicação de 1V, com tempos crescentes de polarização.



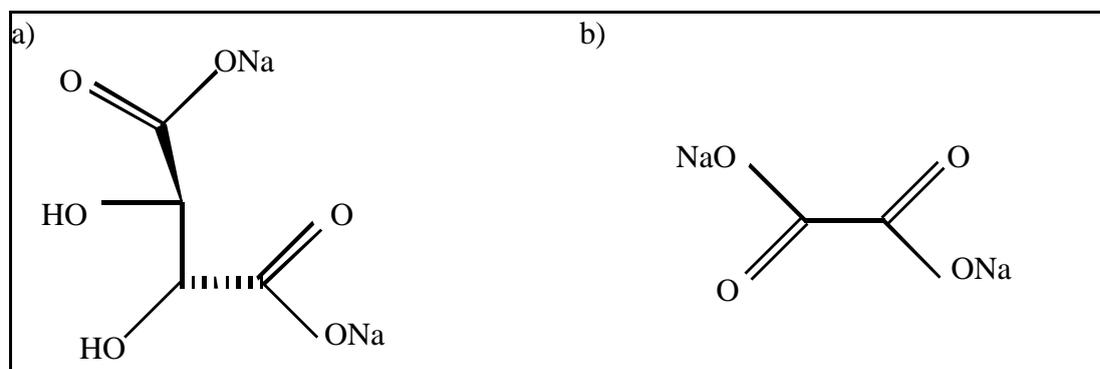
**Figura 35** a) Sobreposição dos diagramas de Nyquist de substratos de aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M (PCA e após polarização em 1V), frequências de 100kHz à 10mHz, b) ampliação de 0 a 600Ω.cm<sup>2</sup>.

Através da sobreposição dos semi-círculos dos ensaios consecutivos em 1V d.c., pode-se visualizar que, com o aumento do tempo de polarização neste potencial, há uma tendência

de aumento nos valores de resistência do arco capacitivo, atribuído à formação de quantidades crescentes de espécies superficiais provenientes do sistema aço galvanizado/tartarato. Isto indica que, quanto maior o tempo de polarização, maior é a quantidade de espécies formadas superficialmente e conseqüentemente maior o bloqueio das reações de oxidação do substrato (aço galvanizado).

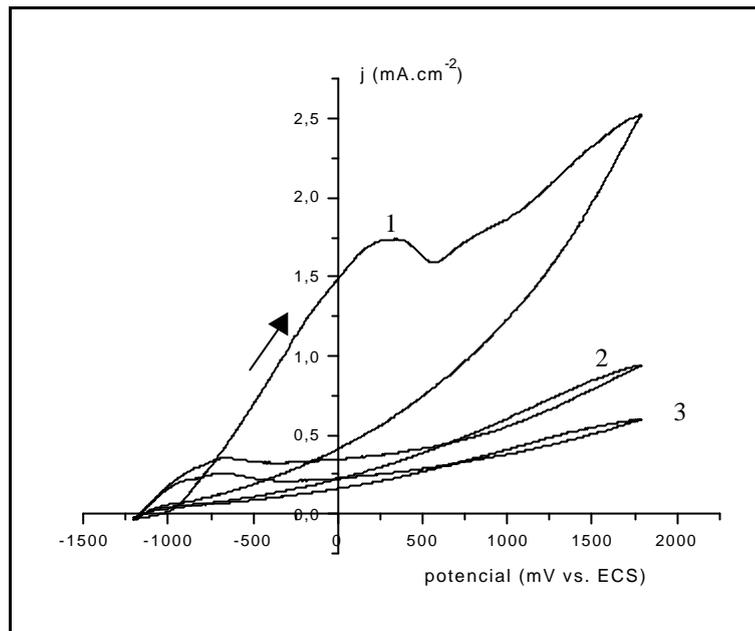
Com relação aos valores de capacitância nos ensaios consecutivos, não houve alterações significativas no valores das mesmas, permanecendo na ordem de  $10^{-6}$  F.cm<sup>-2</sup>.

O eletrólito tartarato de sódio, utilizado na presente tese, possui estrutura química semelhante ao eletrólito oxalato de sódio, como pode-se visualizar na figura abaixo. Esta semelhança reside no fato destes dois compostos serem diácidos.



**Figura 36** Estrutura química dos sais tartarato de sódio (a) e oxalato de sódio (b).

As reações ocorridas no sistema aço galvanizado/oxalato de sódio, já são conhecidas e descritas na literatura <sup>14, 35, 63</sup>. Sendo assim, para efeito de comparação com o sistema aço galvanizado/tartarato de sódio, realizou-se ensaios de voltametria cíclica do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, concentração esta já utilizada anteriormente.



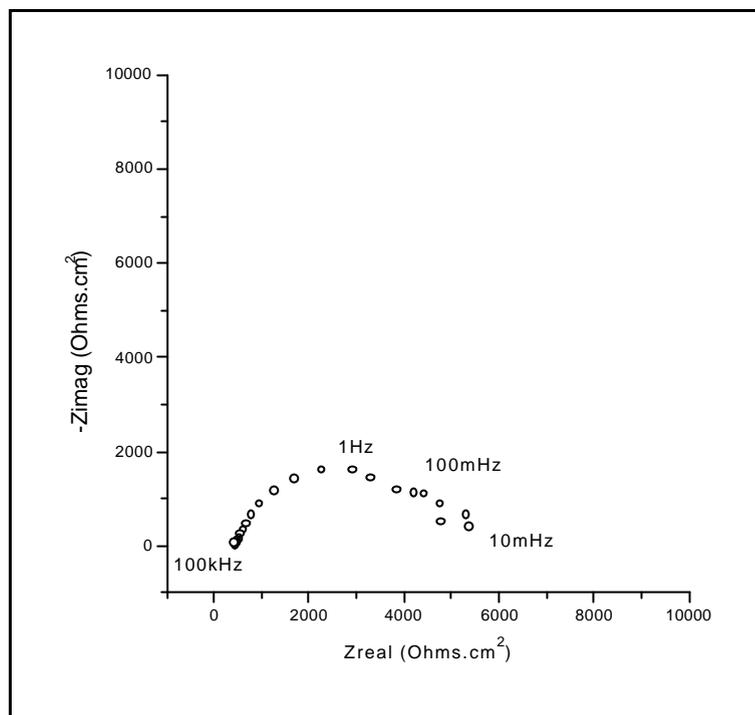
**Figura 37** Voltametria cíclica do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Através da análise do voltamograma acima pode-se verificar que o eletrólito oxalato de sódio propicia a inibição da superfície metálica após o primeiro ciclo voltamétrico, comportamento este semelhante ao apresentado pelo eletrólito tartarato de sódio em contato com substratos de aço galvanizado. Porém, no meio oxalato não é observado o pico anódico de retorno e não há a ocorrência da repassivação, tendo desde o início menores valores de corrente.

Conforme a literatura <sup>63</sup>, há a formação de oxalato e óxido de zinco sobre a superfície do aço galvanizado, sendo estas as espécies responsáveis pela inibição superficial.

Após o estudo voltamétrico, realizou-se ensaios de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto ( $\text{PCA} \cong -1,1\text{V}$ ) e no potencial de 1V d.c., em conformidade com os ensaios descritos no item 4.1.4.

Na Figura 38 pode-se visualizar o diagrama de impedância do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M no potencial de circuito aberto (frequências de 100kHz à 10mHz e amplitudes de 5mV rms).



**Figura 38** Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, no potencial de circuito aberto (PCA).

No diagrama da Figura 38, pode-se verificar que, para o arco capacitivo a altas frequências, o valor de resistência é de aproximadamente  $5000 \text{ Ohms.cm}^2$  e, o valor da capacitância do sistema permanece em torno de  $10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$ , indicando que no potencial de circuito aberto, nos instantes iniciais de imersão, já estão ocorrendo reações no eletrodo, podendo ser um misto entre dissolução e inibição superficial.

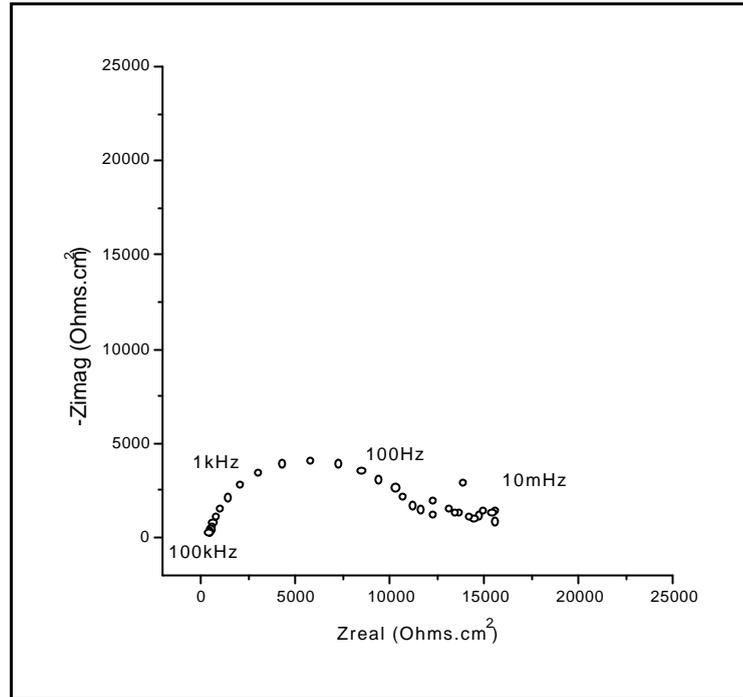
Relacionando-se estes ensaios com os realizados em tartarato de sódio 0,5M (Figura 33), pode-se verificar que os valores de resistência apresentados são superiores aos apresentados pelo meio tartarato, isto é explicado considerando-se as diferenças químicas estruturais apresentadas por estes dois sais (efeito estérico), indicando que a influência destes sobre as superfícies zincadas ocorre de maneira diferenciada.

Devido ao fato do oxalato possuir uma cadeia estrutural menor (Figura 36), os efeitos estéricos são também menores, ou seja, este sal consegue aproximar-se muito mais da superfície metálica, do que sais de cadeias maiores, como é o caso do tartarato de sódio. Esta maior aproximação permite uma maior adsorção de espécies à superfície, explicando desta forma os valores de resistência superiores obtidos para este sistema.

A resistência do eletrólito (solução) a altas frequências, é menor no meio oxalato (Figura 38) em comparação ao meio tartarato (Figura 33), ou seja no meio oxalato parece não existir produtos de corrosão junto à superfície do eletrodo. Desta forma verifica-se que a inibição ocasionada pelo tartarato provavelmente se deve à ação de um misto de precipitados de tartarato e produtos de oxidação (óxidos), enquanto no meio oxalato ocorre puramente inibição superficial através do bloqueio das reações de oxidação deste substrato metálico.

Aplicou-se 1V em modo d.c. durante 2 horas e realizou-se ensaios de impedância sucessivos para acompanhar o crescimento deste filme. A escolha deste potencial (1V), está baseado nos ensaios voltamétricos anteriormente realizados com eletrodos de aço galvanizado em presença do eletrólito oxalato de sódio (Figura 37). Em torno deste potencial pode-se verificar indícios de inibição da superfície metálica oxidável.

Na Figura 39 pode-se visualizar o diagrama de impedância após 40 minutos de polarização em 1V do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M (frequências de 100kHz à 10mHz e amplitude de 10mVrms).

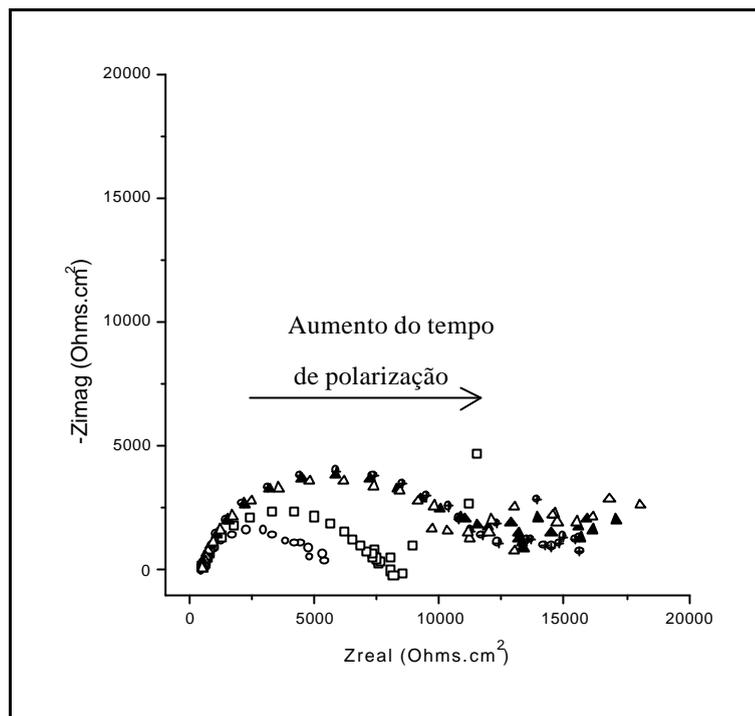


**Figura 39** Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, com aplicação de 1V d.c., após 40 minutos.

No diagrama da Figura 39, pode-se verificar a existência de um arco capacitivo a altas frequências seguido de dispersões a baixas frequências. O arco capacitivo a altas frequências possui uma resistência da ordem de  $12500 \text{ Ohms.cm}^2$ , valor este superior ao verificado no potencial de circuito aberto (Figura 38). Estes altos valores de resistência indicam que as espécies formadas na superfície promovem um bloqueio da superfície, concordante com os resultados da literatura <sup>14</sup>.

Em relação aos valores de capacitância demonstrados por este sistema, tem-se que estes permaneceram em torno de  $1.10^{-8} \text{ F.cm}^2$ , indicando valores de capacitância abaixo da capacitância de dupla camada do metal, reforçando a hipótese de formação de espécies bloqueadoras na superfície metálica.

Na Figura 40 tem-se a sobreposição dos diferentes diagramas de impedância, em função do tempo de polarização em 1V, realizados com substratos de aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M.



**Figura 40** Sobreposição dos diagramas de Nyquist de substratos de aço galvanizado em oxalato de sódio 0,1M, frequências de 100kHz à 10mHz.

Através da sobreposição dos semi-círculos dos ensaios consecutivos em 1V d.c., pode-se visualizar que, com o aumento do tempo de polarização neste potencial, há uma tendência de aumento nos valores de resistência do arco capacitivo, atribuído à formação de quantidades crescentes de espécies superficiais provenientes do sistema aço galvanizado/oxalato. Isto indica que, quanto maior o tempo de polarização, maior o número de espécies formadas superficialmente e conseqüentemente maior o bloqueio das reações de oxidação do substrato (aço galvanizado).

Com relação aos valores de capacitância nos ensaios consecutivos, não houve alterações significativas nos valores das mesmas, permanecendo na ordem de  $10^{-8}$  F.cm<sup>-2</sup>.

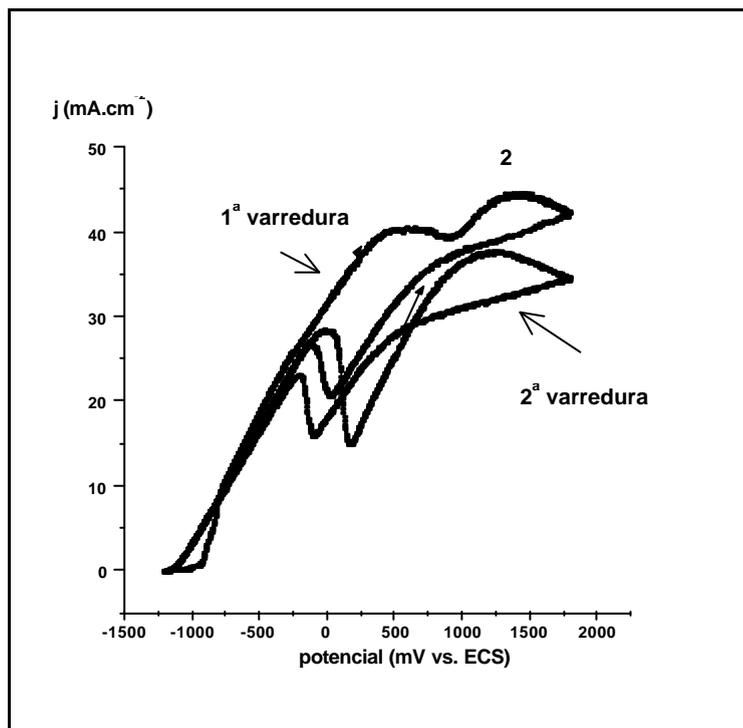
Comparando-se os resultados obtidos em meio tartarato e em meio oxalato, pode-se concluir que ambos possuem comportamentos semelhantes, sendo que o meio oxalato conduz a um maior bloqueio superficial, devido a particularidades estruturais.

#### 4.1.5 Eletrodo de Disco Rotatório

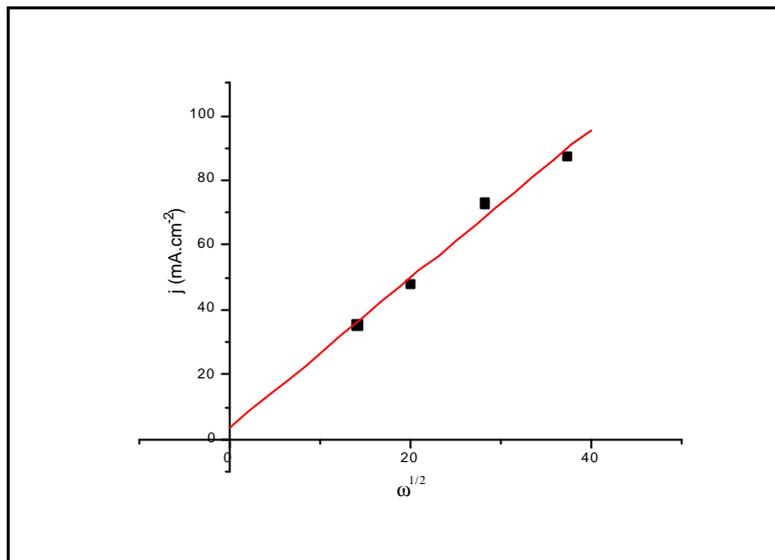
Realizou-se ensaios de voltametria cíclica com auxílio do eletrodo de disco rotatório (EDR), para averiguar a presença de efeitos difusionais no sistema zinco/tartarato de sódio. As velocidades rotacionais ( $w$ ) estudadas foram 200, 400, 800 e 1500 rpm.

Os valores de densidade de corrente ( $j$ ) foram obtidos através dos ensaios voltamétricos, considerando-se o segundo pico anódico (2) da primeira varredura, representado na figura 41.

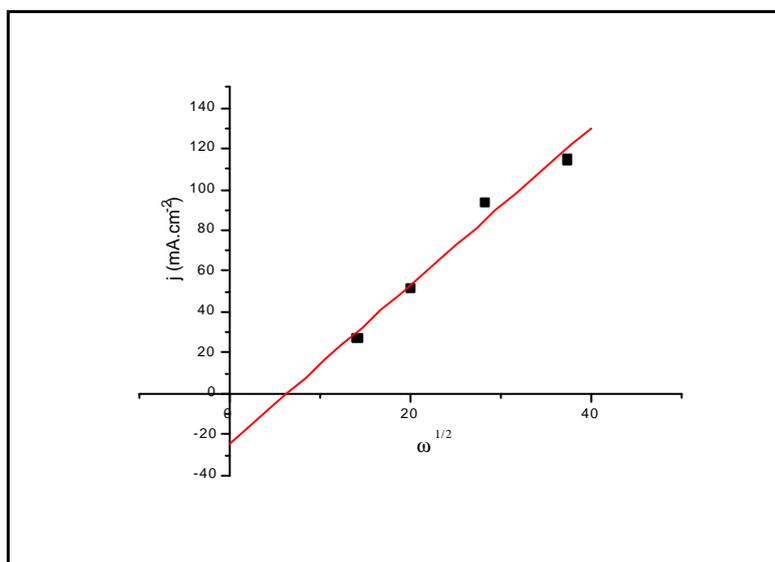
As figuras 42, 43 e 44 apresentam curvas  $j$  versus  $w^{1/2}$ , do zinco em diferentes concentrações de tartarato de sódio (0,1, 0,5 e 1M).



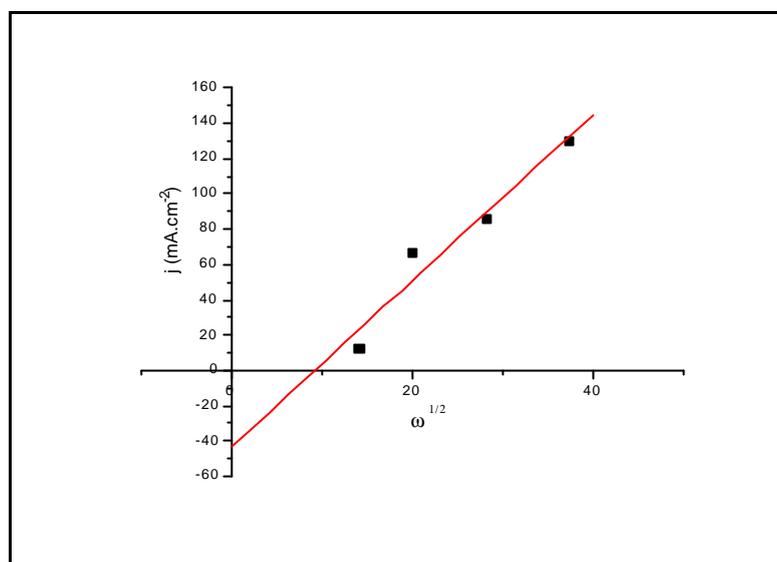
**Figura 41** Voltametria cíclica do zinco em tartarato de sódio 0,1M,  $v = 5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $w = 400\text{rpm}$ .



**Figura 42** Variação de  $j$  com  $\omega^{1/2}$  do zinco em tartarato de sódio 0,1M, em diferentes velocidades de rotação,  $v=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 43** Variação de  $j$  com  $\omega^{1/2}$  do zinco em tartarato de sódio 0,5M, em diferentes velocidades de rotação,  $v=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 44** Variação de  $j$  com  $\omega^{1/2}$  do zinco em tartarato de sódio 1M, em diferentes velocidades de rotação,  $v=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Avaliando-se as figuras acima verifica-se que conforme aumenta a concentração de tartarato (eletrólito), há uma tendência de desvio da linearidade, indicado pelas diferentes inclinações visualizadas nas figuras 42, 43 e 44.

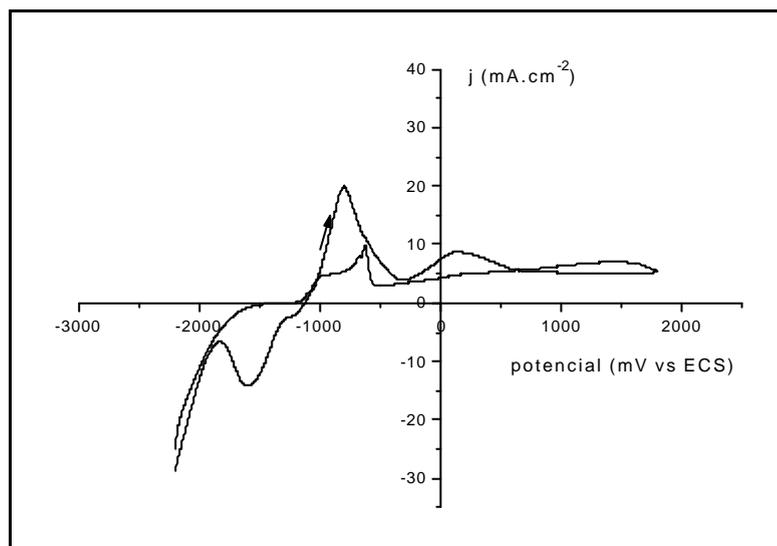
Através destes resultados, pode-se observar que quanto maior a concentração do eletrólito tartarato de sódio, menores são os efeitos difusionais ocorridos no sistema zinco/tartarato. Pode-se notar que a interação ocorrida entre zinco e tartarato de sódio, representada voltametricamente pelo segundo pico anódico presente na Figura 12, para diferentes velocidades de rotação, não segue a equação de Levich, pelo desvio da linearidade.

Cabe salientar que, em velocidades rotacionais nulas, ou seja, eletrodo parado, também há a ocorrência do pico anódico acima investigado, indicando que a interação zinco/tartarato não é somente governada por difusão de suas espécies em solução, caracterizando um controle misto (o pico anódico existe mesmo na ausência de rotação).

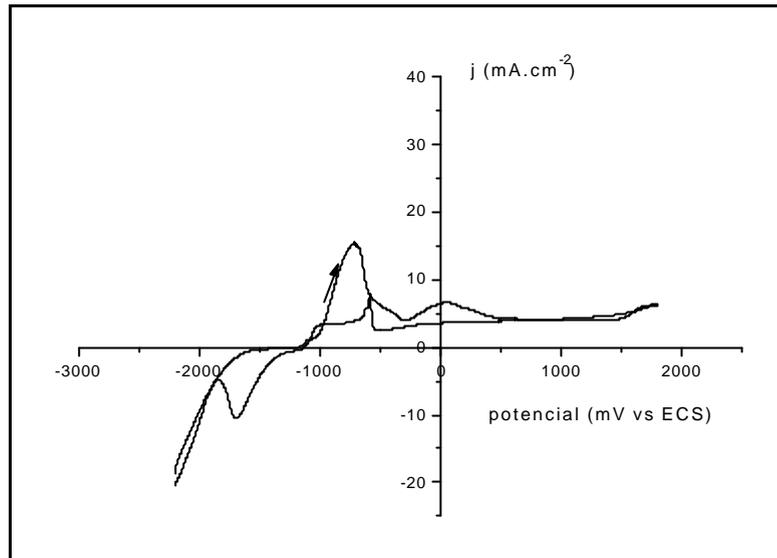
#### 4.1.6 Influência da Velocidade de Varredura

Realizou-se um estudo para averiguar a influência da velocidade de varredura utilizada nos ensaios de voltametria cíclica do aço galvanizado em presença de tartarato de sódio 0,5M. As velocidades de varredura utilizadas para o estudo foram de 1, 5, 10 e 20mV.s<sup>-1</sup>. Este estudo foi realizado com o intuito de averiguar a reversibilidade eletroquímica do sistema zinco/tartarato, sugerida pela presença do pico de redução (~ -1500mV) nos ensaios voltamétricos descritos no item 4.1.1.

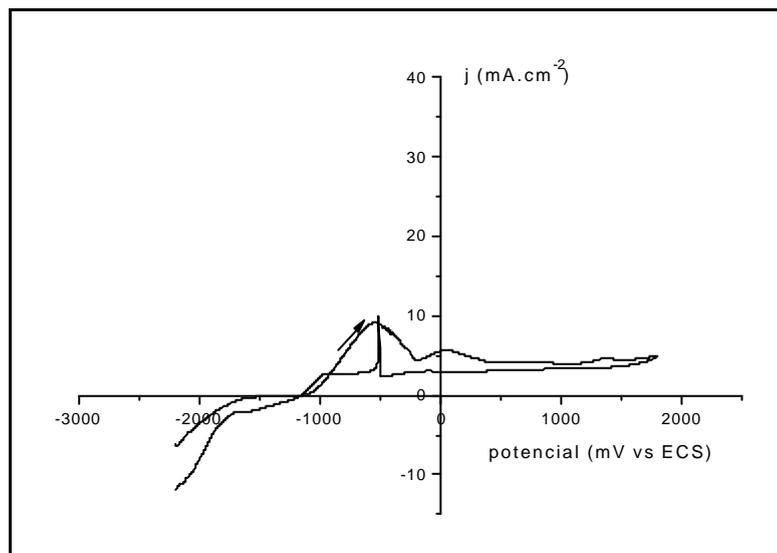
Nas figuras 45 a 48 pode-se visualizar os voltamogramas do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M com velocidade de varredura de 20, 10, 5 e 1mV.s<sup>-1</sup>.



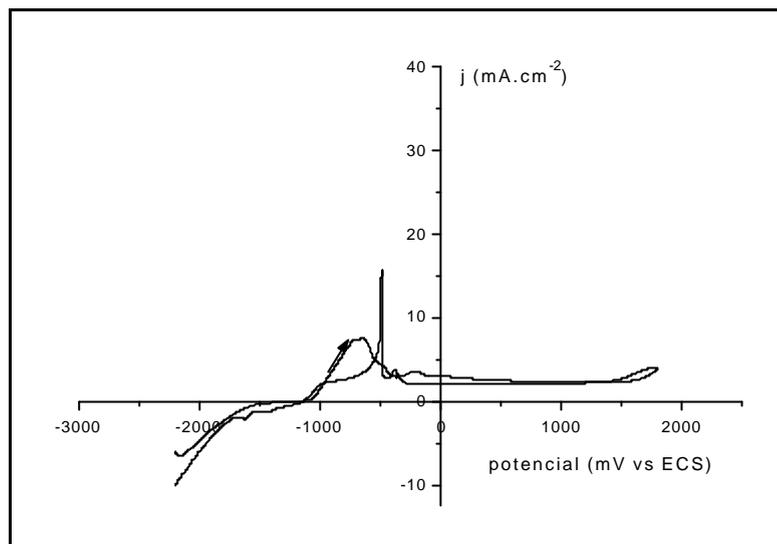
**Figura 45** Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 46** Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 47** Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 48** Voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M,  $v = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Através da análise dos voltamogramas apresentados acima, pode-se verificar que há uma tendência de que, quanto menor a velocidade de varredura, maiores são os picos anódicos de retorno, podendo indicar uma maior dissolução do eletrodo através dos poros do filme inibidor formado.

Cabe também salientar que, quanto maior a velocidade de varredura menores são os valores de carga atribuídos aos sistemas. Na Tabela 2 pode-se avaliar os valores e carga acima citados.

**Tabela 2** Valores de carga (mC) versus velocidade de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), para ensaios de voltametria cíclica do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M.

Velocidade de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	20	10	5	1
Valores de carga (mC)	530,83	783,18	1460,47	2494,96

Conforme a literatura, processos reversíveis possuem o mesmo comportamento para diferentes velocidades de varredura <sup>64</sup>, ou seja, não há alteração do potencial de pico com a alteração da velocidade de varredura. Nos voltamogramas apresentados acima, pode-se notar que o potencial de pico em todos os casos encontra-se um deslocado, com diferentes valores de densidade de corrente para os processos de oxidação e redução. Ou seja, este sistema não possui caráter reversível.

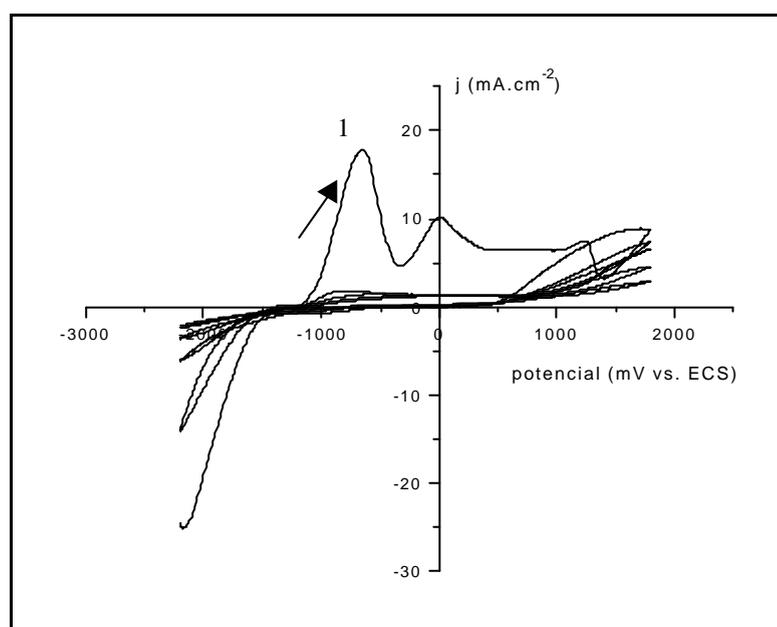
*O eletrólito tartarato de sódio proporciona uma inibição da dissolução anódica do aço galvanizado.*

*O filme formado, provavelmente de tartarato de sódio e/ou zinco, possui uma certa porosidade, tal que não bloqueia totalmente a superfície permitindo a continuidade da reação de oxidação.*

#### 4.2 Eletropolimerização do Pirrol sobre Aço Galvanizado no meio Tartarato de Sódio

Após o estudo eletroquímico do sistema, iniciou-se o estudo da eletropolimerização do pirrol (Py). Nestes ensaios utilizou-se corpo de prova de aço galvanizado. Para a aplicação a que se destina os filmes poliméricos, espessuras consideradas ideais são em torno de  $20\mu\text{m}$ , já que estes poderiam ser utilizados como primers. Para tanto estudou-se as condições ideais de polimerização para atingir este objetivo.

Abaixo apresenta-se o voltamograma cíclico representativo do processo de eletropolimerização do Py sobre aço galvanizado em meio tartarato de sódio e pirrol 0,5M (Figura 49).



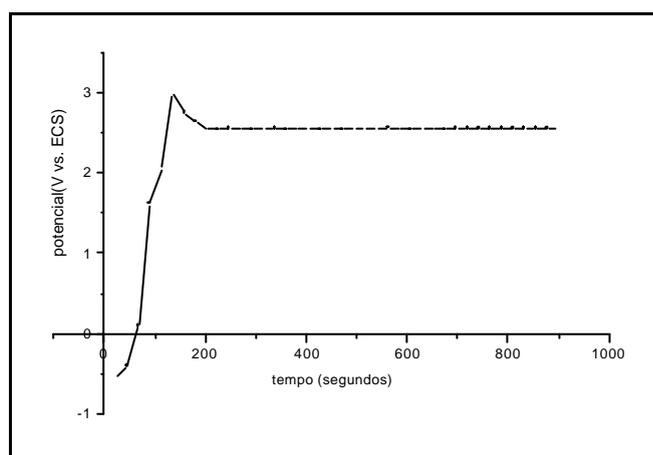
**Figura 49** Voltamograma cíclico do aço galvanizado em tartarato de sódio e pirrol, ambos 0,5M, ( $v=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Observa-se na Figura 49 que a eletropolimerização ocorre já no primeiro ciclo (pico a 1200mV) e no segundo ciclo praticamente não se observa mais o pico referente à oxidação do zinco (-750mV), o que indica a inibição da dissolução do zinco, possivelmente pela deposição de um filme polimérico sobre o substrato.

- Polimerização em modo Galvanostático

A polimerização do pirrol em meio tartarato de sódio foi realizada galvanostaticamente, com aplicação de três diferentes valores de densidade de corrente ( $12, 15$  e  $17\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), com três tempos de polimerização diferentes (600, 900 e 1800 segundos), utilizando duas concentrações do meio eletrolítico (tartarato de sódio  $0,1$  e  $0,5\text{M}$ ), com adição de pirrol  $0,5\text{M}$ .

Os valores de densidade de corrente utilizados nas eletropolimerizações galvanostáticas, foram escolhidos a partir dos ensaios voltamétricos, considerando-se os valores de corrente do primeiro pico anódico presente nos voltamogramas (Figura 49). Abaixo se apresenta uma curva típica dos processos de eletropolimerização galvanostática do pirrol sobre superfícies galvanizadas.



**Figura 50** Variação do potencial em função do tempo durante a eletropolimerização do pirrol a  $15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em tartarato  $0,5\text{M}$  e pirrol  $0,5\text{M}$  sobre aço galvanizado,  $t = 900\text{s}$ .

Na Figura 50 observa-se que o potencial se mantém praticamente constante (estável) durante a eletropolimerização, necessitando um tempo de indução e nucleação inicial que pode ser atribuído à formação de espécies sobre a superfície, provavelmente tartarato de zinco, inibindo a dissolução anódica e permitindo a polimerização, concordante com os resultados obtidos no item 4.1. Em eletropolimerizações realizadas sobre zinco, nota-se que

há a necessidade de um tempo maior de indução inicial, podendo indicar que a superfície do zinco é mais ativa que a superfície do aço galvanizado.

Nas tabelas abaixo estão relacionados os resultados obtidos nos ensaios de eletropolimerização, para diferentes condições de síntese. Os valores de eficiência de corrente foram obtidos conforme exposto no item 3.2.5.1.

**Tabela 3** Resultados de ensaio galvanostático do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,1 e 0,5M, com pirrol 0,5M, aplicação de 12, 15 e 17 mA.cm<sup>-2</sup>, t = 1800s.

<i>Concentração tartarato (M)</i>	<i>j (mA.cm<sup>-2</sup>)</i>	<i>Dmassa (g)*</i>	<i>Aderência (Gr)</i>	<i>Eficiência de Corrente (%)</i>	<i>Espessura medida (µm)</i>
0,1	12	0,1238	Gr3	90,0	79,0
0,1	15	0,1173	Gr1	60,0	46,6
0,1	17	0,1730	Gr2	72,0	79,0
0,5	12	0,1100	Gr1	70,4	54,6
0,5	15	0,1390	Gr0	71,0	102,0
0,5	17	0,1374	Gr1	65,2	96,4

\*Diferença entre massa final e inicial do corpo de prova utilizado.

Através da análise dos resultados da Tabela 3, verifica-se que as espessuras e as massas dos filmes poliméricos obtidos são muito altas e em alguns experimentos os graus de aderência obtidos foram Gr2 e Gr3.

Os baixos valores de eficiência de corrente são devido ao tempo inicial de indução mencionado anteriormente. Em uma análise inicial, a densidade de corrente de 15mA.cm<sup>-2</sup> parece ser a melhor condição de síntese por apresentar melhor grau de aderência.

**Tabela 4** Resultados de ensaio galvanostático do aço galvanizado em tartarato de sódio 0,1 e 0,5M e, pirrol 0,5M, com aplicação de 12, 15 e 17mA.cm<sup>-2</sup>, t= 900s.

<b>Concentração tartarato (M)</b>	<b>j (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Dmassa (g)*</b>	<b>Aderência (Gr)</b>	<b>Eficiência de corrente (%)</b>	<b>Espessura medida (mm)</b>
0,1	12	0,017	Gr0	22,0	20,7
0,1	15	0,047	Gr0	49,0	28,3
0,1	17	0,073	Gr1	55,0	30,7
0,5	12	0,063	Gr1	80,4	35,2
0,5	15	0,058	Gr0	59,2	37,4
0,5	17	0,084	Gr0	76,0	32,8

\*Diferença entre massa final e inicial do corpo de prova utilizado.

Analisando-se a Tabela 4, pode-se verificar valores de espessura e aderência aceitáveis, podendo a espessura ser otimizada.

**Tabela 5** Resultados de ensaio galvanostático em tartarato de sódio 0,1 e 0,5M e, pirrol 0,5M, com aplicação de 12, 15 e 17mA.cm<sup>-2</sup>, t = 600s.

<b>Concentração tartarato (M)</b>	<b>j (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Dmassa (g)*</b>	<b>Aderência (Gr)</b>	<b>Eficiência de corrente (%)</b>	<b>Espessura medida (mm)</b>
0,1	12	0,0343	Gr1	65,7	14,8
0,1	15	0,0324	Gr1	46,0	19,9
0,1	17	0,0260	Gr2	36,0	15,9
0,5	12	0,0315	Gr0	63,7	20,6
0,5	15	0,0380	Gr0	58,0	17,6
0,5	17	0,0556	Gr2	75,0	18,9

\*Diferença entre massa final e inicial do corpo de prova utilizado.

As tabelas 3, 4 e 5 mostram que uma diminuição do tempo de polimerização reduz as eficiências de corrente. O responsável por esse comportamento é o tempo de indução inicial, correspondente à dissolução do zinco. Tem-se a tendência de que quanto menor o tempo total, maior a contribuição do mesmo. Um maior tempo de polimerização aumenta a espessura do filme formado, porém prejudica a aderência.

*Portanto, através dos resultados dos ensaios mostrados acima (Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5), pode-se considerar que as melhores condições de síntese são relacionadas à corrente de  $15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e tempo igual a 600 segundos. Esta densidade de corrente foi escolhida, pois para todos os ensaios de polimerização realizados em tartarato 0,5M, na aplicação desta densidade de corrente, obteve-se os melhores resultados de aderência.*

- Polimerização em modo Potenciostático (aplicação de 1V)

Após a realização de ensaios galvanostáticos, realizou-se ensaios de polimerização através da técnica potenciostática. Estes ensaios foram realizados com aplicação de 1V durante 30 minutos.

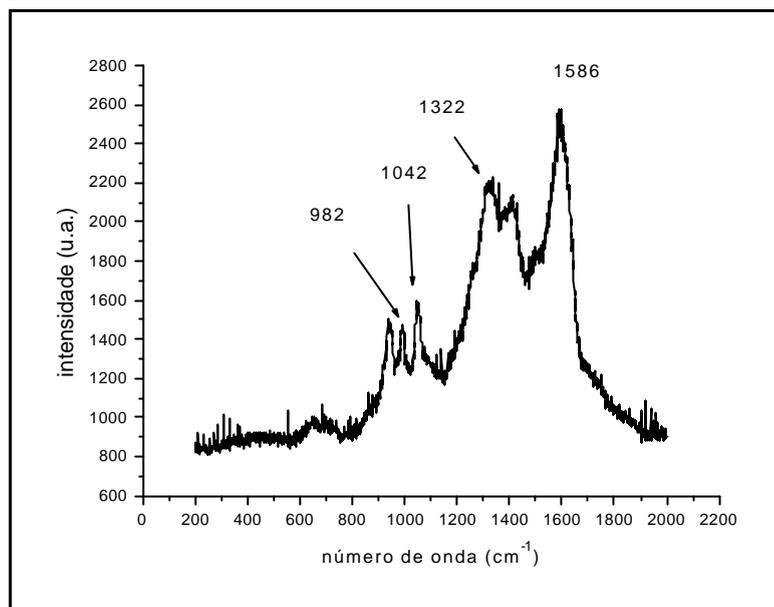
Os filmes de Ppy obtidos são semelhantes aos filmes obtidos pelo método galvanostático, e possuem as mesmas características em termos de aderência do revestimento polimérico e com relação as espessuras de camada obtidas.

Após estas eletropolimerizações, realizou-se ensaios onde polarizou-se em 1V, durante 1 hora, corpos de prova de aço galvanizado em meio tartarato de sódio, após esta polarização, adicionou-se pirrol, e verificou-se que a polimerização não ocorreu. Isso confirma os resultados obtidos pelas técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, e pode ser explicado pela formação mais compacta de tartarato sobre a superfície do zinco, impedindo a polimerização.

#### **4.2.1 Espectroscopia Raman**

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada a fim de identificar os principais grupamentos químicos presentes no Ppy sintetizado sobre aço galvanizado, com aplicação de  $15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 900 segundos.

A Figura 51 mostra o espectro do filme de Ppy.



**Figura 51** Espectro Raman do filme de Ppy sintetizado sobre aço galvanizado em tartarato de sódio 0,5M ( $j = 15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t = 900\text{s}$ ).

O espectro da Figura 51 mostra principalmente os picos característicos do polipirrol<sup>65, 66</sup>, são eles: a  $933\text{ cm}^{-1}$ ,  $982\text{ cm}^{-1}$ ,  $1042\text{ cm}^{-1}$ ,  $1322\text{ cm}^{-1}$ ,  $1414\text{ cm}^{-1}$  e  $1586\text{ cm}^{-1}$ , que representam os estiramentos C–N, C–H, C–C e C=C. Esse resultado confirma a obtenção de um filme de Ppy sobre a superfície zincada.

#### 4.2.2 Adição de Tensioativo

A eletropolimerização do pirrol em meio tartarato de sódio 0,5M, contendo diferentes concentrações de tensoativo (dodecil - sulfato de sódio – SDS – 0,025M), foi realizada galvanostaticamente, com aplicação de diferentes densidades de corrente. Realizou-se ensaios voltamétricos com o intuito de determinar a melhor densidade de corrente para polimerização do Py sobre o aço galvanizado com a adição de tensoativo, permanecendo em torno de  $11\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . O abaixamento da densidade de corrente para eletropolimerização com adição de tensoativo, pode ser devido a menores tensões superficiais e maior molhabilidade decorrentes do uso do tensoativo.

**Tabela 6** Resultados de ensaio galvanostático do aço galvanizado em tartarato de sódio (0,1 e 0,5M), pirrol 0,5M e, tensoativo, com aplicação de 12 e 10mA.cm<sup>-2</sup> respectivamente, t = 300s.

<i>Quantidade tensoativo (g/100mL)</i>	<i>Concentração tartarato (M)</i>	<i>j (mA.cm<sup>-2</sup>)</i>	<i>Espessura medida (nm)</i>	<i>Aderência (Gr)</i>
0,01	0,5	10	12,6	Gr0
0,01	0,1	12	10,1	Gr0
0,02	0,5	10	10,6	Gr0
0,02	0,1	12	11,0	Gr0
0,03	0,5	10	9,3	Gr0
0,03	0,1	12	16,0	Gr0

Os resultados da Tabela 6 indicam a importância do uso de tensoativos, que quando utilizados otimizam algumas propriedades, tais como aderência do filme polimérico e uniformidade de camada, observada visualmente, ou seja o recobrimento se tornou mais homogêneo, apresentando minimização das irregularidades superficiais. Cabe salientar que os valores de eficiência de corrente, quando da adição de tensoativos, não são afetados, permanecendo em torno de 60%.

- Impedância Eletroquímica

A Tabela 7 mostra os resultados de EIE, do primeiro arco capacitivo do diagrama de Nyquist, considerando-se um circuito RC, obtidos para os ensaios de polimerização em meio de tartarato de sódio 0,5 M sobre aço galvanizado, com adição de SDS (aplicação de 10mA.cm<sup>-2</sup> por 300 segundos) e, sem adição de SDS (aplicação de 15mA.cm<sup>-2</sup> por 600 segundos) usando pirrol 0,5M, para averiguar melhorias superficiais, ou seja, verificar se com a adição de tensoativo houve o aumento da resistência à corrosão destes filmes poliméricos. Utilizou-se uma varredura de frequências de 100kHz à 10mHz e uma amplitude de 5mV rms. Com o objetivo de avaliar a resistência de filmes de Ppy com valores de espessura de camada da mesma ordem de grandeza, utilizou-se diferentes condições de síntese para a formação dos filmes com e sem a adição de tensoativos.

**Tabela 7** Resistência e capacitância do aço galvanizado revestido com polipirrol em imersão em NaCl 0,6M, obtidos através de ensaios de EIE, com e sem adição de SDS.

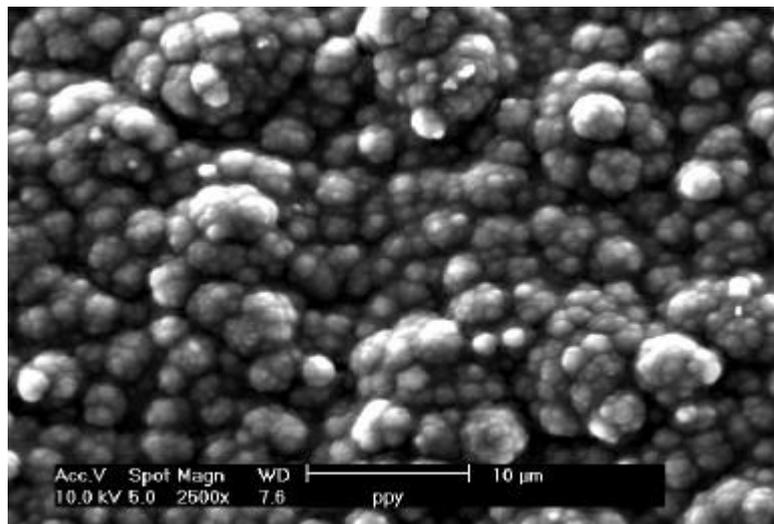
Primeiro Arco			
Eletrólito: tartarato e pirrol 0,5M	Tempo de imersão (horas)	Resistência (Ohms.cm <sup>2</sup> )	Capacitância (μF.cm <sup>-2</sup> )
Com SDS 0,025M (0,02g/100mL)	0	532	1,37
	24	46	0,08
	48	53	0,24
Sem SDS	0	105	1
	24	44	28
	48	41	30

Através dos valores demonstrados na Tabela 7, pode-se verificar que nos instantes iniciais de imersão a resistência apresentado pelo aço galvanizado revestido com polipirrol em presença de SDS é superior, sendo que a partir de 24 horas ambas diminuem, indicando início de deterioração superficial.

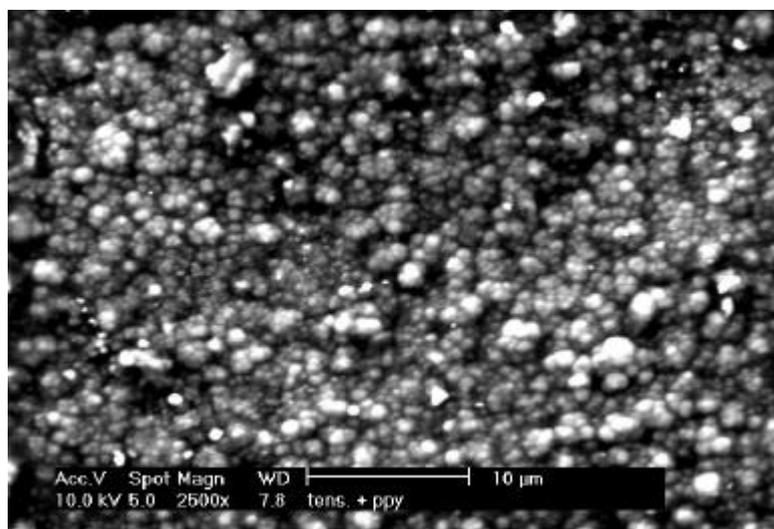
Os valores de capacitância apresentam-se na mesma ordem de grandeza para filmes com e sem adição de tensoativos. Após 24 e 48 horas de imersão, filmes obtidos com adição de SDS apresentam valores de capacitância ainda baixos, bastante inferiores aqueles dos filmes obtidos sem adição de SDS. Este fato é devido, provavelmente, a formação de filmes mais compactos sobre a superfície metálica.

Cabe também salientar que os filmes analisados com a adição de tensoativo possuem menores espessuras de camada, porém apesar desta menor espessura apresentam melhores resultados com relação a resistência à corrosão, reforçando a hipótese de aumento da homogeneidade superficial.

A Figura 52 e Figura 53 apresentam as morfologias dos filmes eletrodepositados, obtidos por microscopia eletrônica de varredura, onde pode-se observar que a adição de dodecil - sulfato de sódio diminui os glóbulos superficiais, tornando a superfície menos rugosa e mais compacta.



**Figura 52** Morfologia do polipirrol sem adição de tensoativo ( $j = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $t = 600\text{s}$ ), aumento 2500x.



**Figura 53** Morfologia do polipirrol com adição de tensoativo ( $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $t = 300\text{s}$ ), aumento 2500x.

Na Figura 52 pode-se visualizar a morfologia típica dos filmes de Ppy sintetizados eletroquimicamente, a qual é largamente relatada na literatura<sup>67, 68, 47, 14</sup>, sendo uma estrutura globular, tipo “couve-flor”.

Na Figura 53 ocorre uma diminuição do tamanho dos glóbulos formados, indicando uma maior homogeneidade superficial, devido à presença do tensoativo SDS, já que a adição de moléculas tensoativas ocasiona um aumento da molhabilidade, permitindo que haja maior espalhabilidade superficial favorecendo a formação de filmes poliméricos mais compactos e homogêneos.

#### ***4.2.3 Polimerização com Agitação do Eletrólito***

Como no presente trabalho será estudada a adição de pigmentos, tais como fosfato de zinco e dióxido de titânio aos filmes de polipirrol, torna-se necessário a realização de experimentos de eletropolimerização com agitação (bomba de foles), já que estes pigmentos apresentam, principalmente, incorporação mecânica<sup>16</sup>. Na Tabela 8 têm-se os dados referentes a essas eletropolimerizações.

Nestes ensaios, o meio utilizado foi tartarato de sódio nas concentrações 0,1, 0,5 e 1M. Os valores das densidades de corrente que constam na tabela abaixo foram obtidos através de ensaios de voltametria cíclica sob agitação, representando as melhores condições de síntese para estes meios reacionais.

Os ensaios de polimerização com agitação foram realizados sem a adição de tensoativos, pois foram realizadas tentativas de adição de tensoativos em célula com agitação, obtendo-se polimerizações ineficientes, com pouco recobrimento superficial. Além do SDS, testou-se outros tensoativos, os quais também não apresentaram resultados satisfatórios. Aparentemente há a ocorrência de reações não compatíveis quando da agitação do sistema em estudo. Devido a agitação é dificultada a aproximação do monômero com a superfície metálica.

**Tabela 8** Resultado das polimerizações em tartarato de sódio em diferentes concentrações e pirrol 0,5M, sobre substrato de aço galvanizado, com agitação mecânica.

<i>Concentração tartarato (M)</i>	<i>j (mA.cm<sup>-2</sup>)</i>	<i>D<sub>massa</sub> (g)*</i>	<i>Tempo (segundos)</i>	<i>Aderência (Gr)</i>	<i>Eficiência de Corrente (%)</i>	<i>Espessura medida(µm)</i>
0,1	18	negativa	1800	Gr2		109,0
0,1	18	negativa	1800	Gr2		83,8
0,1	18	negativa	1200	Gr2		34,1
0,1	18	0,0173	1200	Gr2	6,8	28,4
0,5	15	negativa	1200	Gr0		
0,5	15	0,1443	1200	Gr0	68	28,4
0,5	15	0,0477	900	Gr0	27	25
0,5	15	0,0614	900	Gr0	38	19,3
0,5	15	0,0062	600	Gr0	5,8	16,1
0,5	15	0,0787	600	Gr0	74	15,2
0,5	15	0,0659	600	Gr1	62	21,8
1	10	0,0203	600	Gr1	28	10,6
1	10	0,0101	600	Gr1	14,2	12,7
1	10	0,0370	600	Gr0	52,2	12,8
1	10	0,0131	600	Gr0	18,5	14,9

\*Diferença entre massa final e massa inicial do corpo de prova utilizado.

Analisando-se a Tabela 8, pode-se observar que os melhores resultados nas condições testadas, foram obtidos na concentração de tartarato 0,5M, pela média de ensaios. Os valores negativos encontrados para o parâmetro “massa” indicam que a massa de polímero eletrodepositado é menor do que a massa da dissolução do zinco superficial. Em comparação aos ensaios de eletropolimerização realizados sem agitação (tabelas 3, 4 e 5), pode-se salientar que a agitação da solução acelera a dissolução do zinco. Em contrapartida, visivelmente percebe-se melhorias na uniformidade superficial dos filmes poliméricos formados.

#### 4.2.3.1 Incorporação de Pigmentos aos Filmes de Ppy

Utilizou-se dois tipos de pigmentos, o dióxido de titânio e o fosfato de zinco (ZMP). Abaixo estão tabelados os dados referentes a essas eletropolimerizações (Tabela 9). Os pigmentos foram utilizados em quantidades de 13,5, 27 e 40,5 g.L<sup>-1</sup> gramas, adicionadas à célula de volume igual a 370 mL. O meio utilizado foi tartarato de sódio 0,5M e a densidade de corrente foi 14 mA.cm<sup>-2</sup>, obtida através de ensaio de voltametria cíclica, representando a melhor condição de síntese. O critério de escolha desta densidade de corrente foi a altura de pico (j) verificada nos ensaios voltamétricos.

**Tabela 9** Resultado das polimerizações em tartarato de sódio 0,5M e pirrol 0,5M, sobre substrato de aço galvanizado, com adição de pigmentos (j = 14mA.cm<sup>-2</sup>).

<i>Quantidade pigmento (g.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Pigmento</i>	<i>Dmassa (g)*</i>	<i>Tempo (segundos)</i>	<i>Aderência (Gr)</i>	<i>Ef. de Corrente(%)</i>	<i>Espessura medida(mm)</i>
13,5	ZMP	0,0352	600	Gr0	35,48	9,1
13,5	ZMP	negativa	600	Gr0		8,5
13,5	ZMP	0,0389	600	Gr0	39,21	12,8
27,0	ZMP	0,0524	900	Gr0	52,80	22,5
27,0	ZMP	0,0066	600	Gr0	6,65	10,8
27,0	ZMP	0,0194	600	Gr0	19,5	10,4
40,5	ZMP	0,0842	900	Gr0	84,88	21,8
40,5	ZMP	0,0631	900	Gr1	63,61	23,5
40,5	ZMP	negativa	900	Gr0		8,1
13,5	TiO <sub>2</sub>	negativa	600	Gr0		13,1
13,5	TiO <sub>2</sub>	0,0115	600	Gr0	11,59	12,5
13,5	TiO <sub>2</sub>	0,0199	600	Gr0	20,06	12,8
27,0	TiO <sub>2</sub>	0,0203	600	Gr0	20,46	16,9
27,0	TiO <sub>2</sub>	negativa	600	Gr0		3,5
27,0	TiO <sub>2</sub>	negativa	600	Gr0		5,8
40,5	TiO <sub>2</sub>	0,0144	900	Gr1	11,61	14,3
40,5	TiO <sub>2</sub>	0,0056	900	Gr1	4,5	16,3
40,5	TiO <sub>2</sub>	negativa	900	Gr0		14,3

\*Diferença entre massa final e massa inicial do corpo de prova utilizado.

Na Tabela 9, em comparação aos resultados das eletropolimerizações com agitação e sem a adição de pigmentos (Tabela 8), não há diferenças significativas no parâmetro aderência. Já os valores de eficiência de corrente tendem a ser menores, principalmente quando da adição de  $\text{TiO}_2$ . Os valores de espessura de camada ( $\mu\text{m}$ ) também tendem a ser menores. Este fato pode ser devido a diferentes reações que ocorrem paralelamente no sistema, como por exemplo a polimerização e a incorporação superficial dos pigmentos.

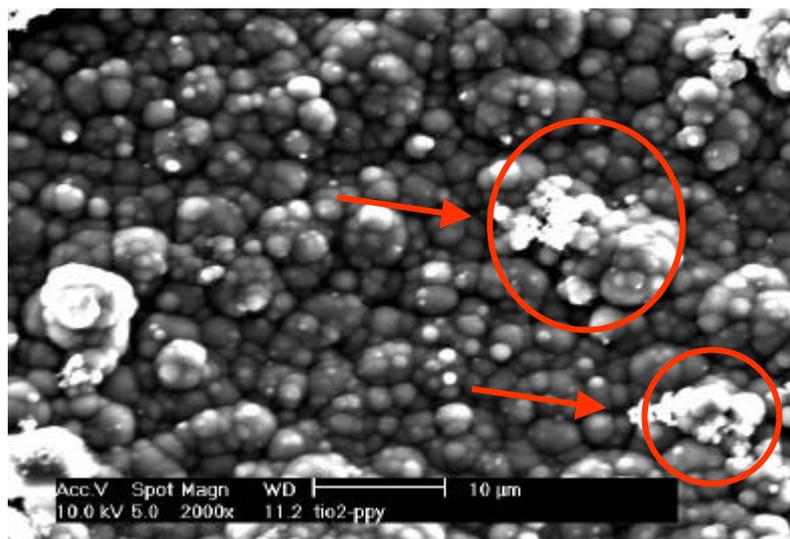
#### ***4.2.3.1.1 Estudo da Incorporação do $\text{TiO}_2$ ao Ppy***

Realizou-se a análise da quantidade de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) incorporado aos filmes de Ppy, pela técnica de espectrofotometria. Pôde-se verificar que, quando adiciona-se  $13,5\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  nos ensaios de eletropolimerização, há a incorporação média de 3,9 ppm de titânio.

- **Morfologia e Caracterização Química (EDS) dos Filmes Poliméricos com Adição de Dióxido de Titânio**

A morfologia dos filmes poliméricos eletrodepositados sobre aço galvanizado com a adição de dióxido de titânio mostrou-se globular, com uma rugosidade aparente, característica dos filmes de polipirrol. Na Figura 54 pode-se observar o filme de Ppy com uma morfologia de grãos grosseiros, que apresenta pontos brancos isolados que caracterizam a incorporação do pigmento.

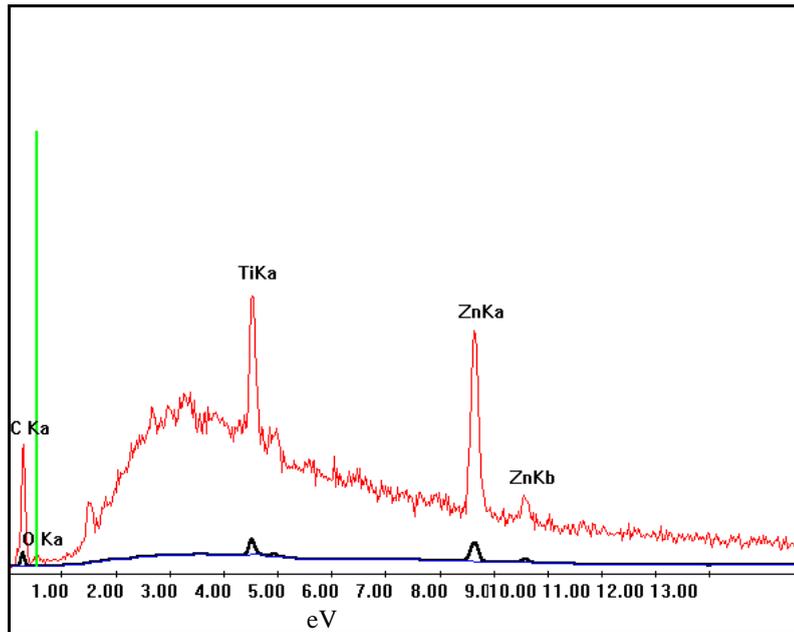
O filme polimérico analisado foi obtido eletroquimicamente com a aplicação de  $14\text{mA.cm}^{-2}$  por 600 segundos, sobre substrato de aço galvanizado em meio eletrolítico que consistiu de pirrol 0,5M, dióxido de titânio  $13,5\text{g.L}^{-1}$  e tartarato de sódio 0,5M.



**Figura 54** Morfologia do filme de polipirrol com adição de  $\text{TiO}_2$  ( $13,5\text{g.L}^{-1}$ ) sobre aço galvanizado ( $j = 14 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $t = 600\text{s}$ ), 2000x.

A incorporação não se dá de forma homogênea, pois pode-se observar que os pontos onde há a incorporação encontram-se em partes isoladas do filme polimérico (áreas circuladas).

Em uma análise realizada na superfície do substrato eletropolimerizado, ficam aparentes os elementos constituintes do filme e do metal em questão. A Figura 55 mostra o espectro obtido pela técnica de EDS.



**Figura 55** Espectro do Ppy + TiO<sub>2</sub> sobre aço galvanizado obtido por EDS.

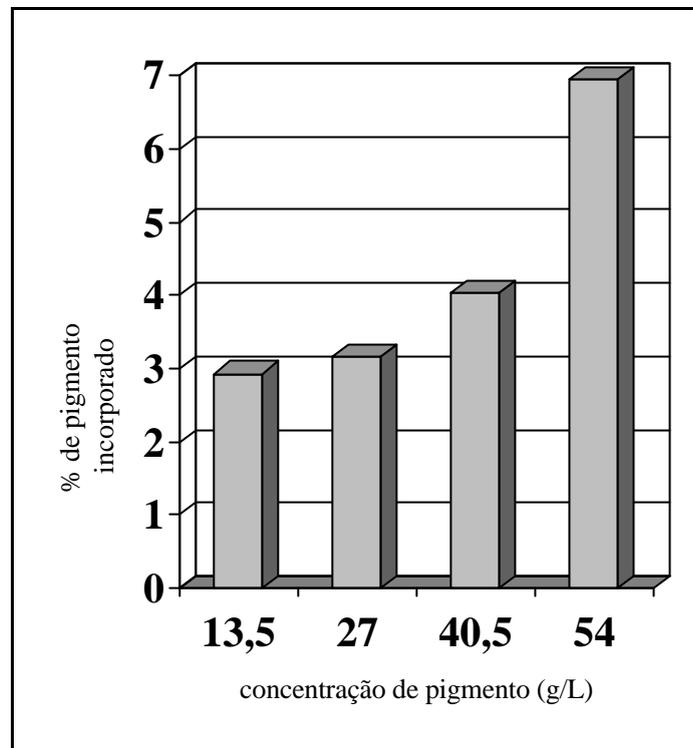
No espectro da Figura 55, nota-se a presença dos elementos titânio (Ti), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C), que fazem parte do sistema, ou seja, constituintes do filme eletrodepositado e do substrato.

*Através da caracterização dos filmes de Ppy/TiO<sub>2</sub>, pode-se concluir que nas condições estudadas a incorporação não se dá de maneira eficiente, sendo evidenciada pela baixa concentração do pigmento e pela análise da morfologia, onde verifica-se que a incorporação se dá em pontos isolados do filme polimérico.*

#### **4.2.3.1.2 Estudo da Incorporação do Pigmento à Base de Fosfato de Zinco ao Ppy**

Realizou-se a análise da quantidade de pigmento à base de fosfato de zinco incorporado aos filmes de Ppy pela técnica de espectrofotometria. Na Figura 56 pode-se

visualizar os resultados obtidos com o auxílio desta técnica. As concentrações de pigmento utilizadas nos ensaios de polimerização foram de 13,5, 27,0, 40,5 e 54,0g.L<sup>-1</sup>.



**Figura 56** Concentração do pigmento fosfato incorporado aos filmes de polipirrol.

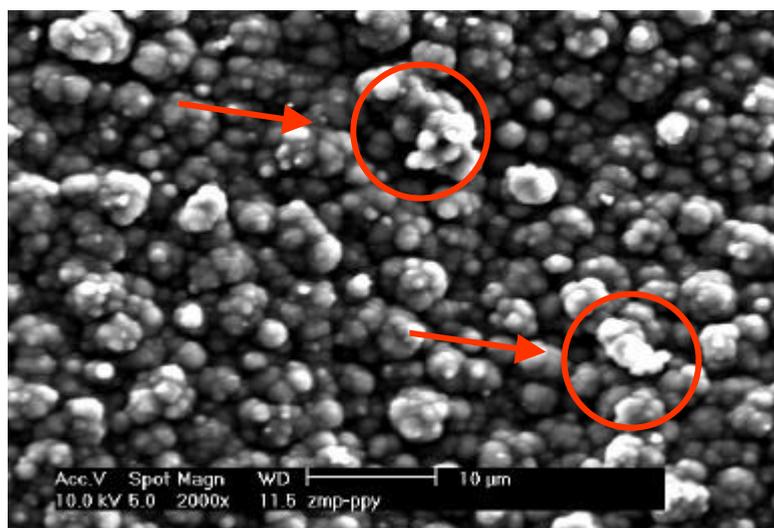
Analisando-se a Figura 56 pode-se verificar que, quando se adiciona 54g.L<sup>-1</sup> de pigmento fosfato de zinco à solução utilizada na eletropolimerização (tartarato de sódio e pirrol 0,5M), há maior incorporação aos filmes de polipirrol. A curva de calibração encontra-se no ANEXO II. Aumentando-se a concentração de pigmento aumenta razoavelmente sua incorporação no filme polimérico.

- Morfologia e Caracterização Química (EDS) dos Filmes Poliméricos com Adição de Pigmento à base de Fosfato de Zinco

A morfologia dos filmes poliméricos eletrodepositados sobre aço galvanizado com a adição de pigmento fosfato de zinco mostrou-se globular, com uma rugosidade aparente,

característica dos filmes de polipirrol. Na Figura 57 pode-se observar o filme de Ppy com uma morfologia de grãos grosseiros, que apresenta pontos brancos isolados que caracterizam a incorporação do pigmento.

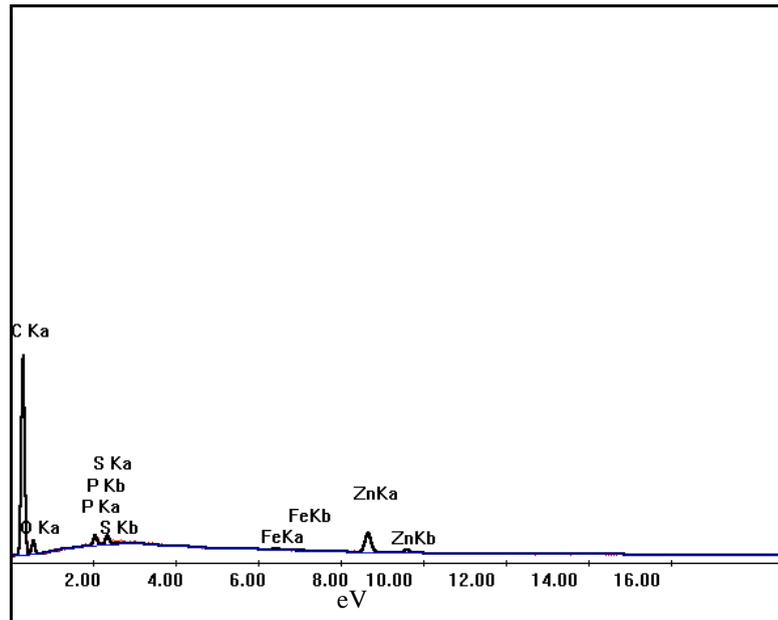
O filme polimérico analisado, foi obtido eletroquimicamente com a aplicação de  $14 \text{ mA.cm}^{-2}$  por 600 segundos, sobre substrato de aço galvanizado em meio eletrolítico que consistiu de pirrol 0,5M, pigmento fosfato de zinco  $13,5 \text{ g.L}^{-1}$  e tartarato de sódio 0,5M.



**Figura 57** Morfologia do filme de polipirrol com adição de  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 - 13,5 \text{ g.L}^{-1}$ , sobre aço galvanizado ( $j = 14 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $t = 600 \text{ s}$ ), 2000x.

Na análise da Figura 57 pode-se verificar que a incorporação do pigmento comercial à base de fosfato de zinco, não se dá de forma homogênea, os pontos brancos que são característicos da presença deste pigmento na matriz polimérica estão bastante dispersos, em pontos isolados, indicando incorporação ineficiente.

Realizou-se análises de EDS para averiguar os elementos constituintes do filme de polipirrol com incorporação do pigmento ZMP (fosfato de zinco comercial). A Figura 58 mostra o espectro obtido por esta técnica.



**Figura 58** Espectro do Ppy + ZMP sobre aço galvanizado obtido por EDS.

No espectro acima, nota-se a presença dos elementos fósforo (P), enxofre (S), ferro (Fe), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C), que fazem parte do sistema, ou seja, constituintes do filme eletrodepositado e do substrato.

*A incorporação do ZMP em filmes de polipirrol formados sobre superfícies galvanizadas não ocorre de maneira uniforme, ficando restrita a pontos isolados na matriz polimérica. As taxas de incorporação também foram baixas indicando a necessidade de melhorias nas condições de síntese analisadas.*

#### **4.2.3.1.2.1 Avaliação da Resistência à Corrosão**

Na avaliação da resistência à corrosão dos filmes de Ppy com e sem a adição de pigmento fosfato de zinco, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e ensaios de câmara úmida. Os filmes poliméricos avaliados sem adição de pigmento foram obtidos em célula com agitação com  $j = 15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $t = 600\text{s}$ , e os filmes

com adição de pigmento ( $ZMP = 13g.L^{-1}$ ) foram obtidos em célula com agitação com  $j = 14mA.cm^{-2}$  e  $t = 600s$ .

Utilizou-se a técnica de impedância eletroquímica, com o intuito de realizar uma análise das resistências associadas ao sistema. Os ensaios foram realizados no meio sulfato de sódio 0,1M, no potencial de circuito aberto (PCA), sendo que este permaneceu em torno de -200mV, para filmes com e sem a adição de fosfato. Na Tabela 10, pode-se verificar os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica neste meio. Na avaliação destes filmes poliméricos utilizou-se como meio eletrolítico o sulfato de sódio 0,1M, para melhor avaliar os resultados de resistência à corrosão, já que o cloreto (meio NaCl 0,6M), por ser mais agressivo, restringe a diferenciação destes filmes poliméricos.

**Tabela 10** Resultados de impedância em sulfato de sódio 0,1M, do aço galvanizado polimerizado com e sem adição de fosfato de zinco.

Tempo de imersão (horas)	0		1		24	
	R ( $\Omega.cm^2$ )	C ( $\mu F.cm^{-2}$ )	R ( $\Omega.cm^2$ )	C ( $\mu F.cm^{-2}$ )	R ( $\Omega.cm^2$ )	C ( $\mu F.cm^{-2}$ )
Ppy com pigmento	985	0,96	858	0,98	604	9,00
Ppy sem pigmento	385	0,80	340	0,68	185	8,00

Nos diferentes tempos de imersão, o valor das resistências associadas aos filmes de polipirrol com adição do pigmento fosfato de zinco, foram superiores, indicando uma maior resistência à corrosão associado a este sistema.

Cabe salientar que, os valores de capacitância obtidos permaneceram, até 24 horas de ensaio, abaixo do valor de capacitância de dupla camada do metal ( $C_{dl} \sim 50 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), indicando que até este momento o contato metal/eletrólito ainda não é pronunciado.

Para o ensaio de câmara úmida, as peças foram avaliadas através da norma NBR 8095. Esta norma prescreve o método para a execução de ensaios de exposição à atmosfera úmida saturada, com condensação na superfície dos materiais metálicos revestidos e não revestidos. Os resultados obtidos demonstraram o aparecimento de corrosão vermelha (ferro) com 648 horas de exposição para filmes poliméricos com fosfato de zinco e 504 horas para filmes sem adição deste pigmento.

Filmes poliméricos com adição do pigmento dióxido de titânio (Ppy +  $\text{TiO}_2$ ), apresentaram comportamento semelhante aos filmes de polipirrol sem adição de pigmento.

***Portanto, nas condições e concentrações utilizadas, não houve grande influência da adição dos pigmentos  $\text{TiO}_2$  e ZMP na resistência à corrosão dos filmes de Ppy.***

#### ***4.2.4 Comparação com o Sistema Clássico de Fosfatização***

Realizou-se um estudo comparativo entre o processo convencional de fosfatização e o processo de eletrodeposição de filmes de Ppy. A eletropolimerização do pirrol (0,5M) foi realizada galvanostaticamente em meio tartarato de sódio 0,5M, aplicando-se  $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  por 600 segundos, obtendo-se filmes de espessura em torno de  $17 \mu\text{m}$ , sendo que a aderência dos filmes permaneceu em torno de 95% (Gr1). O fosfatizante utilizado nas análises consistiu de fosfatizante de zinco, cuja formulação encontra-se no ANEXO I. A espessura das camadas de fosfato permaneceu em torno de  $9 \mu\text{m}$ . Foram utilizados métodos eletroquímicos e análises morfológicas na caracterização destes revestimentos. O substrato utilizado nestes ensaios foi o aço galvanizado.

\*Espectroscopia de Impedância Eletroquímica:

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em meio NaCl 0,6M com o intuito de verificar o comportamento dos revestimentos testados em um meio bastante agressivo aos metais em geral. Na análise destes ensaios avaliou-se os valores de resistência e capacitância devido ao primeiro e segundo arco capacitivo do diagrama de Nyquist, considerando-se circuito RC.

Na Tabela 11 e na Tabela 12, estão apresentados, respectivamente, os valores de resistência e capacitância para o aço galvanizado fosfatizado e aço galvanizado revestido com polipirrol (Ppy).

**Tabela 11** Resistência e capacitância de peça de aço galvanizado fosfatizada, em imersão em solução de NaCl 0,6M, obtidos através de EIE.

Tempo de imersão (horas)	Primeiro Arco		Segundo Arco	
	Resistência ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Capacitância ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Resistência ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Capacitância ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
0	3284	3	2396	385
24	210	0,2	2378	13
48	155	0,3	1096	12
110	115	0,3	1082	28

**Tabela 12** Resistência e capacitância de aço galvanizado revestido com polipirrol em imersão em solução de NaCl 0,6M, obtidos através de EIE.

Tempo de imersão (horas)	Primeiro Arco		Segundo Arco	
	Resistência ( $\Omega.cm^2$ )	Capacitância ( $\mu F.cm^{-2}$ )	Resistência ( $\Omega.cm^2$ )	Capacitância ( $\mu F.cm^{-2}$ )
0	105	1	-----	-----
24	60	28	-----	-----
48	48	3	200	159
110	37	2	156	450

Analisando-se os valores da Tabela 11 para peças fosfatizadas, pode-se verificar que já nos instantes iniciais de imersão há a formação do segundo arco capacitivo, indicando que a camada de fosfato de zinco permite o contato substrato/eletrólito. Os valores de resistência do primeiro arco capacitivo tendem ao decréscimo, indicando o ataque do filme de fosfato pelo meio agressivo.

Através dos valores da Tabela 12, pode-se verificar que após 24 horas de imersão no meio agressivo, o filme de polipirrol começa a perder sua capacidade de isolar o substrato, permitindo o contato substrato/eletrólito. Analisando-se os valores de resistência e capacitância após 48 horas de imersão, pode-se verificar um pequeno decréscimo no valor da resistência e a diminuição brusca da capacitância. Esta alteração na capacitância pode indicar que após 24 horas de imersão em NaCl 0,6M, já havia contribuições do substrato, ou seja, o início da formação do segundo arco capacitivo (atribuído à interface metal/meio).

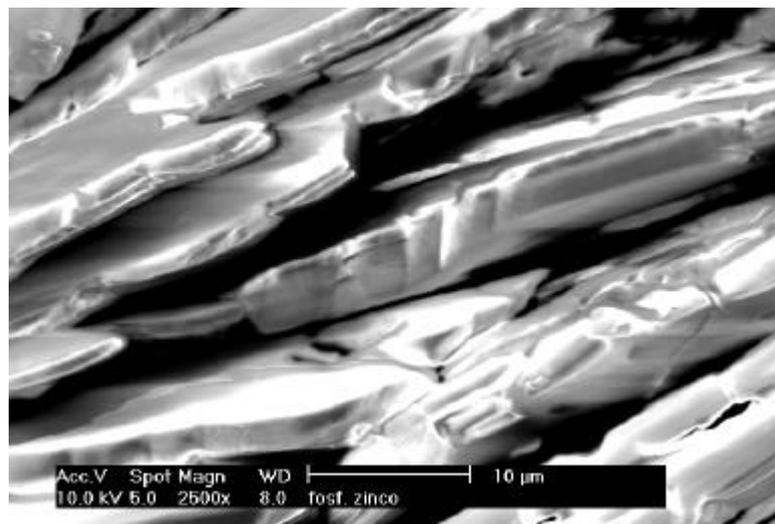
Realizando uma comparação entre os dados da Tabela 11 e Tabela 12, pode-se verificar que camadas de fosfato, já nos instantes iniciais de imersão em NaCl 0,6M, permitem o contato metal/solução, enquanto que nos filmes de polipirrol, somente após 24 horas, inicia-se a difusão da solução através dos poros do filme polimérico.

Na Tabela 11, o valor de capacitância do segundo arco capacitivo indica um ataque ao substrato, já que se aproxima do valor da capacitância de dupla camada do metal. Já para o filme de Ppy (Tabela 12) o alto valor de capacitância se refere ainda ao filme polimérico.

Cabe também salientar que o potencial de circuito aberto (PCA) inicial para peças de aço galvanizado fosfatizadas em imersão em NaCl 0,6M é de aproximadamente  $-1100\text{mV}$ , ou seja, o potencial do próprio metal em solução. Já peças de aço galvanizado recobertas com filmes de polipirrol possuem valores de potenciais mais anódicos nos instantes iniciais de imersão, ficando em torno de  $-200\text{mV}$ , potencial este dependente da porosidade e espessura do filme polimérico (condições de síntese). Ou seja, quanto maior a porosidade do filme polimérico formado, menores são os efeitos protetores deste filme.

\*Análise Morfológica:

O estudo da morfologia dos sistemas foi investigado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 59 mostra a morfologia do aço galvanizado fosfatizado.



**Figura 59** Morfologia do aço galvanizado fosfatizado (aumento 2500x) obtida por MEV.

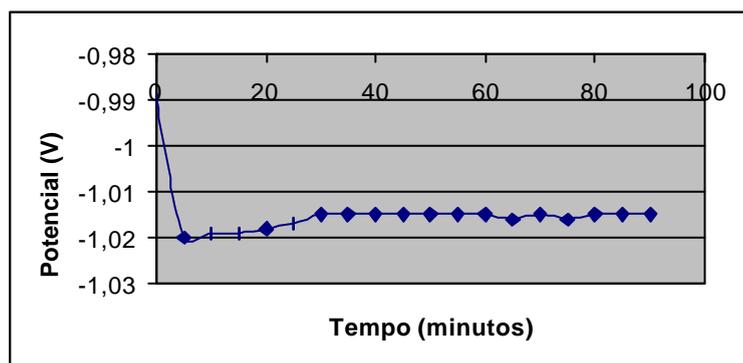
Como mencionado na Figura 52 (morfologia do Ppy), pode-se observar que o filme de polipirrol sobre substratos de aço galvanizado apresenta uma morfologia de grãos grosseiros e uma rugosidade bastante visível, característica de filmes de polipirrol .

Na Figura 59 pode-se visualizar os cristais formados devido a fosfatização. Cabe salientar que diferentes condições de fosfatização alteram a morfologia dos cristais superficiais (Anexo I).

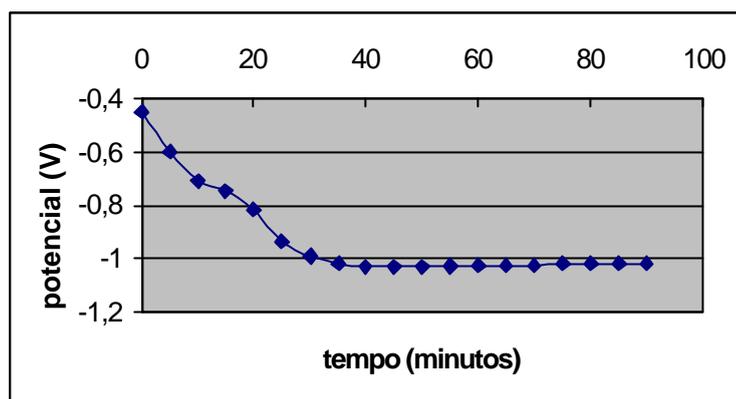
A morfologia demonstra alta irregularidade superficial, consistindo em diferentes planos superficiais, com a presença de fendas, característica comum das superfícies fosfatizadas <sup>69</sup>.

Os resultados acima apresentados demonstram que filmes de polipirrol apresentam estrutura morfológica compacta em relação as camadas fosfatizadas, apresentando melhores resultados de resistência à corrosão.

Na Figura 60 e Figura 61 estão representados os resultados das medidas do potencial de circuito aberto nos ensaios de imersão em NaCl 0,6M, de peças de aço galvanizado fosfatizado e aço galvanizado recoberto com filme de polipirrol.



**Figura 60** Comportamento do potencial de circuito aberto do aço galvanizado fosfatizado em NaCl 0,6M.



**Figura 61** Comportamento do potencial de circuito aberto do aço galvanizado recoberto com polipirrol em NaCl 0,6M.

Avaliando-se os gráficos da Figura 60 e Figura 61, pode-se verificar que os corpos de prova fosfatizados, já nos instantes iniciais de imersão, possuem valores de potenciais muito próximos ao potencial de circuito aberto do zinco ( $\sim -1,1V$ ), indicando que há contato metal/solução já no início da imersão em NaCl, concordante com as análises morfológicas realizadas, ou seja, os filmes poliméricos são mais compactos que as camadas fosfatizadas.

*Os resultados acima apresentados demonstram que filmes de polipirrol apresentam estrutura morfológica mais compacta em relação as camadas fosfatizadas, apresentando melhores resultados de resistência à corrosão.*

*Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, em meio NaCl 0,6M, os filmes de polipirrol apresentaram melhores valores de resistência à corrosão em relação às camadas fosfatizadas. Desta forma, no recobrimento de superfícies metálicas, filmes de polipirrol poderiam ser utilizados como primer, ou seja, base para um posterior acabamento.*

A análise dos resultados conduz as seguintes conclusões:

### Comportamento Eletroquímico do Zinco em Tartarato de Sódio:

Através dos ensaios eletroquímicos realizados pode-se concluir que há a formação de um filme sobre a superfície que inibe a dissolução do zinco propiciando a posterior polimerização. Essa espécie foi identificada como sendo tartarato de zinco. A interação ocorrida no sistema zinco/tartarato é caracterizada por um controle misto.

Eletrodos de zinco e aço galvanizado apresentam diferentes comportamentos quando em contato com soluções de tartarato, sendo que a dissolução do aço galvanizado é mais fortemente inibida do que a dissolução do zinco, frente a este eletrólito. Estas diferenças ocorrem devido a diferenças estruturais e morfológicas existentes entre estes substratos.

No aço galvanizado tem-se substrato de aço comum revestido com zinco, e mesmo não havendo a presença de intermetálicos, pode ocorrer a difusão do ferro até a superfície durante a realização dos ensaios eletroquímicos, já que constatou-se a existência de reação de dissolução inicial do zinco até formação de espécies inibidoras de tartarato na superfície.

### Eletropolimerização do Pirrol (Py) sobre Aço Galvanizado no meio Tartarato de Sódio:

O sistema aço galvanizado/tartarato/pirrol permite a formação de filmes com excelente aderência sobre a superfície metálica.

Os valores relativamente baixos das eficiências de corrente das reações de eletropolimerização são devido à dissolução do zinco com formação de tartarato sobre a superfície (tempo indução inicial), e ao curto tempo de polimerização utilizado. Esta reação

inicial de inibição deve também ser responsável pelo consumo de corrente utilizada no sistema.

Através da análise dos resultados obtidos nas polimerizações com adição do dodecil - sulfato de sódio (SDS), em célula sem agitação, os filmes geralmente apresentam boa aderência.

Os resultados demonstram que a polimerização realizada em presença de SDS confere diminuição da rugosidade superficial, ocasionando alterações na superfície globular, característica de filmes de polipirrol. A adição de tensoativos aumenta a eficiência das polimerizações, com a diminuição das densidades de corrente e o tempo necessários para estas reações.

Acerca da utilização de pigmentos anticorrosivos, os resultados obtidos no presente trabalho demonstram a possibilidade de incorporação de pigmentos anticorrosivos ( $\text{TiO}_2$  e ZMP) ao sistema galvanizado/tartarato/pirrol, por agitação mecânica.

Resultados preliminares de resistência à corrosão indicam que a adição do pigmento fosfato de zinco ocasiona um aumento no valor da resistência do filme polimérico no meio sulfato de sódio 0,1M, tendendo a otimizar a proteção à corrosão, necessitando, porém, melhorias no processo de deposição.

## 6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

---

Em trabalhos futuros sugere-se dar continuidade as seguintes etapas:

- Investigar o mecanismo de adsorção do tartarato sobre superfícies de zinco e de aço galvanizado.
- Estudar o pico anódico de retorno.
- Investigar o pico de redução (varredura catódica).
- Averiguar o mecanismo de incorporação do tensoativo no sistema galvanizado/tartarato/pirrol.
- Verificar a possibilidade de adição de tensoativos em ensaios de eletropolimerização em sistemas sob agitação em circuito fechado do eletrólito.
- Otimizar parâmetros experimentais de incorporação de pigmentos a filmes de polipirrol, visando melhorias da resistência à corrosão.

## ANEXO I

\* Formulação do Desengraxante Alcalino para o Aço Galvanizado:

Silicato de Sódio –  $50\text{g.L}^{-1}$

Glicol –  $5\text{g.L}^{-1}$

Arkopal –  $1\text{g.L}^{-1}$

Carbonato de sódio –  $4\text{g.L}^{-1}$

Temperatura ambiente, tempo de imersão: 15 minutos.

\* Formulação do desengraxante Alcalino para o Aço:

Hidróxido de sódio –  $10\text{g.L}^{-1}$

Metasilicato de sódio –  $35\text{g.L}^{-1}$

Ácido sulfônico –  $3\text{g.L}^{-1}$

Temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , tempo de imersão: 5 a 10 minutos.

\* Fosfatização do Aço Galvanizado:

O fosfatizante utilizado nas análises consistiu de fosfatizante de zinco de formulação do próprio laboratório.

Formulação:

$\text{H}_3\text{PO}_4$  –  $350\text{g.L}^{-1}$

$\text{HNO}_3$  –  $400\text{g.L}^{-1}$

$\text{ZnO}$  –  $230\text{g.L}^{-1}$

$\text{NiSO}_4$  –  $5\text{g.L}^{-1}$

A camada é formada pela imersão do corpo de prova na solução a 5%, por 5 a 10 minutos, em temperaturas da ordem de 85°C. Obteve-se camadas de espessuras em torno de 9µm. A aderência permaneceu em torno de 90%.

\* Ataque Metalográfico para Zinco:

Utilizar 50 mL de solução saturada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  com 1g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e realizar imersão da amostra, por 30 segundos, nesta solução.

\* Ensaio Metalográfico para Determinação da Presença de Intermetálicos:

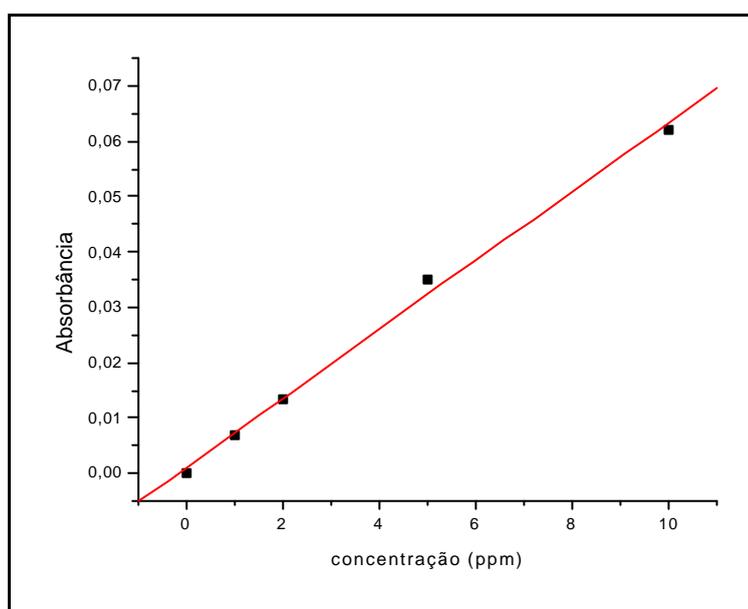
- Solução A: 9 mL de solução de  $\text{CrO}_3$   $200\text{g.L}^{-1}$  e  $15\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mL de  $\text{NaCl}$  10%.
- Solução B: Nital 4% (4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, completando a 100mL com álcool etílico).

Procedimento:

- 1- atacar com nital 4% (solução B)
- 2- lavar, secar
- 3- atacar com solução A ( $\pm 2$  segundos)

## ANEXO II

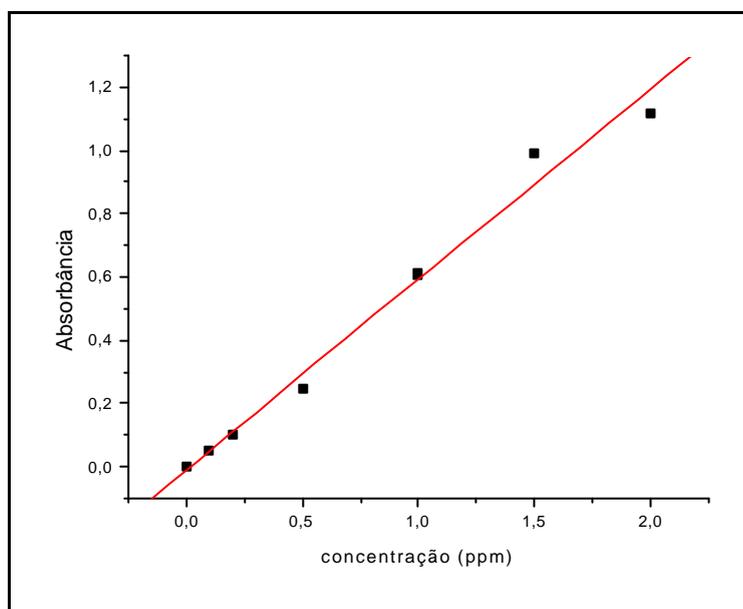
Curva de calibração (absorbância versus concentração) do titânio em meio ácido sulfúrico:



**Figura 62** Curva de calibração titânio em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comprimento de onda 420 nm.

Equação da reta:  $y = 0,00108 + 0,00623x$

Curva de calibração (absorbância versus concentração) do fosfato em meio ácido sulfúrico:



**Figura 63** Curva de calibração do fosfato em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, comprimento de onda 650 nm.

Equação da reta:  $y = -0,00866 + 0,60012x$

- <sup>1</sup> Stülp, S.: *Estudo da Inibição da Corrosão do Zinco com Aplicação de Polímero Condutor Através de Técnicas Eletroquímicas* – Dissertação de Mestrado – PPGEM – UFRGS – Porto Alegre – Brasil (1998) 102 páginas.
- <sup>2</sup> Hülser, P.; Beck, F.; *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 596 – 605.
- <sup>3</sup> Beck, F.; Barsch, U.; Michaelis, R.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 351 (1993) 169 – 184.
- <sup>4</sup> Ferreira, C.A.; Aeiyaeh, S.; Aaron, J.J.; Lacaze, P.C.; *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1801 – 1809.
- <sup>5</sup> Stülp, S.; Ferreira, C.A.; Ferreira, J.Z.; X EBRATS – Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, 22-25 de maio de 2000, São Paulo – Brasil.
- <sup>6</sup> Beck, F.; Krüger, U.A.; *Galvanotechnik*, 85, (1994) 398 – 405.
- <sup>7</sup> Giroto, E.M.; De Paoli, M.A.; *Transporte de Massa em Polímeros intrinsecamente Condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos* – Química nova, 1999.
- <sup>8</sup> Nalwa, H.; *Handbook of organic Conductive Molecules and Polymer*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- <sup>9</sup> Billmeyer, Jr.; Fred, W.; *Ciência de Los Polímeros*, Editorial Reverté S.A., 2ª edição, Barcelona, 1975.
- <sup>10</sup> Petitjean, J.; Aeiyaeh, S.; Lacroix, J.C.; Lacaze, P.C.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478, (1999) 92 – 100.

- 
- <sup>11</sup> Diaz, A.F.; Kanazawa, K.K.; Gardini, G.P.; Journal of Chemical Society – Chemical Communications, (1979) 635.
- <sup>12</sup> Schirmeisen, M.; Beck, F.; Journal of Applied Electrochemistry, 19 (1989) 401 – 409.
- <sup>13</sup> Warren, L.F.; Anderson, D.P.; Journal of Electrochemical Society, 134, (1987) 101 – 105.
- <sup>14</sup> Ferreira, C.A.: *Electrosynthese de Couches de Polypyrrole sur electrodes de Fer et de Zinc. Application a la protection des metaux* – Tese de Doutorado – Université Paris 7 – França (1991) 176 páginas.
- <sup>15</sup> Peres, R.C.D.; Pernaut, J.M.; De Paoli, M.A.; Polymer Chemistry, 29 (1991) 225 – 231.
- <sup>16</sup> Lenz, D.M.: *Síntese Eletroquímica do Polipirrol sobre Aço AISI 1010 em presença de TiO<sub>2</sub> e do Pigmento Fosfato de Zinco Comercial. Aplicação na Proteção contra a Corrosão* – Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – 1999.
- <sup>17</sup> Tretewey, K.R.; Chamberlain, J.; CORROSION for Science and Engineering, Longman Scientific & Technical, England, 1995.
- <sup>18</sup> Bard, A.J.; Faulkner, L.R.: *Électrochimie Principes, méthodes et applications* – Masson S.A., Paris, 1983.
- <sup>19</sup> Genies, E.M.; Pernaut, J.M.: Synthetic Metals, 10 (1984) 117.
- <sup>20</sup> Penner, R.M.; Van Dyke, L.S.; Martin, C.R.: Journal of Physical Chemistry, 92 (1988) 5274.
- <sup>21</sup> Okabayashi, K.; Goto, F.; Abe, K.; Yoshida, T.: Synthetic Metals, 18 (1987) 365.
- <sup>22</sup> Slama, M.; Tanguy, J.; Synthetic Metals, 28 (1989) c 139.

- 
- <sup>23</sup> Bull, R.A.; Fan, F-A.; Bard, A.J.; Journal of Electroanalytical Chemistry, 129 (1982) 10009.
- <sup>24</sup> Tanguy, J.; Mermilliod, N.; Hoclet, M., Journal Electrochemical Society, 134 (1987) 795.
- <sup>25</sup> Mengoli, G.; Munari, M.Th.; Bianco, P.; Musiani, M.M.; Journal of Applied Polymer Science., 26 (1981) 4247.
- <sup>26</sup> Mengoli, G.; Dadio, S.; Musiani, M.M.; Electrochimica Acta, 31 ( 1986) 201.
- <sup>27</sup> Cheung, K.M.; Bloor, D.; Stevens, G.C.; Polymer, 29 (1988) 1709.
- <sup>28</sup> Ferreira, C.A.; Aeiych, S.; Delamar, M.; Lacaze, P.C.; Journal Electroanalytical Chemistry, 284 (1990) 351.
- <sup>29</sup> Beck, F.; Michaelis, R.; Schloten, F.; Zinger, B.; Electrochimica Acta, 39 (1994) 229.
- <sup>30</sup> Fraoua K.; Aeiych, S.; Aubard, J.; Delamar, M.; Lacaze, P.C.; Ferreira, C.A.; Journal Of Adhesion Science And Technology, 13 (1999) 517-522.
- <sup>31</sup> Grgur, B.N.; Krstaji , N.V.; Vojnovi , M.V.; La njevac, .; Gaji - Krstaji , Lj.; Progress in Organic Coatings, 33 (1998) 1-6.
- <sup>32</sup> Meneguzzi, A.: *Eletrosíntese de Filmes de Polímeros a partir de Naftilaminas Substituídas sobre Metais Oxidáveis e Síntese Química. Aplicação à Proteção contra a Corrosão* – Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – 2000.
- <sup>33</sup> DeBerry, D.W.; Journal of the Electrochemical Society, 132 (1985) 1022.

- 
- <sup>34</sup> Meneguzzi, A.; Pham, M.C.; Lacroix, J.C.; Piro, B.; Adenier, A.; Ferreira, C.A.; Lacaze, P.C.; *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) B121 – B126.
- <sup>35</sup> Bachir, Z.: *Obtention des Films de Polypyrrole en Milieux Aqueux ou Organique par oxydation Electrochimique du Pyrrole sur des Surfaces de Zinc Modifiés et Evaluation de leurs Propriétés Anticorrosion en Milieu NaCl* – Tese de Doutorado – Université Paris 7 – França (1998) 159 páginas.
- <sup>36</sup> Lacaze, P.C.; Petitjean, J.; Aeiyaich, S.; Mir, H.; *U S Patent*, 5 522 981, (1996).
- <sup>37</sup> Stülp, S.; Ferreira, C.A.; Ferreira, J.Z.; XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 5 a 9 de abril de 1999, Alagoas/ Brasil.
- <sup>38</sup> Potts, H.A.; Smith, G.F.; *Journal Chemical Society*, 4018 (1957).
- <sup>39</sup> Reut, J.; Öpik, A.; Idla, K.; *Synthetic Metals* 102 (1999) 1392.
- <sup>40</sup> Vetter, K.J.; *Electrochemical Kinetics Theoretical and Experimental Aspects*, Academic Press, New York (1967) 789 páginas.
- <sup>41</sup> Wessling, B.; *Advanced Materials* 6 (1994) 226.
- <sup>42</sup> Ahmad, N.; MacDiarmid, A.G.; *Synthetic Metals* 78 (1996) 103.
- <sup>43</sup> Meneguzzi, A.; Pham, M.C.; Lacroix, J.C.; Aeiyaich, S.; Ferreira, C.A.; Lacaze, P.C.; *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1390 – 1391.
- <sup>44</sup> Lu, W.K.; Elsenbaumer, R.L.; Wessling, B.; *Synthetic Metals* 71 (1995) 2163.
- <sup>45</sup> Ren, S.; Barkey, D.; *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 1021.

- 
- <sup>46</sup> Pourbaix, M.; Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- <sup>47</sup> Rueda, D.R.; Arribas, C.; Calleja, F.J.; Synthetic Metals, 52 (1992) 101.
- <sup>48</sup> Zinger, B.; Kijel, D.; Synthetic Metals, 41-43 (1991) 1013.
- <sup>49</sup> Herrasti, P.; Ocón, P.; Applied Surface Science, 172 (2001) 276 – 284.
- <sup>50</sup> Beck, F.; Dahlhaus, M.; Zahedi, N.; Electrochimica Acta 37 (1992) 1265-1272.
- <sup>51</sup> Lenz, D.M.; Ferreira, C.A.; Delamar, M.; Synthetic Metals, 126 (2002) 179 – 182.
- <sup>52</sup> Ferreira, C.A.; Domenech, S.; Lacaze, P.C.; Journal of Applied Electrochemistry, 31 (2001) 49 – 56.
- <sup>53</sup> Fazenda, J.M.R.: Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia – v.1 – ABRAFATI – 1993.
- <sup>54</sup> Depireux, J.; Piens, M.; Comportement Electrochimique des Pigments Chromates et Phosphates par Interpretation des Diagrammes d'Impedance, Anais Eurocoat 97, 183-201.
- <sup>55</sup> Atkins, P.W.; Physical Chemistry, Third Edition, Oxford University Press, 1988.
- <sup>56</sup> Peres, R.C.D.; Pernaut, J.M.; De Paoli, M.A.; Synthetic Metals, 28 (1998) c-59-c-64.
- <sup>57</sup> Gabrielli, C.: Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis – Publication n<sup>o</sup> 004/83, Schlumberger Solartron Electronic Group Ltd., 1984.
- <sup>58</sup> Christie, A.B.: Methods of Surface Analysis – Techniques and Applications, Cambridge University Press, p.126-168 Grã-Bretanha (1989).

- 
- <sup>59</sup> Pereira, M.S.; *Medições de Espessura de camada: uma ferramenta de qualidade*, Tratamento de Superfície 94, Março/Abril, (1999) 36 – 39.
- <sup>60</sup> Vogel, A.I.; *Análise Química Quantitativa – LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.*, Rio de Janeiro (1992) 712 páginas.
- <sup>61</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas. Ensaio de aderência em tintas e revestimentos similares, ABNT NBR 11003.
- <sup>62</sup> Fazenda, J.M.R.: *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia – v.2 – ABRAFATI – 1993*.
- <sup>63</sup> Zaid, B.; Aeiyaeh, S.; Lacaze, P.C.; Takenouti, H.; *Electrochimica Acta* 43 (1998) 2331-2339.
- <sup>64</sup> Noel, M.; Vasu, K.I.: *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry – Aspect Publications LTD.*, London (1990) 702 páginas.
- <sup>65</sup> Liu, Yu-Chuan; *Langmuir*, 18 (2002) 174 – 181.
- <sup>66</sup> Furukawa, Y.; Tazawa, S.; Fujii, Y.; Harada, I.; *Synthetic Metals*, 24 (1988) 329 – 341.
- <sup>67</sup> Beck, F.; Michaelis, R.; *Journal of Coatings Technology* 64 (1992) 59-67.
- <sup>68</sup> Domenech, S.C.: *Estudo da Incorporação de Pigmento TiO<sub>2</sub> a Filmes de Polipirrol Sintetizados por Método Eletroquímico sobre Substratos de Aço Carbono AISI 1010 – Dissertação de Mestrado – PPGEM/UFRGS – Porto Alegre – Brasil (1997) 104 páginas*.
- <sup>69</sup> Parravicini, P. L.; *Tratamento de superfícies – julho/agosto – 1997*.