

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

**BINDER A BASE DE POLIANILINA PARA PROTEÇÃO ANÓDICA DE AÇO
CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rodrigo Sanhotene Silva

Porto Alegre
2011

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

**BINDER A BASE DE POLIANILINA PARA PROTEÇÃO ANÓDICA DE AÇO
CARBONO**

Rodrigo Sanchotene Silva
Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de 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:

Dr^a. Alessandra Fiorini Baldissera (LAPOL - UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Cláudia Trindade Oliveira (FEEVALE)

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira (LACOR - UFRGS)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

*Dedico esta conquista aos meus pais, Rubens e Iara, 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 dissertação o Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi pela oportunidade que me foi dada, por sua paciência, pelos seus 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 LACOR/PPGEM, além do apoio à aquisição de materiais que permitiram a realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira e ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira pelas consultas e sugestões de extrema importância para a realização deste projeto.

Ao bolsista de iniciação científica Herbert Martins Cardozo pelo apoio e dedicação em todos os ensaios práticos realizados neste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) (em especial à Doutoranda Francielli Muller pelo compartilhamento de resultados, e à Dr^a. Alessandra Fiorini Baldissera), pela acessibilidade a equipamentos e reagentes que foram imprescindíveis para a realização deste projeto.

Ao colega e amigo Doutorando Tiago Menezes, às funcionárias Elis Regina Beltrame e Micheli Haack pela realização das análises de MEV e Névoa Salina, FTIR e Raman respectivamente, com grande presteza e qualidade.

À minha “segunda casa” nestes últimos dois 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, da sala 105, pelas longas horas de convívio e trocas de experiências.

À Amalcabúrio e Klintex por disponibilizar o substrato metálico e o desengraxante.

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. Ao meu irmão Rubens pelo companheirismo no início desta empreitada pelo apoio em épocas “sem bolsa”, ao meu irmão Rafael pelo incentivo. À minha namorada Paula pelo amor, paciência e apoio, principalmente nos momentos de produção deste documento. E ao CNPQ pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.1.1 Objetivos Específicos.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Corrosão	5
3.1.1 Métodos de proteção contra corrosão	7
3.1.1.1 Proteção por Efeito de Barreira	8
3.1.1.2 Proteção Catódica.....	9
3.1.1.3 Proteção Anódica	10
3.2 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)	11
3.2.1 Polianilina (PAni)	13
3.2.1.1 Síntese Química da PAni.....	15
3.2.1.2 Aplicação de PIC na proteção contra a Corrosão.....	16
3.2.1.2.1 Proteção de metal passivável	18
3.2.1.2.2 Falha na proteção de metal passivável ou/e não passivável	21
3.3 Revestimentos à base de PAni + CMF	22
3.3.1 Filme de PAni EB	23
3.3.1.1 Plastificantes	24
3.3.2 Composição básica de uma tinta.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Produção do Filme de PAni EB	28
4.1.1 Síntese da PAni EP	28
4.1.2 Desdopagem da PAni EP	28
4.1.3 Produção do binder de PAni EB	29
4.2 Preparação da Superfície Metálica	30
4.2.1 Metal	30
4.2.2 Desengraxe da Superfície do Aço carbono AISI 1006	30

4.3 Filme de PANi EB na superfície metálica.....	31
4.3.1 Aplicação do binder em Placas de Aço.....	31
4.3.2 Caracterizações do Filme de PANi EB.....	33
4.3.2.1 Medição de Espessura do Filme de PANi EB.....	34
4.3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.3.2.3 Espectroscopia Raman.....	35
4.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
4.3.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	36
4.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS).....	37
4.3.3 Estudos Eletroquímicos contra a Corrosão.....	37
4.3.3.1 Voltametria Cíclica (VC).....	39
4.3.3.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	40
4.3.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	40
4.4 Binder + Tinta.....	42
4.4.1 Produção e aplicação de tinta misturada ao binder de PANi EB.....	42
4.4.2 Determinação do OCP para placas de aço revestidas de tintas + binder de PIC.....	43
4.4.3 Ensaio de Névoa Salina.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Caracterizações do Filme de PANi EB.....	45
5.1.1 Medição de Espessura do Filme de PANi EB.....	45
5.1.2 Caracterização por FTIR.....	48
5.1.3 Caracterização por Espectroscopia Raman.....	50
5.1.4 Caracterização por TGA.....	51
5.1.5 Caracterização por DSC.....	55
5.1.6 Caracterização por MEV/EDS.....	58
5.2 Estudos Eletroquímicos.....	61
5.2.1 Voltametria Cíclica (VC).....	61
5.2.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	66
5.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	71
5.3 Tinta nitrocelulose + binder de PANi EB.....	76
5.3.1 Análise de OCP para tintas nitrocelulose + binder de PANi EB.....	76
5.3.2 Ensaio de Névoa Salina.....	80
6 CONCLUSÕES.....	84
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de corrosão eletroquímica. Modificado de [17]	6
Figura 2 – Representação esquemática de proteção contra a corrosão pelo efeito de barreira. O efeito de barreira pode estar presente entre o eletrodo/eletrólito ou eletrólito/O ₂ e, simultaneamente eletrodo/eletrólito/O ₂ . Adaptado de [17,20]	9
Figura 3 – Representação esquemática da proteção anódica com a formação de óxidos protetores na superfície do eletrodo.	10
Figura 4 – Representação comparativa da faixa de condutividade elétrica do poliacetileno, da PANi e outros PIC em relação a diversos outros materiais [36].	12
Figura 5 – Representação de possibilidades de aplicação para PIC a partir de suas propriedades. Modificado de [36]	13
Figura 6 - Fórmula estrutural genérica do monômero anilina e do PIC PANi. Adaptado de [6,20,28,37,41,48].	14
Figura 7 - Formas Estruturais existentes da PANi. Adaptado de [20,28,37,41,48,49]	14
Figura 8 – Representação esquemática da proteção contra a corrosão de revestimentos a base de PIC	17
Figura 9 – Representação esquemática do início do mecanismo de proteção de um filme de PIC em contato com um metal oxidável. Adaptado de [20].	18
Figura 10 – Representação esquemática da polarização do sistema metal/PIC com a presença de par redox na região de passivação do metal. Adaptado de [20].	19
Figura 11 – Representação esquemática das reações de oxi-redução da PANi EB no processo de formação de óxidos protetores para o Fe exposto a meio corrosivo + O ₂ em que ocorreria a reoxidação do PIC	20
Figura 12 – Representação do Diagrama de Pourbaix do sistema Fe/H ₂ O [14,20]	21
Figura 13 – Representação esquemática da ineficaz polarização do sistema metal/polímero sem a formação de par redox na região de passivação do metal	22
Figura 14 - Representação esquemática de um Filme de PANi EB, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde todas as partículas de polímero estão em contato físico em uma rede polimérica formada com presença de um plastificante	24
Figura 15 - Representação esquemática da composição básica de uma tinta.	26
Figura 16 - Fluxograma dos trabalhos propostos, com o objetivo de produzir a proteção anódica de metais oxidáveis utilizando binder de PANi EB	27
Figura 17 - Representação esquemática do processo de desdopagem da PANi EP em solução aquosa de NH ₄ OH	29
Figura 18 - (a) Representação esquemática da produção do binder de PANi EB; (b) Equipamento para produção do binder de PANi EB	30
Figura 19 – Representação esquemática do processo de limpeza das placas de Aço carbono AISI 1006	31
Figura 20 - Representação esquemática da aplicação do binder de PANi EB	32

Figura 21 - Esquema sobre a sequência de etapas de aplicação do binder para a formação do Filme de PANi EB sobre as placas de aço AISI 1006.....	32
Figura 22 – Amostras utilizadas na caracterização: (a) pó de PANi EB, (b) pastilhas de CMF e (c) fragmentos do Filme de PANi EB.	34
Figura 23 - Representação dos pontos em que foram tomadas as medidas de espessura do filme de PANi EB sobre as placas metálicas.....	35
Figura 24 – (a) Fotografia da montagem para os ensaios eletroquímicos e do potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 e (b) representação esquemática da montagem dos ensaios eletroquímicos	38
Figura 25 - Modelo simplificado do sistema potenciostático com três eletrodos.	39
Figura 26 - Representações: (a) diagrama de Nyquist e (b) circuito elétrico de um processo corrosivo. Adaptado de [18].....	41
Figura 27 – Equipamento <i>Deep Coating</i> Elevador de Disco MA 765-Marconi utilizado para obtenção dos revestimentos com tinta nitrocelulose por <i>dip coat</i>	43
Figura 28 - Representação de placa de aço carbono AISI 1006 com revestimento, com corte, para ensaio de migração subcutânea de acordo com a norma ABNT NBR 8754/85 [94].	44
Figura 29 - Representação do efeito de Bernoulli. Modificado de [83].....	47
Figura 30 - Espectros de FTIR do CMF, da PANi EB e do Filme de PANi de 4000 a 400 cm ⁻¹	48
Figura 31 – Caracterização da PANi EB, do CMF e os filmes de PANi EB de 4000 a 2000 cm ⁻¹	49
Figura 32 – Espectro Raman da PANi EB, do Filme de PANi EB e do CMF.	50
Figura 33 – TGA da Pani EB.	52
Figura 34 – TGA do CMF.....	53
Figura 35 – TGA do Filme de PANi EB.....	54
Figura 36 – TGA da PANi EB, do CMF e do filme de PANi EB.....	55
Figura 37 – DSC de PANi EB.....	56
Figura 38 – Conforme sugestão do autor, esquema de formação de ligações cruzadas entre macromoléculas de PANi EB. Adaptado de [107,109].....	56
Figura 39 – DSC do Filme de PANi EB.	57
Figura 40 – DSC de PANi EB e Filme de PANi EB.	57
Figura 41 – Imagem da MEV de aço carbono AISI 1006 sem revestimento.....	58
Figura 42 – MEV/EDS da Área 1 da amostra de aço carbono AISI 1006 desengraxado	58
Figura 43 – MEV/EDS da Área 2 da amostra aço carbono AISI 1006 desengraxado.....	59
Figura 44 – Imagem da MEV do aço carbono AISI 1006 com o Filme de PANi EB.	59
Figura 45 – MEV/EDS da Área 1 da amostra com revestimento.	60
Figura 46 – MEV/EDS da Área 2 da amostra com revestimento.	60
Figura 47 – MEV/EDS da Área 3 da amostra com revestimento.....	60

Figura 48 – Voltamograma do aço carbono AISI 1006 sem revestimento, entre -0,50 a +1,50 $V_{Ag/AgCl}$, e com revestimento de filme de PANi EB, entre -0,50 a +1,00 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 0,2 molL ⁻¹	63
Figura 49 – Voltamograma do aço carbono AISI 1006 sem revestimento -0,50 a +2,00 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	64
Figura 50 – Voltamograma aço carbono AISI 1006 com revestimento de filme de PANi EB, entre -0,50 a +1,50 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	64
Figura 51 – Voltamograma do aço carbono AISI 1006 sem revestimento, entre -0,75 a +2,00 $V_{Ag/AgCl}$, e com revestimento de filme de PANi EB, entre -0,75 a +1,25 $V_{Ag/AgCl}$, em H_2SO_4 4 molL ⁻¹	65
Figura 52 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$ por 5s, expostos a solução de H_2SO_4 0,2 molL ⁻¹	67
Figura 53 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$ por 5s, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	68
Figura 54 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$ por 5s, expostos a solução de H_2SO_4 4 molL ⁻¹	69
Figura 55 – EIE em representação de Nyquist para (a) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 5 min. de imersão em H_2SO_4 0,2 molL ⁻¹ e; (b) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de Filme de PANi EB, após 15 min. de imersão em H_2SO_4 0,2 molL ⁻¹	73
Figura 56 – EIE em representação de Nyquist para (a) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 5 min. de imersão em H_2SO_4 2 molL ⁻¹ e; (b) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de Filme de PANi EB, após 15 min. de imersão em H_2SO_4 2 molL ⁻¹	74
Figura 57 – EIE em representação de Nyquist para (a) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 5 min. de imersão em H_2SO_4 4 molL ⁻¹ e; (b) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 15 min. de imersão em H_2SO_4 4 molL ⁻¹	75
Figura 58 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 revestido com tinta nitrocelulose sem binder e com binder nas concentrações de 0,25 % e 0,50 %, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL ⁻¹	77
Figura 59 – Representação esquemática da tinta de PANi EB, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde as cadeias poliméricas de PANi EB possuem contato físico uma com as outras, com o meio e com o aço carbono AISI 1006, formando uma rede polimérica dentro da matriz de nitrocelulose	80
Figura 60 – Corpos de prova revestidos com pintura nitrocelulose comercial, nas concentrações de (a) 0 (ou sem binder), (b) 0,25 e (c) 0,50 % de binder de PANi EB, oriundos do Ensaio de Névoa Salina. Após 216 h.....	82
Figura 61 – Os seis corpos de prova após o ensaio de MS, nas concentrações de (a) 0 (ou sem binder), (b) 0,25 e (c) 0,50 % de binder	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras de PANi EB, CMF, Filme de PANi EB utilizadas para a caracterização.	33
Tabela 2 - Critérios para avaliação do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina ASTM B117/2003 [93].	44
Tabela 3 – Resultados da medição da espessura do Filme de PANi EB sobre três placas de aço carbono AISI 1006 com revestimento	46
Tabela 4 – % de Massa	61
Tabela 5 - Relação da concentração do eletrólito com o tempo de permanência do potencial a valores limites para inibição a corrosão	70
Tabela 6 - Tempo e concentração em que foram realizados os ensaios de EIE para amostras com e sem revestimento.	71
Tabela 7 - Relação das concentrações de binder de PANi EB na tinta comercial com o tempo de proteção do aço carbono AISI 1006, através de medidas de OCP.	79
Tabela 8 - Resultado do ensaio de névoa salina para os ensaios de MS, T, D e F para placas de aço carbono AISI 1006 revestidas com pintura de tinta nitrocelulose comercial com e sem adição de binder de PANi EB.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CE – Contra eletrodo

CMF – 4-cloro-3-metilfenol

D - Densidade de Bolhas

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ER – Eletrodo de Referência

ET - Eletrodo de Trabalho

F - Grau de Enferrujamento

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformado de Fourier

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

MS – Migração Subcutânea

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

T - Tamanho de Bolhas

TGA – Análise termogravimétrica

VC – Voltametria Cíclica

RESUMO

A proteção anódica de metais se caracteriza pela formação de um filme de óxidos protetores na sua superfície, promovendo assim a passivação e a desaceleração do processo corrosivo. O uso de polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como a polianilina (PAni) utilizada neste trabalho, tem-se apresentado como alternativa de revestimento ou componente de revestimentos protetores, devido às suas características peculiares que podem proporcionar e induzir o efeito de proteção anódica em metais passiváveis. Devido à dificuldade de dissolução e de coesão de filmes a base de PAni, foi investigada a possibilidade da obtenção de seus filmes pela mistura de PAni no estado oxidado e desdopada, conhecida como PAni esmeraldina base (PAni EB), com o plastificante não dopante 4-cloro-3-metilfenol (CMF) e solvente conveniente. Os filmes produzidos foram caracterizados química e morfológicamente, apresentando-se como um revestimento coeso e auto-suportado com a preservação das funções e das características desejáveis da PAni para aplicação como revestimento anticorrosivo. Os ensaios eletroquímicos realizados em filme de PAni EB aplicado sobre aço carbono AISI 1006, em diferentes concentrações de H₂SO₄ aquoso, ofereceram respostas que indicam a formação de par redox polímero-metal na faixa de potencial em que é possível a passivação ou manutenção da passivação do substrato metálico, o que resulta na elevação do potencial de corrosão, fazendo com que o metal se comporte de forma mais nobre. Com isso viabiliza-se a utilização do binder de PAni EB como filme anticorrosivo ou/e resina de tintas que promovam a proteção anódica e o efeito de barreira na proteção do aço carbono AISI 1006 contra a corrosão.

Palavras-Chave: Corrosão, Polianilina, Plastificante, Proteção Anódica, Tinta Inteligente.

ABSTRACT

The anodic protection of metals is characterized by the formation of a protective oxide film on its surface, thus promoting the passivation and the slowdown of the corrosion process. The use of intrinsically conductive polymers (PCI) such as polyaniline (PAni) used in this work, has been presented as an alternative coating or component of protective coatings, due to their peculiar characteristics that may induce and provide the protective anodic effect on oxidizable metals. Due to the difficulty of dissolution and cohesion of films based the polyaniline, was investigated the possibility of obtaining of their films by mixing PAni in the oxidized state and undoped, known as PAni base emeraldine (PAni EB), with plasticizer no dopant 4 - chloro-3-methylphenol (CMF) and convenient solvent. The films produced were characterized chemically and morphologically, presenting itself as a coating cohesive and self-supported, with the preservation of the functions and desirable characteristics of the PAni to application as anticorrosive coating. The electrochemical tests performed on PAni EB film applied over carbon steel AISI 1006, at different concentrations of aqueous H_2SO_4 , offer answers that indicate the formation of redox pair polymer-metal in the potential range in which is possible the passivation or maintenance of the passivation of metallic substrate, resulting in the increase potential of corrosion, doing with that metal to behave of more noble form. With that enables the use of binder of PAni EB as film anticorrosive or/and resin of paints that promote the anodic protection and the effect of barrier in the protection the carbon steel AISI 1006 against corrosion.

Keywords: Corrosion, Polyaniline, Plasticizer, Anodic Protection, Paint Intelligent

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno espontâneo, em que materiais (preferencialmente metais), ao serem expostos a ambientes agressivos, acabam sofrendo alterações estruturais, estéticas e de suas propriedades específicas. Atualmente, com o aumento do emprego de equipamentos e estruturas à base de materiais metálicos, os efeitos causados pelo processo corrosivo podem ser equiparados a desastres naturais de grandes proporções, pois podem promover, de uma forma direta, a deterioração e destruição de edificações, monumentos, veículos, tubulações e equipamentos de grande relevância, também resultando de uma forma indireta, em sérios prejuízos à saúde pública e ao meio ambiente. Devido aos prejuízos causados pela corrosão, hoje no mundo estima-se que sejam aplicados com manutenção e substituição de metais em torno de US\$ 2 trilhões/ano, ou seja, 3% do PIB mundial por ano. No Brasil estes valores estão próximos a US\$ 20 bilhões/ano (3,5% do PIB) [1,2].

Apesar do combate à corrosão ter se intensificado nos últimos anos, este já vem sendo um tema pesquisado há mais de 150 anos, pois existem métodos comprovados, embora complexos, que podem prevenir e controlar a corrosão, de forma que minimizem sua ação deteriorativa em metais [1].

A utilização de revestimentos orgânicos tem se apresentado como uma opção para a proteção contra a corrosão de materiais metálicos, em ambientes agressivos [3]. Para a desaceleração do processo corrosivo são utilizados atualmente inibidores inorgânicos, constituídos basicamente de metais pesados (Zr, Cr, Zn e outros) que podem ter efeitos prejudiciais no meio ambiente e na saúde pública, devido à sua natureza tóxica e/ou cancerígena. Com isso, têm-se pesquisado outros agentes com o intuito de substituir tais inibidores, como os compostos orgânicos que oferecem uma maior estabilidade ambiental e possuem características que, se não cessam o processo corrosivo, ao menos o minimizam, atuando na proteção anódica como mecanismo de manutenção da estrutura metálica [3,4].

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) são uma família de compostos orgânicos que se apresentam como uma alternativa promissora na composição de revestimentos ou filmes protetores contra a corrosão de metais passiváveis, pois por suas características intrínsecas, se estiverem no estado oxidado e em contato com o metal, em um meio onde este metal é passivável, poderão induzir a formação ou preservação de camadas de óxidos protetores [5,6]. Estes PIC devem ser os principais constituintes destas películas, mas

devido à dificuldade de formação de filmes destes novos materiais, a maioria das pesquisas utiliza o PIC como parte do pigmento, disperso em uma matriz polimérica convencional.

Neste caso, busca-se garantir que o PIC esteja presente em quantidade suficiente para que as várias partículas estejam em contato físico umas com as outras e estas com a superfície do metal, para que se tenha o efeito de passivação esperado. Esta mesma limitação ocorre para as tintas ricas em zinco, onde se busca a proteção catódica do metal, sempre em prejuízo às propriedades mecânicas do revestimento [7,8,9].

Os PIC podem ser sintetizados por via química (via empregada neste trabalho) ou eletroquímica, em geral apresentam reação redox reversível, com boa estabilidade ao ambiente e podem ser produzidos a partir de monômeros relativamente baratos [10].

O PIC polianilina (PAni), tem despertado um relevante interesse no meio científico. Isto se deve às características peculiares deste PIC, como o baixo custo do monômero (anilina), sua certa solubilidade em solventes orgânicos, a facilidade de síntese, a excelente estabilidade em determinadas condições ambientais tanto na forma não condutora quanto condutora, a região de potenciais em que ocorrem as reações de oxi-redução, que são compatíveis com a formação e/ou preservação de óxidos passivantes para vários metais, principalmente os ferrosos e ultimamente com a possibilidade de obterem-se filmes *free-standing* [10,11].

No início da aplicação da PAni na formação de filmes ocorriam dificuldades dos filmes serem *free-standing*, ou seja, estes não apresentavam coesão suficiente para formar um revestimento aderente, com propriedades de barreira que proporcionassem proteção contra a corrosão com o uso da PAni como a resina do sistema (binder) [10]. Novos trabalhos, com o emprego de plastificantes e dopantes plastificantes têm alcançado sucesso em obter filmes auto-suportados de PAni na forma condutora, para emprego em proteção eletromagnética [6,12,13].

Para que um revestimento protetor tenha um efeito barreira é desejável que ele não seja condutor iônico ou eletrônico. Com isso, neste trabalho se verifica a possibilidade da obtenção de um revestimento aderente e com propriedades de barreira em que a PAni oxidada e desdopada, também conhecida como esmeraldina base (PAni EB) (não condutora) seja a resina ou parte da resina constituinte de uma tinta com propriedades anticorrosivas, capaz de formar um filme coeso e auto-suportado, proporcionando assim um revestimento orgânico anticorrosivo ativo.

Para alcançar os objetivos é realizada a passagem da PANi no estado oxidada e dopada (PANi EP) para PANi EB, através do processo de desdopagem. A partir disto a PANi EB é empregada na produção de um binder a base de PANi EB, com o uso do plastificante 4-cloro-3-metilfenol (CMF) e do solvente orgânico clorofórmio.

A PANi EB, que deve permanecer no estado oxidado e não condutor, permite que o filme produzido, oriundo de um provável processo de cura do binder, seja utilizado como um agente ativo na proteção anódica de metais passiváveis.

Através da caracterização do filme de PANi EB e de tinta composta por resina à base de PANi EB, pode-se obter respostas que atribuam a estes revestimentos orgânicos a formação ou manutenção de uma camada superficial de óxidos passivantes, que associado a um possível efeito barreira, poderá proporcionar proteção contra a corrosão do aço carbono AISI 1006 [11].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a viabilidade do uso do binder de PANi EB na proteção anódica de metais oxidáveis e passiváveis, contra a corrosão.

2.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Produzir um binder à base de PANi EB e CMF com o intuito de aplicá-lo sobre uma superfície metálica na forma de um filme.
- ✓ Obter um filme de PANi EB *free-standing*, ou seja, coeso e auto-suportado, que permita o contato físico entre as partículas de PANi presentes no filme e destas à superfície do substrato metálico, sendo esta condição necessária para que ocorram as reações de oxi-redução que produzirão o efeito de proteção anódica contra a corrosão, além do possível efeito de barreira devido à coesão do revestimento.
- ✓ Obter uma resina de PANi EB, a partir do binder de PANi EB que, ao ser misturado a uma tinta a base de nitrocelulose, possa produzir o efeito de proteção anódica contra a corrosão.
- ✓ Caracterizar morfológica, química e eletroquimicamente os revestimentos à base deste PIC.
- ✓ Analisar as propriedades anticorrosivas dos diversos filmes e tintas produzidos, expostos a meios corrosivos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é um processo reacional natural suscetível de ocorrer em todas as estruturas metálicas. Este processo é o resultado de reações químicas e/ou eletroquímicas entre materiais metálicos ou compostos por ligas metálicas e seu ambiente [2,14].

O processo corrosivo é influenciado por fatores que estão intimamente relacionados com a composição do metal ou liga (eletrodo) e a diversidade de condições que o ambiente pode apresentar, como: temperatura, concentração de agentes corrosivos, pressão, esforços mecânicos, etc. Com isso, estas variantes podem encaminhar a corrosão para uma determinada rota reacional, química ou/e eletroquímica, sendo que esta última abrange a maior parte dos fenômenos de corrosão sobre os quais nos deteremos [15,16].

A corrosão eletroquímica apresenta reações de oxi-redução que ocorrem em regiões distintas no sistema eletrodo/eletrólito. Conforme mostrado na Figura 1, o metal (eletrodo) “M” em contato com um eletrólito sofre o processo de oxidação no ânodo enquanto que outro elemento “X” presente no eletrólito é reduzido no cátodo. Os elétrons atravessam o metal por condução eletrônica até o eletrólito, que, por sua vez, permite a passagem dos elétrons por condução iônica até encontrar o elemento “X” que os recebe, caracterizando uma reação de oxi-redução típica, em que o metal se oxida e um elemento “X” se reduz. Ao contrário das reações de oxi-redução química, as espécies doadoras e receptoras de elétrons não precisam encontrar-se a uma distancia interatômica, podendo estar separados de micrômetros a quilômetros [15,17].

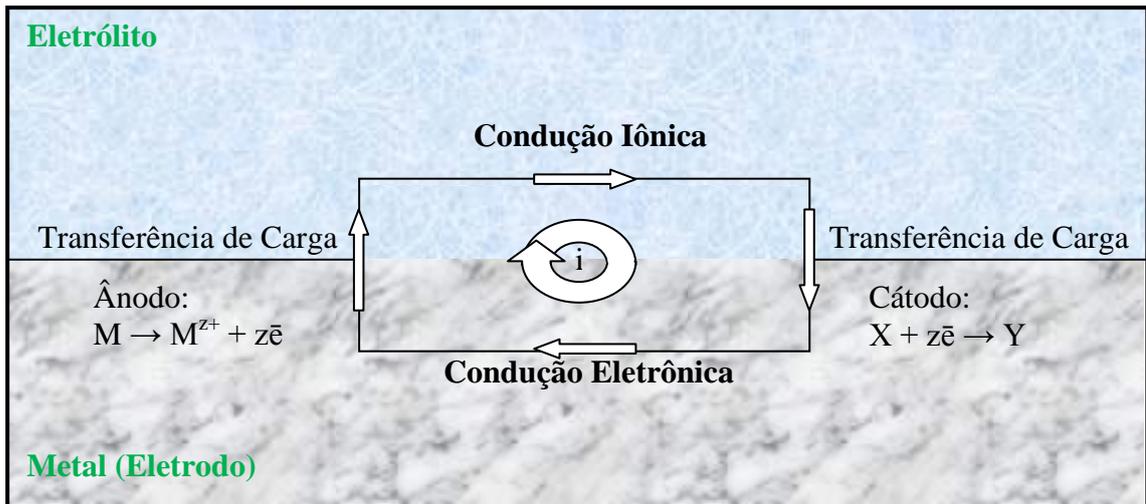


Figura 1 – Representação esquemática de corrosão eletroquímica. Modificado de [17].

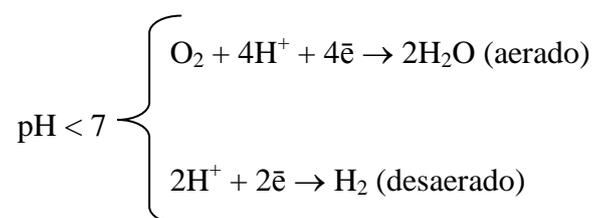
Conforme Wolyne e outros [2,16,15,17,18], os principais processos eletroquímicos que ocorrem no sistema eletrodo/eletrólito são as reações de oxidação e redução. Estas ocorrem em regiões distintas do sistema, e se convencionou nomear como o ânodo a(s) região(ões) onde ocorre a oxidação e de cátodo a(s) região(ões) onde ocorre a redução. É comum referir-se à oxidação como reação anódica e à redução como reação catódica.

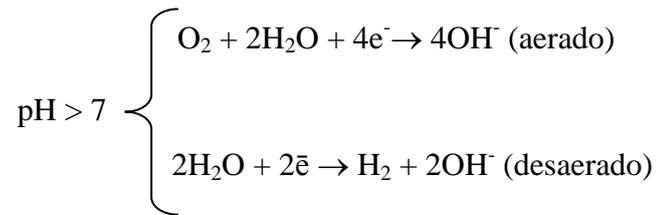
A corrosão em meios aquosos apresenta reações de oxi-redução do tipo eletroquímicas, em que os elétrons liberados pelo eletrodo (oxidação) são transferidos eletronicamente à espécie oxidante (cátion) presente no meio. Estas reações podem ser divididas em duas classes [16,19,20,21].

- As reações anódicas, ou seja, de oxidação do metal, independente do seu pH;



- As reações catódicas ou de redução do meio dependem do pH, da concentração e do tipo de substâncias dissolvidas na fase aquosa.



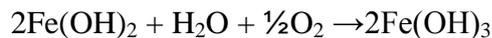


O exemplo de reação global de corrosão do Fe ou liga a base de Fe, em meio aquoso com baixo ou alto teor de oxigênio (aerado) pode ser verificada como [22]:

- 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

A ocorrência de corrosão, especificamente a eletroquímica, pode ser resumida a partir da presença e interrelação de um sistema que contém três elementos essenciais: a presença de um cátodo (metal), um ânodo (metal) e um eletrólito (solução aquosa iônica, por exemplo), independente da presença ou não de oxigênio. Para evitar que este sistema proporcione o processo corrosivo é necessário que apenas um destes elementos seja retirado do sistema ou que não ocorra contato físico entre estes elementos [15,21].

Os métodos de proteção contra a corrosão que atuam sobre o eletrólito empregam mecanismos que retiram ou diminuem sensivelmente a concentração de oxigênio (O_2) (desaeração), umidade (desumificação) e oxigênio livre (uso de inibidores de corrosão). Já métodos que atuam sobre o eletrodo apresentam mecanismos que agem no intuito de impedir

que reações eletroquímicas destrutivas atuem sobre o metal. Isto ocorre principalmente através da aplicação de revestimentos orgânicos (tintas e vernizes), 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).

Estes mecanismos de proteção contra a corrosão agem de três formas: por efeito de barreira, por proteção catódica e por proteção anódica (principal método a ser estudado neste trabalho), sendo descritos a seguir.

3.1.1.1 Proteção por Efeito de Barreira

A proteção por efeito de barreira é caracterizada pela presença de um obstáculo que separa o metal do eletrólito, do oxigênio e/ou de ambos. Para que este método ocorra de forma eficaz, é necessário que a barreira (normalmente uma camada de filme ou revestimento) não permita a passagem e/ou contato em relação aos componentes formadores do sistema eletrodo/eletrólito/oxigênio, o que resultaria na formação do processo corrosivo [21].

A barreira deverá apresentar-se com coesão suficiente, de forma a representar um obstáculo impermeável e intransponível que inibirá o contato dos elementos básicos para a formação da corrosão eletroquímica, como observado na Figura 2. Devido à dificuldade de obter-se uma camada uniformemente com as características já citadas, a aplicação do método de forma 100% eficaz torna-se praticamente impossível [21,22].

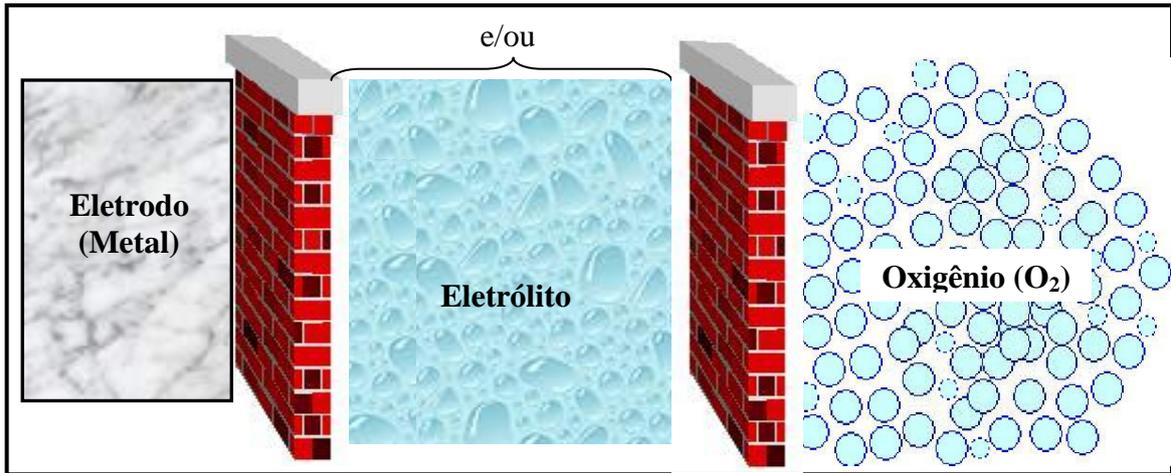


Figura 2 – Representação esquemática de proteção contra a corrosão pelo efeito de barreira. O efeito de barreira pode estar presente entre o eletrodo/eletrólito ou eletrólito/O₂ e, simultaneamente eletrodo/eletrólito/O₂. Adaptado de [17,20].

3.1.1.2 Proteção Catódica

O primeiro relato sobre a proteção catódica é atribuído às pesquisas de Humphrey Davy. Em meados dos anos 20 do século XIX, Davy foi procurado pelo Conselho da Marinha Real Inglesa para investigar a corrosão de chapas de cobre utilizadas como revestimento *antifouling* nos cascos dos navios. O pesquisador descobriu que se poderia preservar o cobre exposto à água marinha pela fixação de pequenas quantidades de ferro, zinco ou estanho na superfície deste [23,24].

Atualmente, a proteção por via catódica é amplamente empregada na proteção contra a corrosão, sendo utilizada principalmente em estruturas metálicas compostas geralmente de aço, cobre, chumbo e bronze [16]. Esta proteção tem como princípio básico transformar a superfície do metal em uma região catódica no sistema eletrodo/eletrólito, através de dois métodos [19]:

- A aplicação de uma corrente externa, conhecida como corrente impressa ou;
- A introdução de ânodo de sacrifício, metais ou ligas menos nobres que o metal a ser protegido, que se corroem a baixas velocidades.

Os dois mecanismos de proteção catódica são também conhecidos como a proteção catódica de corrente impressa e a proteção catódica com ânodo de sacrifício ou de formação de Pilha Galvânica [24,25].

3.1.1.3 Proteção Anódica

Em meados da década de 50 do século passado realizaram-se os primeiros trabalhos que deram origem aos princípios básicos para a utilização da proteção anódica na prevenção contra a corrosão, quando se verificou sua presença em uma caldeira construída em aço inoxidável, exposta a soluções de ácido sulfúrico [26].

A proteção de substratos metálicos por via anódica tem como princípio, através da aplicação de uma corrente anódica externa, a formação de uma camada superficial de óxidos protetores, constituídos do próprio metal a ser protegido, proporcionando assim a chamada passivação do material metálico. Os óxidos produzidos atuarão como uma barreira no isolamento da superfície do metal em relação ao eletrólito, introduzindo um possível efeito de barreira [27].

A Figura 3 apresenta de forma esquemática a formação do filme de óxidos protetores, naturais ou por corrente aplicada e pela introdução de um polímero intrinsecamente condutor (PIC), que poderá induz à formação da camada de óxidos protetores na superfície do metal [26,27].

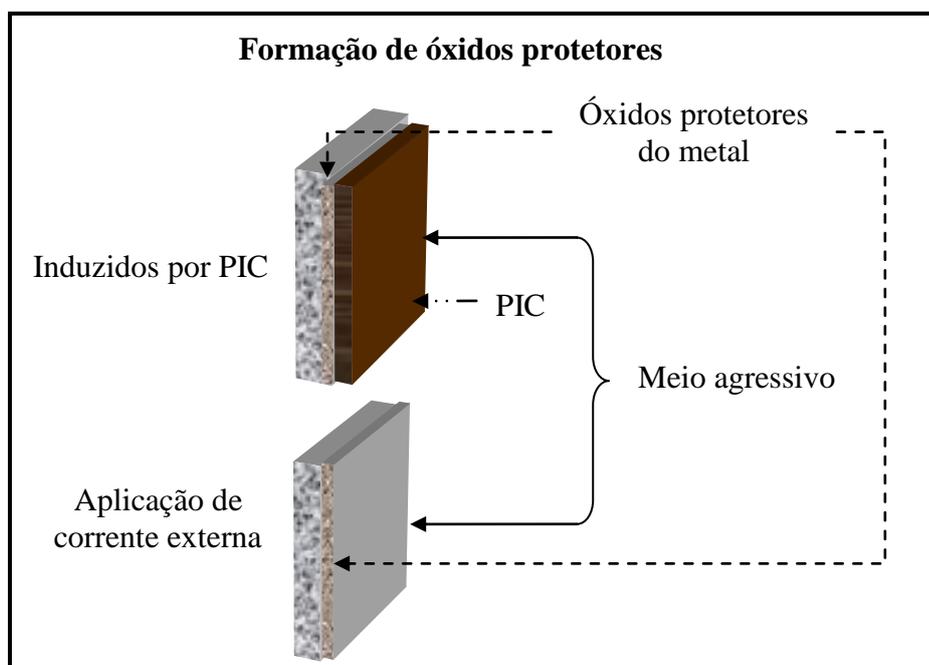


Figura 3 – Representação esquemática da proteção anódica com a formação de óxidos protetores na superfície do eletrodo.

Esta técnica de proteção tem como principais vantagens a aplicabilidade em soluções altamente corrosivas, a necessidade de baixa corrente elétrica para sua manutenção e parâmetros de operação bem definidos por medições eletroquímicas. A corrente necessária para o início do processo é relativamente elevada, mas pequena para manter a passividade, ao contrário da proteção catódica, o que limita o uso deste último método para meios agressivos. No entanto, este mecanismo não é sistematicamente utilizado por necessitar de equipamentos elétricos de alto custo econômico e devido à sua complexa instalação e manutenção [16,20]. O método de proteção por via anódica apresenta algumas restrições, como [16,21,27]:

- 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,
- Só pode ser aplicado a 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 proteção anódica se apresenta eficaz independente da dissolução ou deterioração parcial do filme de óxidos protetores, pois a camada é automaticamente reconstruída, a partir da reaplicação de uma corrente externa ou indução por um revestimento a base, por exemplo, de PIC, restituindo assim um filme com as mesmas propriedades protetoras [28].

3.2 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)

Conforme Skotheim e outros [9,11,29,30,31,32,33], a obtenção pela primeira vez de um polímero intrinsecamente condutor (PIC) ocorreu por acidente, 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 do poliacetileno, dando início assim aos estudos dos PIC. A descoberta rendeu aos cientistas Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa o Prêmio Nobel de Química de 2000 [32,34].

A condutividade elétrica dos PIC pode ser comparada aos materiais metálicos, conforme a Figura 4, e esta 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 protonação ou “dopagem” [29,35,36,37].

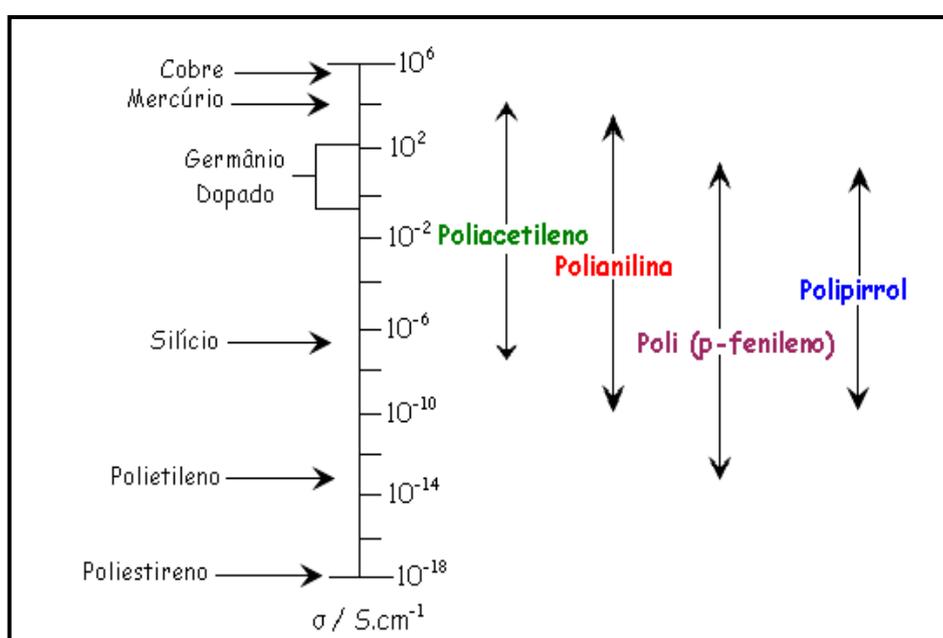


Figura 4 – Representação comparativa da faixa de condutividade elétrica do poliacetileno, da PANi e outros PIC em relação a diversos outros materiais [36].

A capacidade de condução elétrica dos PIC é atribuída à presença de ligações duplas conjugadas (ou duplas alternadas) ao longo de sua cadeia. Nesta conjugação 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. Ao ser exposta a ação de um agente dopante, a cadeia polimérica sofre o processo de “deslocalização π ”, ou seja, ocorre a formação de uma ressonância 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) movimentem-se ao longo da cadeia polimérica, fazendo com que ocorra o aumento da capacidade de condução elétrica do polímero [20,29,35,36,37,38,39].

Os PIC podem ser aproveitados conforme as aplicações destacadas na Figura 5 [40,41,42,43,44,45,46]. Neste trabalho se estudará o emprego como revestimento protetor contra a corrosão.

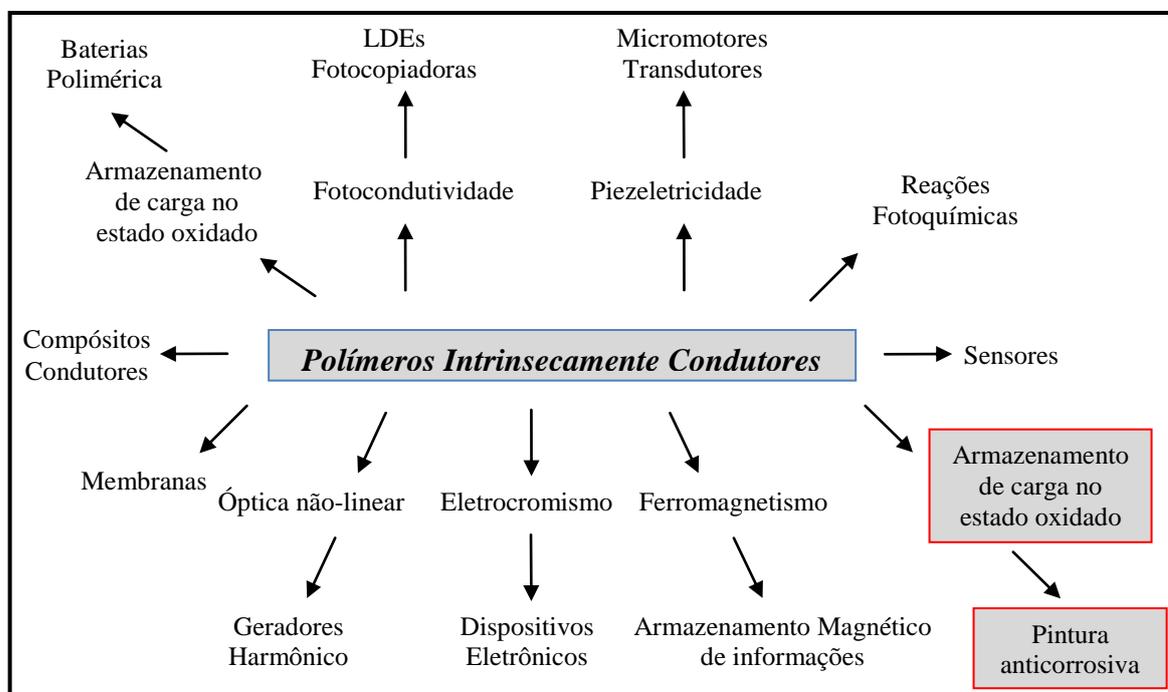
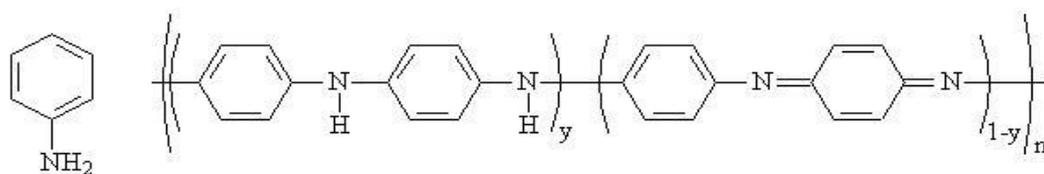


Figura 5 – Representação de possibilidades de aplicação para PIC a partir de suas propriedades. Modificado de [36].

3.2.1 Polianilina (PAni)

A PAni é um PIC formado a partir da polimerização do monômero anilina (Figura 6). É um polímero constituído por um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições “para” por átomos de nitrogênio. A fórmula de sua estrutura geral é apresentada na Figura 6, com y variando de 0 a 1 [6,20,28,37,41].



Anilina

Polianilina (PAni)

Onde:

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)

Figura 6 - Fórmula estrutural genérica do monômero anilina e do PIC PAni. Adaptado de [6,20,28,37,41,46,47,48].

A PAni pode se apresentar em dois estados reduzidos (leucoesmeraldina base (PAni LB), leucoesmeraldina protonada (PAni LP)) e dois estados oxidados (quando ao redor de 50% oxidada leva o nome de esmeraldina base ou PAni desdopada (PAni EB) e esmeraldina protonada ou PAni dopada (PAni EP)), observados na Figura 7, sendo destacada a PAni EB empregada neste trabalho [6,20,28,37,41,48,49].

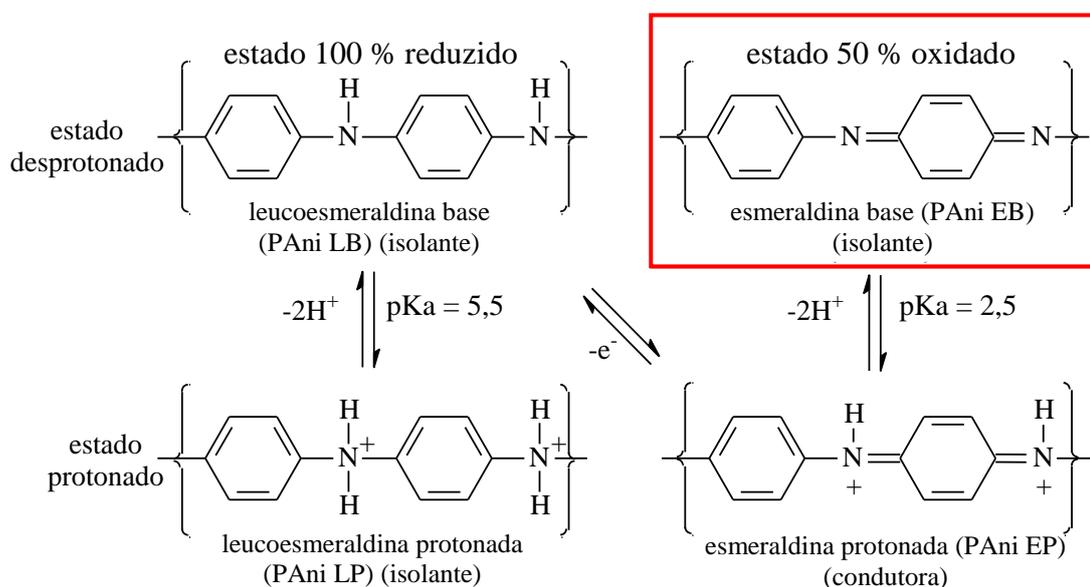


Figura 7 - Formas Estruturais existentes da PAni. Adaptado de [20,28,37,41,48,49].

A PAni 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 [50]. A síntese deste PIC pode ser realizada por via química e eletroquímica, polimerização enzimática e foto-induzida entre outros métodos especiais [51]. As sínteses usualmente empregadas são a química, em que a reação é iniciada pela ação de um agente oxidante (químico) 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 [41,50,51].

3.2.1.1 Síntese Química da PANi

A produção da PANi EP pela polimerização da anilina por via método químico ocorre 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. 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), com a concentração geralmente variando de 0,01 a 2 molL⁻¹. A relação molar entre o monômero e o agente oxidante é expressa pelo parâmetro K, conforme a equação (1) [31,52,53,54].

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

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. Quanto maior o valor de K, maior é a condutividade da PANi e menor o rendimento da reação e vice-versa [36,37,41].

3.2.1.2 Aplicação de PIC na proteção contra a Corrosão

A utilização de PIC na proteção contra a corrosão de metais, principalmente ferrosos, está associada à elevação do potencial de corrosão do metal e à atividade catalítica do PIC. 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 [55,56].

A ascensão de estudos relacionados às propriedades anticorrosivas dos PIC têm ocorrido devido ao desejo de eliminar ou substituir metais pesados (Cr, Zn, Pb e outros) que compõe revestimentos ou tintas anticorrosivas amplamente empregadas, que podem provocar prejuízos tanto na área ambiental quanto na área da saúde pública. Com isso, a proteção contra a corrosão com o uso de PIC apresenta-se com promissoras perspectivas na produção de revestimentos protetores ambientalmente compatíveis [56,57].

Conforme Skotheim e outros [7,55,56,57,58], 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 H_2SO_4 e $HClO_4$). 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.

Além da proteção anódica, a aplicação de um revestimento orgânico à base de PIC sem a presença de falhas pode atuar como uma espécie de barreira ou obstáculo que dificultará ou impedirá o acesso de componentes essenciais (O_2 , H_2O e H^+) para que ocorra o processo corrosivo na superfície metálica, proporcionando a proteção por efeito de barreira, observada na Figura 8 [59,60].

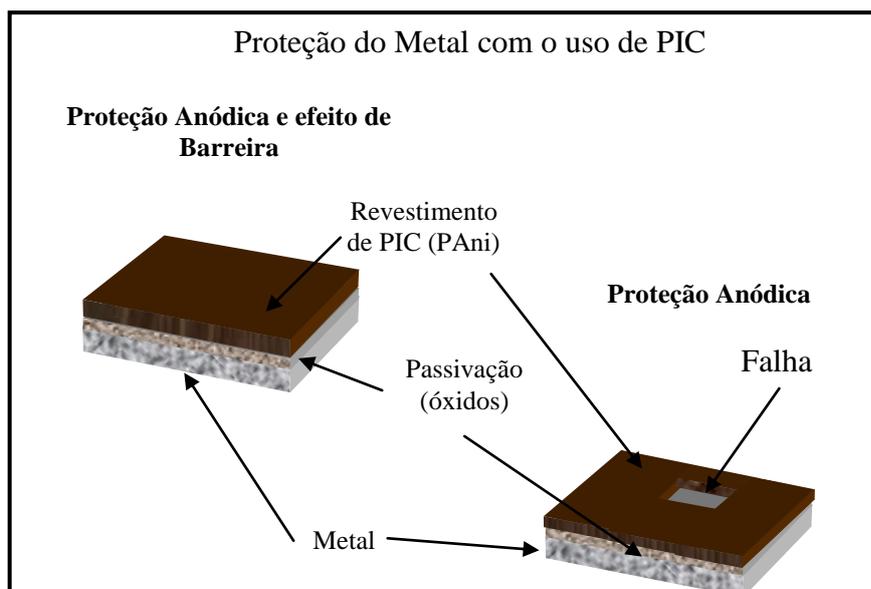


Figura 8 – Representação esquemática da proteção contra a corrosão de revestimentos a base de PIC.

Além do método de eletropolimerização (via eletroquímica, já citado) os revestimentos de PIC podem ser obtidos por associação do PIC a plastificantes em solução de solventes apolares ou solventes orgânicos moderados (pouco polares) ou por mistura com tintas convencionais. Esta união possibilita a fabricação de filmes, sem alterações nas propriedades anticorrosivas do PIC empregado.

Os filmes constituídos de PIC e principalmente de PAni possuem a capacidade de proteger o substrato metálico mesmo contendo falhas (poros, fissuras, trincas, etc.) no revestimento, observada na Figura 8. Isto ocorre devido à capacidade do PIC em estender o domínio da passividade do metal às regiões sem cobertura, porém próximas ao filme polimérico [55,57,61].

O revestimento proporciona um acréscimo de potencial para valores distantes do potencial de corrosão do substrato metálico, a partir da geração de uma curva de polarização. Isto se deve à capacidade do PIC em manter ou regenerar a camada de óxidos passivantes, ou seja, manter o potencial na região de passivação do metal [55,57,61].

A proteção de metais oxidáveis a partir da aplicação de filmes 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 oxi-redução 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 9 [57,58,59,60,61].

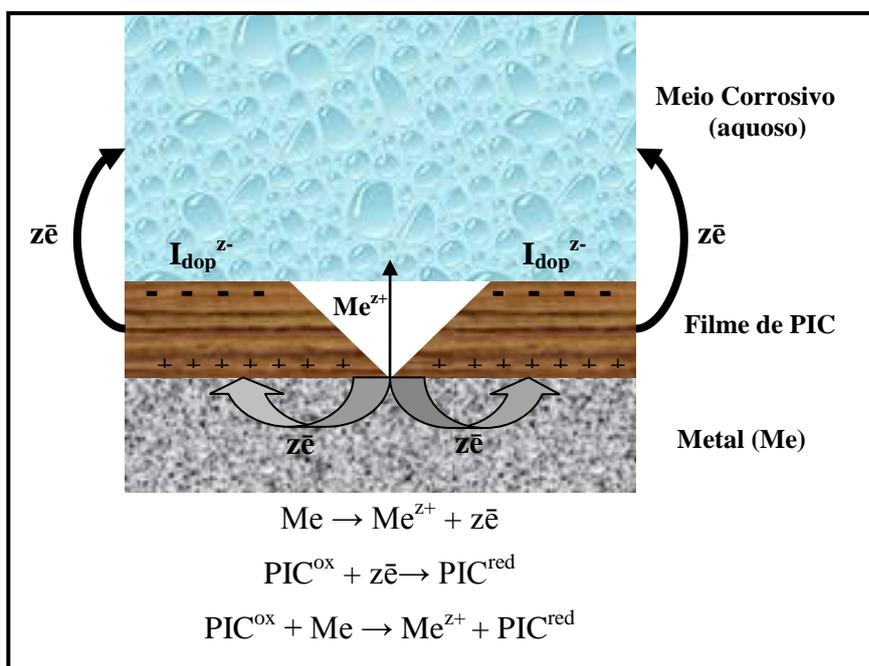


Figura 9 – Representação esquemática do início do mecanismo de proteção de um filme de PIC em contato com um metal oxidável. Adaptado de [20].

Segundo Spinks e outros [20,54,56,57,58,60,62], nas reações apresentadas na Figura 9, 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 só 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 Proteção de metal passível

Em um metal passível, coberto por um filme de PANi, a formação da camada de óxidos protetores tem início a partir da transferência dos elétrons (reações de oxi-redução)

entre o sistema metal/polímero, e a proteção contra a corrosão está condicionada à existência de carga na PANi, ou seja, durante o período em que o PIC estiver total ou parcialmente oxidado (carregado) até o período da descarga completa (100 % redução) [20,62].

Ao observar a Figura 10, pode-se verificar que a proteção contra a corrosão produzida pela PANi ocorrerá apenas 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 potencial de formação de par redox abaixo da região de passivação ou acima da região de passivação, 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 [20,63,64,65].

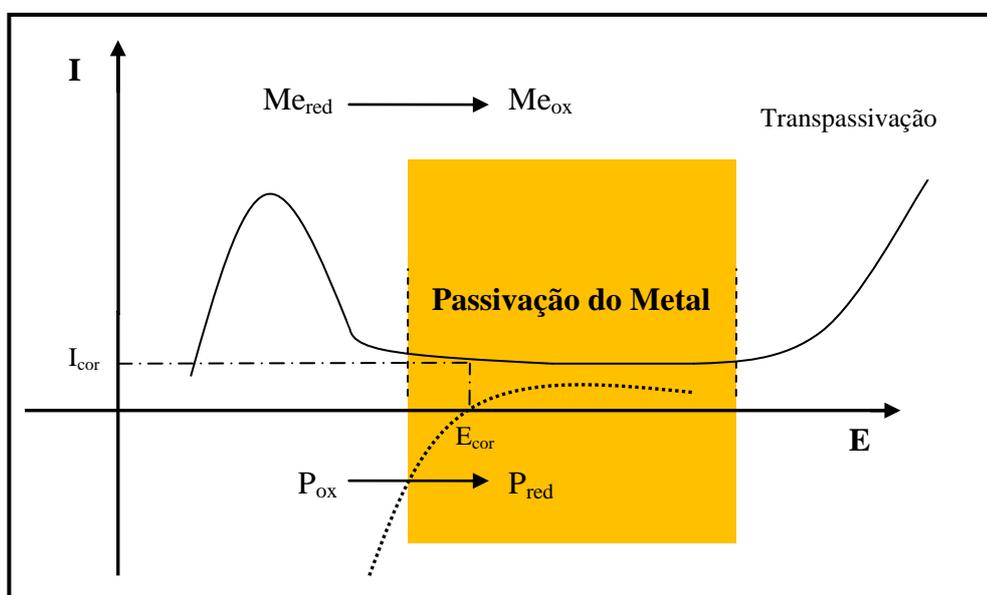


Figura 10 – Representação esquemática da polarização do sistema metal/PIC com a presença de par redox na região de passivação do metal. Adaptado de [20].

Conforme Junior e outros [61,65,66,67,68], em um sistema PIC/metal em presença de oxigênio, pode ocorrer o processo de reposição da carga da PANi, de difícil verificação na prática, conforme apresentado na Figura 11. Esta recomposição de carga levaria o PIC a aumentar sua capacidade e período de proteção do metal. Este processo teria início com mecanismo (a) onde ocorreria a protonação da PANi EB ao ser exposta ao meio corrosivo + O_2 , formando PANi EP. O mecanismo (b) 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 a oxidação do Fe, a PANi LB é reoxidada a PANi EB com a participação do oxigênio que se reduz a íons hidróxidos.

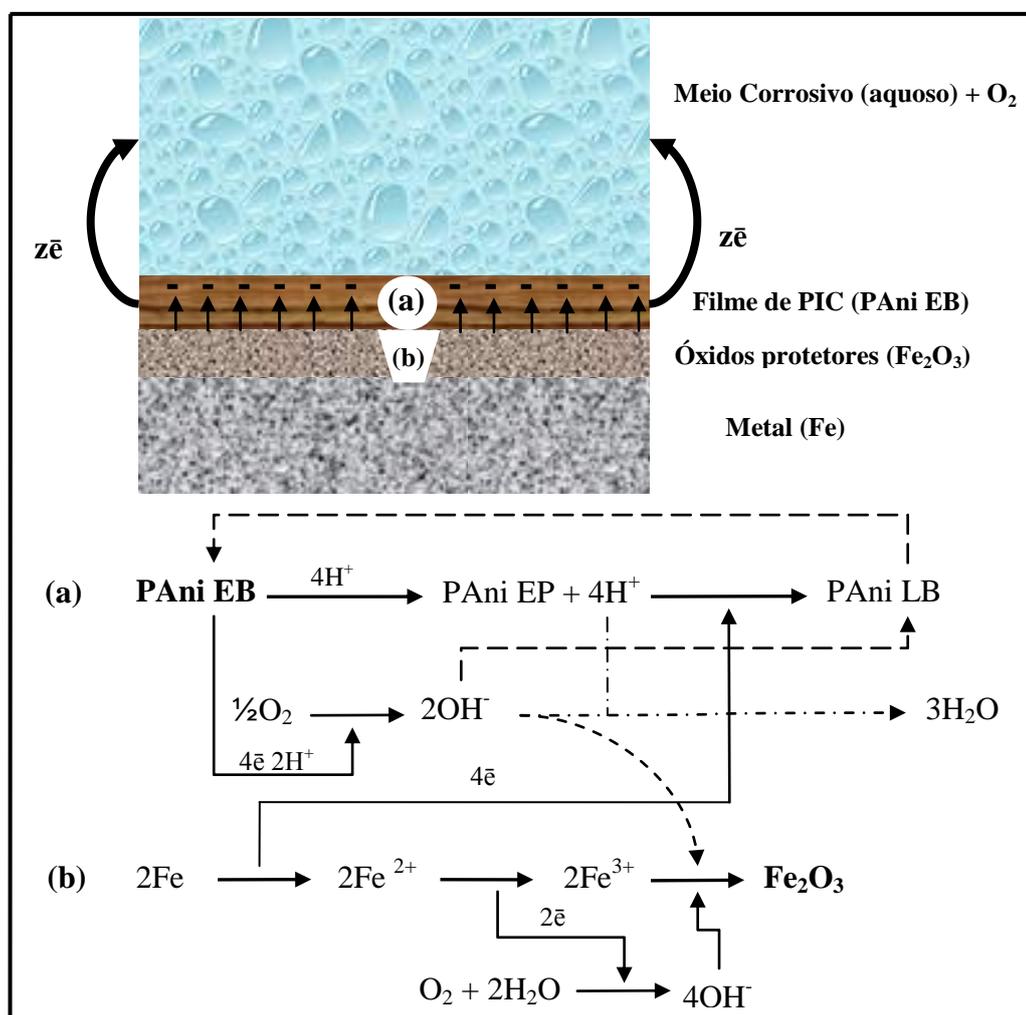


Figura 11 – Representação esquemática das reações de oxi-redução da PANi EB no processo de formação de óxidos protetores para o Fe exposto a meio corrosivo + O₂ em que ocorreria a reoxidação do PIC.

O mecanismo de proteção contra a corrosão descrito na Figura 11 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 [61,63,65,67,69].

A representação do Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/H₂O, mostrada na Figura 12, permite observar que o Fe apresenta uma grande região de passivação termodinamicamente estável para pHs acima de 3. 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 protegem 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 [20,14,28].

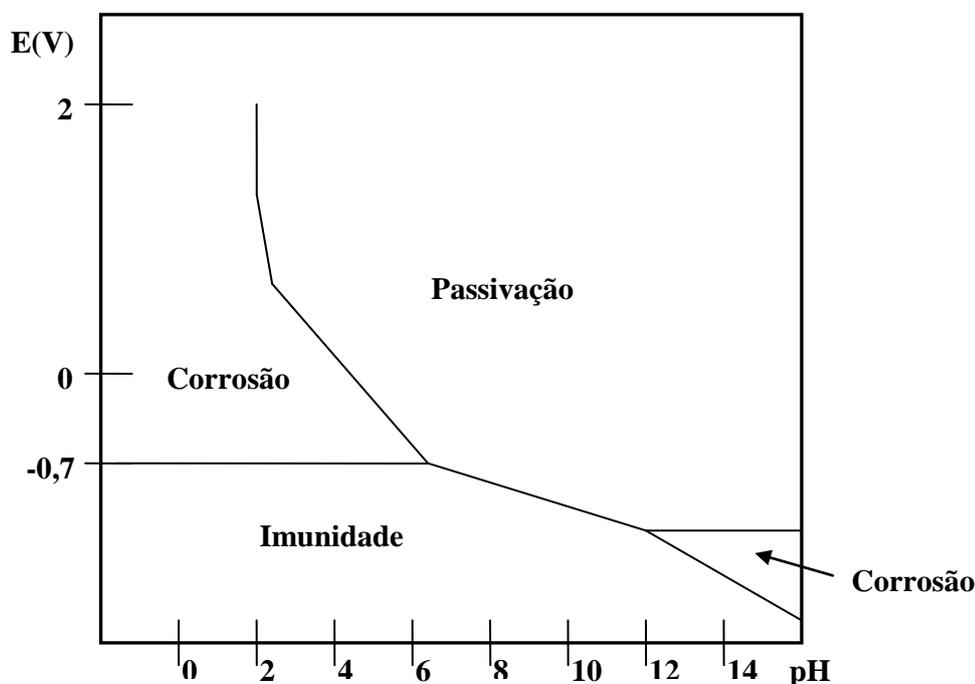


Figura 12 – Representação do Diagrama de Pourbaix do sistema Fe/H₂O [14,20].

A partir das características 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 específico, buscará promover um revestimento orgânico que proteja materiais metálicos passiváveis em ambientes corrosivos, por passivação anódica, associado a um possível efeito de barreira.

3.2.1.2.2 Falha na proteção do metal passivável e/ou não passivável

Existem duas situações que tornam ineficaz a aplicação de revestimentos a base de PIC na proteção de substratos metálicos. 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 [20,60,67,68].

A segunda situação tem relação com o referido anteriormente por Kinlen e outros [20,60,65,67,69]. Para que um metal passivável apresente o efeito da proteção anódica induzida pela polarização do sistema metal/polímero, é necessário que o valor de potencial de redução do PIC seja condizente com o potencial mínimo de passivação do metal. Ao analisar a Figura 13, 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.

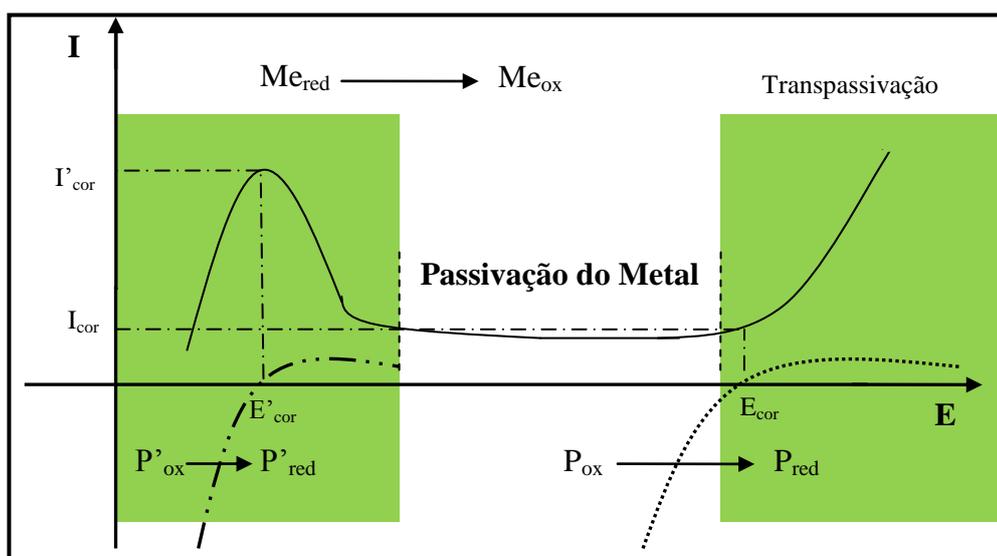


Figura 13 – Representação esquemática da ineficaz polarização do sistema metal/polímero sem a formação de par redox na região de passivação do metal.

3.3 Revestimentos à base de PANi EB + CMF

Neste trabalho a utilização da PANi EB associada ao plastificante CMF tem o objetivo de desenvolver um filme e uma tinta com propriedades anticorrosivas, aproveitando as características da PANi EB. Estes revestimentos serão descritos a seguir.

3.3.1 Filme de PANi EB

A PANi no estado oxidado e desdopado apresenta dificuldades em formar filmes ou revestimentos. Isto se deve à sua infusibilidade e principalmente à sua pouca solubilidade o que se torna um empecilho ao processamento do polímero. A utilização de solventes polares e alcalinos (NMPy, DMF e outros) possibilitam a solubilidade de até 2 % do PIC, mas apresentam o empecilho de possuir elevados pontos de ebulição, o que pode dificultar a produção e manutenção de filme de PANi EB à temperatura ambiente [10,70,71].

Conforme Kumar e outros [9,12,13,61], a PANi tem a capacidade de formar filmes *free-standing*, que possuam coesão suficiente para a aplicação em uma superfície metálica. Novos trabalhos vêm apresentando avanços significativos na utilização deste PIC nesta forma de aplicação, onde a PANi oxidada e desdopada apresenta-se como uma alternativa.

A PANi no estado oxidado e não condutor, PANi EB, destacada na Figura 14, apresenta solubilidade levemente superior à PANi EP em solventes apolares específicos e possui 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 [61]. Estas propriedades vislumbram a possibilidade da utilização da PANi EB na produção de revestimentos com características anticorrosivas *free-standing*, com capacidade de promover a proteção anódica e o efeito de barreira para meios corrosivos [9,11,69,70].

Para a produção de Filme de PANi EB obtida por via química, é necessário primeiramente a obtenção da PANi EB, através do processo de desdopagem da PANi EP, ou seja, a desprotonação do polímero condutor através de sua exposição a um agente (geralmente o NH_4OH) que promova a retirada do dopante presente na cadeia polimérica do PIC [72].

A formulação do binder, que dará origem ao revestimento (filme ou resina) de PANi EB, ocorre a partir da utilização de um solvente apolar adequado, que deve atuar como promotor da mistura íntima de um plastificante com o PIC e ser o regulador do tempo de secagem da mistura para a boa formação do revestimento. O plastificante utilizado na formulação do revestimento tem o objetivo de facilitar a movimentação das cadeias poliméricas, de forma que as partículas de PANi EB tenham coesão e contato físico entre si e a superfície do substrato metálico, e com isso formar um filme auto-suportado, sugerida na representação da Figura 14 [73,74]. Deseja-se também que não ocorra alteração significativa na estrutura e propriedades químicas e eletroquímicas da PANi EB. Estas são condições

mínimas para que os revestimentos à base de PAni EB possam realizar as funções desejadas de proteção contra a corrosão [73,74].

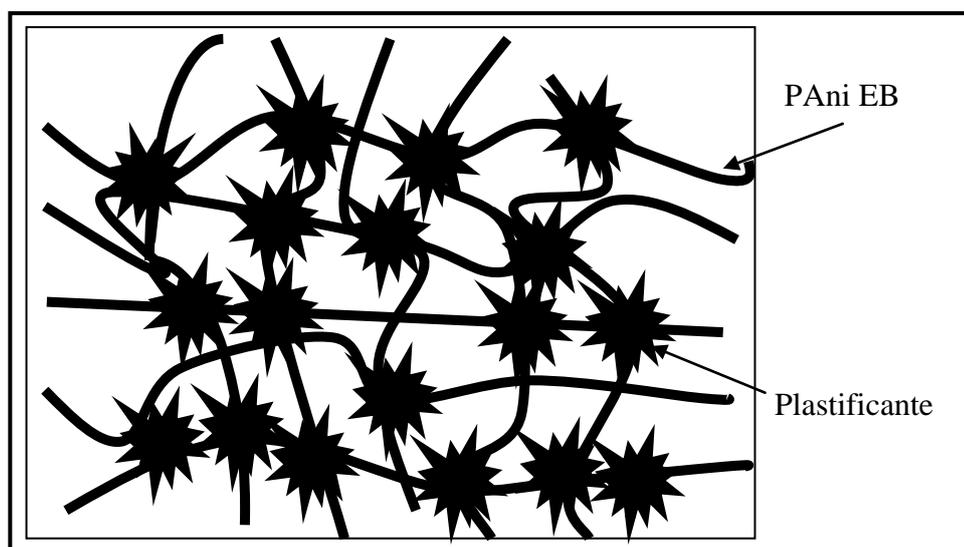


Figura 14 - Representação esquemática de um Filme de PAni EB, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde todas as partículas de polímero estão em contato físico em uma rede polimérica formada com presença de um plastificante.

3.3.1.1 Plastificantes

Os plastificantes são substâncias químicas que ao serem adicionadas às tintas proporcionam o aumento e/ou a inclusão de propriedades que ajudam nas condições de aplicabilidade e desempenho do revestimento produzido. Estas substâncias podem ser de diversos tipos como: óleos vegetais e derivados de ácidos graxos, óleos epoxidados, oleatos, estearatos, poliésteres, químicos monoméricos, derivados vinílicos, bifenilos-clorados, parafinas, ftalatos, fosfatos, adipatos, sebaçatos, hexanoatos e outros. As principais propriedades dos plastificantes são [75,76]:

- 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.
- Efetividade: ao se misturar tinta e plastificante, as propriedades e características deste último são inseridas no revestimento, mesmo que em menor porcentagem. Isto comprova a real efetividade do uso de plastificantes na formulação de revestimentos.

- **Permanência:** esta propriedade se deve à baixa volatilidade dos plastificantes que resulta na alteração da espessura 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 CMF é um plastificante que se enquadra nos plastificantes 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 foi utilizado neste trabalho devido à sua capacidade de dissolução ou de dispersão sobre as resinas (neste caso PANi EB), similar a muitos solventes, mas com velocidade de evaporação mais lenta [9,76].

Por não ser um agente dopante que possa alterar o estado oxidado e não condutor do PIC utilizado, o CMF atua 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 [9,75,76].

3.3.2 Composição básica de uma tinta

A tinta é considerada um material de composição normalmente líquida, 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. A película formada 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 [75,76]:

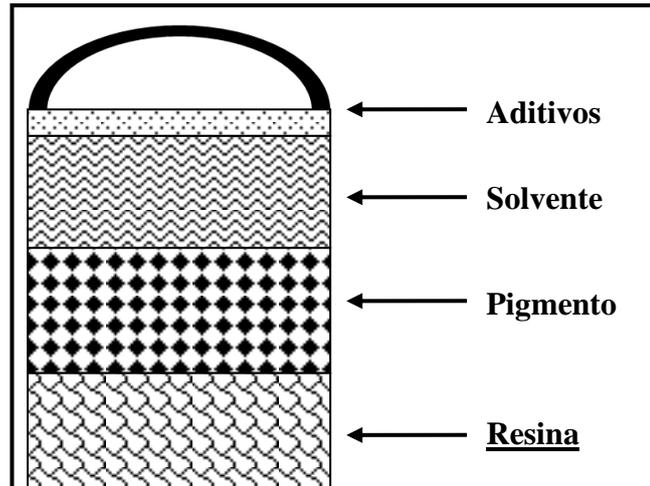


Figura 15 - Representação esquemática da composição básica de uma tinta.

- Resina (binder): é o constituinte não-volátil que tem a função de aglomerar as partículas de pigmentos e conferir às películas propriedades de 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.
- 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.
- 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.
- Aditivo: componentes adicionados em baixas concentrações (< 5 %) que tem 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.

A resina será o componente da tinta que se buscará desenvolver neste trabalho, a partir da PANi EB, com a pretensão de lhe atribuir características que a possibilitem agir na proteção de materiais metálicos passiváveis, a partir da produção de um filme de PANi EB obtida por via química associada a componentes inertes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

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

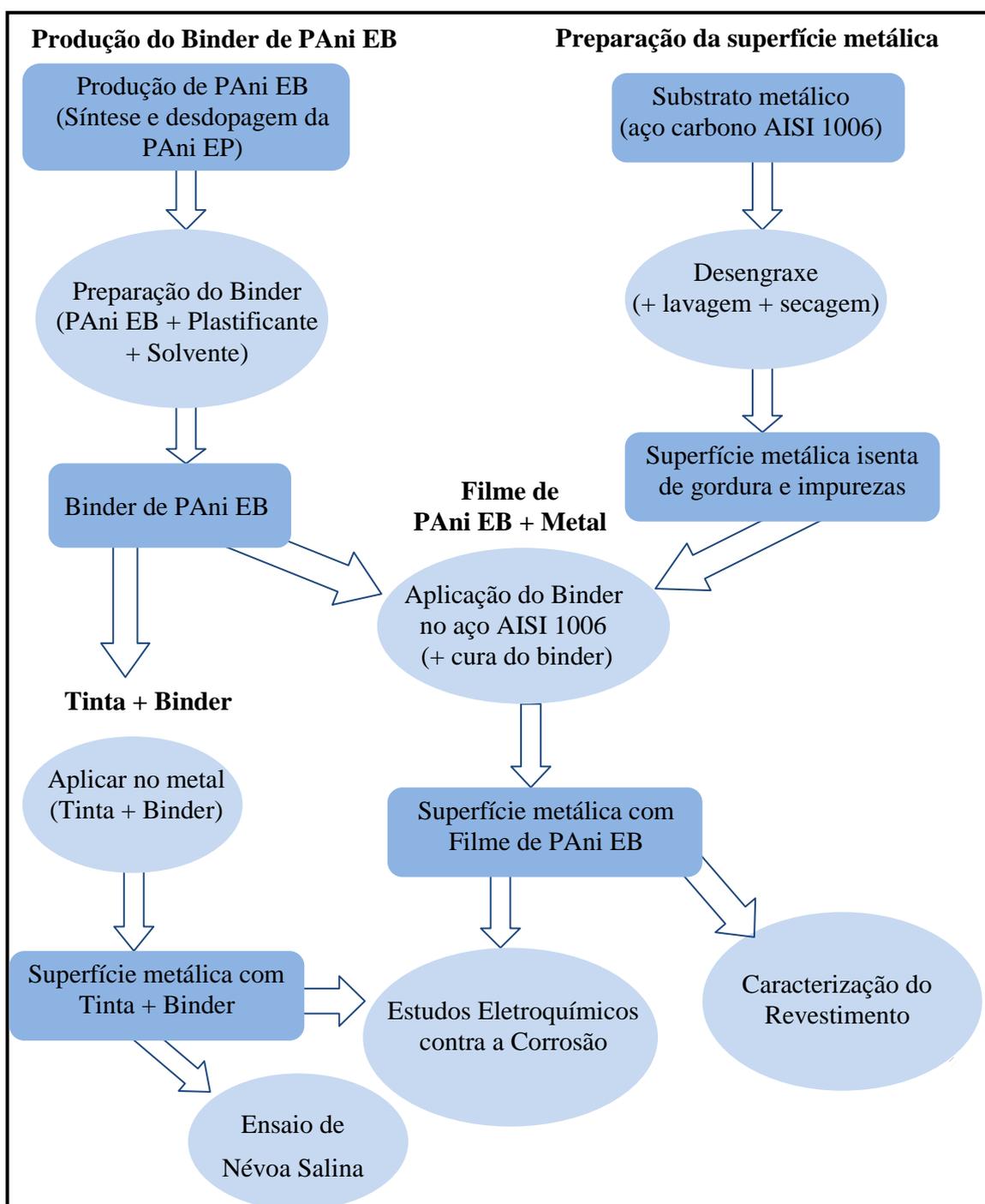


Figura 16 - Fluxograma dos trabalhos propostos, com o objetivo de produzir a proteção anódica de metais oxidáveis utilizando binder de PANi EB.

4.1 Produção do Filme de PAni EB

4.1.1 Síntese da PAni EP

A síntese da PAni EP foi realizada em um reator encamisado com capacidade para 20L, com agitação e temperatura controladas. O monômero, anilina (Nuclear) previamente destilada $0,4 \text{ molL}^{-1}$, 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 além do tempo necessário para a adição completa do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [13,37,41,61]. A relação entre monômero e agente oxidante foi de $K = 1,5$, conforme a equação (1).

4.1.2 Desdopagem da PAni EP

A PAni EB foi preparada por meio do processo de desprotonação da PAni EP. A PAni EP obtida conforme o procedimento descrito anteriormente, 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 [77]. A suspensão foi mantida em pH 10, sob agitação moderada durante 6 h, com o uso de agitador magnético (Fisaton Modelo 752A). Posteriormente 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 [75,77,78,79].

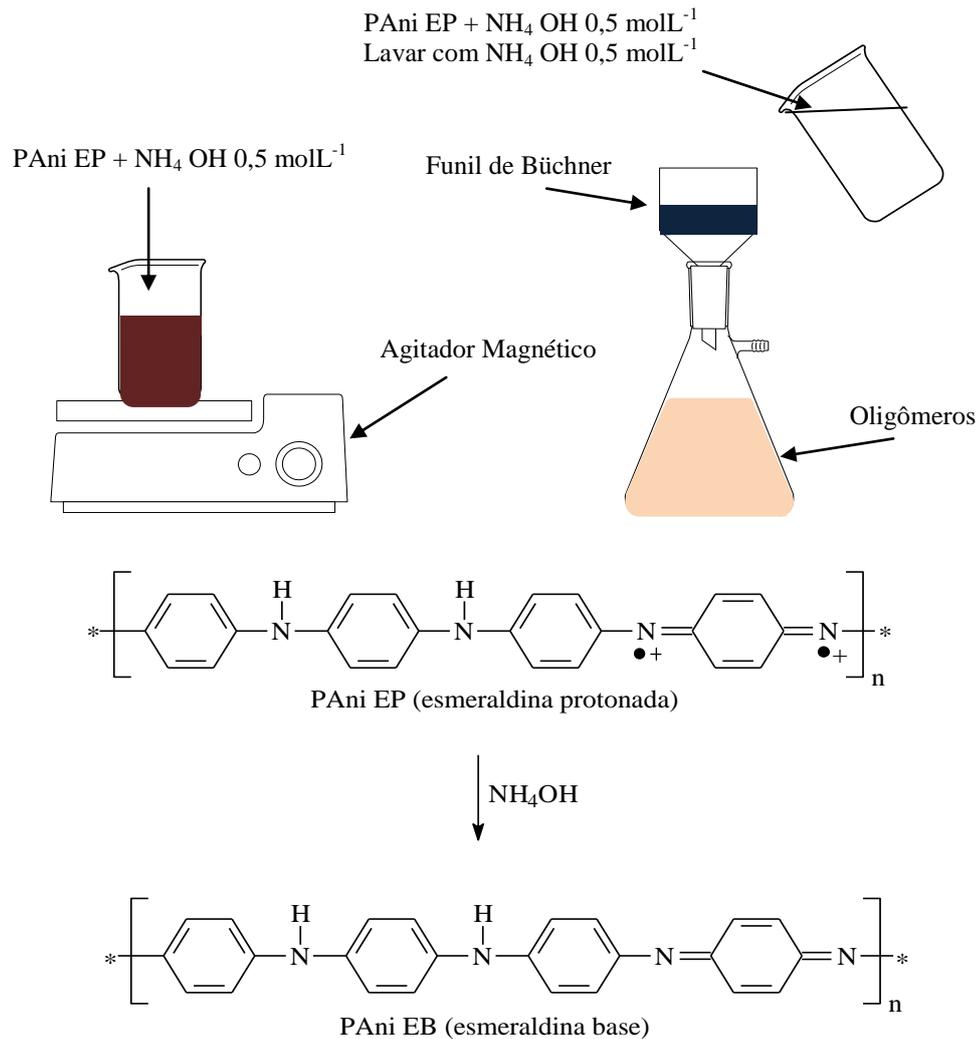


Figura 17 - Representação esquemática do processo de dedopagem da PANi EP em solução aquosa de NH_4OH .

4.1.3 Produção do binder de PANi EB

Para a produção do binder de PANi EB utilizou-se a relação em massa de 1:2 de PANi EB e CMF (Aldrich). Foi utilizado o solvente orgânico clorofórmio (Vetec) com o intuito de formar uma solução da mistura do PIC com o plastificante e controlar o tempo de secagem, durante a formação do filme [10]. 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 [9,80], observado na Figura 18.

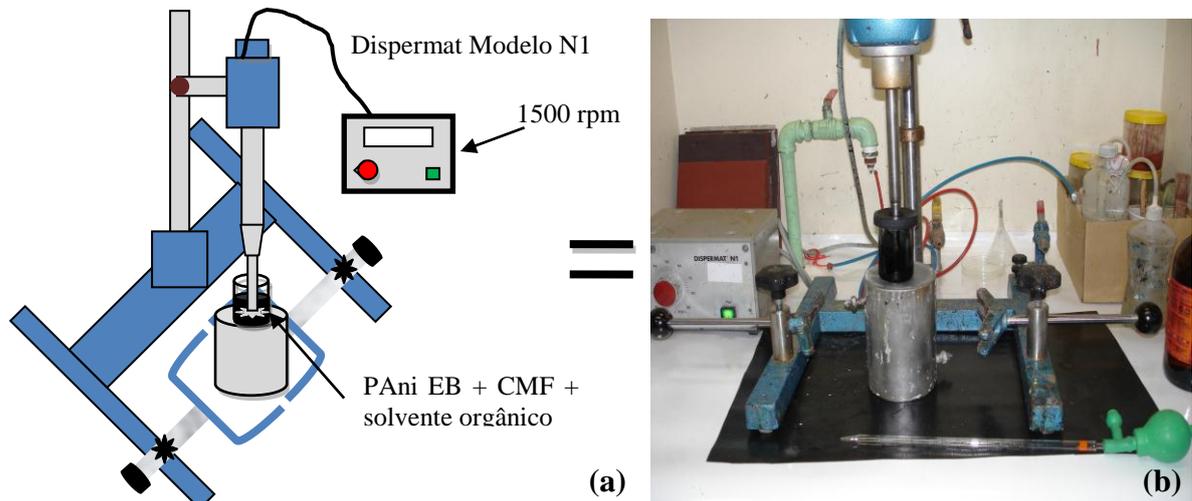


Figura 18 - (a) Representação esquemática da produção do binder de PAni EB; (b) Equipamento para produção do binder de PAni EB.

4.2 Preparação da Superfície Metálica

4.2.1 Metal

Os substratos metálicos utilizados neste estudo são chapas de aço carbono AISI 1006 (máximo 0,08 % de C, entre 0,25 a 0,40 % de Mn, máximo de 0,04 % de P e máximo de 0,05 % de S) [81,82], cedidas pela empresa Amalcabúrio S.A. Os corpos de prova empregados são placas que apresentam dimensões de (1 x 25 x 50) mm e (1 x 50 x 100) mm.

As peças metálicas de aço carbono AISI 1006 utilizadas são novas e laminadas a frio, não apresentando assim carepa em sua superfície, apenas um óleo protetor para impedir presença inicial de processo corrosivo. Desta forma, as placas metálicas dispensam a realização do processo de decapagem (retirada da carepa), mas necessitam de um desengraxante para a retirada do óleo protetor. Este processo é descrito a seguir.

4.2.2 Desengraxante da Superfície do aço carbono AISI 1006

Antes de sua utilização e/ou recebimento de revestimento, as peças de aço AISI 1006 passam pelo processo de desengraxante alcalino, com o uso do desengraxante 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 de aço foram imersas na solução de Saloclean 619L, em concentração de 5 % m/v, a uma temperatura de 45 °C, pelo período de 15 min. 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 filmes de PANi EB e tinta constituída com binder de PANi EB.

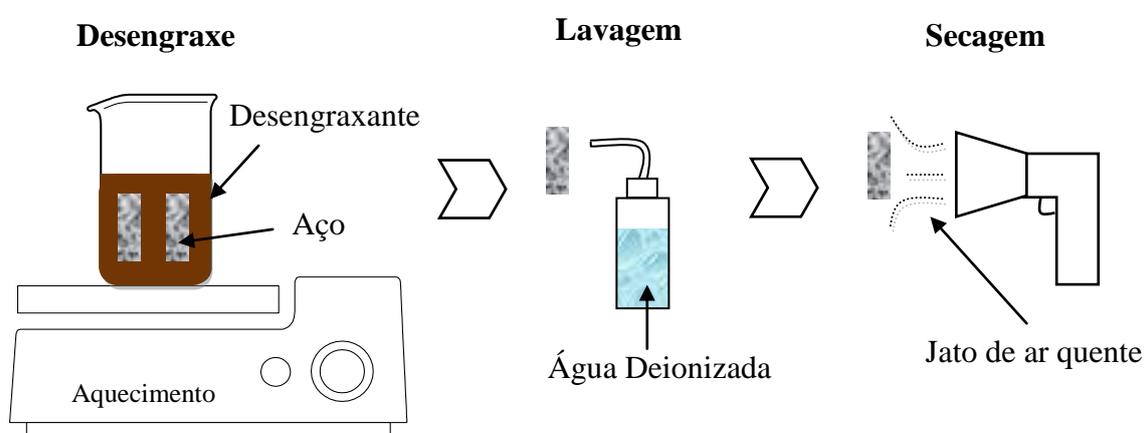


Figura 19 – Representação esquemática do processo de limpeza das placas de Aço carbono AISI 1006.

4.3 Filme de PANi EB na superfície metálica

4.3.1 Aplicação do binder em Placas de Aço

O binder produzido à base de PANi EB foi aplicado no aço carbono AISI 1006 com o auxílio do aparelho Spin Coater KW-4A, pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS. Este equipamento tem como princípio básico a formação de uma fina película, a partir da deposição de uma pequena porção de uma resina líquida, com determinada viscosidade, no centro de um substrato (Figura 20). A placa de metal, fixada ao equipamento por aplicação de vácuo, é submetida à rotação e ação da força centrífuga, que age no

espalhamento da resina sobre o substrato, e da força centrípeta, que atua na homogeneização e uniformidade do filme produzido [83,84,85].

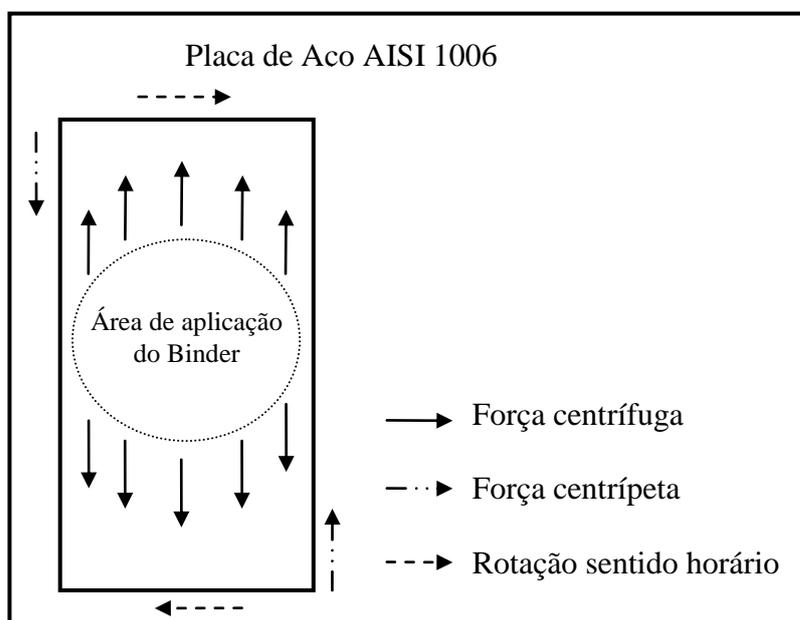


Figura 20 - Representação esquemática da aplicação do binder de PANi EB.

Conforme pode ser visto na Figura 21, foi aplicada uma porção de binder sobre a placa de aço carbono submetida a um processo rotacional no sentido horário, dividido em dois tempos, sem período de intervalo entre estes. No tempo 1 (T1) a velocidade rotacional foi de 1000 rpm durante 10 s e posteriormente, no tempo 2 (T2), foi aplicada uma velocidade rotacional de 2500 rpm durante de 30 s. Após a mistura foi seca a temperatura ambiente pelo período de 24 h, obtendo-se o filme de PANi EB.

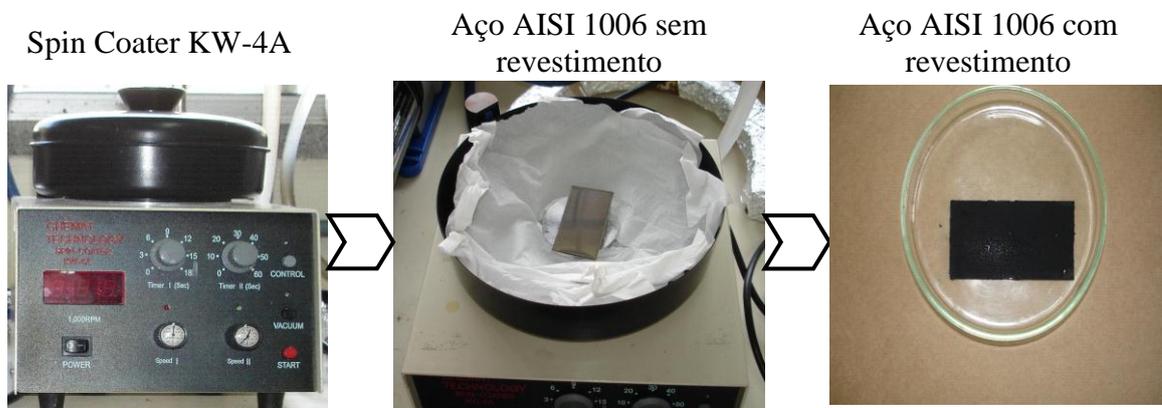


Figura 21 - Esquema sobre a sequência de etapas de aplicação do binder para a formação do Filme de PANi EB sobre as placas de aço AISI 1006.

4.3.2 Caracterizações do Filme de PAni EB

As caracterizações da PAni EB e dos filmes produzidos conforme já descrito, foram realizadas por técnicas qualitativas e quantitativas tais como: medições de espessura, análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise por Espectroscopia Raman, análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), análise Termogravimétrica (TGA) e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS) (MEV/EDS).

As amostras de PAni EB e de CMF (Figura 22a e 22b) foram analisadas na forma de pós e pastilhas respectivamente. O filme de PAni EB produzido foi analisado em duas configurações: *in situ* e *ex situ*, ou seja, o revestimento aplicado sobre o substrato metálico (Figura 21) e por fragmentos extraídos por raspagem do substrato metálico, conforme visualizado na Figura 22c. A Tabela 1 apresenta a forma da amostra utilizada para cada tipo de análise.

Tabela 1 – Amostras de PAni EB, CMF, Filme de PAni EB utilizadas para a caracterização.

Técnicas de Análise	PAni EB	CMF	Filme de PAni EB	
	Pó	Pastilhas	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>
Medições de Espessura	-	-	-	X
FTIR	X	X	X	-
Raman	X	X	-	X
TGA	X	X	X	-
DSC	X	-	X	-
MEV/EDS	-	-	-	X

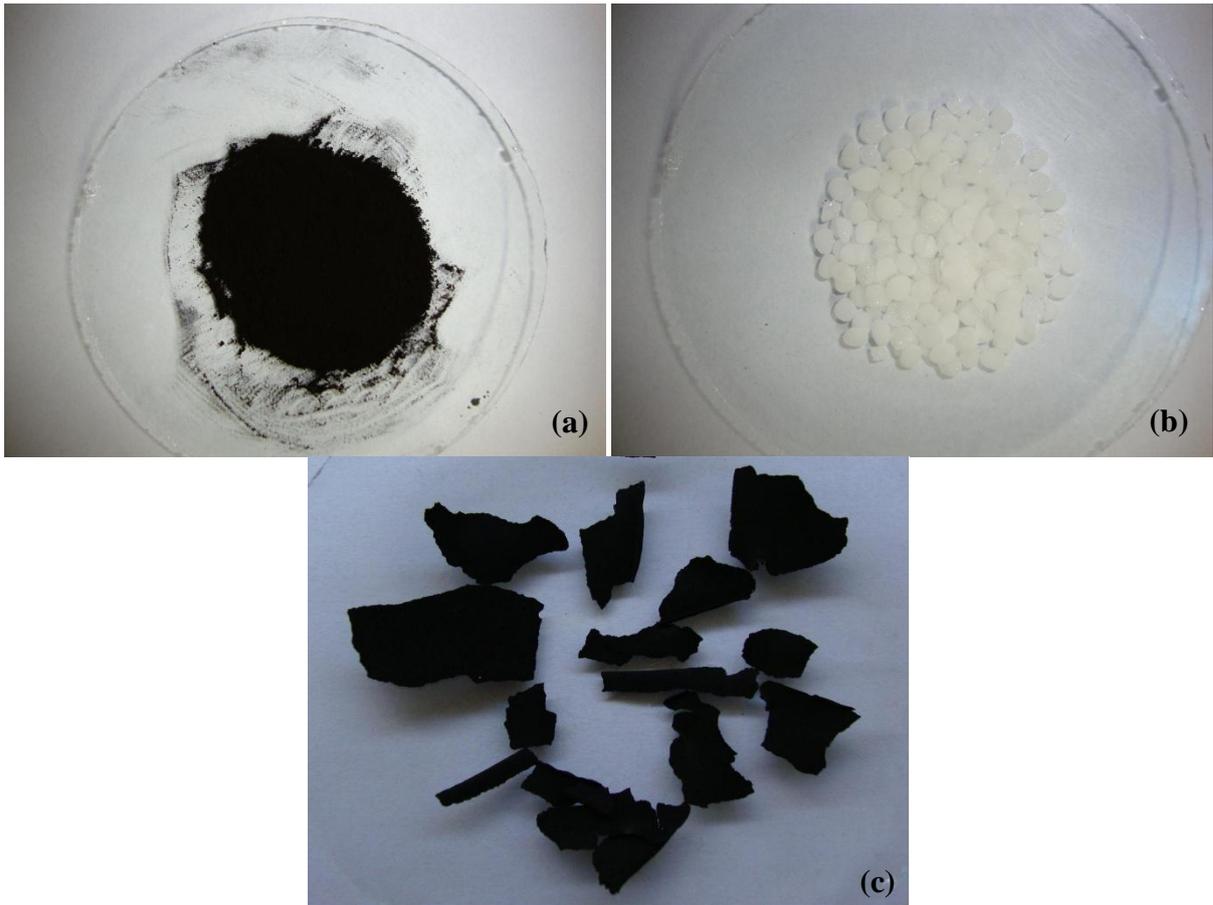


Figura 22 – Amostras utilizadas na caracterização: (a) pó de PANi EB, (b) pastilhas de CMF e (c) fragmentos do Filme de PANi EB.

4.3.2.1 Medição de Espessura do Filme de PANi EB

As espessuras dos filmes que revestem o aço AISI 1006 foram medidas (*in situ*) com o auxílio do equipamento Fischer modelo Dualscope MP20. Devido à possível variabilidade de espessura nas placas analisadas, as quais foram divididas em nove áreas, conforme o esquema mostrado na Figura 23.

Placa de Aço AISI 1006 com revestimento

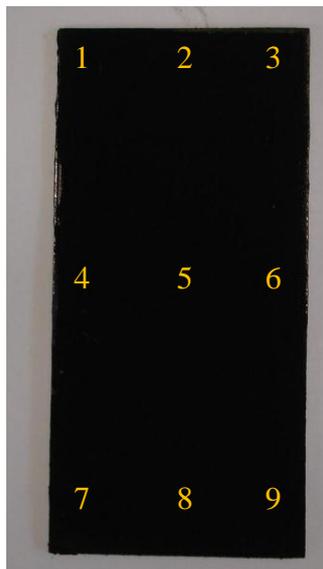


Figura 23 - Representação dos pontos em que foram tomadas as medidas de espessura do filme de PANi EB sobre as placas metálicas.

4.3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com a utilização do equipamento espectrômetro Perkim Elmer modelo Spectrum 1000, do Laboratório de Materiais Poliméricos – UFRGS. As amostras foram misturadas a 1% em KBr. Foram analisadas amostras de PANi EB (Figura 22a), CMF (Figura 22b) e o filme de PANi EB (Figura 22c), a partir do binder à base de PANi e CMF nas concentrações de 1:2, 1:1, 1:0,5 e 1:0,2, respectivamente. Através desta análise buscou-se obter informações sobre o estado de oxidação da PANi e dos filmes e uma possível interação da PANi com o plastificante.

4.3.2.3 Espectroscopia Raman

O equipamento de Espectrometria Raman utilizado foi o espectrômetro Dilor X-Y equipado de um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier, pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS. Foi utilizada a raia excitadora a 514,5 nm, proveniente de um laser de argônio ionizado Spectra-Physics modelo 165. Foram analisados a

PAni EB (Figura 22a), o CMF (Figura 22b) e o filme de PAni EB (Figura 22c). A técnica Raman é complementar à FTIR, analisando a estrutura, o estado de oxidação e a possível interação do polímero com o plastificante sem a necessidade de prévia preparação das amostras.

4.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada na PAni EB (Figura 22a), no CMF (Figura 22b) e no filme de PAni EB (Figura 22c). Foi utilizado o Analisador Termogravimétrico modelo TGA 2050 da TA Instruments, equipamento pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos – UFRGS. O intervalo de temperatura aplicado foi de 25 a 1000°C sob atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento usada para todas as amostras foi de 20 °C/min. Esta técnica de análise permite avaliar a estabilidade térmica de polímeros, neste caso do PIC e do filme de PAni EB.

4.3.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC é usada para investigar propriedades térmicas do PIC (Figura 22a) e do Filme de PAni EB (Figura 22c), e se pode verificar o grau de pureza do polímero e a influência que impurezas podem ocasionar na sua estabilidade térmica. As principais características verificadas nesta análise em polímeros são: sua decomposição, desidratação, calor de adsorção, calor de cristalização, fusão e sublimação, determinação de pureza, estabilidade térmica, determinação de transição vítrea, determinação de calor específico e determinação de grau de cristalinidade [86,87].

A análise foi realizada em equipamento DSC 2050 da TA Instruments pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min, com fluxo de N₂ no sistema do forno, para proteção do equipamento.

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

A verificação da morfologia superficial do metal e do filme de PANi EB (*in situ*) aplicado ao metal foi realizada pela técnica de MEV, se utilizando o microscópio JEOL 580 operado em 20 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 quali-quantitativa e de morfologia superficial de topo das amostras. Através da técnica de MEV/EDS, foi caracterizado o aço carbono AISI 1006 sem e com revestimento.

4.3.3 Estudos Eletroquímicos contra a Corrosão

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302 Ecochemie, apresentado na Figura 24a. Foram realizadas 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 H₂SO₄ (Vetec) nas concentrações de 0,2, 2 e 4 molL⁻¹. Foram utilizadas células eletroquímicas convencionais de três eletrodos, onde o aço carbono AISI 1006, após o processo de desengraxe, com ou sem revestimento, 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-eletrodo (CE). Deve ser observado que todos os potenciais apresentados daqui para frente neste trabalho utilizaram como referência o eletrodo de Ag/AgCl.

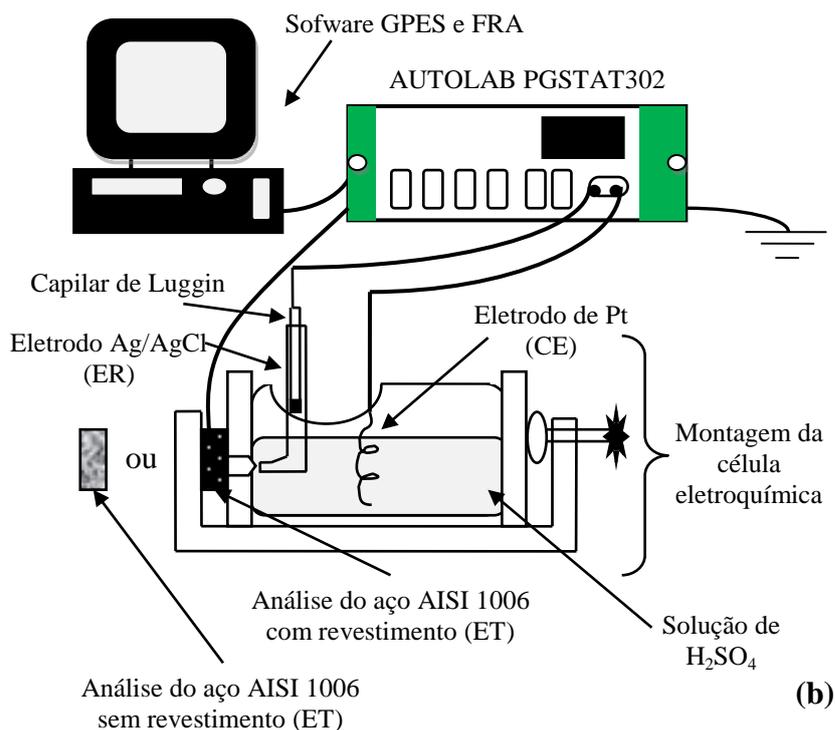
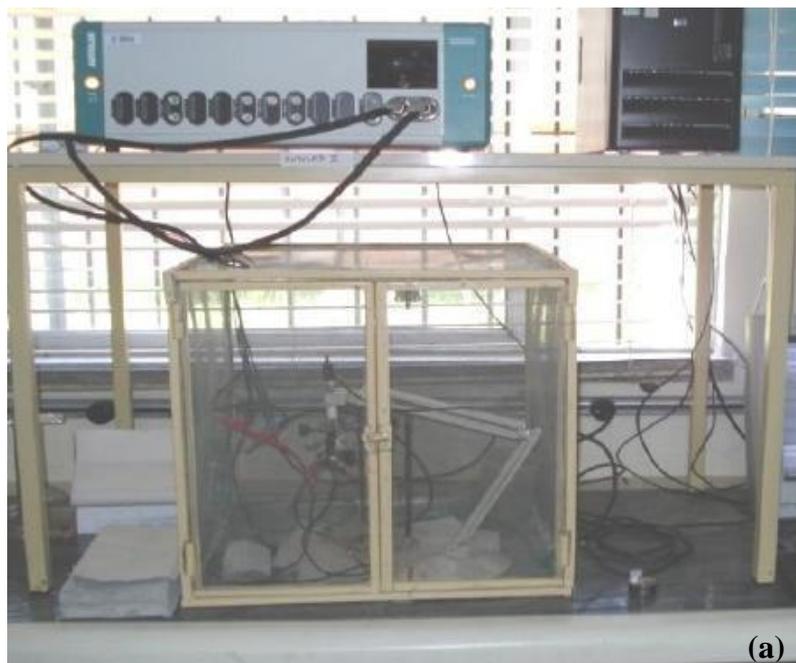


Figura 24 – (a) Fotografia da montagem para os ensaios eletroquímicos e do potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 e (b) representação esquemática da montagem dos ensaios eletroquímicos.

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 [18]. 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 $1,52 \text{ cm}^2$, 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.

4.3.3.1 Voltametria Cíclica (VC)

A VC é uma técnica eletroquímica na qual são obtidas respostas a partir de curvas de corrente vs 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 [88].

O método 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 [88,89,90].

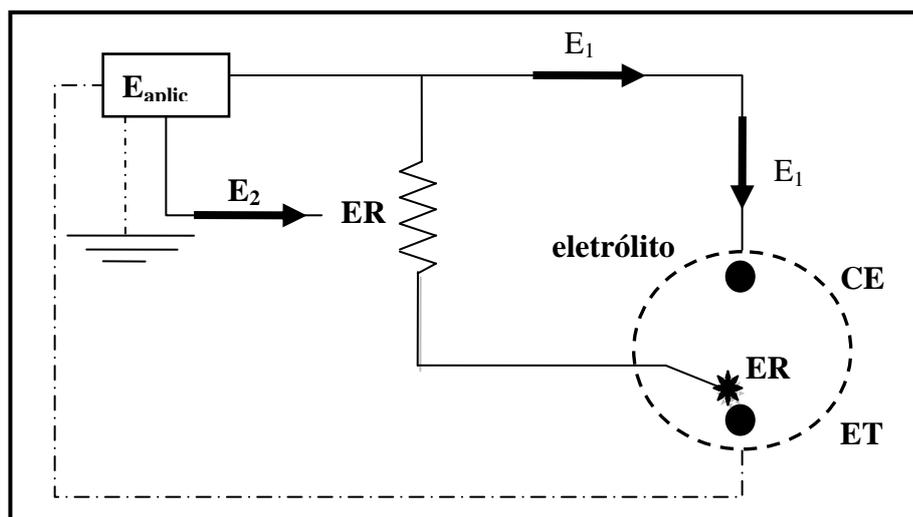


Figura 25 - Modelo simplificado do sistema potenciostático com três eletrodos.

Neste trabalho este ensaio eletroquímico foi utilizado para obter respostas sobre o ET exposto ao eletrólito em várias condições, 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, a presença de par redox no sistema metal/polímero, etc. Os ensaios de VC foram realizados sobre o ET com e sem revestimento, com a aplicação de duas varreduras de potencial (ida e volta), com amplitude máxima, entre -0,50 e +2,00 $V_{Ag/AgCl}$ a uma velocidade 25 mVs^{-1} .

4.3.3.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A análise de OCP é uma técnica potenciométrica estacionária de ensaio eletroquímico, onde o potencial apresenta-se em função do tempo de exposição de um ET a 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. Neste trabalho as medidas de OCP sobre as placas metálicas com revestimento foram realizadas com o monitoramento pelo período de 1000 s e após uma polarização inicial com a aplicação do potencial de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$, por 5s.

O metal e o filme de PANi EB obtido, antes de ser submetido 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 prévia oxidação da superfície metálica. Isto pode impedir que o ensaio de OCP apresente a ação da PANi em induzir o processo de oxidação e formação de óxidos passivantes na superfície metálica. 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.

4.3.3.3 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 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) [18,91,92].

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

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 apresentam-se 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 intuito de observar a capacidade resistiva, capacitiva e indutiva do sistema em análise [18,91,92].

A EIE possui diversas formas de representação gráfica, sendo a mais utilizada 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.

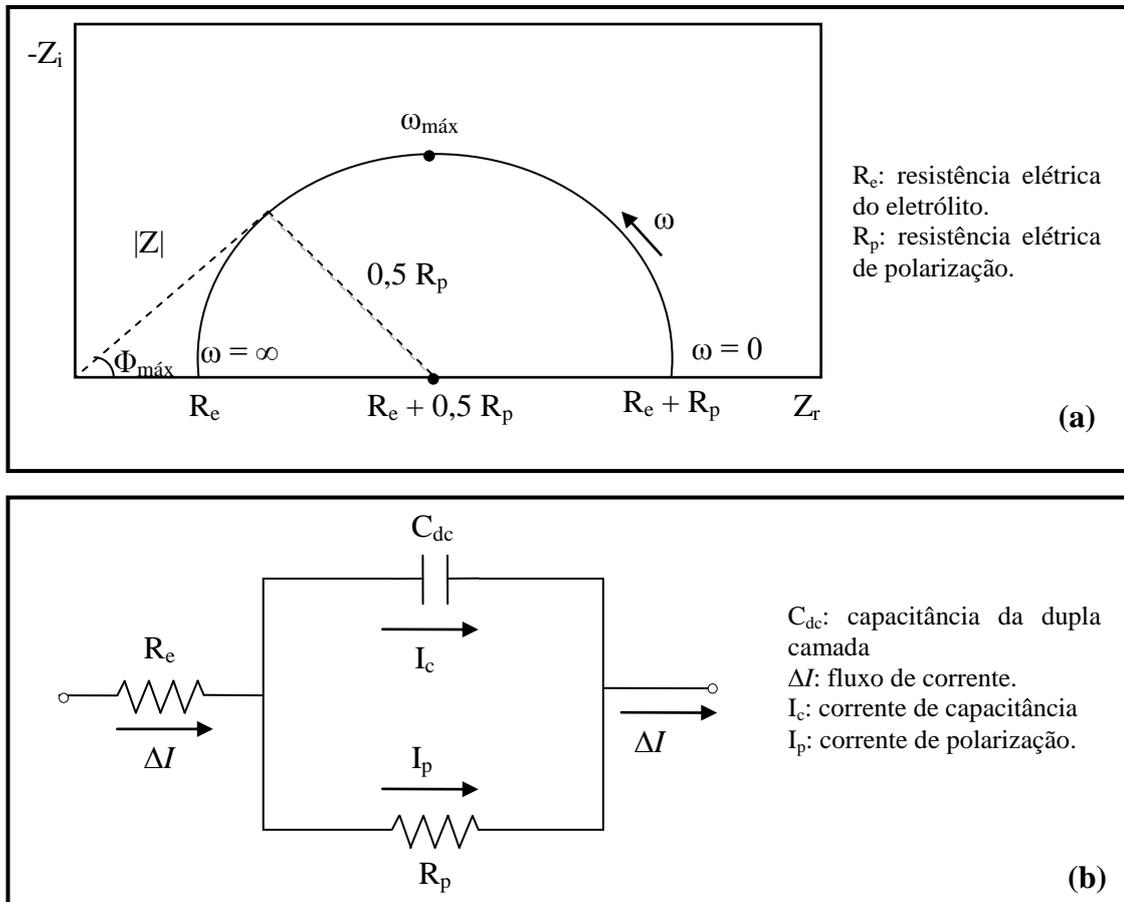


Figura 26 - Representações: (a) diagrama de Nyquist e (b) circuito elétrico de um processo corrosivo. Adaptado de [18].

Na Figura 26a, a representação de Nyquist consiste em um semicírculo de raio $0,5R_p$, com o centro em $R_e + 0,5R_p$. 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 [18].

A técnica de EIE foi aplicada durante os períodos em que o filme de PANi EB esteve atuando eletroquimicamente sobre o metal, até cessar os efeitos de passivação produzidos pelo revestimento. Os espectros de EIE foram representados em diagramas de Nyquist. A partir da manutenção do potencial em circuito aberto pelo potenciostato, também foi aplicada uma perturbação senoidal de amplitude de 10 mV, para uma varredura de frequência de 10^{-4} Hz até 10^5 Hz.

4.4 Binder + Tinta

4.4.1 Produção e aplicação de tinta misturada ao binder de PANi EB

A produção de uma tinta 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 tinta comercial. Com isso o binder de PANi EB foi misturado a uma tinta comercial a base de nitrato de celulose ou nitrocelulose (Killing), que se caracteriza por não sofrer modificações químicas na formação do filme, sendo um termoplástico de alto peso molecular cuja formação do filme ocorre simplesmente pela evaporação do solvente [76].

As tintas constituídas com o binder de PANi EB foram produzidas nas concentrações de 0,25 % (m/m) e 0,50 % (m/m) de binder de PIC na tinta. A mistura foi realizada com o auxílio do dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1, com rotação de 1500 rpm pelo período de 2 h.

Com isso, a tinta (sem binder de PANi EB) e as novas tintas produzidas (com binder de PANi EB) foram aplicadas sobre placas de aço carbono AISI 1006, a partir do método *dip coat*, com equipamento *Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi*, mostrado na

Figura 27, com velocidade de imersão de 10 mm.s^{-1} , um tempo de imersão de 30 s e velocidade de saída de 10 mm.s^{-1} . As peças passaram pelo processo de secagem do solvente em temperatura ambiente pelo período de 48 h.



Figura 27 – Equipamento *Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi* utilizado para obtenção dos revestimentos com tinta nitrocelulose por *dip coat*.

4.4.2 Determinação do OCP para placas de aço revestidas de tintas + binder de PIC

O ensaio em OCP foi realizado sobre placas de aço carbono AISI 1006 revestidas por tintas nitrocelulose sem binder (0 %) e com binder (0,25 e 0,50 %). Estas foram imersas na solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , com o monitoramento pelo período de 3000 s, após uma polarização inicial a partir da aplicação do potencial de $+1,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, por 5 s, com o objetivo de manter o filme no estado oxidado, conforme descrito no item 4.3.3.2.

4.4.3 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de névoa salina é realizado a fim de obter informação da resistência à corrosão de substratos metálicos ao serem expostos a condições que simulem o ambiente

marinho, altamente corrosivo, onde ocorre a nebulização de uma solução aquosa de cloreto de sódio (5 % em massa) na temperatura de 35 °C, com pH entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97 %. As amostras devem ser fixadas em ângulos entre 15 e 30° em relação à vertical e de preferência paralelas à direção principal do fluxo de névoa da câmara. A partir disto foram analisados os seguintes critérios, apresentados na da Tabela 2.

Tabela 2: Critérios para avaliação do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina ASTM B117/2003 [93]

Parâmetro	Grau	Norma (NBR)
Migração Subcutânea (MS)	mm	8754/85 [94]
Tamanho de Bolhas (T)	T0 (min) a T5 (máx)	5841/74 [95]
Densidade de Bolhas (D)	D0 (min) a D5 (máx)	5841/74 [95]
Grau de Enferrujamento (F)	F0 (min) a F5 (máx)	5770/84 [96]

Para a avaliação de migração subcutânea foi necessário que os corpos de prova fossem arranhados, conforme o esquema mostrado na a Figura 28. O período de exposição das amostras foi de 216 h.

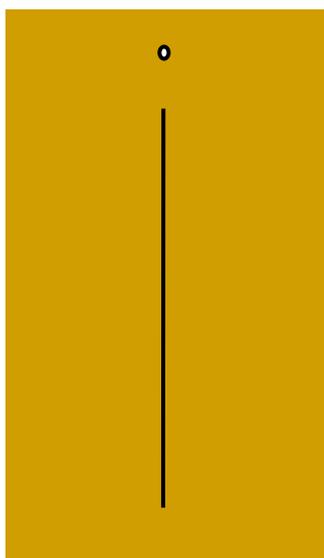


Figura 28 - Representação de placa de aço carbono AISI 1006 com revestimento, com corte, para ensaio de migração subcutânea de acordo com a norma ABNT NBR 8754/85 [94].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir dos métodos de caracterização propostos são discutidos conforme o grau de interferência dos constituintes do binder produzido e sua capacidade em formar filmes auto-sustentados e coesos. Os resultados produzidos pelos ensaios eletroquímicos propostos são discutidos com o intuito de verificar a real capacidade dos filmes com PANi EB em atuarem na proteção anódica de metais passiváveis.

Os resultados obtidos a partir da adição do binder de PANi EB em diferentes concentrações a uma tinta de nitrocelulose irá proporcionar a discussão sobre a possível inclusão ou aumento das propriedades anticorrosivas na tinta, ao ser exposta a ambientes corrosivos. Será utilizada a seguinte nomenclatura para definir os polímeros descritos nos resultados deste trabalho:

- Binder de PANi EB: produto viscoso obtido pela mistura de PANi EB, CMF e Clorofórmio.
- 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.
- Tinta de PANi EB: mistura de tinta comercial a base de nitrocelulose com binder de PANi EB.

5.1 Caracterizações do Filme de PANi EB

5.1.1 Medição de Espessura do Filme de PANi EB

A espessura do filme de PANi EB produzido sobre aço carbono AISI 1006, foi medida como média de três amostras. Conforme a Tabela 3 foi obtida uma espessura média de 33 μm com o desvio padrão de 16 μm . 85% das áreas analisadas nos substratos metálicos possuíram espessura dentro da região delimitada pelo desvio padrão. Ao observar que a aplicação do revestimento ocorreu na área central das placas, conforme mostra a Figura 20, e que o período

rotacional e de velocidade rotacional (ou angular) foram os mesmos para as três amostras, verifica-se a influência de vários fatores que resultaram na variabilidade da espessura das amostras como: velocidade de evaporação do solvente, força centrípeta, força centrífuga, concentração de solvente, viscosidade do binder de PANi EB e sua capacidade em sair de um estado inercial [83].

Tabela 3 - Resultados da medição da espessura do Filme de PANi EB sobre três placas de aço carbono AISI 1006 com revestimento.

Placa 1			Placa 1		Placa 2			Placa 2	
1	2	3	Área	Espessura (µm)	1	2	3	Área	Espessura (µm)
			1	49				1	19
			2	32				2	14
			3	38				3	22
4	5	6	4	48	4	5	6	4	23
			5	84				5	49
			6	53				6	27
			7	44				7	20
			8	37				8	22
7	8	9	9	29	7	8	9	9	29
			Média	46				Média	25
			Des. Padrão	16				Des. Padrão	10

Placa 3			Placa 3	
1	2	3	Área	Espessura (µm)
			1	23
			2	20
			3	19
4	5	6	4	29
			5	64
			6	37
			7	20
			8	18
7	8	9	9	25
			Média	28
			Des. Padrão	15

Observação: Rotação em sentido horário.

A grande peculiaridade da técnica de produção dos filmes por *spin coating* é a introdução do binder na área central do substrato metálico, o que justifica a maior espessura nas áreas 4, 5 e 6 das três amostras analisadas, mostrados na Tabela 3. Isto se deve à dificuldade da ação das forças centrífugas e centrípetas que têm por objetivos projetar o binder de PANi EB para as extremidades e distribuí-lo de maneira uniforme pelo substrato metálico. Devido à diferença das massas inerciais presentes no binder PANi + CMF (maior) e do solvente (menor), este último tende a se concentrar em maior volume nas extremidades do substrato fazendo com que, após um possível processo de cura do filme ou evaporação do solvente, o filme apresente uma espessura menor nas extremidades, resultando na menor concentração de resina nestas áreas (1, 2, 3, 7, 8, 9). [83,84,85].

Outro fator observado é o aumento de espessura em algumas áreas localizadas nas extremidades das três placas. Este fator pode ser respondido pelo Efeito de Bernoulli, representado na Figura 29. A formação de uma região de baixa pressão nas extremidades da placa retangular, devido à maior concentração de solvente nesta área, ao entrar em contato com o ar atmosférico em alta velocidade pode levar, associada a ação da força centrífuga, ao acúmulo de resina (PANi + CMF) nestas extremidades. Com isso, após o processo de evaporação do solvente, determinadas áreas fora do eixo da placa retangular apresentam um aumento de espessura. Para o Efeito de Bernoulli se deve considerar propriedades como a viscosidade e altura do revestimento e a velocidade e a aceleração que é aplicada ao sistema *spin coating* [83].

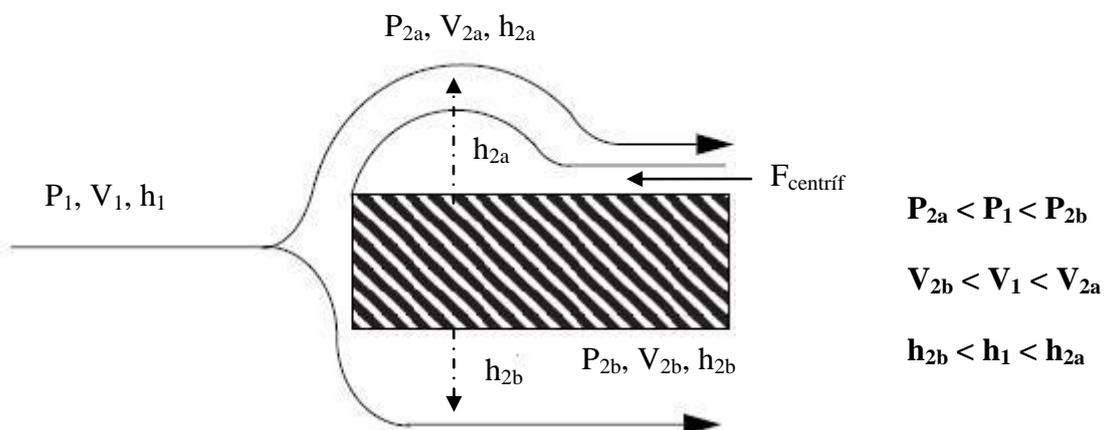


Figura 29 - Representação do efeito de Bernoulli. Adaptado de [83].

5.1.2 Caracterização por FTIR

A análise FTIR tem por finalidade observar a possível interação da PANi EB com o plastificante, a partir da formulação do binder de PANi EB, em diferentes concentrações.

Os espectros de FTIR da PANi EB e do filme produzido à base de PANi EB, mostrados na Figura 30a, 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 corroboram a hipótese de uma proporção aproximada de 50 % de unidades quinóides e 50 % de unidades benzenóides, características deste PIC [7]. A banda em 1373 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N na vizinhança do anel quinóide e benzenóide. A banda a 1298 cm^{-1} às aminas primárias das terminações de cadeia e a banda a 1250 é atribuída a vibrações de elongação das aminas 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 é a atribuída a torções no anel aromático [3,10,44, 97].

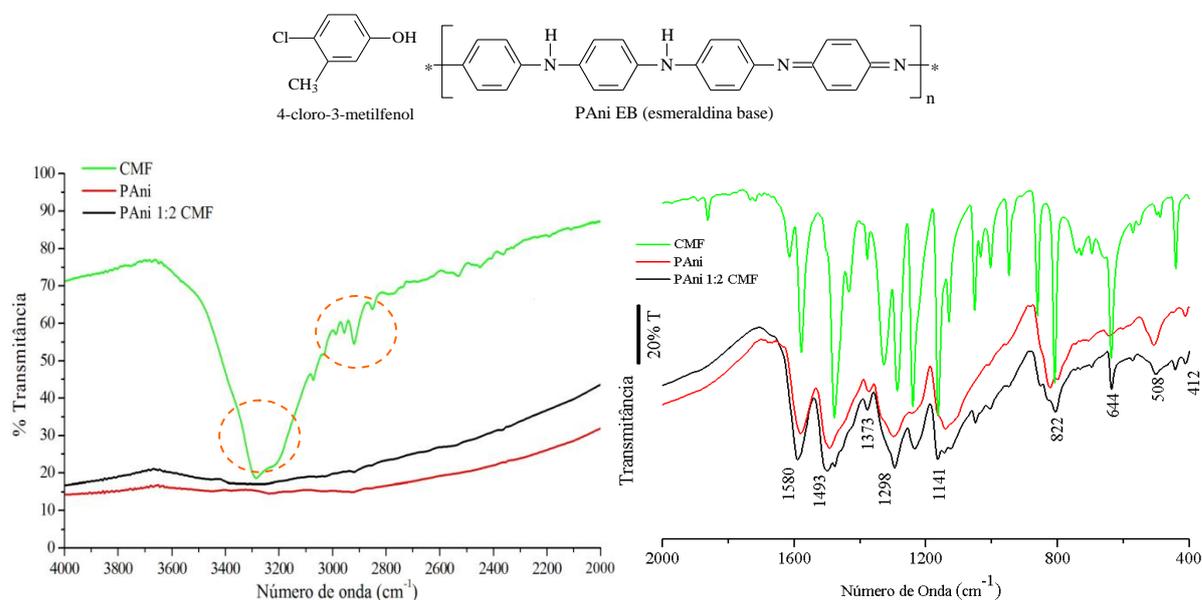


Figura 30 - Espectros de FTIR do CMF, da PANi EB e do Filme de PANi de 4000 a 400 cm^{-1} .

O espectro do plastificante CMF que apresenta como diferencial a banda na região de 3300 cm^{-1} que é atribuída a elongações O-H, o pico na região de 2920 cm^{-1} está associada à

deformação angular do metil $-CH_3$ 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 $-Cl$ [99,100,101,102].

Conforme Skotheim [7], a partir da análise FTIR sobre o filme de PANi EB é possível observar a presença de bandas espectrais muito semelhantes às do PIC, onde a presença de unidades quinóides e benzenóides e com pequenos deslocamentos espectrais podem ser atribuídas à presença do CMF. Os filmes de PANi EB, apresentados na Figura 30 e 31, possuem uma baixa transmitância na região de 4000 a 2000 cm^{-1} , similar à PANi EB o que impede uma afirmação exata da presença de possíveis ligações entre a elongação O-H presente no plastificante e o PIC, especificamente ligações hidrogênio (“pontes de hidrogênio”), mas a presença de uma pequena banda na região de 3450 cm^{-1} pode-se atribuir a possíveis ligações associadas às elongações O-H e N-H [100,101,102].

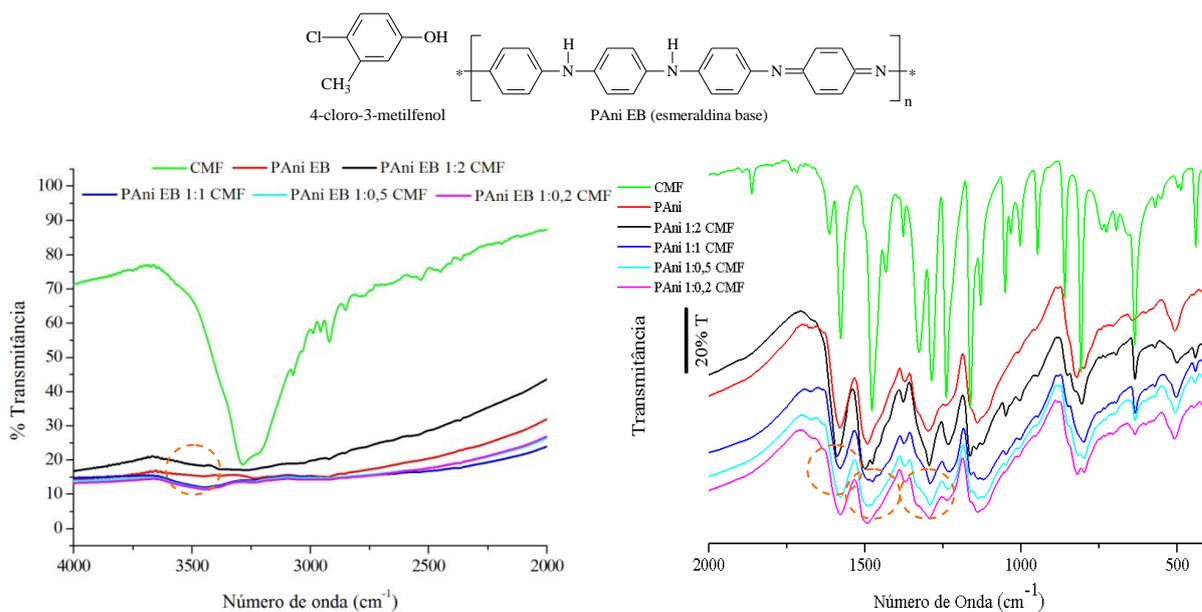


Figura 31 - Caracterização da PANi EB, do CMF e os filmes de PANi EB de 4000 a 400 cm^{-1} .

Conforme a Figura 31, os espectros FTIR obtidos de filmes produzidos a partir de diferentes concentrações de PANi EB + CMF, indicam uma possível interação intermolecular do PIC com o plastificante. Isto se deve às presenças das elongações C-H (ligado ao anel aromático) atribuídas à banda de 822 cm^{-1} , e às elongações C-N e C-O, atribuídas às bandas de 1300 e 1200 cm^{-1} , respectivamente. A presença de bandas de 1350 e 1550 cm^{-1} podem ser

caracterizadas como elongações N-O, que representariam possível interação do CMF com o polímero [3,97,99,103].

Com isto o filme de PAni EB produzido apresenta-se como um revestimento autossuportado, e esta afirmação é reforçada ao observar que o filme formado a partir da mistura de PAni EB, plastificante e solvente, após 24 h de sua aplicação e evaporação do solvente, apresenta-se insolúvel para o mesmo solvente, indicando possíveis reações de reticulação [100].

5.1.3 Caracterização por Espectroscopia Raman

Foram analisados por Espectroscopia Raman a PAni EB, o CMF e o filme de PAni EB. A Figura 32 apresenta 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} [104,105].

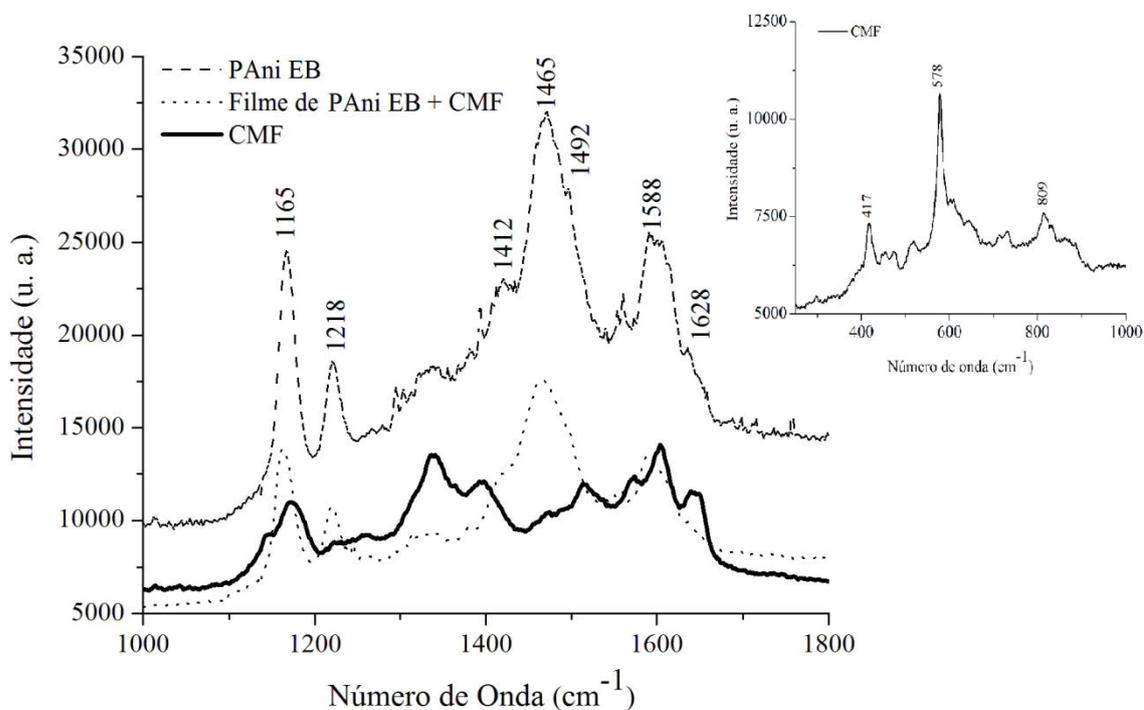


Figura 32 - Espectro Raman da PAni EB, do Filme de PAni EB e do CMF.

Conforme mostrado na Figura 32, o CMF possui alguns picos similares aos do PIC, devido a se tratar de uma molécula aromática. Sua diferenciação ocorre na 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 associadas ao anel aromático e a banda 1390 cm^{-1} é atribuída ao estiramento angular $-\text{CH}_3$ [104].

As análises Raman da PANi EB e do filme de PANi EB, mostradas na Figura 32, apresentam bandas similares, já descritas anteriormente e que caracterizam a PANi na forma oxidada e não protonada (não condutora), a PANi EB. 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 32 [20]. 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 [104,105,106]. Com isso pode-se afirmar que a PANi EB presente no filme está no estado oxidado.

Com isso foi possível observar que o CMF não atua na redução ou protonação do PIC presente no filme 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 associado ao efeito barreira [102,106].

5.1.4 Caracterização por TGA

Para a caracterização por TGA foi utilizada a massa inicial de 9,883 mg de PANi EB, 20,781 mg de CMF e 10,204 mg de filme de PANi EB. A PANi EB apresentou, conforme mostrado na Figura 33, uma perda de massa de aproximadamente 7 % a partir de 25 °C até 115 °C, que é atribuída à perda de água molecular na amostra. A segunda perda de massa ocorre de forma constante de 115 °C até 525 °C, com perda de 13 %, que caracteriza a decomposição estrutural do polímero, onde se observa um pico de derivada de massa de 0,03 %/°C à temperatura de 206 °C [3,107].

Após a degradação estrutural da PANi EB, a perda de massa ocorre de uma forma relativamente constante até 1000 °C, com a presença de picos de derivada 0,11 %/°C (558 °C) e 0,08 %/°C (775 °C), que representam o fim da decomposição estrutural e a degradação de fragmentos estruturais do polímero, com uma perda de mais 27 % de massa. A 1000 °C resta ainda 52% da massa original do polímero [3,107,108].

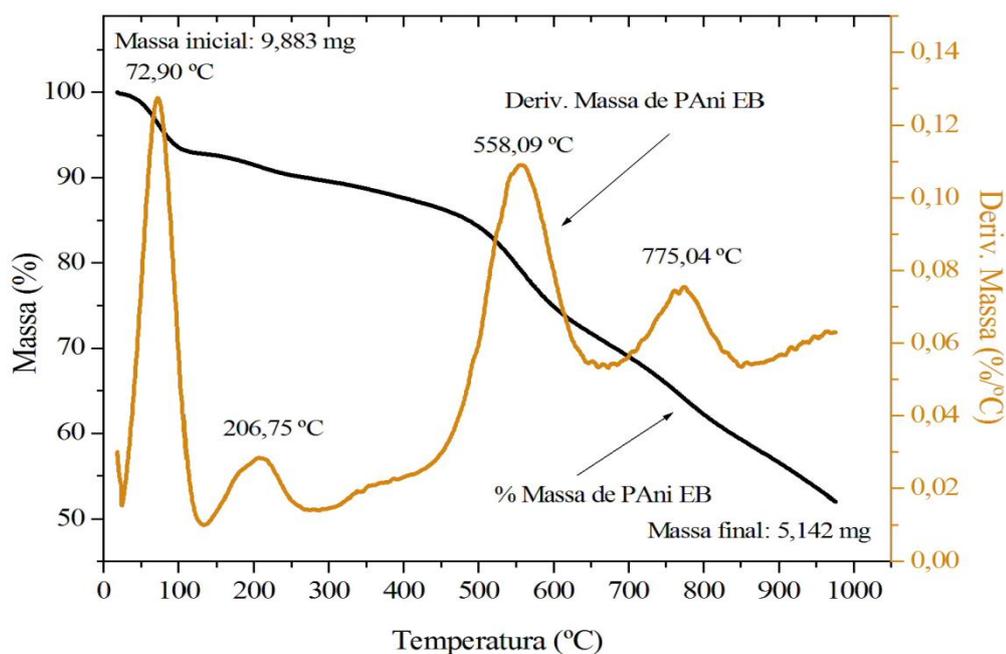


Figura 33 - TGA da Pani EB.

A TGA realizada no CMF, mostrada na Figura 34, apresenta uma considerável perda de massa de aproximadamente 95 % na faixa de 120 °C a 200 °C, com um pico de derivada 2,55 %/°C na temperatura de 195 °C. Esta significativa perda de massa pode ser atribuída ao processo de vaporização do plastificante, pois este processo passa a ocorrer em temperaturas acima do ponto de fulgor (ou inflamação) do CMF que ocorre em temperaturas em torno de 120 °C. Após a faixa de 200 °C ocorre a decomposição estrutural total do plastificante ou contaminantes remanescentes. Ao fim da análise a 1000 °C verifica-se uma perda de 99,98 % de massa da amostra [76].

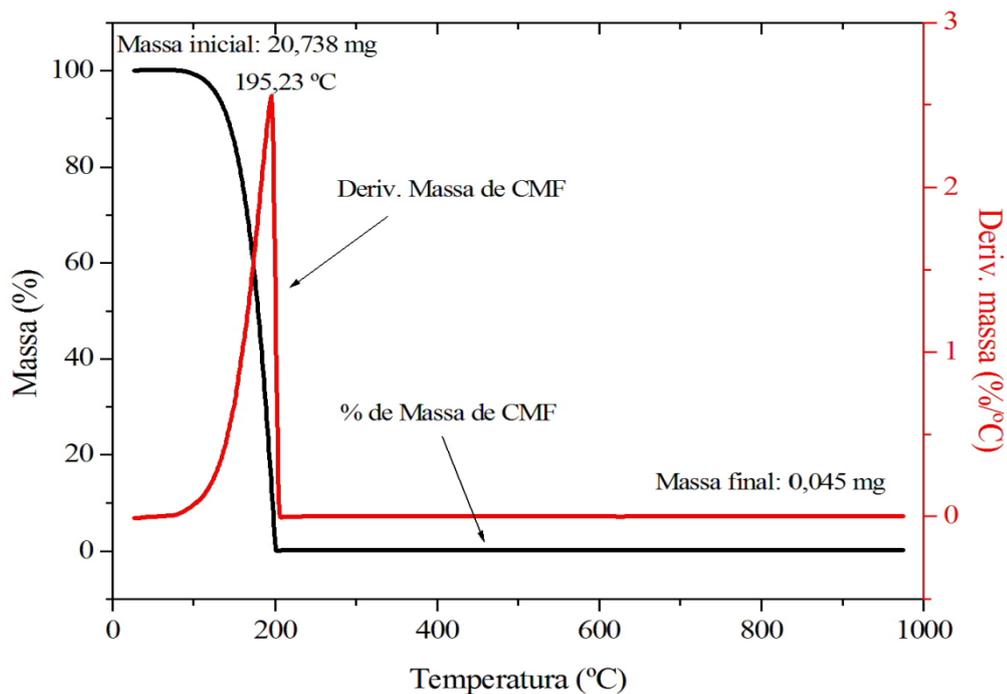


Figura 34: TGA do CMF.

A TGA do filme de PANi EB, observada na Figura 35, apresentou perda de umidade de 1,5 % entre 25 °C e 66 °C e posteriormente, até 230 °C a perda de massa passa a ser de 27 % para um pico de derivada de 0,43 %/°C para a temperatura de 153 °C. A maior parte desta perda de massa do revestimento pode ser atribuída à vaporização do plastificante [76, 107].

Após esta temperatura a amostra apresentou uma perda de massa de 27 %, até a temperatura de 670 °C. Durante este intervalo de temperatura ocorreram dois picos de derivada, de 0,08 %/°C e 0,11 %/°C, nas temperaturas de 269 °C e 539 °C, respectivamente. Esta perda de massa pode ser consequência da degradação estrutural da PANi. Em temperaturas superiores a 670 °C há outra perda de massa atribuída degradação de fragmentos estruturais do polímero, de aproximadamente 8 %, restando ao final do experimento 36 % da massa inicial [107,109].

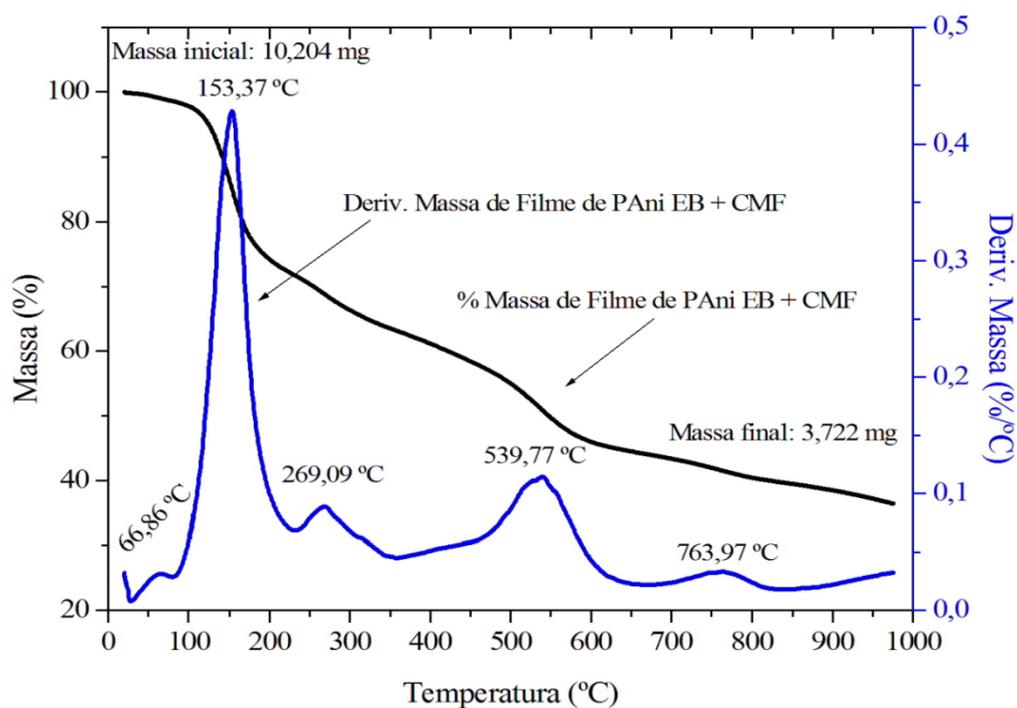


Figura 35 - TGA do Filme de PANi EB.

Ao lembrar que para a formação deste filme de PANi EB + CMF foi utilizada a relação de 1:2 (m/m) de PANi EB e CMF respectivamente. É possível deduzir que para a hipótese de uma mistura simples de elementos (PIC + plastificante) para formar o filme, com a simples evaporação do clorofórmio, sem a ocorrência de interações físico-químicas entre a PANi EB e o CMF, o plastificante representaria 2/3 de massa do filme de PANi EB. Isto resultaria, em uma perda de massa muito próxima à 66 %, para temperaturas próximas à 200 °C, pois conforme a Figura 34, esta região de temperatura é onde ocorre praticamente a perda total da massa CMF.

Mas a hipótese de simples evaporação do solvente para formação do filme não é comprovada na análise TGA do filme de PANi EB. A partir da Figura 36, foi possível identificar que a perda de massa do filme de PANi EB na faixa de temperatura de 200 °C foi de 25 %. Esta menor porcentagem de perda de massa em relação à hipótese de mistura simples de elementos pode ser atribuída à provável presença de ligações intermoleculares produzidas entre o CMF e o PIC. Estas ligações resultam em uma maior estabilidade térmica do filme, pois são necessárias maiores temperaturas para primeiramente romper as ligações intermoleculares, e a partir daí iniciar o processo de decomposição estrutural do filme de PANi EB [76, 104,107,108]. Sugere-se com isso um possível processo de cura do binder para a formação do filme proposto, cuja determinação do mecanismo está além dos objetivos deste trabalho.

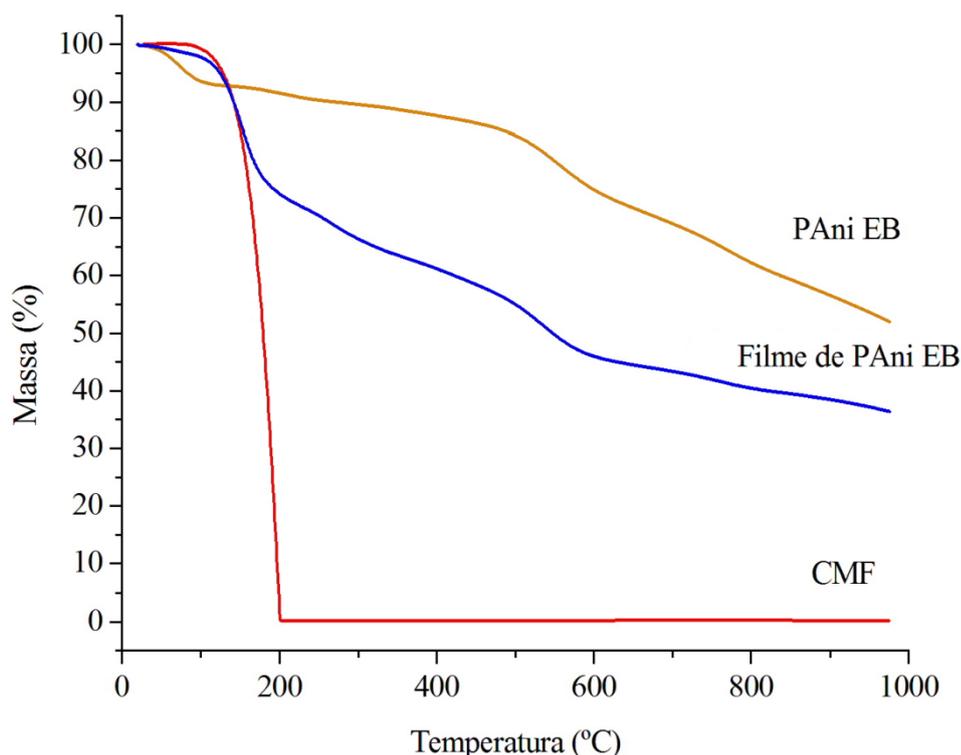


Figura 36 - TGA da PANi EB, do CMF e do filme de PANi EB.

5.1.5 Caracterização por DSC

A técnica de DSC é utilizada para investigar e analisar propriedades térmicas da PANi EB e do revestimento produzido. A análise transcorreu a partir da temperatura ambiente até 300°C, com a utilização da massa de 3,75 mg de PANi EB e 3,1 mg de Filme de PANi EB.

Conforme pode ser visto na Figura 37, a PANi EB apresentou um pico endotérmico na região de 124 °C, isto se deve à remoção de água absorvida em tratamentos anteriores (desdopagem, umidade atmosférica e outras) e eventuais oligômeros presentes, coerente com a TGA. É observada também a banda exotérmica próxima à temperatura de 254 °C e portanto se pode sugerir a hipótese da ocorrência de ligações cruzadas (ou *crosslinking*) entre moléculas da PANi [107], mostrado esquematicamente na Figura 38, pois não houve uma perda considerável de massa observada na TGA da PANi EB (Figura 33), realizada para a mesma região de temperatura [3,52,107,108,109].

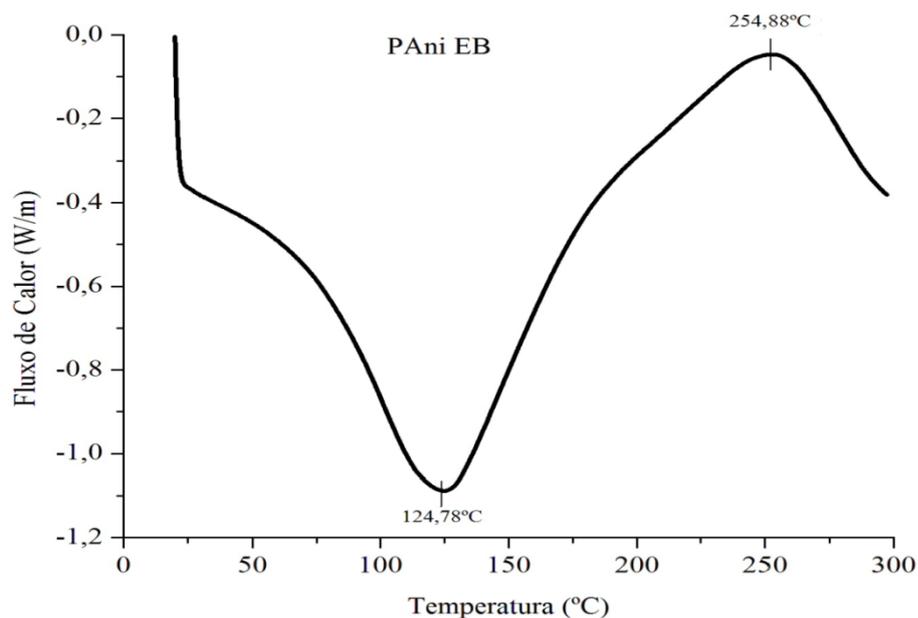


Figura 37 – DSC de PANi EB.

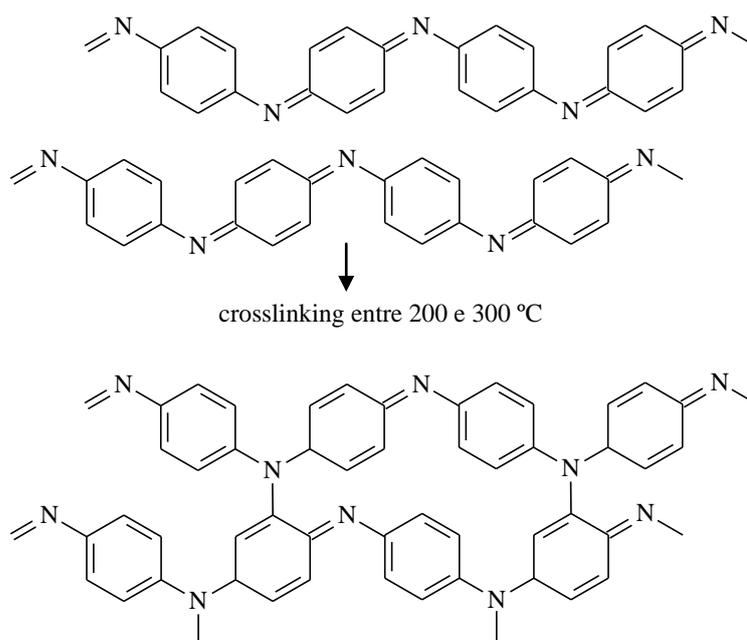


Figura 38 – Conforme sugestão do autor, esquema de formação de ligações cruzadas entre macromoléculas de PANi EB. Adaptado de [107,109].

O filme de PANi EB, observado na Figura 39, apresenta uma banda endotérmica próximo à temperatura de 86 °C, que é atribuída à possível umidade contida na PANi EB e resquícios de solvente utilizado na produção do filme [107,108]. O pico à 161,5 °C, conforme a analogia apresentada na Figura 40, representa o deslocamento do pico exotérmico da PANi EB.

Ao CMF utilizado na formação do filme de PANi EB, pode ser atribuída a alteração na região de temperatura que indica a suposta ocorrência de ligações cruzadas do PIC. Isto se deve ao ponto de fusão do plastificante apresentar-se aproximadamente à 65 °C, provocando assim a perda significativa de massa do filme de PANi EB, na faixa de temperatura de 161°C conforme a análise de TGA (Figura 34). O pico endotérmico verificado a 232 °C sugere o processo de ebulição do CMF, que ocorre próximo à temperatura de 235 °C, justificando a perda de massa do filme e provável presença de uma porcentagem maior de PANi EB, conforme a análise de TGA (Figura 35) [52,110,111].

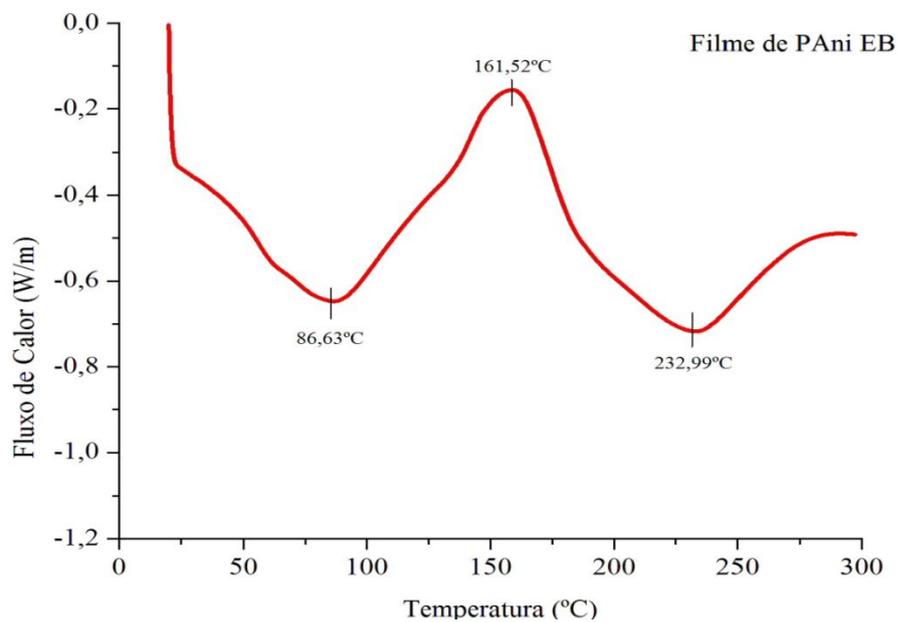


Figura 39 – DSC do Filme de PANi EB.

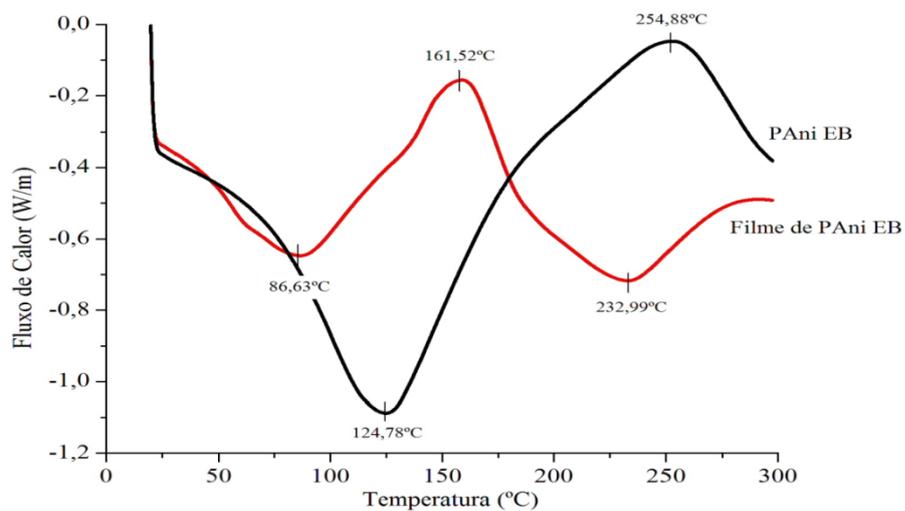


Figura 40 – DSC de PANi EB e Filme de PANi EB.

5.1.6 Caracterização por MEV/EDS

Conforme a Figura 41, micrografia do aço carbono AISI 1006 nu, não se identifica nenhum tipo de composto que altere a morfologia conhecida do substrato metálico, ou seja, sem nenhum produto restante do processo de desengraxe realizado nas peças metálicas, ocorrendo assim apenas a presença de elementos condizentes com a composição desta categoria de aço, apresentando as características irregularidades em sua superfície.

A partir dos espectros EDS mostrados nas Figuras 42 e 43, se verifica que a amostra é composta basicamente de Fe, com valores muito próximos a 100 % da massa, e a presença de C, o que está de acordo com a composição do aço carbono utilizado.

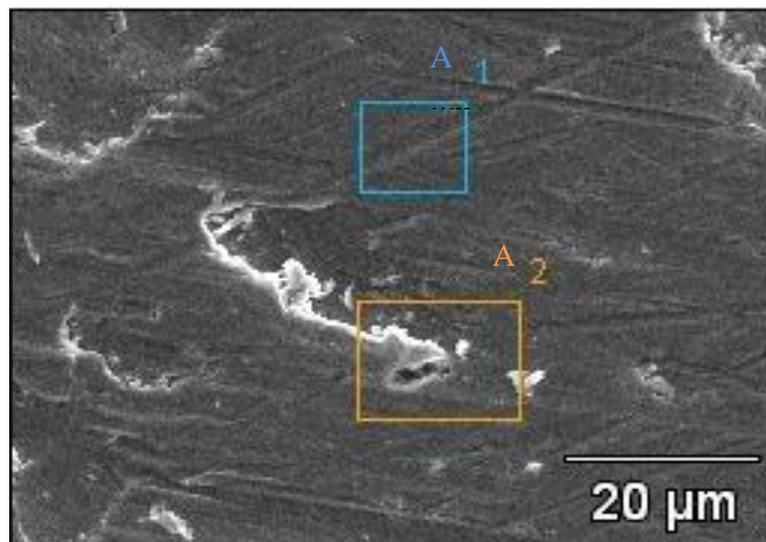


Figura 41 - Imagem da MEV de aço carbono AISI 1006 sem revestimento.

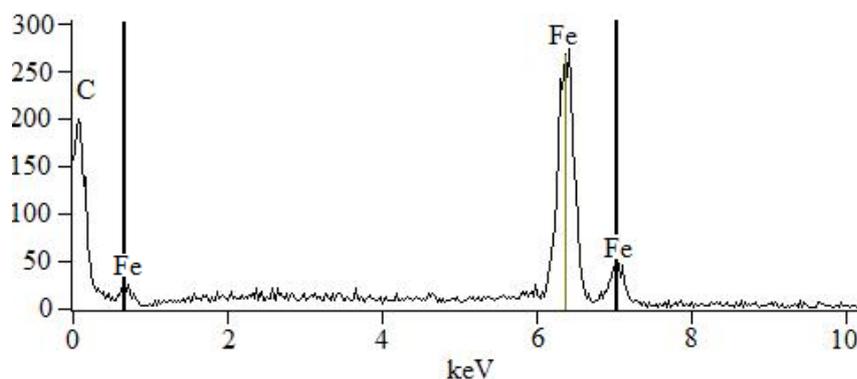


Figura 42 – MEV/EDS da Área 1 da amostra de aço carbono AISI 1006 desengraxado.

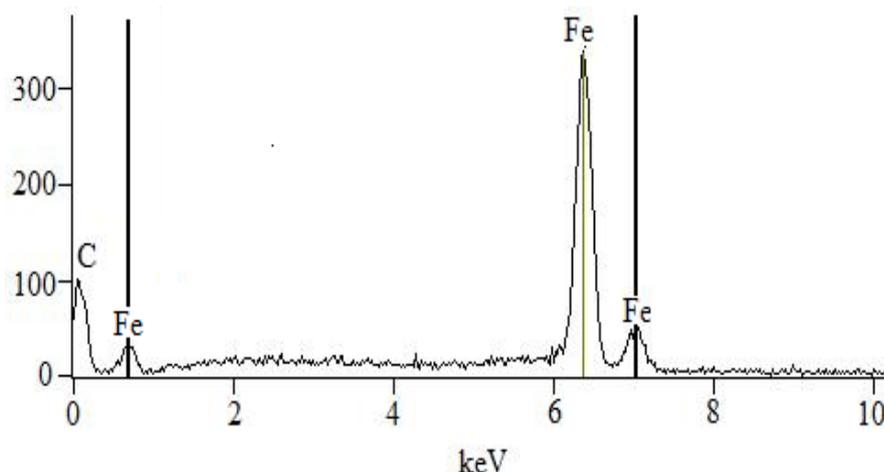


Figura 43 – MEV/EDS da Área 2 da amostra aço carbono AISI 1006 desengraxado.

A Figura 44 apresenta a micrografia do filme de PANi EB aplicado sobre aço carbono desengraxado. A análise morfológica apresenta a presença de aglomerados amorfos, onde observa-se regiões escuras menos granulares associadas de forma contínua por seus componentes. As regiões claras e granulares demonstram um setor descontínuo com a concentração maior de um determinado tipo de partículas, possivelmente PANi EB. [9,98,112,113].

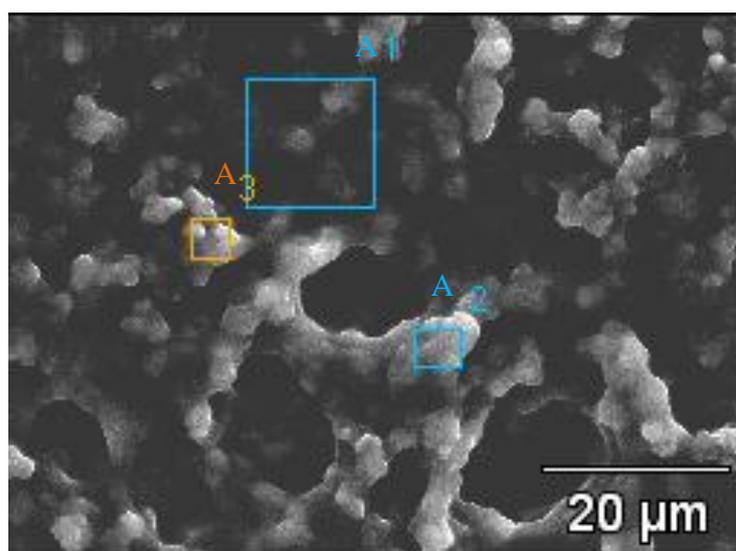


Figura 44 - Imagem da MEV do aço carbono AISI 1006 com o filme de PANi EB.

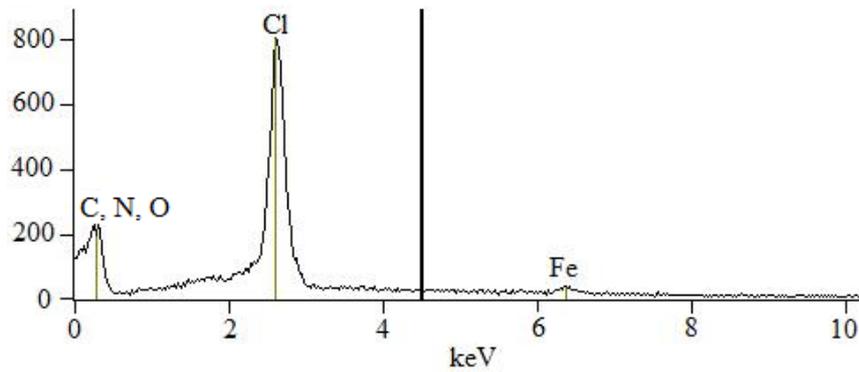


Figura 45 – MEV/EDS da Área 1 da amostra com revestimento.

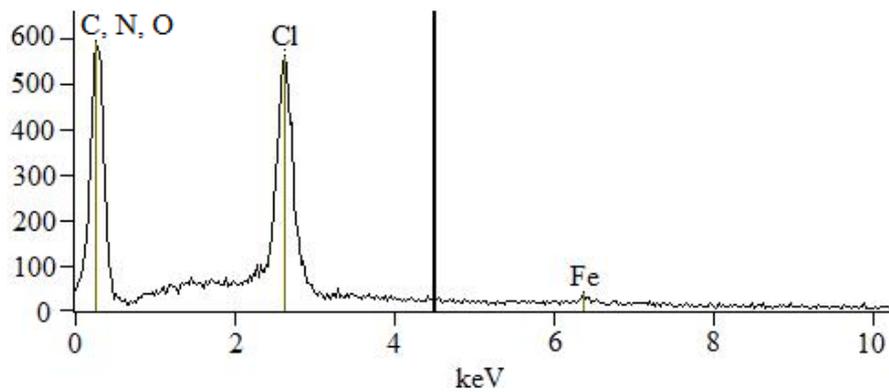


Figura 46 – MEV/EDS da Área 2 da amostra com revestimento.

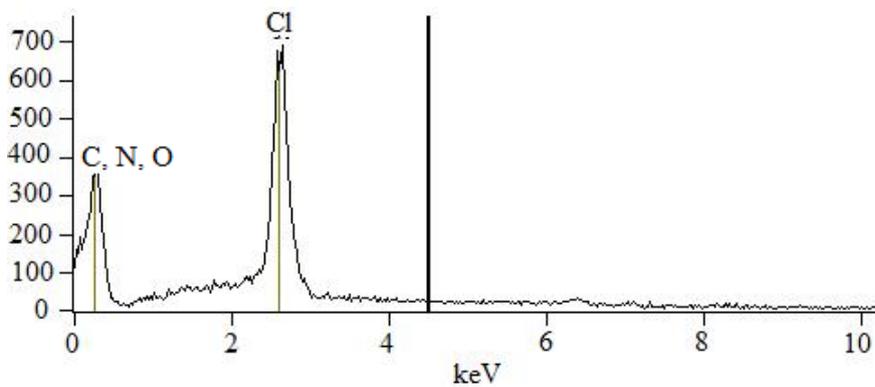


Figura 47 – MEV/EDS da Área 3 da amostra com revestimento.

Apesar de o filme de PAni EB apresentar uma variada concentração de componentes ao longo da amostra, observa-se nas Figuras 45, 46 e 47 que as áreas 1 (A1), 2 (A2) e 3 (A3) apresentam espectros que mostram a composição química básica do CMF, como C, O e Cl, e da PAni EB, como C e N, em todos os pontos analisados, indicando a presença do CMF e da PAni EB [113, 114].

Devido à proximidade das bandas que caracterizam os elementos químicos C, N e O, diferenciando-se apenas pelo alargamento da banda 0 a 1 keV, em relação ao espectro do C apresentado nas Figuras 45, 46 e 47, a análise EDS apresentou apenas uma porcentagem de massa conjunta dos três elementos químicos que compõe os três pontos analisados do Filme de PAni EB [114]. A Tabela 4 apresenta a composição em massa das áreas A1, A2 e A3 e é observada a grande concentração de C, N, O nos três pontos, mas uma concentração levemente menor no A1, localizado na região não granular, onde se inferiu uma maior homogeneização da rede polimérica do C e Cl [9,113].

Tabela 4 - % de Massa.

Pontos	C, N e O	Fe	Cl
A1	81,63	0,77	17,60
A2	88,72	0,80	10,48
A3	86,94	-	13,06

Nas áreas A2 e A3 localizadas nas regiões granulares (ou claras), foi possível verificar a maior concentração em massa de C, N e O e a menor de Cl, do que na área A1. Isto se deve, pela hipótese do autor, a uma suposta menor homogeneização da mistura, impossibilitando reticulação destes componentes nesta área, ocorrendo assim a presença de PAni EB predominantemente. A ocorrência de Fe é atribuída ao aço carbono AISI 1006, possivelmente pela presença de poros tanto nas regiões granulares quanto nas não granulares do filme produzido [9,101,112].

5.2 Estudos Eletroquímicos

5.2.1 Voltametria Cíclica (VC)

Os ensaios de VC deste trabalho são balizados a partir de diagramas de Pourbaix (como a Figura 12). Estes por serem obtidos em condições ideais de equilíbrio termodinâmico, são

utilizados como parâmetros muito próximos da realidade, mas para se compreender as peculiaridades de um sistema metal/eletrólito específico, é necessário determinar a zona de passivação de determinado metal para cada meio eletrolítico escolhido. Neste trabalho, a varredura de potencial sobre o ET sem revestimento foi realizada com o objetivo de identificar os valores de potencial de início e fim da zona de passivação do metal, para um sistema dinâmico [17,20].

Os ensaios de VC em solução aquosa H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$ foram realizados a partir da varredura de potencial de $-0,50$ até $+1,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ sobre eletrodo de aço carbono AISI 1006 sem revestimento (Figura 48). A partir do potencial $-0,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ é observada uma região ativa até o potencial de aproximadamente $+0,33 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (potencial de Flade), que se caracteriza por uma região anódica de oxidação do metal, sendo atribuída a esta região a corrosão do metal [17,20,100].

A partir de $+0,33$ até $+1,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, ocorre a estabilização da corrente (I) representando uma região de passivação, ou seja, formação de uma película compacta e aderente de óxidos de ferro a partir do contato do metal com a solução ácida. Na varredura catódica, novamente no potencial de $+0,33 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ observa-se a despassivação do eletrodo [17,20,44,52]. Com isso, pode-se inferir que a região de passivação do metal está presente no intervalo de potencial $+0,33$ a $+1,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

O voltamograma do eletrodo de aço carbono recoberto com o filme de PANi EB foi obtido a partir da varredura de potencial entre $-0,50$ e $+1,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Como mostra a Figura 48, foi observado na varredura anódica o aparecimento do início de uma região anódica a partir de $+0,20 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, atribuído à oxidação da PANi EB [5,20].

Na varredura catódica, a partir de $+1,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, foi observado o início de uma região catódica a partir de $+0,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, atribuído à redução do polímero [5,20]. Com isso é correto afirmar que no filme de PANi EB há presença de um sistema redox na região entre $+0,20 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $+0,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, característicos da PANi EB [5,20,66].

Conforme o item 3.2.1.2.1, o aparecimento deste sistema redox indica que o filme de PANi EB, ainda mantém a característica típica da PANi EB de formar pares redox e que estes ocorrem em faixas de potenciais (neste caso $+0,20$ a $+0,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) em que é possível induzir o aço carbono 1006 a formar uma camada de passivação ou de manter esta camada característica, em H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$, como observado na Figura 48 [20, 113].

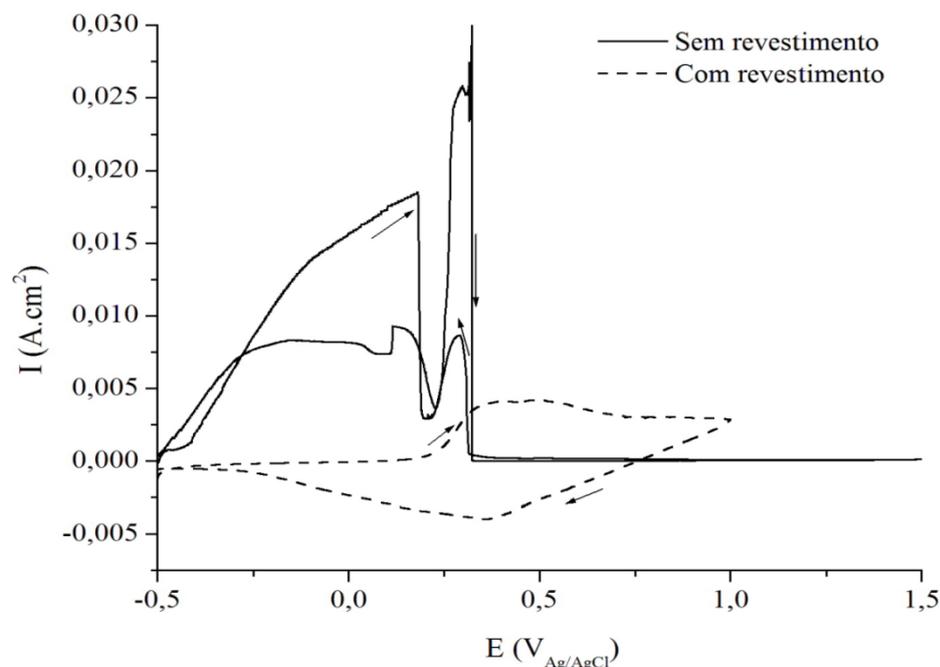
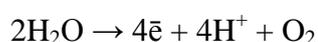


Figura 48 – Voltamograma do aço carbono AISI 1006 sem revestimento, entre $-0,50$ a $+1,50$ $V_{Ag/AgCl}$, e com revestimento de filme de PANi EB, entre $-0,50$ a $+1,00$ $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 $0,2$ $molL^{-1}$

O mesmo ensaio de VC, agora em H_2SO_4 2 $molL^{-1}$ foi realizado com a varredura de potencial de $-0,25$ a $+2,00$ $V_{Ag/AgCl}$, para o ET sem revestimento, visualizado na Figura 49. É observada a partir do potencial $-0,25$ $V_{Ag/AgCl}$ uma região ativa até em torno de $+0,40$ $V_{Ag/AgCl}$ (potencial de Flade), onde se observa uma região anódica de dissolução do metal (composto predominantemente de Fe) [37,81].



Durante o intervalo de potencial entre $+0,40$ até $+1,75$ $V_{Ag/AgCl}$, o metal passa para uma região de passivação com a formação de uma camada superficial óxidos férricos insolúveis na superfície de contato do eletrólito e o metal. Na região de potenciais acima de $+1,75$ $V_{Ag/AgCl}$, ocorre a presença de uma região de pseudo-transpassivação, com a formação do gás oxigênio, já que o eletrólito é aerado [17].



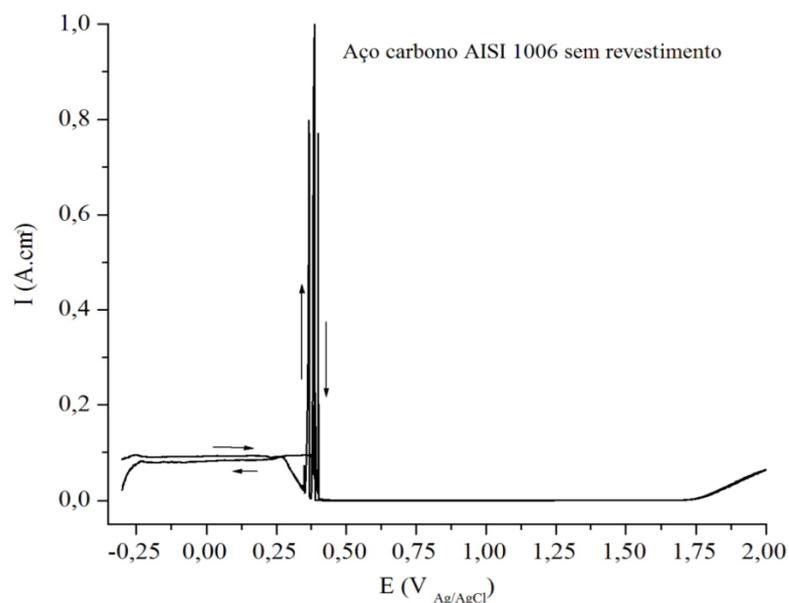


Figura 49 – Voltamograma do aço carbono AISI 1006 sem revestimento -0,50 a +2,00 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

O voltamograma do eletrodo de aço carbono AISI 1006 revestido com filme de PANi EB, Figura 50, apresentou, uma região ativa catódica (redução) entre -0,50 e +0,24 $V_{Ag/AgCl}$. A partir do potencial +0,24 $V_{Ag/AgCl}$ observa-se o início de uma região anódica, atribuída à oxidação da PANi EB. A varredura reversa apresenta o início de uma região de redução da PANi EB, próximo ao potencial +0,65 $V_{Ag/AgCl}$ [20,108].

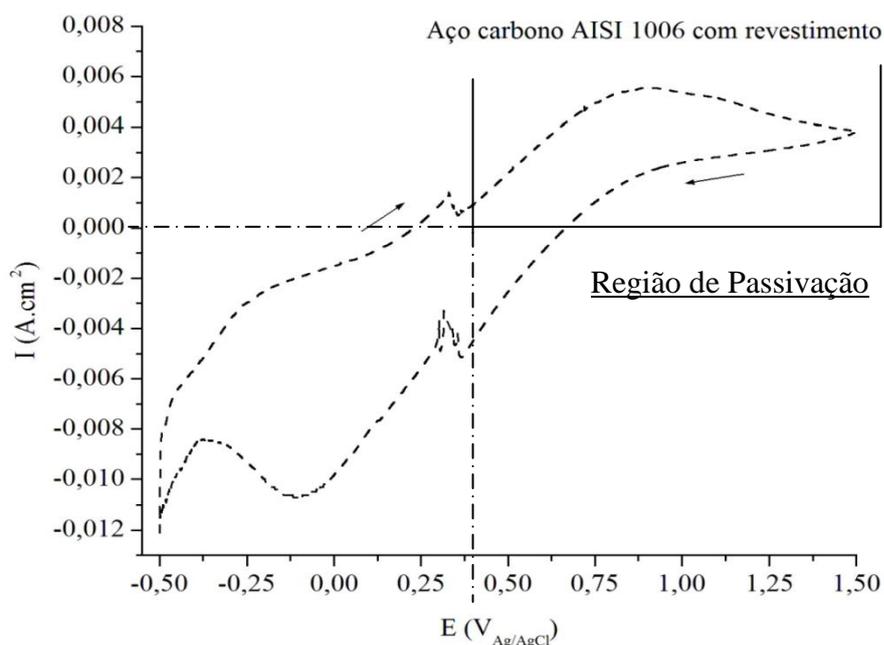


Figura 50 – Voltamograma aço carbono AISI 1006 com revestimento de filme de PANi EB, entre -0,50 a +1,50 $V_{Ag/AgCl}$, em solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

Conforme destacado na Figura 50, a presença de par redox no intervalo de potencial de passivação do metal, $+0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ até $+1,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, indica o processo de oxidação e redução do polímero. A oxidação do ET resulta na formação de uma camada de óxidos protetores que representa a proteção anódica do metal. Esta proteção pode apresentar-se mesmo em caso de falha no revestimento, com o contato direto do eletrólito com o metal [11,108].

O ensaio de voltametria cíclica realizado em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 4 \text{ molL}^{-1}$, entre $-0,75$ e $+2,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para ET sem revestimento, visualizado na Figura 51, apresenta a partir do potencial $-0,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, até $-0,35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, uma região catódica na curva, que é atribuída à região de potencial em que o metal apresenta-se imune. Posterior ao potencial de $-0,35$ até $+0,47 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ observa-se a região de corrosão do metal [20, 98].

Entre $+0,47 \text{ V}$ até $+1,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ o metal passa para uma região de passivação, com a formação de óxidos férricos. Após a zona de passivação, a corrente aumenta devido à redução do oxigênio do eletrólito, formando gás oxigênio (região de pseudo-transpassivação). Na varredura catódica, a passivação se manteve de $+1,50 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ até $+0,45 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [16,17,113].

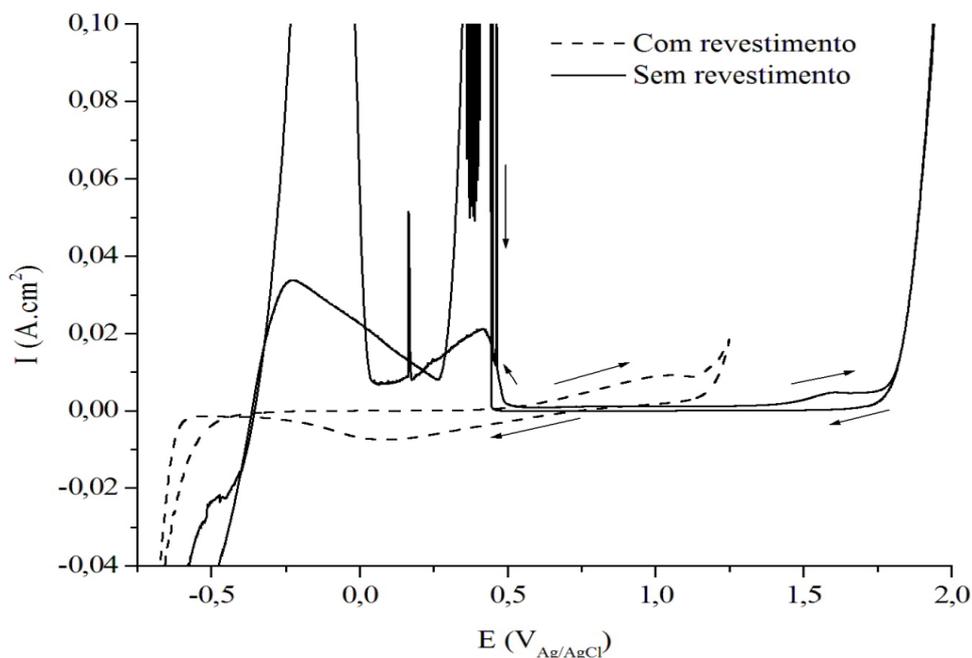


Figura 51 – Voltamograma do aço carbono AISI 1006 sem revestimento, entre $-0,75$ a $+2,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, e com revestimento de filme de PAni EB, entre $-0,75$ a $+1,25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 4 \text{ molL}^{-1}$.

O voltamograma do eletrodo de aço carbono AISI 1006 com revestimento entre $-0,75$ e $+1,25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mostrado na Figura 51. A presença do potencial anódico a partir de $+0,50$

$V_{Ag/AgCl}$ foi atribuída à oxidação da PANi. A varredura reversa apresenta uma região de redução da PANi a partir do potencial de $+0,75 V_{Ag/AgCl}$.

Com isso, foi possível identificar a presença de um par redox no sistema ET/revestimento/meio na região $+0,50 V_{Ag/AgCl}$ (oxidação) e $+0,75 V_{Ag/AgCl}$ (redução), característicos da PANi EB e este intervalo de potencial se apresenta dentro da região de passivação do ET sem revestimento, o que permitiria ao filme de PANi EB a formação de óxidos protetores contra a corrosão, e a consequente proteção anódica do metal neste meio [11,108].

A partir das diferentes concentrações a que o metal com e sem revestimento foi exposto foi possível verificar a capacidade do filme de PANi EB em atuar como um revestimento anticorrosivo por efeito anódico nestes meios. Os princípios de utilização deste PIC foram verificados com a presença de par redox na região de passivação do aço carbono, o que representa a formação de uma película de óxidos inibidores que, se não cessa, diminui consideravelmente a ação corrosiva do meio a que o ET foi exposto.

É possível observar nos ensaios de VC que quanto maior a concentração do ácido sulfúrico, maior será o potencial de passivação. Isto representa um aumento dos valores de potencial em que deverá ocorrer a presença do par redox necessário para formação e manutenção de região da passivação.

5.2.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A medida do OCP foi realizada com a imersão do ET, com e sem revestimento de filme de PANi EB, em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$, 2 molL^{-1} e 4 molL^{-1} , ou seja, nas três concentrações de ácido sulfúrico em que foi realizado o ensaio de VC, com o objetivo de analisar o comportamento e a capacidade de proteção produzida pelo revestimento.

Conforme pode ser visto na Figura 52, os valores de OCP do aço carbono sem revestimento, imerso em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$, medido após polarização inicial de $+1,00 V_{Ag/AgCl}$, por 5s (metodologia empregada em todas as análises OCP), apresentou o decaimento drástico do potencial até $-0,50 V_{Ag/AgCl}$ no tempo 0 s e com o decorrer do tempo o potencial subiu até $-0,40 V_{Ag/AgCl}$, valor que passa a ser constante por todo o período da análise, sendo atribuído a este o chamado potencial de corrosão do metal (E_{cor}) [64,65].

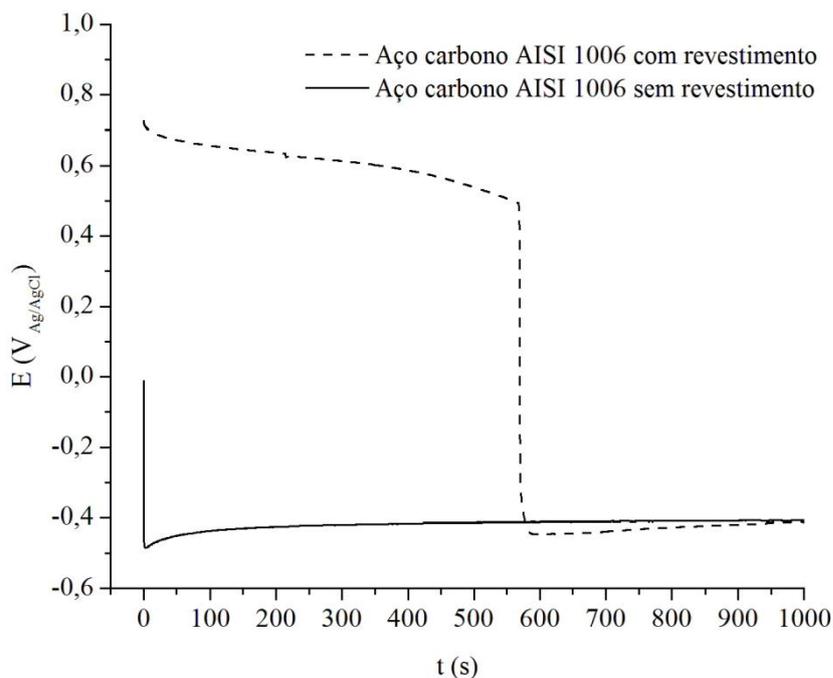


Figura 52 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização de $+1,00 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ por 5s, expostos a solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$.

A Figura 52 apresenta também a variação do OCP no tempo do aço carbono com revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização inicial por 5 s a $+1,00 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Foi verificado um leve decaimento do potencial até $+0,50 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante o período de 580 s. Após este tempo, observa-se um decréscimo drástico de potencial a níveis semelhantes à curva do eletrodo sem revestimento, ou seja, do potencial de corrosão (E_{cor}) do aço neste meio.

Conforme os resultados da medida do OCP do aço AISI 1006, atribui-se o potencial extra fornecido pelo revestimento, no período de 580 s, à presença do par redox característico da PANi EB durante a redução do PIC, que resulta na formação e/ou manutenção de uma camada de óxidos férricos protetores, fazendo com que um metal, antes vulnerável à corrosão, possa resistir ao meio corrosivo pela ação da proteção anódica induzida pelo PIC [43,80].

O ensaio eletroquímico de OCP também foi realizado com a imersão do aço AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB em solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} , nas mesmas condições do ensaio de OCP anterior.

Conforme pode ser observado na Figura 53, o ET sem o revestimento de filme de PANi EB apresentou decaimento instantâneo do potencial até $-0,37 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, onde se mantêm

a taxa praticamente constante neste potencial, por todo o período da análise. Este potencial caracteriza o processo de corrosão do metal (E_{cor}) [56,64,65].

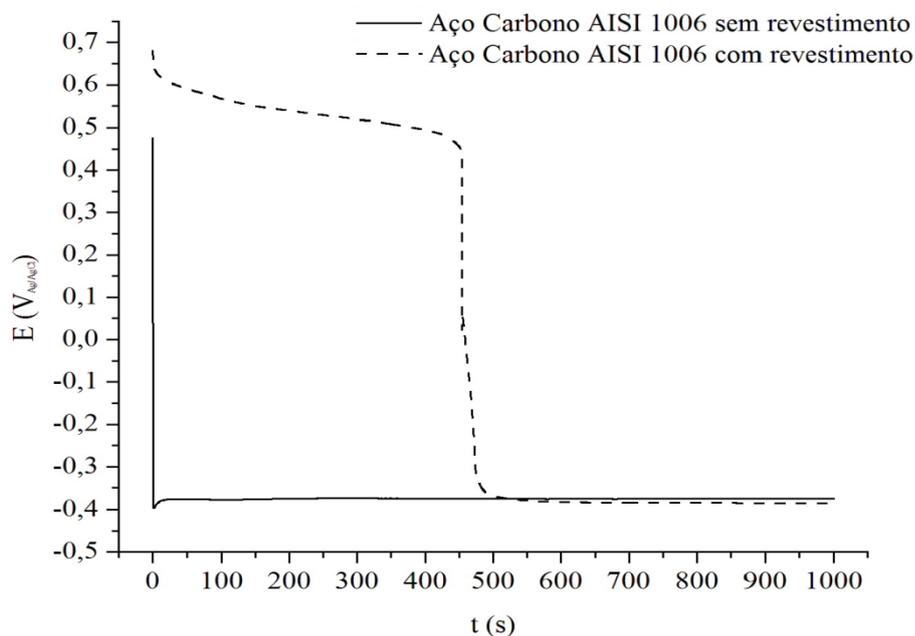


Figura 53 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização de +1,00 $V_{Ag/AgCl}$ por 5s, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

Ao analisar na Figura 53 as medidas do OCP para o eletrodo revestido com filme de PANi EB, este apresentou, após o período de polarização inicial, a queda do potencial para valores de potencial em torno de +0,68 $V_{Ag/AgCl}$, com decaimento lento e gradativo, até o potencial +0,47 $V_{Ag/AgCl}$ no período de 470 segundos. Após ocorre um decréscimo drástico de potencial a valores semelhantes o E_{cor} , presentes no ET nu para este meio eletrolítico.

A partir da análise da VC e do OCP para o mesmo eletrólito (H_2SO_4 2 molL⁻¹), pode-se inferir que o filme de PANi EB proporciona uma região de potencial de +0,68 $V_{Ag/AgCl}$ até +0,47 $V_{Ag/AgCl}$ pelo período de 470 s, dentro da região de formação de par redox característico da PANi e de passivação do metal utilizado. Durante este período ocorre o distanciamento do E_{cor} para valores de potenciais que tornam o ET mais nobre, representando a proteção anódica do metal, além da possível influência do efeito de barreira proporcionado pelo revestimento [11,20,100].

A Figura 54 mostra o mesmo ensaio em solução de H_2SO_4 4 molL⁻¹ nas mesmas condições dos ensaios anteriores. A medida do OCP para o ET sem revestimento de filme PANi EB, observado na Figura 54, após polarização inicial, apresentou o decaimento

praticamente instantâneo de potencial até $-0,45 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, se estabilizando gradativamente no potencial $-0,38 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Conforme a análise VC para mesma concentração de ácido sulfúrico, este potencial encontra-se em uma região característica de corrosão do metal [65,104].

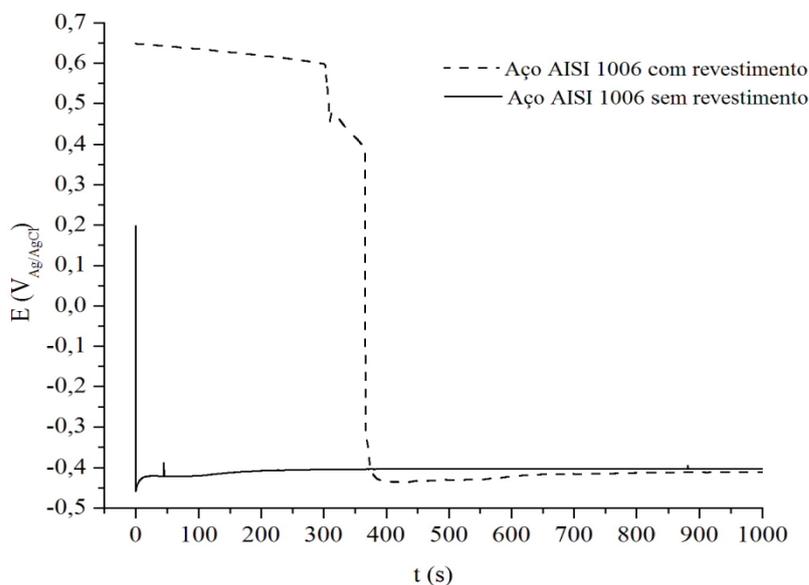


Figura 54 – OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, a partir da polarização de $+1,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ por 5s, expostos a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 4 molL}^{-1}$.

A medição de OCP, mostrada na Figura 54, para o ET com revestimento de filme de PANi EB após polarização inicial, apresentou a queda do potencial à valores próximos à $+0,67 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, seguido de decaimento lento e gradativo até o potencial de $+0,60 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ no tempo de 310 s. Após este período ocorreu outra queda drástica até o potencial de $+0,47 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, quando se manteve um lento decaimento de potencial até $+0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, no tempo 370 s, quando o potencial cai ao nível correspondente ao potencial de corrosão do aço $-0,38 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [7, 29].

Ao verificar as análises de VC e OCP do ET com e sem revestimento, para uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 4 molL}^{-1}$, é possível afirmar que o filme de PANi EB possui condições de atuar na proteção anódica do aço carbono AISI 1006 pelo período de 370 s. O filme de PANi EB ao formar par redox dentro da região de passivação do ET, induz o metal a formar ou a manter uma película de óxidos protetores na superfície do metal. Conforme Panassion [17], esses óxidos têm a característica de fazer com que a velocidade de corrosão diminua na ordem de 10^4 a 10^6 .

É relevante observar que os ensaios de OCP realizados em amostras revestidas com os filmes de PANi EB, não apresentaram elevação de potencial após o período de atuação do PIC, que caracterizaria uma possível ação do polímero em induzir novamente a formação e manutenção da camada de óxidos protetores. Com isso, se observa que não ocorre o processo reoxidação (ou reposição de carga) do polímero pelo meio, conforme propostos na Figura 11, que é a condição necessária para que a PANi volte a agir na proteção do metal contra a corrosão após sua total redução, como afirmam vários autores [61,65,66,67,68].

A partir dos ensaios de OCP, em que o ET com ou sem revestimento de filme de PANi foi exposto a três concentrações diferentes de ácido sulfúrico, é possível identificar que o tempo de proteção contra a corrosão apresenta-se inversamente proporcional ao aumento de concentração do ácido, conforme a Tabela 5, ou seja, quanto maior for a concentração de ácido na solução, menor será o tempo de proteção contra a corrosão. Além disso, se deve observar o pouco tempo em que o filme de PANi EB atua na proteção do metal para as três concentrações de ácido sulfúrico analisadas e a improvável presença de um significativo efeito de barreira produzido pelo filme de PANi EB, sendo até agora temerária sua aplicação comercial, a não ser que se alcancem avanços significativos para prolongar sua ação contra a corrosão.

Tabela 5 - Relação da concentração do eletrólito com o tempo de permanência do potencial a valores limites para inibição a corrosão.

Concentração de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{molL}^{-1})$	Tempo (s)	E ($\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)
0,2	580	+0,50
2	470	+0,47
4	370	+0,40

Através das medidas de OCP vs tempo para ET revestidos com filme de PANi EB expostos a diferentes concentrações de ácido sulfúrico, foi possível verificar a presença de potenciais na região de ocorrência de par redox, característico da PANi. Isto permite inferir que o PIC, mesmo associado ao plastificante CMF, não altera sua capacidade em formar par redox no sistema eletrólito/PIC/metal. O par redox presente neste sistema encontra-se na região de passivação do aço carbono AISI 1006, induzindo assim a formação e manutenção da

camada de óxidos insolúveis que protegem o metal contra a corrosão, através de mecanismo de proteção anódica, sem que se visualize um importante efeito de barreira oferecido pelo filme de PANi EB.

5.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados com a exposição do ET com e sem revestimento de filme de PANi EB, a três concentrações diferentes de H₂SO₄ aquoso. As análises foram realizadas em dois intervalos de tempo pré-determinados, com o objetivo de observar o período em que o revestimento de PANi estivesse atuando sobre o metal, ou seja, com efeito de proteção anódica, e após o fim da passivação oferecida por este. Os períodos de análise em EIE podem ser verificados na Tabela 6.

Tabela 6 - Tempo e concentração em que foram realizados os ensaios de EIE para amostras com e sem revestimento.

Tempo de atuação do Filme de PANi EB	Concentração de Eletrólito (H ₂ SO ₄)		
	0,2 molL ⁻¹	2 molL ⁻¹	4 molL ⁻¹
Atuação (tempo adotado)	5 min.	5 min.	5 min.
Máximo de Atuação	9 min. e 40 s	7 min. e 50 s	6 min. e 10 s
Fim da Atuação	15 min.	15 min.	15 min.

As Figuras 55a, 56a e 57a, são os diagramas de Nyquist para placas de aço sem revestimento de filme de PANi EB, expostas a três diferentes concentrações de H₂SO₄, onde foram observados arcos com valores de resistência na ordem de 52, 3,7 e 4 Ω.cm² respectivamente (incluindo a resistência do eletrólito). Estes espectros mostram que o processo de corrosão está já instalado na amostra, pois o potencial cai para valores da ordem do potencial de corrosão do aço AISI 1006, possivelmente a valores de potencial -0,40, -0,37 e -0,38 V_{Ag/AgCl} [20,28].

Os espectros de EIE em amostras com o filme de PANi EB, mostrados nas Figuras 55a, 56a e 57a, foram obtidos durante o período em que o potencial medido era compatível com uma possível passivação do aço, nos valores de +0,60, +0,55 e +0,58 $V_{Ag/AgCl}$ respectivamente. Foram observadas três regiões distintas de frequências para os espectros: um semicírculo em alta frequência (1), uma com inclinação máxima de 45° com médias frequências (2) e o início de uma reta com tendência ao sentido vertical, no limite de baixas frequências (3).

A presença de um semicírculo a altas frequências (1) se caracteriza por um processo interfacial de transferência de cargas entre o revestimento e o eletrodo, ou seja, o início da oxidação do metal. É possível observar que apenas na Figura 55a, para amostras expostas em H_2SO_4 $0,2\text{ mL}^{-1}$, apresenta o arco a altas frequências com menor valor de resistência para aço carbono com filme de PANi EB em relação ao aço carbono sem filme de PANi EB. Isto pode ser atribuído a menor velocidade de transferências de cargas na dupla camada formada no sistema eletrólito/metálico em relação ao processo de transferência de cargas entre o filme de PANi EB e metal [20, 115].

A região (2) em médias frequências é atribuída a uma difusão iônica, devido ao transporte dos íons dopantes HSO_4^- da solução para dentro do filme, ocorrendo assim a dopagem da PANi EB. A reta vertical ascendente denominada de região (3) demonstra que a difusão foi interrompida em uma das extremidades do sistema filme/eletrodo. Com isso sugere-se que exista a presença de óxidos férricos (passivação) na superfície metálica, que provocam o aumento da resistência elétrica do sistema, fazendo com que o substrato metálico seja protegido por efeito anódico [20,57,69,115].

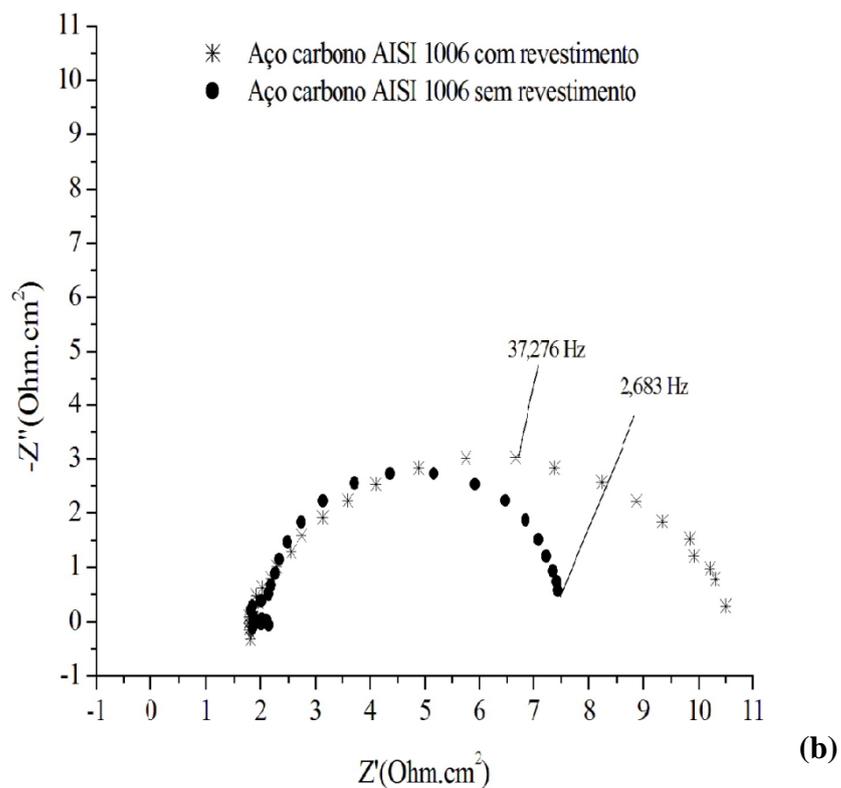
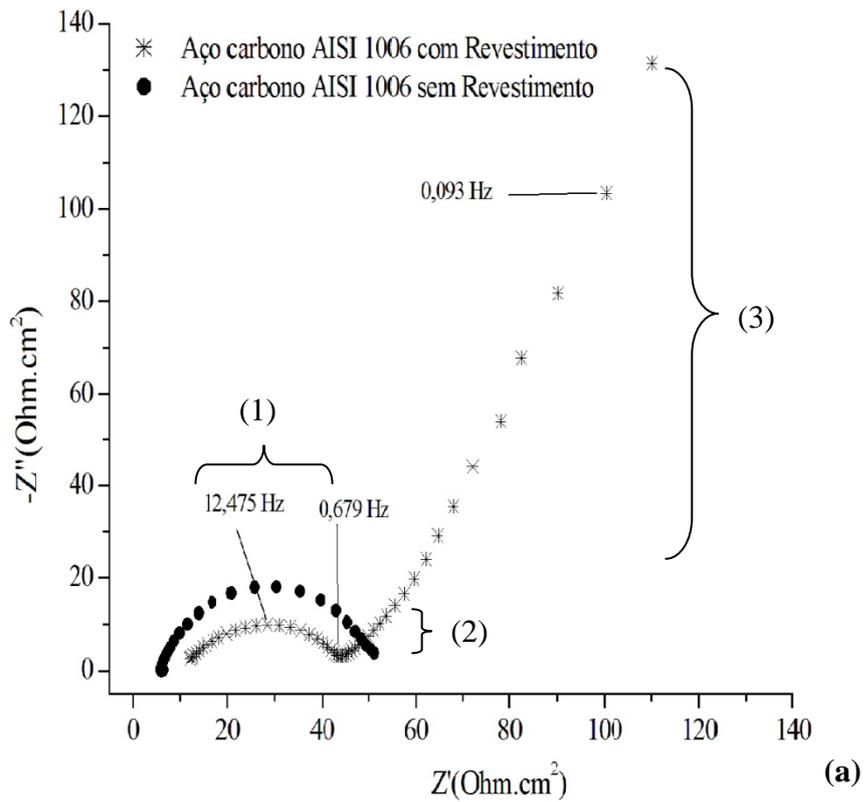


Figura 55 - EIE em representação de Nyquist para (a) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 5 min. de imersão em H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$ e; (b) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de Filme de PANi EB, após 15 min. de imersão em H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$.

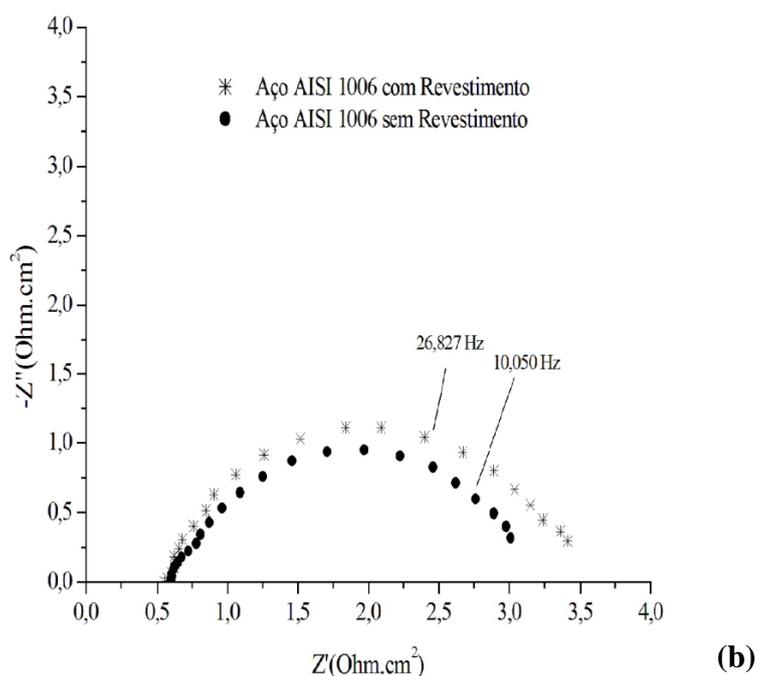
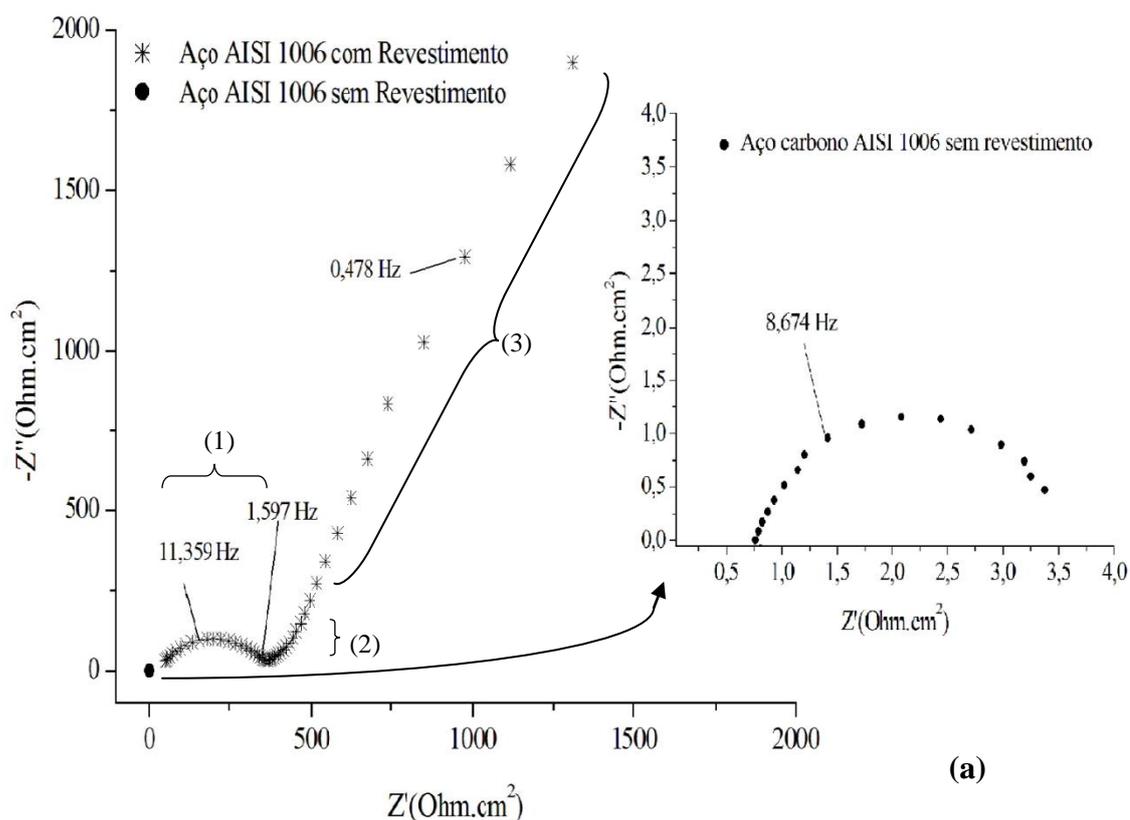


Figura 56 - EIE em representação de Nyquist para (a) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 5 min. de imersão em H_2SO_4 2 molL⁻¹ e; (b) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de Filme de PANi EB, após 15 min. de imersão em H_2SO_4 2 molL⁻¹.

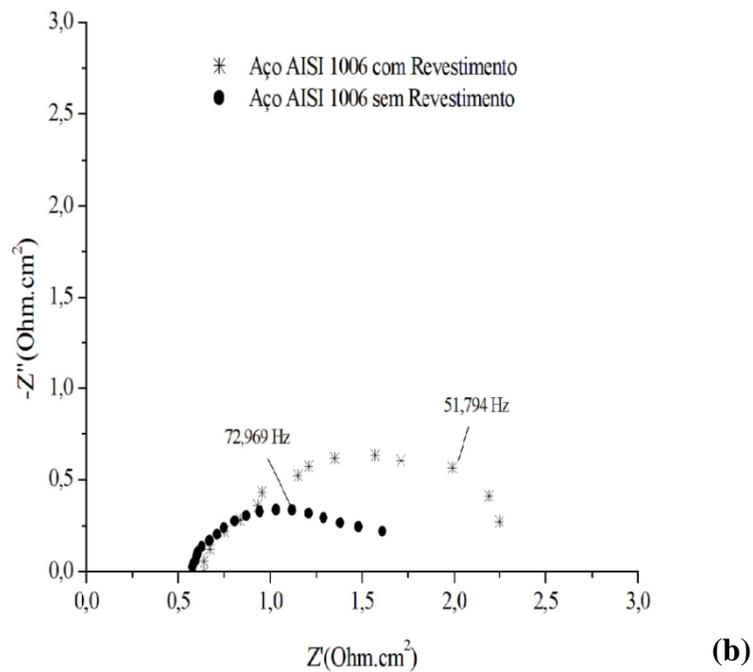
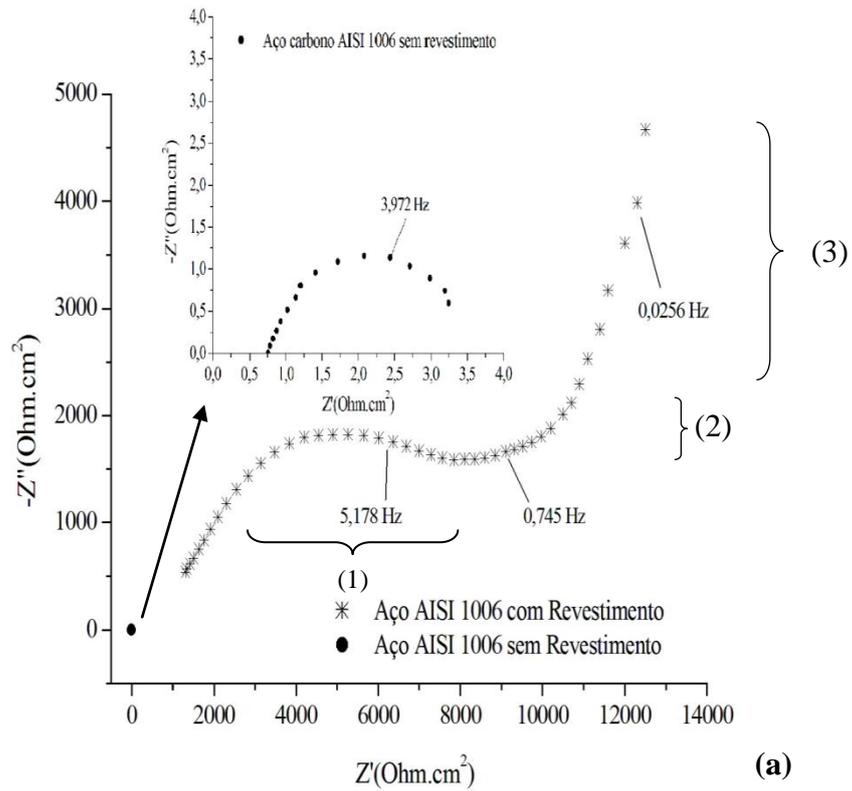


Figura 57 - EIE em representação de Nyquist para (a) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 5 min. de imersão em H_2SO_4 4 molL^{-1} e; (b) aço carbono AISI 1006 com e sem revestimento de filme de PANi EB, após 15 min. de imersão em H_2SO_4 4 molL^{-1} .

As Figuras 55b, 56b, 57b apresentam os ensaios de EIE após 15 min. de exposição do ET com e sem revestimento de filme de PANi EB para as diferentes concentrações de solução

de H_2SO_4 (0,2, 2 e 4 molL⁻¹). Este período está além do fim da capacidade de proteção pelo efeito da passivação ou sua manutenção pelo filme de PANi EB. Os espectros obtidos para amostras sem revestimento apresentam arcos com valores de resistência na ordem de 8, 3,3 e 1,7 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente (incluindo a resistência do eletrólito). Isto permite inferir que o processo corrosivo está presente em todas as amostras, pois apresentam valores de OCP de -0,41, -0,39 e -0,37 V_{Ag/AgCl} respectivamente, sendo muito próximos aos valores do E_{cor} do aço carbono AISI 1006 para cada concentração de eletrólito.

O ensaio de EIE em amostras com revestimento, mostrado nas Figuras 55b, 56b, 57b, foram obtidos após o período de atuação do revestimento como passivante do metal. Estas amostras passaram a apresentar, após 15 min. de exposição nas diferentes concentrações do eletrólito, um comportamento similar ao das amostras sem revestimento, pois apresentaram em valores de E_{cor} como -0,36, -0,40 e -0,38 V_{Ag/AgCl} respectivamente.

Nas Figuras 55b, 56b, 57b, não se observa a presença das três regiões de frequências descritas anteriormente e foram identificados apenas arcos com valores de resistência na ordem de 12, 3,7 e 2,3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente (incluindo a resistência do eletrólito), muito próximos aos arcos de amostras sem revestimento. O pequeno aumento da resistência nas amostras de ET com revestimentos em relação aos ET sem revestimento, pode ser atribuído a resquícios de óxidos protetores em fase de destruição e o já deficiente possível efeito de barreira produzido pelo filme de PANi EB [20, 69,115,116].

De acordo com as análises de EIE realizadas em amostra de aço carbono AISI 1006 com ou sem filme de PANi EB, com H_2SO_4 em três concentrações (0,2 2 e 4 molL⁻¹), foi possível observar que a proteção contra a corrosão proposta para o filme de PANi EB é compatível com a proteção anódica.

5.3 Tinta nitrocelulose + binder de PANi EB

5.3.1 Análise de OCP para tintas nitrocelulose + binder de PANi EB

A medida de OCP foi realizada com a utilização de placas de aço carbono AISI 1006, revestidas com tinta sem binder de PANi EB e tinta com binder de PANi EB (tinta de PANi

EB), nas concentrações de 0,25 e 0,50 % de binder, imersas em H_2SO_4 2 molL⁻¹. Esta concentração de ácido sulfúrico foi escolhida com objetivo de observar o comportamento do ET com revestimento de tinta de PAni EB sobre um meio em que o filme de PAni EB apresentou resposta intermediária em relação a outras concentrações utilizadas, excluindo assim resposta extremas. Antes do início da medição de OCP, as amostras foram polarizadas a +1,00 V_{Ag/AgCl}, por 5 s.

Conforme a Figura 58, o ensaio de OCP realizado sobre o ET revestido com tinta sem a presença de binder de PAni EB apresentou o decaimento do potencial de +1,00 V_{Ag/AgCl} até -0,42 V_{Ag/AgCl} no tempo 0 s. Com o decorrer do tempo o potencial aumentou um pouco e se manteve praticamente constante em -0,38 V_{Ag/AgCl} por todo o período da análise. Este é atribuído como o potencial de corrosão do metal (E_{cor}) para esta concentração de ácido sulfúrico [56,64,65].

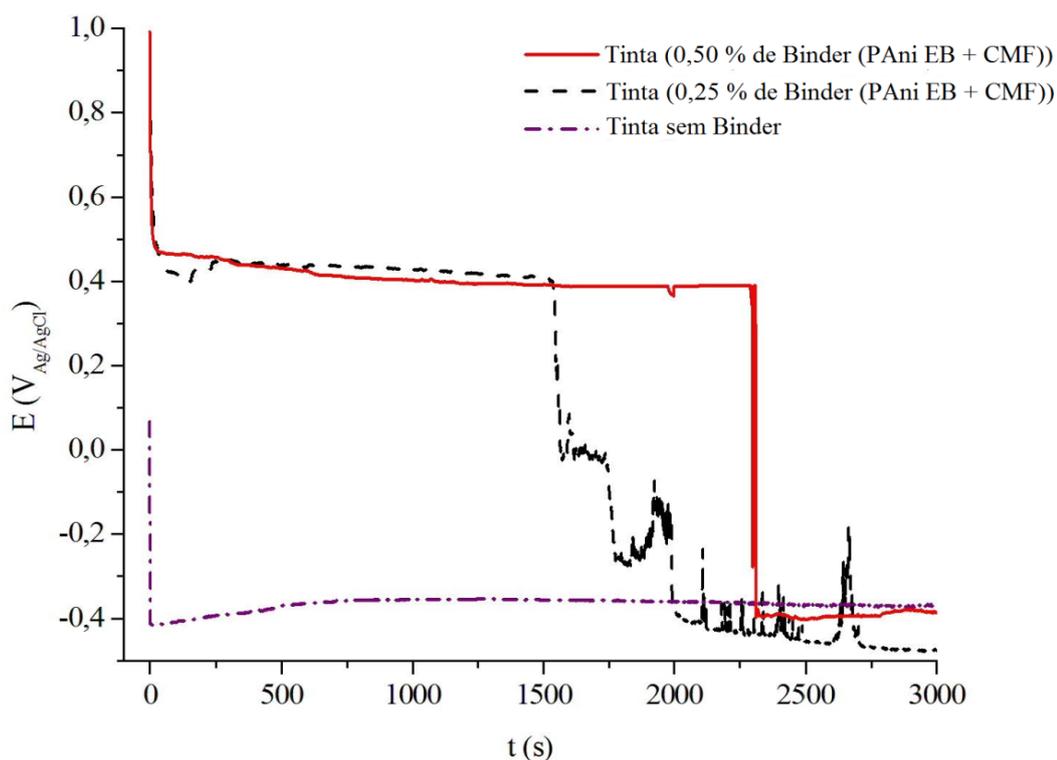


Figura 58 - OCP vs tempo do aço carbono AISI 1006 revestido com tinta nitrocelulose sem binder e com binder nas concentrações de 0,25 % e 0,50 %, expostos a solução de H_2SO_4 2 molL⁻¹.

O ensaio de OCP observado na Figura 58, realizado sobre eletrodo revestido com tinta nitrocelulose contendo em sua composição 0,25 % de binder de PAni EB, permitiu verificar que o potencial de início da análise no tempo 0 s foi de +0,78 V_{Ag/AgCl} e que este decai

rapidamente até $+0,40 V_{Ag/AgCl}$. Com o decorrer do tempo esta curva passa a se estabilizar no potencial de $+0,42 V_{Ag/AgCl}$ até o tempo 1510 s. Após este tempo, passam a ocorrer quedas gradativas de potencial até chegar próximo ao potencial de Flade, onde ocorre picos de são atribuídos ao fim da região de passivação e de redução do polímero, e início da corrosão do metal. Quando o potencial chega a $-0,48 V_{Ag/AgCl}$ a presença de corrosão do aço carbono [7,29,65].

Para o eletrodo revestido com tinta nitrocelulose com 0,50 % de binder de PANi EB (Figura 58), foi possível identificar que no início da análise se observa uma queda praticamente instantânea até o valor de potencial de $+0,47 V_{Ag/AgCl}$. Este valor manteve-se praticamente constante na faixa de $+0,40 V_{Ag/AgCl}$ durante 2300 s. Após este período, o potencial apresenta uma queda brusca até $-0,40 V_{Ag/AgCl}$, que correspondente ao potencial de corrosão do metal [17,20,64].

A partir da análise da VC e OCP para o mesmo eletrólito (H_2SO_4 2 molL⁻¹), itens 5.2.1 e 5.2.2, pode-se inferir que o ET revestido com tinta de PANi EB nas concentrações de 0,25 e 0,50% de binder de PANi EB proporcionam a manutenção do OCP no sistema eletrólito/PIC/metálico em potenciais de $+0,42 V_{Ag/AgCl}$ pelo período terminado de 1510 s e $+0,40 V_{Ag/AgCl}$ pelo período de 2300 s, respectivamente. Estes potenciais são atribuídos à formação de par redox característico da redução da PANi EB, na região de passivação do metal utilizado.

Durante o período de atuação da tinta de PANi EB, ocorre o distanciamento do E_{cor} para valores de potenciais que tornam o ET mais nobre, o que representa a formação e manutenção de uma camada de óxidos protetores que caracterizam a proteção anódica do metal, além da influência de um possível efeito de barreira proporcionado pelo revestimento. A análise em amostra com tinta sem binder de PANi EB se configurou idêntica à análise do aço carbono sem revestimento, item 5.2.2, apresentando instantaneamente o E_{cor} no tempo zero [17,20,96].

A partir dos ensaios de OCP realizados é possível afirmar que apesar das baixas concentrações de binder de PANi EB na tinta de PANi EB, quanto maior a concentração de binder de PANi EB na tinta, maior é o tempo de proteção contra a corrosão do aço carbono AISI 1006, conforme a tabela 7. Ao se fazer analogia à medida de OCP realizada com aço carbono revestido com o filme de PANi EB (Figura 53), onde o tempo de proteção obtido, para mesmo eletrólito foi de 470 s, verifica-se que a mistura de 0,25 % e 0,50 % de binder de

PAni EB na tinta comercial proporcionou um aumento aproximado de 3 e 5 vezes, respectivamente, no tempo de proteção contra a corrosão do metal. O aumento no tempo de proteção pode ser atribuído ao possível efeito de barreira produzido pela tinta a base de nitrocelulose, que associada ao binder de PAni EB acaba proporcionando uma rede polimérica uniforme de PAni EB + CMF que facilita as reações de oxi-redução que amplificaram o tempo de atuação do efeito de proteção anódica produzida pelo PIC.

Tabela 7 – Relação das concentrações de binder de PAni EB na tinta comercial com o tempo de proteção do aço carbono AISI 1006, através de medidas de OCP.

Concentração de binder de PAni EB na tinta de nitrocelulose (%)	Tempo (s)	E (V_{Ag/AgCl})
0	0	-0,38
0,25	1510	+0,42
0,50	2300	+0,40

É possível supor a partir do aumento no tempo de proteção contra a corrosão por efeito anódico produzido pela tinta de PAni EB, que o plastificante CMF presente no binder de PAni EB proporciona uma distribuição homogênea da PAni EB pela matriz de nitrocelulose, mostrada na Figura 59, possibilitando a cada cadeia polimérica de PAni o contato físico entre elas, com o meio e com o metal a ser protegido. Com isso cria-se uma rede polimérica em que todas as cadeias poliméricas de PAni EB podem atuar em reações de oxi-redução que promoveram a proteção contra a corrosão do aço carbono AISI 1006 por efeito de proteção anódica.

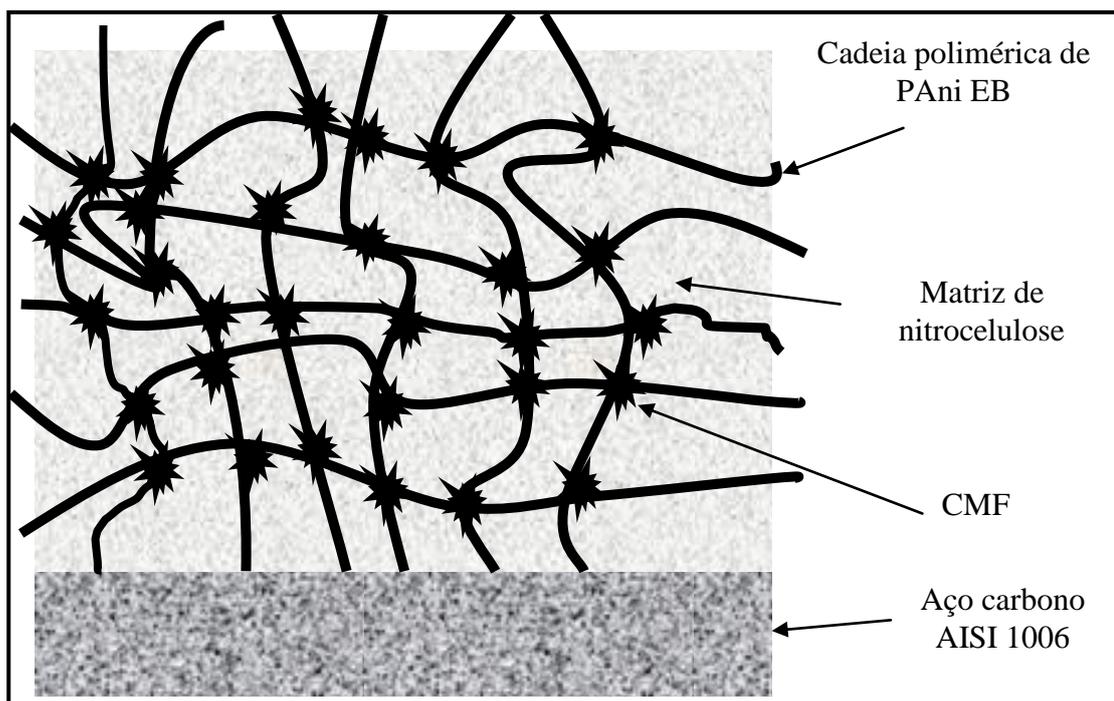


Figura 59 - Representação esquemática da tinta de PANi EB, conforme a hipótese sugerida pelo autor, onde as cadeias poliméricas de PANi EB possuem contato físico uma com as outras, com o meio e com o aço carbono AISI 1006, formando uma rede polimérica dentro da matriz de nitrocelulose.

5.3.2 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de corrosão acelerada em névoa salina foi realizado com o objetivo de avaliar o desempenho de peças de aço carbono AISI 1006 revestidas com tinta sem binder de PANi EB e tintas com concentrações de 0,25 e 0,50 % de binder de PANi EB frente à corrosão. Foram ensaiadas seis amostras, sendo duas sem binder (branco), duas com 0,25 % de binder e 0,50 % de binder. Os filmes produzidos apresentaram uma espessura média de 70 ($\pm 12,3$) μm . A análise dos resultados seguiu as normas e critérios apresentados na Tabela 2, e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado do ensaio de névoa salina para os ensaios de MS, T, D e F para placas de aço carbono AISI 1006 revestidas com pintura de tinta nitrocelulose comercial com e sem adição de binder de PAni EB.

Tempo de ensaio (h)	Amostras (% de binder de PAni EB na tinta de nitrocelulose)					
	1 (0)	2 (0)	3 (0,25)	4 (0,25)	5 (0,5)	6 (0,5)
24	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
48	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
72	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
144	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
168	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
192	F0, <i>T1,D1</i>	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0, <i>T1,D1</i>	F0,T0,D0	F0,T0,D0
216	F0, <i>T1,D1</i>	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0, <i>T1,D1</i>	F0,T0,D0	F0,T0,D0
MS (mm)	14,5	18	20,8	11,8	17	Total

Fnº: grau de enferrujamento, Tnº: tamanho de bolha; Dnº densidade de bolhas, MS: migração subcutânea.

Conforme os resultados observados na Tabela 8, foi possível verificar que não houve diferença significativa no grau de enferrujamento para as seis amostras sendo atribuído o grau F0 a todos os corpos de prova. No que diz respeito à T e D foi identificado, no período de 192 h e 216 h, alterações mínimas de T1 e D1 para as amostras 1 e 4. O restante das amostras não apresentou alterações para o ensaio de empolamento [94,95,96].

Com isso pode-se inferir que os corpos de prova 5 e 6, apresentaram melhores resultados que os outros corpos de prova, pois não possuíam alterações para os ensaios de T, D e F. Estes resultados podem ser atribuídos à mistura de binder de PAni EB na tinta de nitrocelulose, a maior percentual de binder misturado (0,50 %) e às propriedades anticorrosivas do PIC.

A Figura 60 apresenta a imagem dos corpos de prova após o ensaio de Névoa Salina, nas três concentrações de binder 0 %, 0,25 % e 0,50 %. A coloração avermelhada presente nas fotos é referente ao escorrimento de produtos de corrosão das bordas e na ranhura feita nos filmes para avaliar MS.

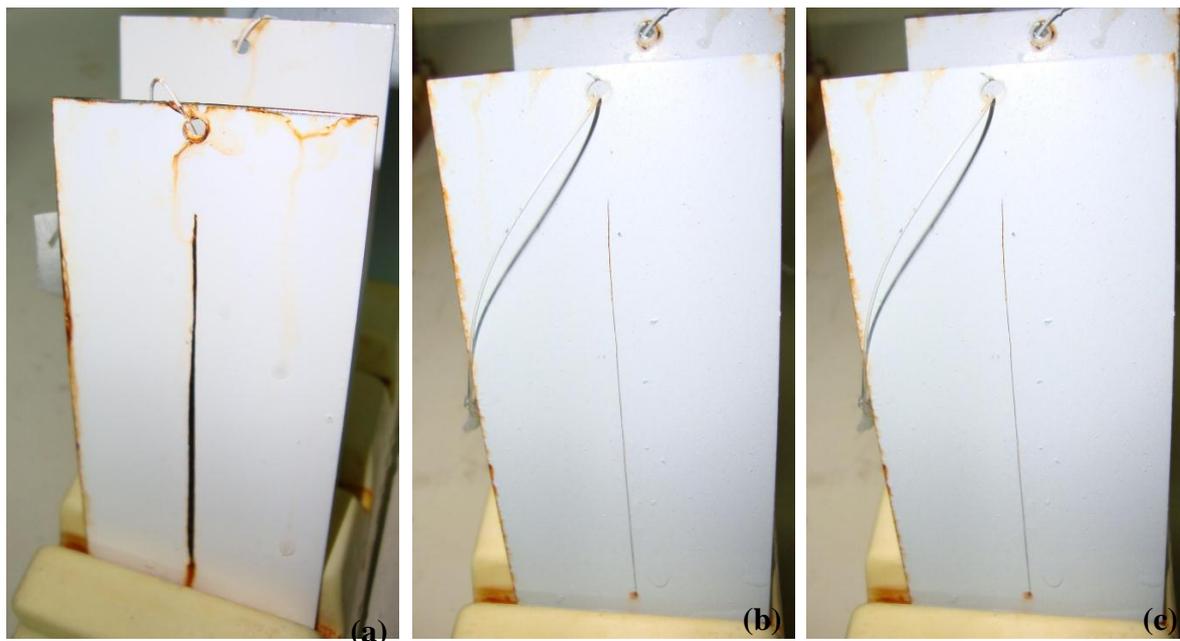


Figura 60 - Corpos de prova revestidos com pintura nitrocelulose comercial, nas concentrações de (a) 0 (ou sem binder), (b) 0,25 e (c) 0,50 % de binder de PAni EB, oriundos do Ensaio de Névoa Salina. Após 216 h.

O ensaio de MS efetuado sobre os corpos de prova (Tabela 8), verificados nas imagens da Figura 61, indicam a penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/metal, o que resulta em um significativo destacamento do revestimento (em mm, através do processo de raspagem segundo a NBR 8754/85). É observado que as amostras 2, 3 e 6 de diferentes concentrações de binder de PAni EB (0, 0,25 e 0,50 % respectivamente) apresentaram as maiores medidas de destacamento (18 mm, 20,8 mm e total, respectivamente) e posteriormente os corpos de prova 1, 4, 5 com medidas de destacamento de 14,5 mm, 11,8 mm e 17 mm, respectivamente. Porém estas diferenças não são significativas.

Com isso pode-se inferir que as concentrações propostas de binder de PAni EB misturadas a uma tinta a base de nitrocelulose não agregam propriedades que inibam a penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/metal. Isto é justificado pelo similar destacamento do revestimento para amostras de diferentes concentrações.

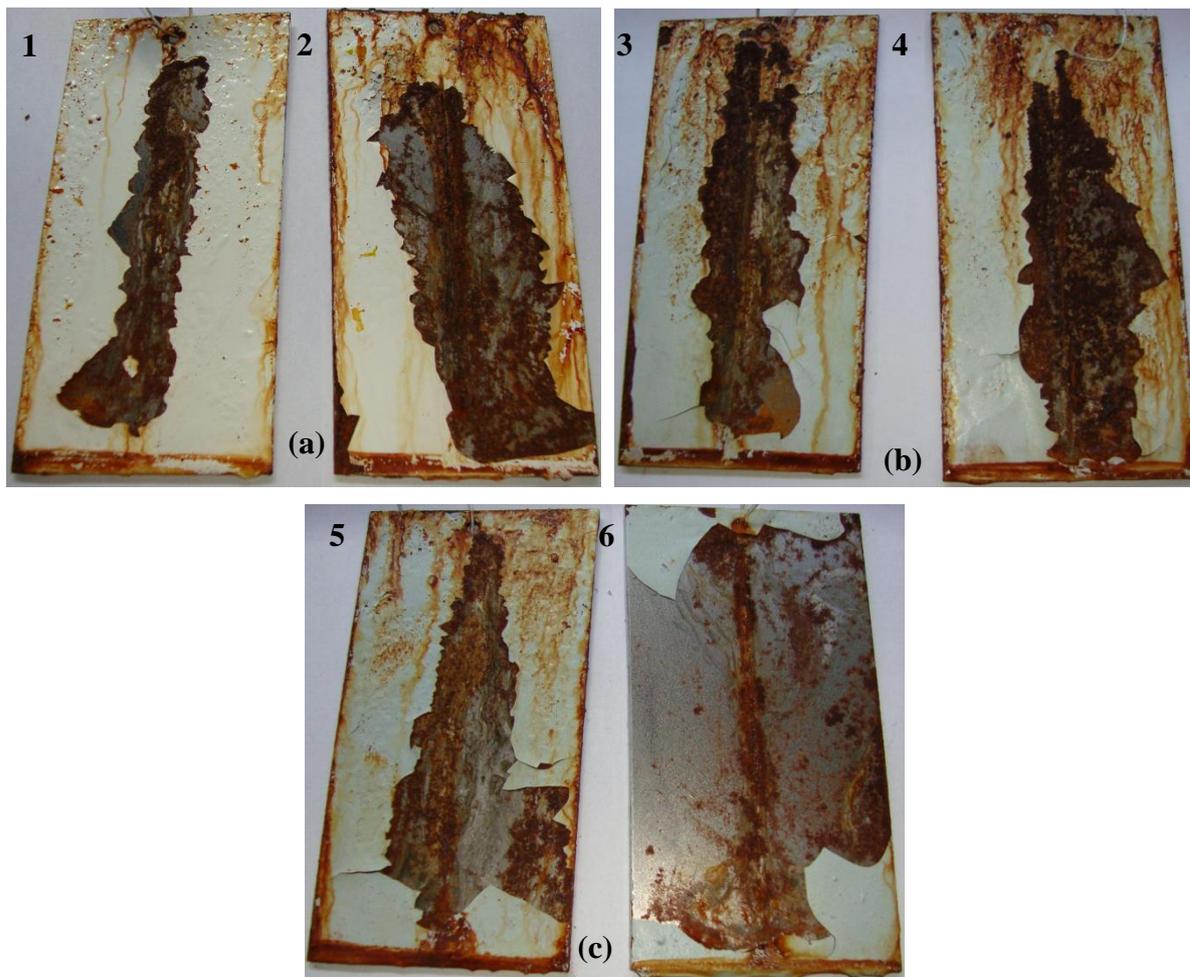


Figura 61 – Os seis corpos de prova após o ensaio de MS, nas concentrações de (a) 0 (ou sem binder), (b) 0,25 e (c) 0,50 % de binder.

6 CONCLUSÕES

Conforme os objetivos propostos, a partir da produção de PANi EP e a sua passagem, através do processo de desdopagem para PANi EB, foi possível produzir um binder de PANi EB que pudesse ser aplicado como filme e/ou componente de tinta convencional (nitrocelulose), em baixas concentrações, com o objetivo de atuar na proteção contra a corrosão de metais oxidáveis.

A partir do binder de PANi EB foi possível produzir filmes de PANi EB *free-standing*, ou seja, coesos e autossuportado, mas com certa porosidade e desuniformidade na presença do PIC e do plastificante em determinadas áreas do filme. Através das técnicas de caracterização utilizadas, como a análise de espectroscopia FTIR, foi possível supor que há para a formação do filme de PANi EB a interação do plastificante com o polímero, a partir da presença de bandas (O-H, N-H e NO) que caracterizam prováveis ligações intermoleculares entre os componentes (PANi EB + CMF). A espectroscopia Raman demonstrou que a utilização do CMF não altera o estado oxidado e desdopado da PANi EB utilizada para a formação do binder de PANi EB. Este fator é essencial para que o filme não seja um condutor iônico ou eletrônico e com isso possa ser utilizado na proteção de metais contra a corrosão por efeito de proteção anódica e provável efeito de barreira.

As análises térmicas TGA e DSC sobre o filme de PANi EB permitiram identificar a presença de umidade e uma maior estabilidade térmica em regiões de temperatura onde supostamente deveria ocorrer a perda praticamente total do CMF, em temperaturas próximas a 200 °C. Com isso supõe-se que não ocorra apenas uma mistura simples de componentes para a formação do filme de PANi EB, com a simples evaporação do solvente, mas sim a interação do PIC com o CMF através de ligações intermoleculares que deram ao filme de PANi EB uma maior estabilidade térmica.

Através da análise de MEV foi possível verificar a estrutura amorfa e a distribuição de componentes (PANi + CMF) em determinadas áreas do filme de PANi EB. Além disso, foi possível verificar através da análise de EDS a composição química básica do filme de PANi EB, com a presença de Cl, O e N em todos os pontos analisados. Estes elementos, por estarem contido no plastificante e no PIC, permitem afirmar que existe a presença do CMF e da PANi EB na formação do filme de PANi EB.

Os estudos eletroquímicos permitiram avaliar o desempenho do aço carbono AISI 1006 com ou sem filme de PANi EB, ao serem expostos a três diferentes concentrações de H_2SO_4 . Através do ensaio de VC foi possível identificar a formação de pares redox característicos da PANi EB e que estes pares redox ocorrem em faixas de potenciais em que é possível a passivação ou manutenção da passivação do aço carbono AISI 1006.

A medida de OCP vs tempo realizada sobre o aço carbono AISI 1006 com o filme de PANi, exposto em três diferentes concentrações de ácido sulfúrico, apresentaram a elevação do OCP à região de potenciais de passivação do sistema eletrólito/eletrodo, condizentes com os ensaios de VC. Estes potenciais indicam a possível formação e/ou manutenção de uma camada de óxidos férricos protetores, fazendo com que o metal, antes vulnerável à corrosão, possa resistir ao meio corrosivo pela ação do efeito de proteção anódica produzida pelo filme de PANi EB, conforme proposto neste trabalho. A proteção por efeito anódico apresentou-se em curtos períodos de tempo para as três concentrações de eletrólito, sendo ainda inviável a utilização do binder de PANi EB no âmbito comercial.

A partir dos ensaios de EIE foi possível observar que a proteção contra a corrosão proposta para o filme de PANi EB depende do período em que o sistema eletrólito/revestimento/eletrodo se mantém a potenciais que promovam a presença de par redox na região de passivação do metal, para que, com isto, seja induzida a formação ou a manutenção de uma camada de óxidos protetores de alta resistividade elétrica.

Com o intuito de produzir uma tinta com propriedades anticorrosivas, realizou-se a mistura do binder de PANi EB à tinta nitrocelulose comercial. Esta tinta foi então aplicada no aço carbono AISI 1006 em duas concentrações de binder de PANi EB, e os resultados obtidos pelo estudo de OCP comprovam que as amostras que continham concentrações de binder de PANi elevaram o OCP e que estes potenciais podem ser atribuídos à formação de par redox, característico da PANi EB presente no binder. O par redox encontra-se na zona de passivação do metal utilizado, conforme o ensaio de VC para o mesmo eletrólito, permitindo que ocorra a formação e manutenção da camada de óxidos protetores característicos da proteção anódica induzida pela PANi. A tinta com binder de PANi EB proporcionou o aumento no tempo de manutenção do potencial na região de passivação do metal para um mesmo eletrólito, passando do período de 470 s (filme de PANi EB) para períodos de 1510 e 2600 s para 0,25 % e 0,50% de binder de PANi EB na tinta.

Os ensaios de corrosão acelerada em névoa salina apresentaram resultados que indicam que o binder de PANi EB não acrescenta propriedades que melhorem o desempenho da tinta em relação ao grau de enferrujamento, tamanho e densidade de bolhas. A presença do binder de PANi EB na tinta nitrocelulose comercial não impede que ocorra a penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/metal no ensaio de migração subcutânea.

É observado nos ensaios eletroquímicos realizados, que os revestimentos produzidos (filme de PANi EB e tinta de PANi EB) na prática não apresentaram a reposição de carga da PANi ao ser exposta a um meio corrosivo aerado, como descrito no esquema da Figura 11. Esta reposição possibilitaria o aumento da capacidade e do período de proteção do metal contra a corrosão.

Como conclusão geral desta dissertação de mestrado, afirma-se que a PANi EB (associada ao CMF) pode ser utilizada como revestimento de metais passiváveis, na forma de filme ou resina de tinta quimicamente inerte, promovendo a proteção anódica de metais passiváveis, por um determinado período de tempo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a substituição do solvente clorofórmio devido ao seu efeito depletor da camada de ozônio e elevado índice de evaporação, fatores que dificultam o manuseio e produção do binder.
- Quantificar a viscosidade do binder produzido, para obtenção de filmes com espessura mais controlada.
- Testar outros métodos de aplicação do binder que proporcionem uma maior uniformidade do revestimento.
- Testar a formação de binder com outros plastificantes.
- Testar o binder (PAni EB + CMF) com outras resinas, como epóxi, poliuretana, esmalte sintético.
- Utilizar outros PIC na formação de binder.
- Aplicar binder de PAni EB em outros metais passiváveis.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª edição, 1994.
- [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, set. 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] ZHANG L.; DONG, S. The electro catalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence of comphorsulfonic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. vol. 568, n. 1, p.189-194, jul. 2004.
- [6] 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.
- [7] SKOTHEIM, T. A. REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting Polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization**. New York: Taylor-Francis, 2007.
- [8] MORAES, F. C. **Influência da microestrutura dos aços inoxidáveis (austenísticos, ferríticos e martensíticos) na proteção contra a corrosão por Filmes de Polianilina**, Dissertação (Mestrado em Ciências: Físico-Química). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 2006. 96 p.
- [9] 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, set. 2005.

- [10] MENEGUZZI, A.; MATIELO, B. D.; POSSER, Y. M.; FERREIRA, C. A. Proteção anódica de metais oxidáveis utilizando binder de polímeros condutores sintetizados por via química. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas. *Anais*, Porto de Galinhas, 2008. p. 10681.
- [11] 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.
- [12] 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, out. 2008.
- [13] ERDEM, E.; KARAKISLA, M.; SAÇAK, M. The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids. **European Polymer Journal**. v. 40, n. 4, p. 785-791, abr. 2004.
- [14] 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.
- [15] BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. London: Springer, 2003.
- [16] ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering: principles and practice**. New York: McGraw-Hill Companies, 2008.
- [17] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, 1993.
- [18] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [19] REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion control: an introduction to Corrosion Science and Engineering**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [20] 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: Ciência dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2000, 141p.

- [21] SATRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [22] 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, mai. 2004.
- [23] GENTIL, V. **Proteção catódica**. Rio de Janeiro: IEC – Instalação e Engenharia de Corrosão LTDA, 1977.
- [24] RODRIGUES, J. C. **Anodos de sacrifício para Proteção Catódica em Estruturas de Concreto Armado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2005, 92p.
- [25] PEDEFERRI, P. Cathodic protection and cathodic prevention. **Construction and Building Materials**. v. 10, n. 5, p. 391-402, jul. 1996.
- [26] NOVÁK, P. Anodic Protection. **Sherir's Corrosion**. v. 4, p. 2857-2889, 2010.
- [27] ARMELIN, E.; OLIVER, R.; LIESA, F.; IRIBARREN, J.I.; ESTRANY, F.; ALEMÁN, C. Marine paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. **Progress in Organic Coatings**. v. 59, n. 1, p. 46-52, abr. 2007.
- [28] ALMADA, G. F. **Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores**. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física-Química). São Paulo: Universidade de São Paulo – USP, 2007, 133p.
- [29] 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.
- [30] CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [31] KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. The protonation–deprotonation hysteresis in polyaniline. **Polymer**. v. 37, n. 6, p. 925-926, 1996.

- [32] 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.
- [33] RYNTZ, R. A.; YANEF, P. V. **Coatings of Polymers and Plastics**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [34] ZOPPI, R. A.; DE POALI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Revista Química Nova**. v. 6, n. 16, p. 560-569, jul. 1993.
- [35] 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.
- [36] FREITAS, P. S. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2000, 149p.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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, fev. 1994.
- [41] 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.

- [42] 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, set. 1994.
- [43] MENEGUZZI, A.; PHAM, M. C.; FERREIRA, C. A.; LACROIX, J. C.; AEIYACH, S.; LACAZE, P. C. Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1-3, p. 1390-1391, jun. 1999.
- [44] 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.
- [45] TSOU, C.; LU, H.; YOKOYAMA, M. Novel structure of White organic electroluminescent devices. **Solid-State Electronics**. v. 49, n. 10, p. 1595-1598, out. 2005.
- [46] 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, fev. 2007.
- [47] MACDIARMID, A. G. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers. **Current Applied Physics**. v. 1, n. 4-5, p. 269-279, nov. 2001.
- [48] ZHANG, H.; WANG, X.; MO, J. L. Z.; WANG, G. Conducting polyaniline film from aqueous dispersion: Crystallizable side chain forced lamellar structure for high conductivity. **Polymer**. v. 50, n. 12, p. 2674-2679, jun. 2009.
- [49] GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**. v. 36, n. 2, p. 139-182, jun. 1990.
- [50] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**. v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [51] 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, ago. 2009.

- [52] 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, dez. 1999.
- [53] 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, dez. 2010.
- [54] 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, ago. 2009.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] LU, W.; ELSENBÄUMER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**. v. 71, n. 1-3, p. 2163-2166, abr. 1995.
- [59] 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, fev. 2002.
- [60] 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, fev. 2002.
- [61] 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.

- [62] SATHIYANARAYANAN, S.; BALAKRISHANAN, 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, abr. 1994.
- [63] MALHA, A. N. Introduction des polymers conducteurs dans la lutte contre la corrosion saline des installations petrolieres et gazières de surface. **Revue de l'Agerian Petroleum Institute**. v. 3, n. 2, p. 17-23, jul. 2009.
- [64] 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, abr. 2005.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] 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, abr. 2009.
- [69] 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.
- [70] 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, dez. 2008.
- [71] WEI, Y.; WANG, J.; JIA, X.; YEH, J.; SPELLANE, P. Polyaniline as corrosion protection coatings on cold roller steel. **Polymer**. v. 36, n. 23, p. 4535-4537, 1995.

- [72] AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O.; BARCIA, F. L.; SOARES, B. Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e Resina Epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 3, p. 149-157, 2001.
- [73] SATHIYANARAYANAN, S.; MURTHKRISHANAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. **Electrochimica Acta**. v. 51, n. 15, p. 6313-6319, set. 2006.
- [74] FAHLMAN, M.; JASTY, S.; EPSTEIN, A. J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**. v. 85, n.1-3, p. 1323-1326, mar. 1997.
- [75] COELHO, L. R. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes: série P+L**. São Paulo: CETESB, 2008.
- [76] FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993.
- [77] 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.
- [78] MORAES, F. C.; MARABEZI, K.; MOTHEO, A. J. Utilização de filme de polianilina desdopada na proteção contra a corrosão de aços inoxidáveis, In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. **Anais**, Águas de Lindóia, 2006. P QM120.
- [79] JUNIOR, S. J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MATHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**. v. 43, n. 3-4, p. 309-313, 1998.
- [80] 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, mai. 2005.
- [81] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 2, 1993.
- [82] SOUZA, S.A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

- [83] LUURTSEMA, G. A. **Spin Coating for rectangular substrate**. Dissertation (Masters in Electrical Engineering). Berkeley: University of California, 1997, 39p.
- [84] WANG, C.; YEN, S. Theoretical analysis of film uniformity in spinning processes. **Chemical Engineering Science**. v. 50, n. 6, p. 989-999, mar. 1995.
- [85] CHIACCHIO, R. S. **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor**. Dissertação (Mestrado em Química). Campinas: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2004, 102p.
- [86] LEMOS, A. B. Generalidades da Análise Térmica. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**. v. 15, n. 3, p. 1-5, jul./ago./set. 2003.
- [87] CAMARGO, M. **Caracterização e estudo Cinético da Reação de cura**. Tese (Doutorado em Engenharia: Ciência e Tecnologia dos Materiais). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2002, 83p.
- [88] 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.
- [89] XAVIER, M. G. **Eletrossíntese de nanoestruturas de Polianilina**. Tese (Doutorado em Ciências). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 2010, 116p.
- [90] ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys: Liberdade para aprender**. mar. 2003.
- [91] 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, dez. 1992.
- [92] PACHECO, L. G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Lorena: Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo – USP, 2007, 158p.

- [93] ASTM B 117 (American Society for Testing and Materials) (2003). **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**. West Conshohocken, 2003.
- [94] ABNT NBR 8754/85 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira) (1985). **Corpos-de-prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos - Método de avaliação - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1985.
- [95] ABNT NBR 5841/74 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira) (1974). **Determinação do grau de empolamento de superfícies pintadas**. Rio de Janeiro, 1974.
- [96] ABNT NBR 5841/74 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira) (1984). **Determinação do grau de enferrujamento de superfícies pintadas**. Rio de Janeiro, 1984.
- [97] MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: applications, theory and instrumentation**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [98] MORAES, S.; VILCA, D. H.; MATHEO, A. J. Characteristics of polyaniline synthesized in phosphate buffer solution. **European Polymer Journal**. v. 40, n. 9, p. 2033-2041, set. 2004.
- [99] 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.
- [100] 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, fev. 2001.
- [101] 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, fev. 2008.
- [102] 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, dez. 2008.

- [103] BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J.; OMASTOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**. v. 43, n. 6, p. 2331-2341, jun. 2007.
- [104] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. John-Wiley: New Jersey, 2009.
- [105] SILVA, J. E. P.; Redox Behavior of Crosslinked Polyaniline Films. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 11, n. 1, p. 91-94, 2000.
- [106] 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, set. 1998.
- [107] ALVES, W. F.; VENANCIO, E. C.; LEITE, F. L.; KANDA, D. H. F.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Thermochimica Acta**. v. 502, n. 1-2, p. 43-46, abr. 2010.
- [108] DING, L.; WANG, X.; GREGORY, R. V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. **Synthetic Metals**. v. 104, n. 2, p. 73-78, jul. 1999.
- [109] LUO, K.; SHI, N.; SUN, C. Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, n. 11, p. 2660-2664, nov. 2006.
- [110] PIELICHOWSKI, K.; PIELICHOWSKI, J.; IQBAL, J.; GURTAT, P. Polyaniline-based catalysts characterized by dynamic DSC. **Applied Catalysis A: General**. v. 161, n. 1-2, p. L25-L28, nov. 1997.
- [111] LANGIANO, S. C. **Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PVDF/PANI**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Ilha Solteira: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, 2007, 59p.
- [112] JAFARZADEH, S.; ADHIKARI, A.; SUNDALL, P.; PAN, J. Study of PANI-MeSA conducting polymer dispersed in UV-curing polyester acrylate on galvanized steel as corrosion protection coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 70, n. 2-3, p. 108-115, fev. 2011.
- [113] MAIA, D. J.; PAOLI, M. A.; ALVES, O.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**. v. 23, n. 2, p. 204-215, mar. 2000.

- [114] PINHEIRO, C. H. R.; SÍGOLO, J. B. Metais Pesados e a Dinâmica Lacustre no Parque Ecológico do Tietê – Centro de Lazer Engenheiro Goulart – RMSP. **Geologia USP**. v. 6, n. 1, p. 29-39, jul. 2006.
- [115] 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.
- [116] AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; SHARIF, F.; ATTAR, M. M.; FARIDI, H. R. Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine bas PANi/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer. **Progress in Organic Coatings**. v. 70, n. 1, p. 39-44, jan. 2011.