

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

TINTA INTELIGENTE NA PROTEÇÃO ANÓDICA DE AÇO CARBONO

Rodrigo Sanhotene Silva

Porto Alegre
2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

TINTA INTELIGENTE NA PROTEÇÃO ANÓDICA DE AÇO CARBONO

Rodrigo Sanhotene Silva
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2016

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Lisete Cristine Scienza (PPGE3M - UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Franciélli Müller (UNISC)

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues (FEEVALE)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

*Dedico esta conquista aos meus pais, Rubens e Iara,
minha esposa Paula e a meus irmãos Rubens e Rafael,
pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida*

Agradecimentos

Primeiramente um agradecimento especial ao idealizador e orientador desta tese o Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi pela oportunidade que me foi dada, por sua paciência, pelos conhecimentos transmitidos ao longo de todo este trabalho, além de sua disponibilidade incondicional. À Prof. Dr^a. Andréa Moura Bernardes por permitir meu primeiro contato com o LACOR/PPGEM, Prof^a Dr^a. Jane Zoppas Ferreria e Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit pelas consultas e sugestões de extrema importância para a realização deste projeto.

Ao bolsista de iniciação científica Vitor Silveira Maggi pelo apoio e dedicação em todos os ensaios práticos realizados neste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) em nome do Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (em especial à Dr. Francielli Muller e à Dr^a. Alessandra Fiorini Baldissera), pela acessibilidade a equipamentos e reagentes que foram imprescindíveis para a realização deste projeto.

Às funcionárias Elis Regina Beltrame pelo auxílio nos testes medição de espessura e aderência, e a laboratorista Micheli Haack pela realização das análises de FTIR e Raman, com grande presteza e qualidade.

À minha “segunda casa” nestes últimos sete anos, o Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) e ao PPGEM, por disponibilizar uma ótima estrutura para realização deste trabalho. E à “família LACOR” por proporcionar um ótimo ambiente de trabalho e, em especial aos amigos e companheiros desta jornada, pelas longas horas de convívio e trocas de experiências.

À minha família, em especial meus pais, Rubens e Iara por me ensinar que a educação é sim um instrumento de transformação pessoal e social e por me apoiarem em todas as dificuldades da minha vida. Aos meus irmãos Rubens e Rafael pelo companheirismo. À minha esposa Paula pelo amor, paciência e apoio, principalmente nos momentos de produção deste documento. Ao CNPQ pela bolsa concedida. E o “POVO GAÚCHO E BRASILEIRO” que custeou toda a minha formação até este momento.

“As conquistas de sua vida não devem ser enaltecidas em resposta àqueles que não acreditam em você, e sim àqueles que lhe deram a oportunidade de mostrar seu valor”

Publicações

Os resultados das pesquisas obtidos durante o período do doutorado (09/2011 – 12/2016) foram publicados nas seguintes revistas científicas:

SILVA, R. S.; FERREIRA, C. A.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI A. Anodic Protection of Carbon Steel AISI 1006 Using the *Binder* of Undoped Polyaniline. **Materials Science Forum**, v. 805, p. 155-160, 2015.

SILVA, R. S.; ALEMAN, C.; FERREIRA, C. A.; ARMELIN, E.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Smart Paint for anodic protection of steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 116-123, 2015.

SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas. **Polímeros**, v. 22, p. 288-294, 2012.

CONGRESSOS

O trabalho experimental desenvolvido durante o doutorado foi divulgado em diversos congressos de âmbito nacional e internacional, na forma de trabalho completo e resumo. A seguir os congressos:

SILVA, R. S.; MAGGI, V.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Passivation obtained by Applying Smart Paint in Steel AISI 1010. In: Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície - 15º EBRATS, 2015, São Paulo. Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície - 15º EBRATS, 2015.

SILVA, R. S.; MAGGI, V.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Anodic protection obtained by applying Smart Paint in Carbon Steel. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ 2014, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ 2014, 2014.

SILVA, R. S.; MAGGI, V.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. CHARACTERIZATION OF SMART PAINT IN PROTECTION AGAINST CORROSION. In: 69º Congresso Anual da ABM - Internacional, 2014, São Paulo. 69º Congresso Anual da ABM - Internacional. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2014.

SILVA, R. S.; MAGGI, V.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Uso de Tinta Inteligente na Proteção Anódica de Aço AISI 1010. In: Intercorr 2014, 2014, Fortaleza. Intercorr 2014, 2014.

SILVA, R. S.; V. MAGGI; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Protection against corrosion of carbon steel using intelligent ink. In: EUROCORR 2013 - European Corrosion Congress, 2013, Estoril. EUROCORR 2013 - European Corrosion Congress, 2013.

SILVA, R. S.; MAGGI, V.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Intelligent Ink in protection against corrosion of carbon steel used in transport and storage of H₂SO₄. In: XVII Internacional SOL-Gel Conference 2013, 2013, Madri. XVII Internacional SOL-Gel Conference 2013, 2013.

SILVA, R. S.; FERREIRA, C. A.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Tinta inteligente na proteção anódica do aço carbono. In: Intercorr 2012, 2012, Salvador. INTERCORR 2012, 2012.

SILVA, R. S.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; FERREIRA, J. Z. Anodic protection of carbon steel AISI 1006 with the use of *binder* Undoped Polyaniline. In: 14^a Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies e III INTERFINISH Latino Americano, 2012, São Paulo. Tratamento de Superfície. São Paulo: EBRATS, 2012. p. 199-204.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XX
RESUMO.....	XXI
ABSTRACT.....	XXII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Corrosão.....	5
3.1.1 Métodos de proteção contra a corrosão.....	7
3.1.1.1 Efeito de Barreira	8
3.1.1.2 Proteção Catódica	9
3.1.1.3 Proteção Anódica	10
3.2 PIC	12
3.2.1 PANi	14
3.2.1.1 Síntese Química da PANi	16
3.2.1.2 Aplicação de PIC na proteção contra a corrosão	17
3.3 Revestimentos à base de PANi EB + CMF	25
3.3.1 TI de <i>binder</i> de PANi EB.....	26
3.3.1.1 Plastificantes em Revestimentos.....	28
3.3.2 Composição básica de uma tinta líquida	30
3.3 <i>Binder</i> de PANi EB na formulação de TI.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 <i>Binder</i> de PANi EB	35
4.1.1 Síntese da PANi EP	35
4.1.2 Desdopagem da PANi EP	35

4.1.3	Produção do <i>binder</i> de PANi EB	36
4.2	Preparação da Superfície Metálica	37
4.2.1	Substrato Metálico	37
4.2.2	Desengraxe da Superfície Metálica.....	38
4.3	Formulação de TI.....	38
4.3.1	Aplicação da TI.....	40
4.4	Caracterizações da TI	43
4.4.1	Medições de Espessura do TI	44
4.4.2	Avaliações de Aderência.....	45
4.4.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	48
4.4.4	Espectroscopia Raman	48
4.4.5	Microscopia Ótica (MO).....	48
4.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS)	49
4.4.9	Estudos Eletroquímicos.....	49
4.4.9.1	Voltametria Cíclica (VC).....	51
4.4.9.2	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	52
4.4.9.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	Caracterizações da TI.....	56
5.1.1	Medição de Espessura da TI	56
5.1.2	Medidas de Aderência.....	59
5.1.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	61
5.1.4	Espectroscopia Raman	70
5.1.5	Caracterização Morfológica por MO	77
5.1.6	Caracterização Morfológica por MEV/EDS	82

5.2 Ensaio Eletroquímico	90
5.2.1 VC	90
5.2.2 OCP	92
5.2.3 EIE	101
5.2.3.1 EIE em Pt com ou sem revestimento	102
5.2.3.2 EIE em Aço AISI 1010 com ou sem revestimento	107
5.2.3.3 EIE com falha do revestimento.....	119
6 CONCLUSÕES.....	123
7 SUGESTÃOES DE TRABALHOS FUTUROS.....	126
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de corrosão eletroquímica. Modificado de [16][21].	6
Figura 2 - Representação esquemática da proteção anódica com a formação de óxidos protetores na superfície do eletrodo. Modificada de [21].	11
Figura 3 - Representação comparativa da faixa de condutividade elétrica da PANi e outros PIC em analogia a diversos materiais apresentam desde uma baixa a alta condutividade elétrica [21][50].	13
Figura 4 - Representação de possíveis aplicações para PIC, segundo suas propriedades intrínsecas. Modificado de [48][53].	14
Figura 5 - Fórmula da estrutura geral do monômero anilina e do PIC PANi. Modificado de [7][9][18][21][46][49][50][58][62].	15
Figura 6 - Formas Estruturais de formação do PIC PANi. Modificado de [9][18][21][46][49][58][62].	16
Figura 7 - Representação esquemática da proteção contra a corrosão de revestimentos a base de PIC [8][13].	19
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de proteção de um filme de PIC em contato com um metal oxidável. Modificado de [21].	20
Figura 9 - Representação esquemática da polarização do sistema PANi/metál com a presença de par redox na região de passivação do metal. Modificado de [20].	22
Figura 10 - Representação esquemática das reações de oxirredução da PANi EB no suposto processo de formação de óxidos protetores para o Fe exposto a meio corrosivo aquoso + O ₂ em que ocorreria a reoxidação do PIC. Modificado de [79][89].	23
Figura 11 - Representação do Diagrama de Pourbaix do sistema Fe/H ₂ O. Adaptado [18][21][91].	24
Figura 12 - Representação esquemática da polarização do sistema metal/polímero sem a formação de par redox na região de passivação do metal.	25

Figura 13 - Representação esquemática de um TI, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde todas as partículas de polímero não estão em contato físico entre si e os demais componentes para viabilizar a proteção anódica. Modificado de [99].	27
Figura 14 - Representação esquemática da TI, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde as cadeias poliméricas do PIC possuem contato físico uma com as outras, com o meio e metal a ser protegido, formando uma rede polimérica dentro da matriz de uma resina. Modificado de [99].	28
Figura 15 - Representação esquemática da composição básica de uma tinta [100].	30
Figura 16 - Fluxograma dos trabalhos propostos, com o objetivo de produzir a proteção anódica de metais oxidáveis utilizando TI.	34
Figura 17 - Representação esquemática do processo de desdopagem da PANi EP em solução aquosa de NH_4OH .	36
Figura 18 - (a) Representação esquemática da produção do binder de PANi EB; (b) Equipamento para produção do binder de PANi EB.	37
Figura 19 - Representação esquemática do processo de limpeza das placas de metálicas.	38
Figura 20 - Equipamento moinho de bolas DISPERMAT SL.	40
Figura 21 - Equipamento Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi utilizado para imersão de peças de aço AISI 1010, em TI e TCA, TCE e TCP.	41
Figura 22 - Equipamento Automatic Film Applicator BYK-Gardner.	42
Figura 23 - Representação dos pontos em que foram tomadas as medidas de espessura do TI sobre as placas metálicas.	45
Figura 24 - (a) Imagem da montagem para os ensaios eletroquímicos e do potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 e (b) representação esquemática da montagem dos ensaios eletroquímicos.	50
Figura 25 - Modelo simplificado do sistema potenciostático com três eletrodos.	52
Figura 26 - Representações: (a) diagrama de Nyquist e (b) circuito elétrico de um processo corrosivo. Modificado de [17].	54

Figura 27 - Espectros de FTIR do (a) CMF, PAni EB e do binder de PAni EB, TCA, TI MD e DE de 4000 a 2000 cm^{-1} ; (b) CMF, PAni EB e do binder de PAni EB de 2000 a 400 cm^{-1} e; (c) TCA, TI MD e DE de 2000 a 400 cm^{-1} .	63
Figura 28 - Espectros de FTIR do (a) CMF, PAni EB e do binder de PAni EB, TCE, TI MD e DE de 4000 a 2000 cm^{-1} e; (b) TCE, TI MD e DE de 2000 a 400 cm^{-1} .	66
Figura 29 - Espectros de FTIR do (a) CMF, PAni EB e do binder de PAni EB, TCP, TI MD e DE de 4000 a 2000 cm^{-1} e; (b) TCP, TI MD e DE de 2000 a 400 cm^{-1} .	68
Figura 30 - Espectro Raman da PAni EB, do binder de PAni EB e do CMF.	71
Figura 31 - Espectro Raman da TCA, TI MD e TI DE de TCA.	73
Figura 32 - Espectro Raman da TCE, TI MD e TI DE de TCE.	74
Figura 33 - Espectro Raman da TCP, TI MD e TI DE de TCP.	76
Figura 34 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TI MD, e (c) superfície e (d) seção transversal de TI DE de TCA.	78
Figura 35 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TI MD, e (c) superfície e (d) seção transversal de TI DE de TCE.	79
Figura 36 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TI MD, e (c) superfície e (d) seção transversal de TI DE de TCP.	81
Figura 37 – MEV da superfície de um filme da TCA com ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais de análise do filme de revestimento da TCA.	82
Figura 38 – MEV da superfície de um filme da TI MD de TCA com ampliação de 2000 vezes. EDS de dois locais do filme.	83
Figura 39 – MEV da superfície de um filme da TI DE de TCA com ampliação de 1000 vezes. EDS de dois locais de análise da superfície do filme.	84
Figura 40 – MEV da superfície de um filme da TCE com ampliação de 1000 vezes. EDS de dois locais de análise da superfície do filme.	85
Figura 41 – MEV da superfície de um filme da TI MD de TCE com ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais da superfície do filme.	86

Figura 42 – MEV da superfície de um filme da TI DE de TCE com ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais do filme micrografado.	87
Figura 43 - MEV da superfície de um filme da TCP com ampliação de 1500 vezes. EDS de dois locais do filme micrografado.	88
Figura 44 – MEV da superfície de um filme da TI MD de TCP, ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais do filme micrografado.	88
Figura 45 – MEV da TI DE de TCP, ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais de análise da TCP.	89
Figura 46 - Voltamograma do aço AISI 1010 sem revestimento, entre -1,00 a +2,00 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	91
Figura 47 - Voltamograma de Pt sem revestimento, entre -0,50 a +2,50 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	92
Figura 48 - OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCA, TI MD e TI DE de TCA, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹ . A linha pontilhada a 0,39 $V_{Ag/AgCl}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.	94
Figura 49 – (a) OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCE, TI MD e TI DE de TCE, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹ , pelo período de 18000 s; (b) OCP vs tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCA, TI MD e TI DE de TCE, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹ , pelo período de 168 h. A linha pontilhada a 0,39 $V_{Ag/AgCl}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.	95
Figura 50 - OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCP, TI MD e TI DE de TCP, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹ . A linha pontilhada a 0,39 $V_{Ag/AgCl}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.	97
Figura 51 - OCP vs. tempo do Pt com e sem revestimentos de RCE e TI MD de RCE, expostos a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	98
Figura 52 – (a) Imagem da placa de aço AISI 1010 revestidas com TI DE de TCE, contendo uma falha intencional de recobrimento; (b) OCP vs. tempo do aço AISI 101 com revestimentos de TI DE de TCE riscada, expostos a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL ⁻¹ . A linha pontilhada a 0,39 $V_{Ag/AgCl}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.	100

Figura 53 – EIE em representação de Nyquist para Pt sem revestimento, após (a) 0,25 h e (b) 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	103
Figura 54 - EIE em representação de Nyquist para Pt revestida com (a) RCE e (b) TI DE de RCE, após 0,25 h, e (c) RCE e (d) TI DE de RCE, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	106
Figura 55- EIE em representação de Nyquist para (a) aço AISI 1010 sem revestimento e; (b) aço AISI 1010 revestida com TCA, após 0,25 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	108
Figura 56 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE de TCA, após 0,25 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	109
Figura 57 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestido com TCA, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	111
Figura 58 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE de TCA, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	112
Figura 59 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TCE, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	113
Figura 60 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE de TCE, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	114
Figura 61 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TCP, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	116
Figura 62 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE TCP, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	117
Figura 63 - EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TI DE de TCE riscada, após (a) 0,25 h e (b) 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tintas e resina comercial utilizadas.....	39
Tabela 2 - Amostras de TI, TCA, TCE e TCP utilizadas para a caracterização.....	43
Tabela 3 - Amostras de TI analisado segundo seu método de produção e aplicação sobre o aço AISI 1010.	44
Tabela 4 – Classificação de aderência conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura menor que 70 μm	46
Tabela 5 – Classificação de aderência conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura igual ou maior que 70 μm	47
Tabela 6 - Amostras de TI submetidas a ensaios eletroquímicos.....	51
Tabela 7 - Medições de espessura dos revestimentos TCA, TI MD e DE de TCA.	57
Tabela 8- Medições de espessura dos revestimentos TCE, TI MD e DE de TCE.	57
Tabela 9 - Medições de espessura dos revestimentos TCP, TI MD e DE de TCP.....	58
Tabela 10 – Avaliação de aderência das amostras TCA, TI MD e DE de TCA, conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura menor que 70 μm	59
Tabela 11 – Avaliação de aderência das amostras TCE, TI MD e DE de TCE, conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura igual ou maior que 70 μm	60
Tabela 12 – Avaliação de aderência das amostras TCP, TI MD e DE de TCP, conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura menor que 70 μm	61
Tabela 13 – FTIR para amostras de PAni EB, binder de PAni EB CMF, TCA, TI MD e DE.	64
Tabela 14 - FTIR para amostras de TCE, TI MD e DE.	66
Tabela 15 - FTIR para amostras de TCP, TI MD e DE.....	69
Tabela 16 – Espectroscopia Raman para amostras de PAni EB, Binder de PAni EB e CMF.	71
Tabela 17 - Espectroscopia Raman para amostras de TCA, TI MD e DE.	73
Tabela 18 - Espectroscopia Raman para amostras de TCA, TI MD e DE.	75
Tabela 19 - Espectroscopia Raman para amostras de TCA, TI MD e DE.	76

Tabela 20 – Os períodos de tempo aplicados aos ensaios de EIE em que supostamente há a atuação das TI na proteção anódica dos metais revestidos para o estudo. 102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CE – Contra eletrodo

CMF – 4-cloro-3-metilfenol

DMF - Dimetilformamida

ER – Eletrodo de Referência

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformado de Fourier

MEV/EDS – Microscópio eletrônico de varredura acoplada com Espectrometria de Energia Dispersiva raio-X

MO – Microscopia Ótica

NMP - N-metil-2-pirrolidona

OCP – Potencial de Circuito Aberto

PAni – Polianilina

PAni EB – Polianilina Esmeraldina Base

PAni EP – Polianilina Esmeraldina Protonada

PAni LB – Polianilina Leucoesmeraldina Base

PAni LP - PAni Leucoesmeraldina Protonada

PIB – Produto Interno Bruto

PIC – Polímeros Intrinsecamente Condutores

RCE – Resina Comercial Epóxi

TCA - Tinta Comercial Acrílica

TCE - Tinta Comercial Epóxi

TCP – Tinta comercial Poliuretana

TI – Tinta Inteligente

TI MD – TI produzida pelo método de moagem e aplicado pelo método *dip coat*

TI DE - TI produzida pelo método de dispersão e aplicado com uso de espaçadores

VC – Voltametria Cíclica

RESUMO

A proteção anódica de metais tem como característica a formação de óxidos protetores insolúveis na superfície, o que resulta na passivação do metal, e consequentemente na desaceleração do processo corrosivo. O uso de polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como a polianilina (PAni), tem-se apresentado como alternativa de revestimentos ou componente de revestimentos com propriedades anticorrosivas, devido às suas propriedades eletroquímicas de formação de par redox em interfaces metal/revestimento/eletrólito, que podem induzir o efeito de proteção anódica em metais passiváveis. Devido à dificuldade de dissolução da PAni em solventes para a formação de filmes poliméricos, foi formulado neste estudo um *binder*, formado pela mistura de PAni no estado oxidado e desdopado, com o plastificante não dopante 4-cloro-3-metilfenol e solvente, que foi adicionado à três tintas e uma resina comercial pelo método de moagem ou dispersão em alta rotação na concentração de 1%. As tintas produzidas foram caracterizadas por métodos físico-químicos e morfológicos que apresentaram resultados que indicam um revestimento em que a PAni está em parte na forma de resina e outra parte dispersa como pigmento, com a preservação das principais funções e características desejáveis da PAni para aplicação como revestimento anticorrosivo. Os ensaios eletroquímicos realizados com a exposição dos revestimentos aplicados sobre aço carbono em meio em que esse é passivável, ofereceram respostas que indicam que é possível a passivação e/ou manutenção da passivação do metal de interesse, fazendo com que este se comporte de forma mais nobre, a partir do uso de PAni EB na forma de *binder*. Estes resultados representam a ação da proteção anódica sem a necessidade da aplicação de uma corrente externa.

ABSTRACT

The anodic protection of metals has as a characteristic the formation of protective insoluble oxides on the surface, which results in the passivation of the metal, and consequently in the deceleration of the corrosive process. The use of intrinsically conductive polymers (ICP), such as polyaniline (PAni), has been presented as an alternative coatings or coating component with anticorrosive properties, due to its electrochemical properties of redox pair formation in metal/coating/electrolyte interfaces, which can induce the anodic protection effect on passivable metals. Due to the difficulty of dissolving PAni in solvents for the formation of polymeric films, it was formulated in this study a *binder*, formed by a mixture of PAni in the oxidized and dedoped state, with the plasticizer non-doping 4-chloro-3-methylphenol and solvent, which was added to the three paints and a commercial resin by high speed milling or dispersing method in concentration of 1%. The paints produced were characterized by physico-chemical and morphological methods that showed results indicating a coating in which the PAni is partly in the form of resin and the other part dispersed as a pigment, keeping the main functions and desirable characteristics of PAni for application as an anticorrosive coating. The electrochemical tests carried out with the exposition of the coatings applied on carbon steel, in a medium in which it is passivable, offered answers that indicate that it is possible to induce and keep the passivation of the metal substrate, so that it behaves in a way more noble, from the use of PAni EB in the form of *binder*. These results represent the action of the anodic protection without the necessity of an external current application.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão de metais está intimamente associada à deterioração devido à interação físico-química do metal com determinado meio, tendo como aliado ou não a ação de esforços mecânicos [1]. No contexto atual, com a crescente demanda na utilização de equipamentos e estruturas à base de materiais metálicos nas mais diversas áreas, é possível afirmar que os efeitos causados pela corrosão podem ser equiparados a desastres naturais de grandes proporções, pois podem ocasionar, de um modo direto, a deterioração e destruição de edificações, monumentos, veículos, tubulações e equipamentos de grande relevância, e conseqüentemente resultando, de um modo indireto, em sérios danos à saúde pública e ao meio ambiente. Hoje no mundo estima-se que devido aos prejuízos causados pela corrosão sejam aplicados anualmente, com manutenção e substituição de metais, valores em torno de US\$ 2 trilhões, ou seja, 3% do PIB mundial por ano. No Brasil as estimativas estão próximas a US\$ 70 bilhões/ano (3,5% do PIB) [1][2].

Apesar do combate à corrosão ser um tema pesquisado cientificamente há mais de 150 anos e já ser pública e notória a existência de diversos métodos e produtos com comprovada eficácia na luta contra a corrosão, nos últimos anos estudos vêm se intensificando no desenvolvimento de produtos e/ou inovações tecnológicas que proporcionem o menor impacto ambiental possível, maior rendimento e menor custo financeiro para os fabricantes de materiais metálicos [2].

O uso de revestimentos orgânicos tem se apresentado como uma alternativa para a proteção contra a corrosão de materiais metálicos em ambientes agressivos. Atualmente a produção industrial de revestimentos orgânicos com capacidade anticorrosiva está consolidada com a utilização de inibidores inorgânicos. Estes componentes (Zr, Cr, Pb, Zn e outros) possuem como inconveniente os efeitos nocivos ao meio ambiente e na saúde humana devido à sua natureza tóxica e/ou cancerígena [3][4].

A partir disto, com o intuito de substituir tais inibidores, os Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC) podem oferecer vantagens que possibilitam compatibilidade ambiental e características que, se não cessam o processo corrosivo, ao menos o minimizam através da ação do mecanismo de proteção anódica. Além disto, revestimentos orgânicos constituídos de PIC podem representar economia de energia elétrica, pois poderiam substituir total ou

temporariamente retificadores que são utilizados para aplicação de corrente impressa para formação e manutenção da passivação de metais oxidáveis [5-8].

O PIC polianilina (PAni) tem despertado há anos um relevante interesse no meio científico e tecnológico devido às características de baixo custo do monômero (anilina), a facilidade de síntese, a excelente estabilidade em determinadas condições ambientais tanto na forma não condutora quanto condutora, a capacidade de se tornar isolante (eletrônico e iônico) no estado oxidado (propriedades desejáveis para a produção de efeito barreira em revestimentos), a realização de reações de oxirredução capazes de formar e/ou preservar óxidos passivantes para vários metais passiváveis, além de possuir propriedades que possibilitam a obtenção de filmes *free-standing* [7-12].

A PAni no estado oxidado e dopado (condutor), conhecida como esmeraldina protonada (PAni EP), tem sido utilizada na maioria das pesquisas de produção de revestimentos orgânicos como parte do pigmento, disperso em uma matriz polimérica convencional, fato que dificulta ou reduz a atuação na formação ou manutenção de óxidos protetores em substratos metálicos. A PAni no estado oxidado e desdopado (não condutor), conhecida como esmeraldina base (PAni EB), permite a formação de um revestimento auto suportado que além de formar ou manter a passivação do material metálico, pode aumentar o efeito barreira, impedindo o contato físico do metal com o meio agressivo [9][10][12][13].

Este trabalho propõe a produção de um *binder* constituído de PAni EB, um plastificante inerte eletroquimicamente e um solvente. A obtenção do *binder* inicia com a produção de PAni EP e, posteriormente, a passagem desta para PAni EB, através do processo de desdopagem. Então o *binder* é formado pela associação de PAni EB, o plastificante não dopante 4-cloro-3-metilfenol (CMF) e solvente orgânico diclorometano (CH_2Cl_2). Posteriormente, o *binder* de PAni EB produzido é misturado com três tintas comerciais (acrílica, poliuretana, epóxi) e uma resina comercial (epoxídica) em quantidade suficiente para que suas cadeias poliméricas entrem em contato físico umas com as outras e estas com a superfície do metal e eletrólito (H_2SO_4). Espera-se com isso que em um sistema metal/revestimento/meio eletrolítico, o revestimento produzido promova ou induza em um meio onde o metal seja passivável, reações de oxirredução (oxidação do metal/redução da PAni) que ocasionem a proteção anódica do substrato metálico de interesse, sem a aplicação de corrente externa ao sistema, característica deste método de proteção. Com isso, o revestimento produzido será denominado como Tinta Inteligente (TI).

A TI, ao ser aplicada sobre a superfície metálica passivável (ex. aço carbono) e exposta a um ambiente agressivo em que este metal possa ser passivado, proporciona a formação de par redox no sistema metal/revestimento na faixa de potencial em que é possível a passivação ou manutenção da passivação do substrato metálico, o que resultaria na elevação do potencial de corrosão do metal, fazendo com que o metal se comporte de forma mais nobre. Isto viabiliza a utilização do *binder* de PAni EB como constituinte de tintas comerciais, ao agregar propriedades anticorrosivas a revestimentos orgânicos, promovendo através da proteção anódica e o efeito de barreira do revestimento um efeito sinérgico na proteção de metais passiváveis em meios em que este metal possa ser passivado [12][14].

A partir disto, a inovação tecnológica proposta neste trabalho é a produção, desenvolvimento e futura aplicação comercial de revestimento orgânico (tinta+*binder* de PAni EB) que possa obter respostas que atribuam à TI a capacidade de formar ou manter uma camada superficial de óxidos passivantes, que associado a um possível efeito barreira do revestimento, poderá proporcionar proteção contra a corrosão de aços e outros metais passiváveis, de forma a substituir, se não totalmente, ao menos em períodos terminados, as ferramentas de proteção anódica atuais de proteção de metais em ambientes agressivos.

2 OBJETIVOS

Estudar a viabilidade do uso de um revestimento formado de tinta comercial (acrílica, epóxi ou poliuretana) e de PANi EB para a proteção anódica do aço carbono AISI 1010 submetido a uma solução aquosa de H_2SO_4 em que o PIC participe da tinta como resina e não como pigmento, potencializando assim sua atuação ativa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é um processo reacional espontâneo passível de ocorrer em materiais metálicos. Este processo é o resultado de reações químicas e/ou eletroquímicas entre substratos metálicos ou ligas metálicas e o ambiente, podendo ou não estar associado a esforços mecânicos [15-17].

A ocorrência do fenômeno corrosivo está intimamente relacionada à composição do metal ou liga, e sua submissão às mais diversas condições ambientais, como: variação de temperatura, concentração de agentes corrosivos, alterações de pressão, presença ou não de oxigênio (O₂), esforços mecânicos e outros [18]. A interferência destes fatores pode ocasionar o direcionamento do processo de corrosão para uma determinada rota reacional, química e/ou eletroquímica [19].

A classificação mais aceita indica que o fenômeno corrosivo se divide em corrosão química e corrosão eletroquímica, onde a primeira é atribuída, de uma forma geral, às reações sem transferência de elétrons entre o metal e o meio (ânodo e cátodo), já a corrosão eletroquímica irá abranger a maior parte dos fenômenos de corrosão sobre os quais descreveremos a seguir [1][18][20][21].

A corrosão eletroquímica é caracterizada pela transferência de elétrons entre determinadas espécies químicas, e o processo ocorre devido a reações de oxirredução (ou reações anódicas e catódicas) em um sistema eletrodo/eletrólito [17][22]. Conforme representação da Figura 1, o eletrodo (metal) “M” ao ser exposto a um eletrólito, geralmente aquoso, passa a sofrer o processo de oxidação, ou seja, perda de elétrons no ânodo, enquanto que a espécie química “A” presente como constituinte do eletrólito é reduzido, ou seja, ganho de elétrons no cátodo [16][21][22].

A transferência de carga do sistema eletrodo/eletrólito ocorre pela dissociação de elétrons do metal, que proporciona o transporte de elétrons por condução eletrônica até o eletrólito. Este, por sua vez, permite a passagem dos elétrons por condução iônica até a espécie química “A” que os recebe, ou seja, os elétrons chegam ao agente oxidante, o que é

característico de reações de oxirredução eletroquímicas, em que o metal se oxida e um elemento “A” se reduz. Ao contrário das reações de oxirredução química, as espécies doadoras e receptoras de elétrons não precisam encontrar-se a uma distância interatômica, podendo estar separados de micrômetros a quilômetros [21][23][24].

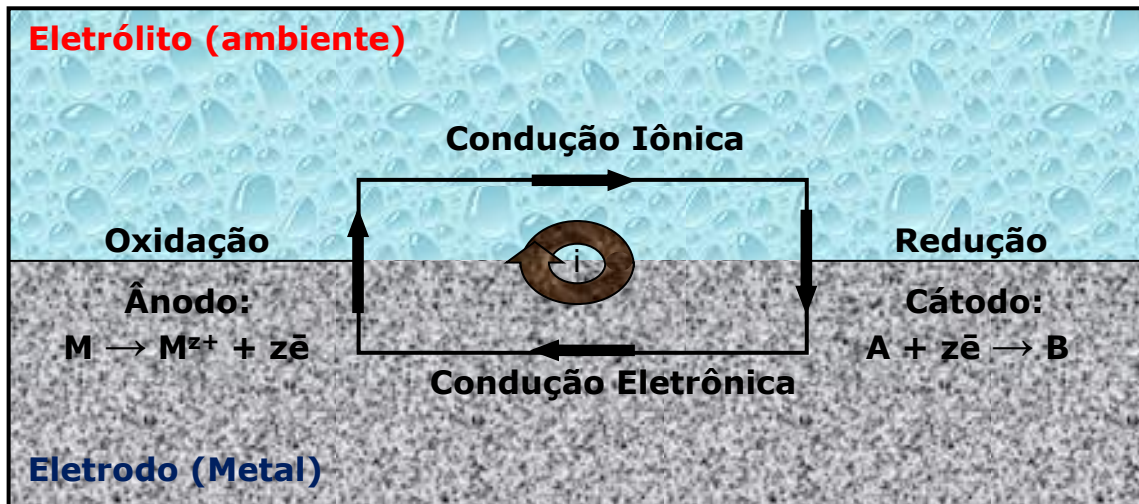


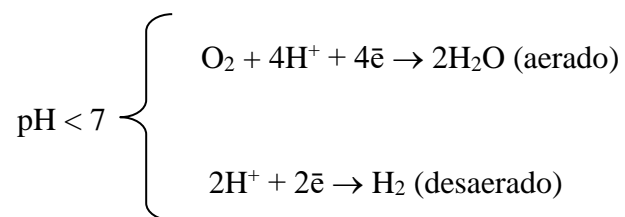
Figura 1 - Representação esquemática de corrosão eletroquímica. Modificado de [16][21].

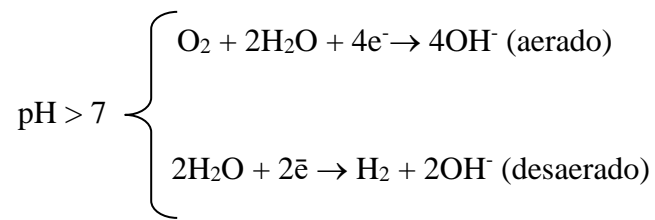
Estes mecanismos reacionais podem ser separados em duas classes [16][17][19][21][24]:

- ✓ As reações anódicas, onde ocorre a perda de elétrons (oxidação) do metal, processo que não sofre a influência do pH, podem ser representadas a seguir:



- ✓ As reações catódicas, onde a espécie química oxidante do meio recebe elétrons (redução), processo que depende do pH, da concentração e do tipo de substâncias dissolvidas na fase aquosa e são representadas a seguir:



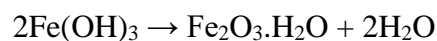
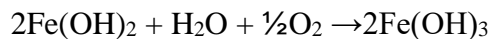


Os estudos sobre os mecanismos reacionais de processos corrosivos são encontrados na literatura científica para os mais diversos metais (Zn, Al, Cr e outros) e ligas metálicas, mas devido à grande aplicabilidade do Fe e suas ligas, é possível descrever a reação global de corrosão do Fe, em meio aquoso com baixo ou alto teor de oxigênio (aerado) [1][20]:

- Baixo teor de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre a seguinte reação:



- Alto teor de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre a seguinte reação:



3.1.1 Métodos de proteção contra a corrosão

As formas de proteção contra a corrosão eletroquímica têm como princípio dificultar que o material metálico de interesse sofra a reversão química (oxidação) do seu estado mais refinado para o um estado de energia mais estável, geralmente na forma de óxidos [25]. De modo resumido, é possível dizer que para a ocorrência de corrosão eletroquímica é necessária a presença e inter-relação de um sistema que seja constituído de três elementos primordiais, o chamado “Triângulo Eletroquímico”, formado pelo cátodo (eletrodo), ânodo (eletrodo) e

eletrólito (solução iônica, por exemplo), independente da presença ou não de oxigênio (O₂) [23-25].

Com isso, para evitar que este sistema ocasione o processo corrosivo, é necessário que apenas um dos elementos essenciais seja retirado do sistema ou que não ocorra contato físico entre este e os outros elementos [1][16].

Os métodos de proteção contra a corrosão podem atuar tanto no eletrólito quanto no eletrodo. Na atuação no eletrólito, são utilizados mecanismos que atuam principalmente na retirada ou diminuição considerável da concentração de oxigênio (O₂) (desaeração), umidade (desumificação) e oxigênio livre (ex. uso de inibidores de corrosão) [1][5][9][17].

Os métodos sobre o eletrodo apresentam mecanismos que atuam com o objetivo de inibir reações eletroquímicas que podem resultar na deterioração do metal de interesse. Estes mecanismos podem ser obtidos através da aplicação barreiras como os revestimentos orgânicos (tintas e vernizes) e inorgânicos (esmaltes, cerâmicos, metalização, anodização, passivação, oxidação negra e outras), proteção catódica (inclusão de ânodo de sacrifício ou corrente impressa) e proteção anódica (aplicação de potencial externo), sendo descritos a seguir [1][5][13][15-17].

3.1.1.1 Efeito de Barreira

A inibição da corrosão por efeito de barreira tem como característica a separação do metal do eletrólito a que este for exposto, contendo ou não oxigênio, através da presença de uma barreira (obstáculo) física de forma compacta e isolante [16]. Para que este método ocorra de forma eficaz, é necessário que o obstáculo (por exemplo, revestimento orgânico) impeça o transporte eletroquímico (elétrons e/ou íons) entre os componentes formadores do sistema eletrodo/eletrólito/oxigênio, que resultariam em reações de oxirredução características do processo corrosivo [1][8][16][24].

A proteção por efeito barreira deverá ocorrer de forma suficientemente coesa, de modo a formar um obstáculo impermeável e intransponível, que impedirá o contato dos elementos básicos para a formação da corrosão eletroquímica. Na prática é muito difícil a obtenção de

uma barreira uniforme e com as características já citadas, o que impede que a aplicação do método efeito de barreira seja 100 % eficaz [1][8][16][21].

3.1.1.2 Proteção Catódica

O uso de proteção catódica contra a corrosão teve início a partir dos experimentos realizados pelo químico inglês Humphry Davy, em 1824. O Conselho da Marinha Real Inglesa, ansioso em buscar resposta à significativa degradação em chapas de cobre utilizadas como revestimento *antifouling* nos cascos dos navios, contratou o pesquisador Humphry Davy. Este descobriu que se poderia preservar o cobre exposto à água marinha pela fixação de pequenas quantidades de ferro, zinco ou estanho em sua superfície [8][26-28].

Na atualidade, a aplicação de proteção pelo método catódico é amplamente utilizada na inibição à corrosão em materiais metálicos, geralmente compostos por aço constituído nas mais diversas ligas, metais como cobre, chumbo, bronze e outros [1][19]. Este método permite um significativo aumento de vida útil de estruturas metálicas como tubulações, emissários submarinos, adutoras, estacas de píeres de atracação de navios, plataformas submarinas, casco de navios, tanques de armazenamento (água, petróleo, produtos químicos, efluentes e outros) e outras instalações [1][29][30].

A proteção catódica de metais tem como princípio básico interromper ou diminuir sensivelmente o fluxo elétrico entre o metal de interesse e o meio, através da transformação da superfície metálica a um comportamento totalmente catódico para o sistema eletrodo/eletrólito. Este processo pode ocorrer por dois mecanismos [25][30]:

- A aplicação no metal de uma corrente externa, conhecida como corrente impressa ou;
- A inclusão de ânodo de sacrifício, metais ou ligas menos nobres e mais reativos que o metal a ser protegido, proporcionam um processo corrosivo em baixas velocidades.

As duas formas de aplicação de proteção catódica são também conhecidas como a proteção catódica de corrente impressa ou forçada e a proteção catódica galvânica com ânodo de sacrifício ou de formação de Pilha Galvânica [1][19].

3.1.1.3 Proteção Anódica

Em 1954, o pesquisador romeno Constantin Edeleanu realizou os primeiros estudos que foram a base para o uso da proteção anódica na prevenção contra a corrosão, através de testes em que caldeiras construídas em aço inoxidável foram expostas a soluções de ácido sulfúrico, foi possível verificar a oxidação da superfície metálica sem a degradação do substrato. Ao longo de anos de estudo, foi possível constatar que a oxidação que impedia a degradação do metal promovia a formação de um filme de óxidos protetores, a qual pode se dar através de fenômenos espontâneos, como a simples exposição do metal ao um ambiente propício, ou pela aplicação corrente externa, sendo este último de forma controlada [31][32].

Atualmente, a proteção anódica tem como princípio científico consagrado a aplicação de uma corrente anódica externa (por uma fonte), que ocasiona a polarização anódica da superfície metálica e permite a formação de uma camada superficial de óxidos protetores, constituídos do próprio metal a ser protegido, proporcionando assim a chamada reação de passivação do metal [31][32].

Os óxidos formados poderão atuar como um obstáculo que permitirá o isolamento da superfície metálica do eletrólito, e com isto, impedir ou diminuir significativamente o fluxo eletrônico característico do processo de corrosão, sendo um método similar ao de proteção por efeito barreira [32][33].

Nos últimos anos, a utilização de PIC têm se apresentado como nova ferramenta para induzir à formação da camada de óxidos protetores na superfície do metal, através de processos eletroquímicos que permitem as transferências iônicas e eletrônicas no sistema metal/PIC/eletrólito, representadas na Figura 2 [8][33][35-37].

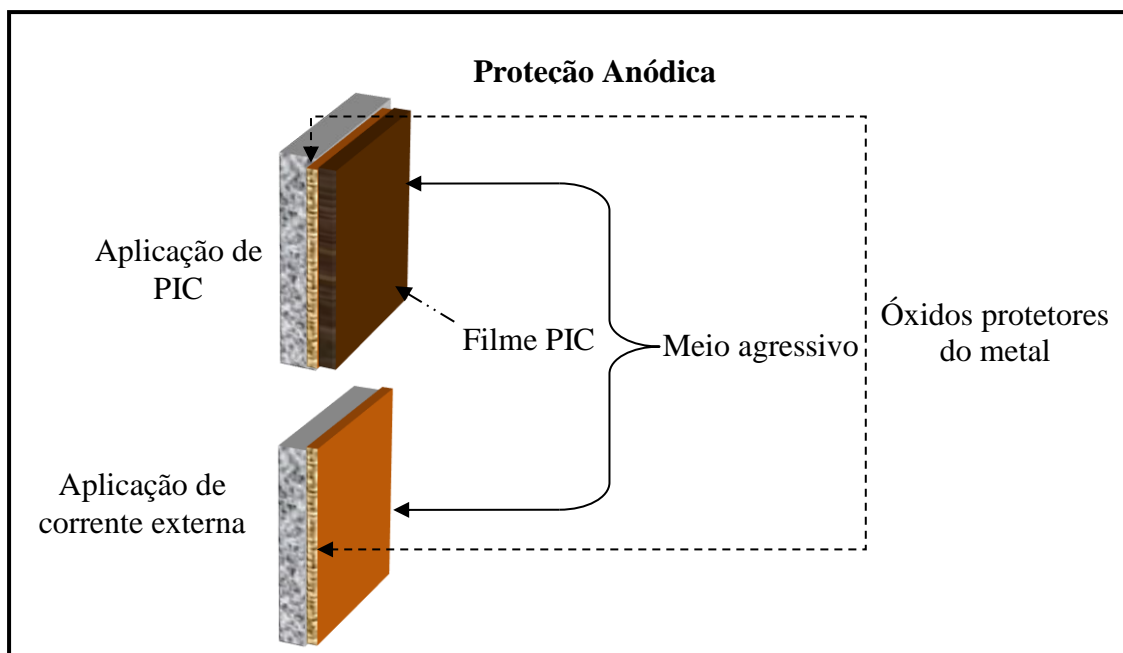


Figura 2 - Representação esquemática da proteção anódica com a formação de óxidos protetores na superfície do eletrodo. Modificada de [21].

A técnica de proteção anódica tem como principais vantagens a aplicação em soluções altamente corrosivas, a necessidade de baixa corrente elétrica para sua manutenção e parâmetros de operação bem definidos por medições eletroquímicas. Os aspectos que impedem a aplicação sistemática desta técnica, em ambiente agressivos, está relacionada primeiramente à imperiosa necessidade de que o metal a proteger seja passivável no meio em que esteja, à necessidade de corrente elétrica relativamente elevada no início do processo, mas pequena para a manutenção da passividade, fato que não é verificado na proteção catódica, por isto este último método é o mais aplicado aos ambientes agressivos. Outro fator a ser observado é a necessidade da utilização de equipamentos elétricos de alta complexidade de instalação e manutenção, o que representa elevado custo econômico [18][19]. De um modo geral, o método de proteção por via anódica apresenta como principais restrições de uso [19][24][33]:

- A sensibilidade da técnica, devido à pequena amplitude de faixas de potenciais que promovem a manutenção da camada de óxidos protetores, que fora destes parâmetros pode ocasionar a aceleração do processo corrosivo;
- O método pode ser aplicado apenas em metais ou ligas que se passivem, como o Fe, Ni, Cr, Ti e respectivas ligas, não sendo aplicável para Zn, Mg, Cd, Ag, Cu e outros.

A passividade ocorre quando é termodinamicamente possível a existência de uma ou mais fases óxidas do metal ou quando uma dessas fases é formada em condições adequadas, onde este óxido não consegue cineticamente se dissolver, em uma situação onde termodinamicamente este não deveria existir. Com isso, a passividade é o resultado da competição cinética de várias reações possíveis, principalmente a dissolução do metal e a reação do metal com o meio, formando um composto protetor e, eventualmente, também a adsorção de espécies do meio sobre a superfície. No caso em que a formação dos óxidos protetores se torna cineticamente preponderante, a superfície se recobre totalmente e, depois disso, a dissolução só pode se dar através do óxido formado. Um fator limitante a alguns metais (Al, Zn, Pb, Sn e Sb) como os já citados, são suas características de serem anfóteros, que impedem a formação de óxidos protetores [32][38].

A proteção anódica se apresenta eficaz independente da dissolução ou deterioração parcial da camada de óxidos protetores formada, pois o filme é automaticamente reconstruído, a partir da reaplicação de uma corrente externa. A utilização de revestimentos a base de PIC, por exemplo, pode ser uma opção para induzir a produção de óxidos protetores característicos da proteção anódica e, teoricamente, em caso de dissolução ou deterioração da camada protetora, reconstruí-la e manter o metal passivado [28][32].

3.2 PIC

A descoberta dos PIC se deu em meados dos anos 70 do século passado, quando o assistente chinês do pesquisador japonês Shirakawa fazia a síntese do poliacetileno. Como não entendia bem o japonês do chefe, acabou errando a rota reacional indicada por Shirakawa, produzindo uma estranha película polimérica, que passou a apresentar uma condutividade de 10^3 a 10^6 S.cm⁻¹. Foi então que o pesquisador neozelandês Alan G. MacDiarmid convidou Shirakawa para trabalhar na Universidade da Pensilvânia e ambos, junto ao norte-americano Alan J. Heeger passaram a investigar as propriedades físico-químicas daquele poliacetileno, dando início aos estudos dos PIC. A descoberta rendeu aos cientistas Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa o Prêmio Nobel de Química de 2000 [13][38-46].

Conforme Elschner [41] e outros pesquisadores [45-49], os PIC apresentam diversas propriedades que podem ser exploradas, mas a que mais chama atenção no meio científico é a

sua capacidade de condução elétrica, que pode ser comparada aos materiais metálicos, conforme a Figura 3, e está relacionada à estrutura e natureza elétrica dos átomos responsáveis pelas propriedades condutoras e isolantes do material, ao contrário dos polímeros extrinsecamente condutores, que necessitam se unir a materiais condutores para apresentar propriedades de condução eletrônica, mas acabam perdendo propriedades mecânicas. Os PIC se tornam condutores simplesmente quando são removidos ou adicionados elétrons em sua cadeia polimérica, e para isto é necessário que ocorra o processo chamado de “dopagem” ou protonação.

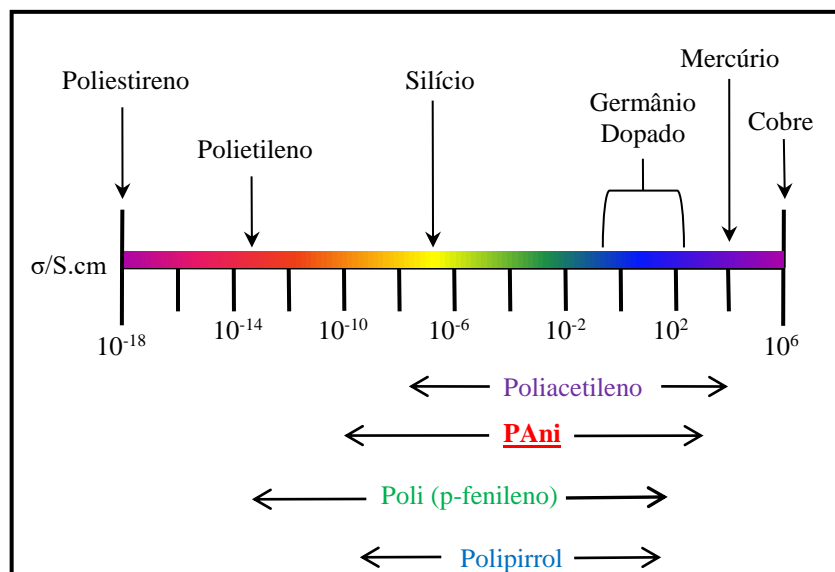


Figura 3 - Representação comparativa da faixa de condutividade elétrica da PANi e outros PIC em analogia a diversos materiais apresentam desde uma baixa a alta condutividade elétrica [21][50].

A grande capacidade dos PIC em permitir a condução elétrica é atribuída à presença de ligações duplas conjugadas, ou seja, ligações duplas alternadas ao longo de sua cadeia polimérica. Nesta configuração alternam-se ligações simples, sigma (σ), e duplas, “pi” (π) (insaturações) entre os átomos de carbono, com ou sem a presença de nitrogênio entre os ciclos [46][48][50]. O PIC, ao ser exposto à ação de um agente dopante, sofre o processo de “deslocalização π ”, ou seja, ocorre a formação de ressonância eletrônica com deslocalização de elétrons presentes nas ligações π ao longo da cadeia polimérica. Com isso, estará presente a mobilidade necessária para que os elétrons fracamente ligados (ligações π) se movimentem ao

longo da cadeia polimérica, fazendo com que ocorra o aumento da capacidade de condução elétrica do polímero [41][48][51][52].

Os PIC podem ser aplicados nos mais diversos processos e atividades, conforme representado na Figura 4 [39][53-60]. Neste estudo se buscará o uso de PIC, mais especificamente a Polianilina, no desenvolvimento de revestimentos protetores contra a corrosão.

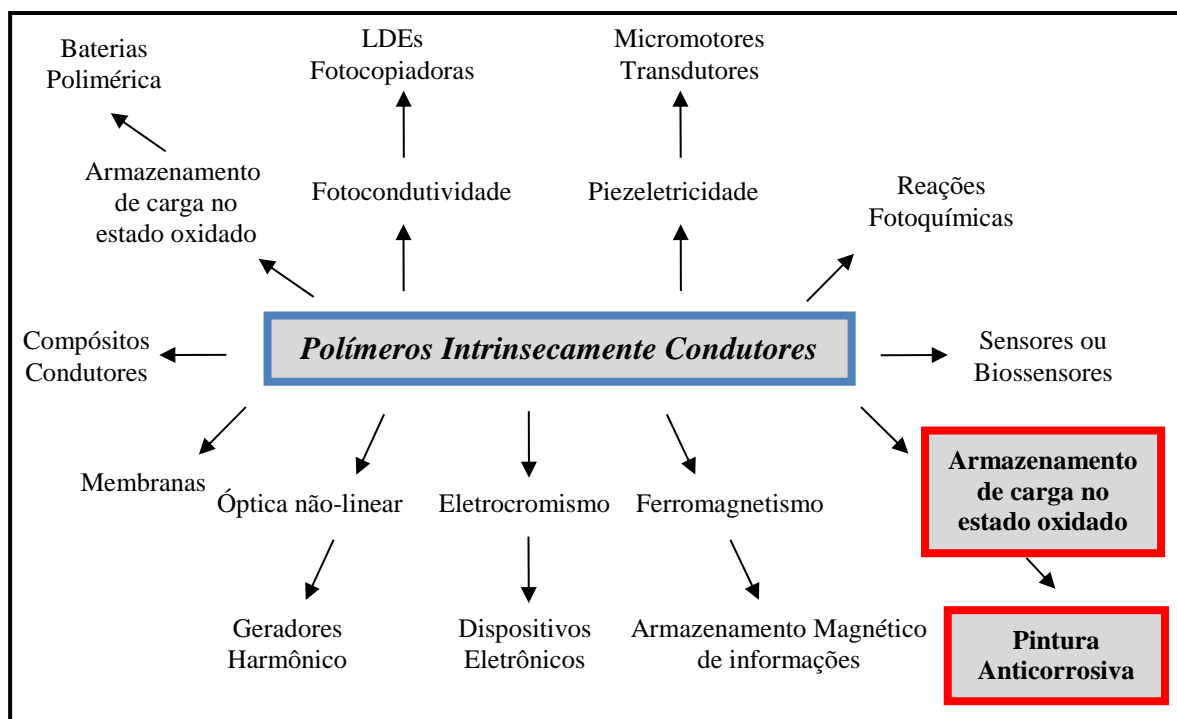
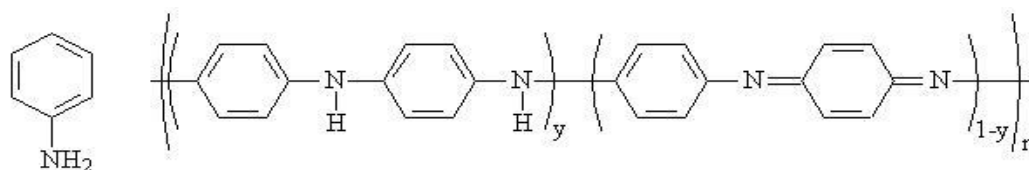


Figura 4 - Representação de possíveis aplicações para PIC, segundo suas propriedades intrínsecas. Modificado de [48][53].

3.2.1 PANi

O PIC formado a partir da polimerização do monômero anilina, é denominado de Polianilina (PANi), constituído por um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições “para” por átomos de nitrogênio, tem sua fórmula estrutural genérica apresentada na Figura 5, onde y pode variar de 0, forma completamente oxidada, a 1, modo completamente reduzido [7][9][18][21][46][49][53][61].



Anilina

Polianilina (PAni)

Figura 5 - Fórmula da estrutura geral do monômero anilina e do PIC PAni. Modificado de [7][9][18][21][46][49][50][58][62].

A PAni é classificada conforme o quanto sua estrutura química se apresenta no estado oxidado ou reduzido. As nomenclaturas utilizadas para estes tipos de PAni, são [7][9][21][46]:

- Leucoesmeraldina: $y = 1$ (0 % oxidada) (100 % reduzida)
- Protoesmeraldina: $y = 0,75$ (25 % oxidada) (75 % reduzida)
- Esmeraldina: $y = 0,5$ (50 % oxidada) (50 % reduzida)
- Nigranilina: $y = 0,25$ (75 % oxidada) (25 % reduzida)
- Pernigranilina: $y = 0$ (100 % oxidada) (0 % reduzida)

A obtenção da PAni com capacidade condutora ocorre geralmente a partir de processos reacionais de oxirredução em meios ácidos (como HCl, H₂SO₄ e outros) que alteram os dois estados reduzidos (leucoesmeraldina protonada (PAni LP), leucoesmeraldina base (PAni LB)) em dois estados oxidados (quando ao redor de 50% oxidada leva o nome de esmeraldina base ou PAni desdopada (desprotonada) (PAni EB) e esmeraldina dopada (protonada) ou PAni dopada (PAni EP)) e condutora, observados na Figura 6, sendo destacado que o PIC a ser empregado neste trabalho será a PAni EB [7][9][21][46][49][58][61][62].

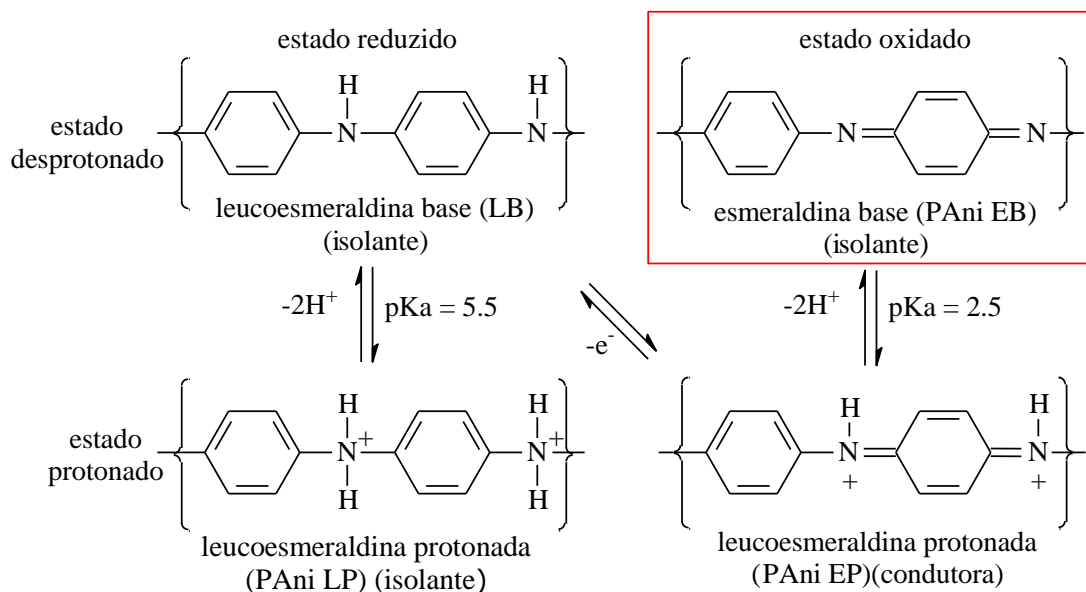


Figura 6 - Formas Estruturais de formação do PIC PANi. Modificado de [9][18][21][46][49][58][62].

A PANi tem atraído o interesse de um grande número de grupos de pesquisa desde sua descoberta, pois apresenta propriedades promissoras em relação a outros PIC, como: a estabilidade em condições ambientais, boa condutividade (de 2 a 100 S.cm⁻¹), monômero de baixo custo, facilidade de síntese, propriedades reversíveis e aplicações em diversos setores [63]. A síntese deste PIC pode ser realizada por via química e eletroquímica, polimerização enzimática e fotoinduzida entre outros métodos especiais. As sínteses usualmente empregadas são a química, em que a reação é iniciada pela ação de um agente oxidante específico e a via eletroquímica, com a formação de filmes finos, a partir da oxidação eletroquímica da anilina sobre eletrodos de diferentes materiais inertes, geralmente platina [53][63-65].

3.2.1.1 Síntese Química da PANi

A produção da PANi EP pelo método químico ocorre através do processo de polimerização oxidativa da anilina, com a adição de um agente oxidante sobre o monômero presente em uma solução ácida. Este processo tem como objetivo produzir um potencial de oxidação igual ou maior ao exigido para a reação de polimerização do respectivo monômero [64]. O agente oxidante geralmente utilizado é o persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈), mas também pode ser utilizado o cloreto férrico, o dicromato de potássio e o peróxido de hidrogênio.

A solução aquosa ácida usualmente empregada é o ácido clorídrico (HCl), mas também pode ser utilizado H₂SO₄, HClO₄ e ácidos orgânicos como canforsulfônico (CSA), dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e p-tolueno sulfônico (TSA), e o potencial hidrogeniônico (pH) deve se encontrar entre 0 e 2 [18][53][66-69].

A relação molar entre o monômero e o agente oxidante pode variar de 0,25 a 4, com a concentração da anilina geralmente variando de 0,01 a 2 molL⁻¹. A razão molar é expressa pelo parâmetro K, apresentado na equação (1) [66-69].

$$K = \frac{N_m n_m}{N_{ox} n_{ox}} \quad (1)$$

Em que:

N_m: número de elétrons do monômero envolvidos na reação;

n_m: número de moles do monômero;

N_{ox}: número de elétrons do oxidante envolvidos na reação;

n_{ox}: número de moles do agente oxidante.

As características, propriedades e o rendimento da PANi EP produzidos pela reação de polimerização da anilina estão intrinsecamente relacionados com o valor da constante K. Estudos já realizados ratificam que quanto maior o valor de K, maior é a condutividade da PANi e menor o rendimento da reação [48][49][53].

3.2.1.2 Aplicação de PIC na proteção contra a corrosão

O uso de PIC na proteção contra a corrosão de metais, principalmente ferrosos, está associado à atividade catalítica proporcionada pelo PIC na elevação do potencial de corrosão do metal. Através da aplicação do PIC na forma de filme ou revestimento sobre uma superfície

metálica, pode ocorrer a formação de uma camada superficial de óxidos passivantes, que pode promover a proteção contra a corrosão do substrato metálico por via anódica [8][10][70-72].

A ascensão dos estudos relacionados às propriedades anticorrosivas dos PIC tem ocorrido devido ao desejo de eliminar ou substituir metais tóxicos (Cr, Zn, Pb e outros) que compõe as preparações de superfícies, revestimentos ou tintas anticorrosivas amplamente empregadas, que podem provocar prejuízos tanto na área ambiental quanto na área da saúde pública e ocupacional. Com isso, a proteção contra a corrosão com o uso de PIC tem apresentado perspectivas promissoras para produção de revestimentos com características protetoras e ambientalmente compatíveis [9][70][72][73].

Conforme Wicks [8] e outros pesquisadores [13][34-36][70][74][75], as primeiras pesquisas realizadas sobre proteção à corrosão utilizando PIC foram iniciadas em 1985, quando, através do método de eletropolimerização, descobriu-se que a PANi EP sobre aço inoxidável ferrítico, já passivado, ou seja, com a presença de uma camada de óxido em sua superfície, fornecia uma espécie de proteção anódica, reduzindo drasticamente a taxa de corrosão do aço em soluções ácidas (como HCl, H₂SO₄ e HClO₄). A transferência de elétrons entre a PANi EP e o metal possibilitava a manutenção da passividade do aço inoxidável, atribuindo assim proteção anódica contra a corrosão.

A aplicação de revestimentos orgânicos a base de PIC em substratos metálicos de interesse, sem a presença de falhas, além de proporcionar a proteção anódica, poderá formar uma espécie de barreira ou obstáculo que dificultará ou impedirá o acesso de componentes essenciais (O₂, H₂O e H⁺) para que ocorra o processo corrosivo na superfície metálica. Com isso, o revestimento orgânico atua sinergicamente tanto como um agente passivante e na produção de efeito de barreira aos materiais de interesse, como mostrado na Figura 7 [76][77].

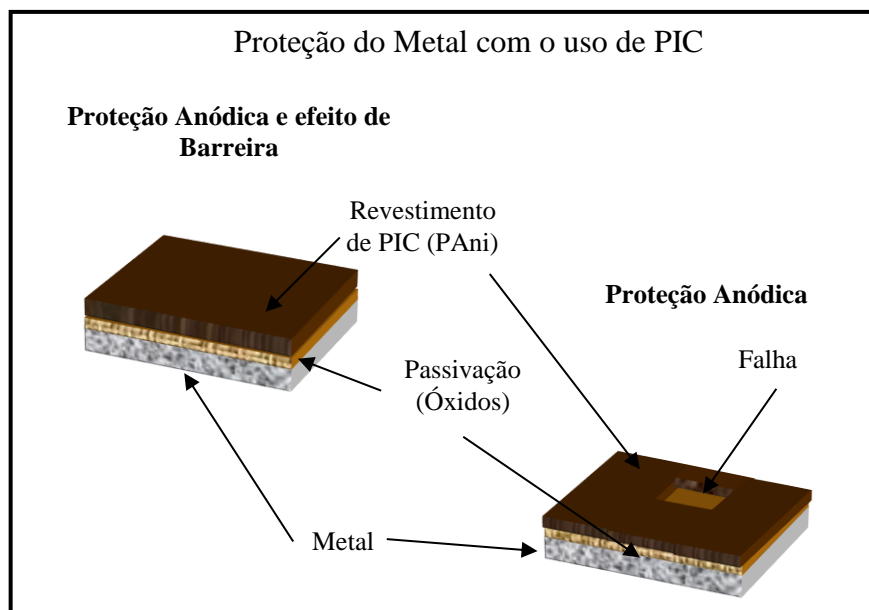


Figura 7 - Representação esquemática da proteção contra a corrosão de revestimentos a base de PIC [8][13].

A obtenção de revestimentos constituídos de PIC está geralmente associada a dois métodos de produção: a eletropolimerização, em que o monômero, exposto a um meio adequado, é submetido à aplicação de um potencial ou intensidade de corrente que permita produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero, desencadeando assim sua polimerização [18], e o método químico de produção, em que o revestimento pode ser obtido pela adição de PIC em resinas ou tintas comerciais, na forma de pigmento ou carga. No caso deste estudo, o revestimento é obtido a partir da associação prévia de PIC a plastificantes ou agentes de aglutinação, que em solução de solventes apolares ou solventes orgânicos moderados (pouco polares) permitam a formação de um *binder* (resina) que poderá ser misturado com resinas ou tintas convencionais, ou até mesmo formar um revestimento propriamente dito após sofrer processos de secagem ou cura. O *binder* possibilitaria a fabricação de filmes sem alterações nas propriedades anticorrosivas do PIC utilizado [9][78].

Os revestimentos formados com PIC e principalmente de PAni, mesmo contendo falhas (poros, fissuras, trincas, etc.), podem ter a capacidade de proteger o substrato metálico como mostrado na Figura 7. Isto ocorre devido à capacidade do PIC em estender ou reconstruir o domínio da passividade do metal às regiões sem cobertura, porém próximas ao filme polimérico [70][75][79].

A proteção de metais oxidáveis a partir da aplicação de revestimentos constituídos de PIC e expostos a um meio corrosivo podem apresentar na interface metal/filme/solução a presença de poros ou falhas no revestimento. Este sistema produz reações de oxirredução que tendem a realizar a redução do PIC e conseqüentemente a oxidação do substrato metálico, formando os óxidos protetores do metal. Além disto, ocorre a disponibilização para o meio ácido de íons dopantes ($I_{dop^{z-}}$) do PIC, que dificultarão a ação do processo corrosivo sobre o metal, conforme apresentado na Figura 8 [74-77][79].

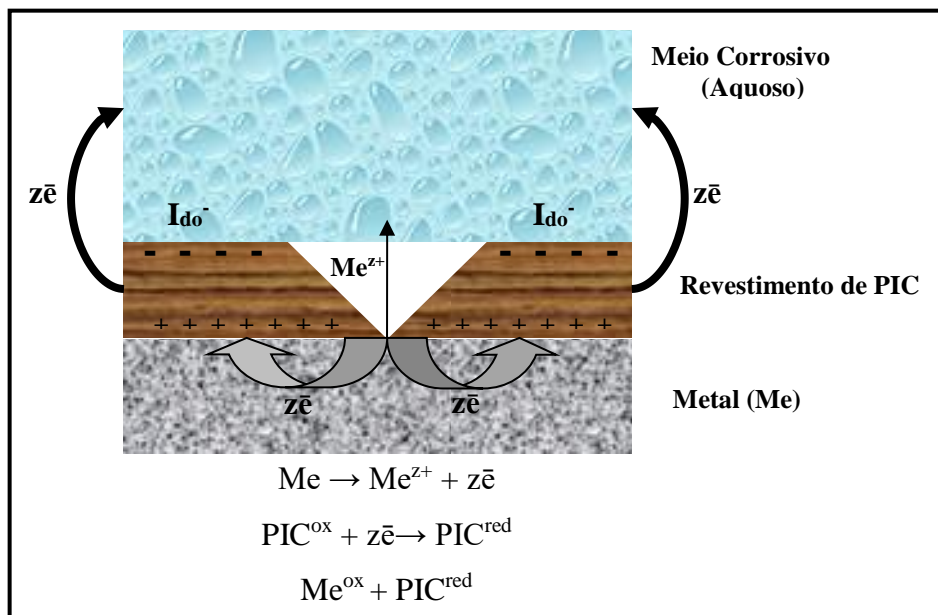


Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de proteção de um filme de PIC em contato com um metal oxidável. Modificado de [21].

Conforme a literatura [18][69][72][74][75][80][81], nas reações apresentadas na Figura 8, o material metálico e o PIC sofrem o processo de polarização estacionária na interface polímero/metal. Isto decorre da cinética da reação de oxidação do metal e espontaneamente da redução do polímero quando os dois entram em contato. Com isso, este processo reacional apenas produzirá o efeito de proteção contra a corrosão esperado quando os potenciais de geração de par redox do sistema polímero/metal pertencer à faixa de valores de potenciais de passivação do metal, ou seja, a formação de óxidos metálicos deve ocorrer em valores de potencial em que estes sejam estáveis e, portanto, passivantes. A possibilidade de proteção

contra a corrosão de metais por efeito anódico com o uso de PIC pode ser entendida nos dois próximos itens.

3.2.1.2.1 Metal passivável revestido por PANi

Em metais que possuem a propriedade intrínseca de passivação em determinados meios, ao serem cobertos por revestimentos contendo PANi, têm como reação primordial para a formação da camada de óxidos protetores a transferência de elétrons (reações de oxirredução) entre o sistema metal/polímero/eletrólito. E para que estes processos reacionais resultem na efetiva proteção contra a corrosão é necessária à existência de carga no PIC (estado oxidado), ou seja, durante o período em que a PANi estiver total ou parcialmente oxidada (carregada) até o período da descarga completa (100 % redução do polímero), e o metal irá se oxidar com a possível formação de óxidos protetores [8][18][80].

A proteção contra a corrosão produzida pela atuação da PANi ocorre a partir da formação de par redox na região de potencial de passivação do metal, ou seja, para que a proteção tenha eficácia, o revestimento à base de PANi não poderá apresentar valores de potencial de formação de par redox fora da região de passivação, uma primeira região com potenciais menores que o potencial de Flade e uma segunda região conhecida como região de transpassivação, onde ocorre a evolução do oxigênio e, conseqüentemente a destruição da camada de óxidos protetores produzido na passivação do metal, conforme pode ser observado a Figura 9 [18][82-84].

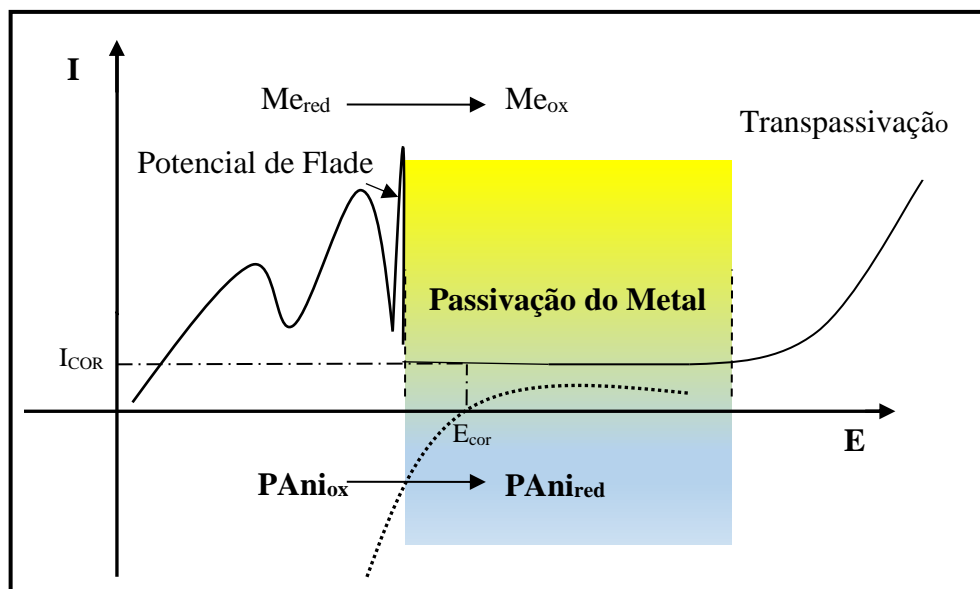


Figura 9 - Representação esquemática da polarização do sistema PANi/metal com a presença de par redox na região de passivação do metal. Modificado de [20].

Conforme Kinlen [85] e outros pesquisadores[79][86-88], em um sistema PIC/metal em presença de oxigênio, existe a possibilidade de ocorrer o processo de reposição da carga da PANi, aspecto de difícil verificação na prática, conforme apresentado na Figura 10. Esta recomposição de carga levaria a PANi a aumentar sua capacidade de atuação e de duração do período de proteção do metal.

Conforme hipóteses de seus idealizadores, o processo de reposição de carga teria início com o mecanismo (a) (Figura 10) a partir da protonação da PANi EB ao ser exposta ao meio aquoso ácido corrosivo na presença de O_2 , formando PANi EP. O mecanismo (b) (Figura 10) apresentaria a oxidação do Fe a Fe^{2+} , pelo contato com a PANi EP, resultando na formação de Fe_2O_3 (um óxido protetor) com a participação de duas moléculas de água e uma de oxigênio, e a PANi EP é reduzida a PANi LB. Simultaneamente à oxidação do Fe, a PANi LB é reoxidada a PANi EB com a participação do oxigênio que se reduz a íons hidróxidos [79][85-88].

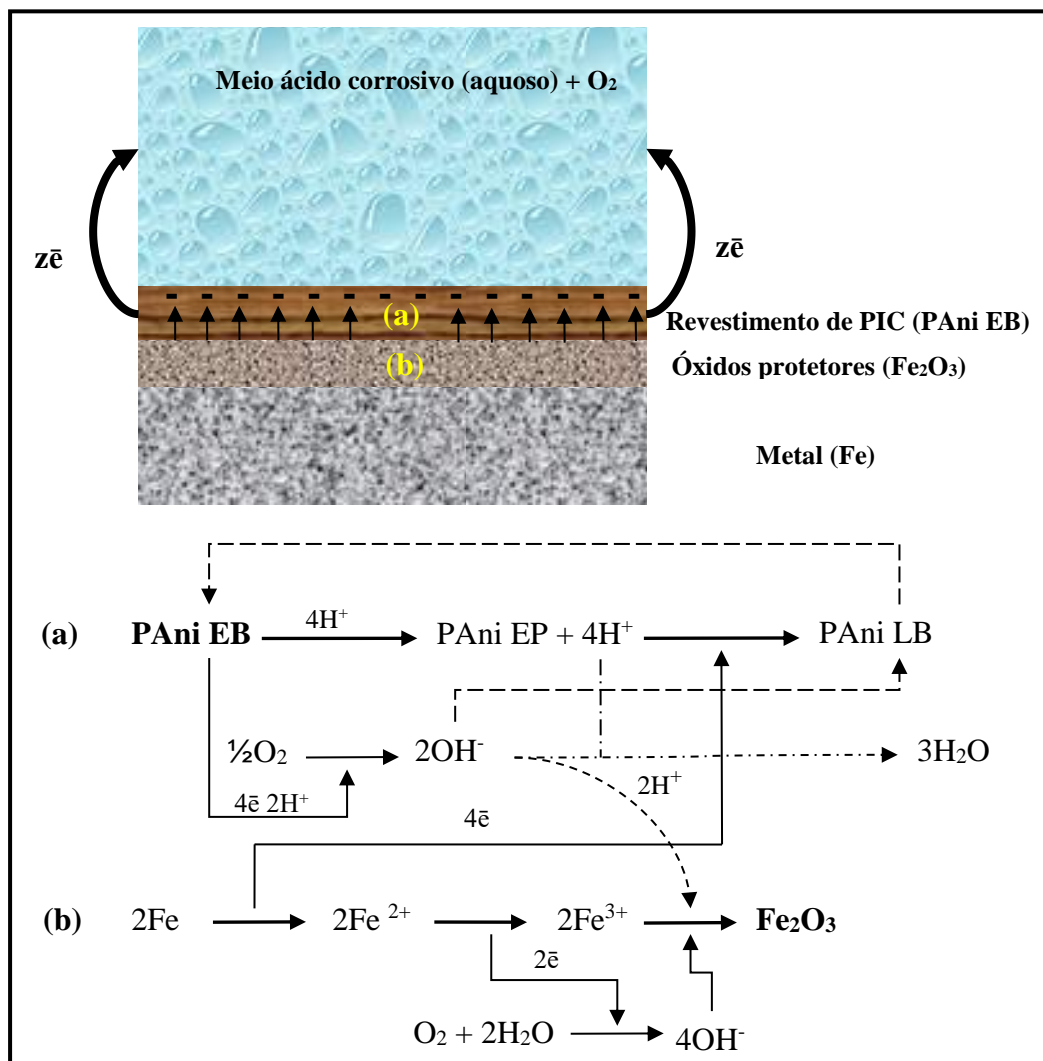


Figura 10 - Representação esquemática das reações de oxirredução da PANi EB no suposto processo de formação de óxidos protetores para o Fe exposto a meio corrosivo aquoso + O₂ em que ocorreria a reoxidação do PIC. Modificado de [79][89].

O mecanismo de proteção contra a corrosão descrito na Figura 10 mostra que a PANi se reduz ao entrar em contato com o metal (Fe, neste caso) que simultaneamente se oxida. Posteriormente o polímero torna a se oxidar pela ação do meio. Com isso estes processos reacionais devolvem ao PIC a carga consumida, tornando o sistema de proteção contra a corrosão um processo de fluxo contínuo [79][82][84][85][89][90].

A representação do Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/H₂O, mostrada na Figura 11, permite observar que o Fe apresenta uma grande região de passivação termodinamicamente estável para pH acima de 2. Com isso, verifica-se a necessidade de que o revestimento à base de PANi apresente um potencial de redução superior ao potencial mínimo exigido para a

formação e preservação da camada de óxidos passivantes que protege o metal. Ao alcançar este potencial de par redox na região de pH de formação de óxidos protetores passiváveis (Fe_2O_3), obtêm-se uma proteção contra a corrosão termodinamicamente estável [18][21][91].

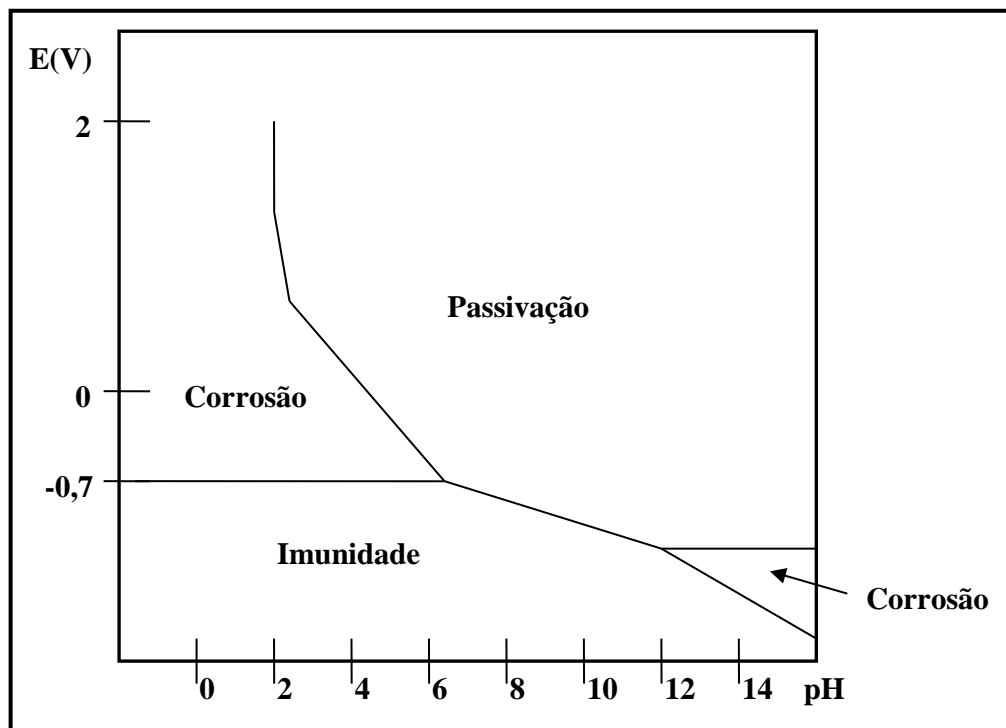


Figura 11 - Representação do Diagrama de Pourbaix do sistema Fe/H₂O. Adaptado [18][21][91].

3.2.1.2.2 Identificação de falha na proteção do metal passivável e/ou não passivável

A ineficiência da aplicação de revestimentos orgânicos a base de PIC na proteção de substratos metálicos, a fim de obter proteção anódica em metais passiváveis, pode ser observada em duas situações específicas. A primeira situação é quando o metal não é passivável nas condições a que foi exposto (eletrodo, pH, eletrólito, oxigênio, etc.). Isto impossibilita a formação da camada de óxidos protetores passivantes e, associada à presença de um potencial de par redox da PAni, resultará na aceleração do processo de oxidação (neste caso, corrosão) do material metálico [18][77][85][89].

A segunda situação está relacionada com o referido anteriormente por Spinks [77] e publicações de pesquisadores desta área de estudo [21][77][84][85][92-94]. Para que um metal passivável apresente o efeito da proteção anódica induzida pelo sistema metal/polímero, é necessário que o valor do potencial de redução do PIC seja condizente com a janela de potenciais de passivação do metal. Ao analisar a Figura 12, observa-se que existem situações em que os potenciais que indicam a presença de par redox do PIC encontram-se a valores de potencial menores ou maiores (E'_{cor} e E_{cor}) que a região de passivação do metal, em zonas de oxidação (E'_{cor}) (região de destruição dos óxidos protetores) e de transpassivação (E_{cor}) do material metálico. Isto torna a proteção do metal impraticável, pois o polímero passa a reduzir-se rapidamente e desencadeia o processo de corrosão suplementar do metal. Com isso, o metal não é protegido a não ser que o revestimento aplicado apresente um efeito de barreira em relação ao eletrólito.

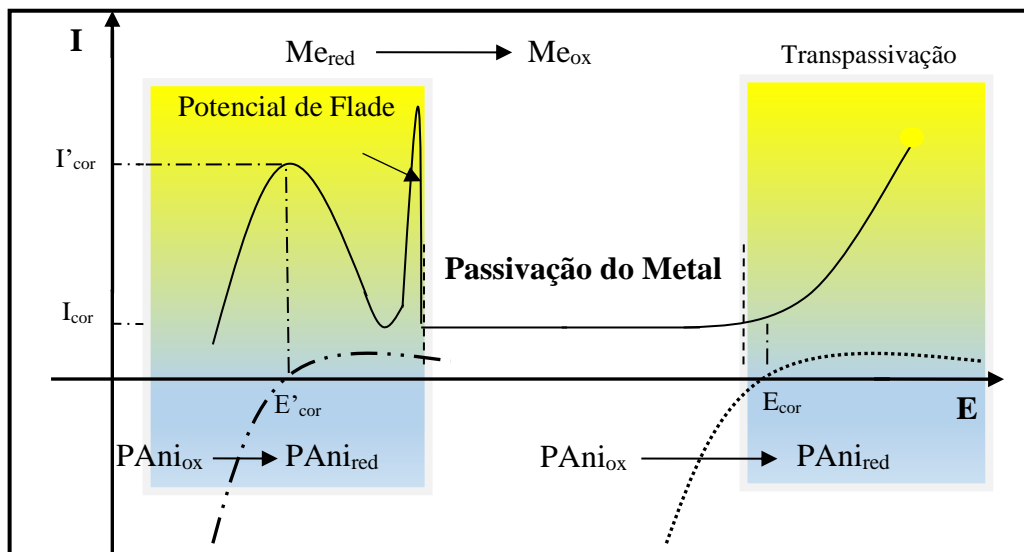


Figura 12 - Representação esquemática da polarização do sistema metal/polímero sem a formação de par redox na região de passivação do metal.

3.3 Revestimentos à base de PAni EB + CMF

Neste estudo, a utilização da PAni EB associada ao plastificante CMF tem o objetivo de desenvolver TI com propriedades anticorrosivas, que a partir do aproveitamento das

características da PANi EB, possam produzir proteção anódica, de forma espontânea aos metais passiváveis submetidos a um meio agressivo. Estes revestimentos serão descritos a seguir.

3.3.1 TI de *binder* de PANi EB

A PANi no estado oxidado e desdopado, estrutura representada e destacada na Figura 6, apresenta dificuldades em formar filmes ou revestimentos para a proteção de metais. Isto se deve à sua infusibilidade e principalmente à sua pouca solubilidade em solventes tradicionais, o que torna um empecilho ao processamento do polímero. A utilização de solventes polares e alcalinos (N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) e outros) possibilitam a solubilidade de até 2 % do PIC, mas apresentam como inconveniente os seus elevados pontos de ebulição, o que pode dificultar a produção de revestimentos de PANi EB, na forma de filmes, à temperatura ambiente [8][21][86].

De acordo com Cric-Marjanovic [95] e outros pesquisadores [12][79][94], novos trabalhos vêm apresentando avanços significativos no uso de PANi na forma de revestimento, pois o PIC tem a capacidade de formar filmes *free-standing*, que possuam coesão suficiente para a aplicação em uma superfície metálica. E a PANi oxidada e desdopada apresenta-se como uma alternativa promissora na aplicação protetora de metais.

O uso de PANi EB na constituição de TI, pode ser justificado devido à sua solubilidade levemente superior à PANi EP em solventes apolares específicos, além de possuir uma capacidade de condução eletrônica ou iônica muito reduzida em relação à PANi EP, o que resulta em uma baixa difusão dos íons, o que é benéfico para um desejado efeito de barreira [65]. Estas propriedades vislumbram a possibilidade da utilização da PANi EB na produção de revestimentos *free-standing* com características anticorrosivas, com capacidade de promover a proteção anódica e o efeito de barreira para meios corrosivos [86][91][93][94][96][97].

De modo geral, tem-se a utilização de PIC na forma de pó, como no caso da PANi, independentemente de sua estrutura química, que normalmente é adicionada como componente pigmento a uma resina formadora da tinta [87], o que provoca a distribuição de partículas de PIC de forma aleatória e isolada entre si, dispersa na resina, conforme representação proposta na Figura 13.

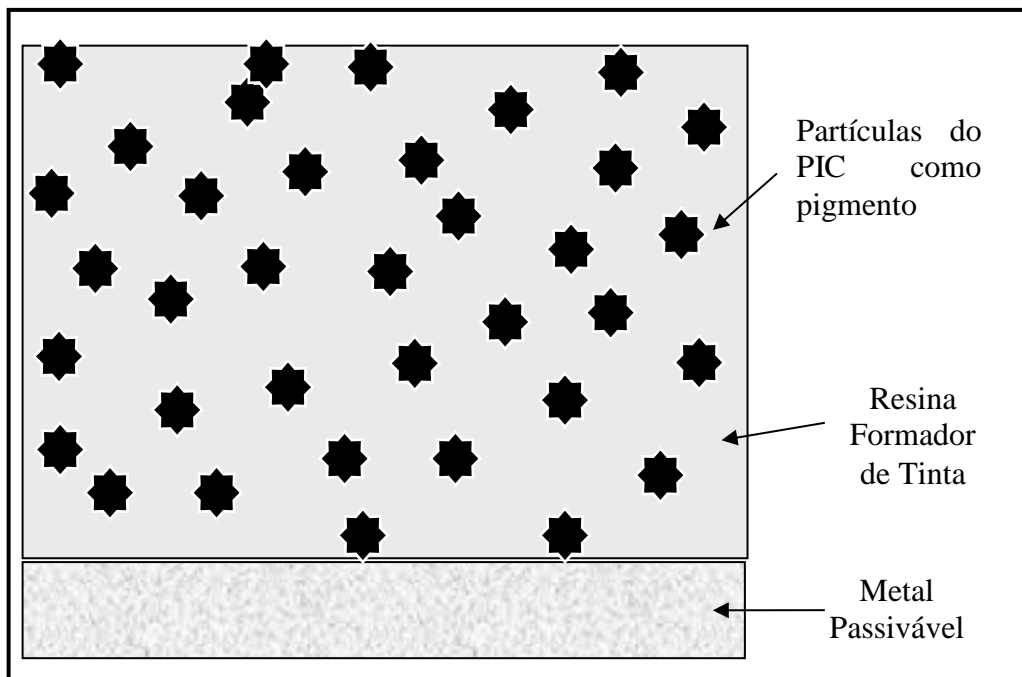


Figura 13 - Representação esquemática de um TI, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde todas as partículas de polímero não estão em contato físico entre si e os demais componentes para viabilizar a proteção anódica. Modificado de [99].

A TI constituída por PIC utilizado na forma de pigmento, que possui como premissa viabilizar o processo de proteção anódica em metais passíveis, deve apresentar como característica primordial o contato físico entre o metal e o PIC, dentro um sistema metal/polímero/meio em que a passivação seja possível, para que possa ocorrer a reação redox metal/PIC. Pode se fazer uma analogia com um fenômeno de proteção contrário, a proteção catódica fornecida por uma “tinta rica em zinco”, em que a quantidade de pó de zinco presente deve ser alta para que possa ocorrer o contato do zinco com o metal e das partículas de zinco entre si. Assim como as partículas de zinco na proteção catódica não teriam efeito se estivessem recobertas de resina e isoladas, o mesmo ocorre com o PIC, se na forma de pó (pigmento) e recoberto de resina.

Portanto, para que o contato entre cada molécula de PIC entre si e/ou com o metal aconteça é necessário que as cadeias poliméricas do PIC, apesar de sua distribuição aleatória, sejam conectadas entre si. A conexão entre as cadeias poliméricas do PIC pode ser obtida com a utilização de um plastificante específico, permitindo a dispersão do PIC na resina não como pigmento, mas como uma segunda resina, conforme representa a Figura 14, que indica uma

hipótese ideal de distribuição aleatória e uniforme do PIC, o contato entre as cadeias poliméricas, o meio eletrolítico e o metal a ser protegido [8][12][13][96-99].

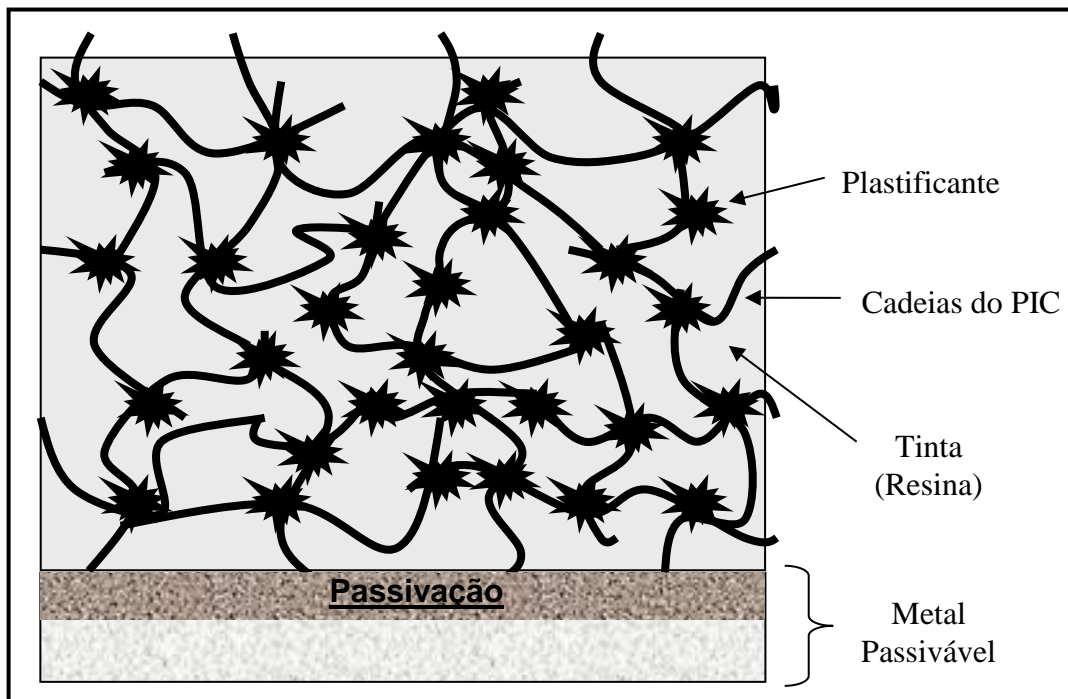


Figura 14 - Representação esquemática da TI, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde as cadeias poliméricas do PIC possuem contato físico uma com as outras, com o meio e metal a ser protegido, formando uma rede polimérica dentro da matriz de uma resina. Modificado de [99].

3.3.1.1 Plastificantes em Revestimentos

Os plastificantes são substâncias químicas que ao serem adicionadas aos polímeros proporcionam o aumento e/ou a introdução de propriedades que auxiliam nas condições de mistura, flexibilidade, aderência e homogeneização, o que permite, no caso das tintas, a adequação às condições de aplicação e o melhor desempenho do revestimento produzido. Estas substâncias podem ser de diversos tipos, como: óleos vegetais e derivados de ácidos graxos, óleos epoxilados, oleatos, estearatos, poliésteres, resinosos, derivados vinílicos, bifenilas-cloradas, parafinas, ftalatos, fosfatos, adipatos, sebaçatos, hexanoatos e outros. As principais propriedades dos plastificantes são [87][100]:

- Compatibilidade (com exceções a óleos não secantes): os plastificantes, em sua grande maioria, apresentam uma grande capacidade em se associar a outros componentes. Isto

se deve principalmente à sua natureza polar e seus grupos funcionais como carbonilas, alcóxicarboxila, amino, cloreto e outros. Com isto, quanto maior a relação entre os grupos funcionais e o resto da molécula, maior a compatibilidade dos plastificantes com as resinas de interesse.

- **Efetividade:** ao misturar tinta e plastificante, mesmo este último em menor proporção, as propriedades e características deste último podem ser inseridas no revestimento. Isto comprova a real efetividade do uso de plastificantes na formulação de revestimentos, agregando as propriedades características do plastificante ao revestimento a ser formulado.
- **Permanência:** esta propriedade se deve à baixa volatilidade dos plastificantes, que resulta na alteração da espessura, taxa de evaporação do solvente e concentração do revestimento.
- **Estabilidade:** os plastificantes possuem resistência à umidade, ao oxigênio, à luz, ao calor e a substâncias químicas, além da baixa solubilidade. Esta propriedade é de extrema importância, pois qualquer degradação alterará as características do revestimento.

O plastificante CMF utilizado na formulação de revestimentos é classificado dentro dos aditivos químicos monoméricos que possuem características de baixo ponto de fusão e peso molecular relativamente baixo, além de se apresentarem no estado sólido à temperatura ambiente. Este plastificante tem capacidade de dissolução ou de dispersão de componentes nas resinas, no caso deste trabalho a PANi EB, similar a muitos solventes, mas com velocidade de evaporação mais lenta [12][100][101].

O CMF tem a característica de não ser um agente dopante que possa alterar o estado oxidado e não condutor do PIC utilizado e não modificar as propriedades físico-químicas de determinadas resinas formadoras de tintas. Este plastificante pode atuar como um dissolvente não-volátil que, ao ser associado a um solvente, ajuda na manutenção e no equilíbrio deste, alterando a velocidade de secagem ou cura, e reduzindo a retenção do solvente no *binder* a ser produzido [12][87][100][101].

3.3.2 Composição básica de uma tinta líquida

A tinta líquida é considerada um material com relativa viscosidade, podendo ser composta por um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido conhecido como *binder*. Após sofrer o processo de cura ou simples evaporação do solvente, esta mistura estável passa a apresentar um componente sólido (resinas + pigmentos), formador de um filme aderente à superfície pintada. O filme formado a partir das características e propriedades presentes em seus constituintes tem o objetivo de promover melhorias estéticas e de proteção da superfície a que foi aplicada. A tinta tem sua composição básica observada na Figura 15 [87][100]:

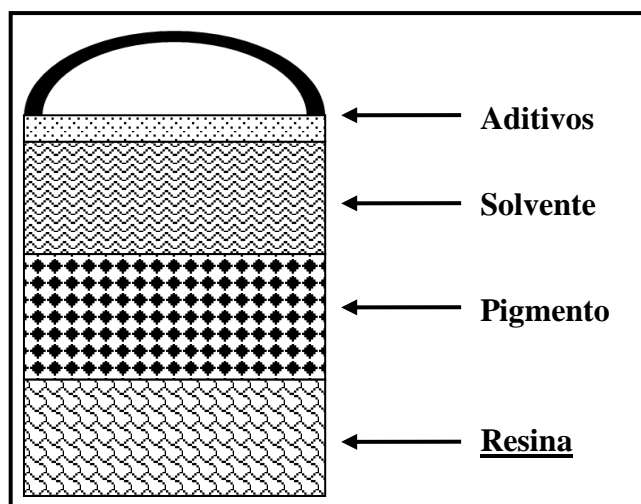


Figura 15 - Representação esquemática da composição básica de uma tinta [100].

- **Resina:** é o constituinte não-volátil que tem a função de aglomerar as partículas de pigmentos e conferir às películas propriedades de aderência, resistência e durabilidade. A formação de uma película de tinta está relacionada aos possíveis mecanismos de reações químicas (cura) presentes no sistema polimérico da resina ou simplesmente à evaporação do solvente, que resultarão na maioria das características físicas e químicas do filme. É por meio das características das resinas que se classificam os nomes das tintas, os exemplos mais usuais são as tintas vinílicas, acrílicas, alquídicas, poliuretânicas, epóxi, poliéster, nitrocelulose e borracha clorada.

- Pigmento: é o material sólido representado por pequenas partículas, insolúveis no meio em que são utilizados (orgânico ou aquoso) e têm como finalidades conferirem opacidade, cor, propriedades anticorrosivas e *antifouling*, além de outras. Podem ser orgânicos ou inorgânicos
- Solvente: é a parte líquida e volátil, possui geralmente um baixo ponto de ebulição, sendo empregado para dissolver a resina e determinar a viscosidade da tinta, favorecendo o método de aplicação. Os solventes podem ser classificados segundo sua natureza química em: hidrocarbonetos (alifáticos, aromáticos e terpênicos), oxigenados (álcoois, ésteres, éter glicólico, cetona), clorados, éter e nitroparafina.
- Aditivos: componentes adicionados em baixas concentrações (<5%) que têm o objetivo de proporcionar importantes propriedades às tintas e aos revestimentos respectivos, tais como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, melhoria de nivelamento, preservantes e antiespumantes.

3.3 *Binder* de PAni EB na formulação de TI

Conforme vários pesquisadores [21][81][99][101], um metal passivável em determinado meio eletrolítico ao ser revestido com filme de PAni EB produzido pela simples secagem do *binder* de PAni EB, após entrar em contato com uma solução aquosa de H₂SO₄ [102], sofre o processo de oxidação ou transferência de carga com o meio, e conseqüentemente para manter a estabilidade química, é reduzido com a remoção de elétrons do metal. Este é um processo em cadeia que proporciona a formação de par redox na interface metal/filme de PAni EB/meio eletrolítico que, se ocorre dentro da região de valores de potencial, possibilita a formação de óxidos protetores na superfície metálicas, o que permite atribuir ao revestimento a capacidade de passivar ou proteger via proteção anódica o metal exposto ao meio passivante.

Com isso, uma resina formada pelo *binder* de PAni EB será o componente da tinta que se buscará desenvolver ou modificar neste trabalho, com a pretensão de lhe atribuir características que a possibilitem agir na proteção de materiais metálicos passiváveis, a partir da produção de um *binder* a base de PAni EB e elementos inertes eletroquimicamente, que

associados a uma tinta (acrílica, epóxi ou poliuretana) ou resina (epóxi) comercial, permitirá a formação de um revestimento orgânico chamado de TI.

A partir das características eletroquímicas específicas da PANi, este trabalho explorará as propriedades deste polímero no estado oxidado e não condutor (PANi EB) que, conjugado a um plastificante e um solvente específicos, e posteriormente associado a uma tinta comercial, buscará promover um revestimento orgânico que proteja materiais metálicos passiváveis em ambientes corrosivos agressivos, por passivação anódica, agregado a um possível efeito de barreira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho são apresentados no fluxograma a seguir (Figura 16).

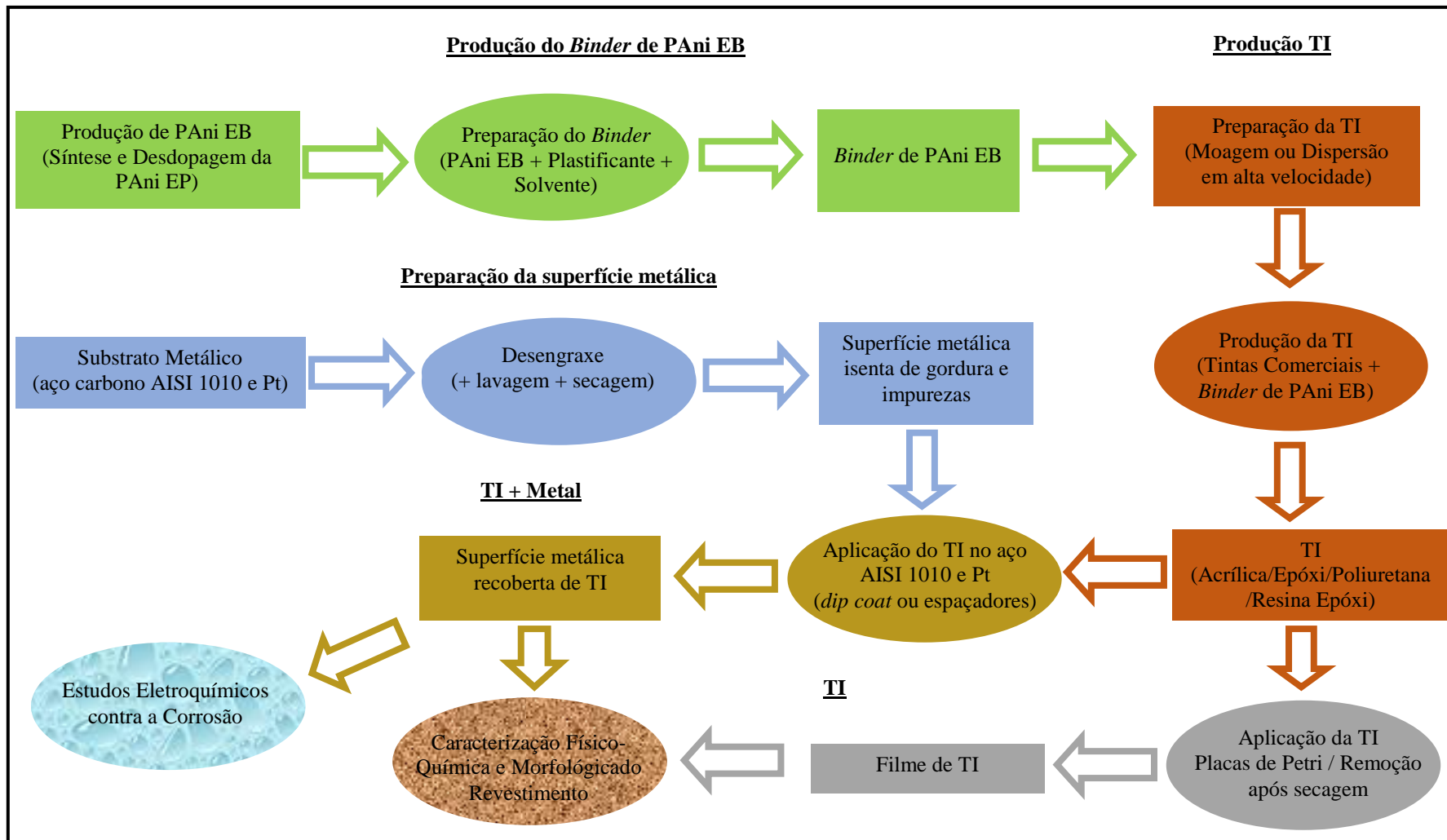


Figura 16 - Fluxograma dos trabalhos propostos, com o objetivo de produzir a proteção anódica de metais oxidáveis utilizando TI.

4.1 Binder de PAni EB

4.1.1 Síntese da PAni EP

A síntese da PAni EP foi realizada com o uso de um reator encamisado com capacidade para 20 L, com agitação e resfriamento controlados. O monômero, anilina (Nuclear) previamente destilada na concentração de $0,4 \text{ molL}^{-1}$, em solução de HCl (Nuclear) $1,5 \text{ molL}^{-1}$, sofreu oxidação química pela adição lenta do agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth) $0,4 \text{ molL}^{-1}$ (também em solução aquosa de HCl $1,5 \text{ molL}^{-1}$). O meio reacional foi mantido a $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) sob agitação por 5 h, tempo necessário para a adição completa do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [49][53][64][79]. A relação entre monômero e agente oxidante foi de $K=1,5$, conforme a equação (1).

4.1.2 Desdopagem da PAni EP

A produção de PAni EB foi realizado por meio do processo de desprotonação (ou desdopagem) da PAni EP, obtida conforme o procedimento descrito anteriormente, que foi introduzida em uma solução aquosa de NH_4OH (Synth) $0,5 \text{ molL}^{-1}$, de acordo com uma relação 1:15 (g/ml) de PAni EP e solução, respectivamente [103]. A suspensão foi mantida em pH 10, sob agitação moderada durante 6 h, com o uso de agitador magnético (Fisaton Modelo 752A). Após a PAni foi filtrada com o auxílio de um funil de Büchner e lavada com solução de NH_4OH $0,5 \text{ molL}^{-1}$, até que o filtrado se apresentasse incolor, conforme pode ser visualizado na representação esquemática da Figura 17. A PAni EB assim obtida foi seca em estufa (Quimis Q317) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h [81][87][100][103].

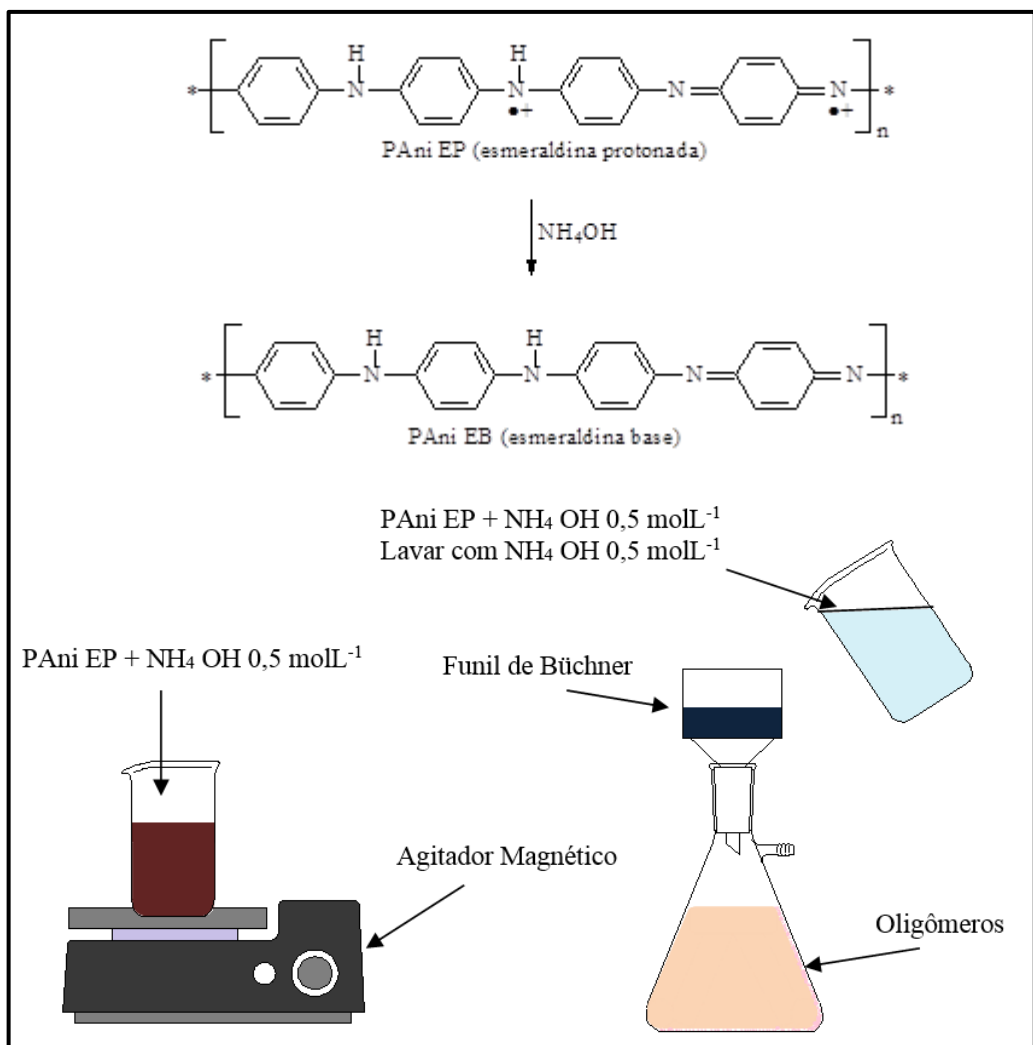


Figura 17 - Representação esquemática do processo de dedopagem da PANi EP em solução aquosa de NH_4OH .

4.1.3 Produção do *binder* de PANi EB

A produção do *binder* de PANi EB, foi realizada a partir do uso em massa de 1:2:10 de PANi EB, CMF (Aldrich) e solvente. Foi utilizado o solvente orgânico diclorometano (CH_2Cl_2) (Vetec) com o objetivo de formar uma solução da mistura do PIC com o plastificante e controlar o tempo de secagem, durante a formação do *binder* [101]. Estes componentes foram homogeneizados a uma velocidade rotacional de 1500 rpm em frasco fechado durante 6 h pelo dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1, mostrado na Figura 18. O produto obtido tinha a capacidade de formar filmes *freestanding* de PANi EB e a PANi EB se encontrava dissolvida ou dispersa no meio, na forma de um líquido viscoso [12][101].

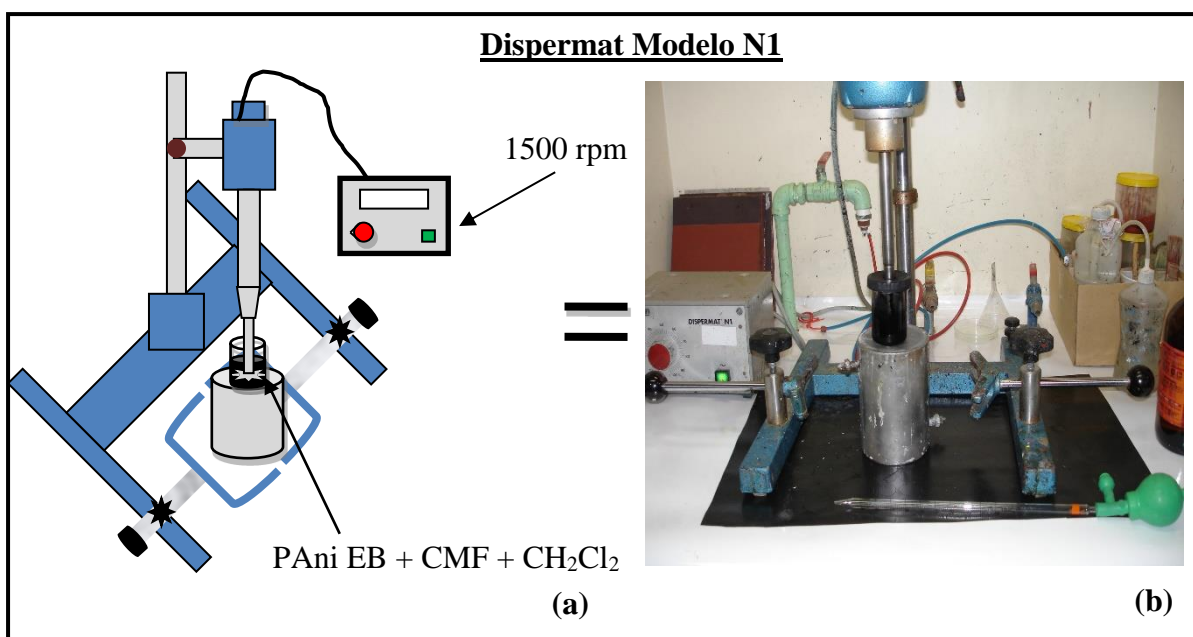


Figura 18 - (a) Representação esquemática da produção do *binder* de PANi EB; (b) Equipamento para produção do *binder* de PANi EB.

4.2 Preparação da Superfície Metálica

4.2.1 Substrato Metálico

O material metálico utilizado para aplicação de TI neste estudo são chapas de aço AISI 1010 laminadas a frio (Dova S.A.) (entre 0,08 a 0,13 % de C, entre 0,30 a 0,60 % de Mn, máximo de 0,03 % de P e máximo de 0,05 % de S) [16][105]. Os corpos de prova empregados são placas com dimensões de (1 x 25 x 50) mm e (1 x 50 x 100) mm. Também foram utilizadas chapas de Pt 99,99% de pureza, com dimensões de (1 x 25 x 50) mm.

As chapas metálicas de aço AISI 1010 não apresentam carepa ou qualquer outra forma de oxidação visível em sua superfície, sendo utilizado para a sua conservação um óleo protetor para impedir presença inicial de corrosão. Desta forma, as placas metálicas dispensam a realização do processo de decapagem (retirada da carepa), mas necessitam de um desengraxe para a retirada do óleo protetor. Este processo é descrito a seguir.

4.2.2 Desengraxe da Superfície Metálica

As peças de aço AISI 1010 e Pt, antes de serem recobertas de revestimento, passam pelo processo de desengraxe alcalino, com o uso do desengraxante comercial Saloclean 619L, que é composto de sais de sódio, emulsionantes, tensoativos não iônicos e umectantes. O objetivo deste processo é a limpeza das peças de aço, removendo da sua superfície óleos, graxas e outros contaminantes, a fim de obter uma superfície desengordurada.

As peças metálicas foram imersas na solução de Saloclean 619L, em concentração de 5% m/v, a uma temperatura de 45 °C, pelo período de 900 s. Posteriormente realizou-se a lavagem das peças com jatos de água deionizada e secagem com jato de ar à temperatura de 60 °C aproximadamente, conforme mostrado na Figura 19. As placas livres de impurezas foram destinadas à aplicação de TI e das tintas comerciais.

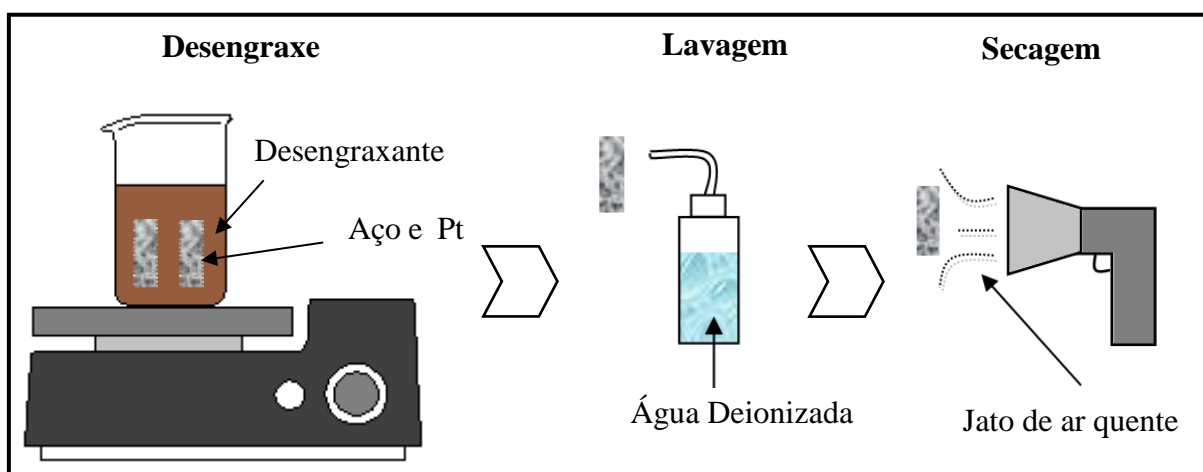


Figura 19 - Representação esquemática do processo de limpeza das placas de metálicas.

4.3 Formulação de TI

A produção de TI, composta por uma determinada concentração de *binder* de PAni EB adicionada a uma tinta comercial, tem como objetivo principal agregar uma resina com propriedades anticorrosivas à uma tinta comercial. Com isso, o *binder* de PAni EB foi misturado a três tintas comerciais de coloração branca, onde uma delas se caracteriza por não sofrer modificações químicas durante a formação do filme, sendo termoplástico acrílico de alto peso

molecular, cuja formação do filme ocorre simplesmente pela evaporação do solvente e as demais têm como características a formação de filme pelo processo de cura, também foi utilizada uma resina comercial sem a presença de pigmentos e carga, conforme Tabela 1:

Tabela 1 – Tintas e resina comercial utilizadas.

Resina Base	Abreviatura	Componente	Fabricante
Acrílica	TCA	Mono	Liko Tintas Industriais S.A.
Epóxi	TCE	Bi	Liko Tintas Industriais S.A.
Poliuretana	TCP	Bi	Renner Herrmann S.A.
Epóxi - sem pigmento ou carga	RCE	Mono	Araldite - Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda

Espera-se que com a mistura da PANi EB na forma de *binder* (PANi EB + plastificante + solvente) ocorra a incorporação da PANi EB compondo a resina da tinta resultante e não na forma de pigmento disperso.

As TI foram produzidas com adição de 1% (m/m) de *binder* de PANi EB. Em tentativas práticas de formulação de TI em concentrações de *binder* acima de 1%, as amostras de TI apresentaram dificuldade de obtenção de mistura homogênea do *binder* de PANi EB nas tintas comerciais. Já em menores concentrações, foi possível verificar em trabalhos prévios a baixa atuação anticorrosiva do *binder* [21][98]. A preparação da TI foi realizada com a mistura a partir de dois métodos:

- Moagem;
- Dispersão em alta velocidade.

O processo de moagem foi aplicado para a produção de três TI originadas de TCA, TCE e TCP, onde o *binder* de PANi EB foi adicionado nas concentrações de 1% (m/m) em relação à tinta comercial. O processo foi realizado com o auxílio do equipamento moinho de bolas DISPERMAT SL, contendo bolas de zircônio, na relação em massa de tinta/bolas de zircônio igual 1:2, a uma rotação de 1000 rpm, pelo período de 30 minutos, conforme mostrado na Figura 20.



Figura 20 - Equipamento moinho de bolas DISPERMAT SL.

A dispersão em alta rotação foi realizada para a produção de três TI de TCA, TCE e TCP, e *binder* de PAni EB nas concentrações de 1% (m/m) em relação a cada tinta comercial. O método de homogeneização foi realizado com o auxílio do dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1, com rotação de 1500 rpm pelo período de 2 h (Figura 18).

Foi produzida uma TI a partir da mistura da resina comercial epoxídica (RCE) monocomponente ARALDITE GZ 7071 sem adição de pigmento ou carga, a 1% de *binder* de PAni EB com uso de diclorometano como solvente. O objetivo desta nova TI é o de obter resultados sem uma possível interferência de variados componentes que constituem as tintas comerciais utilizadas, onde alguns destes poderiam mascarar a real atuação da PAni EB na proteção contra corrosão. Esta tinta foi denominada de TI de RCE. O equipamento utilizado para a produção desta TI foi o dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1, com rotação de 1500 rpm pelo período de 2 h.

4.3.1 Aplicação da TI

As TI e as TCA, TCE, TCP, foram aplicadas sobre chapas de aço AISI 1010 com o uso do método *dip coat* ou com uso de aplicadores, tendo como objetivo a produção de corpos de prova para a realização de ensaios eletroquímicos, medições de espessura e aderência. Para a caracterização físico-química e morfológica das tintas comerciais, TI produzidas e o filme de

PAni EB (*binder* de PAni EB, após o processo de secagem), as amostras foram aplicadas em placas de Petri, e removidas com espátula após a secagem ou cura.

As tintas comerciais (sem *binder* de PAni EB) e as TI (com *binder* de PAni EB + TCA ou TCP ou TCE) produzidos pelo método de moagem foram aplicadas sobre placas de aço carbono AISI 1010, a partir do método *dip coat*, com a utilização do equipamento *Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi*, mostrado na Figura 21, com velocidade de imersão de 10 mm.s^{-1} , com tempo de imersão de 30 s e velocidade de saída de 10 mm.s^{-1} . Posteriormente, as peças pintadas passaram pelo processo de secagem para evaporação do solvente ou cura, em temperatura ambiente pelo período de 48 h.



Figura 21 - Equipamento *Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi* utilizado para imersão de peças de aço AISI 1010, em TI e TCA, TCE e TCP.

As TI de TCA, TCE, TCP e RCE obtidas pelo processo de dispersão em alta rotação, e as TCA, TCE, TCP e RCE foram aplicadas sobre chapas de aço AISI 1010 e Pt com o uso de aplicador com espaçadores de 100 e 200 μm , com o auxílio do equipamento *Automatic Film Applicator* BYK-Gardner, mostrado na Figura 22, utilizando a velocidade de 250 mm.s^{-1} . Após os corpos de prova passaram pelo processo de secagem em temperatura ambiente ou cura pelo período de 48 h.

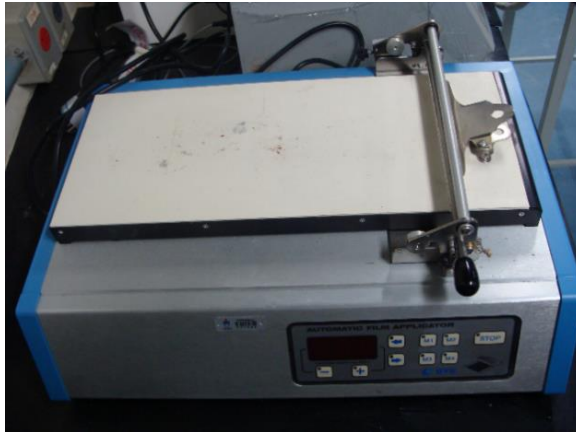


Figura 22 - Equipamento *Automatic Film Applicator* BYK-Gardner.

Para a caracterização físico-química e morfológica, as TI, TCA, TCE, TCP e filme de PAni EB também foram aplicados em placas de Petri, que após o processo de secagem ou cura a temperatura ambiente pelo período de 48 h, foram removidos com o uso de espátula.

Com isso a nomenclatura utilizada para definir os polímeros a serem descritos nos resultados deste trabalho são:

- *Binder* de PAni EB: produto viscoso obtido pela mistura de PAni EB, CMF e Diclorometano.
- Filme de PAni EB: filme obtido pela secagem do *binder* de PAni EB, por mais de 24 h. Quando não informado, a proporção em massa é de 1 de PAni EB para 2 de CMF.
- TI: mistura de uma das tintas comerciais (TCA, TCE e TCP) com 1% *binder* de PAni EB.
- TI MD: TI produzida pelo processo de moagem e aplicada pelo método de *dip coat*.
- TI DE: TI produzida pelo processo de dispersão em alta rotação e a aplicada com uso de espaçadores.
- TI de RCE: TI produzida pela mistura da resina comercial epoxídica monocomponente ARALDITE GZ 7071, sem adição de pigmento ou carga, a 1% de *binder* de PAni EB.

4.4 Caracterizações da TI

As caracterizações da TI e das tintas comerciais utilizadas foram realizadas em triplicatas por técnicas qualitativas e quantitativas tais como: medições de espessura e aderência, análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise por Espectroscopia Raman e análises por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X(EDS) (MEV/EDS).

As amostras de TI e as TCA, TCE, TCP e filme de PAni EB foram analisadas na forma de filmes. As tintas foram analisadas em duas configurações: *in situ* e *ex situ*, ou seja, o revestimento aplicado sobre o substrato metálico e por fragmentos de filmes extraídos por raspagem da superfície de placas de petri. A Tabela 2 apresenta a forma da amostra utilizada para cada tipo de análise.

Tabela 2 - Amostras de TI, TCA, TCE e TCP utilizadas para a caracterização.

Técnicas de Análise	TI		TCA		TCE		TCP		Filme de PAni EB	
	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>
Espessura		X		X		X		X		
Aderência		X		X		X		X		
FTIR	X		X		X		X		X	
Raman	X		X		X		X		X	
MO	X									
MEV/EDS	X		X		X		X			

Légenda: X – realização da análise; em branco – análise não realizada.

As análises de caracterização físico-químicas de TI foram avaliadas segundo seus métodos de produção e aplicação sobre o substrato metálico, conforme observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras de TI analisado segundo seu método de produção e aplicação sobre o aço AISI 1010.

Técnicas de Análise	Amostras de TI											
	Produção por Moagem			Aplicação por <i>Dip Coat</i>			Produção por Dispersão			Aplicação por Espaçadores		
	TCA	TCE	TCP	TCA	TCE	TCP	TCA	TCE	TCP	TCA	TCE	TCP
Espessura	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Aderência	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FTIR	X	X	X				X	X	X			
Raman	X	X	X				X	X	X			
MO	X	X	X				X	X	X			
MEV/EDS	X	X	X				X	X	X			

Legenda: X – realização da análise; em branco – análise não realizada.

4.4.1 Medições de Espessura do TI

As espessuras das películas de TI, TCA, TCE e TCP que revestem o aço AISI 1010 foram medidas (*in situ*) com o auxílio do equipamento Fischer modelo Dualscope MP20. Devido à possível variabilidade de espessura nas placas analisadas, principalmente as obtidas por *dip coating*, elas foram divididas em 3 áreas, conforme o esquema mostrado na Figura 23.

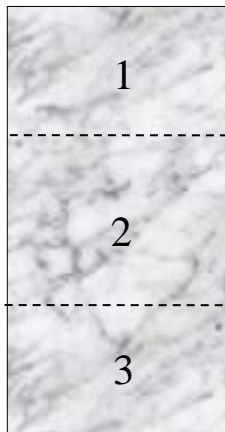


Figura 23 - Representação dos pontos em que foram tomadas as medidas de espessura do TI sobre as placas metálicas.

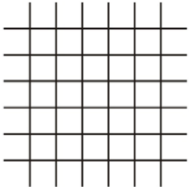
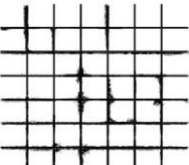
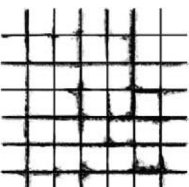
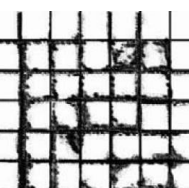
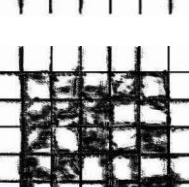
4.4.2 Avaliações de Aderência

As avaliações de aderência dos corpos de prova revestido de TI foram realizadas com o uso do método descrito na NBR 11.003 [106]. Com isso, às amostras com espessura menor de 70 μm é aplicado o método de corte em grade, onde a superfície pintada é submetida a um sistema de cortes retangulares entrecruzados que perfuram até o substrato metálico, com auxílio de um estilete afiado, formando assim uma grade contendo 25 quadrados de 1 mm x 1 mm. A partir disto, é aderido sobre a região da grade um adesivo, fita filamentosa 880 3M Scotch, que após sua adesão completa, sem a presença de bolhas de ar sobre a área demarcada, é removida em um movimento único e uniforme.

Conforme a NBR 11.003 [106], para as amostras com espessura de 70 μm ou mais é necessária a aplicação do corte em X, onde a superfície pintada é submetida a dois cortes que se interceptam ao meio, formando o menor ângulo entre 35° e 45°, devendo os cortes alcançar o substrato. Posteriormente é aderido à área dos cortes um adesivo (fita filamentosa 880 3M Scotch), e após sua adesão completa (sem a presença de bolhas de ar) é removido em um movimento único e uniforme.

Com isso, devem ser observadas visualmente as bordas dos cortes soltos ou descolados. O grau de aderência dos revestimentos foi atribuído de acordo com a área removida ou deslocada de tinta sobreposta ao substrato metálico, para amostras com menos de 70 μm , segundo a NBR 11.003 [106]. O grau de adesão varia de Gr0 (nenhuma área descolada) a Gr 4 (área descolada maior que 65%), conforme verificado na Tabela 4.


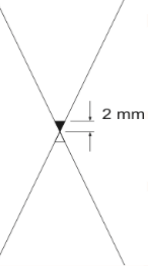
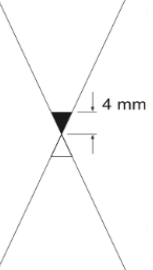
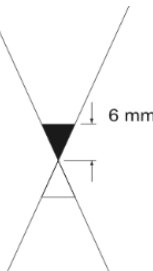
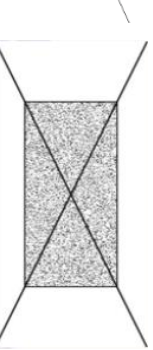
Tabela 4 – Classificação de aderência conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura menor que 70 μm .

Código	Figura
<p>Gr₀ Nenhuma área da película destacada</p>	
<p>Gr₁ Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada</p>	
<p>Gr₂ Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada</p>	
<p>Gr₃ Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada</p>	
<p>Gr₄ Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada</p>	

Fonte: Modificado da NBR 11.003 [106].

Para amostras com espessura de 70 (μm) ou mais, a qualificação da aderência dos revestimentos foi atribuída pela NBR 11.003 [106]. O grau de adesão varia de X0 (nenhum destacamento) a X4 (acima de 6 mm de destacamento), conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Classificação de aderência conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura igual ou maior que 70 μm .

Código	Figura
<p>X_0 Nenhum destacamento na intersecção</p>	
<p>X_1 Destacamento de 1 mm a 2mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	
<p>X_2 Destacamento acima de 2 mm até 4mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	
<p>X_3 Destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	
<p>X_4 Destacamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados na intersecção</p>	

Fonte: Modificado da NBR 11.003 [106].

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com a utilização do equipamento espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000, do Laboratório de Materiais Poliméricos – UFRGS. As amostras foram misturadas a 1% em KBr. Foram analisadas amostras de TI, TCA, TCE, e TCP e filme de PANi EB. Através desta análise buscou-se obter informações sobre o estado de oxidação da PANi e dos filmes e a possível interação da PANi com o plastificante e as resinas comerciais.

4.4.4 Espectroscopia Raman

O equipamento de Espectrometria Raman utilizado foi o espectrômetro Micro-Raman – Labram – *Horiba/Jobin Yvon* equipado de um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier, instalado no Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS. Foi utilizada a raia excitadora a 632,8 nm, proveniente de um laser de Hélio-Neônio ionizado Spectra-Physics modelo 165. Foram analisadas as amostras TI, TCA, TCE, e TCP e filme de PANi EB. A técnica Raman é complementar à FTIR, analisando a estrutura, o estado de oxidação e a possível interação da PANi com o plastificante e as resinas comerciais, sem a necessidade de prévia preparação das amostras.

4.4.5 Microscopia Ótica (MO)

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

4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS)

A verificação da morfologia superficial de TI, TCA, TCE, e TCP foi realizada pela técnica de MEV utilizando o microscópio JEOL 5800 operado em 10 keV, acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS) Noran, pertencentes ao Centro de Microscopia Eletrônica - UFRGS. A partir destes equipamentos foi possível realizar análises qualitativas e de morfologia superficial de superfície das amostras.

As amostras de tintas comerciais TCA, TCE e TCP, e todas as amostras de TI de MD (TCA, TCE e TCP) foram metalizadas com a pulverização de pó de Au nas suas superfícies. Já todas as amostras de TI de DE (TCA, TCE e TCP) foram metalizadas com a pulverização de pó de Pt nas suas superfícies. O uso de dois metais diferentes para a processo de metalização não interfere nos resultados obtidos, pois este processo é utilizado apenas para viabilizar o contato elétrico entre o feixe elétrons emitidos pelo equipamento e a superfície das amostras.

4.4.9 Estudos Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com no mínimo três repetições para cada tipo de amostra e técnica utilizada, sendo utilizado o equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 Ecochemie, apresentado na Figura 24a. Foram utilizadas três técnicas de ensaios eletroquímicos: Voltametria Cíclica (VC), Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os resultados obtidos foram tratados por meio de dois softwares:

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

Os ensaios eletroquímicos, conforme montagem mostrada na Figura 24b, foram conduzidos em solução aquosa de H_2SO_4 concentração de 2 molL^{-1} , em temperatura e aeração ambiente, sem agitação. Foram utilizadas células eletroquímicas convencionais de três eletrodos, onde o aço AISI 1010 e a Pt, após o processo de desengraxe, com ou sem revestimento (TI, TCA, TCE, TCP e RCE), foi usado como eletrodo de trabalho (ET), eletrodo

de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (Analion) como referência (ER) e fios de platina (99,99% Pt) como contra-eletródo (CE). Deve ser observado que todos os potenciais apresentados neste trabalho utilizaram como referência o eletródo de Ag/AgCl.

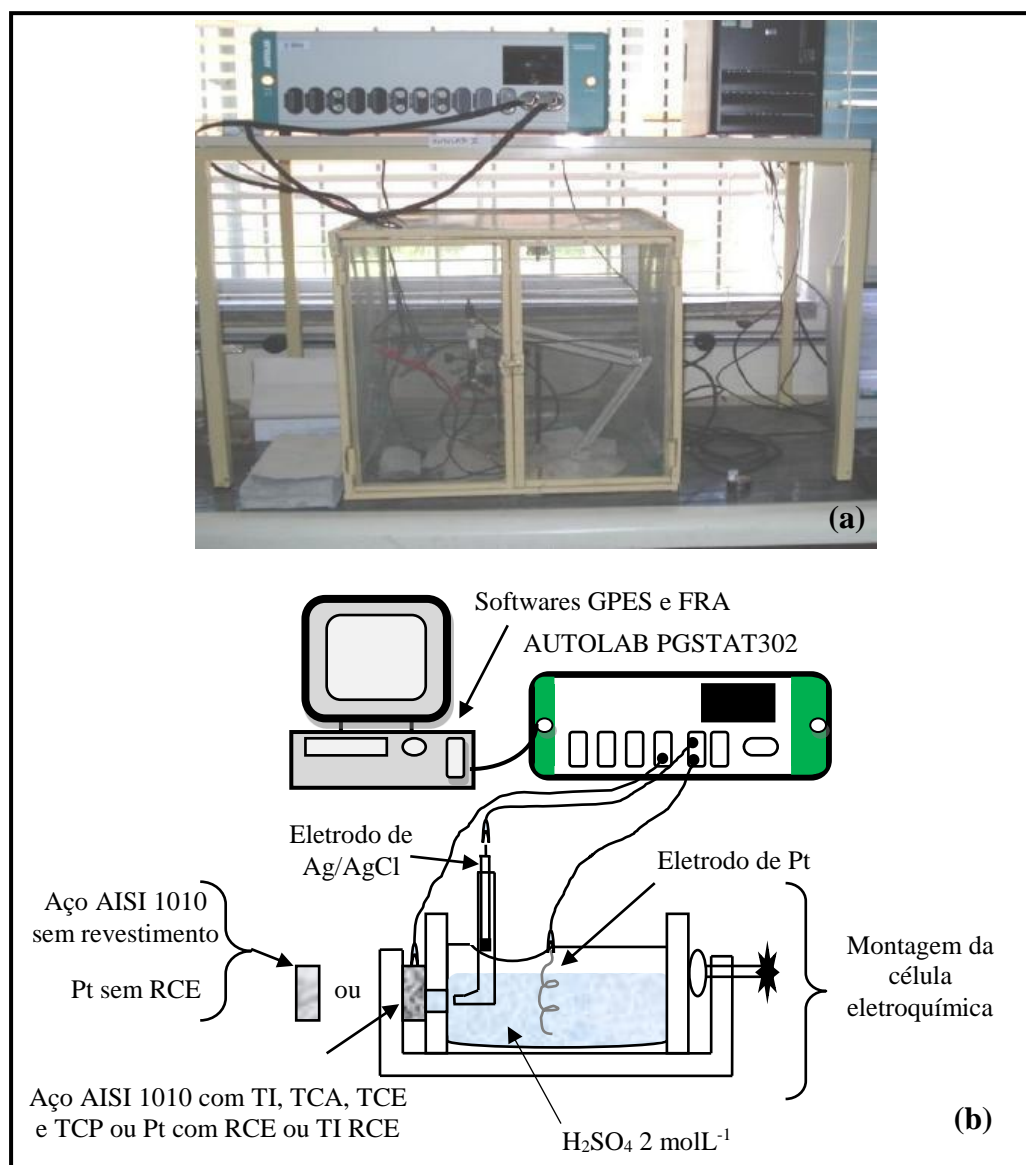


Figura 24 - (a) Imagem da montagem para os ensaios eletroquímicos e do potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 e (b) representação esquemática da montagem dos ensaios eletroquímicos.

O ER foi associado a um capilar de Luggin a uma distância em torno de 1 mm do ET, tendo o objetivo de diminuir a queda ôhmica produzida pelo eletrólito [1][17]. Destaca-se que o ET apresentou uma área exposta ao meio de $0,62 \text{ cm}^2$ e o CE, metal mais nobre e inerte, uma

área de 1,52 cm², o que induz a corrente com o ET, sem que o ER sofra alterações do fluxo de corrente que possam perturbar sua capacidade de medição.

Os ensaios eletroquímicos de avaliação de TI foram distribuídos e avaliados conforme seus métodos de produção e aplicação sobre o substrato metálico, conforme observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Amostras de TI submetidas a ensaios eletroquímicos.

Técnicas de Análise	Metal		Amostras de Tinta Inteligente						
			Produção por Moagem		Aplicação por Dip Coat	Produção por Dispersão		Aplicação por Espaçadores	
	Aço	Pt	TCA	TCE	TCP	TCA	TCE	TCP	RCE
VC	X	X							
OCP	X	X	X	X	X	X	X	X	X
EIE	X	X					X	X	X

4.4.9.1 Voltametria Cíclica (VC)

O método VC é uma técnica eletroquímica na qual são obtidas respostas a partir de curvas de corrente x potencial, em que o potencial é aplicado a um sistema de três eletrodos, presentes numa célula eletrolítica (Figura 24b), a uma velocidade constante no decorrer do tempo, dentro de uma faixa pré-determinada de potenciais, que dão origem a sinais de corrente eletroanalíticas, conforme o esquema na Figura 25. Com isso é medida a variação da corrente em função do potencial aplicado, o que resulta em gráfico chamado de voltamograma. As variações das correntes produzidas indicam reações de oxidação e/ou de redução de espécies eletroativas do sistema metal/solução e a produção de uma corrente capacitiva, resultante do carregamento da dupla camada elétrica deste sistema [16][106][106-108].

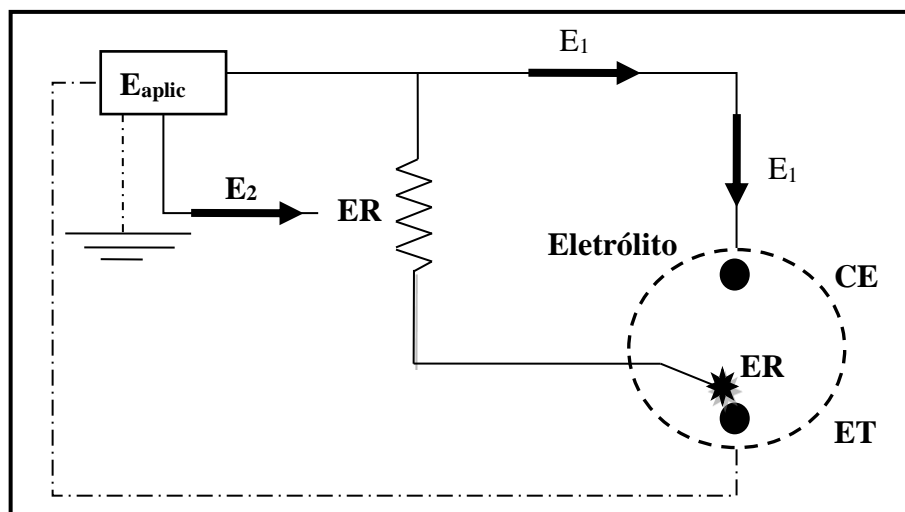


Figura 25 - Modelo simplificado do sistema potenciostático com três eletrodos.

A técnica envolve a variação linear de um potencial elétrico entre dois limites, a uma taxa específica, enquanto se monitora a corrente que se desenvolve em uma célula eletroquímica [109-111].

O ensaio eletroquímico foi utilizado para a obtenção de respostas sobre o ET exposto ao eletrólito, em que se possam identificar: a taxa de corrosão, o potencial de corrosão (E_{cor}), a corrente de corrosão (i_{cor}), a região de passivação do ET. Os ensaios de VC foram realizados sobre o ET sem revestimento, com a aplicação de duas varreduras de potencial (ida e volta), com amplitudes máximas, entre $-1,00$ e $+2,00$ $V_{Ag/AgCl}$ a uma velocidade 25 mVs^{-1} .

4.4.9.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O ensaio de OCP é uma técnica potenciométrica estacionária de ensaio eletroquímico, onde o potencial apresenta-se em função do tempo de exposição de um ET em um meio eletrolítico, sem a aplicação de potenciais externos. É medido o potencial do ET em relação ao ER em um sistema de dois eletrodos. As medidas de OCP realizadas foram submetidas a uma polarização inicial com a aplicação do potencial de $+1,00$ $V_{Ag/AgCl}$, por 5s, onde todas as placas metálicas revestidas foram monitoradas até o período de tempo que não se observou a atuação eletroquímica dos revestimentos analisados.

O metal e o filme de PANi EB obtido, antes de serem submetidos à medição de OCP, são expostos ao meio ambiente por um determinado tempo. Este intervalo de tempo de exposição pode ocasionar o processo de redução parcial ou total do PIC e a oxidação da superfície metálica. Se isso ocorre, não há PANi no estado oxidado e não é possível que o revestimento produzido atue como TI. Por isso foi aplicado durante 5 s um potencial externo (de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$) antes de se iniciar a medida do OCP, para que se possa analisar o processo de proteção anódica do metal revestido com filme de PANi no estado oxidado [98].

4.4.9.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE é um ensaio não estacionário que se baseia na aplicação de uma perturbação senoidal de potencial ou corrente de baixa amplitude a um sistema eletroquímico composto de três eletrodos (ER, ET, CE). A impedância (Z) é a capacidade de um circuito em resistir à passagem de corrente elétrica e está relacionada a um potencial (E) e uma corrente (I) em função do tempo (t), conforme a equação (2) [17][112][114].

$$E(t) = ZI(t) \quad (2)$$

O E e a I , ao serem estimulados em uma mesma fase (em relação ao tempo) sobre o sistema em análise, apresentam respostas relacionadas apenas à resistividade real do sistema (Z_r). Quando estes estímulos se apresentam em fases diferentes sobre o sistema, características indutivas e capacitivas podem aparecer, o que representaria em componente imaginário para a impedância ($-Z_i$). Com isso, a impedância, diferentemente da resistência, não é dependente da simultaneidade dos sinais de fases de potencial e corrente, mas sim da frequência com que estes estímulos se apresentam, com o intuito de observar a capacidade resistiva, capacitiva e indutiva do sistema em análise [17][112][114].

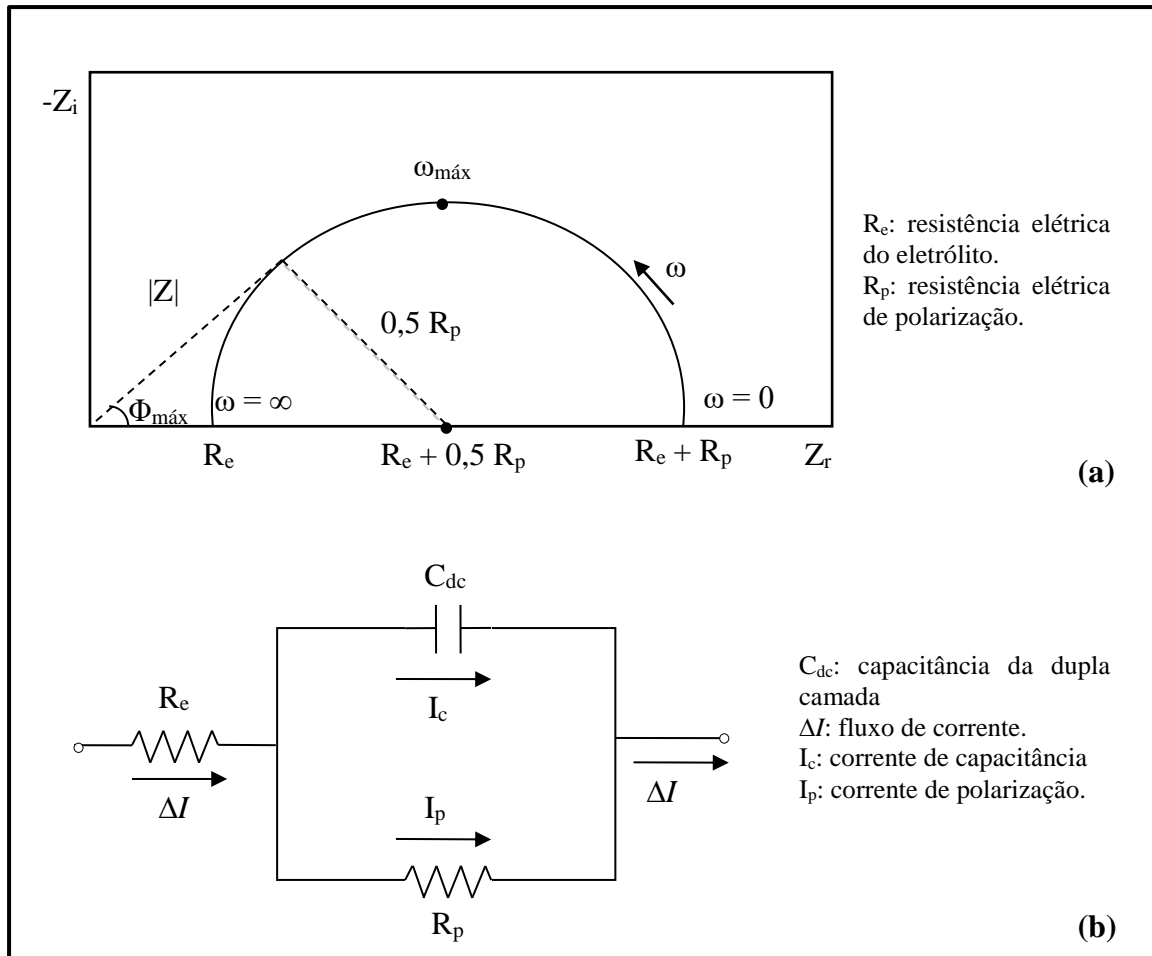


Figura 26 - Representações: (a) diagrama de Nyquist e (b) circuito elétrico de um processo corrosivo. Modificado de [17].

A EIE possui diversas formas de representação gráfica, sendo a mais utilizada a e utilizada neste trabalho é a representação por Diagrama de Nyquist, conforme mostrado na Figura 26a, onde os valores experimentais são representados pelo gráfico $-Z_i$ versus Z_r . Este diagrama pode representar análises de EIE de processos corrosivos, conforme o circuito elétrico mostrado na Figura 26b.

A representação de Nyquist consiste em um semicírculo de raio $0,5R_p$, com o centro em $R_e + 0,5R_p$, mostrado na Figura 26a. Os pontos que correspondem a baixos valores de velocidade angular (ω) estão próximos ao lado direito do semicírculo e o ponto $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual à $R_e + R_p$. Com o aumento dos valores de ω , os pontos passam a deslocar-se para a esquerda, podendo chegar ao ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e para valores tendendo a ∞ , o que representaria a aproximação do eixo Z_r no ponto R_e [17].

A técnica de EIE foi aplicada aos revestimentos orgânicos em estudo, durante e após os períodos em que o TI esteve atuando eletroquimicamente sobre o metal, até cessar os efeitos de passivação produzidos pelo revestimento.

Os ensaios de EIE foram realizados em dois intervalos de tempo pré-determinados, com o objetivo de observar o período em que a TI estivesse atuando sobre o metal, a partir do efeito de proteção anódica, e após o fim da passivação oferecida por este.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir dos métodos de caracterização propostos serão discutidos conforme o grau de interferência e relevância dos constituintes para a formação de TI, a capacidade da TI em formar filmes autossustentados e coesos passíveis de aplicação prática e da manutenção das propriedades eletroquímicas do PIC. Os resultados produzidos pelos ensaios eletroquímicos propostos são discutidos com o intuito de analisar a real capacidade das TI produzidas em atuarem na proteção anódica de metais passiváveis em ambientes agressivos onde estes metais podem ser passiváveis.

A formulação e aplicação da TI serão aspectos discutidos a seguir, observando as respostas obtidas na caracterização físico-química e de ensaios eletroquímicos das TI. Os métodos de moagem e aplicação sobre substrato metálico por imersão serão comparados com a formulação pelo método de dispersão em alta rotação e aplicação dos revestimentos orgânicos com o uso de espaçadores.

5.1 Caracterizações da TI

5.1.1 Medição de Espessura da TI

As medições de espessura das TI, TCA, TCE e TCP foram obtidas a partir da média de três amostras cada. As amostras da TCA aplicadas com uso de espaçador de 100 μm apresentaram uma espessura média a 53,68 μm com o desvio padrão de 4,36 μm , e todas as áreas analisadas apresentaram espessura dentro da região delimitada pelo desvio padrão. As amostras de TI MD de TCA apresentaram uma espessura média 47,8 μm com o desvio padrão de 3,07 μm . As amostras de TI DE de TCA aplicadas com o uso de espaçador de 100 μm , apresentaram uma espessura média 60,47 μm com o desvio padrão de 2,80 μm , conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Medições de espessura dos revestimentos TCA, TI MD e DE de TCA.

Revestimentos	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TCA	53,68	4,36
TI MD	47,80	3,07
TI DE	60,47	2,80

As amostras de TCE aplicadas com uso de espaçador de 200 μm , apresentaram uma espessura média a 178,43 μm com o desvio padrão de 34,67 μm . As amostras de TI MD de TCE apresentaram espessura média 345,35 μm com o desvio padrão de 34,88 μm . As amostras de TI DE de TCE aplicadas com o uso de espaçador de 200 μm , apresentaram uma espessura média 150,88 μm com o desvio padrão de 31,67 μm , conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8- Medições de espessura dos revestimentos TCE, TI MD e DE de TCE.

Revestimentos	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TCE	178,43	34,67
TI MD	345,35	34,88
TI DE	150,88	31,67

As amostras de TCP aplicadas com uso de espaçador de 100 μm , apresentaram uma espessura média a 63,97 μm com o desvio padrão de 12,73 μm . As amostras de TI MD de TCP apresentaram uma espessura média 62,26 μm com o desvio padrão de 12,39 μm . As amostras de TI DE de TCP aplicadas com o uso de espaçador de 100 μm , apresentaram uma espessura média 68,62 μm com o desvio padrão de 11,94 μm , conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Medições de espessura dos revestimentos TCP, TI MD e DE de TCP.

Revestimentos	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TCP	63,97	12,73
TI MD	62,26	12,39
TI DE	68,62	11,94

A partir dos resultados obtidos é possível observar que todas as amostras de TI originadas de TCA e TCP, independente do modo de produção e método de aplicação, apresentaram um aumento de espessura em relação às respectivas tintas comerciais. Este fator pode ser atribuído à incorporação do *binder* de PANi EB a estas tintas comerciais. Com referência às amostras de TI DE de TCE, este fator não foi observado, aspecto que pode ser atribuído ao uso de espaçadores com medidas máximas 200 μm , o que pode ter interferido na espessura da amostra. A baixa viscosidade da TCE misturada ao *binder* de PANi EB pode ter influenciado a amostra TI MD de TCE a apresentar um valor espessura quase 3 vezes maior que a amostra TI DE de TCE, ou seja, a ação gravitacional não influenciou significativamente na formação de um filme com espessura ao menos próxima ao da amostra aplicada com o uso de espaçadores.

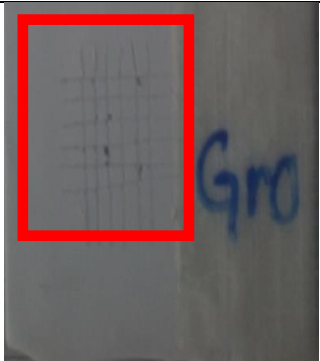


Outro fator a ser destacado é a diminuição do desvio padrão em todas as amostras de TI que foram aplicadas sobre aço AISI 1010 com uso de espaçadores em relação às amostras aplicadas pelo método *dip coat*. Isto pode ser atribuído à menor interferência da força gravitacional na distribuição do revestimento sobre o substrato metálico, aspecto que não é observado no método de aplicação *dip coat*, onde ocorre, geralmente, um significativo efeito de tensionamento do revestimento devido à força gravitacional, o que resulta em uma maior variação de espessura em áreas específicas do corpo de prova, como a parte superior possuir uma espessura menor a parte inferior da placa revestida [8]. A melhor distribuição da TI sobre o substrato metálico pode representar uma maior homogeneidade nos resultados a serem obtidos nos ensaios eletroquímicos de corrosão.

5.1.2 Medidas de Aderência

Conforme NBR 11.003 [106], as amostras de TI MD e TI DE produzidas a partir de TCA e TCP, apresentaram espessuras menores que 70 μm , o que indicou que as avaliações de aderência deveriam ser realizadas pelo método de corte em grade. As amostras de TI MD e TI DE produzidas a partir de TCE que apresentaram espessuras acima de 70 μm , foram submetidas ao método de corte em X.

Conforme observado na Tabela 10 (destacado no retângulo vermelho), as amostras de TCA e TI produzidas de TCA não apresentaram nenhuma área destacada (G_{r0}), independentemente do método de produção (moagem ou dispersão em alta rotação) e de aplicação (*dip coat* ou uso de espaçadores) utilizado. Este resultado permite afirmar que a adesão da TI produzida de TCA sobre o substrato metálico não sofre interferência devido ao modo de preparo e aplicação, conforme os processos propostos neste trabalho.

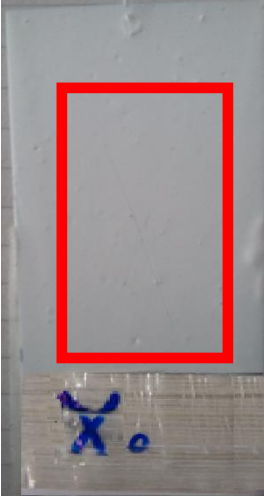
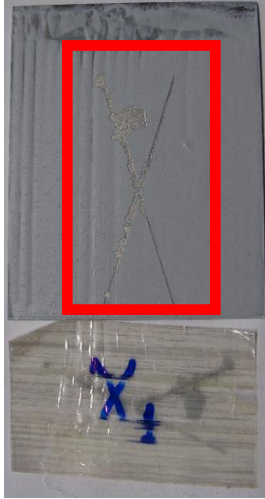
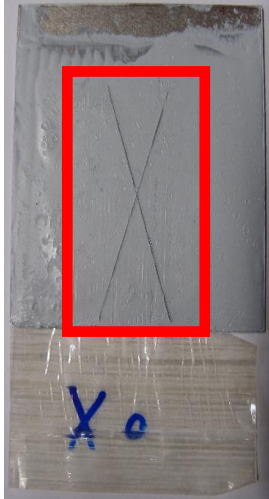
Tabela 10 – Avaliação de aderência das amostras TCA, TI MD e DE de TCA, conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura menor que 70 μm .

Amostras	TCA	TI MD de TCA	TI DE de TCA
Imagens (Códigos da NBR 11.003)			

As amostras de TI oriundas de TCE apresentaram diferentes resultados, onde os corpos de prova produzidos pelo processo de moagem e aplicados pelo método de *dip coat* apresentaram o destacamento de até 1 mm ao logo das incisões, representado pelo código X_1 . Já os corpos de prova de TCE e TI de TCE produzidos pelo processo de dispersão em alta rotação e aplicados com o uso de espaçadores, apresentaram resultados em que não foi


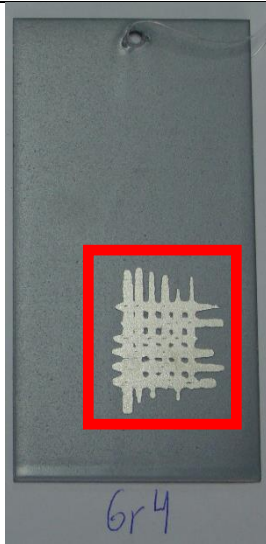
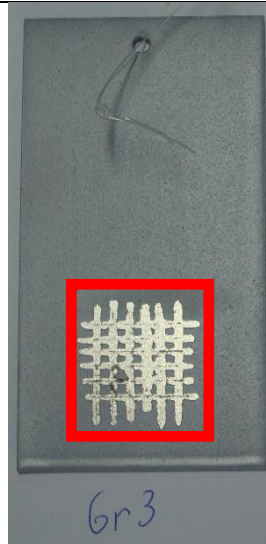
identificado o destacamento ao longo dos cortes, representado pelo código X₀. Com isso, é possível constatar que o método de produção e/ou de aplicação podem alterar as condições adesão da TI de TCE ao aço AISI 1010, conforme verificado na Tabela 11, destaques em vermelho.

Tabela 11 – Avaliação de aderência das amostras TCE, TI MD e DE de TCE, conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura igual ou maior que 70 µm.

Amostras	TCE	TI MD de TCE	TI DE de TCE
<p>Imagens (Códigos da NBR 11.003)</p>			

A Tabela 12 apresenta os resultados das amostras de TCP e TI formada com TCP, e foi possível verificar que as amostras de TCP e TI MD de TCP obtiveram o grau Gr₄, o que indica que o corpo de prova teve uma área de película destacada de cerca de 65 % da área quadriculada. A amostra TI DE de TCP apresentou o grau de adesão Gr₃, o que significa que foi removida cerca de 35 % da área quadriculada. Estes resultados indicam, concordando com os resultados de TI formada TCE, que o processo de produção e o método de aplicação podem interferir nas aderências no aço AISI 1010 da TI formada com TCP.

Tabela 12 – Avaliação de aderência das amostras TCP, TI MD e DE de TCP, conforme a NBR 11.003 [106], para amostras com espessura menor que 70 µm.

Amostras	TCP	TI MD de TCP	TI DE de TCP
Imagens (Códigos da NBR 11.003)			

Os resultados referentes às avaliações de aderência das TI indicam que para determinada tinta comercial, como a TCA, o modo de preparo e aplicação não interferem na adesão da tinta ao substrato metálico, aço AISI 1010. As amostras de TI geradas de TCE (MD e DE) e TCP (MD e DE), apresentam alterações na adesão do revestimento ao aço AISI 1010, que podem ser atribuídas aos processos de produção e aplicação das tintas. Além disto, os corpos de prova produzidos pelo processo de dispersão em alta rotação e aplicação pelo uso de espaçadores apresentaram resultados mais significativos que os corpos de prova produzidos por moagem e aplicados pelo método *dip coat*.

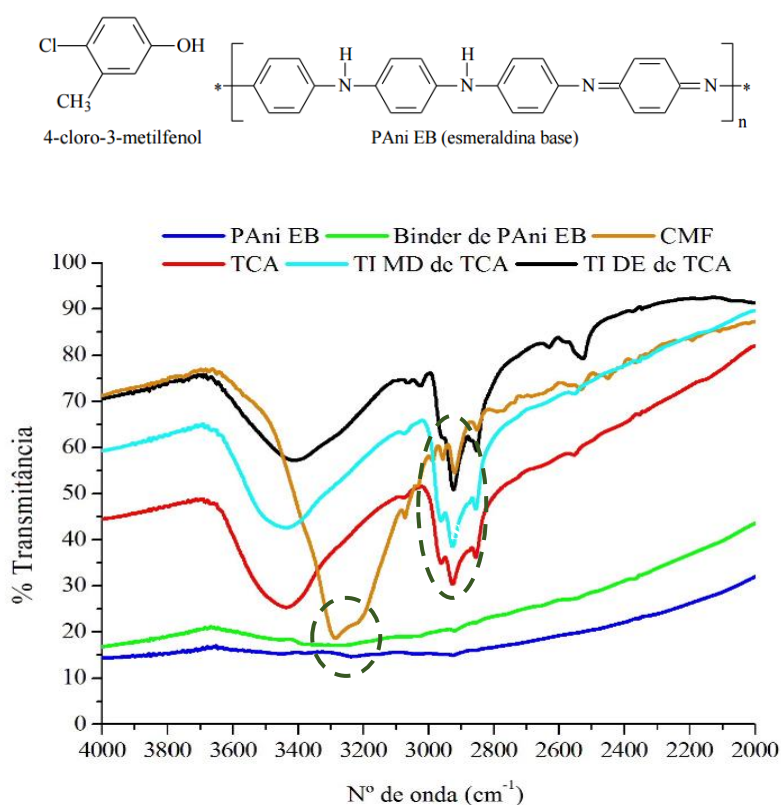
Os revestimentos TI MD de TCA, TI DE de TCA, TI DE de TCE obtiveram resultados que permitem equipará-los aos revestimentos orgânicos utilizados comercialmente, no que se refere ao grau de adesão.

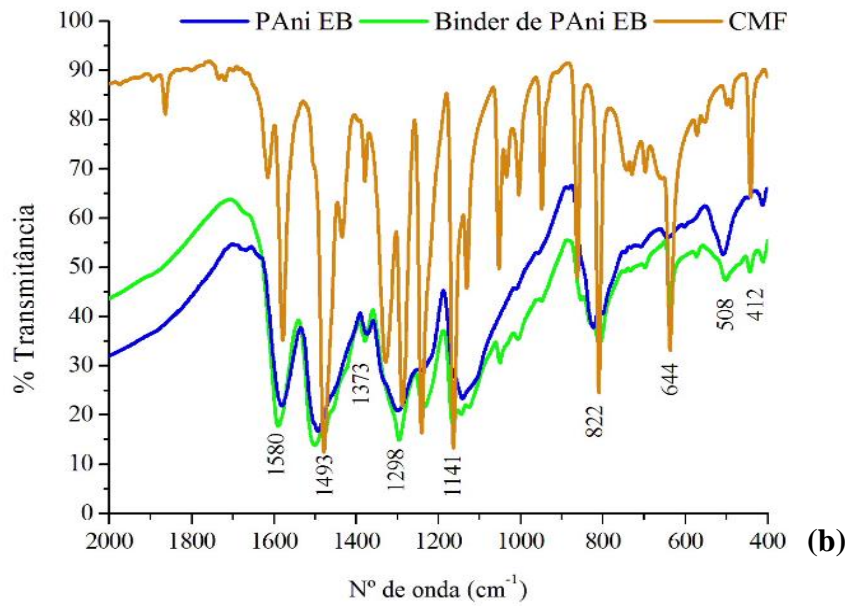
5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR tem a finalidade observar a possível interação estrutural química do *binder* de PAni EB com as tintas comerciais utilizadas para produção de TI. Os espectros de FTIR da PAni EB e do *binder* produzido à base de PAni EB, mostrados na Figura 27ab e Tabela

13, apresentam intensa banda em 1580 cm^{-1} que caracteriza elongações $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$ dos anéis quinóides e outra banda em 1493 cm^{-1} que está relacionada a vibrações de elongações $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$ dos anéis benzenóides. A proporção destes dois picos para a PAni EB corrobora para a hipótese de uma proporção aproximada de 50 % de unidades quinóides e 50 % de unidades benzenóides, características deste PIC [13]. A banda em 1373 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N na vizinhança do anel quinóide e benzenóide. A banda em 1298 cm^{-1} às amins primárias das terminações de cadeia e a banda a 1250 cm^{-1} é atribuída a vibrações de elongação das amins aromáticas secundárias. A banda em 1141 cm^{-1} é atribuída à deformação no plano de ligações $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q refere-se ao anel quinóide) e a banda de 822 cm^{-1} corresponde à deformação fora do plano das ligações C-H dos ciclos aromáticos substituídos em 1-4. A banda de 644 cm^{-1} é a atribuída a torções no anel aromático [3][12][56][113].

O espectro do plastificante CMF, observado na Figura 27a e Tabela 13, apresenta uma banda na região de 3300 cm^{-1} que é atribuída a elongações O-H, o pico na região de 2920 cm^{-1} está associado à deformação angular do metil $-\text{CH}_3$ ligado a anel aromático. A banda na região de 1200 cm^{-1} é atribuída a elongações C-O, e nas bandas 800 a 700 cm^{-1} é observado o estiramento do anel aromático com $-\text{Cl}$ [114-117].





Estrutura química geral de Resina Acrílica

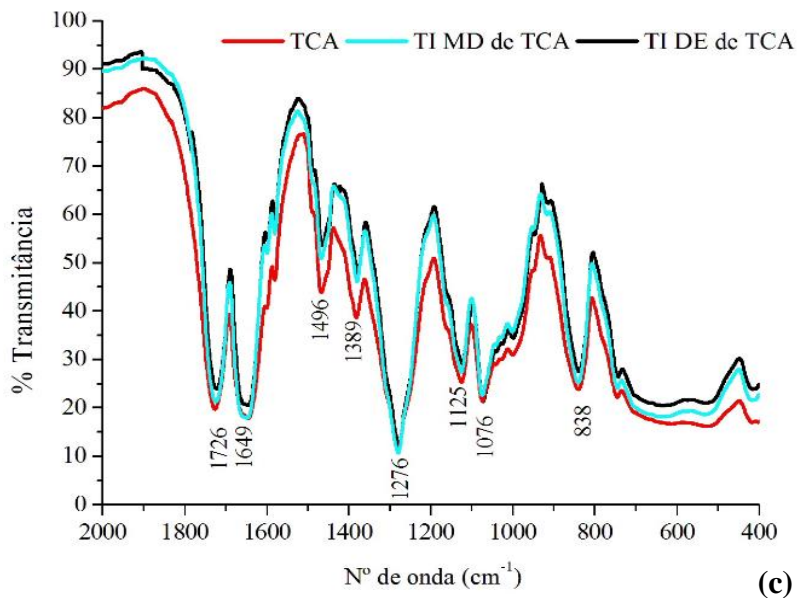
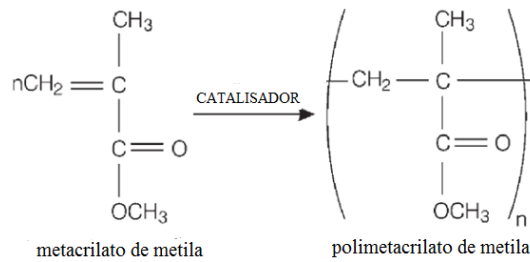


Figura 27 - Espectros de FTIR do (a) CMF, PA尼 EB e do *binder* de PA尼 EB, TCA, TI MD e DE de 4000 a 2000 cm^{-1} ; (b) CMF, PA尼 EB e do *binder* de PA尼 EB de 2000 a 400 cm^{-1} ; (c) TCA, TI MD e DE de 2000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 13 – FTIR para amostras de PAni EB, *binder* de PAni EB CMF, TCA, TI MD e DE.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Corresponde
PAni EB e Binder de PAni EB	1580	Elongações C=C _{aromáticos} dos anéis quinóides
	1493	Elongações C=C _{aromáticos} dos anéis benzenóides
	1373	Estiramento C-N
	1298	Aminas Primárias (-NH ₂)
	1250	Aminas aromáticas secundárias (-NH-)
	1141	Deformação no plano de ligações N=Q=N
	822	Deformação fora do plano das ligações C-H
	644	Torções no anel aromático
CMF	3300	Elongações O-H
	2920	Deformação angular do metil -CH ₃
	1200	Elongações C-O
	800 a 700	Estiramento do anel aromático com -Cl
TCA, TI MD e DE	3435	Elongação -OH
	3000 a 2800	Grupos metil -CH ₃
	1726	Elongações vibracionais assimétricos e simétricos
	1649	de ligações C=O
	1496	Torções nas ligações -CH ₂
	1389	Torções nas ligações -CH
	1125 e 1076	Alongamento de C-O-C
	911	Ligações de íons carbonato
838	Ligações C-H	

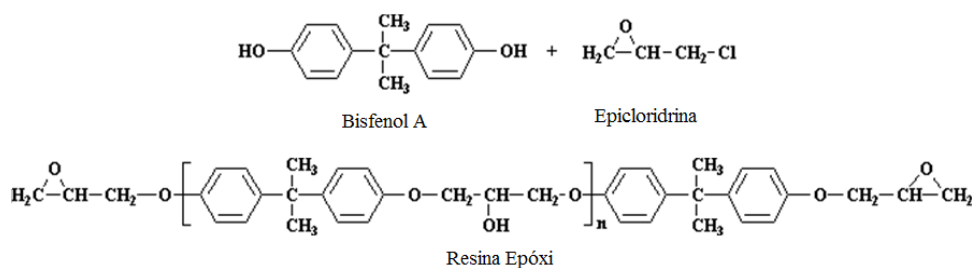
Conforme mostrado na Figura 27ac e Tabela 13, os espectros FTIR para TCA, TI MD e TI DE de TCA, apresentam uma banda de 3435 cm⁻¹ que é atribuída à elongação do grupo funcional -OH. As bandas de 3000 a 2800 cm⁻¹, representam a deformação e alongamentos vibracionais em grupos metil -CH₃. As amostras apresentaram espectros parecidos, com bandas na faixa de 1726 e 1649 cm⁻¹, que são atribuídas as elongações vibracionais assimétricos e simétricos de ligações C=O, as bandas na região de 1496 e 1389, indicam a presença de torções nas ligações de -CH₂ e -CH, respectivamente. As bandas na região de 1125 e 1076 cm⁻¹, representam a vibração de alongamento de C-O-C de ésteres acrílicos. A banda de 838 cm⁻¹ é atribuída a vibração de ligações C-H fora do plano da cadeia polimérica [117][118]. As bandas

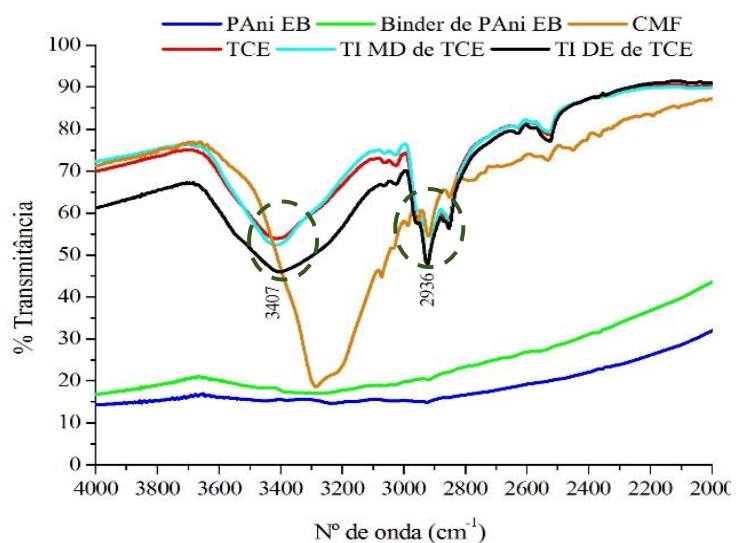
nas regiões de 3435, 1726, 1649 e 911 cm^{-1} , podem corresponder a possíveis ligações de íons carbonato, o que pode indicar a presença de carga na tinta [119].

Os espectros FTIR apresentados nas amostras TI MD e DE de TCA evidenciam que não há interferência da PANi EB na estrutura química da TCA, resultado que já era esperado, pois a formação de filmes de tintas acrílicas ocorre pelo processo de secagem, sem a necessidade de auxílio de agentes reticulantes. A dificuldade de observar uma improvável interação do *binder* com a TCA está associada à sua baixa concentração para a formação da TI. Este resultado permite indicar que a PANi EB não sofre alterações de suas características químicas ao ser misturado a TCA, mantendo assim suas propriedades eletroquímicas de interesse [116].

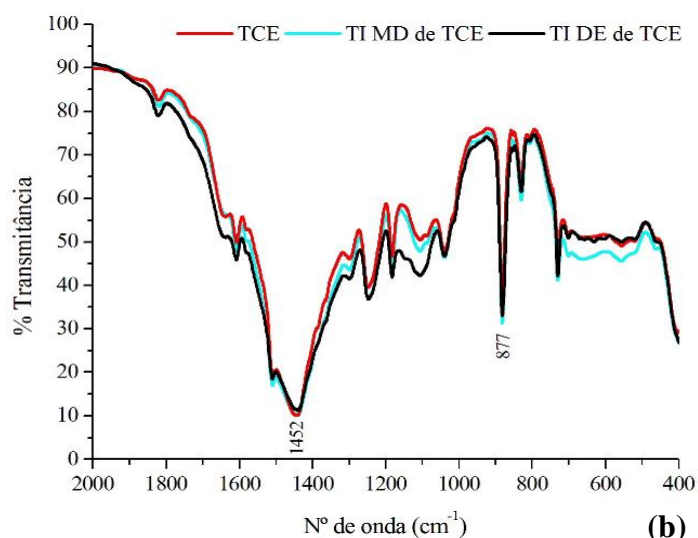
Conforme a Figura 28ab e Tabela 14, a análise FTIR para amostras de TCE, TI MD e TI DE de TCE apresentam bandas de absorção em 3407 cm^{-1} , o que é atribuído ao estiramento de amina secundária (N-H) em moléculas alifáticas contidas no agente de cura formador da tinta. As três amostras apresentaram picos de absorção em 2936 e 2888 cm^{-1} , atribuídos a estiramentos vibracionais de grupos metil ($-\text{CH}_3$), as bandas presentes em 1452 cm^{-1} estão relacionadas à elongação das ligações C=C nos núcleos aromáticos. As bandas de 1240 a 1063 cm^{-1} representam a vibração assimétrica de grupos éter (C-O-C) e os estiramentos das ligações C-C alifáticas. Os picos de absorção em 877 cm^{-1} indicam a vibração assimétrica do grupo epóxido. [11][49][113][118][120].

Estrutura química geral de Resina Epóxi





(a)



(b)

Figura 28 - Espectros de FTIR do (a) CMF, PAAni EB e do *binder* de PAAni EB, TCE, TI MD e DE de 4000 a 2000 cm^{-1} e; (b) TCE, TI MD e DE de 2000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 14 - FTIR para amostras de TCE, TI MD e DE.

Amostras	Bandas (cm^{-1})	Corresponde
TCE, TI MD e DE	3407	Estiramento de amina primária (N-H)
	2936 e 2888	Vibracionais de grupos metil (-CH ₃)
	1452	Elongação das ligações C=C
	1240	Vibração assimétrica de grupos éter (C-O-C)
	1063	Estiramentos da ligações C-C alifáticos
	877	Vibração assimétrica do grupo epóxido

As análises de FTIR para amostras de TI de TCE não permitem afirmar a existência de interação dos componentes do *binder* de PAni EB e a TCE, apesar da TCE bicomponente utilizada no estudo ter como característica para formação de filmes, a partir do processo de cura dos seus componentes. Devido aos espectros de absorção que caracterizam a presença de ligações químicas de grupos funcionais da PAni EB ou CMF, se encontrarem em regiões que também caracterizam a TCE, e associado à baixa concentração da PAni EB no *binder* e, deste na TI, não é possível afirmar que realmente há uma interação da tinta comercial e *binder*. Os espectros obtidos poderiam atribuir a uma possível ligação intermolecular entre o *binder* de PAni EB e TCE, em bandas de absorção de 1452 cm^{-1} que poderiam estar relacionadas a elongação das ligações C=C nos núcleos aromáticos que podem estar contido tanto no TCE como CMF + PAni EB, e a banda 877 cm^{-1} pode estar associada à vibração assimétrica do grupo epóxido da TCE e às elongações C-H (de anéis aromáticos) contidas no *binder* de PAni EB [120]. Outro fator que impede uma possível avaliação da presença da PAni EB é a sua baixa concentração no *binder*, e deste nas TI

Conforme a Figura 29ab e Tabela 15, a análise FTIR para amostras de TCP, TI MD e TI DE de TCP, apresentam picos de absorção na região 3412 cm^{-1} , que correspondem à elongação vibracional das ligações de aminas primárias aromática (NH), que podem estar presentes tanto nas cadeias poliméricas formadoras do TCP. As bandas em 2923 cm^{-1} e 2866 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos assimétrico e simétrico do grupo CH_2 , presentes em composto polióis da TCP. A presença de picos de absorção na região de 1744 cm^{-1} , estão associados a estiramentos vibracionais C=O presentes nos grupos uretânicos. As bandas em 1478 e 721 cm^{-1} correspondem ligações simples - CH_2 -, a banda em 1234 cm^{-1} caracteriza ligações simples de CO para a amostra de TCP. Os picos de absorção em 1081 e 878 cm^{-1} , indicam a presença de ligações C-H junto a anéis aromáticos [113][118][121][122].

Estrutura química geral de Resina Poliuretana

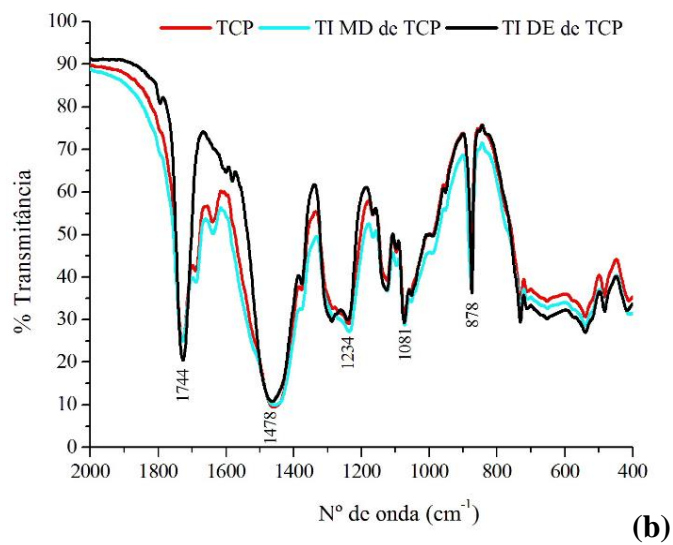
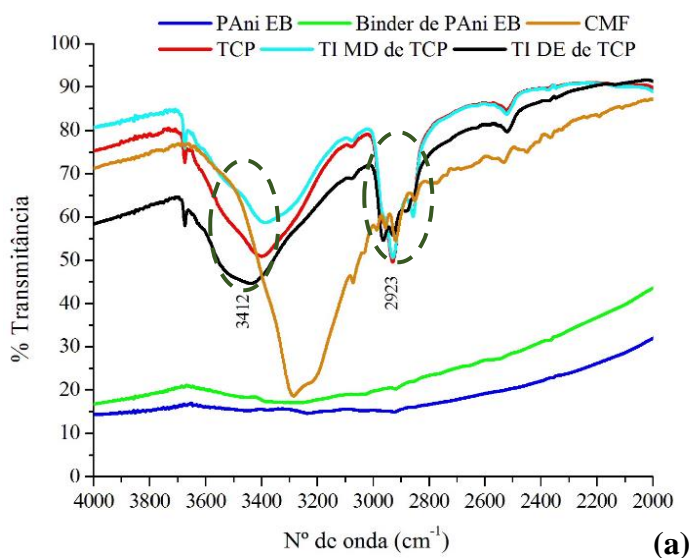
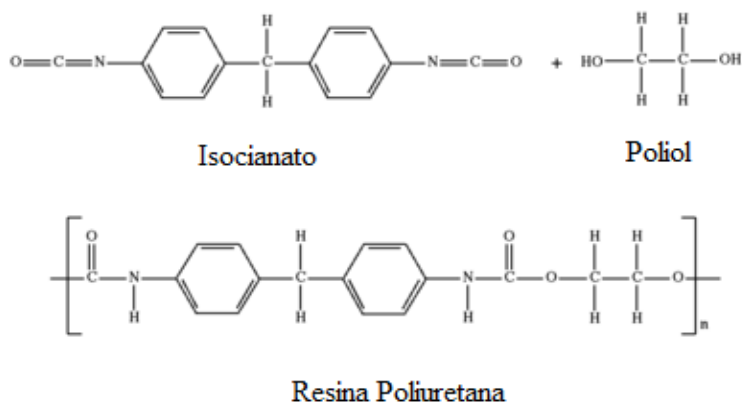


Figura 29 - Espectros de FTIR do (a) CMF, PANi EB e do *binder* de PANi EB, TCP, TI MD e DE de 4000 a 2000 cm^{-1} e; (b) TCP, TI MD e DE de 2000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 15 - FTIR para amostras de TCP, TI MD e DE.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Corresponde
TCP, TI MD e DE	3412	Elongações de amina primária (N-H)
	2923 e 2866	Estiramentos assimétrica e simétrica do grupo CH ₂
	1744	Estiramentos vibracionais C=O
	1478 e 721	Ligações simples -CH ₂ -
	1234	Ligações simples de CO
	1081 e 878	Ligações C-H junto a anéis aromáticos

Os resultados FTIR para amostras TI MD e TI DE de TCP, como as amostras de TI MD e TI DE de TCE, não permitem afirmar a existência de interação química do *binder* de PAni EB à TCE, pois os compostos e ligações químicas características do *binder* de PAni EB se apresentam em bandas de comprimento onda sobrepostas aos compostos químicos que identificam a TCP [120-122], fator que é maximizado pela baixa concentração no *binder*, e deste nas TI, o que dificulta a avaliação pela análise de FTIR para as TI de TCP.

Os espectros de absorção para amostras de TI de TCP apresentam bandas de comprimento de onda características de ligações de elementos químicos presentes nos componentes do *binder*, que também estão presentes na análise FTIR de TCP. Teoricamente as TCP bicomponente, como as utilizadas no estudo devem sofrer o processo de cura ou reticulação de seus componentes para formas filmes [100], o que na formação de TI intrinsecamente permitiria uma possível associação da TCP com o *binder* de PAni EB. Esta associação poderia ser atribuída aos picos de absorção de 1478 cm⁻¹ que são atribuídos às presenças de ligações simples - CH₂ -. A banda em 1234 cm⁻¹, atribuída a CO em TCP, poderia ser atribuída também a vibrações de alongação das aminas aromáticas secundárias da PAni EB contida no *binder* e a banda de 878 cm⁻¹, que corresponderia à deformação fora do plano das ligações C-H dos ciclos aromáticos tanto da matriz polimérica da TCP quanto da PAni EB e do CMF. Estas análises ficam comprometidas pela baixa concentração do *binder* de PAni EB contida nas TI de TCP.

Com isso os resultados das análises FTIR para amostras de TI produzidas por TCA não apresentam indícios de possíveis interações químicas do *binder* de PAni EB e a TCA, resultado que era esperado, pois a tinta comercial tem como propriedade formar filmes pela simples

evaporação do solvente sem a necessidade de um agente de reticulação. Nos casos das TCE e TCP que teoricamente possuem como propriedade a formação de filmes a partir do processo de reticulação ou cura de suas cadeias poliméricas, ao serem misturadas ao *binder* de PANi EB para a formação de TI poderiam apresentar em uma possível interação química do *binder* de PANi EB às tintas comerciais, resultado que não foi possível afirmar com nas análises FTIR obtidas. A presença de sobreposição de bandas que poderiam representar a interação ou não do CMF ou/e PANi EB com as tintas comerciais, associada a baixa concentração da PANi no *binder* e do próprio *binder* de PANi EB nas TI produzidas, agrava ainda mais esta incerteza.

5.1.4 Espectroscopia Raman

As amostras de PANi EB, do CMF e do *binder* de PANi EB foram analisadas por Espectroscopia Raman e os espectros estão apresentados na Figura 30 e Tabela 16. O espectro do *binder* se mostra semelhante a um típico espectro de PANi EB, onde se observa a banda em 1628 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-C do anel benzenóide e outra banda em 1588 cm^{-1} , correspondente à elongação C=C do anel quinóide. As bandas a 1492 e 1465 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=N da PANi oxidada, a banda 1412 cm^{-1} ao estiramento C-C do anel quinóide, a banda a 1218 cm^{-1} ao estiramento C-N e a deformação C-H quinóide aparece em 1165 cm^{-1} [119][123].

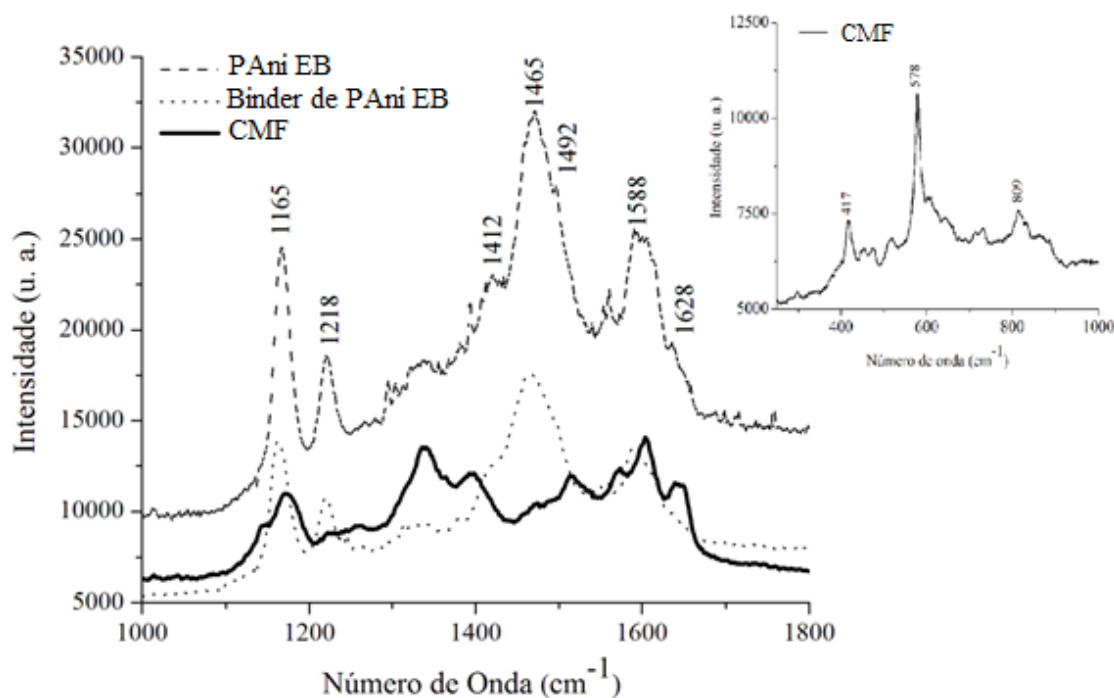


Figura 30 - Espectro Raman da PANi EB, do *binder* de PANi EB e do CMF.

Tabela 16 – Espectroscopia Raman para amostras de PANi EB, *Binder* de PANi EB e CMF.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Corresponde
PAni EB e <i>Binder</i> de PANi EB	1628	Estiramento C-C do anel benzenóide
	1588	Elongação C=C do anel quinóide
	1492 e 1465	Estiramento C=N da PANi oxidada
	1412	Estiramento C-C do anel quinóide
	1218	Estiramento C-N
	1165	Deformação C-H quinóide
CMF	1390	Estiramento angular -CH ₃
	1340	Deformações axiais das ligações C-O
	400 a 800	Ligações C-Cl e C-O

Conforme mostrado na Figura 30 e Tabela 16, o CMF possui determinados picos similares aos da PANi EB, devido à molécula possuir característica aromática. A diferenciação das amostras ocorre com a presença de bandas na região de 400 a 800 cm⁻¹, que caracterizam a presença de ligações C-Cl e C-O. A banda na região de 1340 cm⁻¹ é atribuída às deformações

axiais das ligações C–O que são associadas ao anel aromático e a banda 1390 cm^{-1} é atribuída ao estiramento angular $-\text{CH}_3$ [118].

As análises Raman da PANi EB e do *binder* de PANi EB, mostradas na Figura 30 e Tabela 16, apresentam bandas similares, já descritas anteriormente e que caracterizam a PANi na forma oxidada e não protonada (não condutora), a PANi EB. Conforme Quillard [124] e outros pesquisadores [18][125], o estado reduzido da PANi está relacionado com as mudanças conformacionais que ocorrem nos anéis quinóides e benzenóides, que são atribuídas a alterações nas bandas de 1588 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} do estado oxidado da PANi, algo que não se apresenta na Figura 30. Para o caso da PANi se apresentar no estado protonado, o espectro Raman deveria possuir uma banda na região de 1300 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} , o que caracterizaria o estiramento quinônico C-N⁺ que é atribuída à forma protonada do PIC, fato que não se observa no filme de PANi EB [118][123][126]. Com os espectros obtidos é possível afirmar que a PANi EB presente no *binder* se mantém no estado oxidado.

Com isso foi possível observar que o CMF não atua na redução ou protonação da PANi presente no *binder* produzido. O plastificante não induz alteração no estado oxidado e isolante da PANi EB, o que é condição necessária para a sua futura utilização como componente de algum revestimento protetor que promova o efeito de proteção anódica em metais passiváveis, e associado ao efeito barreira produzido pelo revestimento [101].

A análise de Raman para as amostras de TCA, TI MD e TI DE de TCA, mostrados na Figura 31 e Tabela 17, apresentam espectros semelhantes na região de 1040 cm^{-1} , que é atribuído ligações CCO, o pico de intensidade na região de 1165 cm^{-1} que estão corresponde a presença de grupos $-\text{CH}_3$ contidos na matriz polimérica da TCA. As bandas na região de 1286 cm^{-1} , correspondem aos grupos $-\text{OH}$ que podem ser atribuídos à carga presente na tinta comercial. As três amostras apresentam bandas na região de 1599 cm^{-1} que caracterizam a presença do grupo carboxila (COO-) e os picos de intensidade em 1738 cm^{-1} que indica a presença de grupos ésteres [127][128].

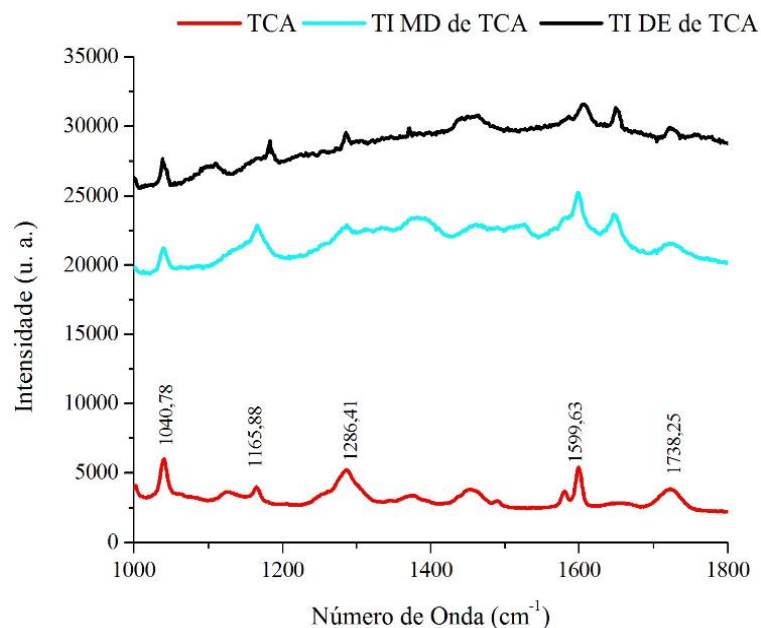


Figura 31 - Espectro Raman da TCA, TI MD e TI DE de TCA.

Tabela 17 - Espectroscopia Raman para amostras de TCA, TI MD e DE.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Corresponde
TCA	1040	Ligações CCO
	1165	Grupos -CH ₃
	1286	Grupos -OH
	1599	Grupo carboxila (COO-)
	1738	Grupos ésteres
TI MD e DE	1040	Ligações CCO
	1165	Grupos -CH ₃
	1286	Grupos -OH
	1599	Grupo carboxila (COO-)
	1647	Ligações C=C
	1738	Grupos ésteres

Os espectros obtidos para as amostras de TI MD e TI DE de TCA possuem a banda 1647,87 cm⁻¹ que se diferencia da amostra de TCA, esta pode ser atribuída à presença de ligações C=C, existentes tanto no CMF quanto no *binder* de PAni EB[127][128]. Com isso é possível afirmar que a presença do *binder* de PAni EB para a formação de TI de TCA não

produz novas ligações intermoleculares entre a matriz polimérica da TCA e o *binder* de PANi EB, uma vez que a tinta comercial e o *binder* de PANi EB tem como propriedade a formação de filmes apenas pelo processo de evaporação do solvente.

Conforme mostrado na Figura 32 e Tabela 18, as amostras TCE, TI MD e TI DE de TCE apresentaram espectros semelhantes, com a presença de banda na região 1097 cm^{-1} que pode ser atribuída aos grupos $-\text{CH}_2-$ que estão presentes na TCE. Os picos de intensidade em 1184 cm^{-1} correspondem a grupos glicidila alifática (COC) característicos de resinas epoxídicas, mas para as amostras TI pode ser atribuída também a ligações C-N da PANi EB. As bandas na região de 1441 cm^{-1} são atribuídas à presença de grupos OH da TCE, e para amostras de TI pode ser associada a ligações C-N do *binder* de PANi EB. As bandas em 1603 cm^{-1} representam a presença de ligações C=C existente em anéis aromáticos da TCA para as três amostras [127-129].

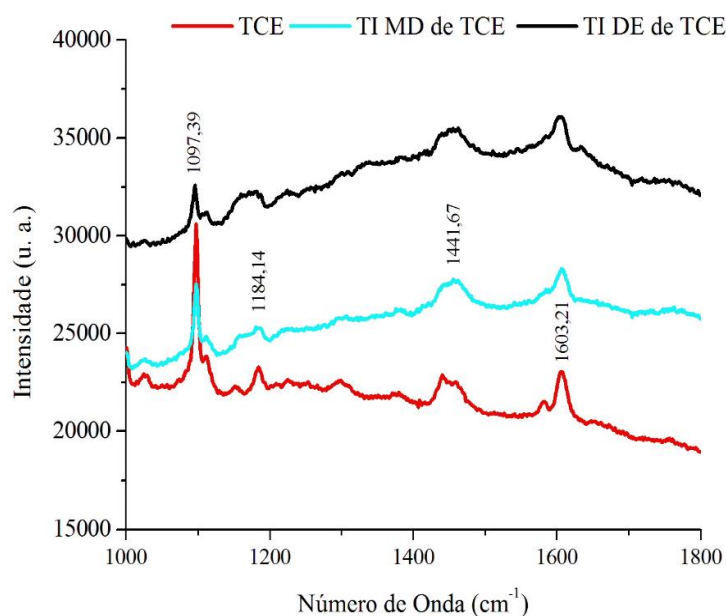


Figura 32 - Espectro Raman da TCE, TI MD e TI DE de TCE.

Tabela 18 - Espectroscopia Raman para amostras de TCA, TI MD e DE.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Corresponde
TCE, TI MD e DE	1097	Grupos -CH ₂ -
	1184	Grupos glicidila alifática (COC) ou ligações C-N
	1441	Grupos OH ou ligações C-N
	1603	Ligações C=C

As análises Raman para as amostras TI MD e TI DE de TCE não apresentaram explicitamente espectros que indiquem que a presença da *binder* de PAni na TCE modifique as características estruturais da cadeia polimérica da PAni EB, pois alguns picos de intensidade de caracterizam a presença do *binder* de PAni EB se sobrepõe aos de ligações características da TCE, que associado à baixa concentração do *binder* de PAni EB à TCE para a formação das TI, dificulta uma identificação de interação química do *binder* de PAni EB e a TCE.

A análise de Espectroscopia Raman para as amostras de TCP, TI MD e TI DE de TCP, mostrados na Figura 33 e Tabela 19, apresentaram espectros similares, onde a presença de bandas na região de 1039 cm⁻¹ que é atribuído ligações CCO, o pico de intensidade 1085 cm⁻¹ é associado a ligações -CH₂ da TCP. As bandas na região de 1166 cm⁻¹ são atribuídas à presença de ligações CN que pode estar contida na matriz de TCP com grupos uretânicos ou na cadeia polimérica do *binder* de PAni EB. Os picos de intensidade 1306 cm⁻¹ correspondem a estiramentos de ligações COC, as bandas de 1394 e 1438 cm⁻¹ estão associadas à presença de grupos hidroxila da TCP, as bandas na região de 1601 e 1725 cm⁻¹ são atribuídas às ligações COO características da TCP. As amostras de TI MD e TI DE de TCP apresentam bandas na região 1646 cm⁻¹ que podem ser atribuídas ao estiramento C-C do anel aromático existente na PAni EB [125][127].

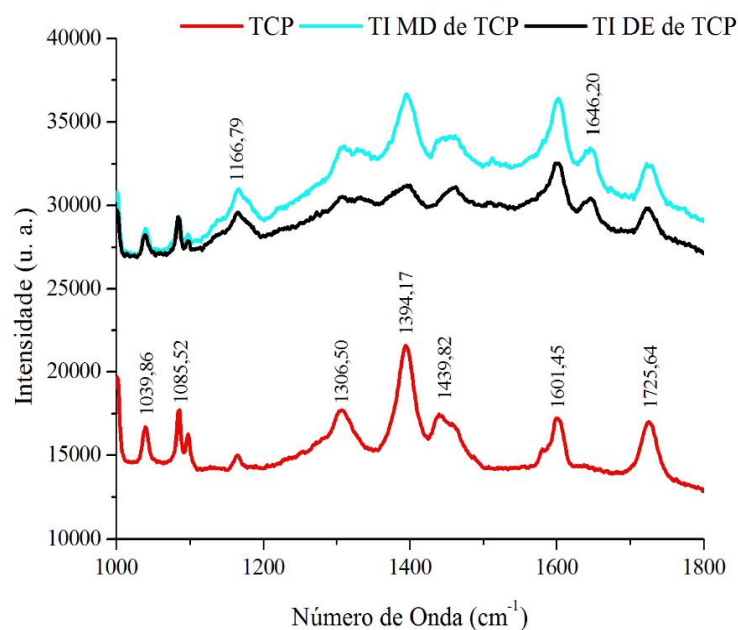


Figura 33 - Espectro Raman da TCP, TI MD e TI DE de TCP.

Tabela 19 - Espectroscopia Raman para amostras de TCA, TI MD e DE.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Corresponde
TCP	1039	Ligações CCO
	1085	Ligações -CH ₂
	1166	Ligações CN
	1306	Ligações COC
	1394 e 1438	Grupos hidroxila (OH-)
	1601 e 1725	Ligações COO
TI MD e DE	1039	Ligações CCO
	1085	Ligações -CH ₂
	1166	Ligações CN
	1306	Ligações COC
	1394 e 1438	Grupos hidroxila (OH-)
	1601 e 1725	Ligações COO
	1039	Ligações CCO
1646	Estiramento C-C do anel aromático	

Os resultados da caracterização por Espectroscopia Raman das amostras TCP, TI MD e TI DE de TCP, permitem indicar que há uma possível interação do *binder* de PANi EB com a matriz polimérica da TCP para formulação de TI, a partir da agregação da banda 1646 cm^{-1} que caracteriza o anel benzenóide presente na PANi EB.

As análises de Espectroscopia Raman utilizadas para caracterização físico-química das amostras de TI MD e DE de TCA, TCE e TCP, apresentaram resultados que indicam uma possível interferência na produção por moagem e dispersão em alta rotação da TI de TCA, devido à presença de bandas nos espectros da TI não existentes na amostra de TCA. Os espectros obtidos para amostras de TI de TCE representam uma possível interação da TI e da TCE, pois não é possível identificar explicitamente as bandas características do *binder* de PANi EB na matriz de TCE. As amostras de TI de TCP apresentaram a inclusão de uma banda característica da presença da PANi, resultado pode ser atribuído uma possível interação química do *binder* de PANi EB e TCP. Os resultados da Espectroscopia Raman nas amostras propostas não possibilitaram a identificação de uma possível interferência das tintas comerciais (TCA, TCE e TCP) no estado oxidado e não condutor da PANi, devido à variabilidade química dos componentes que constituem uma tinta comercial.

5.1.5 Caracterização Morfológica por MO

As análises morfológicas de MO foram realizadas em amostras de TI oriundas da adição de 1% de *binder* de PANi EB em TCA, TCE e TCP, respectivamente. As três tintas comerciais utilizadas para a produção das TI possuíam coloração branca, com o objetivo de permitir melhor observar a distribuição e dispersão do *binder* de PANi EB, de coloração escura, na formação da TI.

As Figuras 34ab mostram micrografias da amostra TI MD de TCA nas perspectivas de superfície (a) e de seção transversal (b), com ampliação de 400 vezes. As imagens apresentam aglomerados desconexos de coloração preta no interior da matriz polimérica da TCA. Estas regiões escuras destacadas com círculo tracejado são atribuídas a presença *binder* de PANi EB que possui coloração preta. Este resultado mostra que não há uma incorporação total da PANi

como resina na tinta produzida, ficando parte dela ainda na forma de pigmento, como mostrado no esquema da Figura 13.

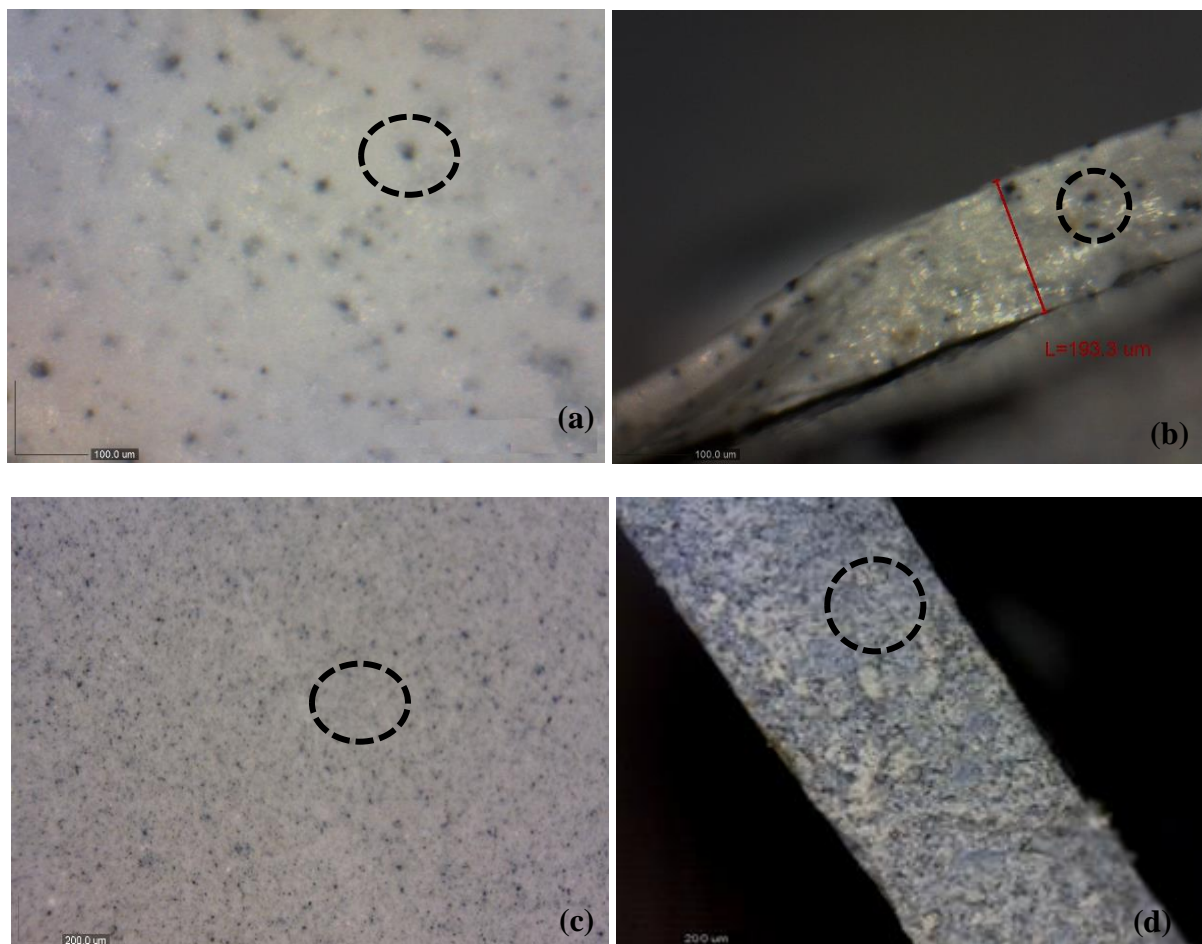


Figura 34 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TI MD, e (c) superfície e (d) seção transversal de TI DE de TCA.

As Figuras 34cd mostram imagens da amostra de TI DE de TCA na perspectiva de superfície e seção transversal com ampliação de 400 vezes. Para esta tinta temos uma dispersão maior do *binder* de PANi EB em relação a amostra de TI MD de TCA, mas também não se observa solubilização total da PANi na tinta produzida, apenas uma melhor dispersão da parte que ficou insolúvel.

Este resultado se aproxima da teoria proposta na Figura 14, onde o *binder* de PANi EB deveria estar dissolvido na matriz polimérica de uma tinta comercial, de modo a permitir o contato físico das cadeiras poliméricas da PANi EB, e seu contato com o meio e o metal a ser protegido, para potencializar o processo de proteção anódica.

As micrografias da amostra de TI MD de TCE nas perspectivas de superfície (a) e de seção transversal (b), com ampliação de 400 vezes, mostradas nas Figuras 35ab também apresentam pontos escuros com características de aglomeração de *binder* de PAni EB. Este resultado indica que a dissolução do *binder* de PAni EB não ocorreu em toda a TCE, o que não permite o contato físico máximo das cadeiras poliméricas da PAni EB, se apresentando como uma fase intermediária das representações mostradas nas Figuras 13 e 14.

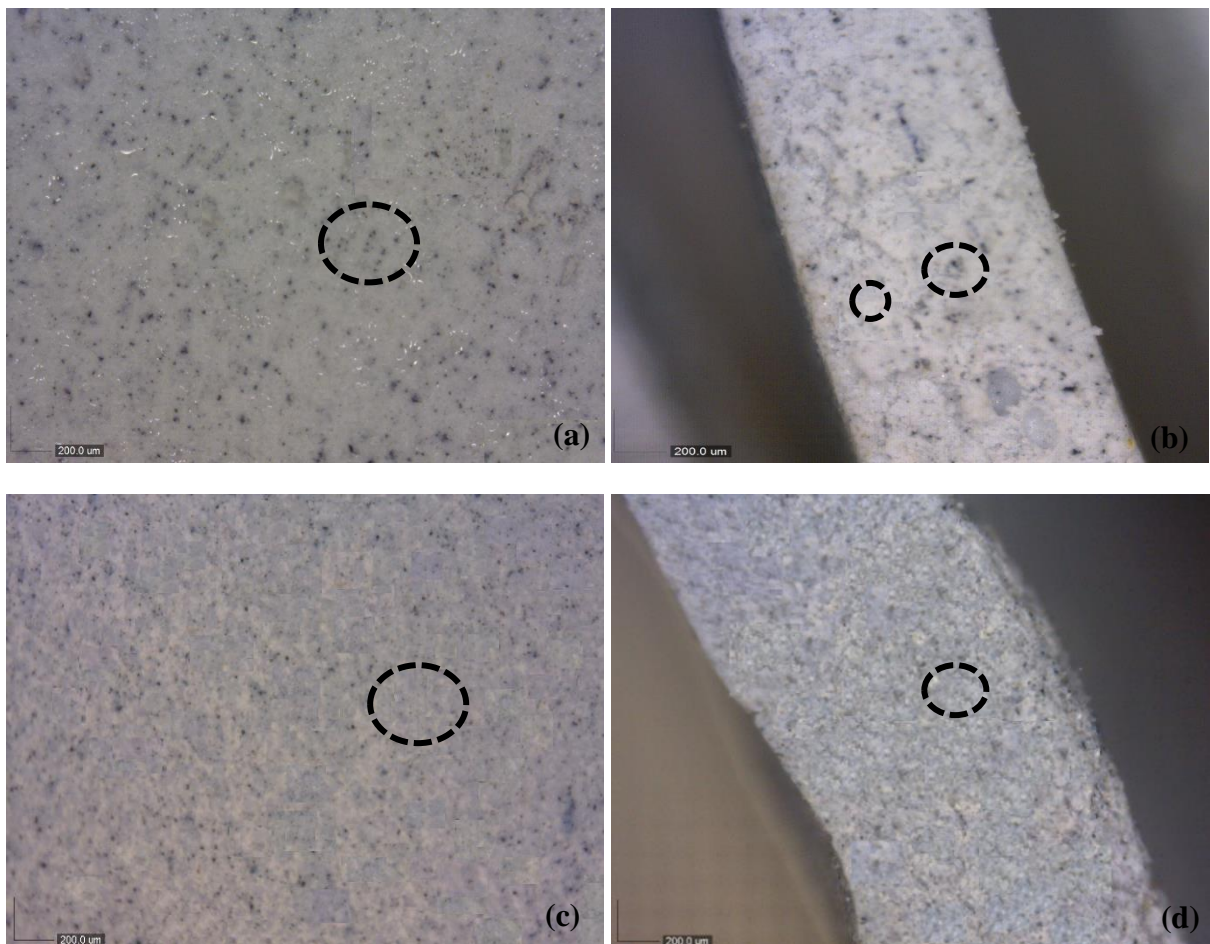


Figura 35 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TI MD, e (c) superfície e (d) seção transversal de TI DE de TCE.

As Figuras 35cd mostram imagens da amostra de TI DE de TCE na perspectiva de superfície e seção transversal, com ampliação de 400 vezes, onde a imagem de superfície apresenta ainda pontos pretos em analogia a imagem de superfície de TI DE de TCE, mas com ramificação de coloração acinzentadas dispersa de forma homogênea na matriz polimérica branca, aspecto que é confirmado na imagem de seção transversal. Com isso é possível observar

uma dissolução maior do *binder* de PANi EB ao longo da matriz polimérica da TCE, em relação à amostra TI MD de TCE, mas ainda se verifica uma dispersão da PANi EB na forma de pigmento na TCE, ou seja, não há a solubilização total da PANi EB na tinta produzida, apenas uma dispersão maior dos aglomerados do *binder* de PANi EB na amostra de TI MD, o indica uma fase híbrida das representações propostas e mostradas nas Figuras 13 e 14.

As micrografias da amostra de TI MD de TCP nas perspectivas de superfície (a) e de seção transversal (b), com ampliação de 300 vezes, verificada na Figura 36ab, mostram pontos escuros com características da presença de aglomerados atribuídos ao *binder* de PANi EB, mas com algumas ramificações acinzentadas em áreas adjacentes aos pontos escuros. Na imagem de seção transversal da amostra, é possível verificar que há a presença de ramificações próxima aos pontos negros e alguns espaços em branco em que não há indícios de *binder* de PANi EB. Este resultado indica que a dissolução do *binder* ocorreu em uma fase intermediária das Figuras 13 e 14.

As Figuras 36cd mostram imagens da amostra de TI DE de TCP na perspectiva de superfície e seção transversal, com ampliação de 400 vezes. A imagem de superfície apresenta pontos pretos, mas com uma maior densidade de ramificações acinzentadas, em analogia a imagem de superfície de TI DE de TCP, aspecto que se retifica na imagem de seção transversal, onde se verifica uma solubilização maior do *binder* de PANi EB ao longo da matriz polimérica da TCP do que a amostra produzida pelo processo de moagem, mas ainda se observa uma dispersão na forma pigmento da PANi EB na tinta produzida, o que indica que não ocorreu solubilização do *binder* de PANi EB em toda a TCP, impedido com isso o contato físico máximo das cadeiras poliméricas da PANi EB com o metal a ser revestido e o meio eletrolítico. A amostra de TI DE de TCP se apresentando como uma fase híbridas das representações propostas e mostradas nas Figuras 13 e 14.

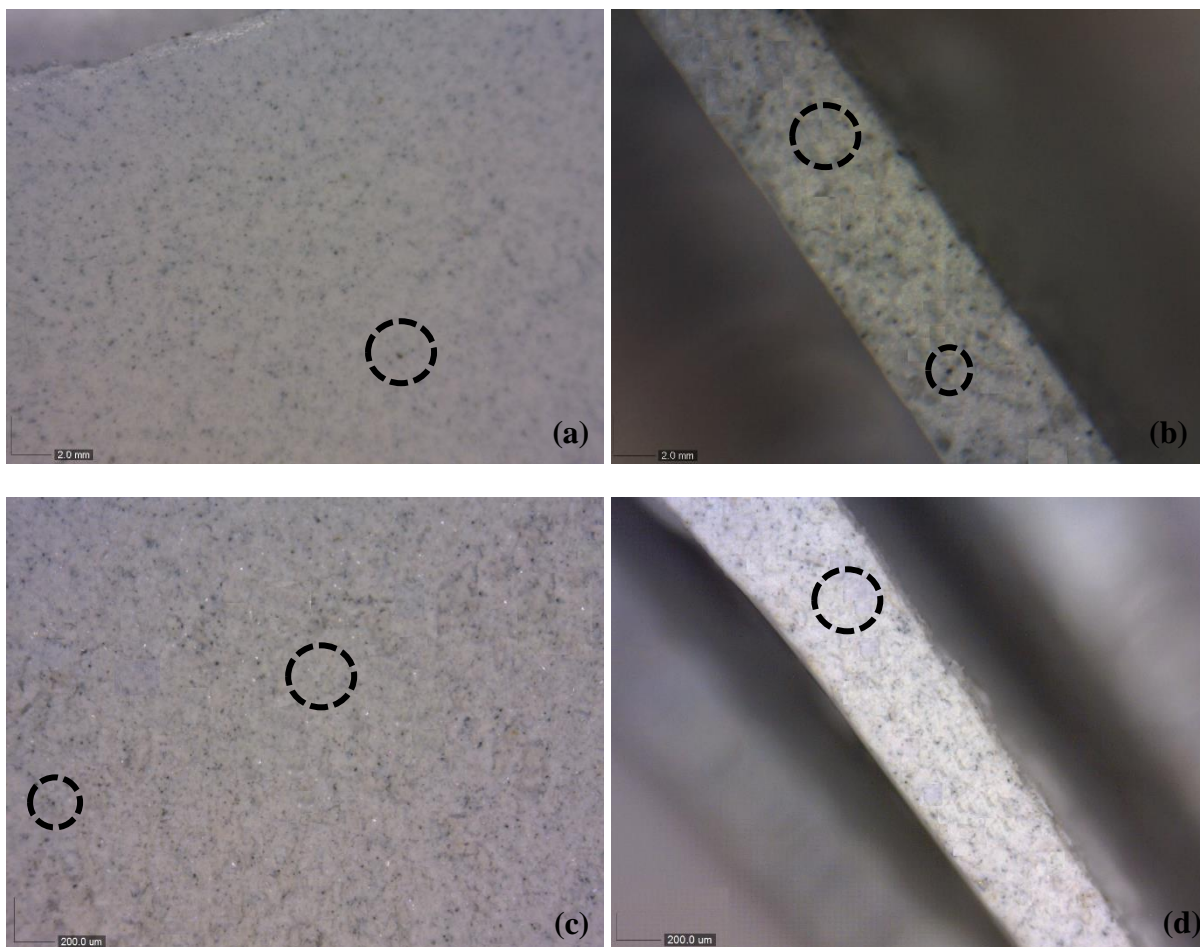


Figura 36 - Imagens de (a) superfície e (b) seção transversal de TI MD, e (c) superfície e (d) seção transversal de TI DE de TCP.

A análise de MO apresentou resultados que permitem que indiquem que todas as amostras de TI produzidas pelo processo de dispersão em alta rotação, independente do tipo de tinta comercial utilizadas, possuem uma solubilização maior do *binder* de PANi EB do que as amostras de TI produzidas pelo processo de moagem. Também foi possível observar que todas da TI produzidas, independente dos modos de produção, apresentaram aglomerados de coloração preta ao longo das matrizes poliméricas comerciais, o que confirma que houve a dispersão da PANi também na forma pigmento nas tintas produzidas.

Com isso é possível observar que não houve a solubilização total do *binder* de PANi EB nas matrizes poliméricas TCA, TCE e TCP propostas, e que as TI produzidas se apresentam como uma fase intermediária das representações propostas e mostradas nas Figuras 13 e 14, o que possivelmente impede a atuação eletroquímica máxima da PANi EB na proteção anódica de aço carbono proposta na teoria ilustrada na Figura 14.

5.1.6 Caracterização Morfológica por MEV/EDS

Conforme a Figura 37, micrografia da TCA, é possível identificar no filme do revestimento uma morfologia contínua e homogênea em distâncias micrométricas, apresentando uma superfície de coloração escura com regiões mais claras. Dos espectros EDS de duas áreas analisadas da superfície da TCA, se verifica a presença de elementos químicos formadores da TCA utilizada, como C e O da resina acrílica, e as presenças de Ba, Al e Si dos pigmentos e carga [87][100]. A presença de um pico de excitação característico de Au é atribuída ao processo de metalização.

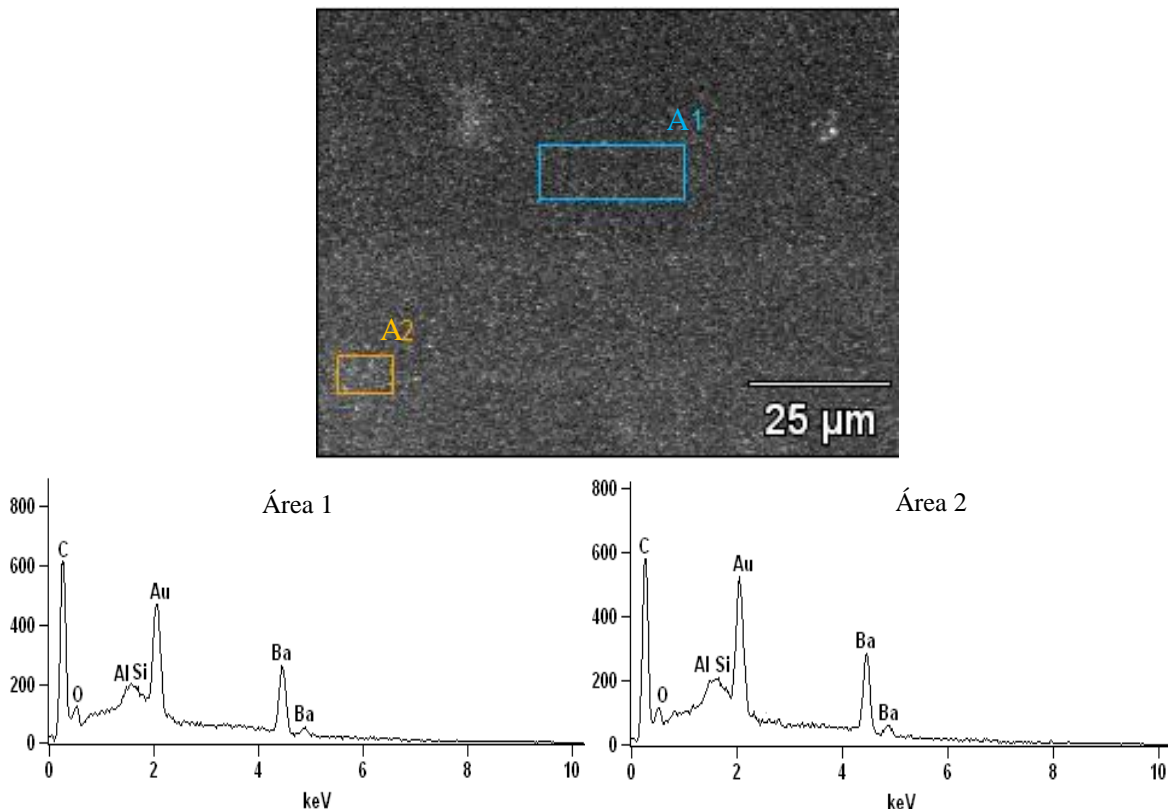


Figura 37 – MEV da superfície de um filme da TCA com ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais de análise do filme de revestimento da TCA.

A micrografia da superfície de um filme do revestimento TI MD de TCA, mostrada na Figura 38 apresenta uma morfologia em escala micrométrica em que não se observa segregação. Os espectros EDS realizados nos locais A1 e P2 da imagem do filme da TI MD de TCA indicam a presença de compostos químicos, com C e O, atribuídos à resina acrílica formadora da TCA

utilizada, e os elementos Ba, Al e Si, associados à presença de pigmentos e carga. Nestes locais de análise EDS se verifica a presença do elemento N, que é atribuído à presença da PANi EB contida no *binder* formador da TI, e presença do elemento Cl que compõe o plastificante CMF contido no *binder* de PANi EB [9][87][100]. A análise em área e ponto permite destacar que há a presença do *binder* de PANi EB tanto em regiões quanto em pontos específicos da amostra.

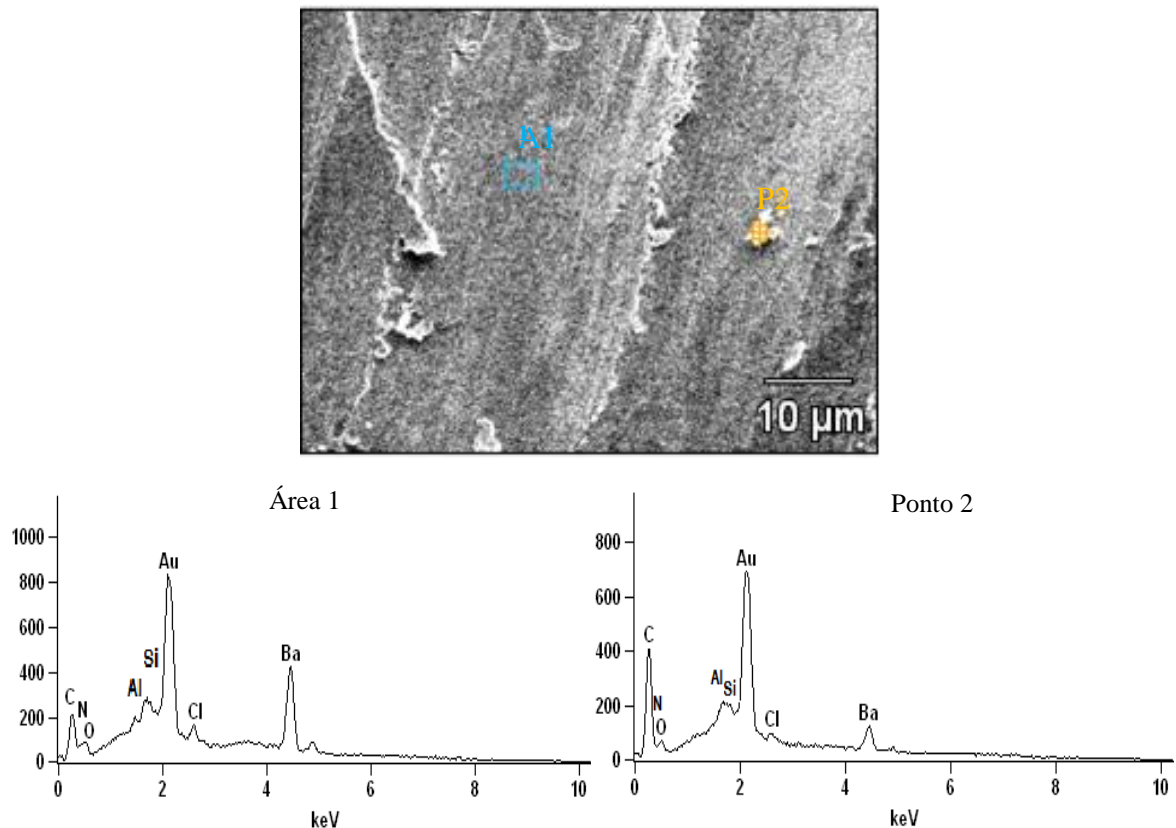


Figura 38 – MEV da superfície de um filme da TI MD de TCA com ampliação de 2000 vezes. EDS de dois locais do filme.

Conforme a Figura 39, imagem da superfície de um filme TI DE de TCA também há uma morfologia homogênea, conforme observado na amostra TI MD de TCA. Na análise EDS dos dois locais, os pontos P1 e P2 apresentam os elementos C e O, atribuídos à resina acrílica da tinta TCA, e os elementos Al, Si e Ba, que são atribuídos à presença de pigmentos e carga. Em ambos os locais analisados na amostra de TI DE de TCA se observa a presença do elemento N atribuído à PANi EB contida na TI, e presença do elemento Cl, atribuído ao plastificante CMF contido no *binder* de PANi EB [9][87][100]. Este resultado indica que há a presença do *binder* de PANi EB na tinta produzida e que esses está disperso no filme.

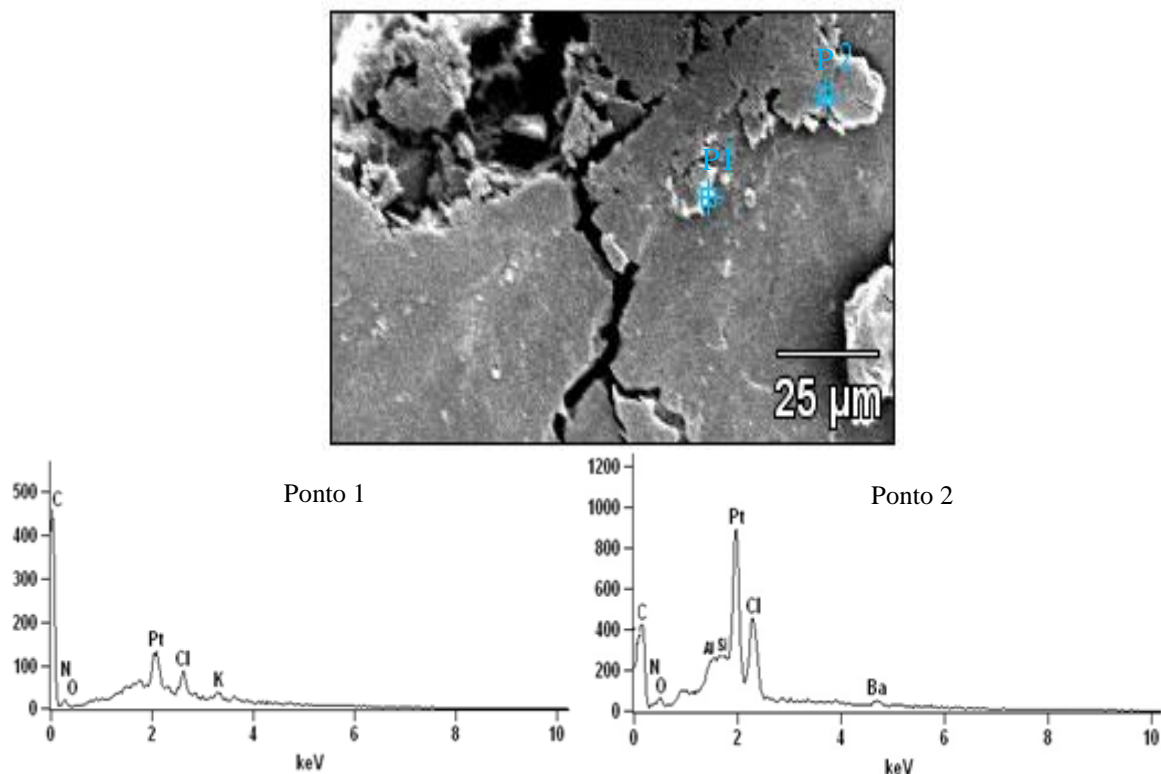


Figura 39 – MEV da superfície de um filme da TI DE de TCA com ampliação de 1000 vezes. EDS de dois locais de análise da superfície do filme.

Com isso é possível constatar que amostras de TI MD e TI DE de TCA, apresentaram resultados de MEV/EDS que, apesar da variabilidade da composição de elementos químicos contido TCA formadora das TI, indicam que *binder* de PANi EB compõe a formação das TI, devido a presença de elementos químicos característicos da PANi EB e do CMF nas análises EDS das TI de TCA. Também é possível observar que as análises por MO indicavam que parte do *binder* de PANi EB não foi dissolvido na matriz polimérica da TCA, mas com as análises de MEV/EDS se verifica que outra parte está aparentemente dissolvido, pois não se constata a presença de partículas, e há a presença do *binder* tanto em pontos como em áreas do filme.

A partir da micrografia da TCE, mostrada na Figura 40, apresenta uma morfologia de alteração de relevo o que se verifica a presença de regiões escuras e claras. Os espectros EDS apresentam elementos químicos característicos da resina formadora da TCE e da presença de pigmentos e carga [87][100].

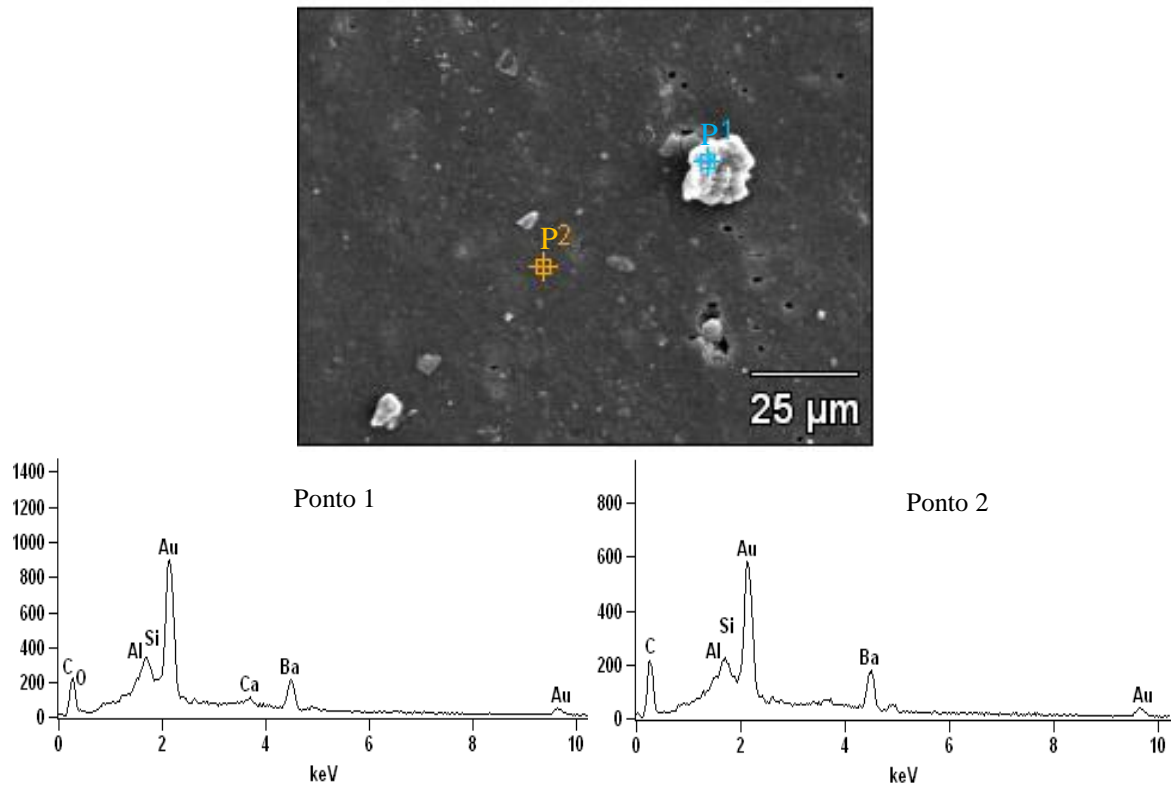


Figura 40 – MEV da superfície de um filme da TCE com ampliação de 1000 vezes. EDS de dois locais de análise da superfície do filme.

A micrografia da superfície de um filme TI MD de TCE, mostrada na Figura 41 também mostra um filme com distribuição homogênea dos seus constituintes. A análise EDS realizada na amostra TI MD de TCE, nos locais A1 e P2 indicam a presença dos elementos químicos característicos da TCE utilizada. Os locais de análise EDS indicam a presença do elemento N que corresponde a presença da PANi EB contida no *binder* formador da TI, e a presença do elemento Cl atribuído ao CMF do *binder* de PANi EB que está contido do TI [9][87][100], confirmando também para esta TI a presença do *binder* de PANi EB homogeneamente disperso no revestimento produzido.

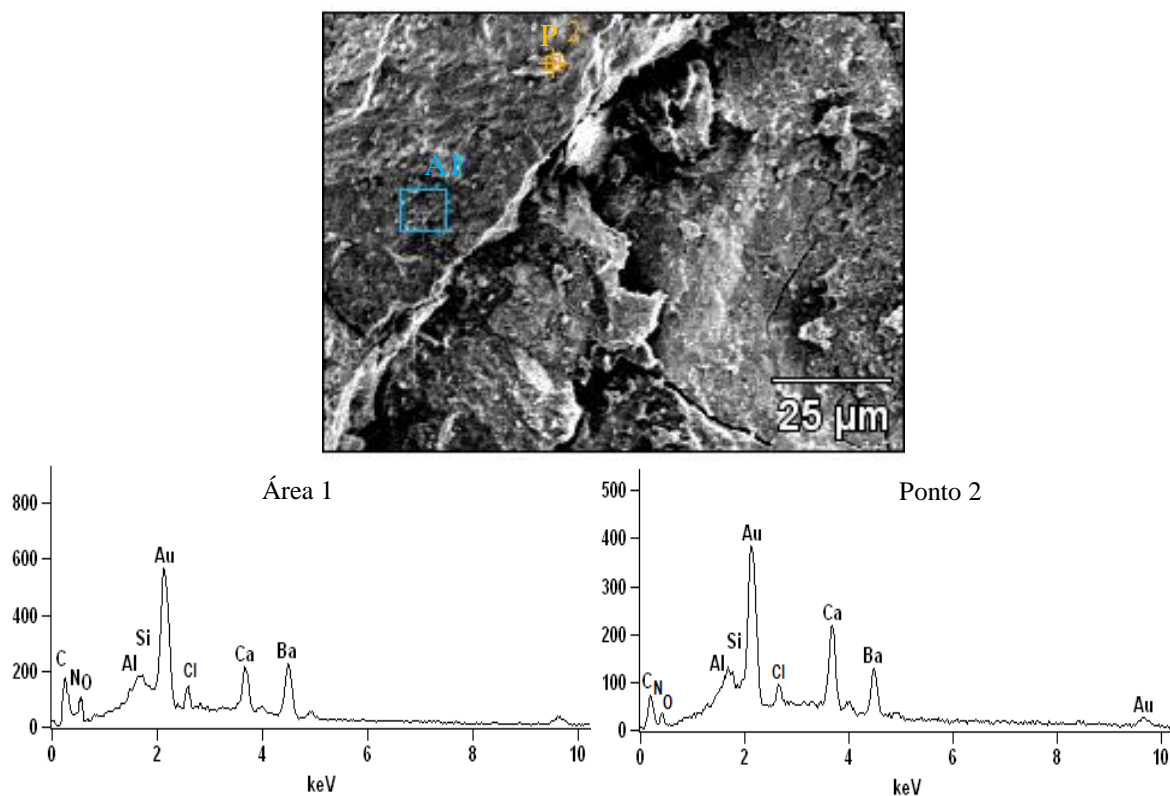


Figura 41 – MEV da superfície de um filme da TI MD de TCE com ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais da superfície do filme.

A micrografia da superfície de um filme da TI DE de TCE, mostrada na Figura 42 apresenta relevo e coloração semelhante à amostra de TI MD de TCE. A análise EDS confirma a presença de elementos químicos característicos da TCE e de elementos químicos que compõe o *binder* de PAni EB [9][87][100], mostrando também para este filme a boa dispersão do *binder* no filme do revestimento.

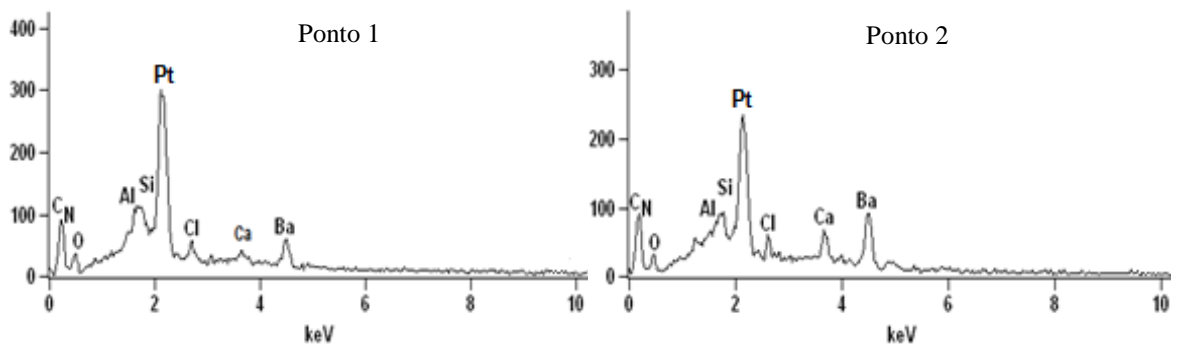
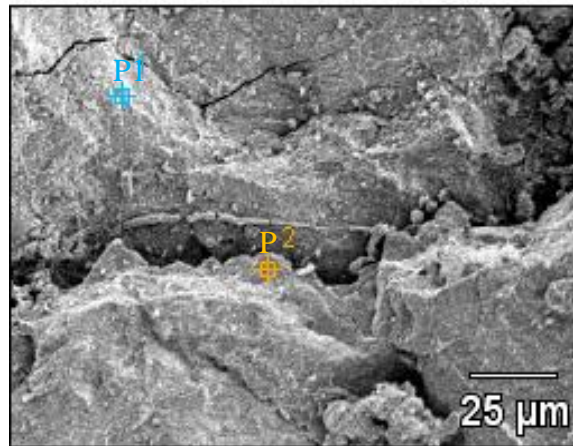


Figura 42 – MEV da superfície de um filme da TI DE de TCE com ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais do filme micrografado.

As amostras de TI de TCE apresentaram resultados semelhantes aos anteriores, mostrando filmes em que o *binder* está presente e homogeneamente disperso no revestimento. As Figura 43, 44 e 45 mostram resultados comparáveis com os anteriores, de onde se pode retirar as mesmas constatações [87][100].

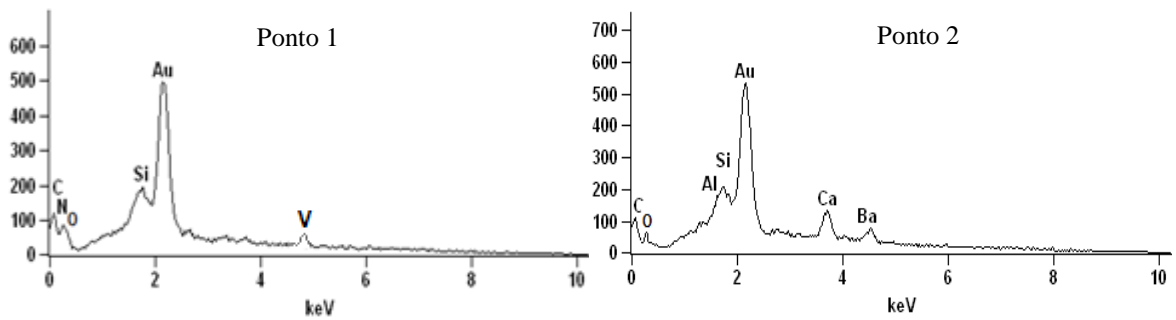
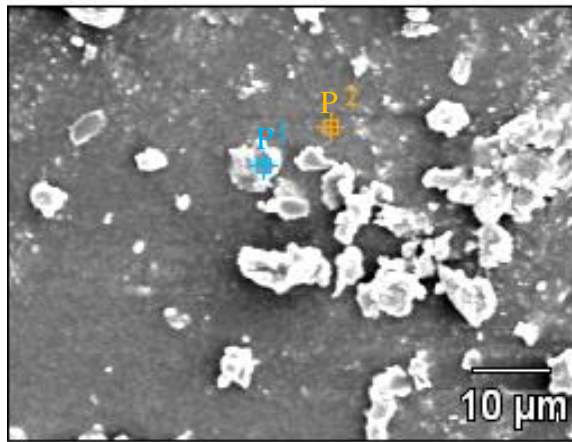


Figura 43 - MEV da superfície de um filme da TCP com ampliação de 1500 vezes. EDS de dois locais do filme micrografado.

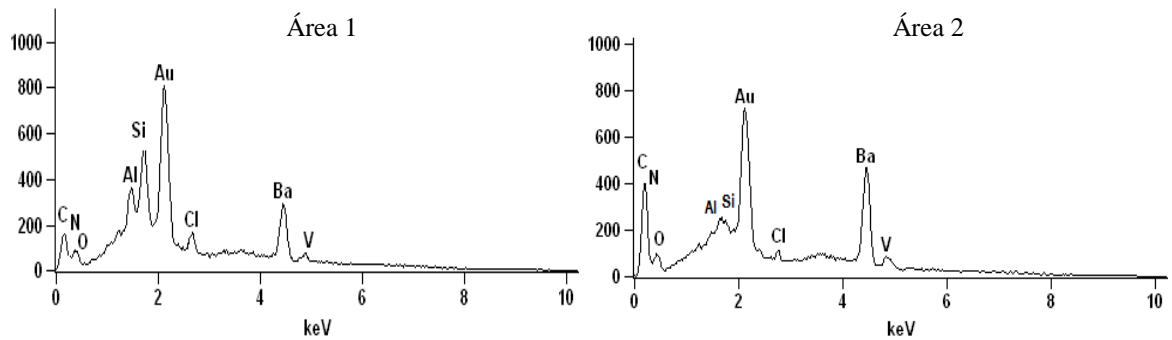
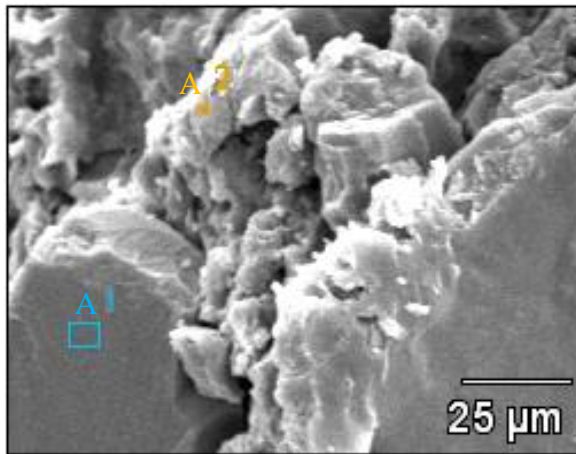


Figura 44 - MEV da superfície de um filme da TI MD de TCP, ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais do filme micrografado.

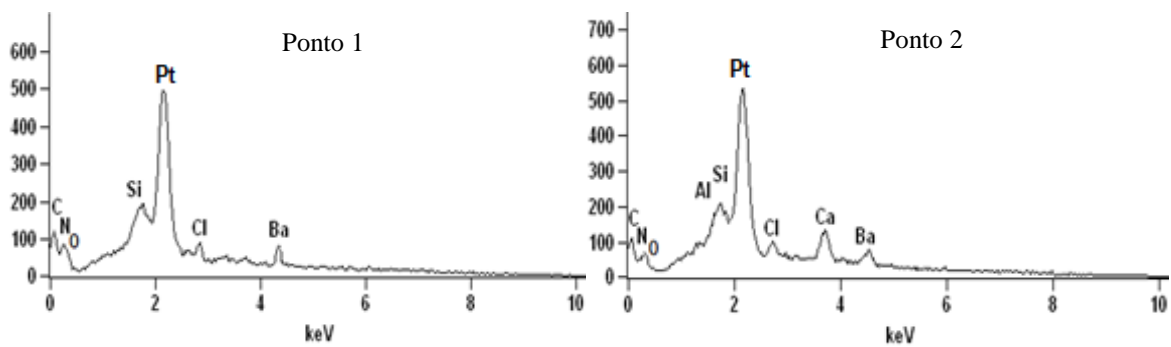
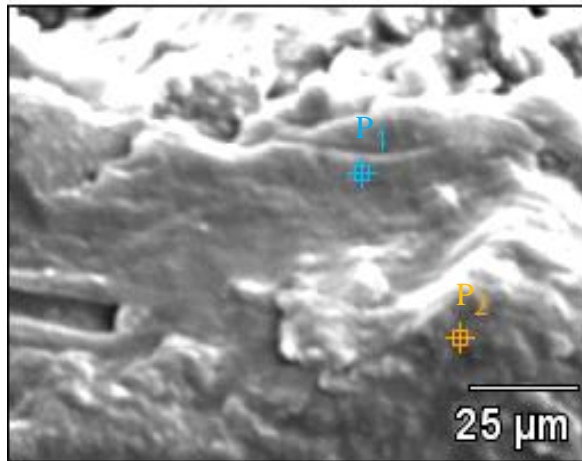


Figura 45 – MEV da TI DE de TCP, ampliação de 1100 vezes. EDS de dois locais de análise da TCP.

Ao observar as análises de MO para amostras de TI produzidas se constatou que uma parte do *binder* de PAni EB não foi solubilizado na matriz polimérica das tintas comercial, sendo disperso na forma de pigmento. As análises de MEV/EDS confirmaram que outra parte realmente foi solubilizada, pois se observa em pontos ou áreas micrométricas a presença de componentes do *binder* de PAni EB formador das TI produzidas, sem a presença de partículas na forma de pigmentos.

5.2 Ensaio Eletroquímicos

5.2.1 VC

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

Os ensaios de VC desta tese são norteados a partir dos diagramas de Pourbaix (Figura 11). Estes, por serem obtidos em condições ideais de equilíbrio termodinâmico, são utilizados como parâmetros próximos da realidade, mas para se compreender as peculiaridades de um sistema metal/eletrolito específico, é necessário determinar a zona de passivação do metal utilizado, submetido ao meio eletrolítico escolhido.

A análise de VC foi realizada no aço AISI 1010 sem revestimento com o objetivo de identificar os valores de potencial de início e fim da zona de passivação do metal ao ser exposto à solução aquosa de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} , conforme observado na Figura 46. Este ensaio ocorreu a partir da varredura de potencial de $-1,00$ a $+2,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, onde foi possível observar que o potencial de $-1,00$ a $-0,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ representa uma região ativa catódica (redução) em que o metal está imune ao meio eletrolítico. Posteriormente, o potencial chega uma região ativa anódica (oxidação), que representa a corrosão do metal [16][18][21].

A partir da faixa de potencial $+0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, tem início a região de passivação do metal, com a presença do potencial de Flade ($+0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), onde ocorre estabilização da densidade de corrente ($I \text{ (A.cm}^2\text{)}$), o que indica a ocorrência da formação de uma camada compacta e aderente de óxidos de ferro. Após o potencial $+1,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, ocorre o processo de transpassivação que permite a evolução de oxigênio na forma de gás [16]. Com isso é possível afirmar que o aço AISI 1010 se passiva ao ser submetido a uma solução aquosa de H_2SO_4 na concentração de 2 mol.L^{-1} , dentro de uma região de potencial de $+0,39$ a $+1,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

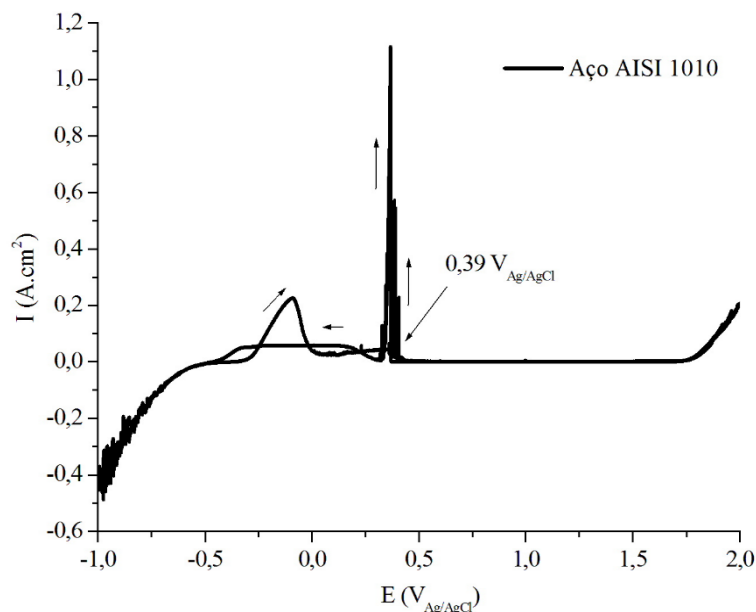


Figura 46 - Voltamograma do aço AISI 1010 sem revestimento, entre -1,00 a +2,00 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 $molL^{-1}$.

A análise de VC foi realizada na Pt sem revestimento com o objetivo de identificar os valores de potencial de início e fim da zona de passivação do metal ao ser exposto à solução aquosa de H_2SO_4 2 $mol.L^{-1}$, conforme observado na Figura 47. O ensaio ocorreu a partir da varredura de potencial de -0,50 à +2,50 $V_{Ag/AgCl}$, onde foi possível observar que o potencial de -0,50 a -0,30 $V_{Ag/AgCl}$ representa uma região ativa catódica (redução) em que o metal está imune ao meio eletrolítico.

A partir deste potencial, entre -0,30 a +1,85 $V_{Ag/AgCl}$, aparece a região de passivação do metal, onde ocorre estabilização da densidade de corrente (I ($A.cm^2$)), o que indica a ocorrência da formação de uma camada de óxidos protetores na superfície do metal. Após o potencial +1,75 $V_{Ag/AgCl}$, ocorre o processo de transpassivação que permite a evolução de oxigênio na forma gasosa. Com este resultado é possível afirmar que a Pt se passiva ao ser submetido a uma solução aquosa H_2SO_4 2 $molL^{-1}$, dentro de uma região de potencial de -0,30 a +1,85 $V_{Ag/AgCl}$.

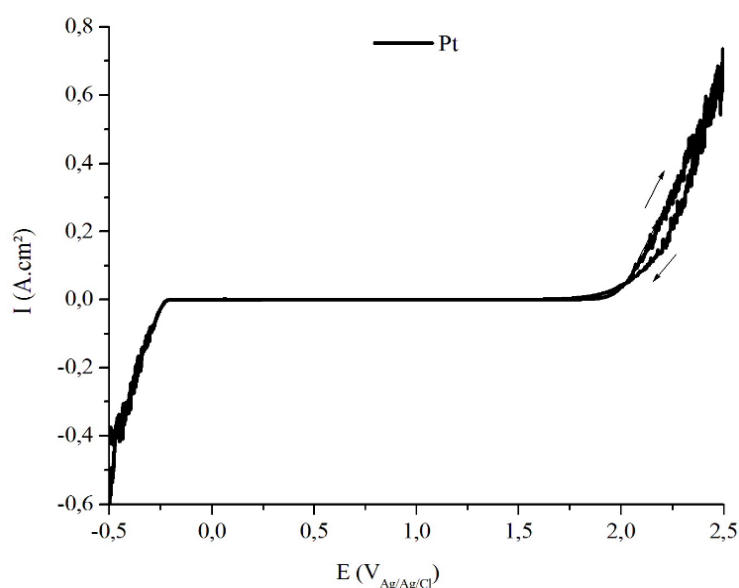


Figura 47 - Voltamograma de Pt sem revestimento, entre -0,50 a +2,50 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

Os resultados de VC para os metais de trabalho, aço AISI 1010 e Pt, permitem inferir que é possível o uso de revestimentos com propriedades eletroquímicas como as TI produzidas, e que estas poderiam promover a proteção anódica destes metais, proposto na representação da Figura 14.

5.2.2 OCP

Os ensaios de caracterização eletroquímica de OCP foram realizados em amostras de aço AISI 1010 sem revestimento e com revestimentos de TCA, TCE, TCP e as TI de formuladas pelas respectivas tintas comerciais e *binder* de PAni EB pelos métodos de produção e aplicação MD e DE. Também foi realizada a medida de OCP x tempo das amostras de Pt sem revestimento e Pt revestida com RCE e TI DE de RCE, a fim de verificar a capacidade eletroquímica do *binder* de PAni EB contido nas tintas comerciais, que poderia supostamente sofrer uma interferência em suas propriedades eletroquímicas por constituintes das tintas comerciais utilizadas neste estudo. Os ensaios de OCP foram realizados em período pré-determinado de 6.000 s, no caso de manutenção do potencial dentro da região de passivação do metal para este meio e nos outros casos foi monitorado o sistema até chegar a níveis de potencial que caracterizam a corrosão do metal.

Pela determinação do OCP, é possível verificar se a amostra imersa em meio corrosivo onde o aço carbono utilizado pode ser passivado se encontra em potencial além do potencial de Flade, portanto em estado passivado, ou abaixo do potencial de Flade, portanto, fora da condição de passivação. Como pode ser verificado na Figura 46, no meio de ensaio, solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} , o potencial de Flade para este aço é de $0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e, portanto, se o OCP se mantiver acima deste valor, o material estará no estado passivado.

Conforme verificado na Figura 48, para medidas do OCP para aço sem revestimento, com revestimento de tinta acrílica TCA e tintas inteligentes formuladas, a amostra de aço AISI 1010 sem revestimento apresentou de forma constante ao longo do ensaio o valor de potencial $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, o que indica que o metal se encontra em processo de corrosão instalado. A amostra de metal revestida de TCA apresentou um decaimento praticamente instantâneo até o potencial $+0,29 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, potencial que apesar de mais nobre que a amostra sem revestimento, provavelmente por um efeito barreira, encontra-se dentro da faixa de potencial de oxidação do metal, se mantendo neste valor até 11.155 s.

Após este tempo, o potencial tem uma queda até $-0,42 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, dentro da região de potencial característica de corrosão instalada, provavelmente pelo aparecimento em falha do revestimento barreira, mantendo-se assim até o fim da análise.

O mesmo aço AISI 1010 revestido de TI MD apresentou decaimento inicial até o potencial $+0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, no tempo de 482 s, posteriormente o potencial chega ao potencial $+0,59 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, dentro da região de potencial de passivação do aço AISI 1010 exposto à solução aquosa de H_2SO_4 na concentração de 2 molL^{-1} , mantendo-se até 11.360 s. Posteriormente há a queda até o potencial de corrosão do metal, indicando que a totalidade da PANi deve ter passado ao estado reduzido. Após o decaimento, o OCP permanece a valores na região de corrosão do aço, sem indícios de reoxidação da PANi, ao contrário do que sugerem alguns autores [79][85][86][88].

O ensaio de OCP para a TI DE de TCA apresentou uma resposta similar à anterior, praticamente constante ao longo do ensaio, com um potencial de $+0,51 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante o período de 12.528 s, dentro da região de potencial de passivação do aço AISI 1010. Após ocorre o decaimento de potencial de modo irregular e gradativo que pode ser atribuído ao consumo total da capacidade de passivação do metal e redução da PANi EB, dando início ao processo de corrosão do aço carbono até o fim da análise no potencial de $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [98][99].

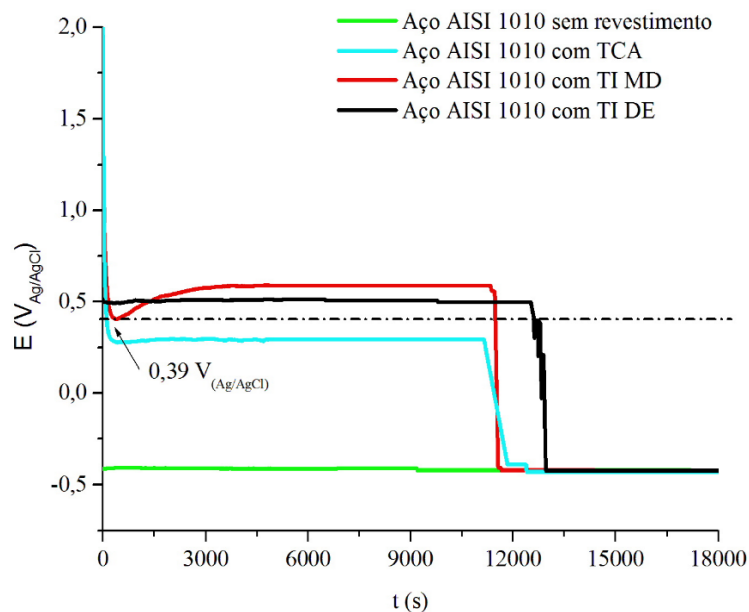


Figura 48 - OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCA, TI MD e TI DE de TCA, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} . A linha pontilhada a $0,39 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.

Com os resultados obtidos nos ensaios de OCP é possível constatar que as amostras contendo TI MD e TI DE apresentaram valores de potenciais acima da faixa de potencial característico de passivação do aço carbono AISI 1010 submetido à solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , o que permite afirmar que a presença do *binder* de PANi EB na formulação de TI, atua na formação e/ou manutenção de uma camada de óxidos protetores na superfície do metal a ser protegido, tornando-o resistente ao ambiente agressivo, através do mecanismo de proteção anódica, por período determinado.

A Figura 49a, OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCE, TI MD e TI DE de TCE, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , apresenta as amostras de aço AISI 1010 sem revestimento com um comportamento análogo ao da Figura 48, com um potencial de $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ constante ao longo da análise, o que caracteriza o processo de corrosão. A amostra de aço carbono revestida de TCE apresentou um potencial inicial em torno de $+0,15 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ no tempo 467 s, posteriormente ocorre um decaimento até o potencial $-0,42 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, atingido no tempo 7.150 s, que se encontra dentro da faixa de potencial de oxidação do metal, característica de corrosão instalada, mantendo-se até o fim da análise este período de decaimento gradativo entre $+0,15 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ até $-0,42 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ pode ser atribuído a falha do efeito barreira do revestimento.

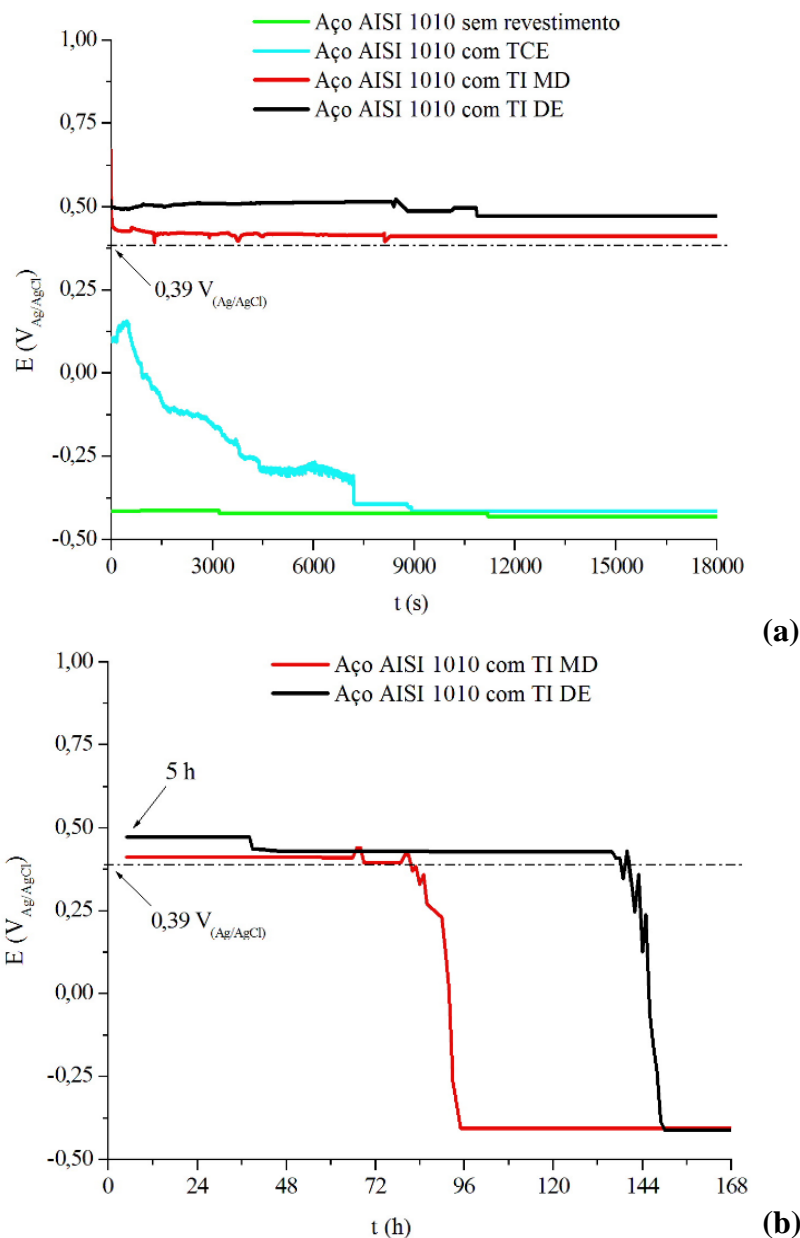


Figura 49 – (a) OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCE, TI MD e TI DE de TCE, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , pelo período de 18000 s; (b) OCP vs tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCA, TI MD e TI DE de TCE, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , pelo período de 168 h. A linha pontilhada a $0,39 V_{Ag/AgCl}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.

O aço AISI 1010 revestido de TI MD de TCE apresentou decaimento instantâneo até o potencial $+0,45 V_{Ag/AgCl}$, e posteriormente o potencial se estabiliza em $+0,43 V_{Ag/AgCl}$, mostrado na Figura 49a. Na Figura 49b, continuidade do ensaio anterior para maiores tempos, para as duas amostras de TI epoxídica, é observada manutenção do potencial até 80 h. Após este período ocorre o decaimento do potencial de modo gradativo até o tempo 95 h, alcançando o

potencial de $-0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, não se elevando mais até o fim do ensaio. O comportamento desta análise indica que a amostra de TI MD de TCE, apresenta um período de 80 h em condições de potencial acima do Potencial de Flade ($+0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), ou seja, na região de passivação. O decaimento do OCP pode ser atribuído a ruptura da camada de óxidos protetores e da redução total da PANi, indicando o fim do período de atuação da TI [13][21][84].

A análise OCP da amostra de TI DE de TCE, mostrada na Figura 49a, apresentou o mesmo comportamento, com um ganho de tempo de proteção ativa, quando esse potencial se manteve até o tempo de 140 h antes do início do decaimento a potenciais típicos de potenciais de corrosão deste metal não protegido neste meio. Este processo pode ser atribuído ao fim da passivação do metal e fim de toda a capacidade de oxidação do polímero condutor, ou seja, a redução total da PANi, dando início ao processo de corrosão do aço AISI 1010, que se estabiliza no potencial de $-0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A Figura 50, OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCP, TI MD e TI DE de TCP, expostos a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 2 molL}^{-1}$ apresenta as amostras de aço AISI 1010 sem revestimento com um comportamento idêntico aos da Figura 48 e 49 com um potencial de $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ constante ao longo da análise, o que caracteriza o processo de corrosão instalada. A amostra de aço AISI 1010 revestida de TCP teve como resposta um decaimento instantâneo do potencial para $-0,44 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ no tempo 1 s. Após ocorre a elevação do potencial de forma gradativa até $-0,27 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, até o tempo 5.995 s, quando ocorre o decaimento do potencial $-0,42 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que se mantém até o fim da análise. O decaimento instantâneo do potencial pode ser atribuído a uma falha do efeito barreira e o leve aumento a algum fenômeno de recuperação deste efeito barreira. A hipótese plausível é que há neste caso uma falha de pequena dimensão no efeito barreira, parcialmente corrigida pela formação dos produtos de corrosão. Mesmo assim, este potencial encontra-se dentro da faixa de potencial de oxidação do metal, característica de corrosão.

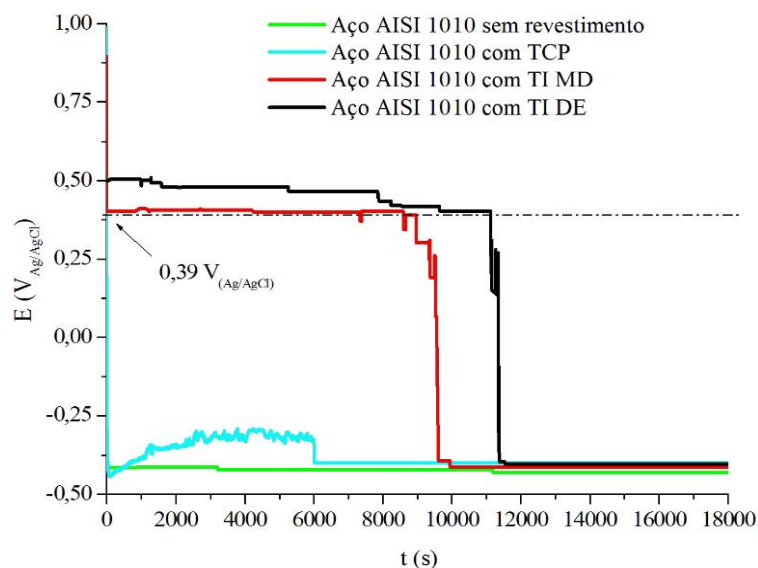


Figura 50 - OCP vs. tempo do aço carbono AISI 1010 com e sem revestimentos de TCP, TI MD e TI DE de TCP, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} . A linha pontilhada a $0,39 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.

Novamente, para a tinta de poliuretano, a amostra revestida de TI MD de TCP apresentou decaimento instantâneo até o potencial $+0,40 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, onde se estabilizou até o tempo de 8.870 s, quando o potencial passa a ter decaimentos progressivos até o potencial de $-0,39 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, mostrado na Figura 50. Esta análise indica que a amostra de TI MD de TCP, apresenta potencial acima do Potencial de Flade pelo período de 8.870 s, em região de potencial que pode ser atribuída a passivação do metal. A atuação do PANi pode ser constatada com a presença de picos de elevação e decaimento de potencial, antes da estabilização do E_{cor} que indicam a degradação dos óxidos protetores e a redução total da PANi, ou seja, o fim da capacidade de atuação do PIC [13][21][99].

A Figura 50 também apresenta a análise OCP do aço AISI 1010 revestido de TI DE de TCP, com um comportamento semelhante ao anterior, a valores levemente superiores de potencial e também acima do potencial de Flade, permanecendo nesta condição até o tempo de 11.380 s, quando ocorre o rápido decaimento até o potencial de $-0,39 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Esta resposta demonstra que o revestimento com adição de *binder* de PANi EB permite a manutenção do potencial acima do Potencial de Flade, ou seja, a ocorrência do processo de passivação do metal, que permite a inibição do processo de corrosão. Este resultado é reforçado com a presença de

variações de potencial próximas ao Potencial de Flade, fator que representa a deterioração da camada de óxidos protetores, dando início ao processo de corrosão do aço AISI 1010.

A Figura 51 mostra o ensaio de OCP vs. tempo da Pt sem revestimento e revestida com RCE, espessura média de 165 μm , e TI MD de RCE, com espessura média de 145 μm , onde as amostras foram expostas a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} . O comportamento da Pt sem revestimento submetida à solução aquosa de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} , em que durante o ensaio ocorreu o decaimento inicial instantâneo do potencial da Pt para seu potencial de corrosão neste meio, +0,28 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que se manteve estável até o fim da análise.

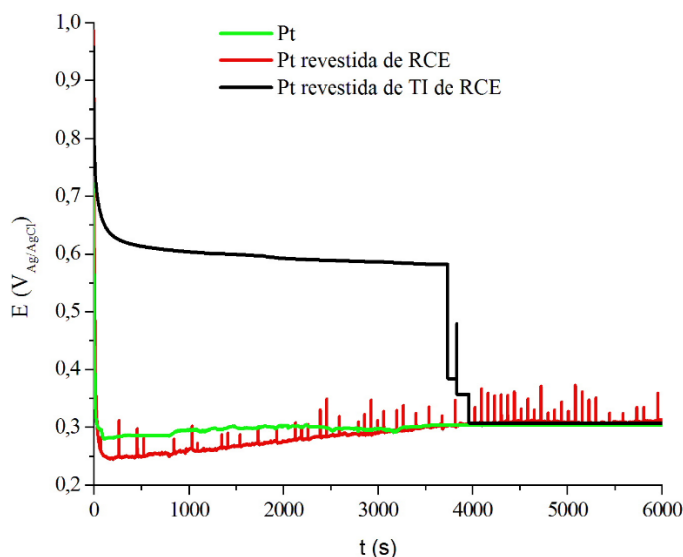


Figura 51 - OCP vs. tempo do Pt com e sem revestimentos de RCE e TI MD de RCE, expostos a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

Já para a Pt revestida com RCE, Figura 51, observa-se um decaimento inicial imediato até o potencial +0,24 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, ocorrendo uma elevação gradativa de potencial até o fim a análise, até o potencial +0,29 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este resultado permite afirmar que a presença de RCE não atribuí nenhum tipo de proteção contra a corrosão à Pt, nem mesmo o próprio feito barreira do revestimento, pois a Pt revestida de RCE apresenta a mesma região de potencial que a Pt sem revestimento.

A amostra de Pt revestida de TI DE de RCE teve um potencial de decaimento suave no início do ensaio até o potencial de +0,58 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, até o tempo de 3.757 s, quando dá início ao

decaimento acentuado do potencial até o potencial $+0,28 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, idêntico ao potencial da amostra sem revestimento. Durante o intervalo de tempo 3.757 s e 3.949 s, o decaimento de potencial é associado a presença de picos de elevação do potencial, aspecto pode ser atribuído ao fim da capacidade eletroquímica do PIC contido da TI em promover reações de oxirredução no sistema meio/revestimento/metal. Este resultado demonstra que a presença do *binder* de PANi EB na RCE proporciona à Pt condição eletroquímica mais nobre em relação à amostra com RCE e à sem revestimento.

A Figura 52a apresenta a imagem de uma amostra de aço AISI 1010 revestida com TI DE de TCE que foi intencionalmente riscada a fim de realizar o ensaio de OCP sobre uma área sem efeito barreira do revestimento. O objetivo deste processo é verificar apenas a ação eletroquímica do revestimento sem um possível “auxílio” que o efeito barreira proporcionado pelo revestimento pode provocar no estudo contra a corrosão.

Conforme algumas publicações científicas [76][77], os revestimentos contendo a PANi poderiam realizar o processo de formação de óxidos protetores em áreas do metal de interesse que não possuem revestimento, mas que estão muito próximas ao revestimento, conforme representação da Figura 7.

O ensaio de OCP da amostra de aço AISI 1010 revestida com TI DE de TCE com defeito, mostrado na Figura 52b, apresenta um decaimento inicial até o potencial de $+0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, potencial este que se manteve até o tempo 1797 s. Esta região de potencial poder ser atribuída à formação da camada de óxidos protetores na superfície do metal, desencadeado pelo processo de oxirredução produzido no sistema meio/TI/metal. Posteriormente ocorre o decaimento gradativo de potencial, com a presença de elevações e diminuições de potencial de forma descontínua, até chegar a $-0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este processo indica que após 1797 s a PANi EB não possui mais capacidade eletroquímica de promover a formação e/ou manutenção de óxidos protetores, pois foi totalmente reduzida, e com isso o metal fica exposto à ação do meio. Com o potencial chegando a $-0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, se identifica que o revestimento não apresenta mais ação de proteção e o metal encontra-se fase de degradação pelo processo de corrosão.

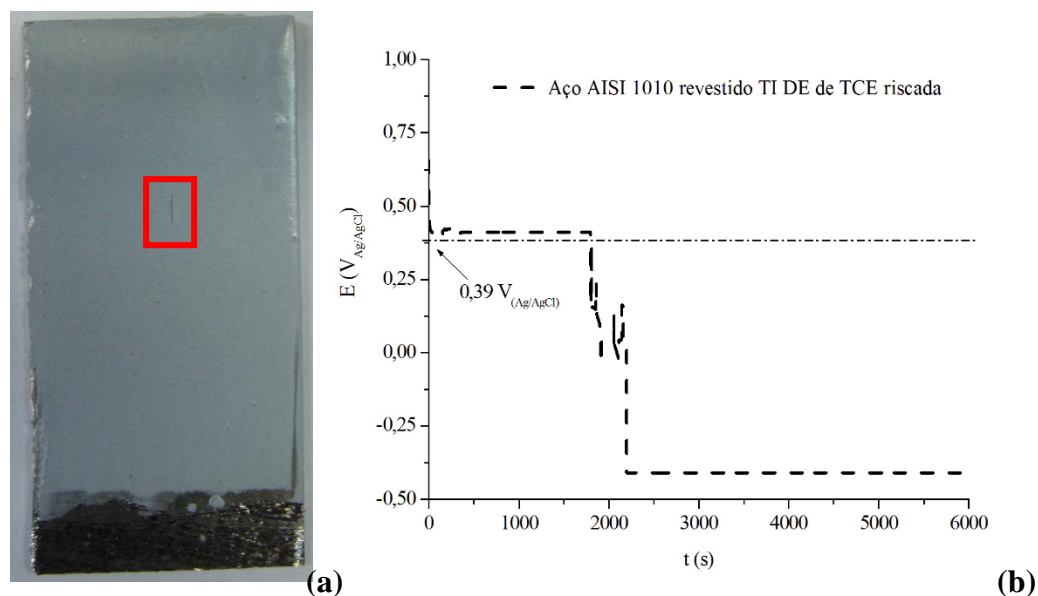


Figura 52 – (a) Imagem da placa de aço AISI 1010 revestidas com TI DE de TCE, contendo uma falha intencional de recobrimento; (b) OCP vs. tempo do aço AISI 101 com revestimentos de TI DE de TCE riscada, expostos a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} . A linha pontilhada a $0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ indica o potencial de Flade para o aço neste meio.

A análise OCP da TI DE de TCE riscada demonstra que a TI contendo o *binder* de PANi EB proporciona a proteção contra a corrosão do aço AISI 1010 submetido à solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} não por efeito barreira, mas como ingrediente ativo. Este resultado comprova a ação da proteção anódica contra a corrosão proporcionada pela TI, que manteve o potencial em uma região acima da Potencial de Flade pelo período de 1797 s, sem a presença e auxílio de um possível efeito barreira.

Os resultados apresentados pelas medidas de OCP x tempo mostram que todas as TI formuladas, com TCA, TCE, TCE e RCE, apresentaram uma região de potencial, por determinado período, que se encontra dentro da região de passivação do metal exposto à solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} . Estes resultados indicam a possível ocorrência de reações de par redox, características da presença PANi, que proporciona a formação e/ou a manutenção da camada de óxidos insolúveis que protegem o metal contra a corrosão. Também é possível inferir que todas as amostras metálicas revestidas de TI DE, independente da tinta ou resina comercial utilizadas, apresentaram maiores períodos de manutenção do potencial dentro da região passivação dos sistemas metal/TI/eletrolito, aspecto que pode ser atribuído ao método de produção e aplicação da TI sobre a superfície metálica, o que possivelmente proporcionou o

maior contato físico das cadeias poliméricas da PANi EB com o meio eletrolítico e o metal de interesse.

Os resultados das análises de OCP demonstraram que a amostra de TI DE de TCE apresentou o maior período de proteção dentro da região de passivação do metal de interesse. Este fator pode ser atribuído à capacidade da TCE em formar filmes compactos e sem falhas sobre a superfície metálica, o que permitiu um efeito barreira melhor em relação às outras resinas, e potencializou a atuação o *binder* de PANi EB na promoção da proteção anódica do metal [100].

5.2.3 EIE

Os ensaios de caracterização eletroquímica de EIE foram realizados em amostras de Pt sem revestimento e com os revestimentos das RCE e TI de RCE, e de aço AISI 1010 sem revestimento e com revestimentos das TCA, TCE e TCP e as TI produzidas pelos métodos DE e aplicadas sobre a superfície metálica.

As medições realizadas no aço AISI 1010 e Pt quando recobertas de revestimento ocorreram de acordo com a possível atuação das TI na proteção anódica do metal, conforme as medições de OCP x tempo, observadas na Tabela 13. As amostras foram a imersão em solução aquosa de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

Tabela 20 – Os períodos de tempo aplicados aos ensaios de EIE em que supostamente há a atuação das TI na proteção anódica dos metais revestidos para o estudo.

Metal	Revestimento	Tempo de atuação da TI na Proteção Anódica do metal	Fim do tempo de atuação da TI na Proteção Anódica do metal
	Sem	0,25 h	24h
Pt	RCE	0,25 h	24h
	TI DE de RCE	0,25 h	24h
	Sem	0,25 h	-
Aço AISI 1010	TCA	0,25 h	24h
	TI DE de TCA	0,25 h	24h
	TCE	0,25 h	168 h
	TI DE de TCE	0,25 h	168 h
	TCP	0,25 h	24 h
	TI DE de TCP	0,25 h	24 h
	TI DE de TCE riscada	0,25 h	24 h

5.2.3.1 EIE em Pt com ou sem revestimento

Para verificar possível influência do substrato de aço nos ensaios de impedância dos filmes das tintas propostas neste trabalho, realizou-se um estudo de impedância sobre uma placa de platina, acreditando-se que seria possível a revelação da atuação do filme sem ou com pouca influência da superfície do aço.

Conforme apresentado na Tabela 13, foi realizado o ensaio de EIE da Pt sem revestimento, representado pelo diagrama de Nyquist da Figura 53a, durante o período de 0,25 h de exposição em solução aquosa H_2SO_4 2 molL⁻¹, onde o E_{OCP} medido foi de +0,29 V_{Ag/AgCl}, característico da Pt. Foi observado um arco incompleto com valor de resistência na ordem de

$3,25 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este espectro indica que a amostra apresenta baixa corrosão, devido à presença de uma camada superficial de óxidos protetores, atribuída à passivação da Pt, já que o valor da impedância real é bastante alto quando comparado com um metal como o aço.

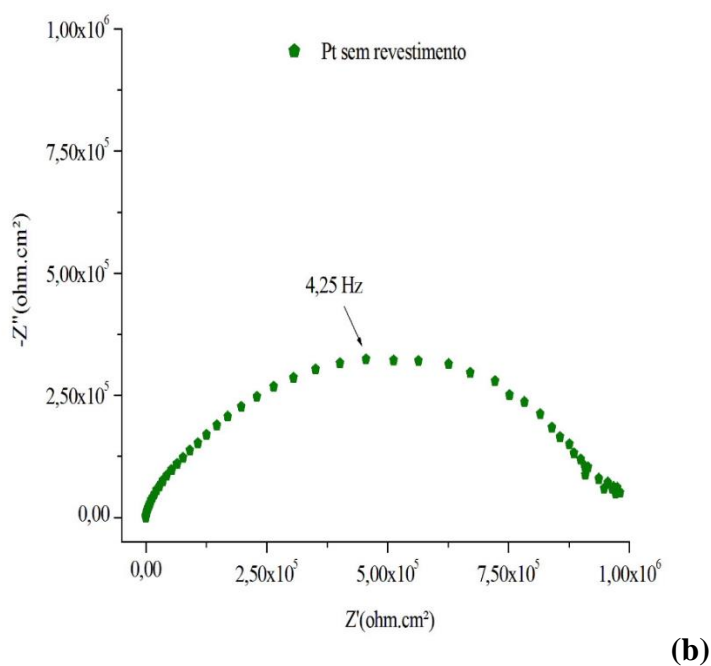
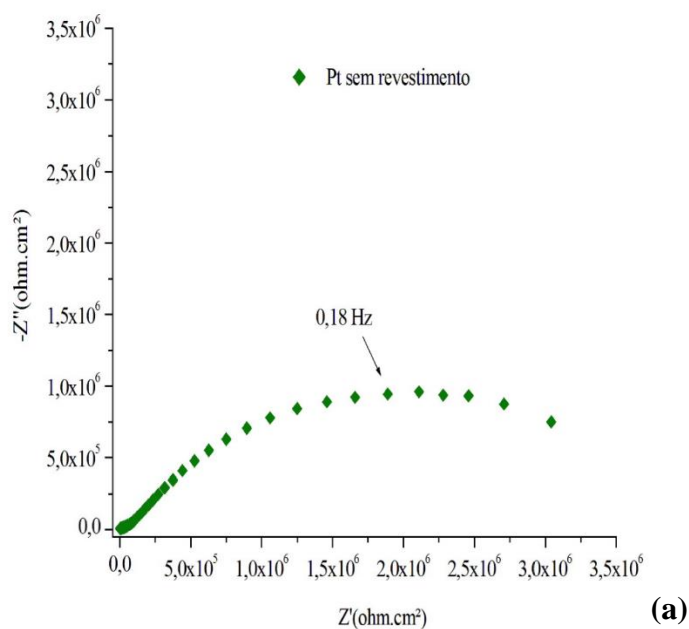


Figura 53 – EIE em representação de Nyquist para Pt sem revestimento, após (a) 0,25 h e (b) 24 h de imersão em solução de H₂SO₄ 2 molL⁻¹.

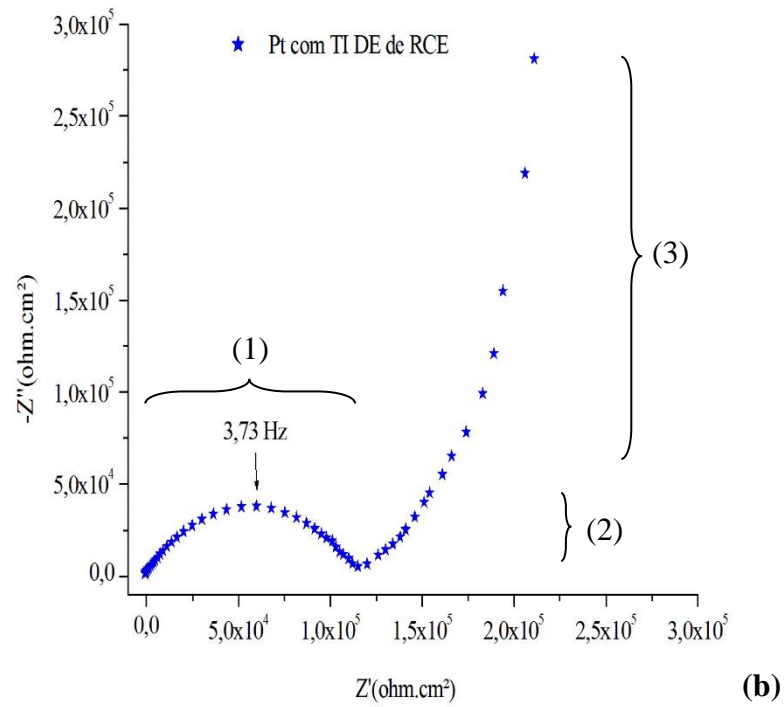
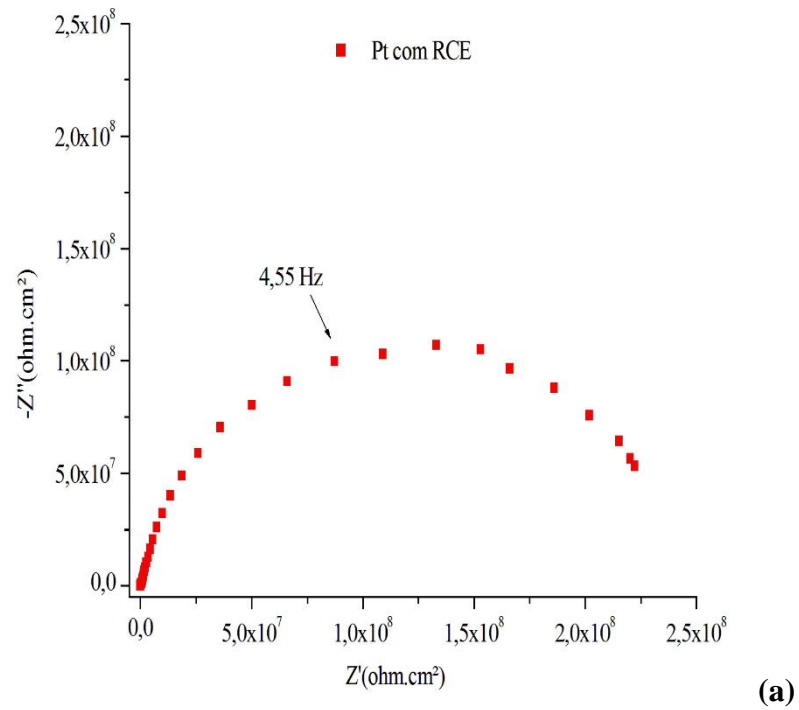
A Figura 53b apresenta a análise de EIE da Pt sem revestimento, após o período de 24 h de exposição à solução aquosa H_2SO_4 2 molL^{-1} . O E_{OCP} se encontrava no valor de potencial $+0,28 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. O espectro obtido representa um semicírculo com valor de resistência na ordem de $1,00 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, pouco menor que para o tempo de 0,25 horas de exposição no meio eletrolítico do estudo, indicando uma diminuição da proteção pelos óxidos naturais da Pt, porém ainda com valores altos de resistência se comparados a valores ordinários de metais não considerados nobres.

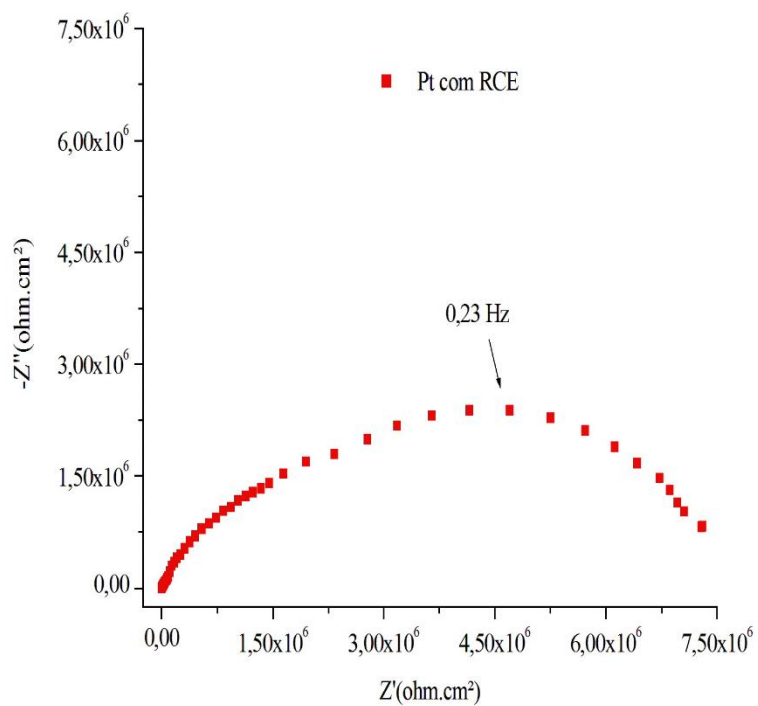
O ensaio de EIE para a amostra de Pt revestida com RCE imersa em solução aquosa H_2SO_4 2 molL^{-1} por 0,25 h, com o E_{OCP} medido no valor de $+0,27 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Conforme mostra a Figura 54a, o espectro obtido apresenta um arco de resistência na ordem de $2,5 \cdot 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, que pode ser atribuído ao efeito barreira produzido pelo revestimento, pois este resultado representa uma resistência de duas ordens de grandeza superior ao da amostra de Pt sem revestimento submetida ao mesmo eletrólito no mesmo tempo.

Já para a Pt revestida com a TI DE de RCE, Figura 54b, o ensaio de EIE apresentou o valor de E_{OCP} de $+0,49 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para período de 0,25 h de exposição em solução de H_2SO_4 na concentração de 2 molL^{-1} , produziu um espectro com três regiões distintas de frequência: a primeira, (1) em alta frequência, é representada por um arco de resistência de valor na ordem de $1,2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$; uma segunda região em médias frequências (2), é indicada no espectro como uma elevação de reta de inclinação próxima de 45° ; e uma terceira em baixas frequências (3) apresentando uma reta no sentido vertical até o fim da análise [21][39][130].

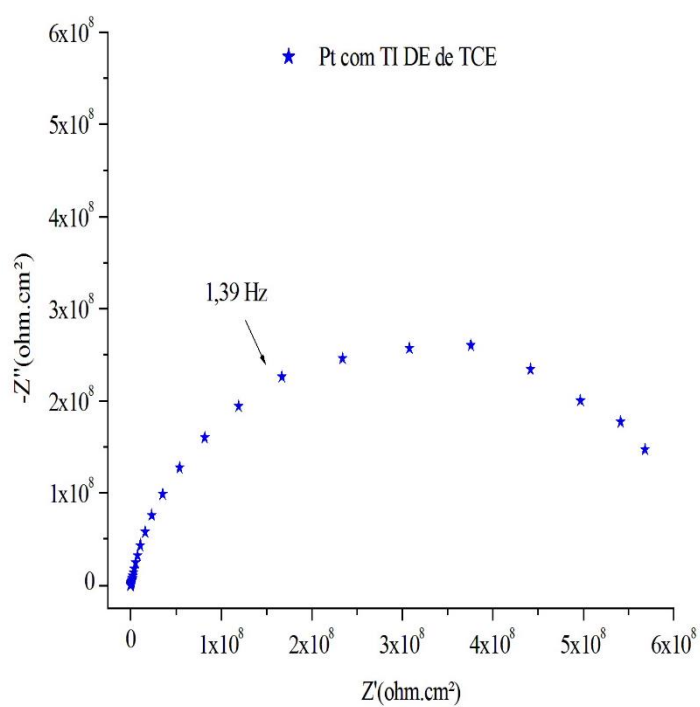
A região em altas frequências (1) na forma de um semicírculo é atribuída ao processo de transferência de cargas e/ou ânions no sistema metal/revestimento/eletrolito, quando ocorre acúmulo de carga no sistema revestimento/eletrolito e a transferência de elétrons do metal para o revestimento e/ou o meio. A região em médias frequências (2), é atribuída ao processo difusional de íons característicos de impedância de Warburg, devido ao transporte dos íons dopantes HSO_4^- da solução para o interior do revestimento, o que possivelmente ocasiona a dopagem da PANi EB, representado no espectro com o início do aumento da resistência capacitiva no sistema. A região de baixas frequências (3), representada na forma de uma reta no sentido vertical indica que a difusão de íons na interface metal/revestimento/eletrolito foi

interrompida, e este passa a adquirir um comportamento puramente capacitivo, que corresponde à presença de óxidos na superfície metálica [131-133].





(c)



(d)

Figura 54 - EIE em representação de Nyquist para Pt revestida com (a) RCE e (b) TIDE de RCE, após 0,25 h, e (c) RCE e (d) TIDE de RCE, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

As Figuras 54cd mostram os ensaios de EIE da Pt revestida com RCE e TI DE de RCE, após imersão de 24 h em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} as duas amostras apresentaram E_{OCP} de $+0,29 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, semelhante à Pt sem revestimento ou com revestimento sem PANi e menor que a Pt com TI DE de RCE. As amostras apresentaram espectros com arcos de resistência de $7,5 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $6,00 \cdot 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Estes resultados indicam que as amostras possuem uma resistência maior que a amostra sem revestimento, após 24 h de exposição em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} . O espectro obtido no ensaio de EIE para amostra de metal revestida de RCE, indica que há possivelmente um efeito barreira, mesmo que falho, que proporciona uma resistência elétrica e/ou iônica superior que a amostra sem revestimento. O resultado apresentado pela amostra de TI DE de RCE, duas ordens de grandeza maiores que a resina sem PANi, pode ser atribuído à formação de uma camada de óxidos de Pt mais espessos ou organizados, induzidos pela presença do *binder* de PANi EB contido na TI [21][93][130].

5.2.3.2 EIE em Aço AISI 1010 com ou sem revestimento

A Figura 55a mostra o diagrama de Niquist do ensaio de EIE do aço AISI 1010 sem revestimento para um período de 0,25 h de exposição a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} , onde foi verificado um arco com valor de resistência na ordem de $1400 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este espectro é típico para este metal neste meio, e indica que a amostra está sendo submetida ao processo de corrosão, pois seu potencial de circuito aberto encontra-se na faixa de $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [17][128][130].

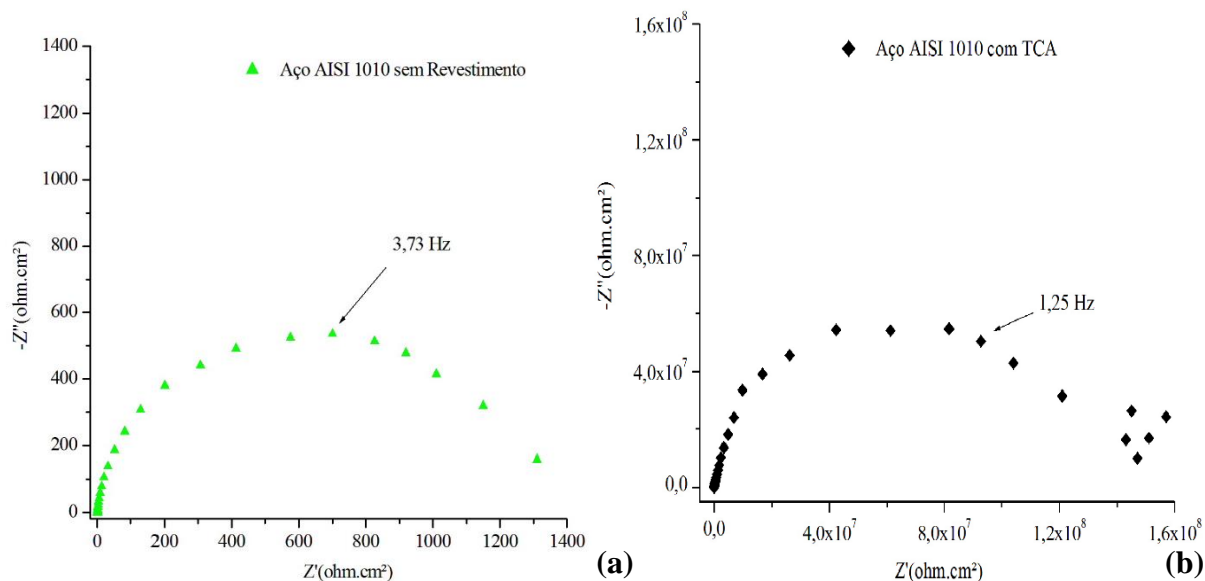


Figura 55- EIE em representação de Nyquist para (a) aço AISI 1010 sem revestimento e; (b) aço AISI 1010 revestida com TCA, após 0,25 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

A Figura 55b apresenta o diagrama de Nyquist para amostra revestida de TCA, onde foi possível verificar um arco com valor de resistência de $1,47 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, com sete ordens de valor superior ao da amostra da sem revestimento, o que indica que a TCA proporciona um obstáculo na interação eletrólito/metal, possivelmente por efeito barreira do revestimento. Esta interferência no sistema eletrólito/metal, um possível efeito barreira do revestimento, não resulta em uma proteção contra corrosão efetiva do metal de interesse, pois a análise ocorre no potencial $+0,29 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que se encontra dentro da região de potencial E_{cor} do metal submetido solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

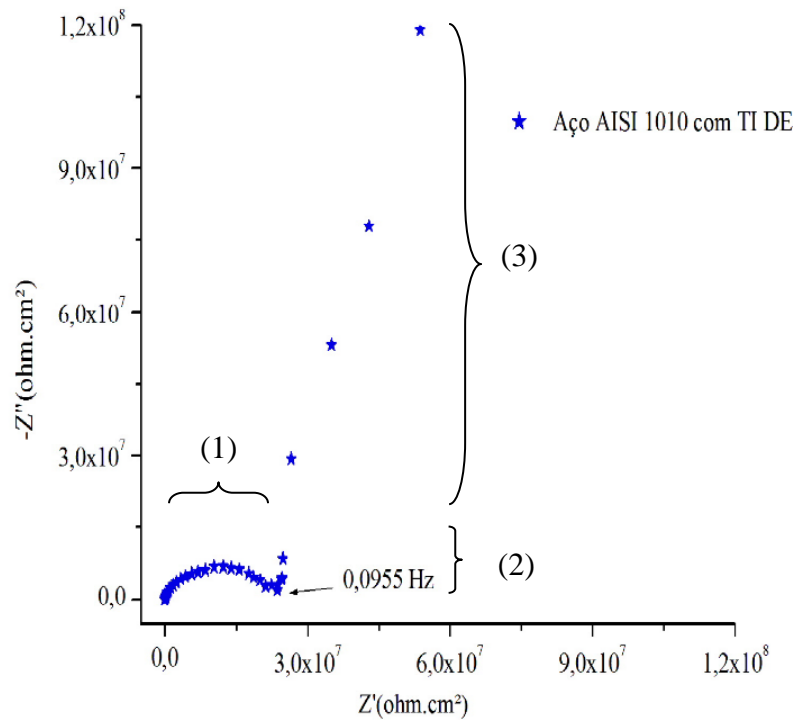


Figura 56 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE de TCA, após 0,25 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

A análise de EIE para amostra de aço AISI 1010 revestido de TI DE de TCA, verificada na Figura 56, foi realizada no período em que o potencial medido era compatível com uma possível passivação do aço, nos valores de +0,41 V_{Ag/AgCl}. O ensaio apresentou um resultado próximo ao idealizado teoricamente às condições de sistemas metal/revestimento/meio que possuem um revestimento contendo PIC [132], com três regiões de frequências no diagrama de Nyquist: uma região de semicírculo em alta frequência (1), uma região com inclinação máxima de 45° com médias frequências (2) e o início de região do diagrama com tendência ao sentido vertical, no limite de baixas frequências [130][131].

O semicírculo a alta frequência, região (1), representa o processo interfacial de transferência de cargas entre o sistema eletrólito/revestimento/metal, devido ao transporte de carga e/ou ânions do PIC e o eletrólito, associado ao processo de oxirredução do metal e o revestimento. É possível observar na amostra TI DE, apresentada na Figura 56, a presença de um arco a altas frequências com menor valor de resistência que a amostra TCA. Isto pode ser atribuído à menor velocidade de transferências de cargas formada no sistema eletrólito/TCA/metal em relação ao processo de transferência de cargas entre TI DE e metal [17][18][93][132][134][135].

Conforme apresentado nas Figuras 54, a região de médias frequências (2) é atribuída a uma difusão iônica, análoga à impedância de Warburg, onde ocorre o transporte dos íons dopantes HSO_4^- da solução para a PANi contida nos revestimentos, fazendo com que o PIC seja protonado, o que representa o início da elevação da resistência capacitiva na análise. A região (3) de baixas frequências é representada com o esboço de uma reta vertical ascendente, ou seja, a elevação da resistência capacitiva, o que indica que a difusão de íons foi cessada em no mínimo uma das extremidades do sistema filme/revestimento/eletrodo, possivelmente devido à presença de óxidos férricos protetores gerados pela atuação da PANi sobre superfície metálica, que provoca o aumento da resistência ao fluxo de elétrons do sistema, fazendo com que o substrato metálico seja protegido por efeito anódico [17][18][93][135][136].

Conforme a Tabela 13, foram realizados ensaios de EIE para amostras de TCA e TI DE de TCA após 24 horas de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , quando os valores de potencial de corrosão indicavam o fim da proteção anódica da amostra. A amostra de aço AISI 1010 revestida de TCA foi avaliada em potencial de OCP (E_{OCP}) de $-0,39 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, o que indica um possível processo de corrosão do aço AISI 1010. O espectro obtido apresentou um arco com valor de resistência de $1.365 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que se encontra menor que o ensaio de EIE desta amostra no período de 0,25 h, que foi realizado em $E_{\text{OCP}} +0,29 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Além disto, o aço AISI 1010 revestido com TCA, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , Figura 57, apresenta um arco de resistência semelhante ao da amostra de aço AISI 1010 sem revestimento, mostrado na Figura 57, que permite inferir que esta amostra está em processo de corrosão e que revestimento de TCA não atua na proteção ativa do metal submetido ao meio estudado.

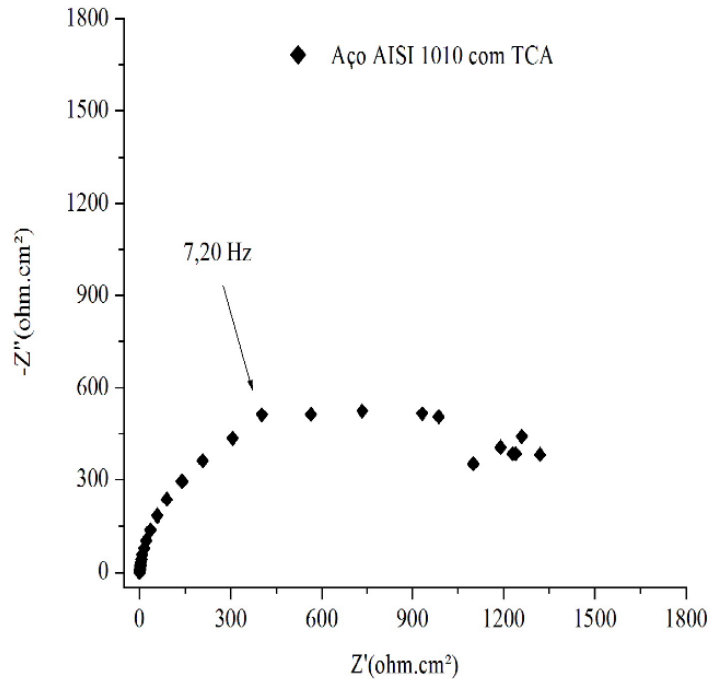


Figura 57 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestido com TCA, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

A Figura 58 apresenta o ensaio de EIE da amostra de aço AISI 1010 revestido com TI DE de TCA, após imersão de 24 h em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹, com E_{OCP} de -0,39 V_{Ag/AgCl}. A medição de EIE apresentou um espectro com arco de resistência de $4,85 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este resultado representa a resistência elétrica e/ou iônica maior da amostra TI DE quando comparado com a amostra revestida com TCA, para o mesmo período de exposição ao meio, o que pode ser atribuído à presença de um efeito barreira não efetivo produzido pelo revestimento ou/e falhas na camada de óxidos protetores formados na passivação do metal, com o provável consumo total da capacidade eletroquímica da PANi contida da TI em promover a proteção anódica, devido ao potencial de análise encontrar-se abaixo do Potencial de Flade deste metal neste meio [21][93][130].

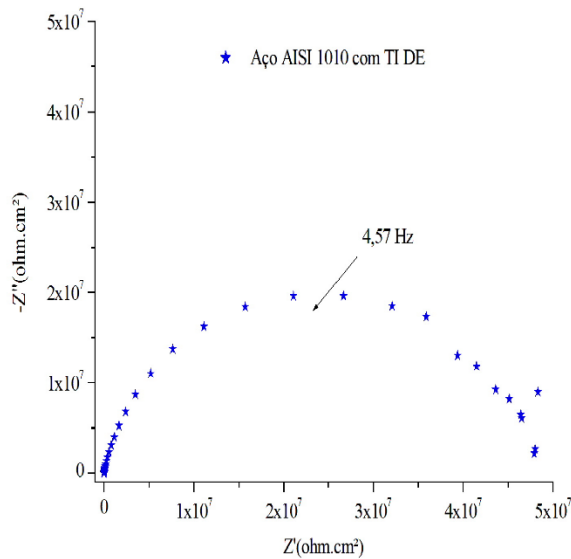


Figura 58 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE de TCA, após 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

Os resultados de EIE para amostras de aço AISI 1010 revestidos de TCA e TI DE de TCA para o período de exposição de 0,25 na solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , durante a proteção anódica, indicam que a amostra de TI DE apresenta uma efetiva atuação da PANi EB quando E_{OCP} está acima do potencial de Flade. É possível observar que amostra produzida pelo método de moagem e a aplicação com o uso de espaçadores apresentou um espectro de EIE muito próximo aos observados em publicações que indicam a atuação deste PIC [131][132].

Os ensaios de EIE na amostra de aço AISI 1010 revestido com TCE foram realizados após exposição em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , pelo período de 0,25 h, com a medição do E_{OCP} em $-0,15 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. A Figura 59a, apresenta o espectro de um arco de resistência de $1,75 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, o que representa seis ordens de grandeza superior de valor de resistência que a amostra sem revestimento. Este resultado indica que a TCE atua no sistema metal/revestimento/meio a um possível efeito barreira do revestimento. A atuação da TCE associada a um possível efeito barreira não representa uma proteção ativa contra a corrosão do metal, pois o sistema está no potencial $-0,15 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que se encontra dentro da região característica de corrosão do metal submetido à solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

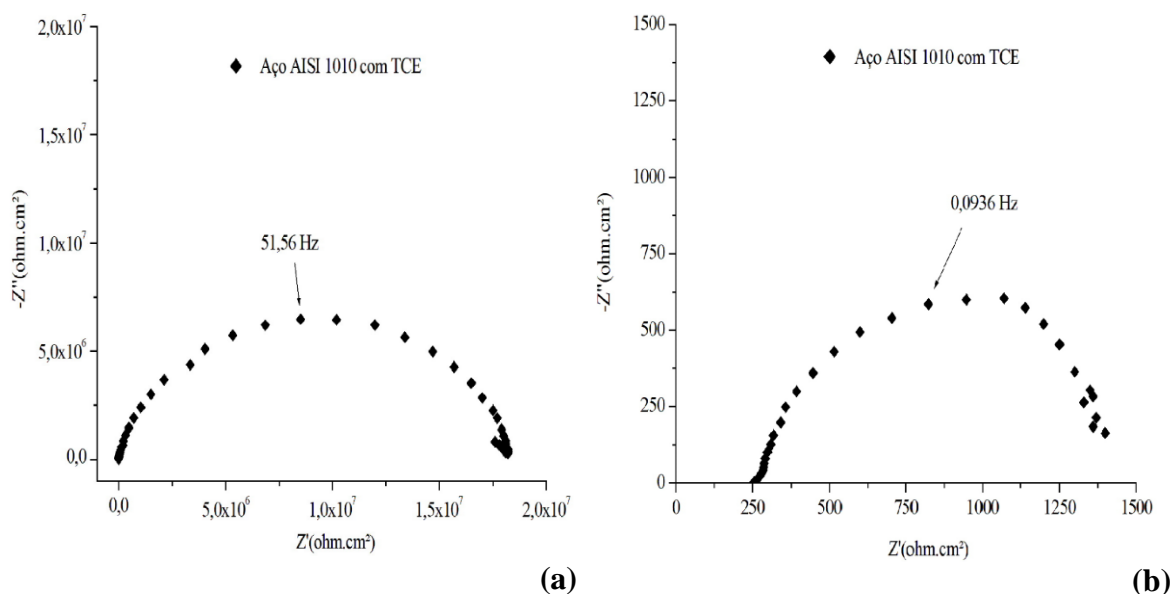
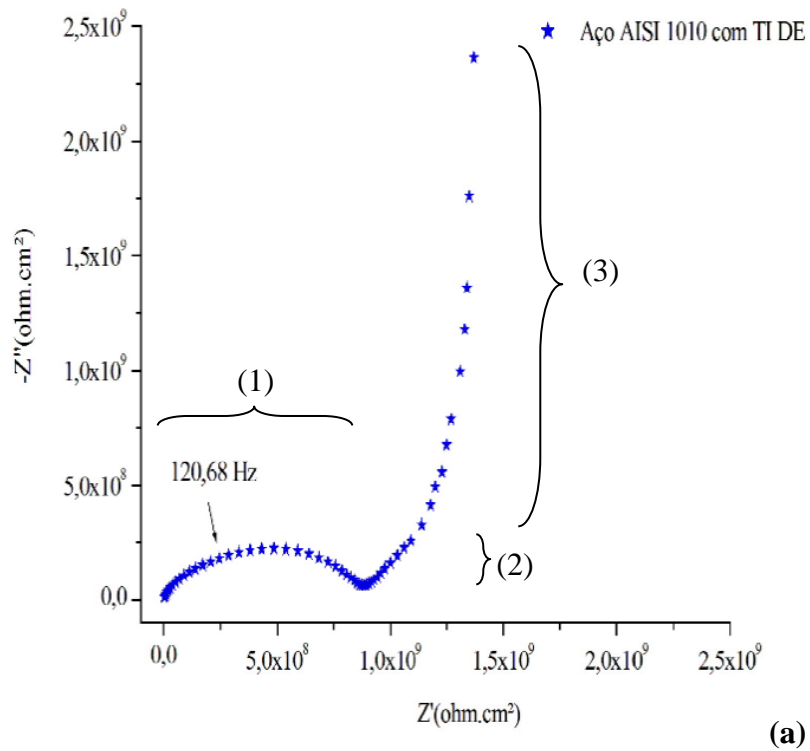
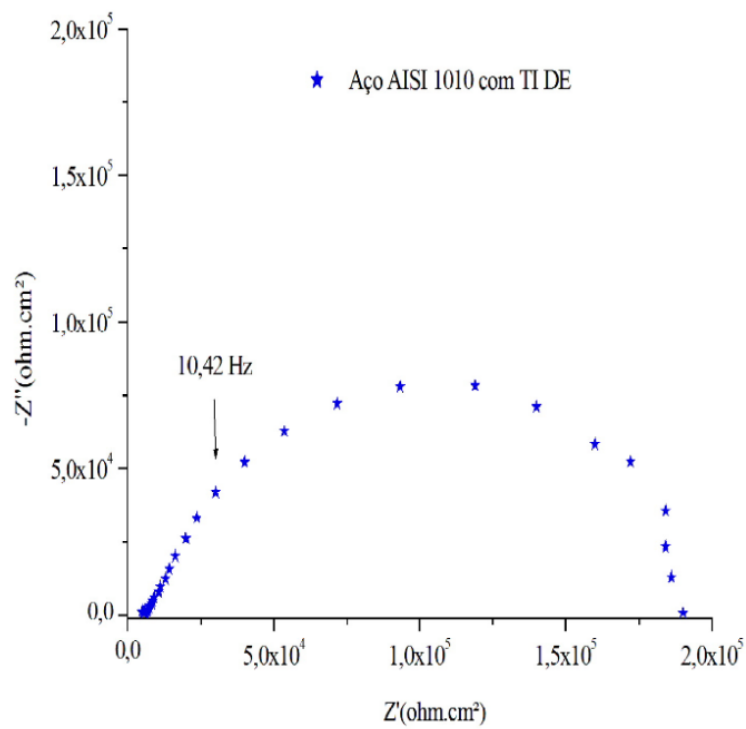


Figura 59 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TCE, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

Conforme mostrado na Figura 59b, após 168 horas, foram realizados ensaios de EIE para a amostra revestida de TCE quando o E_{OCP} se encontrava no valor $-0,41 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, e o espectro obtido apresentou um arco de resistência que teve início em 250 a 1500 $\Omega.\text{cm}^2$. Este resultado indica uma menor resistência da amostra em relação ao ensaio de EIE desta amostra no período de 0,25 h, que foi realizado no valor de potencial de $-0,15 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. O resultado obtido permite inferir que o ensaio de EIE da amostra de TCE após 168 h de exposição solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} apresenta um arco de resistência muito próximo ao da amostra de aço AISI 1010 sem revestimento, ou seja, após este tempo o revestimento falhou e o metal está em processo de corrosão [21][127].



(a)



(b)

Figura 60 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE de TCE, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

O ensaio de EIE na amostra de aço AISI 1010 revestido por TI DE de TCE foi realizada durante o E_{OCP} de $+0,48 V_{Ag/AgCl}$, ou seja, em uma região de potencial que supostamente há a atuação da TI na passivação do metal. A Figura 60a apresenta para esta TI novamente um espectro de EIE com três regiões distintas de frequência: um semicírculo em alta frequência (1) formando um arco de resistência de valor na ordem de $8.10^9 \Omega.cm^2$; uma com inclinação máxima de 45° com médias frequências (2); e o início de uma reta no sentido vertical ao final da análise, no limite de baixas frequências (3) [21][130].

Conforme descrições já realizadas para espectros característicos de atuação da PANi EB a região de altas frequências (1) na forma de um arco pode ser atribuída ao processo de transferência de cargas no sistema metal/revestimento/eletrólito, quando ocorre o acúmulo de carga na interface revestimento/eletrólito, associado à oxidação do metal. A região em médias frequências (2), pode ser atribuída à difusão iônica de impedância de Warburg, devido ao transporte dos íons dopantes HSO_4^{-1} da solução para dentro do revestimento de TI DE, ocorrendo assim a dopagem da PANi EB, e dando início ao aumento da resistência capacitiva. A reta vertical ascendente, região (3), demonstra que a difusão foi interrompida em uma das extremidades do sistema metal/revestimento/eletrólito, e este passa a adquirir um comportamento puramente capacitivo, que é atribuído ao processo de passivação do metal com a presença de óxidos férricos na superfície metálica [131-133].

O ensaio de EIE do aço AISI 1010 revestido com TI DE de TCE, após imersão em solução de H_2SO_4 $2 molL^{-1}$ pelo período de 168 h, com E_{OCP} de $-0,39 V_{Ag/AgCl}$, mostrado na Figuras 60b, teve como resultado um arco de resistência de $1,87.10^5 \Omega.cm^2$, o que representa que a amostra possui uma resistência maior que a amostra revestida com TCE, após 168 h de exposição ao meio, mas inferior às respectivas, exposta ao meio por 0,25 h. Este resultado pode ser atribuído ao já defeituoso efeito barreira do revestimento e/ou a presença de fragmentos de óxidos protetores produzidos pela atuação eletroquímica da TI no sistema metal/revestimento/meio, pois agora o sistema encontra-se dentro da região de corrosão do metal [21][93][130].

Os ensaios de EIE na amostra de aço AISI revestido com TCP foram realizados após 0,25 h e 24 h de exposição da amostra em solução de H_2SO_4 $2 molL^{-1}$, com o valor de E_{OCP} em $-0,33$ e $-0,40 V_{Ag/AgCl}$, respectivamente. As Figuras 61ab apresentam arcos de resistência de 450 e $140 \Omega.cm^2$, o que indica que o revestimento não proporciona uma efetiva barreira contra a corrosão, pois apresenta a mesma ordem de resistência com de valor semelhante da amostra

sem revestimento. Observa-se também que após a passagem de 24 horas uma resistência inferior à amostra exposta a 0,25 h. Com este resultado, associado ao E_{OCP} medido para a realização da análise de EIE, é possível afirmar que a corrosão se encontra instalada no sistema metal/revestimento/eletrólito [21][79].

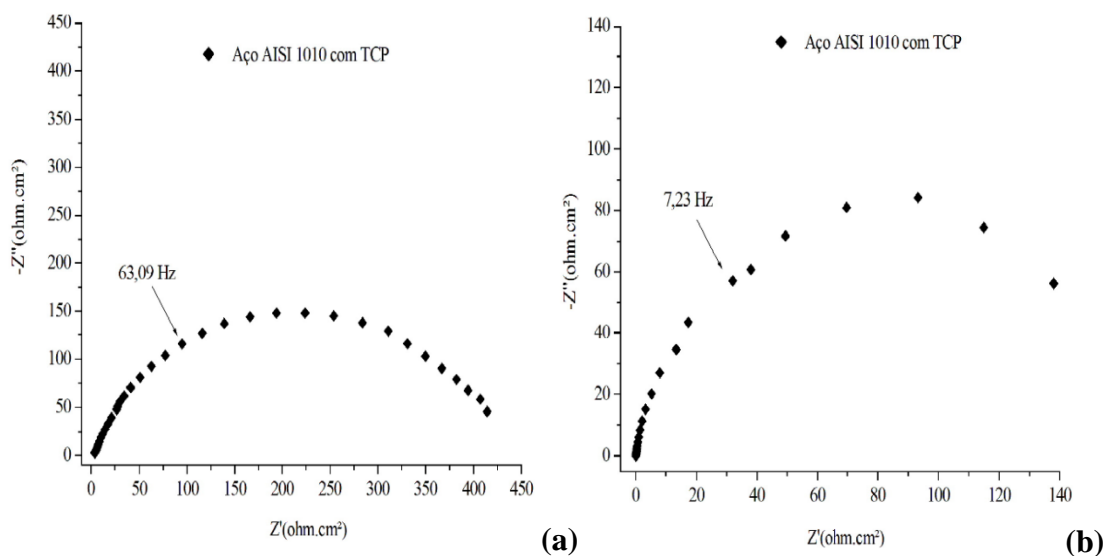


Figura 61 – EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TCP, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} .

O ensaio de EIE na amostra de aço AISI 1010 revestido por TI DE de TCP, mostrado na Figura 62a, foi realizado durante o período em que o valor natural de E_{OCP} era de $+0,49 \text{ V}_{Ag/AgCl}$, ou seja, em uma região de potencial em que supostamente há a atuação da TI na passivação do metal. O espectro obtido para esta amostra de revestimento também apresenta três regiões distintas de frequência: a primeira é representada por um semicírculo incompleto em alta frequência (1) formando um arco de resistência de valor na ordem de $8,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; uma segunda com inclinação próxima de 45° nas médias frequências (2); e projeção de uma reta no sentido vertical para baixas frequências (3) [21][130]. Este resultado apresenta regiões de frequências semelhantes as descritas para amostras de TI DE de TCA e TI DE de TCE.

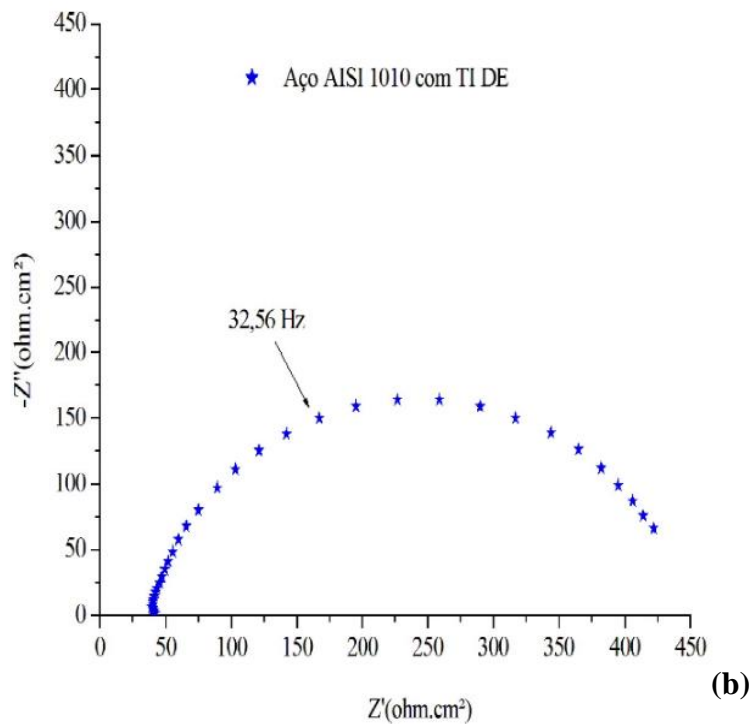
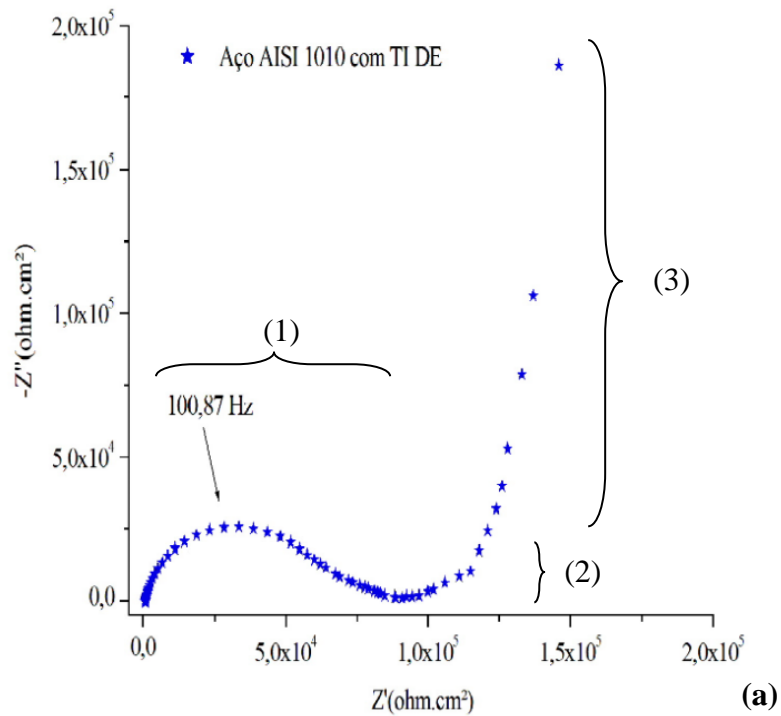


Figura 62 - EIE em representação de Nyquist para aço carbono AISI 1010 revestida com TI DE TCP, após (a) 0,25 h e (b) 168 h de imersão em solução de H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹.

Foi realizado o ensaio de EIE na amostra de TI DE de TCP após 24 horas de exposição à solução aquosa de H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹, com o intuito de verificar também para este revestimento

o comportamento do revestimento em um período em que o E_{OCP} se encontra fora da região de potencial em que possivelmente as TI de TCP atuam na passivação do metal, ou seja, após o fim do período em que a TI protegeu de forma ativa o metal, conforme indicado na Tabela 13.

Conforme a Figura 62b, o ensaio de EIE do aço AISI 1010 revestido com TI e DE de TCP, após imersão de 24 h em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , com E_{OCP} de $-0,38 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ apresentou arco de resistência com início em 43 e fim em $435 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando que a amostra possui uma resistência maior que a amostra revestida com TCP, após 24 h de exposição em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} . Este resultado corresponde às falhas no efeito barreira produzido pelo revestimento e/ou a camada de óxidos férricos protetores produzidos pela atuação eletroquímica da PANi EB contida na TI. Devido ao E_{OCP} se encontrar à valores de potencial característicos de oxidação do metal, e associado com a baixa resistência verificada na análise de EIE, se atribui a ação da corrosão para a amostra de aço AISI 1010 revestida. A análise indica que as TI não apresentam mais capacidade eletroquímica de promover a formação de par redox no sistema metal/revestimento/meio e que após total redução, a PANi não volta a se reoxidar espontaneamente [21][24][130].

O ensaio de EIE do aço AISI 1010 revestido com as três TI, para o período de exposição de 0,25 h, indica que a amostra apresenta uma efetiva atuação da PANi EB quando os valores E_{OCP} estão dentro dos valores de potencial característicos de passivação do metal de estudo, exposto em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} . Este resultado indica que parte do *binder* de PANi EB foi dissolvida na matriz polimérica das TI, o que permite a contato físico dos componentes do sistema metal/TI/meio satisfazendo a condição necessária para viabilizar a proteção anódica do metal, conforme teoria proposta na Figura 14, e semelhantes ao observado em consolidadas publicações científicas que indica a atuação da PANi EB na passivação de aços [133][136].

Com isso é possível observar que PANi EB contida nas TI não sofre alterações significativas de sua capacidade eletroquímica em formar para redox no sistema metal/revestimento/eletrolito, e de promover com isto a formação e/ou manutenção do processo de passivação do metal, devido à presença do plastificante CMF utilizada formação do *binder* e das tintas comerciais [131][133][136].

5.2.3.3 EIE com falha do revestimento

Para avaliar a atuação das tintas inteligentes isoladas do efeito barreira, procedeu-se um ensaio de EIE para amostras em que se produziu, propositalmente e antes dos ensaios um pequeno dano no filme na área de ensaio, na forma de um furo que chegava até a superfície do metal.

A Figura 63a apresenta o espectro de EIE para a amostra de aço revestida por TI DE de TCE riscada, e foi realizada após exposição de 0,25 h de exposição em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹, quando o E_{OCP} se encontrava nos valores de +0,42 V_{Ag/AgCl}, compatível com uma possível atuação da TI na proteção anódica do metal.

O espectro obtido pode ser dividido em região de altas frequências (1) e de baixas frequências (2). Em altas frequências se verificou um arco de resistência com valor na ordem de $1,05 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a região (1), que pode ser atribuída à transferência de elétrons na interface metal/revestimento. Em regiões de baixas frequências (2) é possível observar a projeção de um segundo arco de resistência com valor de na ordem de $7,40 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que pode corresponder à transferência iônica na interface revestimento/eletrólito. O diagrama de frequências apresenta semicírculos incompletos devido à elevada velocidade em que ocorre a transferência de cargas no sistema metal/revestimento/eletrólito [135][136].

O espectro análise de EIE para amostra revestida por TI DE de TCE riscada, foi também realizada após 24 h de exposição em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹, e a medição do E_{OCP} nos valores de -0,40 V_{Ag/AgCl}, mostrada na Figura 63b, apresenta um arco de resistência na ordem de valor $3,72 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este resultado representa uma resistência elétrica e/ou iônica superior à apresentada pela amostra de aço AISI 1010 sem revestimento, mas inferior em relação à amostra revestida com TCE, expostos ao meio pelo mesmo período. O diagrama obtido pode ser atribuído à presença de falha na camada de óxidos protetores na superfície metálica, que são característicos de uma possível passivação ocorrida anteriormente, e que a TI não apresenta mais capacidade eletroquímica de promover a formação de par redox no sistema metal/revestimento/meio, e com isso promover a passivação [21][24][130].

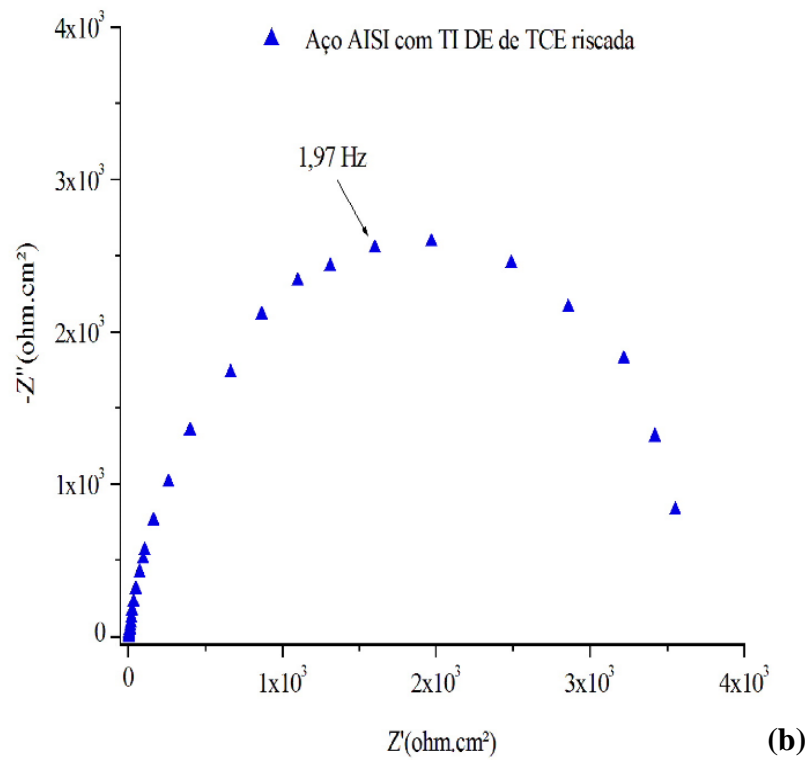
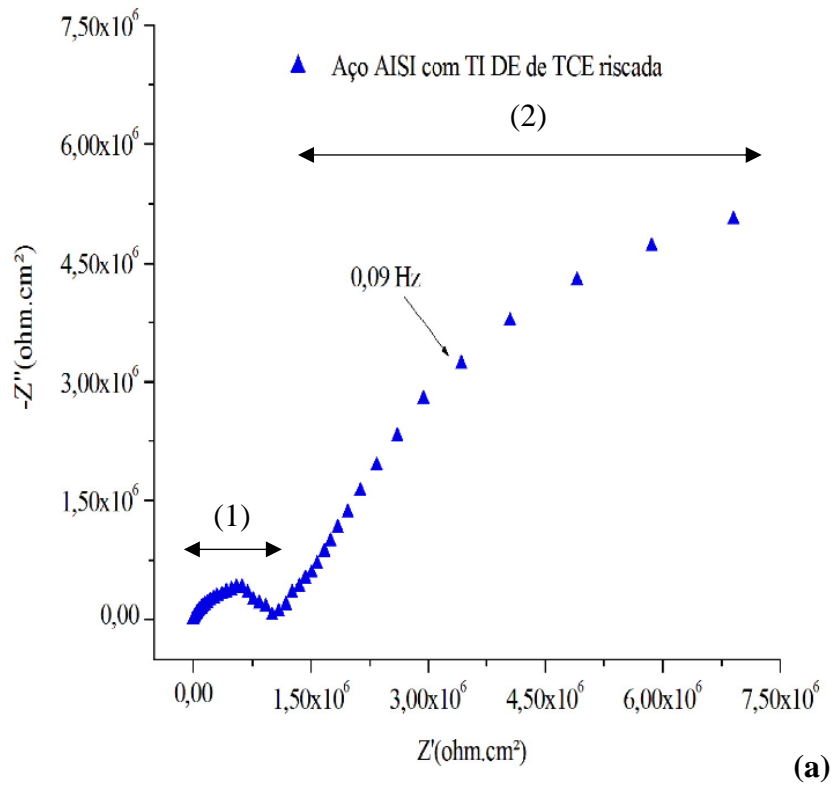


Figura 63 - EIE em representação de Nyquist para aço AISI 1010 revestida com TI DE de TCE riscada, após (a) 0,25 h e (b) 24 h de imersão em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

Os resultados de EIE para amostras de aço AISI 1010 revestidas de TI DE de TCE, com defeito produzido propositalmente, para o período de exposição de 0,25 na solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹ permitem afirmar que *binder* de PANi EB contida na TI promove a formação ou manutenção de óxidos protetores na superfície metálica, mesmo em áreas não revestidas, porém próximas ao revestimento, de modo característico ao da passivação do metal. O espectro obtido se apresenta de acordo com publicações científicas consolidadas, que demonstram o comportamento da PANi submetido ao um sistema de metal/PAni EB/solução aquosa H_2SO_4 [17][131][132].

Este resultado indica que a PANi não sofre alteração significativa em suas propriedades eletroquímicas, ou seja, nem o plastificante CMF utilizado para a composição do *binder* e nem da TCE alteram a propriedade da PANi EB em formar par redox no sistema metal/revestimento/eletrolito, e conseqüentemente a formação ou manutenção da passivação anódica do metal [12][39][136].

O ensaio de EIE para a amostra de aço AISI 1010 revestidas de TI DE de TCE riscada, após imersão pelo período de exposição de 24 h na solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹ comprovou que as propriedades eletroquímicas agregadas pelo *binder* de PANi EB à TI DE de TCE, foram cessadas, restando apenas indícios de um ineficaz efeito barreira promovido por possíveis fragmentos de óxidos protetores originados pela proteção por passivação do metal.

A técnica de EIE utilizada para avaliar o comportamento das TI produzidas neste estudo apresentou resultados que indicam que a presença do *binder* de PANi EB em tintas e resina estudadas proporciona a inclusão de propriedades eletroquímicas que promovem ou mantém a formação de óxidos protetores nas superfícies metálicas estudadas, devido à capacidade da PANi EB em formar par redox nas interfaces metal/PAni EB e PANi EB/eletrolito, comprovando a elevação de potencial verificados nos ensaios OCP realizados anteriormente.

Os espectros realizados em amostra revestidas com TI DE de TCA, TCE TCP e RCE, durante o período em que o E_{OCP} se encontrava em valores coerentes com a passivação do metal, demonstraram que a PANi contida no *binder* formador da TI atua na promoção da proteção anódica do substrato metálico e que a presença de regiões de frequência que indicam o transporte de elétrons e a difusão de íons na interface metal/TI/eletrolito estão coerentes com publicações científicas consolidadas que descrevem a atuação do PIC. Com isso, se pode comprovar a teoria representada na Figura 14, em que as cadeiras poliméricas da PANi contidas

da TI formam uma rede, maximizando a propriedade eletroquímicas da PANi em promover proteção anódica contra corrosão.

Os diagramas de EIE obtidos pela medição em amostras revestidas de TI de TCA, TCE, TCE e RCE realizados após o suposto período de atuação da PANi EB, apresentaram arcos de resistência superior ao das amostras sem a presença do *binder* de PANi EB, o que comprova que além de um possível efeito barreira promovido pela presença do revestimento, a formação e/ou manutenção de óxidos protetores durante o período de atuação do PIC, foram deixados na interface metal/revestimento, com indícios da presença de uma falha camada de de óxidos férricos protetores, que mesmo assim elevavam a resistência do sistema metal/revestimento/eletrólito.

6 CONCLUSÕES

Conforme os objetivos propostos, a partir da produção de PANi EP e sua passagem pelo processo de desdopagem para a PANi EB, foi possível realizar a produção de um *binder* de PANi EB pelo uso do solvente CH₂Cl₂, que possui menor toxicidade em relação ao clorofórmio já utilizado em outros estudos, e o uso do plastificante CMF, que não possui propriedades eletroquímicas que podem interferir nas características desejadas do PIC. Também foi possível realizar a produção e a avaliação dos métodos de produção e aplicação sobre o aço carbono AISI 1010 da TI formada pela mistura do *binder* de PANi EB em baixa concentração (1%) e tintas comerciais TCA, TCE e TCP, além da RCE.

A TI composta de uma resina comercial (TCA, TCE e TCP) + 1% com o *binder* de PANi EB, ao ser produzida e aplicada sobre o substrato metálico pelo processo de moagem e aplicação pelo método *dip coat* (MD) e pelo processo de produção dispersão em alta rotação e aplicação com uso de espaçadores (DE), respectivamente, apresentaram características que interferiram na espessura da TI sobre o substrato metálico. As amostras de TI DE originadas de TCA e TCP, apresentaram um aumento da espessura em relação às respectivas resinas comerciais e TI MD para o mesmo método de aplicação. O uso de espaçadores apresenta uma menor interferência da força gravitacional na distribuição do revestimento sobre o substrato metálico, o que permite uma maior homogeneidade da distribuição da TI sobre o substrato metálico.

As avaliações de aderência das TI indicam que para determinada tinta comercial, como a TCA, o modo de preparo e aplicação não interferem na adesão da tinta ao substrato metálico. As amostras de TI geradas de TCE (MD e DE) e TCP (MD e DE), apresentam alterações na adesão do revestimento ao aço AISI 1010 que são atribuídas aos processos de produção e aplicação das tintas. Os revestimentos TI MD e DE de TCA, TI DE de TCE obtiveram resultados que permitem equipará-los aos revestimentos comerciais, no que se refere ao grau de adesão.

A utilização da técnica de análise FTIR não permitiu identificar uma interação química entre os componentes formadores da TI de TCA, TI de TCE e TI de TCP produzidas. Os resultados para amostras de TI de TCA já eram esperados que indicasse a não ocorrência da interação do *binder* de PANi EB com a TCA, pois a tinta comercial tem como propriedade

formar filmes a partir da simples evaporação do solvente, sem reações de cura. As amostras de TI de TCE e TCP poderiam apresentar uma possível interação química do *binder* de PAni EB às tintas comerciais, já que o processo de formação do filme seco se dá por reações de cura, mas devido à sobreposição de algumas bandas presentes tanto nas tintas comerciais quanto em uma possível a interação do CMF ou/e PAni EB com as tintas comerciais, associada à baixa concentração da PAni no *binder* e do próprio *binder* de PAni EB nas TI produzidas, não permite afirmar se houve interação química dos componentes das TI.

A análise de Espectroscopia Raman das amostras de TI de TCA apresentou apenas de um pico de intensidade em relação ao espectro da TCA, resultado atribuído à presença do CMF presente no *binder*, o indica que não houve presença de interação química com a tinta comercial e o *binder*. Este resultado era esperado pois a TCA não necessita interagir com outro componente químico para a formação de filme. Os espectros obtidos para amostras de TI de TCE não permitiram afirmar que houve interação do *binder* de PAni EB e a TCE, fator que pode estar associado à baixa concentração de *binder* de PAni EB para a formação de TI. As amostras de TI de TCP apresentaram a inclusão de uma banda característica da presença da PAni EB, o que permite indicar uma possível interação química do *binder* de PAni EB e TCP para a produção de TI.

As análises morfológicas de MO e MEV/EDS apresentaram resultados que indicam que uma parte do *binder* de PAni EB encontra-se disperso na forma de pigmento, conforme representado na Figura 13, e outra parte foi solubilizada na forma de resina, conforme proposta representada na Figura 14. Esta configuração permite concluir que não foi possível a solubilização total do *binder* de PAni EB nas tintas comerciais utilizadas, obtendo-se uma representação intermediária das Figura 13 e 14.

Outro aspecto observado nas análises morfológicas de MO e MEV/EDS é que, apesar de todas as amostras de TI produzidas não apresentarem a solubilização total do *binder* de PAni EB junto às tintas comerciais, as amostras de TI produzidas pelo processo de dispersão em alta rotação, independente do tipo de tinta comercial utilizada para produção de TI, apresentaram uma maior dissolução do *binder* de PAni EB em relação às amostras de TI produzidas pelo processo de moagem.

Os resultados apresentados no ensaio de OCP indicaram que as TI formadas por TCA, TCE, TCE e RCE, independentemente do modo de produção, apresentaram uma região de

potencial, por determinado período, que se encontra dentro da região de passivação do aço AISI 1010 e da Pt expostos à solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} . Estes resultados indicam que a PANi EB proporciona a formação e/ou a manutenção de uma camada de óxidos insolúveis que protegem o metal contra a corrosão. Outro aspecto a ser observado é que as amostras metálicas revestidas de TI DE, independente da tinta ou resina comercial que foram produzidas, apresentaram períodos maiores de manutenção do potencial na região de passivação do metal estudado, aspecto que pode ser atribuído ao método de produção e aplicação da TI sobre a superfície metálica, o que possivelmente proporcionou o maior contato físico das cadeias poliméricas da PANi EB com o meio eletrolítico e o metal de interesse.

As medições de OCP mostraram que a TI DE de TCE apresentou maior período de proteção dentro da região de passivação do metal de interesse em comparação com os outros sistemas testados. Este fato pode ser atribuído à capacidade da TCE em formar filmes compactos e sem falhas sobre a superfície metálica, o que permite um efeito barreira mais eficiente, potencializando a atuação do *binder* de PANi EB na promoção da proteção anódica do metal.

Os ensaios de EIE utilizados para avaliar o comportamento das TI produzidas neste estudo apresentaram resultados que indicam que a presença do *binder* de PANi EB nos revestimentos comerciais estudados proporciona propriedades eletroquímicas que promovem ou mantêm a formação de óxidos protetores insolúveis nas superfícies metálicas estudadas, devido à capacidade da PANi EB em oxidar o metal dentro de sua faixa de potenciais de passivação no meio estudado.

Os resultados das análises físico-químicas, morfológicas e eletroquímicas indicam que o uso da PANi no estado oxidado e não condutor, pode formar uma TI com capacidade de promover a proteção anódica de um metal passivável em determinado meio eletrolítico. Estas reações promovem a formação ou manutenção de óxidos protetores característicos da proteção anódica de metais passiváveis.

Com isso é possível concluir que a TI pode ser uma alternativa de revestimento anticorrosivo ativo, por determinado período, com capacidade de atuar na formação ou manutenção de óxidos protetores na superfície metálica passivável, além de estar associado de forma sinérgica ao efeito barreira produzido pela resina comercial. A formação ou manutenção de óxidos protetores em ambientes agressivos, como a solução aquosa de H_2SO_4 2 molL^{-1} , é característica indissociável da presença da proteção anódica em metais passiváveis.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Quantificar a viscosidade do *binder* de PAni EB e da TI produzido, para melhor o controle na obtenção do produto.
- Utilizar outros PIC na formação do *binder* e da TI.
- Utilizar outras tintas e resinas comerciais na formação do *binder* e da TI.
- Aplicar o *binder* de PAni EB em outros metais passiváveis.
- Realizar estudos de circuito equivalente para os ensaios eletroquímicos de EIE.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6ª edição, 2011.
- [2] SCHMITT, G.; SCHÜTZE, M.; HAYS, G. F.; BURNS, W.; HAN, E.; POURBAIX, A. **Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control**. New York: World Corrosion Organization, 2009.
- [3] ARMELIN, E.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; ALEMÁN, C. Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives on organic coatings to prevent corrosion. **Surface and Coatings Technology**. v. 203, n. 24, p. 3763-369, sep. 2009.
- [4] AKABARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; SHARIF, F.; ATTAR, M. M.; FARIDI, H. R. Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PANi/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer. **Progress in Organic Coating**. v. 70, n. 1, p. 39-44, jan. 2011.
- [5] PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SOUSA, R. M. F.; PIMENTA, G. S.; MAQUES, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. **Corrosion Science**. v. 58, p. 1-11, may. 2012.
- [6] NOVÁK, P.; Anodic Protection. **Shreir's Corrosion: Management and control of corrosion**. v. 4, 2010, p. 2857-2889, 2010.
- [7] KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, D. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**. v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.
- [8] WICKS JR., Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P.; WICKS, D. A.; **Organic Coatings: science and technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [9] SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Filme Autosuportado de Polianilina Desdopada para Aplicações Anticorrosivas. **Polímeros**. v. 22, n. 3, p. 288-294, jun. 2012.

- [10] JAYMAND, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. **Progress in Polymer Science**. v. 38, n. 9, p. 1287-1306, sep. 2013.
- [11] BALDISSERA, A. F.; FERREIRA, C. A. Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. **Progress in Organic Coatings**. v. 75, n. 3, p. 241-247, nov. 2012.
- [12] KUMAR, K. K. S.; GEETHA, S.; TRIVEDI, D. C. Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations. **Current Applied Physics**. v. 5, n. 6, p. 603-608, sep. 2005.
- [13] SKOTHEIM, T. A. REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting Polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization**. New York: Taylor-Francis, 2007.
- [14] AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M; FARIDI, H. R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 64, n. 4, p. 361-364, mar. 2009.
- [15] REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion control: an introduction to Corrosion Science and Engineering**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [16] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, 1993.
- [17] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [18] MENEGUZZI, A. **Eletrossíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra a corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2000, 141p.
- [19] ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering: principles and practice**. New York: McGraw-Hill Companies, 2008.

- [20] MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**. n. 19, p. 11-14, may. 2004.
- [21] SILVA, R. S. **Binder a base de Polianilina para Proteção Anódica de Aço Carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011, p. 113.
- [22] JUNIOR, W. D. C. **Materials Science and Engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [23] BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. London: Springer, 2003.
- [24] SATRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [25] JAVAHERDASHTI, R. **Microbiologically Influenced Corrosion: an Engineering Insight**. Canning Vale: Springer, 2008.
- [26] DUTRA, A. C.; NUNES, DE PAULA NUNES, L. **Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.
- [27] GENTIL, V. **Proteção catódica**. Rio de Janeiro: IEC – Instalação e Engenharia de Corrosão LTDA, 1977.
- [28] ARAUJO, A.; PANASSIAN, Z.; LOURENÇO, Z. Cathodic protection for concrete structures. **Revista Ibaracon de Estruturas e Materiais**. n. 2, p. 178-193, apr. 2013.
- [29] XU, L. Y.; CHENG, Y. F. Experimental and numerical studies of effectiveness of cathodic protection at corrosion defects on pipelines. **Corrosion Science**, v. 78, p. 162-171, jan. 2014.
- [30] PEDEFERRI, P. Cathodic protection and cathodic prevention. **Construction and Building Materials**. v. 10, n. 5, p. 391-402, 1996.
- [31] ROBERGE, P. R.; **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: Mc Graw-Hill Education, 2012.

- [32] NOVÁK, P. Anodic Protection. **Sherir's Corrosion**. v. 4, p. 2857-2889, 2010.
- [33] HILL, J. The Anodic Protection of Steel: a review of recent progress. **Platinum Metals Review**. v. 7, n. 3, p. 94-95, 1963.
- [34] DEBERRY, D.W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 132, p. 1022-1026, 1985.
- [35] BERNARD, M.C.; HUGOT-LEGOFF, A.; JOIRET, S. Polyaniline layer for Iron Protection in sulfate medium. **Synthetic Metals**. v. 102, p. 1383-1384, 1999.
- [36] AHMAD N.; MACDIARMID, A.G. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. **Synthetic Metal**. v. 78, 103-110, 1996.
- [37] ZHONG, L.; XIAO, S.; HU, J.; ZHU, H.; GAN, F.; Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**. v. 48, n. 12, p. 3960-3968, 2006.
- [38] PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [39] SCIENZA, L. C. **Electrosynthesis and Characterisation of Polypyrrole Films on Aluminium**. Thesis submitted to The University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) for the degree of Doctor of Philosophy. Manchester: University of Manchester, 1999, 272p.
- [40] SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEKDIC, J.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. *Journal of Controlled Release*, v. 146, n. 1, p. 6-15, 2010.
- [41] ELSCHNER, A.; KIRCHMEYER, S.; LÖVENICH, W.; MERKER, U.; REUTER, K. **PEDOT – Principles and applications of an Intrinsically Conductive Polymer**. New York: Taylor & Francis Group, 2011.
- [42] CALLISTER, W. D. **J. Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

- [43] KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. The protonation–deprotonation hysteresis in polyaniline. **Polymer**. v. 37, n. 6, p. 925-926, 1996.
- [44] WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2009.
- [45] RYNTZ, R. A.; YANEFF, P. V. **Coatings of Polymers and Plastics**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [46] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Revista Química Nova**. v. 6, n. 16, p. 560-569, jul. 1993.
- [47] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O.; K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. **Revista Química Nova na Escola**. n. 11, p. 13-18, 2000.
- [48] FREITAS, P. S. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2000, 149p.
- [49] BALDISSERA, A. F. **Desenvolvimento de Tinta Antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas**. Tese (Doutorado em Engenharia: Ciência e Tecnologia dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2008, 147p.
- [50] MAcDIARMID, A. G. “Synthetic Metals”: a novel role for organic polymers. **Synthetic metals**. v. 125, n. 1-2, p. 11-22, 2001.
- [51] MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**. vol.23, n. 2, p. 204-215, mar. 2000.
- [52] LACROIX, J. C.; FRAOUA, K.; LACAZE, P. C. Moving front phenomenon in the switching of conductive polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 444, n.1, p. 83-93, mar. 1998.

- [53] AMADO, F. D. R. **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluente industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia: Ciência e Tecnologia dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2006, 143p.
- [54] RUDGE, A.; RAISTRICK, I.; GOTTSFELD, S.; FERRARIS, J. P. A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 2, p. 273-287, feb. 1994.
- [55] RAMANATHAN, K. M.; ANNAPOORNI, S.; MALHOTRA, B. D. Application of poly(aniline) as a glucose biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 21, n. 3, p. 165-169, sep. 1994.
- [56] MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; PHAM, M. C.; DELAMAR, M.; LACAZE, P. C. Electrochemical synthesis and characterization of poly(5-amino-1-naphthol) on mild steel electrodes for corrosion protection. **Electrochimica Acta**. v. 44, n. 12, p. 2149-2156, jan. 1999.
- [57] TSOU, C.; LU, H.; YOKOYAMA, M. Novel structure of White organic electroluminescent devices. **Solid-State Electronics**. v. 49, n. 10, p. 1595-1598, oct. 2005.
- [58] TARKUC, S.; SAHMETLIOGLU, E.; TANYELI, C.; AKHMEDOV, I. M.; TOPPARE, L. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 121, n. 2, p. 622-628, feb. 2007.
- [59] SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**. v. 146, p. 6-15, 2010.
- [60] FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10, n.3, p.130-137, 2000.
- [61] ZHANG, H.; ZHAO, Q.; ZHOU, S.; LIU, N.; WANG, X.; LI, J.; WANG, F. Aqueous dispersed conducting polyaniline nanofibers: promising high specific capacity electrode materials for supercapacitor. **Journal of Power**. V. 196, p. 10484-10489, 2011.

- [62] GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**. v. 36, n. 2, p. 139-182, jun. 1990.
- [63] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**. v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [64] BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHAA, N. K.; LEEB, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**. v. 34, n. 8, p. 783-810, aug. 2009.
- [65] RODRIGUES, P. C. A. **Síntese, caracterização e caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de Polianilina/Poliuretano com arquitetura molecular de Pré-desenhada**. Tese (Doutorado em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química). Curitiba: Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2000, 117p.
- [66] KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. The protonation–deprotonation hysteresis in polyaniline. **Polymer**. v. 37, n. 6, p. 925-926, 1996.
- [67] CAMPOS, T. L.; KERSTING, D. F.; FERREIRA, C. A. Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium. **Surface and Coatings Technology**. v. 122, n. 1, p. 3-5, dec. 1999.
- [68] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructure and the role aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**. v. 35, n. 12, p. 1420-1481, dec. 2010.
- [69] PRASANNAM, A.; SOMANATHAN, N.; HONG, P.; CHUANG, W. Studies on polyaniline-polypyrrole copolymer micro emulsions. **Materials Chemistry and Physics**. v. 116, n. 2-3, p. 406-414, aug. 2009.
- [70] TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSÉN, O.; YLÄSAARI, S. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. **Synthetic Metals**. v. 85, n. 1-3, p. 1333-1334, mar. 1997.
- [71] GUPTA, G.; BIRBILIS, N.; COOK, A. B.; KHANNA, A. S. Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**. V. 67, n. 256-267, 2013.

- [72] FANG, J. F.; XU, L.; ZHOU, Z.; TANG, H. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. **Corrosion Science**. v. 49, n. 11, p. 4232-4242, nov. 2007.
- [73] POUR-ALI, S.; DEHGHANIAN, C.; KOSARI, A. In situ synthesis of polyaniline-camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. **Corrosion Science**. v. 85, p. 204-214, 2014.
- [74] LU, W-K.; ELSENBAUMER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**. v. 71, n. 1-3, p. 2163-2166, apr. 1995.
- [75] WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. **Electrochimica Acta**. v. 44, n. 12, p. 2139-2147, jan. 1999.
- [76] TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1: general introduction and a review of nonferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 6, n. 2, p. 73-84, feb. 2002.
- [77] SPINKS, G. M.; DOMINIS, A. J.; WALLACE, G. G.; TALLMAN, D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control part 2: ferrus metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 6, n. 2, p. 85-100, feb. 2002.
- [78] AREFINIA, R.; SHOJAEI, A.; SHARIATPANAH, H.; NESHATI, J. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system. **Progress in Organic Coating**. v. 75, p. 502-508, 2012.
- [79] JUNIOR, C. C. M. F. **Adição de plastificante a polianilina sintetizada quimicamente e avaliação dos filmes plastificados como proteção contra a corrosão do aço AISI 1010**. Tese (Doutorado em Engenharia: Ciência dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2001, 138p.
- [80] SATHIYANARAYANAN, S.; BALAKRISHNAN, K.; DHAWAN, S. K.; TRIVEDI, D. C. Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly(o-methoxy-aniline). **Electrochimica Acta**. v. 39, n. 6, p. 831-837, apr. 1994.

- [81] SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; FERREIRA, J. Z. Uso de Filmes de PANi Desdopada Sintetizada por Via Química na Proteção Anódica de Aço SAE 1006. **Química no Brasil**. v. 6, n. 1-2, p. 83-90, 2012.
- [82] MALHA, A. N. Introduction des polymers conducteurs dans la lute contre la corrosion saline des installations petrolieres et gazieres de surface. Revue de l'Agerian **Petroleum Institute**. v. 3, n. 2, p. 17-23, jul. 2009.
- [83] TORRESI, R. M.; SOUZA, S.; SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C. Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism. **Electrochimica Acta**. v. 50, n. 11, p. 2213-2218, apr. 2005.
- [84] SOUZA, S.; SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, R. M. Polyaniline based acrylic Blends for Iron Corrosion Protection. **Electrochemical and Solid-State Letters**. v. 4, n. 8, p. B27-B30, jun. 2001.
- [85] KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C.; JEFFREYS, C. R. Corrosion, protection using polyaniline coating formulations. **Synthetic Metals**. v. 85, n. 1-3, p. 1327-1332, mar. 1997.
- [86] KALEDOVÁ, A.; SAPURINA, I.; STEJSKAL, J.; VESELY, D. Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. **Corrosion Science**. v. 50, n. 12, p. 3549-3560, dec. 2008.
- [87] COELHO, L. R. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes: série P+L**. São Paulo: CETESB, 2008.
- [88] GEETHA, S.; KUMAR, S. K.; TRIVEDI, D. C. Polyaniline reinforced conducting E-glass fabric using 4-chloro-3-methyl phenol as secondary dopant for the control of electromagnetic radiations. **Composites Science and Technology**. v. 65, n. 6, p. 973-980, may. 2005.
- [89] WESSLING B. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results. **Werkstoffe und Korrosion-Materials and Corrosion**, v. 8, n. 47, p. 439-445, 1996.
- [90] ARMELIN, E.; ALEMÁN, C.; IRIBARREN, J. I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress in Organic Coatings**. v. 65, n. 1, p. 88-93, apr. 2009.

- [91] TAKENO, N. **Atlas of Eh-pH diagrams: intercomparison of thermodynamic database**. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
- [92] SILVA, J. E.; TORRESI, S. I. C.; TORRESI, R. M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. **Progress in Organic Coatings**. v. 58, n. 1, p. 33-39, jan. 2007.
- [93] BAJER, M.; ZAGÓRKA, M.; BANY, A.; KWIATKOWSKI, L. Polyaniline in doped and undoped form in anti-corrosion coatings. **Synthetic Metals**. v. 102, n. 1-3, p. 1385, jun. 1999.
- [94] ALEMÁN, C.; FERREIRA, C. A.; TORRAS, J.; MENEGUZZI, A.; CANALES, M.; RODRIGUES, M. A. S.; CASANOVAS, J. On the molecular properties of polyaniline: a comprehensive theoretical study. **Polymer**. v. 49, n. 23, p. 5169-5176, oct. 2008.
- [95] CRIC-MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**. v. 177, p. 1-47, aug. 2013.
- [96] MULLER, F.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. F.; RODRIGUES, M. A. S. Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação. **Polímeros**. vol. 21, p. 259-264, 2011.
- [97] BALDISSERA, A. F.; FERREIRA, C. A. Coating based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. **Progress in Organic Coating**. v. 75, p. 241-247, nov. 2012.
- [98] SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas. **Polímeros**, v. 22, p. 288-294, 2012.
- [99] SILVA, R. S.; ALEMÁN, C.; FERREIRA, C. A.; ARMELIN, E.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Smart Paint for anodic protection of steel. **Progress in Organic Coating**. v. 78, p. 116-123, jan. 2015.

- [100] FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993.
- [101] SILVA, R. S.; FERREIRA, C. A.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI A. Anodic Protection of Carbon Steel AISI 1006 Using the *Binder* of Undoped Polyaniline. **Materials Science Forum**. v. 805, p. 155-160, sep. 2014.
- [102] ZHU, Y.; LI, L.; WANG, C. Effects of tensile stress on the oscillatory electrodisolution of X70 carbon steel in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 94, p. 445-451. 2015.
- [103] HORVAT-RADOSEVIC, V.; KVASTEC, K. Three-electrode cell set-up electrical equivalent circuit applied to impedance analysis of thin polyaniline film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 631, n. 1-2, p. 10-21. 2009.
- [104] MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos**. São Paulo: Blücher, 2007.
- [105] SOUZA, S.A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- [106] ABNT NBR 11003/09 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira) (1985). **Tintas — Determinação da aderência**. Rio de Janeiro, 2009.
- [107] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra: Almedina, 2000.
- [108] XAVIER, M. G. **Eletrossíntese de nanoestruturas de Polianilina**. Tese (Doutorado em Ciências). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 2010, 116p.
- [109] QUINTINO, M. S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a Batch injection analysis (Bia) para aplicações analíticas**. Tese (Doutorado em Química). São Paulo: Universidade de São Paulo – USP, 2003, 117p.
- [110] ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys: Liberdade para aprender**. mar. 2003.

- [111] RAMMELT, U.; REINHARD, G. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. **Progress in Organic Coatings**. v. 21, n. 2-3, p. 205-226, dec. 1992.
- [112] ARAÚJO, F. W. C. **Estudo da Repassivação da Armadura em Concretos Carbonatos através da Técnica de Realcalinização Química**. Tese (Doutorado em Engenharia). São Paulo: Universidade de São Paulo – USP, 2009, 237p.
- [113] MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: applications, theory and instrumentation**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [114] AMADO, F. D. R.; RODRIGUES, M. A. S.; BUERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A. The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 330, n. 1-2, p. 227-232, mar. 2009.
- [115] ARAUJO, W. S.; MARGARIT, I. C. P.; FERREIRA, M.; MATTOS, O. R.; NETO, P. L. Undoped polyaniline anticorrosive properties. *Electrochimica Acta*. v. 46, n. 9, p. 1307-1312, feb. 2001.
- [116] SEDENKOVA, I.; PROKES, J.; MIROSLAVA, T.; STEJSKAL, J. Conformational transition in polyaniline film – Spectroscopic and conductivity studies of ageing. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, n. 2, p. 428-435, feb. 2008.
- [117] SEDENKOVA, I.; TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, n. 12, p. 2147-2157, dec. 2008.
- [118] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. John-Wiley: New Jersey, 2009.
- [119] SOTIROPOULOU, S.; PAPLIKA, Z. E.; VACCARI, L. Micro FTIR imaging for the investigation of deteriorated organic *binders* in wall painting stratigraphies of different techniques and periods. **Microchemical Journal**. v. 124, p. 559-567, 2016.
- [120] KAHRIZSANGI-GHASEMI, A.; SHARIATPANAHI, H.; NESHATI, J.; AKBARINEZHAD, E. Degradation of modified carbon black/epoxy nanocomposite coatings under ultraviolet exposure. **Applied Surface Science**. v. 353, p. 530 -539, 2015.

- [121] YI, J.; HAUNG, C.; ZHUANG, H.; GONG, H.; CHUYI, Z.; REN, R.; MA, Y. Degradable polyurethane based on star-shaped polyester polyols (trimethylolpropane and ϵ -caprolactone) for marine antifouling. **Progress in Organic Coatings**. v. 87, p. 161-170, 2015.
- [122] ROSU, D.; ROSU, L.; CASCAVAL, C. IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 591-596, 2009.
- [123] SILVA, J. E. P.; Redox Behavior of Crosslinked Polyaniline Films. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 11, n. 1, p. 91-94, 2000.
- [124] QUILLARD, G.; LOUAM, G.; BOUISSON, J. P.; LEFRANT, S.; MASTERS, J.; MACDIARMID, A. G. Vibrational analysis of reduced and oxidized forms of polyaniline. **Synthetic Metals**. v. 55, n. 1, p. 475-480, 1993.
- [125] BERRADA, S.; QUILLARD, G.; LEFRANT. Polyanilines and substituted polyanilines: a comparative study of the Raman spectra of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline. **Synthetic Metals**. v. 69, n. 1-3, p. 201-204, 1995.
- [126] SAÇAK, M.; AKBULUT, U.; BATCHELDER, D. N. Characterization of electrochemically produced, two-component films of conducting polymers by Raman microscopy. **Polymer**. v. 39, n. 20, p. 4735 -4739, sep. 1998.
- [127] GOKEL, G. W. **Dean's Handbook of Organic Chemistry**. McGraw-Hill-Handbooks: New York, 2003.
- [128] SMITH, E.; DENT, G.; **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach**. John Wiley & Sons: New York, 2005.
- [129] DINIZ, F. B.; ANDREADE, G. F.; MARTINS, C. R.; AZEVEDO, W. M. A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. **Progress in Organic Coatings**. v. 89, p. 199-211, 2015.
- [130] BERNARD, M. C.; LEGOFF, A. H.; JOIRET, S.; DINH, N. N.; TOAN N. N. Polyaniline layer for iron protection in sulfate medium. **Synthetic Metals**. v. 102, n. 102, n. 1-3, p. 1983-1984, jun. 1999.

- [131] GIROTO, E. M.; PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância Técnicas e Modelos Teóricos. **Química Nova**. v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.
- [132] DESLOUIS, C.; MASIANI, M. M.; TRIBOLLET, B.; VODTYNTSEV, M. A. Comparison of the AC Impedance of Conducting Polymer Films Studied as Electrode-Supported and Freestanding Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 142, n. 6, p. 1902-1908, 1995.
- [133] NGUYEN THI LE, H.; GARCIA, B.; DESLOUIS, C. XUAN, Q. LE. Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron. **Electrochimica Acta**. v. 46, p. 4259-4272, 1996.
- [134] FERNANDES, B. S.; SOUZA, K. G. S.; AOKI, I. V.; MELO, H. G.; AMADO, F. D. R. Evaluation of the influence of experimental parameters in the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel through electrochemical impedance spectroscopy and contact angle techniques. **Electrochimica Acta**. v. 124, p 137-142, 2014.
- [135] FERLONI, P.; MASTROGOSTINO, M.; MENEGHELLO, L. Impedance analysis of electronically conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 1, 27-33, 1996.
- [136] DELOUIS, C.; MOUSTAFID, T. E.; MUSIANI, M. M.; TRIBOLLET, B. Mixed ionic-electronic conduction of a conducting polymer film. Ac impedance study of polypyrrole. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 7-8, p. 1343-1349, 1996.