

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

**ELETROSSÍNTESE DE FILMES POLIMÉRICOS CONDUTORES EM  
MEIO ALCALINO NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Flávia Lauxen

Porto Alegre

2012

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

**ELETROSSÍNTESE DE FILMES POLIMÉRICOS CONDUTORES EM  
MEIO ALCALINO NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.**

Flávia Lauxen  
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos 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  
2012

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. Alvaro Meneguzzi

Banca Examinadora:

**Alessandra Fiorini Baldissera - UFRGS**

**Denise Maria Lenz - ULBRA**

**Carlos Arthur Ferreira - UFRGS**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, meu protetor, por estar ao meu lado me guiando neste caminho.

À inesquecível UFRGS pelo seu ensino público e de alta qualidade.

À CAPES, CNPq e FAPERGS, que financiaram alguma etapa deste mestrado.

À sociedade brasileira que também financiou este trabalho.

Ao professor Doutor Alvaro Meneguzzi por acreditar que este trabalho seria possível mesmo quando cada um seguiu seu rumo. Obrigada por toda a ajuda e apoio! Muito obrigada pela orientação, ensinamentos e por nortear meus pensamentos ao longo dessa jornada.

Às empresas Amalcabúrio, Klintex e Killing pelo fornecimento de desengraxante, amostras de aço carbono e apoio prestado no revestimento final dos corpos de prova.

Aos colegas do LAPOL/UFRGS, pelo auxílio e atenção nos momentos que me foram necessários.

Ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais, LACOR/UFRGS por me dar a oportunidade de desenvolver este trabalho, bem como por ter me proporcionado conhecer amigos com quem compartilhei momentos incríveis durante o tempo que permaneci neste grupo alegre, cativante e produtivo. Obrigada por fazerem parte da minha vida!

Ao colega Doutor Tiago Menezes, às funcionárias Elis Regina Beltrame e Micheli Haak pelo auxílio e dedicação na realização das análises de MEV, FTIR, RAMAN.

À Gabriela Giacomini Duarte e à Paula Aliprandini, agradeço pelas horas que compartilhamos no laboratório errando, aprendendo e errando novamente!

Um agradecimento especial ao estudante de engenharia Matheus dos Santos Costa pela disponibilidade incondicional em me ajudar com este trabalho. Os resultados que estarei apresentando também são frutos da determinação e responsabilidade deste jovem que, mesmo quando eu estava à distância, soube se mostrar engajado.

Aos amigos que conviveram comigo os melhores anos da minha vida... Os anos em que aprendi, chorei, amadureci, estudei, caí, levantei, sorri... enfim, vivi e fui muito feliz em Porto Alegre. Melhores anos porque vocês estavam ao meu lado!

À minha grande amiga e Doutoranda Juliana dos Anjos Moraes pela ajuda incondicional desde o início da minha pesquisa até o momento da minha defesa. Saibas que serei sempre grata!

Ao meu namorado e companheiro Flávio Moreira de Cerqueira pela ajuda e apoio prestados nesses últimos meses.

Aos meus queridos irmãos, Fabiana e Fábio, que acompanharam e me apoiaram nessa trajetória.

Aos meus pais, dona Mirna Inêz Zart Lauxen e seu Valnir Lauxen, pelo amor, carinho e dedicação que só pai e mãe sabem transmitir. Obrigada por acreditarem em mim e me apoiarem em todos os rumos que escolho seguir nessa vida!

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	OBJETIVOS .....	19
	2.1 Objetivo geral .....	19
	2.2 Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
	3.1 Corrosão.....	20
	3.1.1 Classificação dos processos corrosivos .....	20
	3.1.2 Formas de corrosão.....	23
	3.1.3 Mecanismos de proteção contra a corrosão .....	24
	3.2 Polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) .....	26
	3.2.1 Poli(anilina) – PANi .....	27
	3.2.2 Poli(5-amino-1-naftol) – PAN.....	30
	3.3 PIC's como <i>primer</i> na proteção contra a corrosão .....	33
	3.3.1 Proteção de metal passivável coberto por PIC.....	35
	3.3.2 Falha na proteção do metal passivável ou não passivável.....	36
	3.4 Eletrossíntese dos PIC's sobre metais oxidáveis .....	37
	3.4.1 PIC protegendo o ferro .....	38
	3.4.2 PICs como substitutos da fosfatização .....	39
	3.5 Tintas para recobrimento final .....	40
	3.5.1 Nitrocelulósica .....	41
	3.5.2 Poliuretânica.....	41
	3.5.3 Epoxídica.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
	4.1 Materiais.....	43
	4.1.1 Monômero .....	43
	4.1.2 Eletrólito.....	43
	4.1.3 Eletrodos .....	43
	4.1.4 Desengraxante .....	44
	4.2 Equipamento eletroquímico.....	44
	4.3 Preparação da superfície metálica .....	46
	4.3.1 Desengraxe da superfície.....	47

4.4	Obtenção do filme de PIC .....	47
4.4.1	Voltametria cíclica.....	47
4.4.2	Potencial constante .....	48
4.4.3	Revestimento com tinta .....	48
4.5	Caracterização dos filmes de PIC .....	49
4.5.1	Eletroatividade .....	49
4.5.2	Espectroscopia de infravermelho .....	49
4.5.3	Espectroscopia Raman.....	49
4.5.4	Morfologia.....	50
4.5.5	Polarização potenciodinâmica .....	50
4.5.6	Aderência .....	50
4.5.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	52
4.5.8	Ensaio de corrosão acelerada .....	52
4.5.9	Enferrujamento e Empolamento .....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	Comportamento eletroquímico do aço carbono.....	54
5.2	Eletrossíntese do filme de PAN.....	56
5.2.1	Eletrossíntese por voltametria cíclica .....	56
5.2.2	Eletrossíntese por potencial constante .....	57
5.3	Caracterização do filme de PAN .....	58
5.3.1	Aparência dos filmes .....	58
5.3.2	Eletroatividade .....	58
5.3.3	Análise FTIR dos filmes.....	60
5.3.4	Análise Raman dos filmes .....	62
5.3.5	Morfologia do <i>primer</i> de PAN .....	63
5.3.6	Polarização potenciodinâmica .....	64
5.3.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	67
5.4	Caracterização do filme de PAN com recobrimento final .....	68
5.4.1	Espessura dos filmes.....	68
5.4.2	Aderência dos filmes .....	70
5.4.3	Polarização potenciodinâmica .....	72
5.4.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	74
5.4.5	Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina .....	79
5.5	Eletrossíntese do filme de PANi.....	85

5.5.1	Eletrossíntese por voltametria cíclica .....	85
5.5.2	Eletrossíntese por potencial constante .....	86
5.6	Caracterização do filme de PANi .....	87
5.6.1	Aparência dos filmes .....	87
5.6.2	Eletroatividade .....	87
5.6.3	Análise FTIR dos filmes .....	89
5.6.4	Análise Raman dos filmes .....	90
5.6.5	Morfologia do <i>primer</i> de PANi .....	91
5.6.6	Polarização potenciodinâmica .....	93
5.6.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	95
5.7	Caracterização do filme de PANi com recobrimento final .....	96
5.7.1	Espessura dos filmes .....	96
5.7.2	Aderência dos filmes .....	98
5.7.3	Polarização potenciodinâmica .....	100
5.7.4	Impedância eletroquímica .....	102
5.7.5	Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina .....	107
6	CONCLUSÕES .....	113
6.1	Filmes PAN .....	113
6.1.1	PAN + revestimento .....	114
6.2	Filmes PANi .....	115
6.2.1	PAni + revestimento .....	116
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	118
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	119



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma reação de oxirredução (corrosão) eletroquímica .....	21
Figura 2 - Ilustração da proteção contra a corrosão por efeito barreira. ....	24
Figura 3 - Estrutura química do monômero anilina. ....	27
Figura 4 - Mecanismo de formação da PANi. ....	28
Figura 5 - Fórmula estrutural geral da PANi. ....	29
Figura 6 - Estruturas (ideais) da PANi. ....	29
Figura 7 - Estrutura química do monômero 5-amino-1-naftol. ....	30
Figura 8 - Mecanismo proposto para a oxidação do PAN. ....	31
Figura 9 - Estruturas químicas propostas para a eletropolimerização do PAN. ....	32
Figura 10 - Fórmula estrutural geral do PAN do tipo PANi. ....	32
Figura 11 - Fórmula estrutural geral do PAN do tipo escada. ....	33
Figura 12 - Representação do início do mecanismo de proteção de um filme de PIC em contato com um metal oxidável. ....	34
Figura 13 - Representação da polarização do sistema metal/PIC com a presença de par redox na região de passivação do metal. ....	35
Figura 14 - Representação da ineficaz polarização do sistema metal/PIC sem a formação de par redox na região de passivação do metal. ....	36
Figura 15 - Circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do Fe em água. ....	38
Figura 16 - Ilustração do sistema eletroquímico utilizado para obtenção dos filmes PIC de PANi e PAN. ....	45
Figura 17 - Ilustração do sistema eletroquímico utilizado para ensaios de EIE e PP dos filmes PIC de PANi e PAN com e sem revestimento. ....	46
Figura 18 - Demonstrativo visual do grau de aderência NBR 11003-09. ....	51
Figura 19 - Voltamograma obtido do aço SAE 1006 em $\text{KNO}_3$ 0,1 M com 5 % de álcool etílico entre -1 e +1,5 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a 20 mV/s. ....	54

- Figura 20 - Voltamograma obtido em  $\text{KNO}_3$  0,1 M com 5 % de álcool etílico entre 0 e +1,2  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  a 20 mV/s em aço carbono SAE 1006. ....55
- Figura 21 - Voltamograma cíclico da formação do PAN entre 0 e +1,2  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , com velocidade de 20 mV/s, sobre eletrodo de aço carbono com a) 10 ciclos b) 20 ciclos. Meio  $\text{KNO}_3$  0,1 M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05 %. ...56
- Figura 22 - Curvas cronoamperométricas obtidas em meio  $\text{KNO}_3$  0,1 M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05% a +0,9  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  por 10, 20 e 40 minutos. ....57
- Figura 23 - Voltamograma da eletroatividade de um filme de PAN sintetizado sobre platina exposto ao meio a)  $\text{KNO}_3$  0,1 M, b) NaCl 3,0 % c) HCl 1,0 M d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M. ....59
- Figura 24 - Espectro de infravermelho do filme de PAN obtido sobre o aço carbono em  $\text{KNO}_3$  0,1 M + 5% de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05%. ....60
- Figura 25 - Estruturas de polimerização do monômero 5-amino-1-naftol. ....61
- Figura 26 - Espectro Raman do filme de PAN obtido sobre eletrodo de aço carbono SAE 1006 em  $\text{KNO}_3$  0,1 M + 5 % de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05%. ....62
- Figura 27 - Imagem MEV de filme PAN obtido por eletrossíntese em PC de +0,9  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante a) 20 minutos, b e c) 40 minutos. ....63
- Figura 28 - Polarização potenciodinâmica para amostras de PAN obtidas através de VC, e PC, comparadas com a amostra branca sem *primer*, em meio NaCl 3 %.....65
- Figura 29 - Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por VC de 10 e 20 ciclos e por PC 10, 20 e 40 minutos após a) 5 minutos b) 30 minutos c) 1 hora d) 24 horas e) 48 horas f) 72 horas de imersão em NaCl 3 %...67
- Figura 30 - Fotos das amostras de filmes de PAN com revestimento final após ensaio de aderência. ....71
- Figura 31 - Polarização potenciodinâmica para amostras de a) PAN, b) Fosfatizadas, c) Brancas pintadas com tintas KLUX6164, 23EP278 e 16PU130. ...72
- Figura 32 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com KLUX6164 após 1.344 horas de imersão em NaCl 3%. ....74
- Figura 33 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com 23EP278 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %. ....75
- Figura 34 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com 16PU130 após 1.224 horas de imersão em NaCl 3 %. ....76

Figura 35 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com KLUX após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %...	77
Figura 36 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 23EP278 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.....	77
Figura 37 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 16PU130 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.....	78
Figura 38 - Diagramas de Nyquist da placa branca revestida com tinta KLUX6164 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.....	79
Figura 39 - Fotos das amostras de filmes PAN com revestimento final após ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	84
Figura 40 - Voltamograma cíclico da formação da PANi entre 0 e +1,2 V <sub>Ag/AgCl</sub> , com velocidade de 20 mV/s, sobre eletrodo de aço carbono com a) 10 ciclos, b) 20 ciclos. Meio KNO <sub>3</sub> 0,1 M e anilina 1%. .....	85
Figura 41 - Curvas cronoamperométricas obtidas em meio KNO <sub>3</sub> 0,1 M e anilina a +0,9 V <sub>Ag/AgCl</sub> por 10, 20 e 40 minutos.....	86
Figura 42 - Voltamograma da eletroatividade em a) KNO <sub>3</sub> 0,1 M, b) NaCl 3,0 %, c) HCl 1,0 M, d) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,0 M de um filme de PANi sintetizado sobre platina. ....	88
Figura 43 - Espectro de infravermelho do filme de PANi obtido sobre o aço carbono em KNO <sub>3</sub> 0,1 M + anilina 1%. .....	89
Figura 44 - Estrutura prevista por IR para a PANi.....	90
Figura 45 - Espectro Raman in situ do filme de PANi obtido sobre eletrodo de aço carbono SAE 1006 em KNO <sub>3</sub> 0,1 M + 1% de anilina.....	91
Figura 46 - Imagens obtidas por MEV de filme de PANi obtido por eletrossíntese em PC de +0,9 V <sub>Ag/AgCl</sub> durante a) e b) 10 minutos, c) 40 minutos.....	92
Figura 47 - Polarização potenciodinâmica para amostras PANi obtidas através de voltametrias cíclicas, VC, e PC, PC, comparadas com a amostra branca sem <i>primer</i> em meio NaCl 3 %. .....	93
Figura 48 - Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PANi obtidas por VC de 10 e 20 ciclos e por PC 10, 20 e 40 minutos após a) 5 minutos, b) 30 minutos, c) 1 hora, d) 24 horas, e) 48 horas, f) 72 horas de imersão em NaCl 3 %..	95
Figura 49 - Fotos das amostras de filmes de PANi com revestimento final após ensaio de corrosão acelerada em névoa salina. ....	99
Figura 50 - Polarização potenciodinâmica para amostras de a) PANi, b) fosfatizadas, c) branco pintadas com tintas KLUX6164, 23EP278 e 16PU130.....	100

Figura 51 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PANi obtidas por PC de 10 minutos e pintada com KLUX6164 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3%.	102
Figura 52 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PANi obtidas por PC de 10 minutos e pintada com 23EP278 após 1.344 horas de imersão em NaCl 3 %.	103
Figura 53 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PANi obtidas por PC de 10 minutos e pintada com 16PU130 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.	104
Figura 54 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com KLUX após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.	105
Figura 55 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 23EP278 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.	105
Figura 56 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 16PU130 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.	106
Figura 57 - Diagramas de Nyquist da placa branca revestida com tinta KLUX6164 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.	107
Figura 58 - Fotos das amostras de filmes de PANi com revestimento final após ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.	112

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Grau de enferrujamento e empolamento.....	53
Tabela 2 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre PAN e amostras brancas. ....	66
Tabela 3 - Espessura dos filmes: comparativo entre amostras com PAN, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.....	69
Tabela 4 - Aderência dos filmes: comparativo entre amostras com PAN, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.....	70
Tabela 5 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre amostras com filme de PAN, fosfatizadas e brancas com diferentes revestimentos. ....	73
Tabela 6 - Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina de filmes PAN com revestimento final. ....	80
Tabela 7 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre amostras PANi e amostras brancas.....	94
Tabela 8 - Espessura dos filmes: comparativo entre amostras com PANi, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.....	97
Tabela 9 - Aderência dos filmes: comparativo entre amostras com PANi, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.....	98
Tabela 10 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre amostras PANi, fosfatizadas e brancas com diferentes revestimentos.....	101
Tabela 11 - Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina de filmes de PANi com revestimento final. ....	108

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
aço carbono	-	Aço carbono SAE 1006
aço inox	-	Aço inoxidável 316L comercial
$e^-$	-	Elétron
CE	-	Contra Eletrodo
EIE	-	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	-	Eletrodo de Referência
ET	-	Eletrodo de Trabalho
FTIR	-	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
$j_{cor}$	-	Densidade de corrente de corrosão
M	-	Metal
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	-	Poli (5-amino-1-naftol)
Pani	-	Polianilina
PC	-	Potencial constante
PIC	-	Polímero intrinsecamente condutor
PP	-	Polarização Potenciodinâmica
Raman	-	Espectroscopia Raman
THF	-	Tetrahidrofurano
VC	-	Voltamograma cíclico
$V_{corr}$	-	Potencial de corrosão
$V_{oc}$	-	Potencial de circuito aberto

## RESUMO

A utilização de filmes de polímeros intrinsecamente condutores (PIC) na proteção contra a corrosão tem se mostrado uma alternativa atraente como pré-revestimento, pois estes materiais possuem a característica de proporcionar ou induzir o efeito de proteção anódica em metais passiváveis, de modo a desacelerar o processo corrosivo. Neste trabalho foi estudada a possibilidade de obtenção de filmes de PIC sobre aço carbono SAE1006 por eletrossíntese, utilizando os monômeros anilina e 5-amino-1-naftol em meio aquoso  $\text{KNO}_3$  alcalino. Através da caracterização dos filmes poliméricos, observou-se que os filmes são compactos, homogêneos, uniformes e delgados. Ensaio de eletroatividade mostraram que ambos os filmes possuem pares redox polímero-metal na faixa de potencial em que o substrato metálico é passivável, logo, os filmes são eletroativos. Este comportamento ficou evidente quando as amostras com filmes de PIC foram expostas a soluções ácidas de HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O estudo do comportamento eletroquímico via polarização potenciodinâmica mostrou a elevação do potencial de corrosão do aço, confirmando os resultados da eletroatividade. Após caracterização dos filmes de PIC, os corpos de prova foram revestidos com tintas nitrocelulósica, poliuretânica e epoxídica. Os ensaios de aderência mostraram que os filmes de polianilina e poli(5-amino-1-naftol) tem excelente aderência com o substrato metálico e com a tinta. A partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl, observou-se que os filmes PIC apresentaram bom desempenho quando comparados às amostras somente desengraxadas e fosfatizadas.

**Palavras chaves:** polianilina, poli(5-amino-1-naftol), corrosão, proteção anódica.

## ABSTRACT

The use of intrinsically conducting polymers films (ICP) for corrosion protection have proved to be an attractive alternative as pre-coating, because these materials have the characteristic of providing or inducing the effect of anodic protection in passivable metals aimed at slowing down the corrosion process. This scientific research investigated the possibility of achieving ICP films on SAE1006 carbon steel surface through electrochemical synthesis using the aniline and 5-amino-1-naphthol monomers in alkaline medium,  $\text{KNO}_3$ . Through the characterization of the polymeric films it was found were observed that the primers are compact, homogeneous, uniform and somewhat thick. Electroactivity trials have shown that both films have redox polymer-metal pairs in the potential range where the steel substrate is passivable, therefore the films have conductivity. This behavior was evident when samples with ICP films were exposed to HCl and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acid solutions. The study of the electrochemical behavior through potentialdynamic polarization has shown an increase in steel potential corrosion, thus corroborating the electroactivity results. After the characterization of ICP films, samples were coated with nitrocellulose, polyurethane and epoxy paints. The adherence trials have shown that the polyaniline and poly(5-amino-1-naphthol) films have an excellent adherence to paint as well as to steel substrate. From the polarization potentialdynamics testings and electrochemical impedance spectroscopy in NaCl solution, it was found that the ICP films have positive results when compared with without films samples and phosphatized samples.

**Keywords:** polyaniline, poly(5-amino-1-naphthol), corrosion, anodic protection.



## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo considerado como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio, aliado ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração representa alterações indesejáveis do material, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, podendo torná-lo inadequado para o uso [1]

Para a desaceleração do processo corrosivo dos metais, previamente à pintura são utilizados atualmente inibidores inorgânicos que podem ter efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. São eles constituídos basicamente de metais pesados como Zr, Cr e Zn. Com o objetivo de substituir tais inibidores, tem-se estudado outros agentes que minimizem o processo corrosivo atuando na proteção anódica, mantendo a estrutura passiva do metal [1 e 2].

Neste contexto, polímeros intrinsecamente condutores (PIC) representam uma classe de materiais interessantes, sendo atualmente explorados como sistemas de revestimento no controle da corrosão [3].

Os polímeros que podem se tornar condutores são aqueles que contém ligações duplas conjugadas, pois esse sistema confere ao polímero a possibilidade de ser oxidado ou reduzido através do seu elétron  $\pi$ , tornando-se um íon polimérico sem destruir as ligações  $\sigma$  que são responsáveis em manter a estabilidade da macromolécula. A principal qualidade dos PIC é a possibilidade de passar, de forma reversível, do estado reduzido (isolante) ao estado oxidado (condutor) [4].

Um caminho conveniente para produzir revestimento de polímeros condutores sobre substratos metálicos é via polimerização eletroquímica. A reação inicia-se com a aplicação de um potencial ou uma corrente constante suficiente para induzir a polimerização, tendo cuidado de evitar a corrosão do metal, isto é, trabalhar na faixa de potencial em que o substrato metálico encontra-se passivado [3]. Além disso, a formação de um *primer* de filme de PIC aderente sobre o aço é atribuída à formação de uma camada de óxidos passivantes sobre o substrato metálico [3 e 5]. Assim, as camadas de óxidos podem conferir boa proteção à corrosão mesmo quando muito finas (20nm) [4].

Muitos estudos relatam que a interface polímero/metal é modificada, produzindo camadas de óxidos passivantes devido às reações eletroquímicas que

ocorrem entre o metal e o polímero, propondo o mecanismo de proteção anódica [6 e 7]. Assim, a proteção efetuada por um PIC, tanto em substratos ferrosos como não ferrosos, consiste em deslocar o potencial do substrato para uma região de passivação naquele meio, mantendo a camada de óxido protetora sobre o mesmo [3 e 4]. Por outro lado, há variáveis de processo que interferem na obtenção de PIC que promovam a proteção anódica, como a preparação do substrato metálico, a composição do revestimento (tipo de monômero utilizado), o método de obtenção do PIC, o eletrólito empregado, seu pH e a concentração do monômero no eletrólito [7 e 8].

Com relação aos monômeros estudados, desde que deBerry mostrou, em 1984, que polianilina (PAni) depositada eletroquimicamente promove a proteção anódica do aço inoxidável, a PAni também tem sido investigada para a proteção de aço carbono, aço inoxidável, cobre, alumínio e zinco [9]. Já com relação ao poli(5-amino-1-naftol) (PAN), a vantagem com relação à polianilina é a presença de dois grupos funcionais, ambos oxidáveis, estando um deles preservado no polímero e disponível para permitir futuras reações de superfície com revestimentos posteriores, conferindo ao filme excelentes propriedades como *primer* [10]. Estudos relatam a possibilidade da sua polimerização de forma semelhante à PAni bem como uma combinação entre a polimerização via grupamento  $-NH_2$  e  $-OH$  [11].

Além de investigar a interação entre o polímero e o substrato metálico, vários estudos indicam que o grau de proteção contra a corrosão dos filmes de PIC depende das propriedades do revestimento final. Foi observado que a adição de um PIC ao revestimento final (exemplo: epóxi) oferece um desempenho inferior do que um PIC utilizado como *primer* [7].

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a possibilidade de utilização de filmes eletrossintetizados de PANi e PAN contra a corrosão como *primer* para recebimento de pinturas convencionais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Eletrossintetizar filmes de PIC (PAN e PANi) sobre aço carbono SAE 1006 em meio alcalino.
- Obter *primers* de PAN e PANi aderentes ao substrato metálico e aos diferentes tipos de revestimento posterior.
- Caracterizar os filmes PAN e PANi através de análises químicas, eletroquímicas e morfológicas.
- Analisar as propriedades anticorrosivas dos filmes PAN e PANi revestidos com tinta através de ensaios eletroquímicos e ensaios de corrosão acelerada.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 CORROSÃO**

Pode-se definir corrosão como um fenômeno natural comum a todas as estruturas metálicas, resultado de reações químicas ou eletroquímicas entre metais ou ligas metálicas e seu ambiente, aliadas ou não a esforços mecânicos [1].

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, platina, paládio, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de compostos, sendo comum a forma de óxidos e sulfetos metálicos, sua forma mais estável. Desse modo, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio em que são colocados [1]

O estudo da corrosão dos metais tem importância fundamental, seja para o aprimoramento dos processos que utilizam os benefícios da corrosão, seja para minimizar seus efeitos prejudiciais.

A corrosão, como processo destrutivo, pode causar danos de ordem econômica, como é o caso da corrosão de tubulações, veículos, eletrodomésticos, etc. Em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com consequências sérias, por exemplo, perfuração de dutos de condução de gases combustíveis, podendo causar incêndios ou contaminação, queda de pontes e viadutos, etc., com alto custo em vidas humanas [12]

Com relação aos custos envolvidos no fenômeno da corrosão, como reposição de materiais, prevenção do fenômeno, emprego de materiais mais resistentes e medidas de proteção com manutenção, estes representam em média 3,5% do Produto Nacional Bruto (PNB) [1].

##### **3.1.1 Classificação dos processos corrosivos**

A classificação dos processos de corrosão é feita de diferentes maneiras, devido à variedade de metais, ligas e meios em que ela pode ocorrer, além da

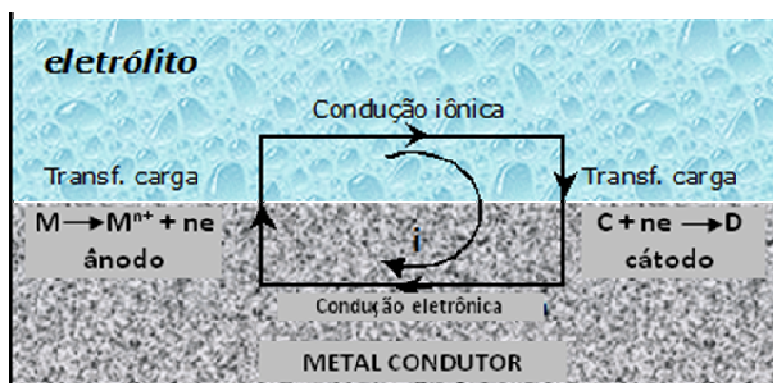
diversidade de condições de temperatura, concentração de agentes corrosivos e outros.

Em geral, é bastante aceita a classificação que divide em oxidação seca e corrosão úmida. A oxidação seca é associada a altas temperaturas ou envolvendo as reações metal/gás ou metal/vapor. A corrosão úmida ocorre na presença de líquidos, incluindo todos os casos em que se têm soluções aquosas. Porém essa classificação gera dúvidas.

Lembrando que a corrosão de um metal é consequência de uma reação de oxirredução, a classificação mais aceita está relacionada à reação de oxirredução que divide o fenômeno de corrosão de natureza química ou eletroquímica, sendo que esta última abrange a maior parte dos fenômenos de corrosão [13].

A Figura 1 mostra esquematicamente a corrosão de um metal “M” em contato com um eletrólito. Como se pode constatar, o metal “M” é oxidado no ânodo enquanto uma outra espécie “C” presente no eletrólito é reduzida no cátodo, numa clássica reação de oxirredução, com o metal perdendo elétrons e a espécie “C” recebendo-os [12 e 14].

Figura 1 - Representação esquemática de uma reação de oxirredução (corrosão) eletroquímica



Fonte: RAJAGOPALAN, R.; IROH, J. 2001, p. 2443 – 2455.

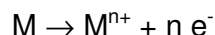
Nas reações de oxirredução eletroquímicas, diferente das químicas, não importa a distância entre o local em que o metal perde os elétrons e a espécie do meio que recebe os elétrons. As espécies doadoras e receptoras de elétrons podem estar muito próximas (ângstrons) ou muito afastadas (metros). No caso da corrosão eletroquímica dos metais, estas reações ocorrem em regiões distintas da sua

superfície em contato com um eletrólito. Os elétrons atravessam o metal por condução eletrônica até o eletrólito e por condução iônica encontram a espécie que se reduz.

Como as reações de oxidação e redução ocorrem em regiões distintas, convencionou-se chamar de ânodo a região onde ocorre a oxidação e de cátodo a região onde ocorre a redução e por isso nomeia-se a oxidação de reações anódicas e a redução de reações catódicas [1 e 12].

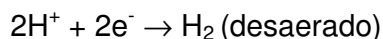
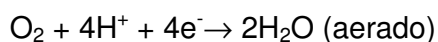
Em meio aquoso, as reações de corrosão são de natureza eletroquímicas e acontecem com uma transferência eletrônica entre o metal e seu ambiente. Portanto, ocorrem, no mínimo, duas reações na interface metal/meio: uma de oxidação do metal e outra de redução de alguma espécie presente no meio, cujo potencial de equilíbrio é maior do que o do metal. Pode-se distinguir duas classes de reações [1 e 12].

a) As reações anódicas (oxidação do metal);

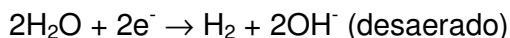
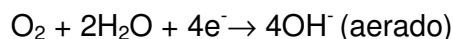


b) As reações catódicas, que são função do pH e das substâncias dissolvidas na fase aquosa.

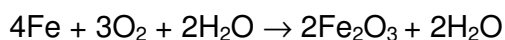
pH < 7:



pH > 7



Como exemplo, a reação global de corrosão do Fe em meio aquoso aerado pode ser escrita como:



### 3.1.2 Formas de corrosão

A corrosão é um modo de destruição dos metais, progredindo através da sua superfície e pode se apresentar de diversas formas de acordo com a aparência ou forma de ataque, bem como os mecanismos envolvidos [1].

Podemos ter a corrosão nas seguintes formas [1, 12 e 15]:

**Uniforme**: Também chamada de generalizada, se apresenta em toda a extensão da superfície, com perda uniforme de espessura.

**Por placa**: A corrosão se localiza em regiões delimitadas da superfície, formando placas com escavações.

**Alveolar**: Produz sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro.

**Puntiforme**: Corrosão que se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo de forma angulosa e profundidade bem maior que seu diâmetro.

**Intergranular**: Se processa entre os grãos da rede cristalina do metal e ocasiona a perda de propriedades mecânicas, podendo fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.

**Transgranular**: Se processa nos grãos da rede cristalina e ocasiona a perda de propriedades mecânicas, podendo fraturar à menor solitação mecânica.

**Esfoliação**: O produto da corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, é volumoso e separa as camadas, ocasionando o inchamento do material metálico. Ocorre a delaminação das camadas de forma paralela à superfície do metal.

**Filiforme**: Sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e ocorre normalmente em superfícies revestidas com tintas ou metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.

**Galvânica**: Ocorre quando dois metais distintos quimicamente são mantidos em contato e expostos a um eletrólito. Ocorre aumento da taxa de corrosão do metal menos nobre e diminuição da taxa de corrosão do metal mais nobre.

**Fresta**: É uma corrosão localizada que ocorre a partir da presença de um eletrólito estagnado (frestas, depósitos de sujeiras ou produto de corrosão) entre dois objetos permitindo que haja exaustão localizada de oxigênio.

**Seletiva**: Ocorre em ligas metálicas onde apenas um constituinte é removido preferencialmente, comprometendo as propriedades do material.

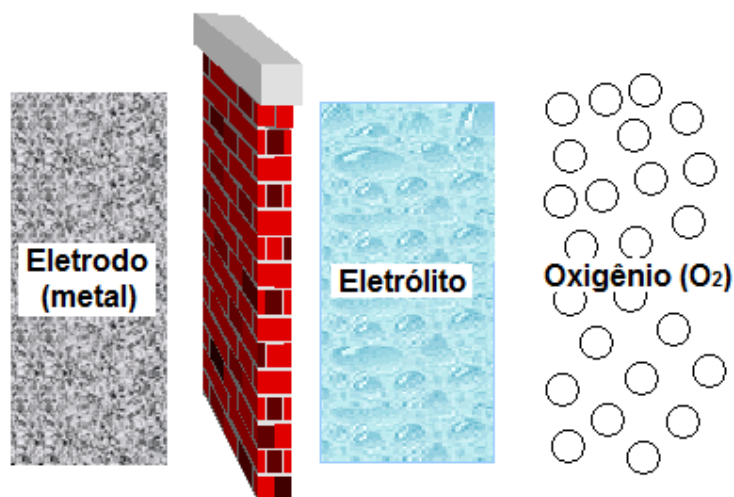
**Sob tensão**: É uma ação combinada entre a aplicação de uma tensão de tração e um meio corrosivo, necessariamente.

**Fragilização por hidrogênio**: Trata-se da penetração de hidrogênio atômico que se difunde em regiões de descontinuidade da rede cristalina. A partir disso, formam-se trincas que reduzem a ductilidade do material.

### 3.1.3 Mecanismos de proteção contra a corrosão

Para ocorrer a corrosão eletroquímica, tem-se a necessidade da existência de três componentes: o metal, o eletrólito e o oxigênio. Portanto, para evitar a ocorrência da mesma, basta eliminar um desses três componentes, conforme pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Ilustração da proteção contra a corrosão por efeito barreira.



Fonte: MENEGUZZI, A. 2000, 141 p.

A partir deste princípio simples, chega-se à maioria dos métodos de proteção contra a corrosão, como a desaeração do eletrólito, a diminuição ou eliminação da umidade do ar, a adição de inibidores de corrosão no eletrólito que eliminam o



oxigênio livre, os revestimentos orgânicos (tintas) e inorgânicos (esmaltes cerâmicos) [14].

O uso de qualquer um desses métodos faz com que se crie uma barreira, separando o metal do eletrólito, do oxigênio ou de ambos. Na prática, essa barreira dificilmente é executada de forma perfeita.

Além da proteção pelo efeito barreira, há outros métodos de proteção contra a corrosão que merecem ser tratados a parte. São eles:

### 3.1.3.1 Proteção catódica

A proteção catódica vem tendo um grande desenvolvimento devido à necessidade de prevenir falhas por corrosão em gasodutos, oleodutos, estruturas metálicas marítimas, plataformas submarinas de prospecção e produção de petróleo, navios, tanques de armazenamento de água, óleo e produtos químicos.

Proteger catodicamente uma estrutura significa eliminar as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico, provendo a estrutura de um fluxo de corrente de proteção oriundo de uma fonte externa (ânodo de sacrifício ou corrente impressa), com intensidade tal que seja capaz de anular as correntes de corrosão das diversas pilhas existentes na superfície metálica. Assim fazendo, a corrosão é transferida para um material metálico de custo relativamente mais baixo que é usado como ânodo [1].

### 3.1.3.2 Proteção anódica

A possibilidade de proteção anódica foi sugerida em 1954 e baseia-se na formação de um filme de óxido protetor por aplicação de corrente anódica externa, que possibilite a passivação do material metálico.

A aplicação da proteção anódica faz com que a dissolução do filme de óxido seja impossível e qualquer falha que apareça no filme é automaticamente reparada pela formação de novo filme ou película protetora.

Diferente da proteção catódica que pode ser aplicada a qualquer metal, a proteção anódica só pode ser aplicada 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 [1].

### 3.1.3.3 Mecanismo de proteção conferido pelo emprego de revestimento orgânico

Os mecanismos de proteção anticorrosiva, conferidos por um sistema de pintura, são definidos tomando-se o aço como substrato de referência [1].

Barreira: emprego de uma película impermeável entre o substrato e o meio corrosivo, abaixando a corrente de corrosão a níveis desprezíveis. Porém todas as películas são parcialmente permeáveis. A eficiência da proteção depende da espessura do revestimento, porosidade e da sua resistência ao meio agressivo.

Proteção anódica - Inibição: neste tipo de mecanismo, as tintas de fundo contêm determinados pigmentos inibidores que dão origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, impedindo a sua passagem para a forma iônica, isto é, que sofra corrosão. Os pigmentos mais comuns são o zarcão, os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco.

Proteção catódica - Eletroquímico: para esse tipo de proteção, a tinta apresenta a adição de elementos (ex.: zinco) em grande quantidade a fim de proteger o metal base, já que estes elementos são anódicos em relação ao aço e, portanto, conferem proteção anticorrosiva.

## 3.2 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PIC'S)

PIC's, tem sido largamente estudados para várias aplicações, como por exemplo, para o aumento da resistência a corrosão de componentes metálicos e ligas, utilizados principalmente nas indústrias automotivas, elétricas e eletrônicas [8].

O papel do revestimento de PIC é prevenir que o ambiente corrosivo alcance o substrato metálico, reduzindo a taxa de corrosão [16]. Em alguns casos, pode

ocorrer a proteção contra a corrosão através de reações redox entre o revestimento polimérico e o substrato metálico, formando uma camada passiva [17].

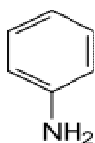
Muitos estudos buscam desenvolver as condições ótimas para aumentar a resistência à corrosão de diferentes PIC's. Há inúmeros parâmetros importantes na obtenção dos revestimentos poliméricos, dentre eles, a técnica de eletrossíntese, o eletrólito, o pH, a faixa de potencial e a velocidade de deposição [18].

Além disso, a pré-passivação eletroquímica da superfície metálica tem sido aplicada antes da eletropolimerização para obter interfaces homogêneas e aderentes entre o polímero e o metal, para síntese de uma camada polimérica efetiva na proteção contra a corrosão [19].

### 3.2.1 Poli(anilina) – PANi

A PANi tem sua origem no monômero anilina, que possui um grupamento  $-NH_2$  que é eletro-oxidável, apresentando-se conforme Figura 3 abaixo:

Figura 3 - Estrutura química do monômero anilina.



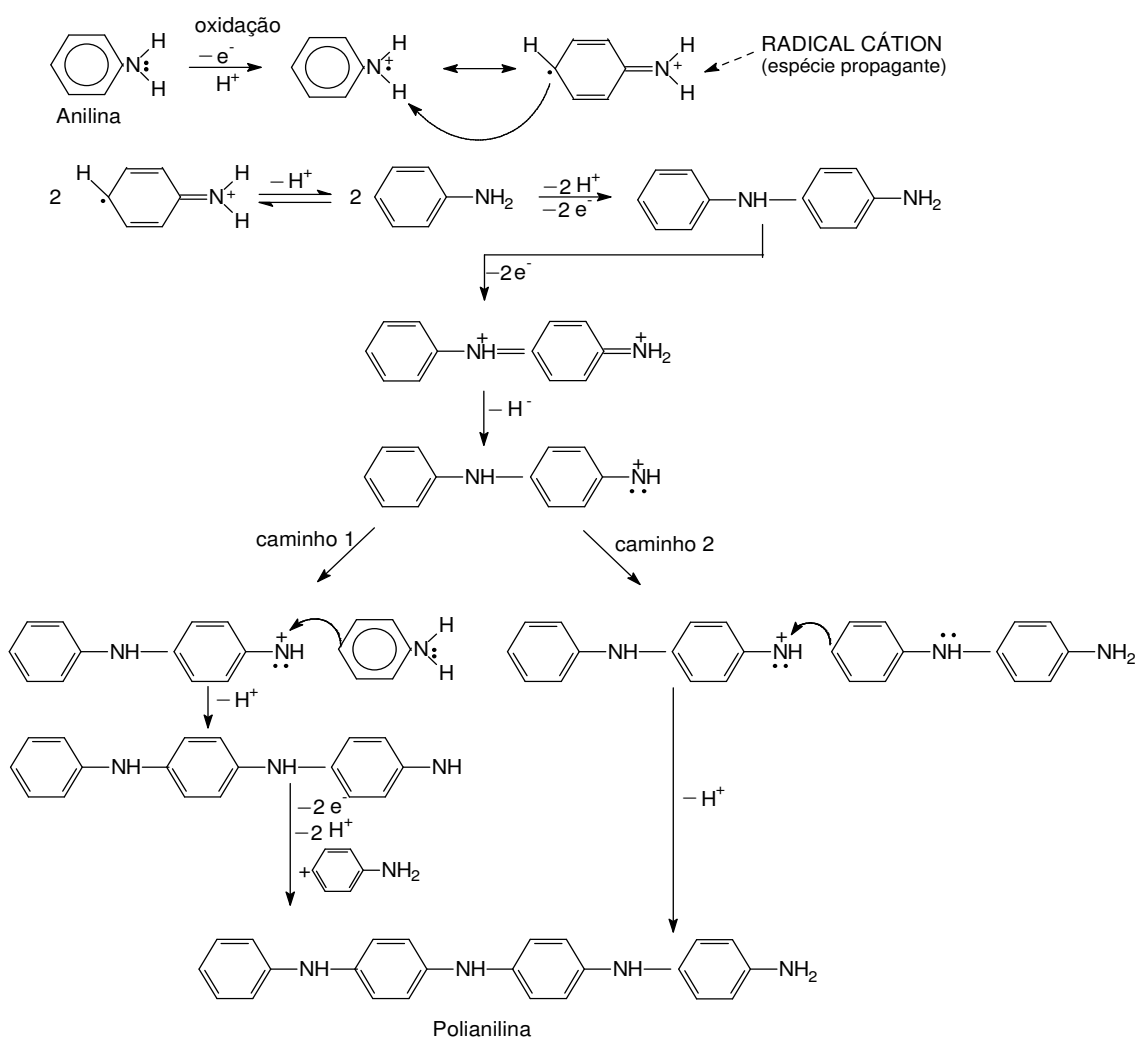
A polimerização eletroquímica da PANi sobre metais é bastante atrativa, pois elimina a necessidade de solventes orgânicos e de etapas de purificação e aplicação posterior. Um dos problemas relacionados ao filme de PANi é a sua baixa aderência em diversos substratos, quando utilizadas soluções ácidas como HCl e  $H_2SO_4$  na sua eletrossíntese sobre aço carbono [14 e 20].

Porém, o uso da anilina tem se mostrado interessante na formação de filmes de PIC pois possui estabilidade, condutividade elétrica, propriedades redox e seu custo é relativamente baixo quando comparado a outros monômeros [14 e 21].

### 3.2.1.1 Mecanismo de polimerização da PANi

De acordo com o mecanismo de polimerização da PANi, Figura 4, o caminho 1 deve ser predominante, por existir alta concentração de monômero e ocorrer uma enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero que está se formando. Já nos últimos estágios da polimerização, quando todo o monômero foi consumido, o caminho 2 é preferencial.

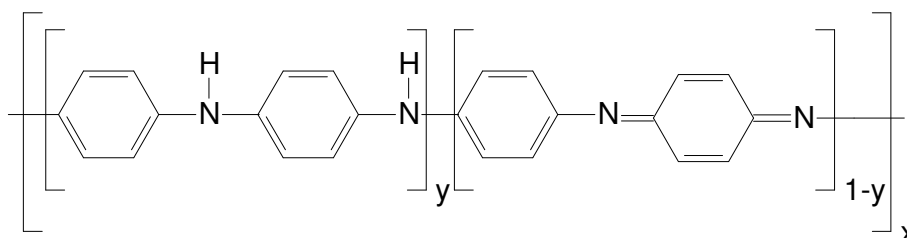
Figura 4 - Mecanismo de formação da PANi.



Fonte: WEI, Y.; TANG, X.; SUN, Y., 1989, p. 2385-2396.

A partir da estrutura da PANi, é possível propor uma fórmula estrutural geral. A PANi é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições 'para' por átomos de nitrogênio. A fórmula estrutural geral apresenta  $xy$  unidades repetitivas reduzidas e  $x(1-y)$  unidades repetitivas oxidadas (Figura 5)

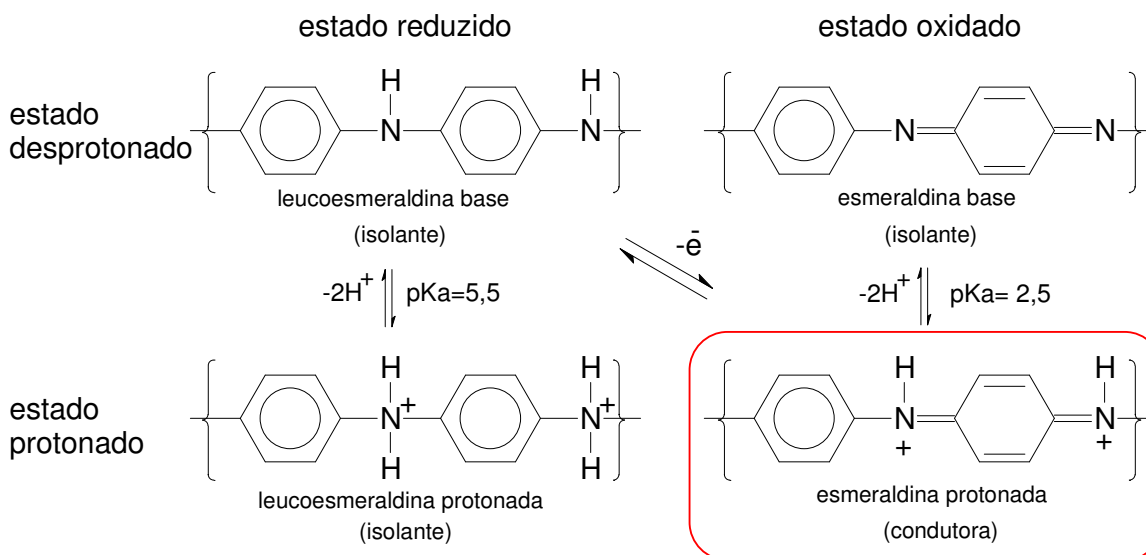
Figura 5 - Fórmula estrutural geral da PANi.



**Fonte:** GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. 1990, p. 139-182.

A PANi pode se apresentar no estado oxidado e reduzido, sob forma protonada ou não protonada (O estado de protonação do polímero depende da acidez do meio). Apenas a forma oxidada e protonada, conhecida como esmeraldina protonada, é condutora, conforme destacada na Figura 6 abaixo.

Figura 6 - Estruturas (ideais) da PANi.



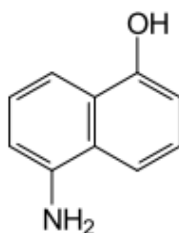
**Fonte:** GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. 1990, p. 139-182.

### 3.2.2 Poli(5-amino-1-naftol) – PAN

O PAN pertence à família das naftilaminas substituídas que apresentam dois grupos funcionais ( $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ ) ambos eletro-oxidáveis [24, 25 e 26].

O monômero que dá origem ao PAN é o 5-amino-1-naftol, que tem sua estrutura esquematizada na Figura 7 [14]. Este monômero se apresenta na cor roxa escura e é solúvel em solventes orgânicos como o metanol [24].

Figura 7 - Estrutura química do monômero 5-amino-1-naftol.



A particularidade deste monômero se deve à presença de dois grupos funcionais,  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ , e ambos podem ser eletroquimicamente oxidados. Estudos sugerem que em meios alcalinos o processo de polimerização ocorra através do grupamento  $-\text{OH}$  enquanto que em meios ácidos, a eletro-oxidação ocorre via grupamento  $-\text{NH}_2$  [10]. Para o filme PAN obtido em meio ácido, a estrutura geral proposta consiste na alternância de ligações entre o N-H-C (grupamento amina) e ligações entre N=C (grupamento imina) sem a interferência do grupo  $-\text{OH}$ .

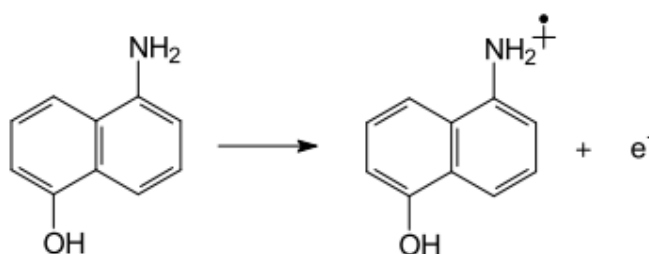
Tendo em vista a proteção contra a corrosão, este tipo de polímero parece ser muito adequado. Quando a polimerização ocorre através do grupamento  $-\text{NH}_2$ , a estrutura formada é similar à forma esmeraldina da PANi, apresentando boas possibilidades de passivação sobre o aço [27]. A vantagem do PAN é de possuir um grupamento livre,  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$ , e neste caso é possível obter-se polímeros funcionalizados que poderão ser utilizados para futuras reações de superfície com pintura posterior e assim confere para o filme excelentes propriedades como um *primer* [10, 25 e 28].

### 3.2.2.1 Mecanismo de polimerização do PAN

A eletropolimerização do PAN mais citada é demonstrada via reação do grupo  $\text{-NH}_2$ , sendo que o grupo  $\text{-OH}$  não intervém na polimerização [25, 29, 30 e 31]. Estudos qualitativos indicam que o anel que contém o grupo funcional  $\text{-NH}_2$  é mais reativo do que o anel que contém o grupo  $\text{-OH}$ , indicando assim que a reação de polimerização acontece pelo grupo mais reativo [29].

A proposta para a polimerização do 5-amino-1-naftol envolve o mecanismo de ligação entre dois radicais cátions provenientes da oxidação anódica do monômero, conforme Figura 8 [14 e 29].

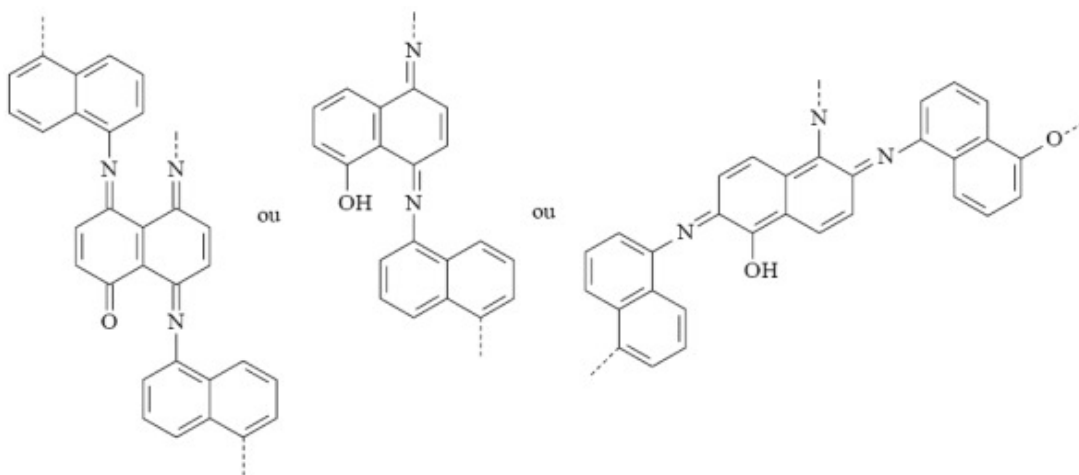
Figura 8 - Mecanismo proposto para a oxidação do PAN.



**Fonte:** MENEGUZZI, A. 2000, 141p.

A partir do radical cátion obtido na oxidação, algumas formas mesoméricas são obtidas, e a ligação de duas destas formas permite a obtenção da estrutura da Figura 9.

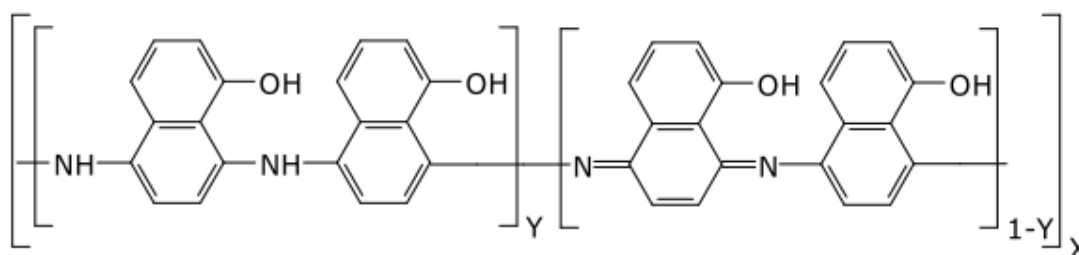
Figura 9 - Estruturas químicas propostas para a eletropolimerização do PAN.



Fonte: ALIPRANDINI, P. 2010, 54 p.

Com isso, a estrutura geral obtida para o PAN é esquematizada na Figura 10, sendo uma estrutura tipo PANi, cuja ligação acontece majoritariamente via *para* do grupo amina (C-NH-C) [14, 29, 32].

Figura 10 - Fórmula estrutural geral do PAN do tipo PANi.

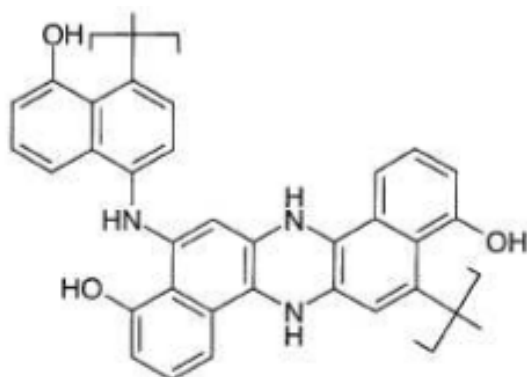


Fonte: MENEGUZZI, A. 2000, 141p.

Outro mecanismo é também recentemente citado para a estrutura do PAN, como uma estrutura que coexiste com a estrutura acima citada. O processo proposto acontece via acoplamento *orto*, formando uma estrutura “tipo escada”, contendo heterociclos de nitrogênio conforme Figura 11 [29 e 31].



Figura 11 - Fórmula estrutural geral do PAN do tipo escada.



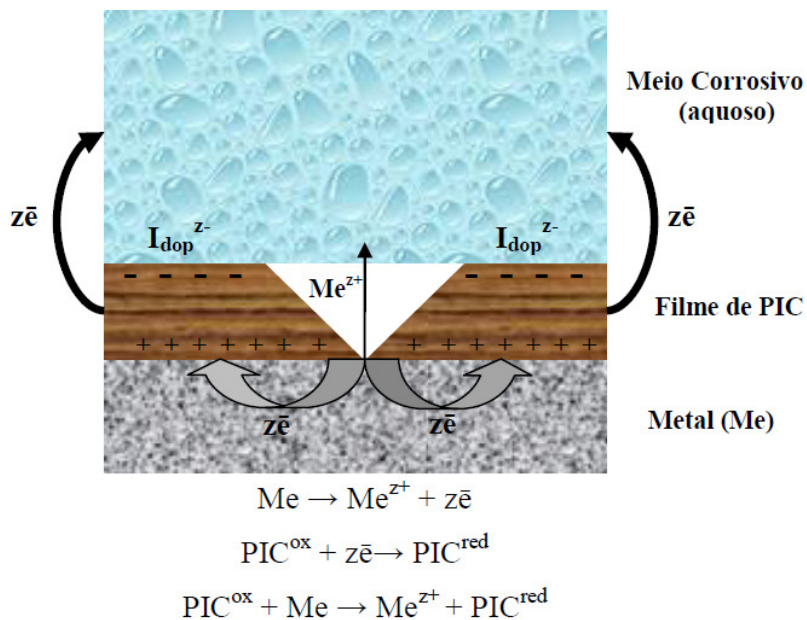
Fonte: ALIPRANDINI, P. 2010, 54 p.

### 3.3 PIC'S COMO *PRIMER* NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Através da aplicação do PIC na forma de um filme ou revestimento sobre uma superfície metálica, pode ocorrer a formação de uma camada superficial de óxidos passivantes que podem promover a proteção contra a corrosão do substrato metálico por via anódica [3 e 9]. Esse mecanismo de proteção está associado principalmente à elevação do potencial de corrosão do metal e à atividade catalítica do PIC [5, 6, 9, 33].

Na presença de poros ou falhas do revestimento na interface metal/filme/solução, os filmes constituídos por PIC e expostos a um meio corrosivo produzem reações de oxirredução que tendem a realizar a redução do PIC e conseqüentemente a oxidação do substrato metálico, formando óxidos protetores do metal. Além disso, ocorre a disponibilização de íons dopantes ( $I_{dop}^{z-}$ ) do PIC para o meio ácido, que dificultarão a ação do processo corrosivo sobre o metal, conforme Figura 12 [3, 7, 34 e 35].

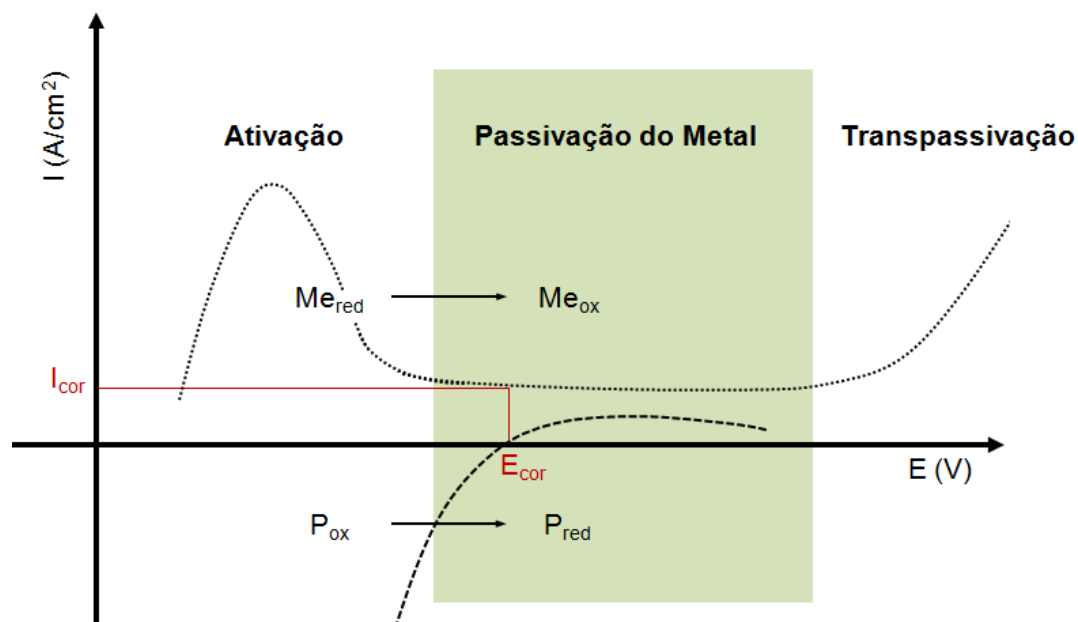
Figura 12 - Representação do início do mecanismo de proteção de um filme de PIC em contato com um metal oxidável.



**Fonte:** SILVA, R. S. 2011, 113p.

Para que ocorra a proteção anódica descrita, os potenciais de geração de par redox do sistema polímero/metal devem pertencer à faixa de valores de potenciais de passivação do metal (Figura 13), ou seja, a formação de óxidos metálicos deve ocorrer em valores de potencial em que estes sejam estáveis e, portanto, passivantes [7, 14, 17, 35 e 36].

Figura 13 - Representação da polarização do sistema metal/PIC com a presença de par redox na região de passivação do metal.



Fonte: MENEGUZZI, A. 2000, 141p. (adaptação)

A aplicação de um revestimento orgânico à base de PIC sem a presença de falhas pode atuar como uma 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 barreira, observada na Figura 2 [3, 7, 14 e 21].

### 3.3.1 Proteção de metal passível coberto por PIC

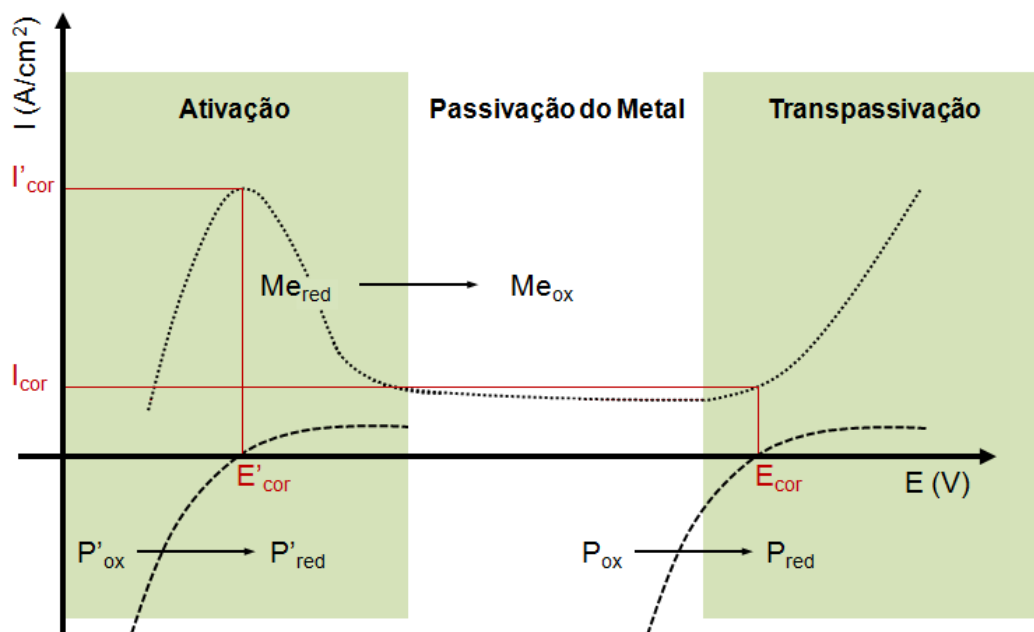
Conforme citado, os filmes constituídos de PIC possuem a capacidade de proteger o substrato metálico mesmo contendo falhas (poros, fissuras, trincas, etc.) no revestimento. Este fenômeno é possível devido à capacidade do PIC em estender o domínio da passividade do metal às regiões sem cobertura, porém próximas ao filme polimérico. Portanto, o PIC tem a capacidade de manter ou regenerar a camada de óxidos passivantes, ou seja, manter o potencial de passivação do metal. [6, 35 e 37].

O mecanismo de formação de óxidos protetores em metal passivável coberto por um filme de PIC tem início a partir da transferência dos elétrons (reações de oxidação-redução) entre o sistema metal/polímero, e a proteção contra a corrosão está condicionada à existência de carga no PIC, ou seja, durante o período em que o PIC estiver parcialmente oxidado (carregado) até o período da descarga completa (100% redução) [14]. Portanto, a proteção contra a corrosão produzida pelo PIC ocorrerá 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 de PIC não poderá apresentar potencial de formação de par redox abaixo da região de passivação ou acima, conhecida como região de transpassivação, onde ocorre a evolução do oxigênio e, conseqüentemente a destruição da camada de óxidos protetores produzidos na passivação do metal [14, 33 e 35].

### 3.3.2 Falha na proteção do metal passivável ou não passivável

Há situações que impossibilitam a aplicação de revestimentos à base de PIC ativos na proteção contra a corrosão. Um deles é quando o metal não é passivável nas condições a que for exposto (eletrodo, pH, eletrólito, concentração de oxigênio, etc.), impossibilitando a formação da camada de óxidos protetores passivantes.

Outra situação ocorre quando os potenciais que indicam a presença de par redox do PIC encontram-se em valores de potencial menores ou maiores ( $E'_{cor}$  e  $E_{cor}$ ) que a região de passivação do metal conforme Figura 14: em zonas de oxidação ( $E'_{cor}$ ) (região de destruição dos óxidos protetores) e transpassivação ( $E_{cor}$ ) do metal 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 [7, 14, 35 e 38].



Fonte: MENEGUZZI, A. 2000, 141p. (adaptação)

### 3.4 ELETROSSÍNTESE DOS PIC'S SOBRE METAIS OXIDÁVEIS

Na síntese eletroquímica o monômero é oxidado em uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), em um eletrólito adequado, pela aplicação de um potencial ou de uma intensidade de corrente suficiente para produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero [14].

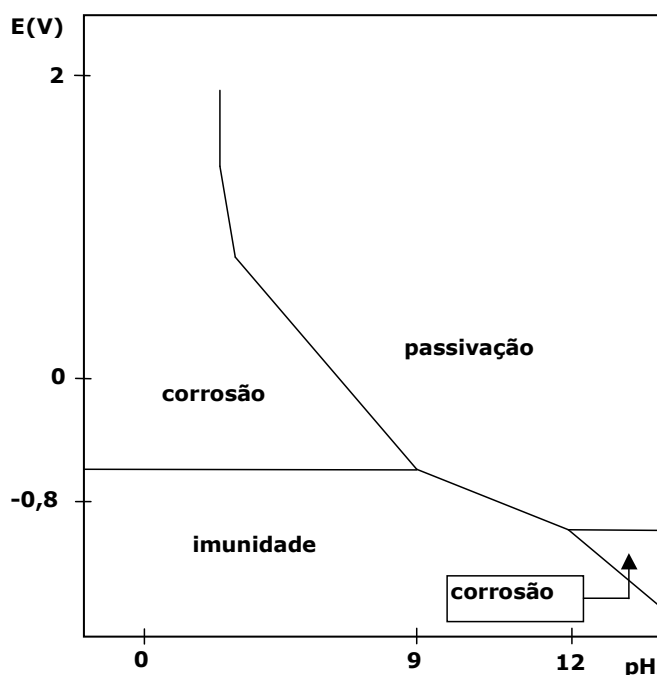
Portanto, embora seja relativamente simples realizar eletrossíntese dos PIC sobre eletrodos inertes, as possibilidades de obtenção eletroquímica de filmes destes compostos sobre metais oxidáveis como Fe, Al, Zn, apresentam dificuldades adicionais, pois normalmente na região de potenciais onde ocorre a oxidação dos monômeros, acontece também a dissolução (oxidação) do metal e nesta competição de reações, a dissolução do metal se torna o fenômeno preponderante. Nesses casos, tem-se como alternativa escolher um eletrólito onde o metal se apresente passivo numa faixa de potenciais igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero ou optar por um eletrólito que iniba a dissolução do metal. [10 e 14].

### 3.4.1 PIC protegendo o ferro

Como pode ser visto no diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/H<sub>2</sub>O, Figura 15, o ferro forma uma camada de óxidos termodinamicamente estáveis e passivantes para praticamente todo o domínio de pH em valores dados de potencial E. Isto é, o ferro apresenta uma grande região de passivação termodinamicamente estável para pH acima de 3 [14 e 39].

Se o revestimento à base de PIC possuir um potencial de par redox maior que o potencial exigido para a formação da camada de óxidos passivantes no pH do meio utilizado, o PIC irá preservar esta camada de óxidos, protegendo o metal.

Figura 15 - Circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do Fe em água.



Fonte: POURBAIX, 1974.

Outros fatores também contribuem para uma proteção contra a corrosão. Neste caso, tanto os PIC's como os filmes isolantes apresentam parâmetros que devem ser observados: aderência do PIC sobre o substrato; estrutura morfológica do filme (compacidade, homogeneidade, espessura, etc.), que poderá proporcionar um

efeito barreira, isolando o substrato metálico do meio agressivo; estrutura do monômero, já que a maioria dos compostos que oferecem boas propriedades anti-corrosivas são moléculas aromáticas contendo um ou mais hetero-átomos, como a maioria dos monômeros normalmente utilizados na formação de filmes de PIC (pirrol, anilina, tiofeno, naftilaminas substituídas). Neste caso o mecanismo de proteção aceito é a adsorção do produto e a complexação da superfície metálica. Estes fenômenos alteram as propriedades redox da superfície metálica, a isolam da solução e retardam as reações de transferência eletrônica [14].

### **3.4.2 PICs como substitutos da fosfatização**

A fosfatização é um tratamento químico de conversão que se realiza pela imersão das peças (de ferro, aço, alumínio, etc.), desengraxadas, em uma solução de fosfatos de zinco, ferro ou manganês. Durante o processo, a superfície das peças se recobre de uma película de fosfatos dos metais citados, que possui uma elevada resistência intrínseca à corrosão e oferece uma base aderente para pintura praticamente inigualável, pois a película cristalina formada está perfeitamente ancorada no metal base, impedindo seu destacamento posterior [40]

Devido as suas qualidades, o processo de fosfatização é uma das técnicas mais apropriadas para o tratamento de superfície dos metais na prática industrial, porém a fosfatização convencional induz a sérios impactos ao ambiente, pois uma grande quantidade de efluentes incluindo a borra e águas de lavagens são produzidas durante o processamento. Além disso, o desempenho é realmente bom quando associado à cromatização. Com o intuito de reduzir a carga ecológica e realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos a fim de substituir o processo de fosfatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso nos pré-tratamentos [40 e 49].

Dentre as pesquisas atuais, têm-se estudos com a utilização de pré-tratamentos com nanocerâmicos investigando o desempenho de revestimentos formados por camadas de conversão obtidas através de ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/titânio em aço carbono SAE1006 como preparação para recebimento de revestimentos orgânicos [41].

O desempenho com o uso de silanos também tem sido estudado na proteção contra a corrosão. Nesse sentido, tem-se desenvolvido estudos de obtenção de camadas duplas de diferentes monossilanos e suas combinações entre si e entre dois diferentes revestimentos [42]

Além disso, pesquisadores tem estudado a utilização de PIC com o objetivo de promover a proteção anódica do aço. Esses estudos tem sido desenvolvidos com diferentes monômeros, como por exemplo, anilina, 5-amino-1-naftol, pirrol, *o*-anisidine. Quanto à metodologia de síntese do PIC tem-se estudado tanto a síntese química quanto eletroquímica. [10, 17, 29, 35, 43, 44, 50, 51 e 52].

### 3.5 TINTAS PARA RECOBRIMENTO FINAL

De todas as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de tintas ou de sistemas de pintura é uma das mais empregadas. Dentre as vantagens, apresenta a facilidade de aplicação e de manutenção e relação de custo-benefício atraente. Além disso, apresenta uma série de propriedades como: finalidade estética, auxílio na segurança industrial, impedir a incrustação de micro-organismos marinhos em cascos de embarcações, diminuir a rugosidade superficial, etc. [1].

Apesar da pintura ser uma técnica bastante antiga, o grande avanço tecnológico das tintas só ocorreu no século passado, em decorrência de desenvolvimento de novos polímeros (resinas). Os constituintes fundamentais de uma tinta líquida são veículo fixo, pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos [1].

Veículo fixo: é o constituinte ligante ou aglomerante das partículas de pigmento e o responsável direto pela continuidade e formação da película de tinta. Como consequência, responde pela maioria das propriedades físico-químicas da mesma. Em geral, o veículo fixo é constituído por um ou mais tipos de resina, que na sua maioria são de natureza orgânica. Portanto, as características das tintas costumam depender muito dos tipos de resina empregadas.

Solventes: são substâncias puras empregadas na solubilização da resina e no controle de viscosidade. Dentre o grande número de solventes utilizados na indústria, podem-se citar os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, ésteres, alcoóis, cetonas, glicóis, água, etc.



Aditivos: são compostos empregados em pequenas concentrações com o objetivo de conferir à tinta determinadas características. Dentre os aditivos mais comuns, têm-se os secantes, antisedimentantes, antinata, plastificantes, nivelantes, antiespumantes, antifungos, agentes tixotrópicos.

Pigmentos: são partículas sólidas, finas, insolúveis no veículo fixo, utilizados para se obter, entre outros objetivos, proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película.

No presente trabalho, serão testados alguns veículos fixos (resinas) como cobertura final, após obtenção dos *primers* de filmes de PIC.

### **3.5.1 Nitrocelulósica**

São resinas que formam película por evaporação do solvente e são obtidas pela reação do ácido nítrico, em presença de ácido sulfúrico, com celulose. As tintas à base de nitrocelulose possuem secagem muito rápida (três a cinco minutos) e por isso são empregadas na repintura de automóveis, pintura de objetos industriais e outros [1].

### **3.5.2 Poliuretânica**

Os poliuretanos são polímeros obtidos a partir da reação de compostos poli-hidroxilados (polióis) com poli-isocianatos. As tintas de poliuretano, a exemplo das tintas epóxi, são fornecidas em dois componentes (A e B). Normalmente, o componente A contém a resina poli-hidroxilada (poliéster ou acrílica) e o componente B (agente de cura) contém o poli-isocianato alifático ou aromático. Essas tintas caracterizam-se pelas excelentes propriedades anticorrosivas, em meios de alta agressividade, bem como por suas notáveis propriedades físicas de película, como dureza, resistência à abrasão, etc.

As tintas de poliuretano alifático apresentam excelente resistência aos raios ultravioleta, caracterizando-se como tintas de acabamento que apresentam melhor

retenção de cor e brilho quando expostas ao intemperismo natural. As tintas de poliuretano aromático são mais indicadas para ambientes internos. As tintas poliuretano monocomponente são produtos que reagem com a umidade do ar para dar origem à formação de película e tem sido mais aplicadas em tintas de fundo, principalmente pigmentadas com zinco e em combinação com resinas betuminosas [1].

### **3.5.3 Epoxídica**

As resinas epóxi ou epoxídicas são um dos mais importantes veículos com que se conta atualmente para um efetivo combate aos problemas de corrosão. Essa importância é derivada de suas boas propriedades de aderência e de resistência química, além de alta resistência à abrasão e ao impacto.

Nos sistemas de dois componentes, a formação do polímero entrecruzado é devida à reação entre a resina epóxi e um agente endurecedor ou agente de cura que também é uma resina. As resinas epoxídicas curadas com aminas ou poliaminas são, em geral, produtos que apresentam melhor resistência a substâncias químicas (álcalis, ácidos, solventes) do que aquelas curadas com poliamidas. Já as tintas epoxídicas curadas com poliamidas apresentam melhor resistência à água e ambientes úmidos do que aquelas curadas com poliaminas, além de serem mais flexíveis.

Como características gerais, as tintas epoxídicas de dois ou mais componentes apresentam excelentes propriedades mecânicas como dureza, resistência à abrasão e ao impacto. Podem ser empregadas como tintas de fundo, intermediária e de acabamento quando se deseja alta resistência à corrosão em meios agressivos. Porém, quando expostas ao intemperismo natural, as tintas epoxídicas apresentam fraca resistência aos raios ultravioletas, perdendo brilho e cor muito rapidamente [1].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Monômero

Para a eletrossíntese dos filmes foram utilizados os monômeros 5-amino-1-naftol 97%, Aldrich e Anilina 99%, Nuclear, sem prévia purificação.

#### 4.1.2 Eletrólito

Foram usados  $\text{KNO}_3$  P.A. Nuclear e álcool etílico 99,5% CRQ. A solução eletrolítica foi preparada em água deionizada. Como alcalinizante, foi utilizada solução saturada de KOH, para ajustar o eletrólito ao pH 9.

#### 4.1.3 Eletrodos

Para obtenção dos *primers* de PAN e PANi, foi utilizado um sistema constituído de uma célula com quatro eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, dois eletrodos auxiliares (cátodo) e um eletrodo de referência.

Os eletrodos de trabalho foram placas de aço carbono (SAE 1006) de 1 x 20 x 45 mm e 1 x 75 x 140 mm. Como eletrodos auxiliares, utilizaram-se placas de aço inoxidável 316L comercial. O eletrodo de referência usado foi de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) Analion.

Para estudo do comportamento eletroquímico dos filmes obtidos, o sistema foi constituído de uma célula de 3 eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET) que é o aço

com o revestimento, o contra-eletrodo (CE) de fio de platina (99,99 % Pt) e o eletrodo de referência (ER) de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) Analion.

#### **4.1.4 Desengraxante**

As amostras de aço SAE 1006 passaram pelo processo de desengraxe alcalino, com uso do detergente comercial Saloclean 619L 5% a 55 °C.

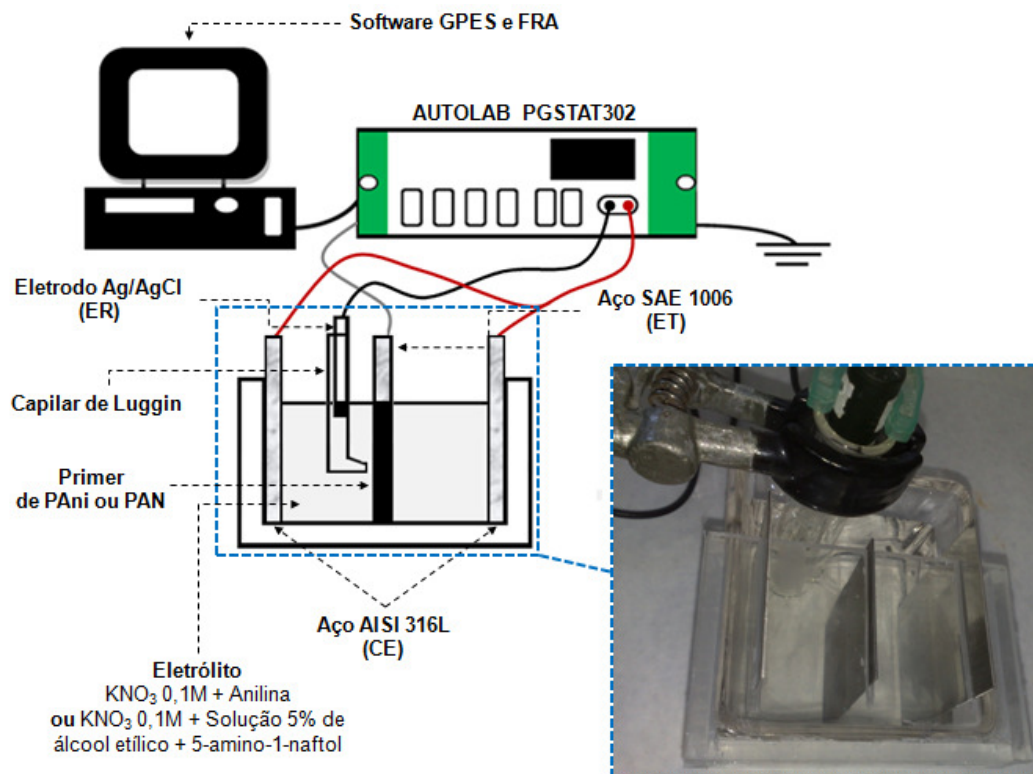
## **4.2 EQUIPAMENTO ELETROQUÍMICO**

Para sintetizar os filmes poliméricos e estudar o comportamento eletroquímico dos filmes obtidos, foi utilizado o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 Ecochemie. As técnicas eletroquímicas utilizadas no AUTOLAB para obtenção e caracterização dos filmes poliméricos foram as seguintes: voltametria cíclica (VC), potencial constante (PC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP). Os resultados foram tratados com o auxílio de dois softwares:

- Software GPES para ensaios de VC, PC, PP.
- Software FRA para ensaios de EIE.

As Figuras 16 e 17 a seguir ilustram os ensaios de obtenção dos filmes de PAN e PANi e os ensaios de EIE e PP.

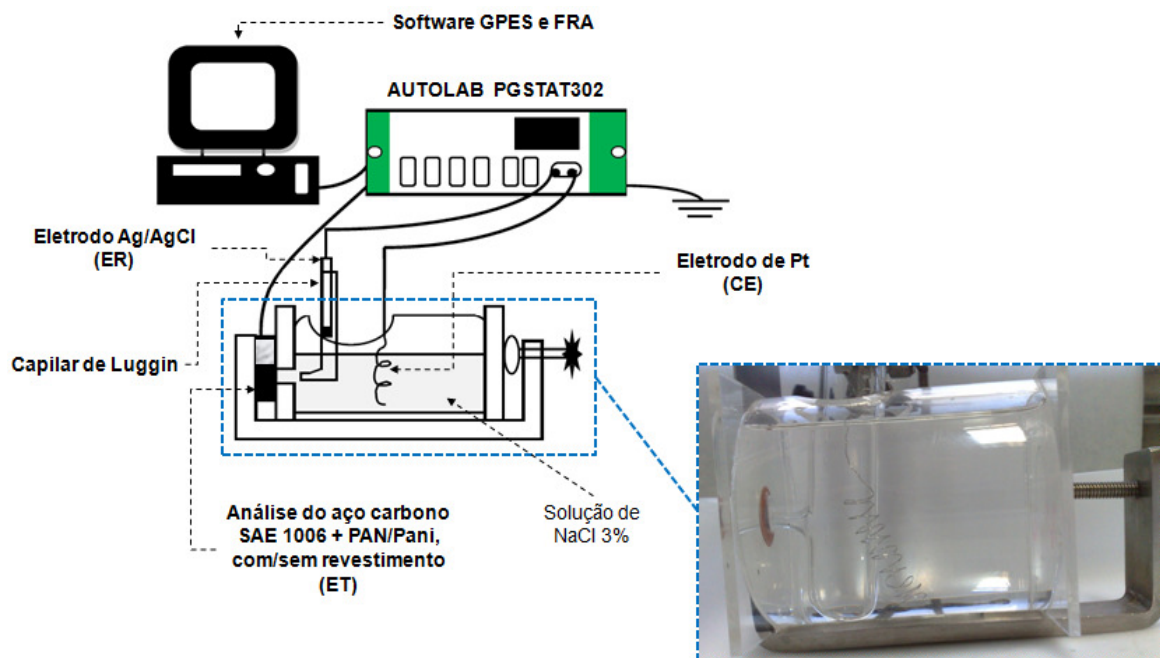
Figura 16 - Ilustração do sistema eletroquímico utilizado para obtenção dos filmes PIC de PANi e PAN.



Fonte: SILVA, R. S. 2011, 113p. (adaptação)

Na Figura 16 acima pode-se observar a ilustração do experimento de obtenção dos filmes de PAN e PANi via eletrossíntese por VC e PC, bem como a célula eletroquímica utilizada para esses ensaios.

Figura 17 - Ilustração do sistema eletroquímico utilizado para ensaios de EIE e PP dos filmes PIC de PANi e PAN com e sem revestimento.



Fonte: SILVA, R. S. 2011, 113p. (adaptação)

Na Figura 17 tem-se a ilustração esquemática dos ensaios de EIE e PP dos filmes PAN e PANi. Também se tem a visualização da célula eletroquímica utilizada para tais experimentos.

### 4.3 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE METÁLICA

Para o presente estudo, foram utilizados substratos metálicos constituídos de chapas de aço carbono SAE 1006 laminadas a frio. Apresentavam-se sem a formação de carepa, apenas com óleo protetor para impedir a presença inicial de processo corrosivo. Assim, os corpos de prova não necessitaram passar pelo processo de decapagem. Porém, fez-se necessário o desengraxe para remoção do óleo protetivo.

### **4.3.1 Desengraxe da superfície**

O objetivo desse procedimento é a limpeza das amostras de aço carbono, removendo óleos, graxas e outros contaminantes, de modo a obter corpos de prova livres de quaisquer impurezas, estando aptos para receber um tratamento posterior.

O pré-tratamento dos corpos de prova consistiu, primeiramente, em fazer o desengraxe das amostras com a solução de Soloclean 619L, em concentração de 5 % m/V a uma temperatura de 55 °C por um período de 15 minutos. Posteriormente, os corpos de prova foram enxaguados com jatos de água deionizada para remoção do desengraxante/impurezas e finalmente passaram pelo processo de secagem com jato de ar a temperatura aproximada de 60 °C.

Após esse pré-tratamento, os corpos de prova de aço carbono SAE 1006 ficaram livres de impurezas e foram destinados ao processo de eletrossíntese de filmes de PIC.

## **4.4 OBTENÇÃO DO FILME DE PIC**

### **4.4.1 Voltametria cíclica**

Na VC, é feita uma varredura linear de potencial, de um valor E1 até E2 numa velocidade v. Quando o potencial E2 é alcançado, o sentido da varredura é invertido, geralmente na mesma taxa, até alcançar o potencial inicial E1. Para o caso específico do uso da VC no estudo da formação de camadas passivantes sobre um metal, se observa que, inicialmente, durante a varredura de potencial, a corrente aumenta quando o filme passivante está crescendo, e então cai rapidamente quando o metal passiva. Dependendo da reversibilidade química do sistema, a camada passivante pode ser totalmente, parcialmente, ou não pode ser removida da superfície do eletrodo quando a varredura é invertida.

Portanto, neste trabalho a VC foi utilizada primeiramente para determinar a faixa de potencial em que o ET é passivo no meio eletrolítico. Em seguida, obteve-se

filmes poliméricos de PAN e PANi através da VC varrendo o potencial na faixa de potenciais onde o eletrodo era passivo, 0,0 à 1,2 V<sub>Ag/AgCl</sub> por 10 e 20 ciclos com velocidade de 20 mV/s.

#### 4.4.2 Potencial constante

A formação de filmes de PAN e PANi pode ser realizada a partir de uma densidade de corrente constante, bem como a partir de um PC. Para isso a escolha do potencial foi baseada na resposta da VC no intervalo onde o eletrólito passivava o metal base. Assim, determinou-se manter o PC em 0,9 V<sub>Ag/AgCl</sub> e variou-se o tempo em 10, 20 e 40 minutos.

#### 4.4.3 Revestimento com tinta

Amostras com *primer* de PAN e PANi foram testadas contra a corrosão sem revestimento e com revestimento com tinta. As amostras que receberam pintura foram revestidas com tintas nitrocelulósica, poliuretânica e epoxídica. São elas KLUX6164, 16PU130 e 23 EP 278, respectivamente.

As tintas foram fornecidas pela Killing S.A. Tintas e Adesivos, que também foi responsável pelo processo de pintura das amostras, realizada por aspersão. Para a escolha das tintas, optou-se por comparar o comportamento da tinta nitrocelulósica, que forma filme pela simples evaporação do solvente, com as tintas epoxídica e poliuretânica, que são resinas que reagem com hidroxilas e aminas produzindo uma adesão química entre o PIC e a tinta, o que deve melhorar a aderência.



## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PIC

### 4.5.1 Eletroatividade

Os ensaios de eletroatividade têm por objetivo verificar se os filmes de PIC possuem tal característica, e portanto, apresentam condutividade. Esse parâmetro é verificado pela presença de pares redox quando o filme é exposto a um determinado eletrólito e sofre varredura de potencial.

Portanto, com o objetivo de estudar o comportamento eletroativo dos PIC's em diferentes eletrólitos, filmes de PAN e PANi foram obtidos sobre platina através de PC de 0,9  $V_{Ag/AgCl}$  durante 20 minutos. Em seguida, os filmes poliméricos foram ciclados (VC) entre 0,1 e 1,1  $V_{Ag/AgCl}$  nas velocidades de 20, 50, 100 e 200 mV/s em diferentes meios eletrolíticos. São eles, soluções de  $KNO_3$  0,1 M, NaCl 3,0 %, HCl 1,0 M e  $H_2SO_4$  2,0 M.

### 4.5.2 Espectroscopia de infravermelho

O espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de marca Perkin Elmer foi usado para identificação da composição dos filmes de PAN e PANi formados. Os espectros foram obtidos a partir da dissolução com tetrahidrofurano (THF) de marca Merck de uma amostra sólida de um filme formado sobre aço carbono.

### 4.5.3 Espectroscopia Raman

Para auxiliar na identificação da composição dos filmes de PIC juntamente com a espectroscopia de infravermelho, utilizou-se um aparelho Raman Jobin-Ivon HR800 acoplado a um microscópio Olympus com excitação de laser de He-Ne

(632,8 nm) com potência de 20 W, equipado de um detector multicanal. A vantagem essencial da detecção multicanal é a rapidez de gravação de uma raia espectral e a possibilidade de melhorar a relação sinal/ruído realizando-se varreduras repetitivas.

#### **4.5.4 Morfologia**

A morfologia dos filmes poliméricos obtidos por eletrossíntese foi investigada por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL 5800 no Centro de Microscopia Eletrônica - UFRGS. Para os estudos de MEV, amostras de aço carbono SAE 1006 1 x 20 x 45 mm foram lixadas segundo a sequência de lixas de 160 a 1200 mesh e polidas com alumina 1  $\mu\text{m}$  antes de receber os filmes poliméricos, para se obter uma superfície de síntese especular que permitisse uma melhor interpretação das imagens.

#### **4.5.5 Polarização potenciodinâmica**

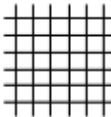




A partir do ensaio de polarização potenciodinâmica (PP), obtém-se a curva de Tafel, que fornece, dentre outras informações, dados da taxa de corrosão bem como o potencial de corrosão. Os ensaios foram realizados utilizando-se o potenciostato Autolab PGSTAT 302 e software GPES em potencial de circuito aberto e a polarização foi conduzida em uma velocidade de 2 mV/s tanto para as amostras com PIC quanto para as amostras com PIC revestidas com tinta em meio NaCl 3%.

#### **4.5.6 Aderência**

O ensaio de aderência é utilizado para avaliar a aderência de tintas sobre o substrato, bem como entre as camadas.

De acordo com as normas ASTM D3359-09 e NBR 11003-09, a superfície pintada é submetida a cortes entrecruzados, penetrando até a base. Portanto, consiste em se cortar o filme 6 vezes em ângulo reto, aplicar uma fita adesiva, pressionar bem sobre os cortes, puxá-la rapidamente e avaliar a quantidade de filme arrancado segundo o código da Figura 18 a seguir:

Figura 18 - Demonstrativo visual do grau de aderência NBR 11003-09.

<b>Grau</b>	<b>Descrição da fita após destacá-la</b>	<b>Imagem</b>
<b>Gr<sub>0</sub></b>	Nenhuma área da película destacada	
<b>Gr<sub>1</sub></b>	Área da película destacada: cerca de 5% da área quadriculada	
<b>Gr<sub>2</sub></b>	Área da película destacada: cerca de 15% da área quadriculada	
<b>Gr<sub>3</sub></b>	Área da película destacada: cerca de 35% da área quadriculada	
<b>Gr<sub>4</sub></b>	Área da película destacada: cerca de 65% da área quadriculada	

Como pode ser visto na Figura 18, o grau de aderência varia de grau Gr<sub>0</sub> até grau Gr<sub>4</sub>.

O teste de aderência foi realizado nas amostras com PIC que receberam o recobrimento final com diferentes tintas.

#### **4.5.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

Realizaram-se ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica (PP) para avaliar a capacidade do filme polimérico de resistir à passagem de corrente elétrica quando em meio NaCl 3 %.

Os ensaios de EIE foram realizados utilizando-se o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 e o programa FRA em potencial de circuito aberto. O ensaio de EIE consistiu na aplicação de uma perturbação senoidal de amplitude (A.C.) de 5 mV com varredura de frequência de 100 KHz até 10 mHz. Como eletrólito foi utilizada solução de NaCl 3 % e como contra-eletródo, um fio de platina.

Para os ensaios de EIE das amostras com PIC, foram utilizadas como amostras de comparação corpo de prova apenas desengraxado (amostra branca) e corpo de prova fosfatizado. Para amostras que receberam posterior recobrimento, foram utilizadas como amostras de comparação corpos de prova fosfatizados e brancos com recobrimento.

As medidas de EIE para as amostras apenas com PIC, foram realizadas após 5 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h, 48 h e 72 h de imersão. Já as medidas de EIE para as amostras com PIC revestidas com tinta foram realizadas periodicamente até completar 1.416 horas de ensaio.

#### **4.5.8 Ensaios de corrosão acelerada**

O ensaio de névoa salina é realizado para obter informações de resistência comparativa à corrosão para amostras de metais e de metais revestidos, expostos a uma câmara de testes. Este ensaio simula condições de um ambiente corrosivo controlado, em que os corpos de prova são submetidos à corrosão acelerada em uma câmara fechada onde é pulverizada uma solução de cloreto de sódio 5 % em massa, em temperatura de  $35 \pm 2$  °C, com pH entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97 %. As amostras ensaiadas são posicionadas na câmara com ângulo de 15 a 30° em relação à vertical, seguindo a norma ASTM B117-09, NBR 8094-83, ISO 9227-06, e utilizando o equipamento Bass.

Os ensaios de corrosão acelerada em névoa salina foram realizados nos corpos de prova com o filmes de PAN ou PAni e posteriormente pintados com diferentes tintas. Para comparação, foram preparados corpos de prova brancos e também tratados com fosfato de zinco e posteriormente pintados. O período de exposição foi de 2.040 horas.

#### 4.5.9 Enferrujamento e Empolamento

O grau de enferrujamento é uma prática para avaliar o grau de ferrugem de superfícies de aço pintado. Essa análise é feita visualmente e atende as normas NBR 5770/84 e ASTM D 610-08.

O grau de empolamento é um método que utiliza padrões de referência fotográfica para avaliar o grau de formação de bolhas, seguindo as normas NBR 5841/74 e ASTM D 714-02.

Tabela 1 - Grau de Enferrujamento e Empolamento.

Enferrujamento	Grau de Enferrujamento	F0 até F5
Empolamento	Tamanho de bolha	T0 até T5
	Densidade de bolha	D0 até D5

**Fonte:** NBR 5770/84 e NBR 5841/74.

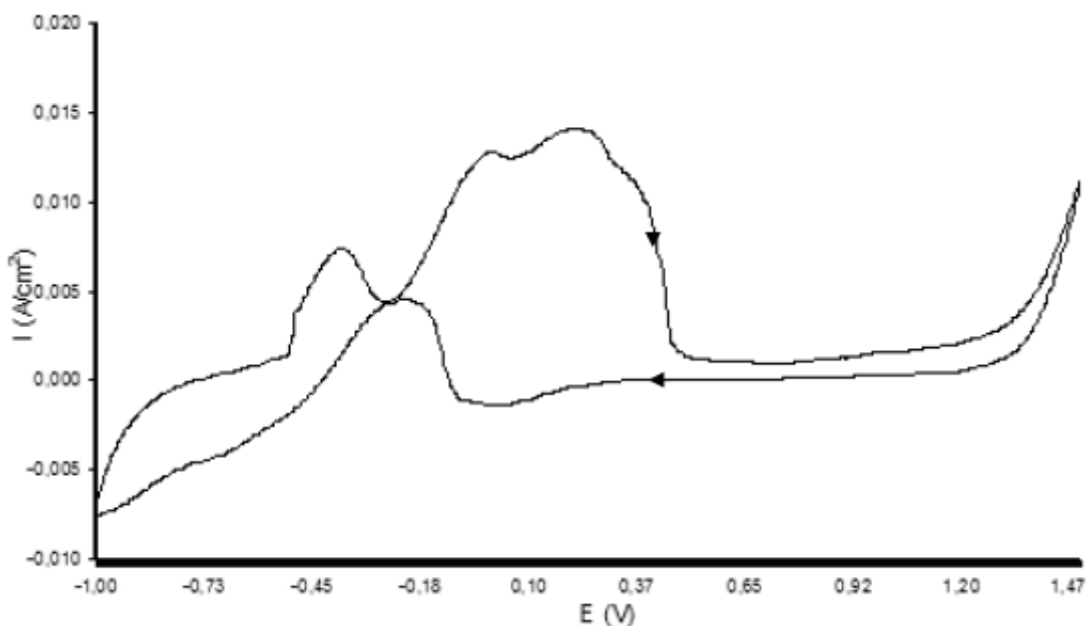
A partir da Tabela 1, observa-se que tanto o grau de enferrujamento quanto de empolamento, variam do menor grau, 0 (zero), até o maior grau, 5 (cinco).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO CARBONO

Com a finalidade de avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo de aço carbono SAE 1006 no eletrólito contendo  $\text{KNO}_3$  0,1 M e 5 % de uma solução de álcool etílico foi obtido o voltamograma de resposta à varredura de potencial entre -1 e +1,5  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  a 20 mV/s, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Voltamograma obtido do aço SAE 1006 em  $\text{KNO}_3$  0,1 M com 5 % de álcool etílico entre -1 e +1,5  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  a 20 mV/s.

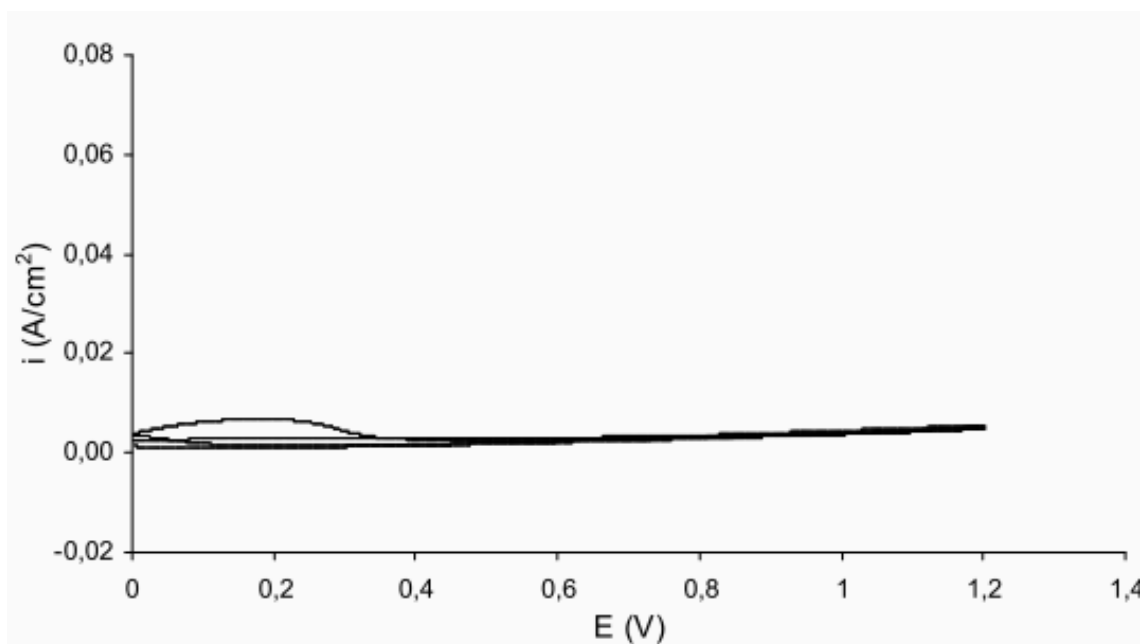


Iniciando a varredura em -1  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , o primeiro pico anódico indica a região onde o aço carbono encontra-se no estado ativo e portanto é dissolvido. A partir do potencial +0,5  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ocorre a passivação do metal com formação de uma camada de óxidos férricos. Aumentando o potencial, o aço continua passivo até aproximadamente +1,2  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , onde ocorre a transpassivação, com evolução de oxigênio.

Na varredura reversa a passivação do substrato se mantém até  $-0,1 V_{Ag/AgCl}$  aproximadamente, onde um novo pico anódico aparece, indicando a destruição do filme de óxido passivante.

Portanto, o aço carbono mostrou ser passivável na região entre  $0,0$  e  $+1,2 V_{Ag/AgCl}$  para a varredura de ida e entre  $+1,2$  e  $0,0 V_{Ag/AgCl}$  para o retorno da varredura. A Figura 20 comprova que nessa faixa de potencial, o substrato é passivável para o eletrólito usado ( $KNO_3$   $0,1M$  + 5% de álcool etílico).

Figura 20 - Voltamograma obtido em  $KNO_3$   $0,1 M$  com 5 % de álcool etílico entre  $0$  e  $+1,2 V_{Ag/AgCl}$  a  $20 mV/s$  em aço carbono SAE 1006.



Conforme descrito anteriormente, para que ocorra a proteção anódica os potenciais de geração de par redox do sistema polímero/metal devem 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 [14, 17 e 35].

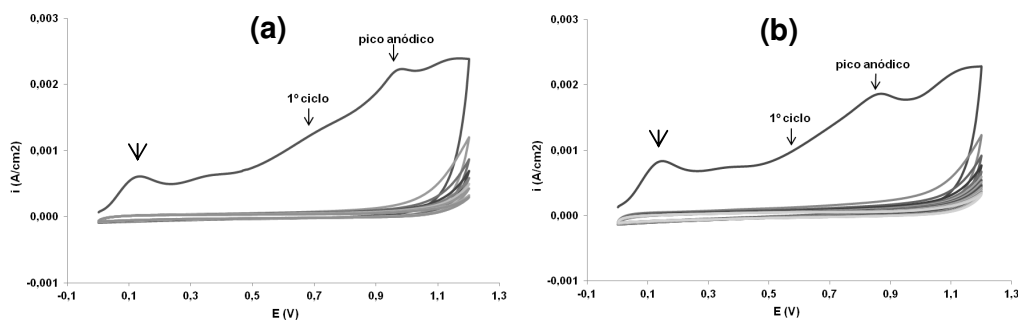
Portanto, a partir da Figura 20, determinou-se que a eletrossíntese do filme PIC terá que ser realizado em um potencial que esteja entre  $0,0$  e  $+1,2 V_{Ag/AgCl}$ .

## 5.2 ELETROSSÍNTESE DO FILME DE PAN

### 5.2.1 Eletrossíntese por voltametria cíclica

Para a obtenção dos *primers* de PAN, foram realizados 10 e 20 ciclos na faixa de potencial entre 0,0 e +1,2  $V_{Ag/AgCl}$  com velocidade de 20 mV/s. Nos voltamogramas que seguem na Figura 21, mostra-se o ciclo de formação do *primer* de PAN por VC de 10 e 20 ciclos respectivamente.

Figura 21 - Voltamograma cíclico da formação do PAN entre 0 e +1,2  $V_{Ag/AgCl}$ , com velocidade de 20 mV/s, sobre eletrodo de aço carbono com a) 10 ciclos b) 20 ciclos. Meio  $KNO_3$  0,1 M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05 %.



Conforme mostrado na Figura 21 a e b, na primeira varredura é observado um pico anódico em torno de +0,1  $V_{Ag/AgCl}$  que corresponde a passivação do aço e outro em +0,9  $V_{Ag/AgCl}$ , que corresponde à oxidação do monômero 5-amino-1-naftol. Este pico desaparece nos ciclos seguintes tanto para a voltametria de 10 quanto para a de 20 ciclos.

A redução da corrente ao longo dos ciclos confirma que há formação do filme de PAN sobre o metal base, que reduz a densidade de corrente que chega ao substrato devido ao aumento da espessura da camada formada.

Esses voltamogramas mostram que o filme de PAN formado provavelmente apresenta pouca condutividade, pois conforme se observa nas Figuras acima, não é possível observar a presença do par redox para esse sistema de eletrossíntese.

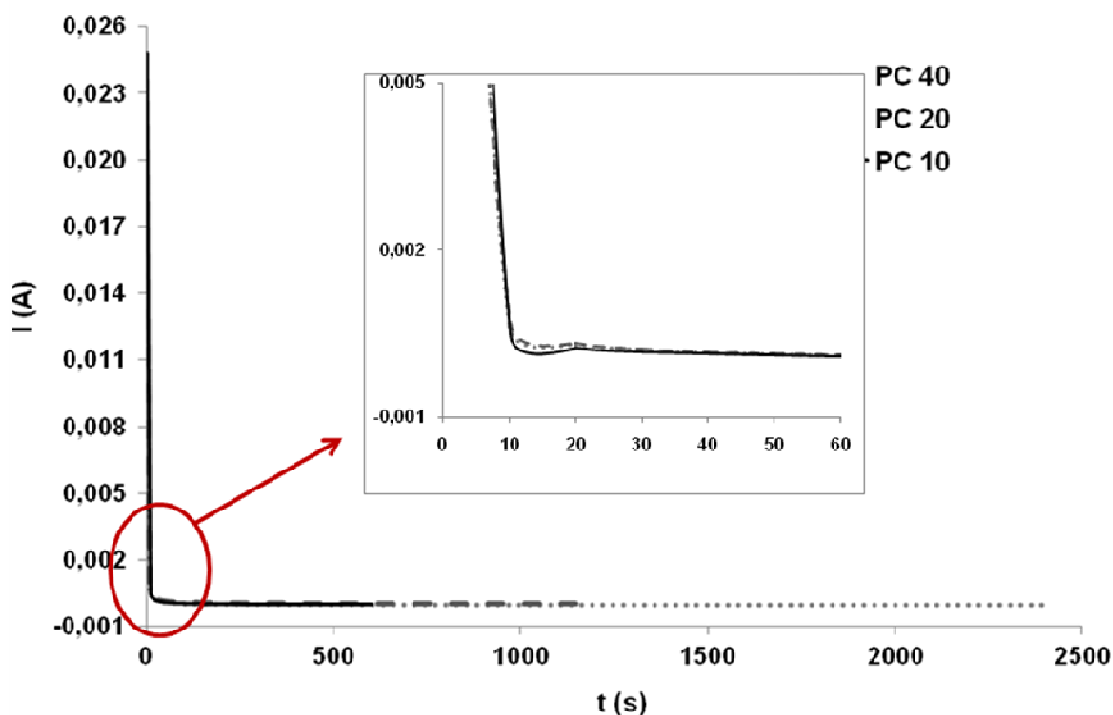


Os filmes condutores, conforme já descritos, quando expostos a um meio corrosivo, produzem reações de oxi-redução, tendendo a reduzir o filme do PIC e, conseqüentemente, oxidar o substrato metálico, formando óxidos protetores. Nesse caso, a Figura apresentaria o pico catódico de redução do PIC e pico anódico referente à oxidação do substrato metálico. Esse fenômeno não foi observado na eletrossíntese do filme de PAN.

## 5.2.2 Eletrossíntese por potencial constante

A eletrossíntese dos filmes de PAN via PC foi conduzida impondo-se um potencial de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante dez, vinte e quarenta minutos em meio de  $KNO_3$  0,1 M com adição de 5 % de uma solução contendo álcool etílico e o monômero de trabalho. A Figura 22 abaixo mostra as curvas cronoamperométricas obtidas.

Figura 22 - Curvas cronoamperométricas obtidas em meio  $KNO_3$  0,1 M + 5% de solução com álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05% a  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  por 10, 20 e 40 minutos.



A Figura 22 mostra a diminuição da corrente com o tempo. Nos primeiros instantes é observado um máximo de corrente na presença do monômero. Ao longo do tempo a corrente reduz devido à diminuição da oxidação e do trânsito de elétrons (i), possivelmente devido à formação e crescimento do *primer* de PAN. Esse comportamento é válido para as três amperometrias.

### **5.3 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PAN**

#### **5.3.1 Aparência dos filmes**

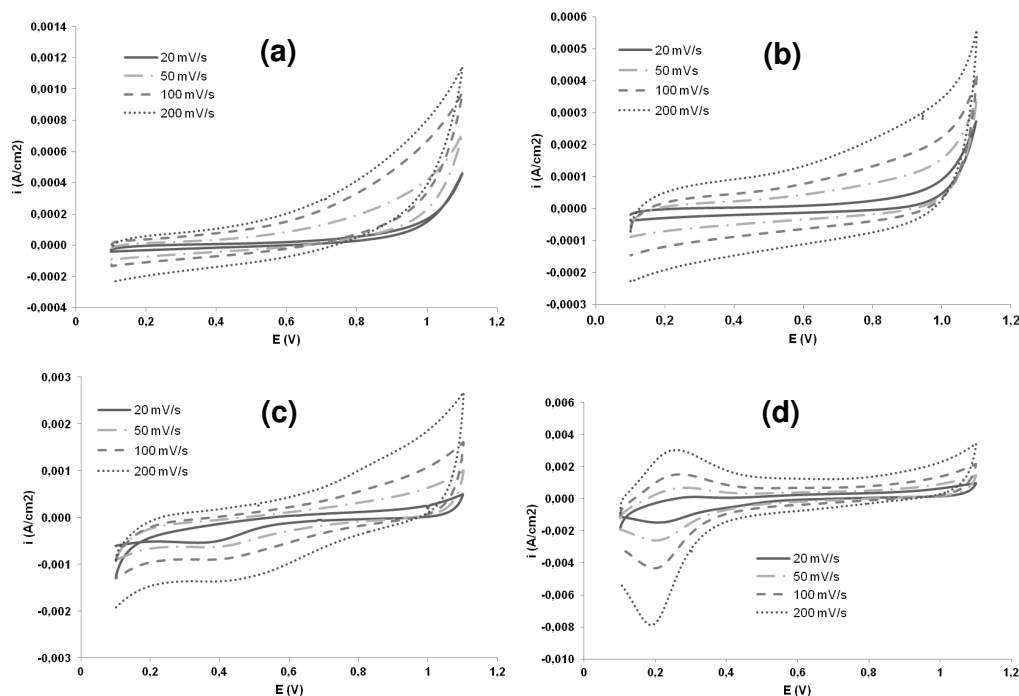
Tanto os filmes obtidos por VC quanto os obtidos em PC apresentaram uma coloração marrom de aspecto uniforme e homogêneo sobre o substrato.

#### **5.3.2 Eletroatividade**

As Figuras a seguir correspondem aos ensaios de eletroatividade do filme de PAN obtido sobre platina e testado em diferentes meios eletrolíticos com a finalidade de verificar a sua eletroatividade.

Para esse ensaio, os filmes PAN foram eletrossintetizados em solução  $\text{KNO}_3$  0,1M + 5% de solução álcool etílico e monômero 5-amino-1-naftol 0,05% sobre platina. A eletroatividade do filme PAN foi testado em diferentes meios, são eles,  $\text{KNO}_3$  0,1 M, NaCl 3 %, HCl 1,0 M e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M, conforme Figura 23 a seguir.

Figura 23 - Voltamograma da eletroatividade de um filme de PAN sintetizado sobre platina exposto ao meio a)  $\text{KNO}_3$  0,1 M, b) NaCl 3,0 % c) HCl 1,0 M d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M.



Conforme a Figura 23c, pode-se observar a partir dos voltamogramas que quando o filme de PAN é exposto em meio HCl 1,0 M ele apresenta um sistema redox, indicando que o filme é eletroativo, e portanto, condutor. Esse efeito também é observado na Figura 23d quando o filme de PAN é colocado em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M, apresentando um sistema redox bem evidente em  $+0,20/+0,25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , mostrando um possível comportamento de proteção do substrato metálico por um efeito de passivação, isto é proteção anódica.

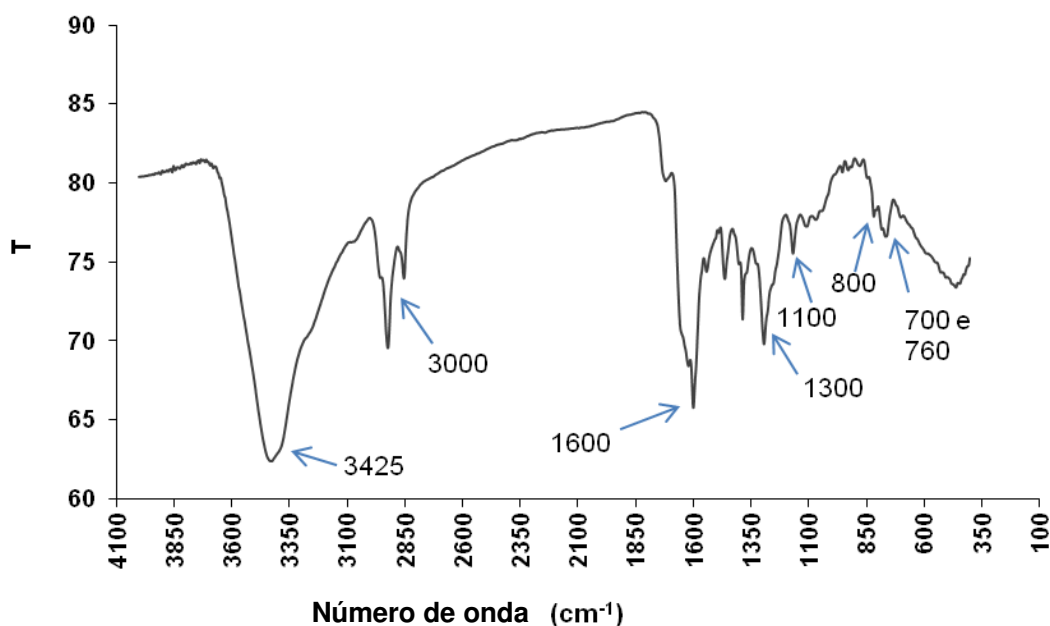
Esse comportamento se mostra na ordem de 10 vezes menor quando se faz voltametria em solução  $\text{KNO}_3$  0,1 M, e NaCl 3,0 %, mostrando portanto, uma baixa eletroatividade do *primer* de PAN nesses meios. Esse comportamento pode ser verificado nas Figuras 23a e 23b respectivamente.

Portanto, a partir dos voltamogramas acima, pode-se dizer que o filme de PAN tem sua eletroatividade aumentada à medida que o meio se torna mais ácido. Além disso, pode-se observar que o aumento da taxa de varredura de 20 para 200 mV/s, aumenta a eletroatividade do filme PAN [11 e 29].

### 5.3.3 Análise FTIR dos filmes

O espectro de FTIR de um filme de PAN formado sobre o substrato de aço carbono SAE 1006 em meio alcalino  $\text{KNO}_3$  0,1 M com 5 % de uma solução contendo álcool etílico e monômero 5-amino-1-naftol 0,05% é mostrado da Figura 24.

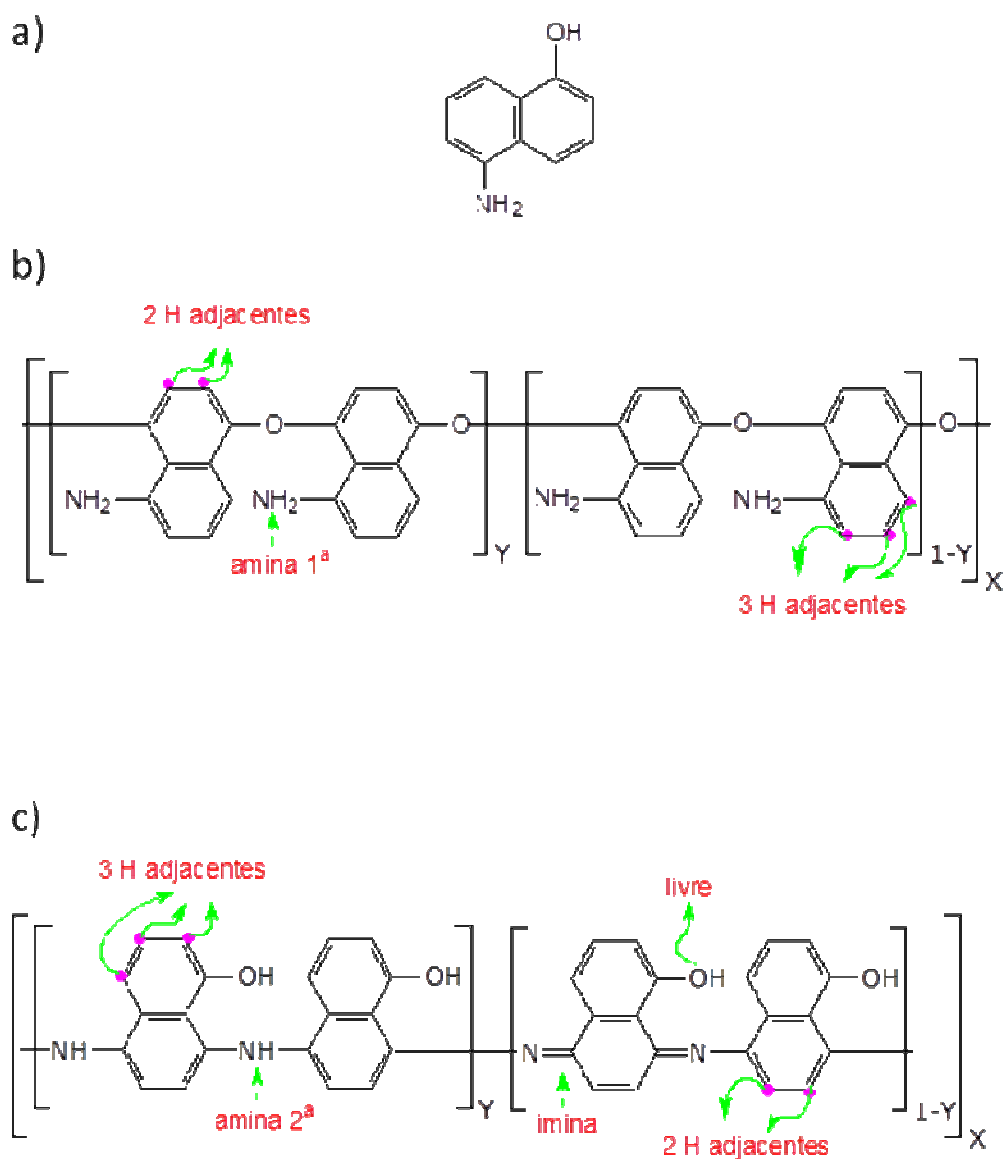
Figura 24 - Espectro de infravermelho do filme de PAN obtido sobre o aço carbono em  $\text{KNO}_3$  0,1 M + 5% de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05%.



O espectro de infravermelho do PAN mostra uma forte banda de absorção em  $3425 \text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza a presença de amina primária ( $-\text{NH}_2$ ), da hidroxila ( $-\text{OH}$ ) e também da imina ( $-\text{C}=\text{N}$ ). As bandas da região em  $3000 \text{ cm}^{-1}$  indicam a presença das ligações C-H. As bandas da região em  $1600 \text{ cm}^{-1}$  caracterizam as ligações do anel aromático. A região da banda em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada à presença de éter (C-O-C). A banda em  $1300 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-N da amina secundária aromática, sugerindo a polimerização pelo grupamento  $-\text{NH}_2$ . Os três hidrogênios adjacentes são percebidos nas bandas em 760 e 700  $\text{cm}^{-1}$  enquanto que a banda em  $800 \text{ cm}^{-1}$  corresponde aos dois hidrogênios adjacentes que só aparecem devido à polimerização [10,14 e 29].

A partir dos resultados obtidos pelo espectro de infravermelho, não é possível prever a forma como ocorreu a polimerização para o monômero 5-amino-1-naftol em meio alcalino. Há indícios da polimerização via grupamento  $-OH$ , mas a banda característica não é intensa. Assim como há bandas que podem ser relacionadas com os grupamentos  $-NH_2$  e  $-C=N-$ , há indícios de uma possível mistura entre a polimerização via grupamentos  $-OH$  e  $-NH_2$ . Esses comportamentos de polimerização podem ser verificados na Figura 25, que mostra as possíveis estruturas de polimerização do PAN.

Figura 25 - Estruturas de polimerização do monômero 5-amino-1-naftol.

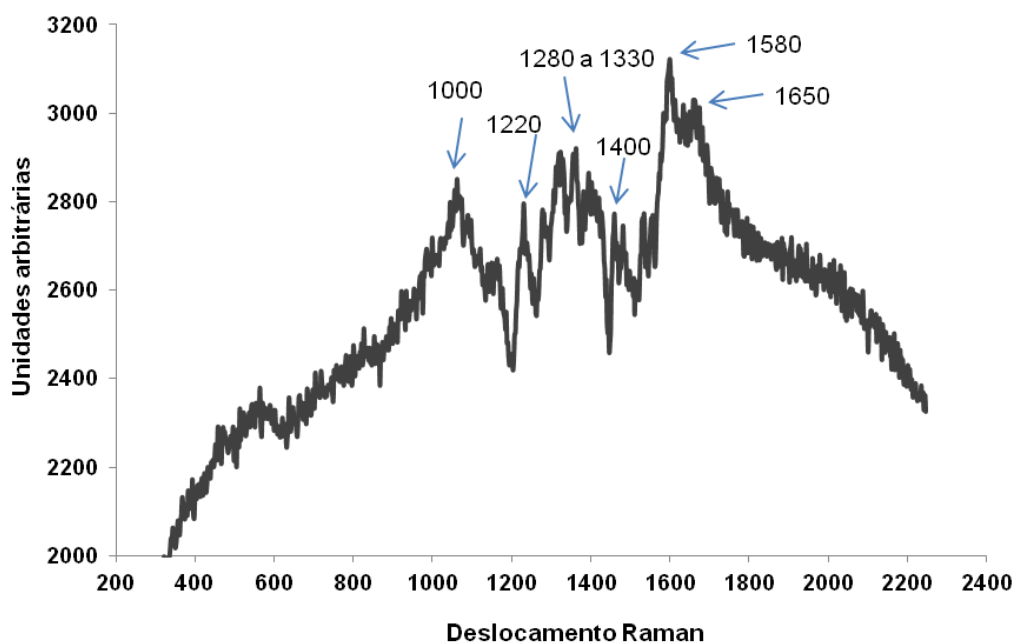


A Figura 25a mostra o monômero 5-amino-1-naftol. A Figura 25b traz a estrutura de polimerização via grupamento  $-OH$  com o grupamento imina  $-NH_2$  livre. A Figura 25c apresenta a estrutura de polimerização via grupamento  $-NH_2$ , enquanto o grupamento  $-OH$  fica livre. Os grupamentos livres do PAN podem ser utilizados para reagir com um revestimento orgânico posterior.

### 5.3.4 Análise Raman dos filmes

O espectro Raman de um filme de PAN formado sobre o substrato de aço carbono SAE 1006 em meio alcalino  $KNO_3$  0,1 M com 5 % de uma solução contendo álcool etílico e monômero 5-amino-1-naftol 0,05% é mostrado da Figura 26.

Figura 26 - Espectro Raman do filme de PAN obtido sobre eletrodo de aço carbono SAE 1006 em  $KNO_3$  0,1 M + 5 % de solução de álcool etílico e 5-amino-1-naftol 0,05%.



Na Figura 26 é possível observar bandas que podem ser relacionados com a análise FTIR do filme de PAN.

Há uma forte banda de absorção em  $1580\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza a ligação  $C=C$  do anel naftaleno. As bandas da região entre  $1280$  e  $1330\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à

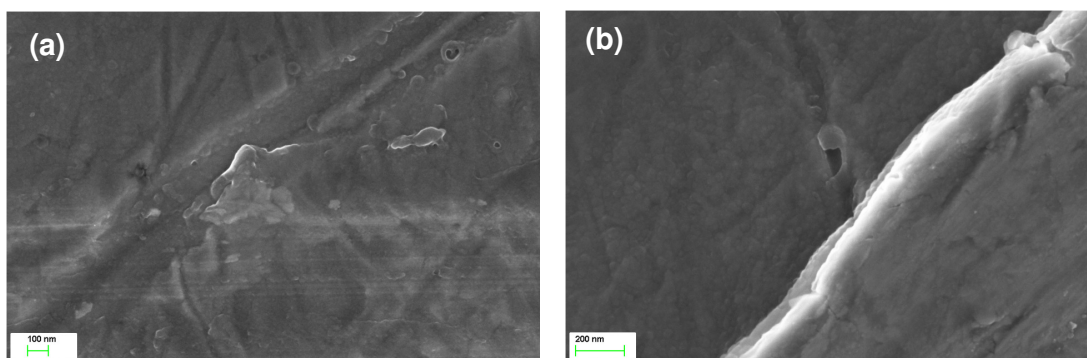
presença da imina (-C=N-) ou amina (-C-NH-), mostrando possível polimerização conforme Figura 24c. A banda da região  $1650\text{ cm}^{-1}$  corresponde a polimerização na posição *orto* do anel aromático simultaneamente com a formação de uma estrutura parecida com a PANi, conforme mostrado da Figura 24c. Porém, autores relataram que o pico em  $1642\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a ligações C-N-C em ressonância com anéis aromáticos [29].

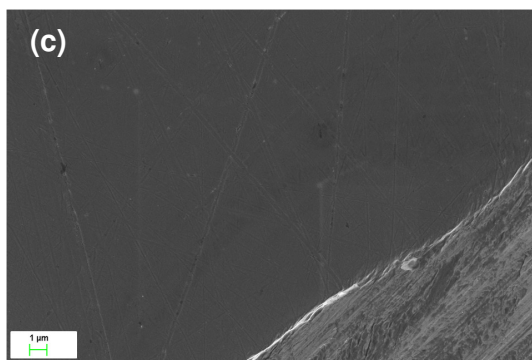
Portanto, a espectroscopia Raman evidencia polimerização via grupamento  $\text{-NH}_2$ .

### 5.3.5 Morfologia do *primer* de PAN

Para verificar a espessura, homogeneidade e compacidade dos filmes de PAN, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste caso, foram obtidas amostras realizando-se eletrossíntese de filme PAN sobre placa de aço polida, em PC de  $+0,9\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante 20 e 40 minutos. Em seguida, as amostras foram riscadas com agulha com o intuito de observar a espessura do filme de PIC. A Figura 27 traz as imagens de MEV.

Figura 27 - Imagem MEV de filme PAN obtido por eletrossíntese em PC de  $+0,9\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante a) 20 minutos, b e c) 40 minutos.





A partir da Figura 27a, nota-se que o filme de PAN quando obtido por eletrossíntese em PC de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  apresenta espessura menor de 100 nm.

A Figura 27b mostra a espessura do filme PAN quando obtido por eletrossíntese em PC de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante 40 minutos. Tem-se que a espessura apresenta-se em escala nanométrica bem como a Figura 27c. Portanto, embora o período de eletrossíntese tenha sido dobrado, a espessura não mostrou alteração significativa.

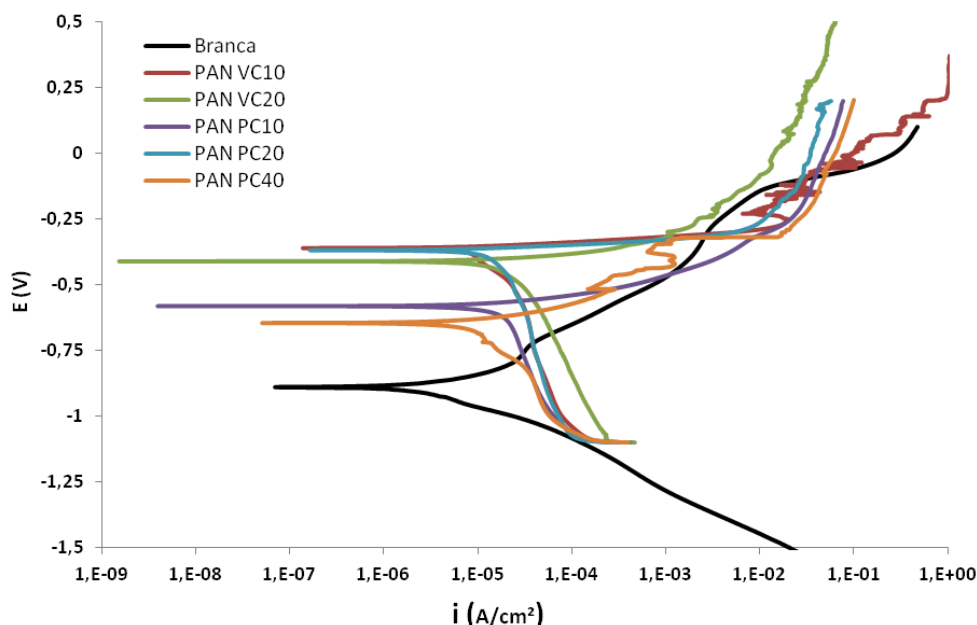
De acordo com a Figura 27a, é possível notar que o filme de PAN é homogêneo e compacto. Esse comportamento também é verificado nas demais imagens.

### 5.3.6 Polarização potenciodinâmica

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados para estudar o comportamento dos *primers* de PAN sobre o aço carbono em meio NaCl 3 %, Figura 28. Esse teste tem por objetivo determinar qual das metodologias empregadas para obtenção do filme de PAN mostra-se mais adequada para receber um posterior revestimento.



Figura 28 - Polarização potenciodinâmica para amostras de PAN obtidas através de VC, e PC, comparadas com a amostra branca sem *primer*, em meio NaCl 3 %.



De acordo com a Figura 28, pode-se observar que todos os filmes de PAN apresentaram um aumento no potencial de corrosão, assim sendo, oferecem um aumento na resistência a corrosão. Além disso, pode-se observar que as amostras que apresentaram melhores resultados com relação à elevação de potencial de corrosão foram as eletrossintetizadas em PC durante 20 minutos (PC20) e através de VC com 10 ciclos (VC10).

Portanto, como o processo de eletrossíntese via PC (PC20) é mais rápido que a VC (VC10) e, além disso, é mais fácil de controlar industrialmente, optou-se por escolher essa metodologia dentre as aqui estudadas como a mais apropriada para receber uma pintura final.

A Tabela 2 a seguir, corresponde ao ensaio de polarização potenciodinâmica em meio NaCl 3% para amostras com filmes PAN e amostra sem *primer*, apresentando a resistência a polarização e o potencial de corrosão

Tabela 2 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre PAN e amostras brancas.

<i>Primer</i>	<b>Resistência a Polarização, Rp (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Potencial de Corrosão, Ecorr (<math>V_{Ag/AgCl}</math>)</b>
PAN VC10	1,01E+03	-0,360
PAN VC20	8,83E+02	-0,410
PAN PC10	1,08E+03	-0,561
PAN PC20	8,71E+02	-0,368
PAN PC40	2,00E+03	-0,645
Branca		-0,890

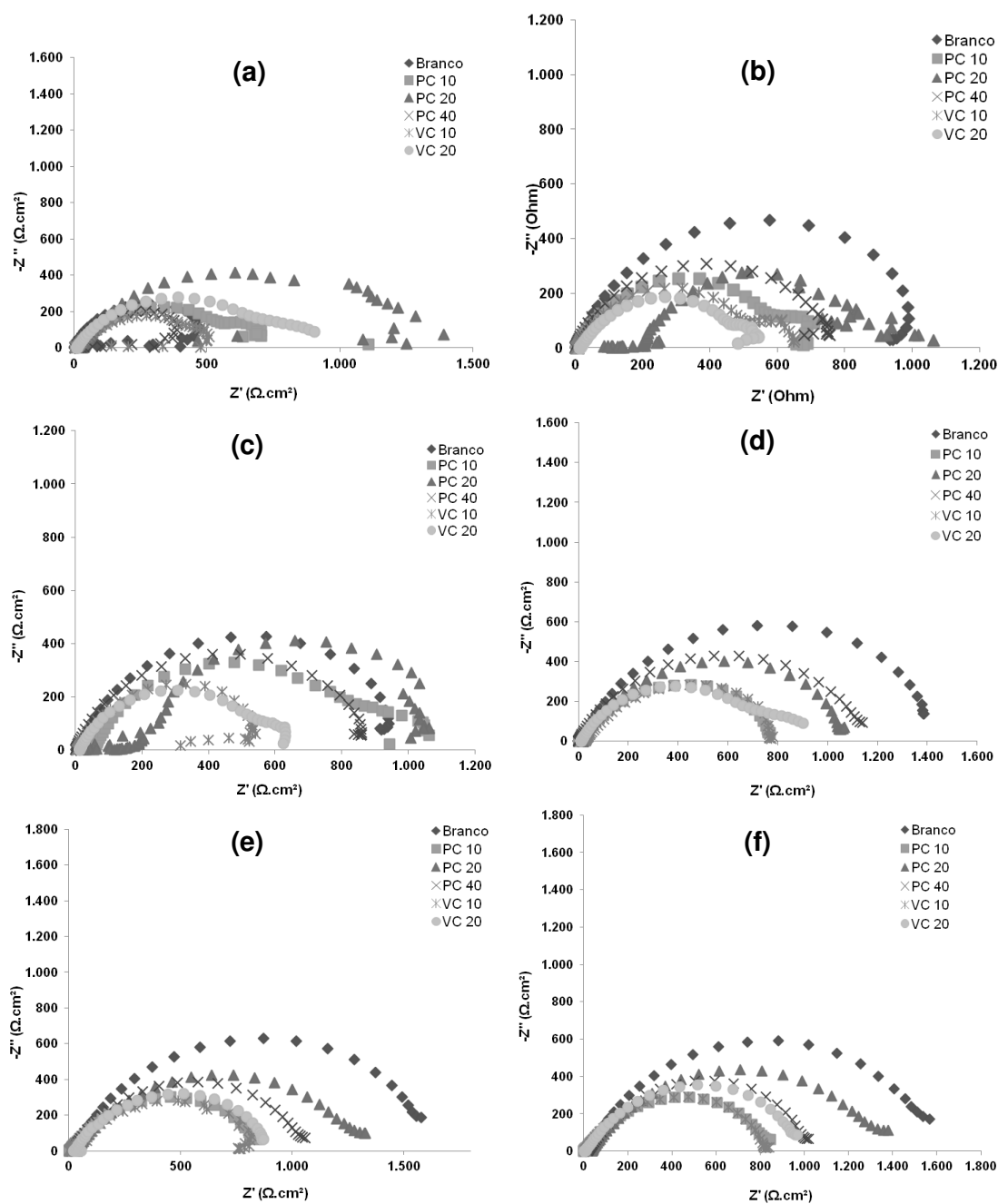
De acordo com a Tabela 2, nota-se que as mostras que apresentaram maior potencial de corrosão foram as amostras PAN VC10 e PAN PC20, com -0,360 e -0,368  $V_{Ag/AgCl}$ , respectivamente. Com relação a resistência à polarização, as amostras que apresentaram melhores resultados foram PAN PC40 e PAN PC10, com 2,00E+03 e 1,08E+03  $\Omega$  respectivamente. Observando a Tabela 2, vimos que a amostra que apresenta a melhor relação entre resistência à polarização e potencial de corrosão é a amostra eletrossintetizada via VC, PAN VC10, pois apresenta um potencial de corrosão de -0,360  $V_{Ag/AgCl}$  e uma resistência a polarização de 1,01E+03  $\Omega$ . Em seguida, outra amostra que apresenta boa relação entre esses dois parâmetros é a PAN PC20, com potencial de corrosão de -0,368  $V_{Ag/AgCl}$  e resistência a polarização de 8,71E+02  $\Omega$ .

Como a metodologia via PC é mais simples que a VC, optou-se pela escolha da amostra PAN PC20 como a mais adequada para receber posterior revestimento dentre as metodologias testadas.

### 5.3.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura abaixo apresenta os ensaios de EIE para os filmes de PAN, obtidos por VC com 10 e 20 ciclos e através de PC durante 10, 20 e 40 minutos.

Figura 29 - Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAN obtidas por VC de 10 e 20 ciclos e por PC 10, 20 e 40 minutos após a) 5 minutos b) 30 minutos c) 1 hora d) 24 horas e) 48 horas f) 72 horas de imersão em NaCl 3 %.



Observa-se pelas Figuras 29a, b, c, d, e, f, que para as amostras PC 40, VC 10 e VC 20, ocorre um aumento da resistência real desde o início do ensaio aos 5 min (Figura 29a). Esse aumento provavelmente ocorre devido à formação de produto de corrosão, pois esse comportamento também é percebido na amostra branca, sem revestimento. Para os filmes obtidos por PC 10, PC 20 e VC 20, observa-se primeiramente um decréscimo da resistência à passagem de corrente seguido de aumento. Dentre essas amostras, a que apresentou a melhor resposta na proteção contra a corrosão foi a PC 20, pois apresentou maior estabilidade do seu filme.

Com relação à propriedade protetora do *primer* PAN, não é possível detectá-la nos ensaios de EIE, pois como pode ser verificado nas Figuras acima, os filmes de óxido naturais da placa somente desengraxada (amostra branca) apresentam maior resistência à passagem de corrente elétrica do que as amostras com filme PAN. Esse fenômeno possivelmente é explicado devido à condutividade do filme do PIC. Uma vez que o filme é condutor, a sua resistência à passagem de corrente elétrica diminui.

## **5.4 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PAN COM RECOBRIMENTO FINAL**

### **5.4.1 Espessura dos filmes**

Na Tabela 3 a seguir, tem-se a determinação da espessura dos filmes de tinta das amostras com PAN, amostras fosfatizadas e amostra branca com os diferentes revestimentos.

Tabela 3 - Espessura dos filmes: comparativo entre amostras com PAN, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.

<i>Primer</i>	<i>Tinta</i>	<i>Amostra</i>	<i>Espessura média (µm)</i>	<i>Desvio</i>
PAN	KLUX6164	1	29	2,5
		2	26	1,4
		3	31	1,2
	16PU130	1	50	2,8
		2	50	1,2
		3	49	2,4
	23 EP 278	1	51	1,6
		2	50	2,0
		3	47	1,7
Fosfatizada	KLUX6164	1	33	1,7
		2	29	0,6
		3	33	1,2
	16PU130	1	54	3,1
		2	55	2,4
		3	60	2,1
	23 EP 278	1	56	2,6
		2	49	4,7
		3	52	2,0
Branca	KLUX6164	1	30	1,5
		2	30	1,6
		3	29	1,5

A partir da Tabela 3, verifica-se que as amostras que foram revestidas com a tinta nitrocelulósica, KLUX6164, apresentam a menor espessura, variando de 26 a 33 µm, sendo as amostras fosfatizadas as mais espessas. Não houve variação significativa de espessura para a amostra branca e com filme de PAN.

Para as amostras revestidas com tinta poliuretânica, 16PU130, nota-se que as amostras fosfatizadas apresentaram espessura variando de 54 a 60 µm, portanto mais espessas que as amostras com PAN, que apresentaram espessura entre 49 a 50 µm.

As amostras revestidas com tinta epoxídica, 23EP278, também apresentaram maior espessura quando fosfatizada, variando de 49 a 56 µm, enquanto que as amostras com PAN apresentaram espessura variando de 47 a 51 µm.

A maior espessura das amostras fosfatizadas pode ser atribuída à própria camada de fosfatos sobre a superfície metálica. De qualquer modo, a diferença de espessura não é significativa.

### 5.4.2 Aderência dos filmes

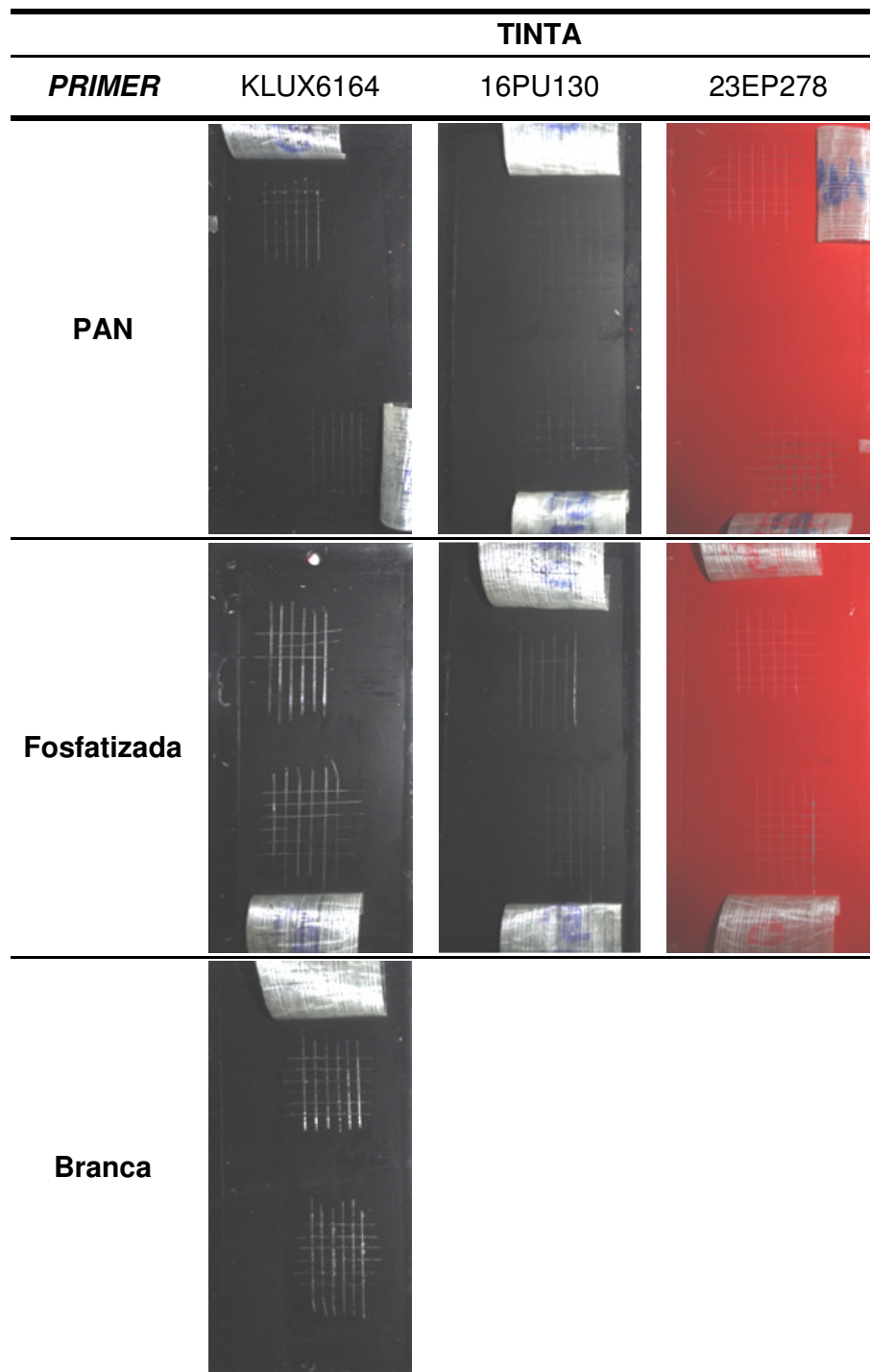
A Tabela 4 mostra os resultados para o teste de aderência para as amostras com diferentes revestimentos.

Tabela 4 - Aderência dos filmes: comparativo entre amostras com PAN, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.

<b>Primer</b>	<b>Tinta</b>	<b>Aderência</b>
PAN	KLUX6164	GR0
	16PU130	GR0
	23 EP 278	GR0
Fosfatizada	KLUX6164	GR0
	16PU130	GR0
	23 EP 278	GR0
Branca	KLUX6164	GR0

De acordo com a Tabela 4, observa-se que todas as amostras apresentaram grau GR0, ou seja, possuem ótima aderência ao filme de PAN, bem como ao substrato e às amostras fosfatizadas. Além disso, foi possível verificar que o filme de PAN também apresenta ótima aderência ao substrato. O aspecto visual das amostras submetidas ao ensaio de adesão pode ser visualizado na Figura 30 a seguir.

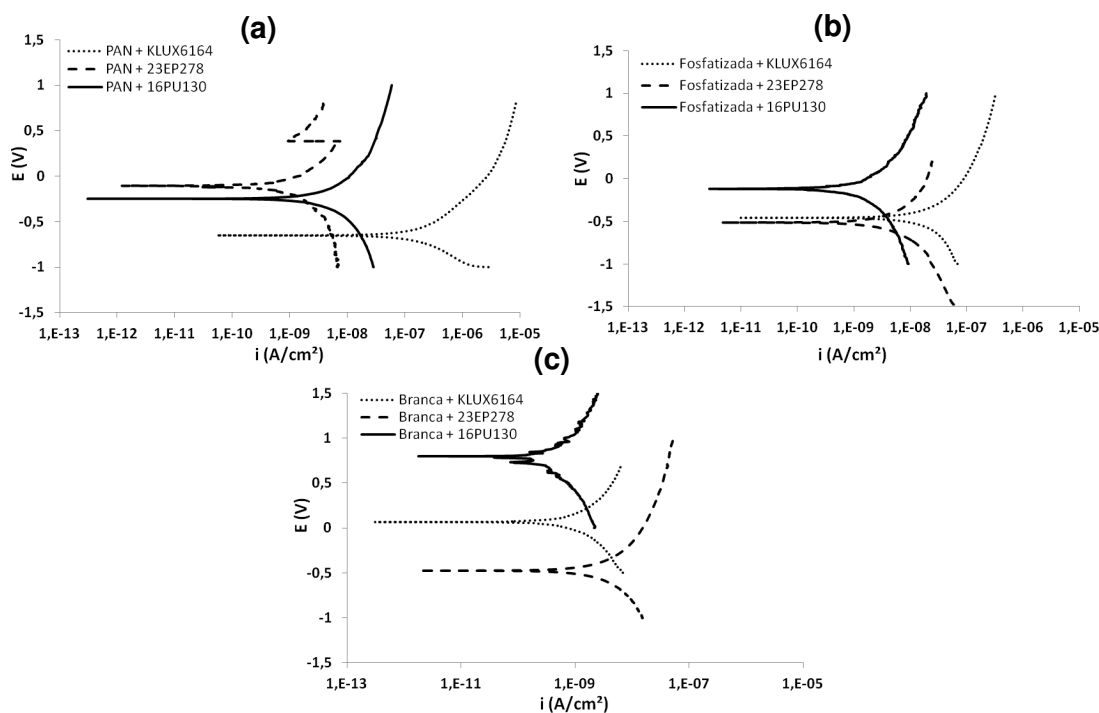
Figura 30 - Fotos das amostras de filmes de PAN com revestimento final após ensaio de aderência.



### 5.4.3 Polarização potenciodinâmica

A Figura 31 abaixo mostra os ensaios de polarização potenciodinâmica para os filmes de PAN obtidos por PC durante 20 minutos, amostras fosfatizadas e amostra branca. As amostras receberam revestimento com tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278.

Figura 31 - Polarização potenciodinâmica para amostras de a) PAN, b) Fosfatizadas, c) Brancas pintadas com tintas KLUX6164, 23EP278 e 16PU130.



A partir da Figura 31a, observa-se que a amostra com filme de PAN que apresentou maior potencial de corrosão foi a que recebeu pintura com tinta epoxídica 23EP278, seguida das amostras revestidas com tinta poliuretânica 16PU130 e nitrocelulósica KLUX6163, respectivamente.

A Figura 31b mostra que, dentre as amostras fosfatizadas, a que apresentou maior potencial de corrosão foi revestida com tinta poliuretânica 16PU130. As amostras com os demais revestimentos tiveram resultados bastante semelhantes.

Para as amostras brancas, isto é sem *primer*, tem-se pela Figura 31c o melhor resultado de potencial de corrosão para amostra pintada com tinta



poliuretânica 16PU130, seguida pela nitrocelulósica KLUX6164 e epoxídica 23EP278 respectivamente.

A Tabela 5 a seguir mostra a resistência à polarização e potencial de corrosão correspondentes ao ensaio de polarização potenciodinâmica.

Tabela 5 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre amostras com filme de PAN, fosfatizadas e brancas com diferentes revestimentos.

<b>Primer</b>	<b>Tinta</b>	<b>Resistência a Polarização, <math>R_p</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Potencial de Corrosão, <math>E_{corr}</math> (<math>V_{Ag/AgCl}</math>)</b>
	KLUX6164	6,01E+05	-0,652
PAN	16PU130	2,00E+07	-0,249
	23EP278	1,42E+08	-0,107
Fosfatizada	KLUX6164	5,48E+06	-0,460
	16PU130	4,87E+07	-0,120
	23EP278	2,52E+07	-0,514
Branca	KLUX6164	6,33E+07	0,066
	16PU130	5,84E+07	0,797
	23EP278	3,50E+07	-0,472

De acordo com a Tabela 5, nota-se que a amostra que apresentou maior resistência à polarização foi o corpo de prova com filme de PAN revestido com tinta epoxídica 23EP278, 1,42E+08  $\Omega$ . Essa amostra também apresentou maior potencial de corrosão (-0,107  $V_{Ag/AgCl}$ ) quando comparada às demais amostras com PAN e com as amostras fosfatizadas.

Para as amostras fosfatizadas, a amostra que apresentou maior resistência à polarização foi a revestida com tinta poliuretânica 16PU130, 4,87E+07  $\Omega$ . Seu potencial de corrosão foi -0,120  $V_{Ag/AgCl}$ ,

Com relação às amostras brancas, a revestida com tinta nitrocelulósica KLUX6164 apresentou maior resistência à polarização, 6,33E+07  $\Omega$ . Porém a amostra que apresentou maior potencial de corrosão foi a revestida com tinta poliuretânica 16PU130, 0,797  $V_{Ag/AgCl}$ .

Comparando as amostras PAN com as fosfatizadas, observa-se que a amostra PAN pintada com tinta epoxídica 23EP278 apresentou melhores resultados de resistência à polarização e potencial de corrosão quando comparada à amostra

fosfatizada com revestimento poliuretânico 16PU130:  $1,42E+08 \Omega$  e  $-0,107 V_{Ag/AgCl}$  contra  $4,87E+07 \Omega$  e  $-0,120 V_{Ag/AgCl}$ .

#### 5.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

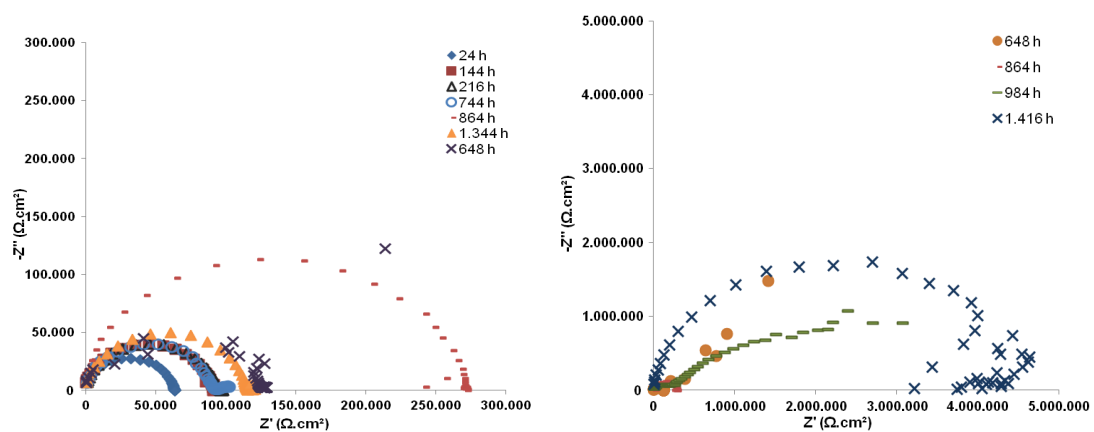
As Figuras abaixo apresentam os ensaios de EIE para os filmes de PAN, obtidos em PC por 20 minutos, amostra branca (sem *primer*) e amostras fosfatizadas, todas pintadas e imersas em solução NaCl 3%.

##### 5.4.4.1 PAN

As amostras de PAN foram revestidas com tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278.

##### a) KLUX6164

Figura 32 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com KLUX6164 após 1.344 horas de imersão em NaCl 3%.

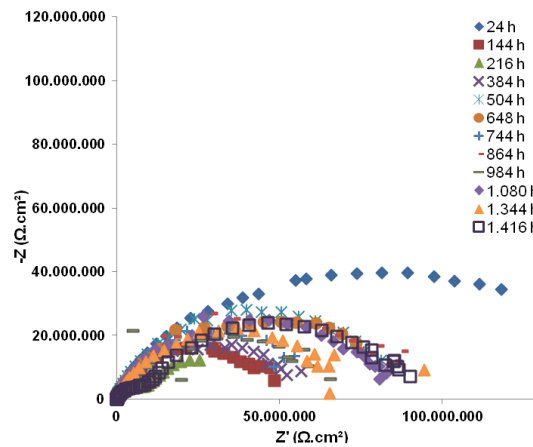


Conforme a Figura 32, observa-se que a resistência do filme PAN mais KLUX6164 é de aproximadamente  $70.000 \Omega.cm^2$  após 24 horas de exposição ao meio, e esse valor vai aumentando até que atinge aproximadamente  $4.000.000$

$\Omega.cm^2$  para 1.416 horas de exposição. Observa-se que nas primeiras 744 horas a amostra apresentou um mesmo comportamento.

### b) 23EP278

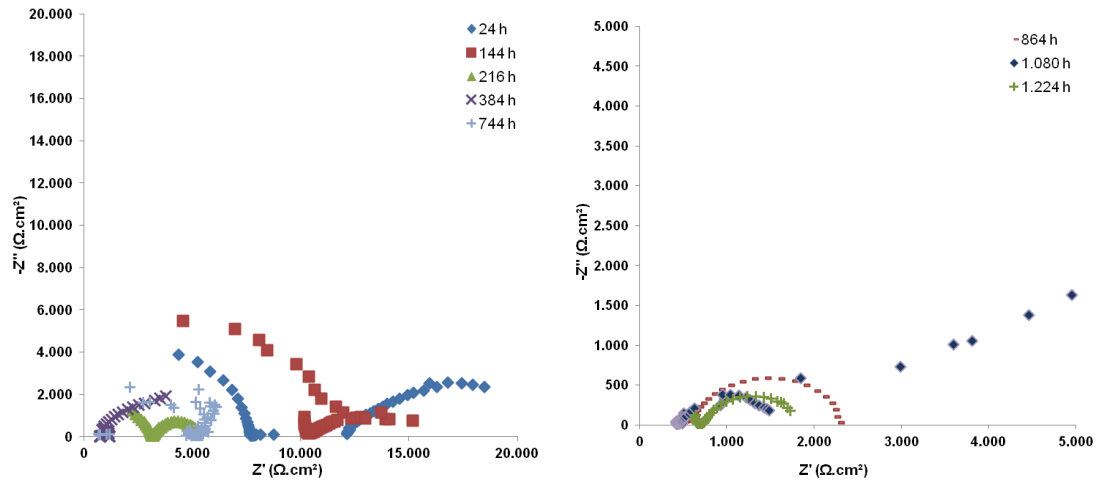
Figura 33 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com 23EP278 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.



Conforme a Figura 33, observa-se que a resistência do filme PAN mais 23EP278 varia entre 50.000.000 e 90.000.000  $\Omega.cm^2$ , apresentando portanto, alta resistência à passagem de corrente elétrica durante todo o tempo de exposição ao meio salino.

## c) 16PU130

Figura 34 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com 16PU130 após 1.224 horas de imersão em NaCl 3 %.



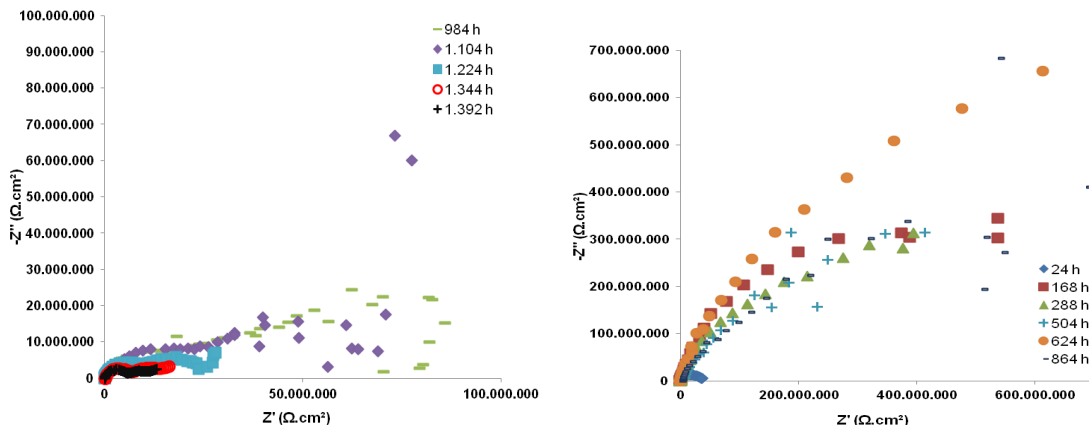
De acordo com a Figura 34, nota-se que a resistência do filme PAN mais 16PU130 é de aproximadamente 20.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 24 horas de exposição ao meio. Nos períodos seguintes, esse valor vai diminuindo até que atinge aproximadamente 2.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1.224 horas de exposição.

## 5.4.4.2 Fosfatizada

As amostras fosfatizadas também receberam revestimento de tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278

## a) KLUX6164

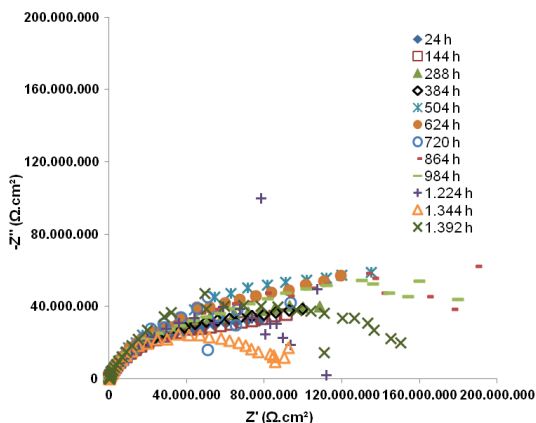
Figura 35 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PAN obtidas por PC de 20 minutos e pintada com KLUX após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.



De acordo com a Figura 35 observa-se que após 24 horas de imersão, a amostra apresentou resistência de aproximadamente  $40.000.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Após esse tempo, a amostra apresentou outro comportamento, com resistência maior, de  $600.000.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Depois de 864 horas, a resistência diminuiu consideravelmente até atingir o mínimo de aproximadamente  $5.000.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para 1.392 horas de exposição.

## b) 23EP278

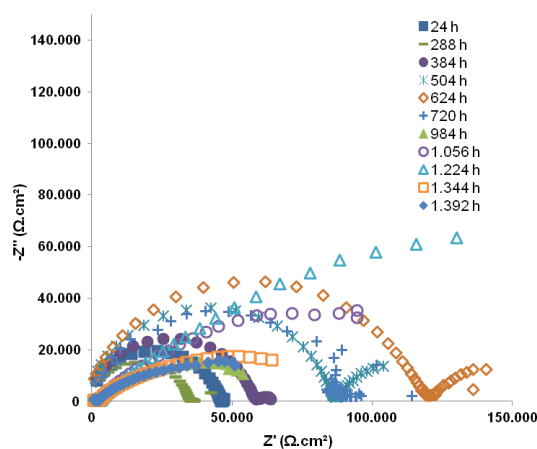
Figura 36 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 23EP278 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.



Ao observar a Figura 36, nota-se que a amostra apresenta o mesmo comportamento durante 984 horas. Após esse período, a amostra perde resistência a passagem de corrente elétrica, atingindo aproximadamente  $80.000.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para 1.344 horas de exposição.

### c) 16PU130

Figura 37 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 16PU130 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.



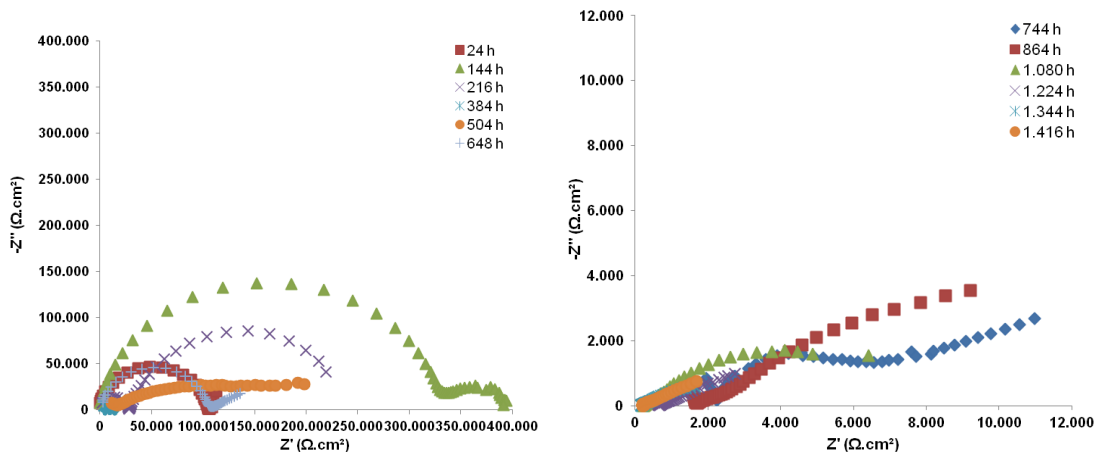
Conforme a Figura 37, observa-se que após 24 horas de imersão a amostra apresentou resistência de aproximadamente  $50.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Após esse tempo, a resistência caiu para aproximadamente  $40.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Depois desse período, os resultados tiveram seus valores aumentados, provavelmente devido a formação de produto de corrosão.

#### 5.4.4.3 Branca

A amostra branca recebeu apenas revestimento com tinta nitrocelulósica, KLUX6164.

## a) KLUX6164

Figura 38 - Diagramas de Nyquist da placa branca revestida com tinta KLUX6164 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.



A partir da Figura 38 acima, observa-se que após 24 horas de exposição ao meio, a amostra apresentou resistência de 100.000  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . O valor subiu até que atingiu o máximo após 144 horas, quase 400.000  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Esse aumento na resistência pode ser resultado da formação de produto de corrosão. Após esse tempo, a tinta passou a perder resistência à passagem de corrente.

#### 5.4.5 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

Os resultados do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina estão presentes na Tabela 6 abaixo.









De acordo com a Tabela 6, as duas amostras fosfatizadas revestidas com tinta epoxídica resistiram 2.040 horas sem apresentar enferrujamento, apresentando portanto melhor resultado de resistência ao enferrujamento. Em seguida, o revestimento que apresentou melhor resistência ao enferrujamento foi a tinta epoxídica para *primer* PAN, com 1.296 horas.








Os revestimentos com tinta poliuretânica sobre as amostras fosfatizadas apresentaram grau de enferrujamento zero até 1.104 e 816 horas, seguidas das amostras com filme PAN, com 816 e 600 horas.

Avaliando o grau de empolamento e densidade de bolhas, as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência, sendo que as amostras revestidas com tinta epoxídica duraram ambas 960 horas enquanto que as amostras revestidas com tinta poliuretânica resistiram 888 e 144 horas. A amostra com PAN que apresentou menor grau de empolamento foi a revestida com tinta nitrocelulósica, com 600 horas de exposição, seguida da tinta epoxídica com 408 horas.

Comparando as amostras que foram revestidas com tinta nitrocelulósica, nota-se que as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência ao enferrujamento (1.104 e 816 horas) que as amostras com PAN (662 e 480 horas) e Brancas (ambas com 384 horas). Com relação ao grau de empolamento, as amostras fosfatizadas resistiram 880 e 816 horas, enquanto que as amostras com PAN resistiram ambas 600 horas, contra 480 horas das amostras brancas. Observa-se, portanto, que o filme de PAN confere um aumento na resistência contra a corrosão quando comparado à amostra branca.

Imagens dos corpos de prova expostos ao ensaio de corrosão acelerada em névoa salina podem ser observadas na Figura 39.

Figura 39 - Fotos das amostras de filmes PAN com revestimento final após ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

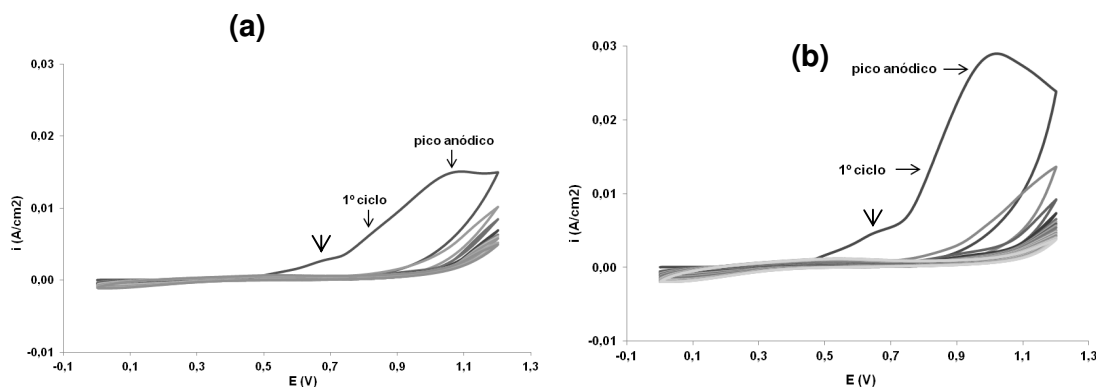
		<b>TINTA</b>		
<b>PRIMER</b>	KLUX6164	16PU130	23EP278	
PAN				
Fosfatizada				
Branca				

## 5.5 ELETROSSÍNTESE DO FILME DE PAni

### 5.5.1 Eletrossíntese por voltametria cíclica

Para a obtenção dos *primers* de PAni, foram feitas voltametrias cíclicas de 10 e 20 ciclos na faixa de potencial de 0,0 e +1,2 V<sub>Ag/AgCl</sub> com velocidade de 20 mV/s. Nos voltamogramas que seguem, mostra-se o ciclo de formação do *primer* de PAni por VC de 10 e 20 ciclos respectivamente.

Figura 40 - Voltamograma cíclico da formação da PAni entre 0 e +1,2 V<sub>Ag/AgCl</sub>, com velocidade de 20 mV/s, sobre eletrodo de aço carbono com a) 10 ciclos, b) 20 ciclos. Meio KNO<sub>3</sub> 0,1 M e anilina 1%.



Conforme a Figura 40, na primeira varredura é observado um pico anódico em +0,65 V<sub>Ag/AgCl</sub> devido a passivação do aço. Em seguida, tem-se outro pico anódico entre +1,0 e 1,1 V<sub>Ag/AgCl</sub>, que corresponde à oxidação do monômero anilina. Este pico desaparece nos ciclos seguintes tanto para a voltametria de 10 quanto para a de 20 ciclos.

A redução da corrente ao longo dos ciclos confirma que há formação do *primer* de PAni sobre o metal base, que reduz a densidade de corrente que chega ao substrato devido ao aumento da espessura da camada formada.

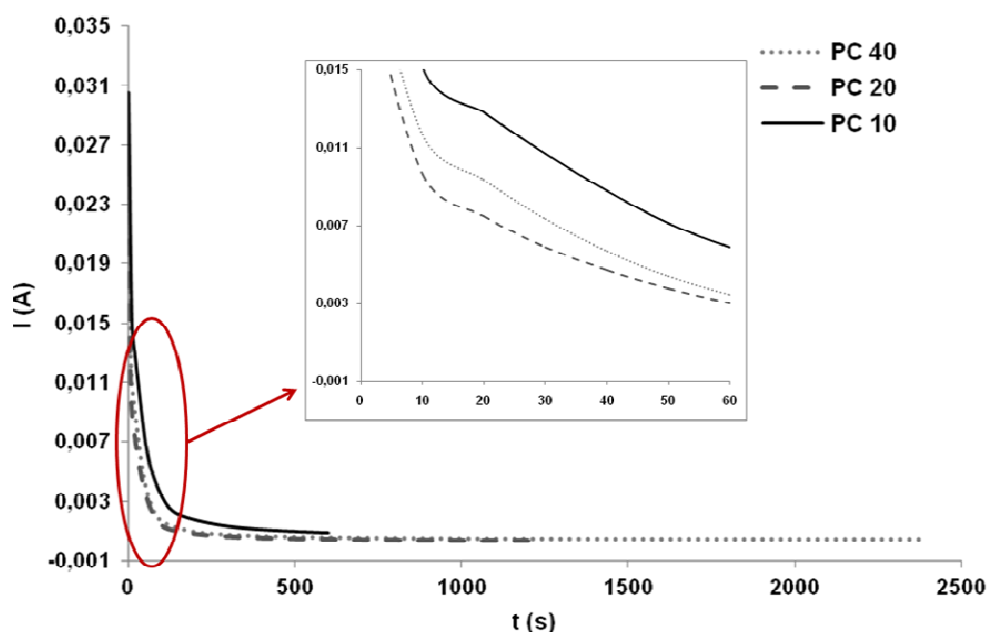
Esses voltamogramas, bem como já observado com os filmes de PAN, mostram que o filme de PAni formado provavelmente apresenta pouca

condutividade, pois conforme se observa na Figura 40, não é possível observar a presença do par redox para esse sistema de eletrossíntese.

### 5.5.2 Eletrossíntese por potencial constante

A eletrossíntese dos filmes de PANi via PC, foi conduzida impondo-se um potencial de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante 10, 20 e 40 minutos em meio de  $KNO_3$  0,1 M e anilina 1%. A Figura 41 mostra as curvas cronoamperométricas obtidas.

Figura 41 - Curvas cronoamperométricas obtidas em meio  $KNO_3$  0,1 M e anilina a  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  por 10, 20 e 40 minutos.



A Figura 41 mostra a diminuição da corrente com o tempo. Nos primeiros instantes temos um máximo de corrente na presença do monômero. Ao longo do tempo a corrente reduz devido à diminuição da oxidação e do trânsito de elétrons ( $I$ ), possivelmente devido à formação e crescimento do *primer* de PANi. Esse comportamento é válido para as três cronoamperometrias.

## **5.6 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PANi**

### **5.6.1 Aparência dos filmes**

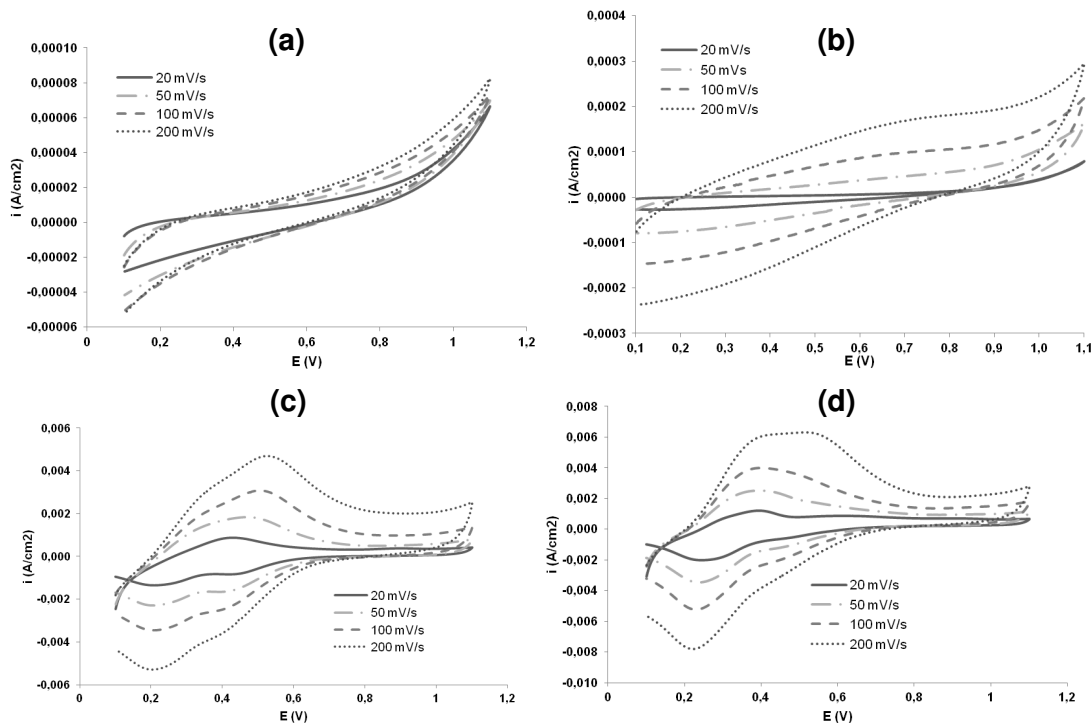
Tanto os filmes obtidos por VC quanto em PC apresentaram uma coloração preta e opaca, de aspecto uniforme e homogêneo sobre o substrato.

### **5.6.2 Eletroatividade**

As Figuras a seguir correspondem aos ensaios de eletroatividade do filme de PANi obtido sobre platina e testado em diferentes meios eletrolíticos com a finalidade de verificar a sua eletroatividade.

Para esse ensaio, os filmes de PANi foram eletrossintetizados em solução  $\text{KNO}_3$  0,1M + monômero anilina 1%. A eletroatividade do filme de PANi foi testada em diferentes meios, são eles,  $\text{KNO}_3$  0,1 M, NaCl 3 %, HCl 1,0 M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M, conforme Figura 42.

Figura 42 - Voltamograma da eletroatividade em a)  $\text{KNO}_3$  0,1 M, b) NaCl 3,0 %, c) HCl 1,0 M, d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M de um filme de PANi sintetizado sobre platina.



Para o filme de PANi, observa-se na Figura 42c e 42d, que há dois sistemas redox bem definidos, +0,22/+0,33 e +0,40/+0,42  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , tanto no meio HCl 0,1 M quanto em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M, indicando que o filme é eletroativo, e portanto, condutor. Quando o filme de PANi é exposto às soluções de  $\text{KNO}_3$  0,1 M, e NaCl 3,0 %, observa-se que a eletroatividade do *primer* é bem menor, não apresentando pares redox definidos (Figura 42a e 42b).

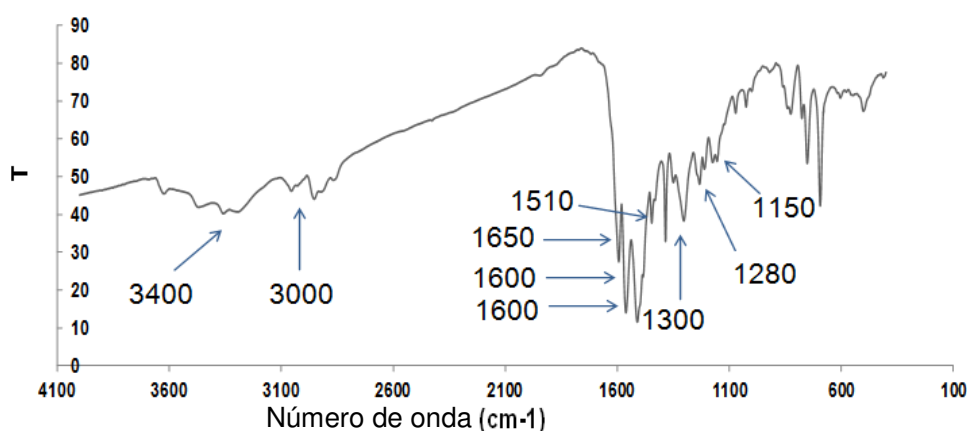
Portanto, a partir dos voltamogramas acima, pode-se dizer que o filme de PANi quando exposto a meios ácidos apresenta aumento da sua eletroatividade. Além disso, pode-se observar que o aumento da taxa de varredura de 20 para 200 mV/s, aumenta a eletroatividade do filme de PANi [45]. Esse comportamento mostra a possibilidade de proteção do substrato metálico por um efeito de passivação.



### 5.6.3 Análise FTIR dos filmes

O espectro de FTIR de um filme de PANi formado sobre o substrato de aço carbono SAE 1006 em meio alcalino  $\text{KNO}_3$  0,1 M e anilina 1% é mostrado da Figura 43.

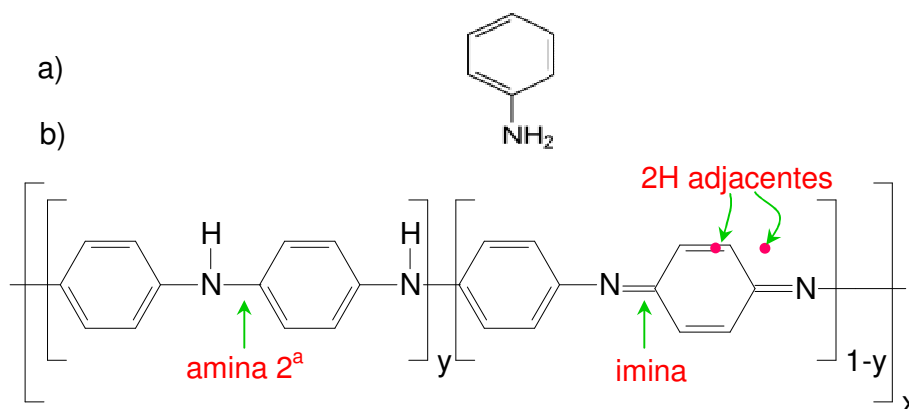
Figura 43 - Espectro de infravermelho do filme de PANi obtido sobre o aço carbono em  $\text{KNO}_3$  0,1 M + anilina 1%.



O espectro infravermelho da PANi mostra uma banda de absorção na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza a presença de imina ( $-\text{C}=\text{N}-$ ). A presença de amina secundária pode ser confirmada devido a banda em  $1300\text{ cm}^{-1}$ , mostrando o estiramento C-N do anel aromático. As bandas da região em  $3000\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença das ligações C-H. A presença de bandas em  $1600$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  são devido a elongações  $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$  dos anéis quinóides e benzenóides, indicando que a PANi formada é do tipo esmeraldina, isto é, está na forma oxidada. Já, a banda em  $1400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligação C-N entre os anéis benzenóide e quinóide da PANi desdopada. As bandas em  $1150\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de ligação  $\text{N}=\text{C}_{\text{Anel}}$ . As bandas em  $1650$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$  juntas representam a polimerização através da formação  $\text{C}=\text{N}=\text{C}$  e  $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ , indicando novamente a presença da esmeraldina. A banda localizada em  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos dois hidrogênios adjacentes, indicando polimerização na posição *para*. A intensa banda em  $1570\text{ cm}^{-1}$  caracteriza elongações do anel  $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$  [5, 11, 46, 47 e 48].

A partir dos resultados obtidos pelo espectro de infravermelho, é possível prever que a estrutura da polimerização da anilina, conforme a Figura 44.

Figura 44 - Estrutura prevista por IR para a PANi

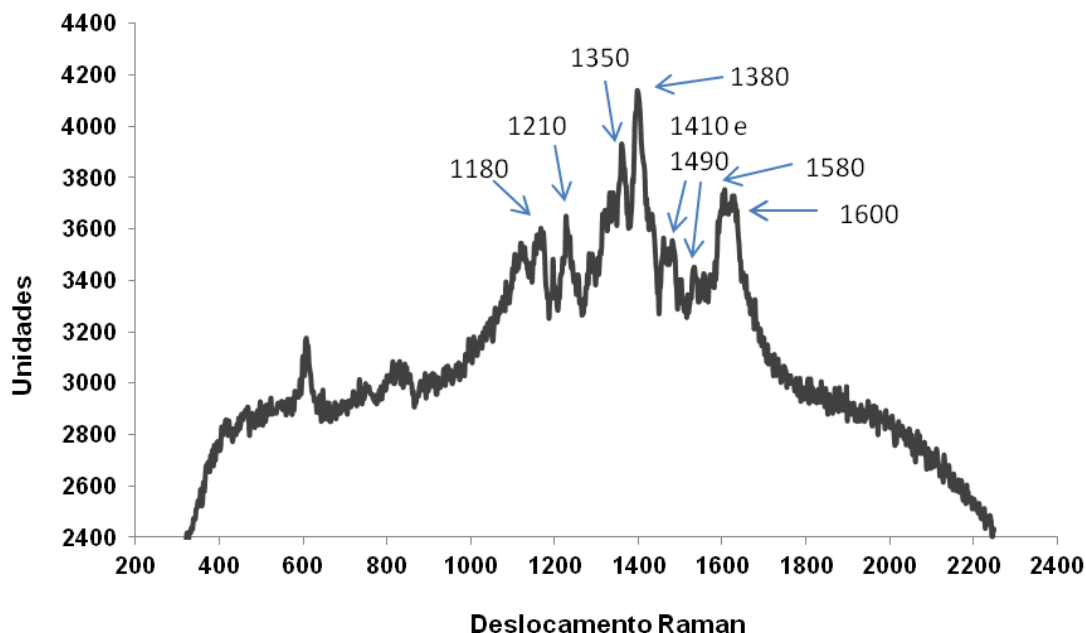


A Figura 44a resultou na formação da esmeraldina, uma vez que os resultados mostraram a presença das ligações C-N=C, C-NH-C, e C=C<sub>aromáticos</sub>. Essa estrutura é mostrada na Figura 44b acima.

#### 5.6.4 Análise Raman dos filmes

O espectro Raman de um filme de PANi formado sobre o substrato de aço carbono SAE 1006 em meio alcalino KNO<sub>3</sub> 0,1 M com 1% de monômero anilina é mostrado da Figura 45.

Figura 45 - Espectro Raman in situ do filme de PANi obtido sobre eletrodo de aço carbono SAE 1006 em  $\text{KNO}_3$  0,1 M + 1% de anilina.



O espectro Raman da Figura 45 apresenta o espectro característico da PANi, onde se observa na banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  o estiramento da ligação C-C do anel benzenóide e outra banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento C=C do anel quinóide. A banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=N da PANi oxidada. O estiramento C-C do anel quinóide aparece na banda em  $1410\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C-N aparece em  $1210\text{ cm}^{-1}$  enquanto que a deformação C-H quinônica aparece em  $1180\text{ cm}^{-1}$ . A banda que está na região de  $1350\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento quinônico C-N<sup>+</sup>, que é atribuída à forma protonada do PIC [35 e 40].

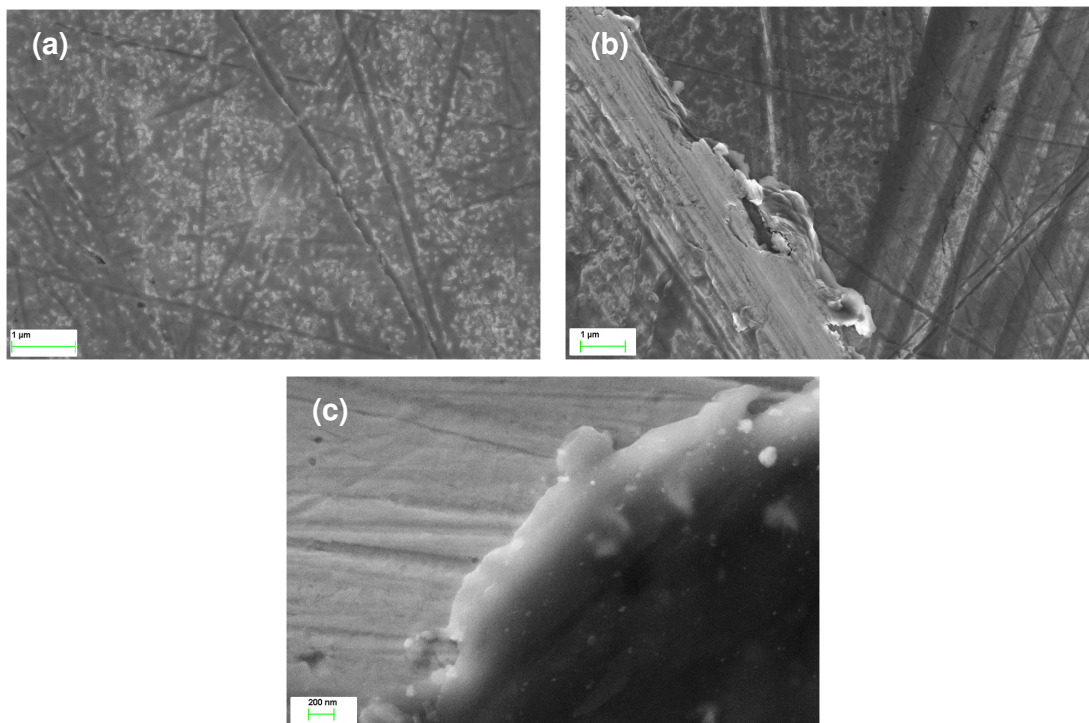
Assim, de acordo com os resultados da espectroscopia Raman, foi possível observar que o filme PANi apresenta-se no estado oxidado com indícios de estar protonado, portanto condutor.

### 5.6.5 Morfologia do *primer* de PANi

Para verificar a espessura, homogeneidade e compacidade dos filmes de PANi, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste caso, foram

obtidas amostras realizando-se eletrossíntese de filme PANi sobre placa de aço polida, em PC de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante 10 e 40 minutos. Em seguida, as amostras foram riscadas com agulha com o intuito de observar a espessura do filme de PIC. A Figura 46 traz as imagens de MEV.

Figura 46 - Imagens obtidas por MEV de filme de PANi obtido por eletrossíntese em PC de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante a) e b) 10 minutos, c) 40 minutos.



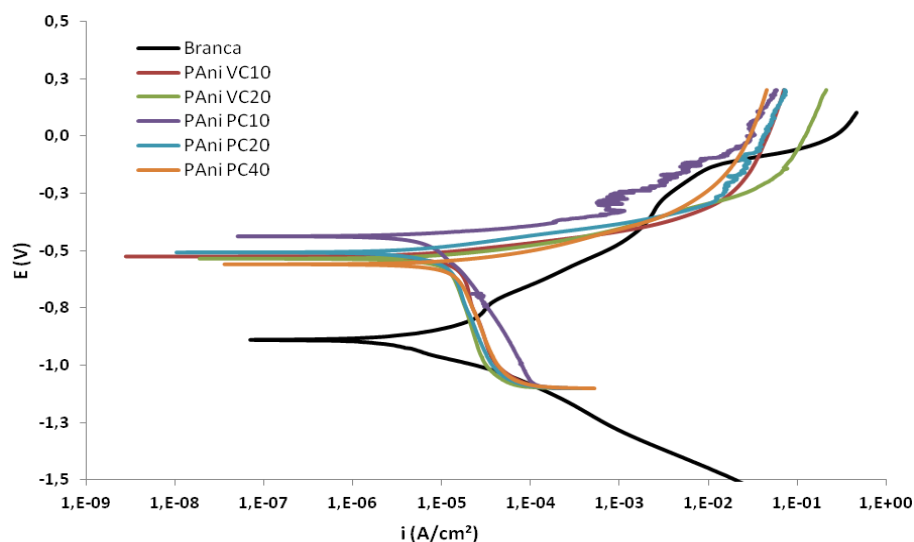
A partir da Figura 46a e 46b, é possível verificar que o filme de PANi obtido em PC de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante o período de 10 minutos, é homogêneo e compacto. Esse comportamento também é observado na Figura 46c, mesmo quando a imagem é aproximada.

Conforme Figura 46c, observa-se que, mesmo obtendo-se o filme de PANi por eletrossíntese em PC de  $+0,9 V_{Ag/AgCl}$  durante 40 minutos, esse *primer* apresenta espessura em escala nanométrica, além de apresentar compacidade e homogeneidade.

### 5.6.6 Polarização potenciodinâmica

Ensaio de polarização potenciodinâmica em meio NaCl 3 % foram realizados para estudar o comportamento dos *primers* de PANi sobre o aço carbono. Esse teste tem por objetivo determinar qual das metodologias empregadas para obtenção do filme de PANi mostra-se mais adequada para receber um posterior revestimento.

Figura 47 - Polarização potenciodinâmica para amostras PANi obtidas através de voltametrias cíclicas, VC, e PC, PC, comparadas com a amostra branca sem *primer* em meio NaCl 3 %.



De acordo com a Figura 47, pode-se observar que todos os filmes de PANi, bem como os filmes de PAN mostrados anteriormente, ofereceram um aumento no potencial de corrosão. Assim sendo, oferecem um aumento na resistência à corrosão. Além disso, pode-se observar que a amostra que apresentou melhor resultado com relação à elevação de potencial de corrosão foi a amostra eletrossintetizada em PC durante 10 minutos (PC10). As demais amostras apresentaram um comportamento bastante semelhante, diferenciando da amostra branca.

Portanto, optou-se por escolher o processo de eletrossíntese através de PC durante 10 minutos, PC10, dentre as metodologias aqui estudadas como a mais apropriada para receber uma pintura final.

A Tabela 7 a seguir apresenta a resistência à polarização e potencial de corrosão corresponde ao ensaio de polarização potenciodinâmica para amostras com filmes de PAni e amostra branca sem *primer*.

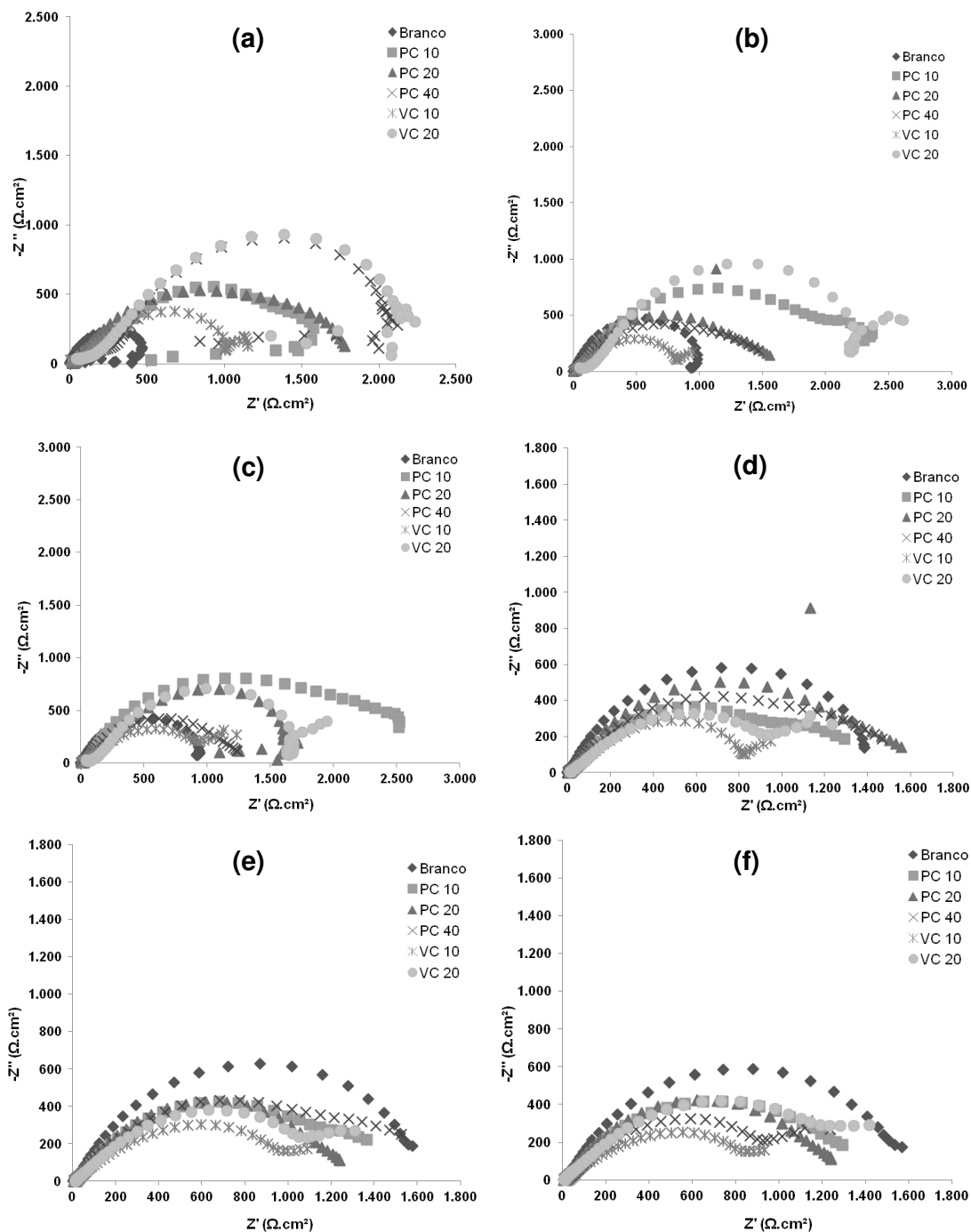
Tabela 7 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre amostras PAni e amostras brancas.

<b><i>Primer</i></b>	<b>Resistência à Polarização, <math>R_p</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Potencial de Corrosão, <math>E_{corr}</math> (<math>V_{Ag/AgCl}</math>)</b>
PAni VC10	2,34E+03	-0,525
PAni VC20	2,15E+03	-0,535
PAni PC10	2,91E+03	-0,438
PAni PC20	3,67E+03	-0,508
PAni PC40	1,77E+03	-0,559
Branca		-0,890

De acordo com a Tabela 7, nota-se que a mostra PAni PC10 apresentou o maior potencial de corrosão,  $-0,438 V_{Ag/AgCl}$ , como verificado na Figura 44. Com relação à resistência a polarização, os *primers* PAni PC20 e PC10 mostraram os melhores resultados,  $3,67E+03$  e  $2,91E+03 \Omega$  respectivamente. Como esses valores são bastante próximos, optou-se pela escolha da amostra com maior potencial de corrosão como sendo a metodologia escolhida para receber pintura, portanto, PAni PC10, além de demandar a metade do tempo de obtenção do filme quando comparada à PAni PC20.

### 5.6.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Figura 48 - Diagrama de Nyquist das placas revestidas com filme de PAni obtidas por VC de 10 e 20 ciclos e por PC 10, 20 e 40 minutos após a) 5 minutos, b) 30 minutos, c) 1 hora, d) 24 horas, e) 48 horas, f) 72 horas de imersão em NaCl 3 %.



A partir da Figura 48, que representa os ensaios de EIE para os filmes de PANi, observa-se que as amostras PC 20 e VC 10 apresentaram apenas decréscimos de resistência, indicando provavelmente maior estabilidade e resistência à corrosão frente às outras amostras. As amostras PC 10, PC 40 e VC 20 apresentaram inicialmente uma queda da impedância com posterior crescimento a partir de 24 horas. A amostra branca apenas apresentou um aumento da impedância a partir das 24 horas. Portanto, para este ensaio, pode-se dizer que as amostras PC 10, PC 40 e VC 20 foram as que apresentaram melhores resultados, não apresentando grandes variações.

## **5.7 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PANi COM RECOBRIMENTO FINAL**

### **5.7.1 Espessura dos filmes**

Na Tabela 8 a seguir, tem-se a apresentação da espessura das mostras com PANi, amostras fosfatizadas e amostra branca com os diferentes revestimentos.



Tabela 8 - Espessura dos filmes: comparativo entre amostras com PAni, fosfatizada e branco com diferentes revestimentos.

<i>Primer</i>	<i>Tinta</i>	<i>Amostra</i>	<b>Espessura média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio</b>
PAni	KLUX6164	1	30	1,0
		2	26	1,6
		3	27	1,3
	16PU130	1	53	2,7
		2	52	2,5
		3	49	2,4
	23EP278	1	49	3,2
		2	47	2,0
		3	49	3,7
Fosfatizada	KLUX6164	1	33	1,7
		2	29	0,6
		3	33	1,2
	16PU130	1	54	3,1
		2	55	2,4
		3	60	2,1
	23EP278	1	56	2,6
		2	49	4,7
		3	52	2,0
Branca	KLUX6164	1	30	1,5
		2	30	1,6
		3	29	1,5

A partir da Tabela 8, verifica-se que as amostras que foram revestidas com a tinta nitrocelulósica, KLUX6164, apresentam a menor espessura, variando de 26 a 33  $\mu\text{m}$ , sendo as amostras fosfatizadas as mais espessas. Não houve variação significativa de espessura para a amostra branca e com filme de PAni.

Para as amostras revestidas com tinta poliuretânica, 16PU130, nota-se que as amostras fosfatizadas apresentaram espessura variando de 54 a 60  $\mu\text{m}$ , portanto mais espessas que as amostras com PAni, que apresentaram espessura entre 49 a 53  $\mu\text{m}$ .

As amostras revestidas com tinta epoxídica, 23EP278, também apresentaram maior espessura quando fosfatizada, variando de 49 a 56  $\mu\text{m}$ , enquanto que as amostras com PAni apresentaram espessura variando de 47 a 49  $\mu\text{m}$ . De qualquer

modo, essa diferença de espessura não é significativa, uma vez que ela se deve a camada de fosfatos que se forma sobre o substrato metálico.

### 5.7.2 Aderência dos filmes

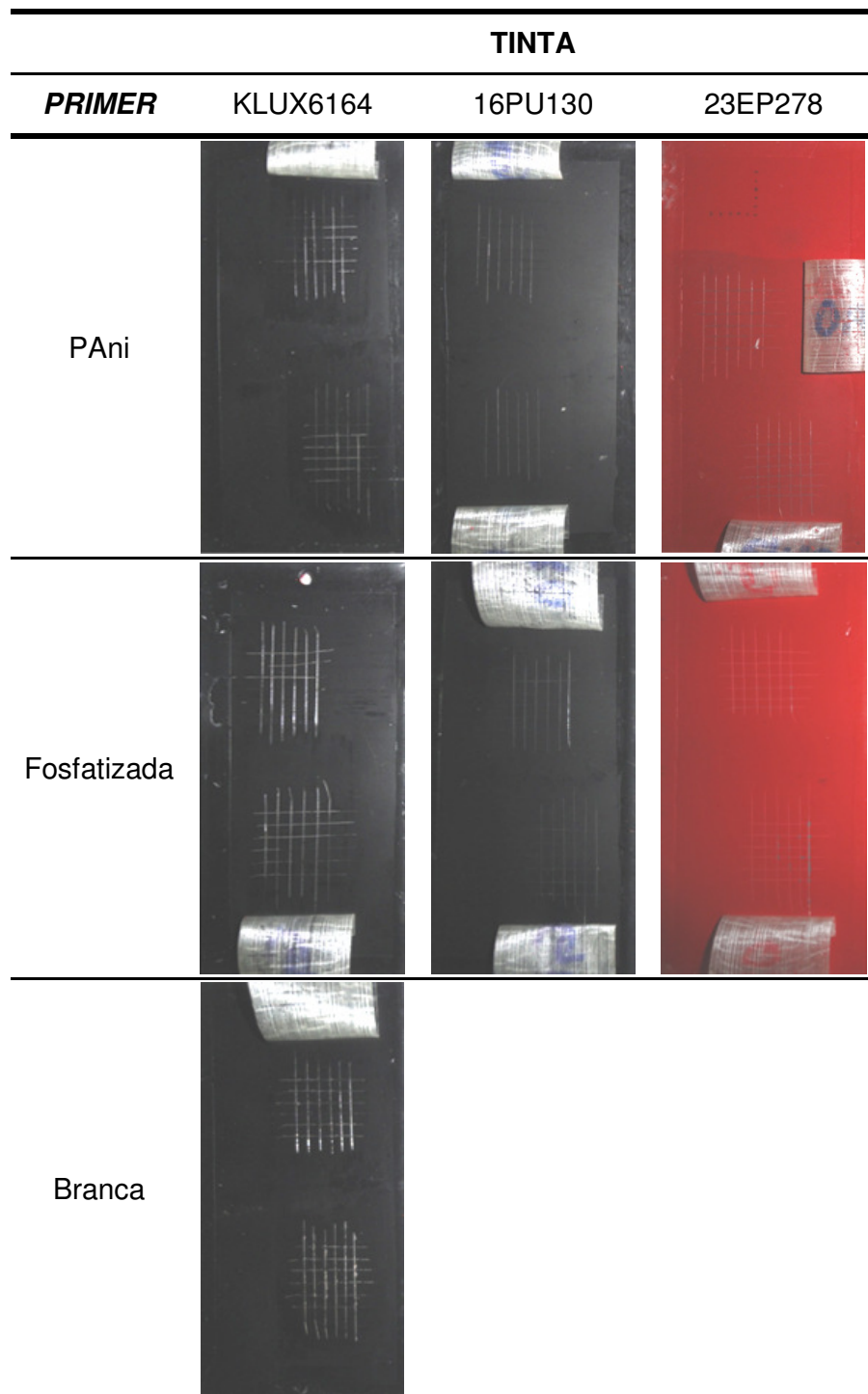
A Tabela 9 mostra os resultados para o teste de aderência para as amostras com diferentes revestimentos.

Tabela 9 - Aderência dos filmes: comparativo entre amostras com PAni, fosfatizada e branca com diferentes revestimentos.

<b>Primer</b>	<b>Tinta</b>	<b>Aderência</b>
PAni	KLUX6164	GR0
	16PU130	GR0
	23EP278	GR0
Fosfatizada	KLUX6164	GR0
	16PU130	GR0
	23EP278	GR0
Branca	KLUX6164	GR0

De acordo com a Tabela 9, observa-se que todas as amostras apresentaram grau GR0, ou seja, possuem ótima aderência ao filme de PAni, bem como ao substrato e as amostras fosfatizadas. Além disso, foi possível verificar que o filme de PAni também apresentou ótima aderência ao substrato, conforme mostrado na Figura 49.

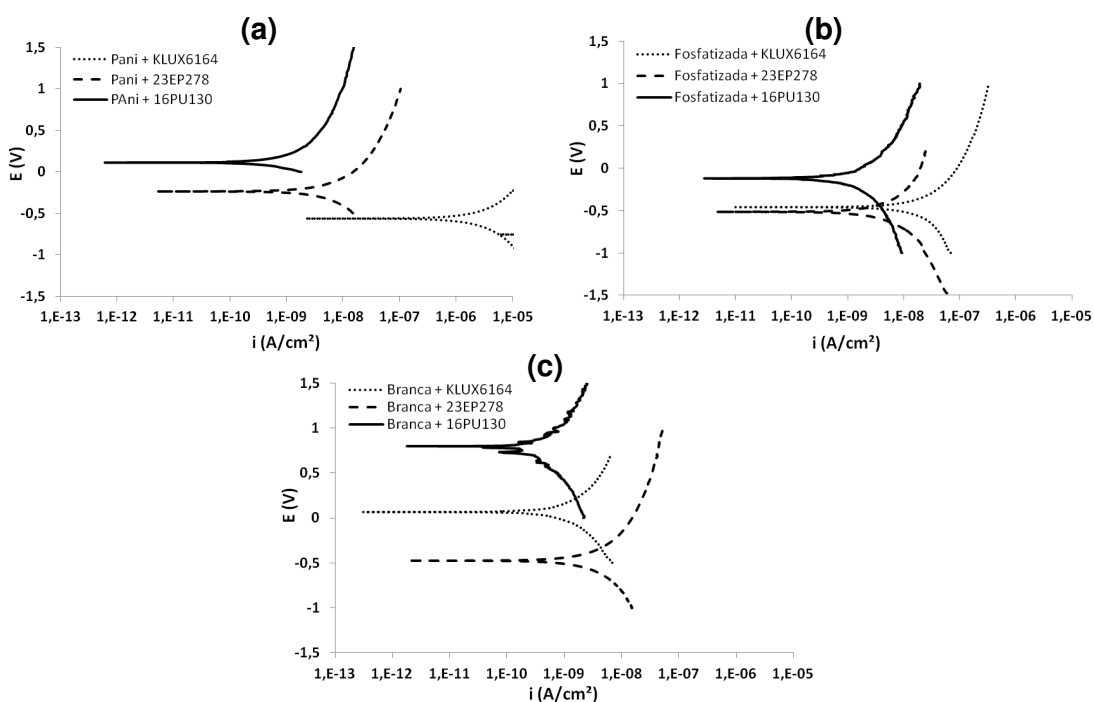
Figura 49 - Fotos das amostras de filmes de PAni com revestimento final após ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



### 5.7.3 Polarização potenciodinâmica

A Figura 50 representa os ensaios de polarização potenciodinâmica para os filmes de PAni obtidos por PC durante 10 minutos, amostras fosfatizadas e amostra branca. As amostras receberam revestimento com tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278.

Figura 50 - Polarização potenciodinâmica para amostras de a) PAni, b) fosfatizadas, c) branco pintadas com tintas KLUX6164, 23EP278 e 16PU130.



Através da Figura 50a, observa-se que a amostra com filme de PAni que apresentou maior potencial de corrosão foi a que recebeu revestimento com tinta poliuretânica 16PU130, seguida da amostras PAni revestidas com tinta epoxídica 23EP278 e nitrocelulósica KLUX6163, respectivamente.

A Figura 50b mostra que, dentre as amostras fosfatizadas, a que apresentou maior potencial de corrosão foi revestida com tinta poliuretânica 16PU130, As amostras com os demais revestimentos tiveram resultados bastante semelhantes.

Dentre as amostras brancas, isto é sem *primer*, tem-se pela Figura 50c o melhor resultado de potencial de corrosão para amostra pintada com tinta

poliuretânica 16PU130, seguida pela nitrocelulósica KLUX6164 e epoxídica 23EP278 respectivamente.

A Tabela 10 a seguir mostra a resistência à polarização e o potencial de corrosão corresponde ao ensaio de polarização potenciodinâmica.

Tabela 10 - Polarização potenciodinâmica: comparativo entre amostras PAni, fosfatizadas e brancas com diferentes revestimentos.

<b>Primer</b>	<b>Tinta</b>	<b>Resistência à Polarização, Rp (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Potencial de Corrosão, Ecorr (<math>V_{Ag/AgCl}</math>)</b>
PAni	KLUX6164	3,40E+04	-0,563
	16PU130	1,51E+08	0,123
	23EP278	1,57E+07	-0,238
Fosfatizada	KLUX6164	5,48E+06	-0,460
	16PU130	4,87E+07	-0,120
	23EP278	2,52E+07	-0,514
Branca	KLUX6164	6,33E+07	0,066
	16PU130	5,84E+07	0,797
	23EP278	3,50E+07	-0,472

De acordo com a Tabela 10, nota-se que a amostra que apresentou maior resistência à polarização foi com filme PAni revestido com tinta poliuretânica 16PU130, 1,51E+08  $\Omega$ . Essa amostra também apresentou maior potencial de corrosão quando comparada às demais amostras com filme de PAni, +0,123  $V_{Ag/AgCl}$ .

Para as amostras fosfatizadas, a amostra que retornou maior resistência à polarização foi aquela revestida com tinta poliuretânica 16PU130, 4,87E+07  $\Omega$ , Seu potencial de corrosão foi -0,120  $V_{Ag/AgCl}$ .

Com relação às amostras brancas, a amostra revestida com tinta nitrocelulósica KLUX6164 apresentou maior resistência à polarização, 6,33E+07  $\Omega$ . Porém, a amostra que apresentou maior potencial de corrosão foi revestida com tinta poliuretânica 16PU130, +0,797  $V_{Ag/AgCl}$ .

Comparando as amostras PAni com as fosfatizadas, observou-se que a amostra com filme de PAni pintada com tinta poliuretânica 16PU130 apresentou melhores resultados de resistência à polarização e potencial de corrosão quando

comparada à respectiva amostra fosfatizada:  $1,51E+08 \Omega$  e  $+0,123 V_{Ag/AgCl}$  contra  $4,87E+07 \Omega$  e  $-0,120 V_{Ag/AgCl}$ .

#### 5.7.4 Impedância eletroquímica

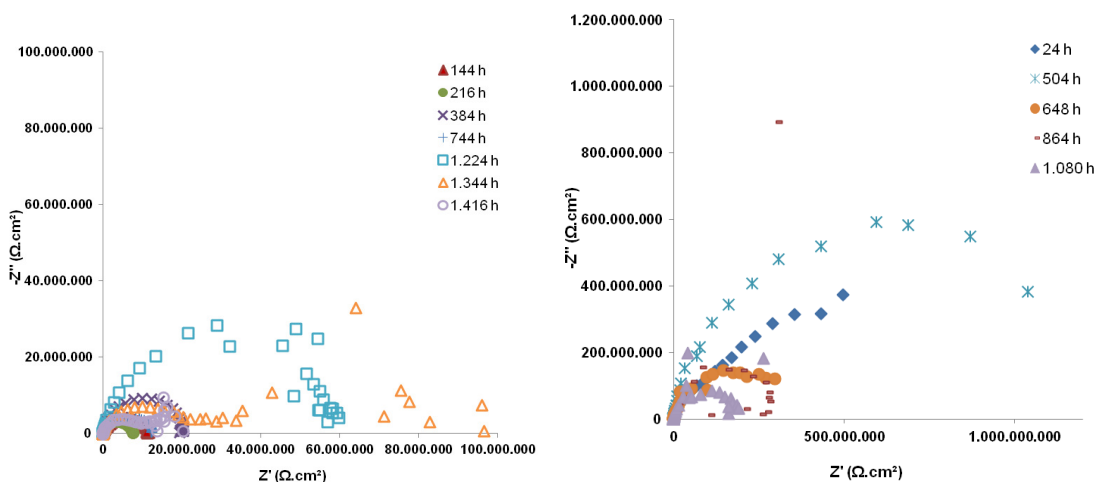
As Figuras abaixo representam os ensaios de EIE para os filmes de PANi, obtidos por PC durante 10 minutos e amostras fosfatizadas, ambos recobertos com a tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278. A amostra Branca foi revestida apenas com a tinta nitrocelulósica KLUX6164.

##### 5.7.4.1 PANi

As amostras de PANi foram revestidas com tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278.

##### a) KLUX6164

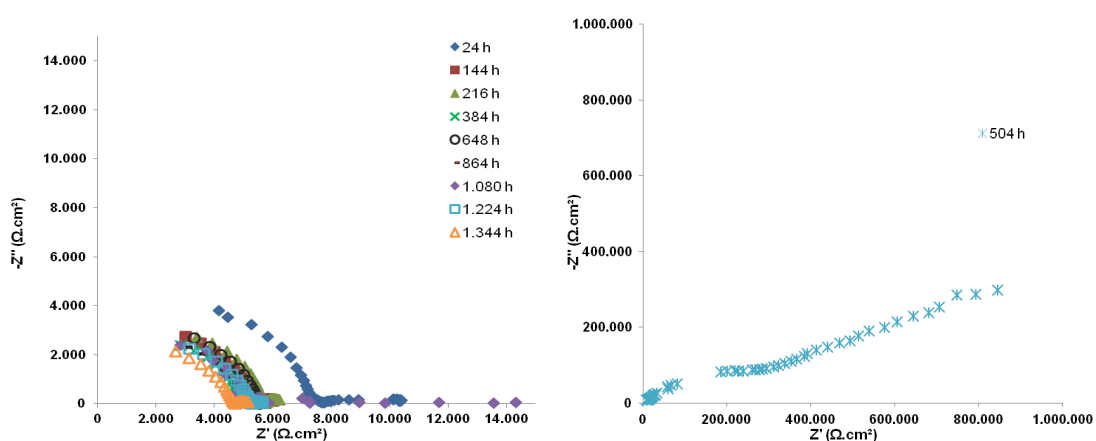
Figura 51 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PANi obtidas por PC de 10 minutos e pintada com KLUX6164 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3%.



A partir da Figura 51, observa-se que a amostra apresentou o seu máximo de resistência no menor tempo de exposição, 24 horas. Nos períodos seguintes, o filme foi perdendo resistência à passagem de corrente até alcançar valores próximos a  $10.000.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

b) 23EP278

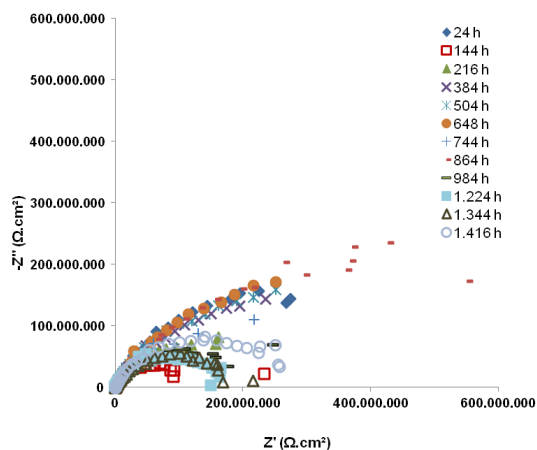
Figura 52 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PANi obtidas por PC de 10 minutos e pintada com 23EP278 após 1.344 horas de imersão em NaCl 3 %.



De acordo com a Figura 52, o filme apresentou comportamento bastante semelhante para a maioria dos tempos de análise, com máxima resistência à passagem de corrente,  $8.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , no início dos ensaios, após 24 horas. No decorrer das análises, o comportamento do filme manteve-se o mesmo, porém com redução na resistência à passagem de corrente.

## c) 16PU130

Figura 53 - Diagramas de Nyquist da placa revestida com filme de PANi obtidas por PC de 10 minutos e pintada com 16PU130 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.



Conforme a Figura 53, o filme acima apresentou uma boa resistência quando comparado com os demais revestimentos sobre PANi. No início do teste, o filme apresentou resistência de mais de 300.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  e este comportamento manteve-se até 864 horas de ensaio. Após esse tempo de exposição, a amostra começou a perder resistência até chegar a valores próximos a 150.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

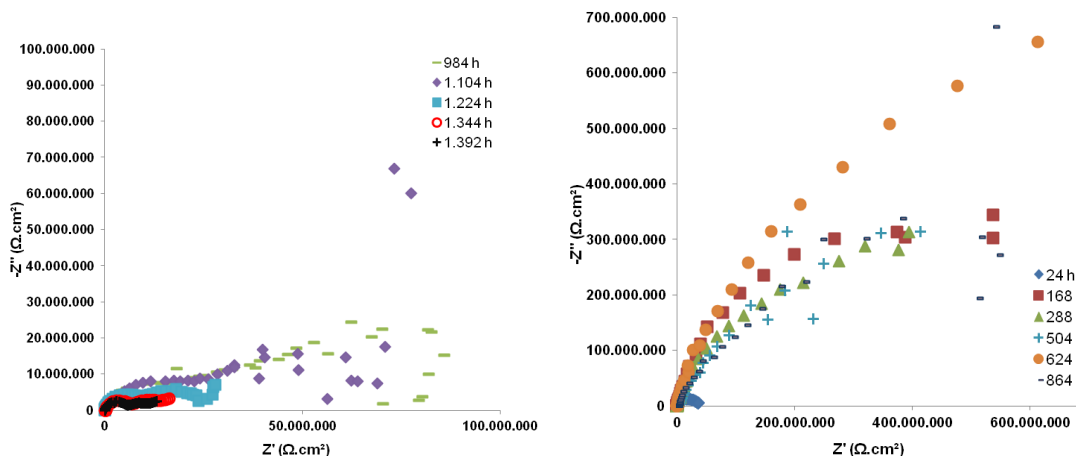
## 5.7.4.2 Fosfatizada

As amostras fosfatizadas também receberam revestimento de tinta nitrocelulósica KLUX6164, poliuretânica 16PU130 e epoxídica 23EP278.



## a) KLUX6164

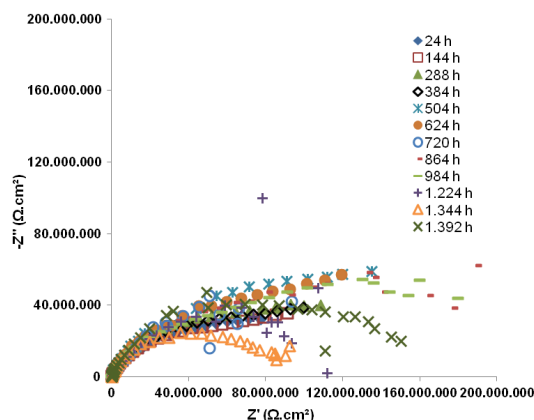
Figura 54 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com KLUX após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.



De acordo com a Figura 54 observa-se que após 24 horas de imersão, a amostra apresentou resistência de aproximadamente 40.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Após esse tempo, a amostra apresentou outro comportamento, com resistência maior de 600.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Depois de 864 horas, o comportamento muda e a resistência diminui consideravelmente até atingir o mínimo de aproximadamente 5.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1.392 horas de exposição.

## b) 23EP278

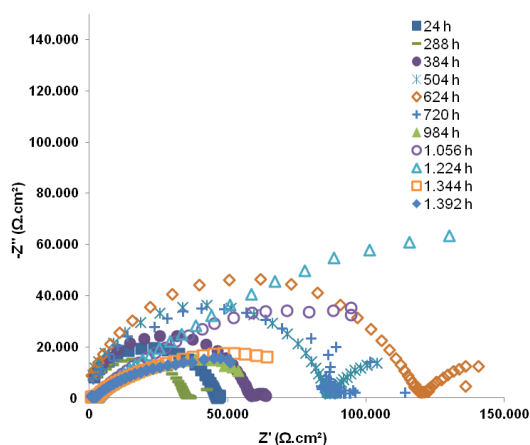
Figura 55 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 23EP278 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.



Ao observar a Figura 55, nota-se que a amostra apresentou comportamento semelhante durante 984 horas. Após esse período, a amostra perde resistência à passagem de corrente elétrica, atingindo aproximadamente  $80.000.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1.344 horas de exposição.

### c) 16PU130

Figura 56 - Diagramas de Nyquist da placa fosfatizada e pintada com 16PU130 após 1.392 horas de imersão em NaCl 3 %.



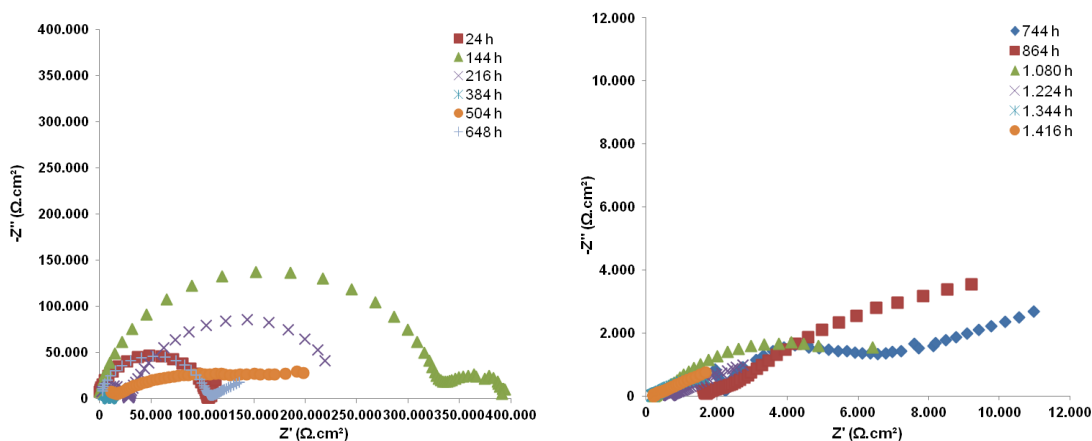
Conforme a Figura 56, observa-se que após 24 horas de imersão a amostra apresentou resistência de aproximadamente  $50.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Após esse tempo, a resistência caiu para aproximadamente  $40.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Depois desse período, os resultados tiveram seus valores aumentados, provavelmente devido à formação de produtos de corrosão.

#### 5.7.4.3 Branca

A amostra branca recebeu apenas revestimento com tinta nitrocelulósica e KLUX6164.

## a) KLUX6164

Figura 57 - Diagramas de Nyquist da placa branca revestida com tinta KLUX6164 após 1.416 horas de imersão em NaCl 3 %.



A partir da Figura 57 acima, observa-se que após 24 horas de exposição ao meio, a amostra apresentou resistência de 100.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . O valor subiu até que atingiu o máximo após 144 horas, quase 400.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Esse aumento na resistência pode ser resultado da formação de produto de corrosão. Após esse tempo, a tinta passou a perder resistência à passagem de corrente.

### 5.7.5 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

Os resultados do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina estão presentes na Tabela 11 abaixo.








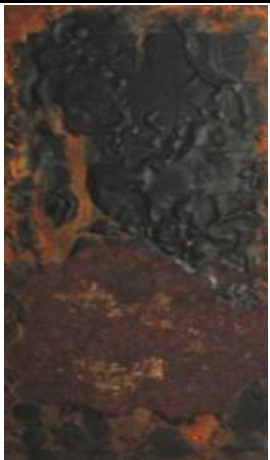





De acordo com a Tabela 11, as duas amostras com PANi revestidas com tinta epoxídica apresentaram resistência ao enferrujamento durante 1.704 horas enquanto que as amostras fosfatizadas revestidas com a mesma tinta resistiram as 2.040 horas de ensaio. Em seguida, o revestimento que apresentou melhor resistência ao enferrujamento foi a tinta poliuretânica para as amostras fosfatizadas, 1.272 e 816 horas, seguida das amostras com PANi que suportaram 1.124 e 480 horas.

Avaliando o grau de empolamento e densidade de bolhas, as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência, sendo que as amostras revestidas com tinta epoxídica duraram ambas 960 horas. A amostra com PANi que apresentou menor grau de empolamento e densidade de bolha foi a revestida com tinta nitrocelulósica, com 600 horas de exposição, seguida da tinta epoxídica com 480 horas.

Comparando as amostras que foram revestidas com tinta KLUX6164, nota-se que as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência ao enferrujamento (1.104 e 816) que as amostras com PANi (ambas 480 horas) e Brancas (ambas com 384 horas). Com relação ao grau de empolamento, as amostras fosfatizadas resistiram 880 e 816 horas enquanto que as amostras com PANi resistiram ambas 600 horas, contra 480 horas das amostras brancas. Observa-se, portanto, que o filme de PANi confere um aumento na resistência contra a corrosão quando comparada à amostra branca.

Para melhor elucidar os resultados do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, seguem as imagens das amostras após o ensaio na Figura 58.

Figura 58 - Fotos das amostras de filmes de PAni com revestimento final após ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

		<b>TINTA</b>		
<b>PRIMER</b>	KLUX6164	16PU130	23EP278	
PAni				
Fosfatizada				
Branca				



## 6 CONCLUSÕES

### 6.1 FILMES PAN

Foi possível obter filme de PAN sobre o substrato de aço carbono SAE 1006 através das metodologias de eletrossíntese propostas: VC varrendo o potencial entre 0,0 e +1,2  $V_{Ag/AgCl}$  e PC de +0,9  $V_{Ag/AgCl}$ , utilizando como eletrólito  $KNO_3$  0,1 M + 5% de solução com álcool etílico e monômero 5-amino-1-naftol 0,05%.

Visualmente, tanto os filmes obtidos por VC quanto os filmes obtidos em PC apresentaram uma coloração marrom de aspecto uniforme e homogêneo sobre o substrato. Através das análises de MEV foi possível confirmar que o filme de PAN se formou de forma compacta e uniforme sobre o substrato metálico. Além disso, mostrou espessura em escala nanométrica.

A partir dos ensaios de eletroatividade, o filme de PAN se mostrou eletroativo e portanto condutor, apresentando par redox definido em +0,20/+0,25  $V_{Ag/AgCl}$  quando exposto aos meios ácidos HCl 0,1 M e  $H_2SO_4$  2,0 M. Além disso, notou-se que a medida que o meio se torna mais ácido, o filme PAN torna-se mais eletroativo. A velocidade de varredura também contribui com a eletroatividade. Como o filme de PAN é eletroativo, esse comportamento mostra a possibilidade de proteção do substrato metálico por um efeito de passivação.

O espectro de infravermelho do filme de PAN caracterizou uma possível combinação entre a polimerização via grupamentos  $-OH$  e  $-NH_2$ . Já o espectro RAMAN mostra mais evidência de polimerização via grupamento  $-NH_2$ .

Dentre as metodologias estudadas, o ensaio de polarização potenciodinâmica apontou que a amostra de PAN obtida em PC por 20 minutos é a mais apropriada para receber um revestimento final, pois apresentou boa relação entre o potencial de corrosão, -0,368  $V_{Ag/AgCl}$ , e a resistência a polarização, 8,71  $E+02 \Omega$ .

Através de EIE, pode-se observar que a amostra de PAN que apresentou a melhor resposta na proteção contra a corrosão foi a PC20, pois apresentou maior estabilidade do seu filme. No entanto, com relação à propriedade protetora do *primer* PAN, não foi possível detectá-la nos ensaios de EIE, pois os óxido naturais da placa somente desengraxada apresentam maior resistência à passagem de corrente

elétrica do que as amostras com filme de PAN. Esse fenômeno possivelmente é explicado devido a condutividade do filme polimérico.

### 6.1.1 PAN + revestimento

No ensaio de aderência, todos os corpos de prova apresentaram grau GR0, ou seja, possuem ótima aderência ao filme de PAN, ao substrato e às amostras fosfatizadas.

Pelas análises de EIE, tem-se para o filme de PAN a melhor resistência à passagem de corrente elétrica quando o *primer* está associado ao revestimento com tinta 23EP278. Nas primeiras 24 horas, tem-se resistência maior que 150.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  e ao longo das 1416 horas de ensaio esse valor não é menor que 50.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Para a amostra fosfatizada, o revestimento epoxídico também foi o que apresentou os melhores resultados, sendo de aproximadamente 120.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  nas primeiras 24 horas e não menor que 80.000.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ao final do ensaio de 1344 horas. A amostra branca testada apenas com tinta nitrocelulósica, apresentou resistência de 100.000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  nas primeiras 24 horas.

Para as análises de corrosão acelerada em névoa salina, apresentaram maior resistência ao enferrujamento as amostras fosfatizadas e com filme PAN revestidas com tinta 23EP278, sem apresentar falha até tempo de exposição de 2.040 e 1.296 horas respectivamente. A tinta 16PU130 sobre as amostras fosfatizadas apresentou resistência ao enferrujamento até 1.104 e 816 horas, seguidas das amostras com filme de PAN, com 816 e 600 horas.

Avaliando o grau de empolamento e densidade de bolhas, as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência, sendo que as amostras revestidas com tinta epoxídica resistiram ambas 960 horas enquanto que as amostras revestidas com tinta poliuretânica resistiram 888 e 144 horas. Para a amostra de PAN, o menor grau de empolamento foi obtido com a amostra revestida com tinta nitrocelulósica, com resistência de 600 horas de exposição, seguida da tinta epoxídica com 408 horas.

Comparando as amostras que receberam pintura nitrocelulósica, observou-se que as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência ao enferrujamento e

ao empolamento que as amostras com filme de PAN. Também foi observado que as amostras com filme PAN apresentaram maior resistência ao enferrujamento e ao empolamento que a amostra branca. Assim, é possível dizer que o *primer* de PIC de PAN proporcionou um aumento da proteção contra a corrosão do aço SAE 1006, porém inferior ao oferecido pela fosfatização.

## 6.2 FILMES PAni

A partir das metodologias propostas, obteve-se filmes de PAni sobre o substrato de aço carbono SAE 1006. As condições de eletrossíntese foram: VC varrendo o potencial entre 0,0 e +1,2  $V_{Ag/AgCl}$  e PC de 0,9  $V_{Ag/AgCl}$ , utilizando como eletrólito  $KNO_3$  0,1 M e monômero anilina 1%.

Aparentemente, tanto os filmes obtidos por VC quanto os filmes obtidos em PC apresentaram uma coloração preta e opaca, de aspecto uniforme e homogêneo sobre o substrato. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que o filme de PAni se formou de forma compacta e uniforme sobre o substrato. A espessura da camada ficou na escala nanométrica.

Os ensaios de eletroatividade mostraram que o filme PAni é eletroativo e portanto condutor, apresentando pares redox definidos em +0,22/+0,33 e +0,40/+0,42  $V_{Ag/AgCl}$  quando exposto aos meios ácidos HCl 0,1 M quanto em  $H_2SO_4$  2,0 M. Observou-se um acréscimo da eletroatividade com o aumento da acidez do meio. Além disso, o aumento da velocidade de varredura também contribui para o aumento da eletroatividade. Esse comportamento mostra a possibilidade de proteção do substrato metálico por um efeito de passivação.

Através do espectro de infravermelho, é previsto que a polimerização da anilina tenha resultado na formação da esmeraldina. Além disso, a espectroscopia RAMAN mostra evidência de que o filme de PAni apresenta-se no estado oxidado com indícios de estar protonado, portanto condutor.

Dentre as técnicas estudadas, o ensaio de polarização potenciodinâmica apontou que a amostra obtida em PC por 10 minutos é a mais apropriada para receber um revestimento final, pois apresentou o maior potencial de corrosão, -0,438  $V_{Ag/AgCl}$ , bem como a segunda maior resistência à polarização, 2,91 E+03  $\Omega$ .

O ensaio de EIE para os filmes de PAni mostrou que as amostras PC 10, PC 20 e VC 20 foram as que apresentaram melhores resultados, não apresentando grandes variações.

### 6.2.1 PAni + revestimento

No ensaio de aderência, todos os corpos de prova apresentaram grau GR0, ou seja, possuem ótima aderência entre os revestimentos e o filme PAni e as amostras fosfatizadas. Além disso, o filme de PAni apresentou uma ótima aderência ao substrato.

A partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, observou-se que a amostra com filme de PAni pintada com tinta poliuretânica 16PU130 apresentou melhores resultados de resistência à polarização ( $1,51E+08 \Omega$ ) e potencial de corrosão ( $+0,123 V_{Ag/AgCl}$ ) quando comparada com as amostras fosfatizadas.

Pelas análises de EIE, tem-se para o filme de PAni a melhor resistência à passagem de corrente elétrica quando o *primer* está associado ao revestimento com tinta 16PU130. Nas primeiras 24 horas, tem-se resistência maior que  $300.000.000 \Omega.cm^2$  e, ao longo das 1416 horas de ensaio, esse valor não é menor que  $150.000.000 \Omega.cm^2$ . Para a amostra fosfatizada, o revestimento epoxídico também foi o que apresentou os melhores resultados, sendo aproximadamente  $120.000.000 \Omega.cm^2$  nas primeiras 24 horas e não menor que  $80.000.000 \Omega.cm^2$  ao final do ensaio de 1344 horas. A amostra branca testada apenas com tinta nitrocelulósica, apresentou resistência de  $100.000 \Omega.cm^2$  nas primeiras 24 horas.

Para as análises de corrosão acelerada em névoa salina, apresentaram maior resistência ao enferrujamento as amostras fosfatizadas e com filme de PAni revestidas com tinta 23EP278, sem falha até o tempo de exposição de 2.040 e 1.704 horas respectivamente. Em seguida, o revestimento que apresentou melhor resistência ao enferrujamento foi a tinta poliuretânica para as amostras fosfatizadas, resistindo por 1.272 e 816 horas, seguida das amostras com PAni que suportaram 1.124 e 480 horas.

Avaliando o grau de empolamento e densidade de bolhas, as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência, sendo que as amostras revestidas com

tinta epoxídica resistiram ambas 960 horas. A amostra com PANi que apresentou menor grau de empolamento e densidade de bolha foi revestida com tinta nitrocelulósica, resistindo 600 horas de exposição, seguida da tinta epoxídica com 480 horas.

Comparando as amostras que receberam pintura nitrocelulósica, observou-se que as amostras fosfatizadas apresentaram maior resistência ao enferrujamento e grau de empolamento que as amostras com filme de PANi. Também foi observado que as amostras com filme de PANi apresentaram maior resistência ao enferrujamento e ao empolamento que a amostra branca. Assim, é possível dizer que o *primer* de PIC de PANi proporcionou um aumento da proteção contra a corrosão do aço SAE 1006, porém também inferior à fosfatização.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a possibilidade de obtenção de PIC primeiramente em meio alcalino conforme desenvolvido neste trabalho para obtenção de um filme homogêneo, compacto e uniforme e, em seguida, realizar uma segunda eletrossíntese, porém em meio ácido, com o intuito de aumentar a espessura do *primer*.
- Pesquisar a interação entre os filmes poliméricos e o substrato metálico bem como com as tintas de revestimento.
- Fazer análises por XPS para estudar a camada de óxidos formada sobre a superfície metálica, visando determinar a composição química e o estado de oxidação desse filme passivo.
- Observar a aderência dos filmes de PAN e PANi em diferentes revestimentos através do ensaio de *Pull Off Adhesion*.
- Realizar ensaios para determinar a condutividade dos polímeros eletrossintetizados.
- Utilizar a metodologia proposta nessa pesquisa para eletrossintetizar PIC em outros metais passiváveis.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, V. **Corrosão**. Editora LTC –Livros Técnicos e científicos. S.A., 3ª edição, Rio de Janeiro, 1994.
- [2] 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. 3763-3769, set. 2009.
- [3] TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1: General introduction and a review of non-ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochem**. v.6, p. 73-84, jul. 2001.
- [4] 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, 133 p.
- [5] RAJAGOPALAN, R.; IROH, J. Development of polyaniline – polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process. **Electrochimica Acta**. v. 26, p. 2443 – 2455, 2001.
- [6] TALO, A.; PASSINIEMI, P.; YLÄSAARI. Polyaniline/Epoxy Coatings with Good Anti-Corrosion Properties. **Synthetic Metals**. v. 75, p. 1333-1334, 1997.
- [7] SPINKS, G. M.; DOMINIS, A.J.; WALLACE, G. G.; TALLMAN, D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2: Ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochem**. v.6, p. 85-100, jul. 2001.
- [8] OZYILMAZ, A.T.; OZYILMAZ, G.; YIGITOGLU, O. Synthesis and characterization of poly(aniline) and poly(o-anisidine) films in sulphamic acid solution and their anticorrosion properties. **Progress in Organic Coatings**. v.67, p. 28-37, 2010.
- [9] 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, p. 4232-4242, 2007.

- [10] 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, p. 2149-2156, 1999.
- [11] PHAN, M.; BOUALLALA, S.; LÉ, L. A.; DANG, V. M.; LACAZE, P. Study of a heteropolyanion –doped poly(5-amino-1-naphthol) film electrode and its catalytic activity. **Electrochimica Acta**. v. 42, p. 439-447, 1997.
- [12] PONOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: **Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, v. 1, 1993.
- [13] PONOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: **Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, v. 2, 1993.
- [14] MENEGUZZI, A. Eletrossíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra a corrosão. **Dissertação (Doutorado em Engenharia: Ciência dos Materiais)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2000, 141p.
- [15] CALLISTEER, W.D.J. **Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [16] TÜKEN, T.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Zinc modified polyaniline coating for mild steel protection. **Materials Chemistry and Physics**. v. 99, p. 459-464, 2006.
- [17] SAZOU, D.; KOUROUZIDOU, M. Electrochemical synthesis and anticorrosive properties of Nafion – poly(aniline-co-o-aminophenol) coating on stainless steel. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 2425-2433, 2009.
- [18] ÖZYILMAZ, A. T., ERBIL, M., YAZICI, B. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**. v. 6, p. 1-9, 2006.
- [19] YAGAN, A.; ÖZÇIÇEK, P.; YILDIZ, A. Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole. **Progress in Organic Coatings**. v.59, p. 297-303, 2007.



- [20] MARTYAK, N.; MCANDREW, P.; MCCASKIE, J. E.; DIJON, J. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. **Progress in Organic Coatings**. v.45, p. 23-32, 2002.
- [21] BEREKET, G.; HÜR, E.; SAHIN, Y. Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-anisidine), and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel. **Progress in Organic Coatings**. v.54, p.63-72, 2005.
- [22] WEI, Y.; TANG, X.; SUN, Y. A study of the mechanism of aniline polymerization. **Journal of polymer Science, part A, polymer Chemistry**. v. 27, p. 2385-2396, 1989.
- [23] GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synth. Met.**, V. 36, P. 139-182, 1990.
- [24] TAKAHASHI, S. H.; Sensores eletroquímicos de óxido nítrico baseados em polímeros condutores. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. 2009.
- [25] CINTRA, E. P.; TORRESI, S. I. C. Resonant Raman spectroscopy as a tool for determining the formation of a ladder structure in electropolymerized poly(5-amino-1-naphthol). **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 518, p. 33-40, 2002.
- [26] RUBINGER, C. P. L.; ET AL. Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of poly(5-amino-1-naphthol) conjugated polymer. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 543-548, 2006
- [27] RUBINGER, C. P. L.; MOREIRA, R.L.; NEVES, B.R.A.; CURY, L.A.; FERREIRA, C.A.; MENEGUZZI, A. AFM studies of poly(5-amino-1-naphthol) ultrathin films obtained by associating Langmuir-Schaefer and Langmuir-Blodgett methods. **Synthetic Metals**. v. 145, p. 147-151.
- [28] JACKOWSKA, K.; SKAMPSKA, M.; PRZYLUSKA, E. Electro-oxidation of 1,5 and 1,8 diamionaphthalene: An RDE study. **Journal Electroanal Chem**. v. 418, p. 35-39, 1996.
- [29] ALIPRANDINI, P. Primer de poli(5-amino-1-naftol) obtido por eletrossíntese. **Trabalho de Diplomação em Engenharia de Materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2010, 54p.

- [30] MENEGUZZI, A. Caracterização do poli(5-amino-1-naftol) obtido por síntese eletroquímica sobre aço carbono 1010 e por síntese química. Estudo das propriedades protetoras contra a corrosão. **Dissertação (Mestrado em Engenharia: Ciência dos Materiais)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 1997, 98p.
- [31] CINTRA, E. P.; TORRESI, S. P. C. Determination of formation of ladder structure in poly(5-amino-1-naphthol) by resonant Raman and XPS characterization. **Macromolecules**. v. 36, p. 2079-2084, 2003.
- [32] POSSER, Y. M.; MENEGUZZI, A. *Primer de polímeros condutores*. **18º CBECiMat**, Porto de Galinhas, Pernambuco, 2008.
- [33] 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, p. 2213-2218, 2005.
- [34] MARTYAK, N. M.; McANDREW, P. Corrosion performance of steel coated with co-polyamides and polyaniline. **Corrosion Science**. v. 49, p. 3826-3837, 2007.
- [35] SILVA, R. S. *Binder a base de polianilina para proteção anódica de aço carbono*. **Dissertação (Mestrado em Engenharia: Ciência dos Materiais)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2011, 113p.
- [36] PRASANAM, A.; SOMANATHAN, N.; HONG, P.; CHUANG, W. Studies on polyaniline-polypyrrole copolymer micro emulsions. **Materials Chemistry and Physics**. v. 116, p. 406-414, 2009.
- [37] WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline) corrosion test results. **Electrochimica Acta**. v. 44, p. 2139-2147, 1998.
- [38] 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, p. 88-93, 2009.
- [39] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, **Cebelcor**, Brussels, 1974.

- [40] DUARTE, G. G. *Primer* polimérico obtido por eletrossíntese. **Trabalho de Diplomação em Engenharia de Materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2009, 47p.
- [41] MORAES, J. A. Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono. **Dissertação (Mestrado em Engenharia: Ciência dos Materiais)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2010, 117p.
- [42] RAMOS, A. A. Obtenção e caracterização de revestimentos protetores à base de silanos e sua aplicação combinada com tintas na proteção ao aço carbono **Dissertação (Mestrado em Engenharia: Ciência dos Materiais)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2009.
- [43] BONASTRE, J.; LAPUENTE, R.; GARCÉS, P.; CASES, F. Electrochemical and chemical characterization of polypyrrole/phosphotungstate coating electrosynthesized on carbon steel electrodes in acetonitrile medium. **Synthetic Metals**. v. 159, p. 1723-1730, 2009.
- [44] CHAUDHARI, S.; PATIL, P. P. Inhibition of steel corrosion by electrosynthesized poly(*o*-anisidine)-dodecylbenzenesulfonate coatings. *Electrochimica Acta*, p. 9, 2010.
- [45] CAMALET, J. L.; LACROIX, J. L.; NGUYEN, T. D.; AEIYACH, S.; PHAM, M. C.; PETITJEAN, J.; LACAZE, P. C. Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 485, p. 13-20, 2000.
- [46] RODRIGUES, L. F.; AMADO, F. D., MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A. Caracterização de filmes de PDAN 1,5/PAni eletropolimerizados sobre placas de Fe. **17º CBECiMat**, Foz do Iguaçu, Paraná, 2006.
- [47] SAZOU, D.; GEORGOLIOS, C. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 429, p. 81-93, 1997.
- [48] SATHIYANARAYANAN, S.; DEVI, S. VENKATACHARI, G. Corrosion protection of stainless steel by electropolymerization PAni coating. **Progress in Organic Coating**. v. 56, p. 114-119, 2006.

- [49] LI, R.; YU, Q.; YANG, C.; CHEN, H.; XIE, G.; GUO, J. Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn-Mn phosphating solution. **Journal of Cleaner Production**. v. 18, p. 1040-1044, 2010.
- [50] OZYLMAX, A., T.; AKDAG, A. polyaniline, poly(N-methylaniline) and poly(aniline-co-N-methylaniline) coatings on stainless steel. **Institute of Metal Finishing**. v. 89, p. 215-224, 2012.
- [51] SHAZLY, A. H.; WAZZAN, A. A.; RADAIN, T. A. Investigation for the possibility of improving the reinforced concrete corrosion resistance using polyaniline coated steel. **Journal Electrochem. Sci**. v. 7, p. 2416.