



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO CARBONO A
PARTIR DE TINTA ALQUÍDICA CONTENDO
POLIANILINA**

Eduardo Fonseca

1024/97-8

Professor Orientador

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Setembro de 2002

**“Brinque de ser sério
e leve a sério a brincadeira”**

Rita Lee

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira pela oportunidade e orientação na realização deste trabalho.

Agradeço ao MSc. Giovane da Silva Gonçalves pelo grande apoio e amizade.

À Prof.^a Dr.^a Maria Madalena de Camargo Forte por ter me recebido no LAPOL.

Aos integrantes do LAPOL, especialmente aos colegas Álvaro, Franco, Miguel, Rochele e Vinícius pela amizade.

Ao Eng. Gustavo Bueno e ao Vilmar, da Tintas Renner, pela grande ajuda tornando possível a realização deste trabalho.

Ao grupo do LACOR, especialmente à Ivone, à Regina, e à Vanessa pela realização dos ensaios.

Aos meus colegas e amigos de graduação, especialmente aos colegas Eng. Carlos "Shaq" Martins, Cassiano Scapinelli e Ricardo Jacques.

À UFRGS, ao CNPq e à FAPERGS pelo apoio técnico, financeiro e científico.

E principalmente a meus pais e irmãos, que me dão todo apoio.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	4
2	OBJETIVOS.....	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	O FENÔMENO DA CORROSÃO.....	6
3.1.1	Conceito.....	6
3.1.2	Mecanismos de Corrosão	6
3.1.2.1	Mecanismo Químico.....	6
3.1.2.2	Mecanismo Eletroquímico	7
3.1.3	Formas de Corrosão	8
3.1.4	Formas de Proteção Contra a Corrosão	9
3.1.4.1	Efeito Barreira.....	10
3.1.4.2	Proteção Catódica.....	11
3.1.4.3	Proteção Anódica	11
3.2	FOSFATIZAÇÃO	12
3.2.1	Formação da Camada Fosfatizada	13
3.3	TINTAS	14
3.3.1	Introdução	14
3.3.2	Conceito.....	14
3.3.3	Composição Básica de uma Tinta.....	15
3.3.3.1	Resina	15
3.3.3.2	Pigmento	15
3.3.3.3	Solvente	16
3.3.3.4	Aditivo	16
3.3.4	Tinta à Base de Resina Alquílica	16
3.3.4.1	Métodos de Avaliação de Revestimentos Protetores	17
3.3.4.2	Aderência.....	17
3.3.4.3	Câmara Úmida	18
3.3.4.4	Névoa Salina	19
3.4	POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	19
3.4.1	Conceito.....	20
3.4.1.1	Polímeros Extrinsicamente Condutores (PEC).....	20
3.4.1.2	Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)	20
3.4.2	Mecanismo de Condução dos PICs	21
3.4.3	Aplicações.....	23
3.5	POLIANILINA.....	23
3.5.1	Síntese da Polianilina	24
3.5.1.1	Síntese Eletroquímica	25
3.5.1.2	Síntese Química.....	26
3.5.2	Mecanismo de Proteção Contra a Corrosão	27

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1.1	Materiais	30
4.1.2	Equipamentos e Métodos	31
4.1.2.1	Síntese da Polianilina.....	31
4.1.2.2	Preparação das Tintas	32
4.1.2.3	Preparação dos Corpos de Prova	33
4.1.3	Caracterização das Amostras	34
4.1.3.1	Medida de Espessura	34
4.1.3.2	Teste de Aderência.....	34
4.1.3.3	Câmara Úmida e Névoa Salina.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	PREPARAÇÃO DAS TINTAS.....	35
5.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	35
5.2.1	Medidas de Espessura	36
5.2.2	Ensaio de Aderência	36
5.2.3	Ensaio de Câmara Úmida.....	38
5.2.4	Ensaio de Névoa Salina.....	39
6	CONCLUSÕES.....	42
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	43
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

RESUMO

Este trabalho apresenta a avaliação de tintas à base de resina alquídica contendo polianilina para a proteção contra a corrosão de aço carbono.

Foram preparadas amostras de tinta substituindo o pigmento anticorrosivo de sua composição usual por polianilina em proporções de três, seis e doze por cento em massa úmida da tinta.

Foi avaliado também o uso de fosfatização sob os revestimentos de tinta contendo polianilina.

Foram feitas medidas de espessura de camada, ensaios de aderência, câmara úmida e névoa salina.

Os resultados apresentados mostram menor eficiência de uma tinta contendo 6% de polianilina em relação à tinta padrão, sendo ambos corpos de prova fosfatizados. É observado também uma melhora no desempenho dessas tintas quando se utiliza do processo de fosfatização.

Quanto à variação da quantidade de polianilina na tinta, este trabalho mostra melhor desempenho para a amostra contendo 3% de polianilina, decrescendo a sua eficiência à medida que se aumenta a concentração do polímero condutor.

1 INTRODUÇÃO

Desde a síntese do poliacetileno por Shirakawa em 1974 (1), os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) têm recebido grande atenção da comunidade científica, sendo laureados, no ano de 2000, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa com o Prêmio Nobel de Química pela descoberta e desenvolvimento destes materiais.

Um dos motivos do interesse no estudo dos PIC deve-se ao fato de estes polímeros possuírem propriedades interessantes para a aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Uma das aplicações mais intensamente estudadas é a proteção de materiais metálicos contra a corrosão. Estima-se que a metade da produção mundial de ferro e suas ligas seja utilizada para o reparo de estruturas deterioradas (2).

Entre os PICs mais conhecidos e estudados para a proteção contra corrosão está a polianilina (PAni), polímero este que vem apresentando os resultados mais promissores, não apenas pela capacidade de proteção mas também pelo baixo custo de obtenção.

Porém, uma das dificuldades em se utilizar este tipo de polímero é a dificuldade de processamento, uma vez que são infusíveis e pouco solúveis.

Este trabalho dá continuidade ao estudo de Gonçalves (3), no estudo da proteção contra a corrosão de aço carbono pela mistura de PAni em forma de pó com uma tinta à base de resina alquídica.

2 OBJETIVOS

- Obtenção de tintas para a proteção contra a corrosão de aço carbono a partir da adição de um polímero intrinsecamente condutor a uma tinta à base de resina alquídica;
- Avaliação da influência do tratamento superficial de fosfatização em aço carbono para a aplicação da tinta com PANi;
- Avaliação da influência na variação percentual de PANi através de ensaios acelerados de corrosão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O FENÔMENO DA CORROSÃO

3.1.1 Conceito

Segundo Gentil (4), a corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

A definição acima abrange a maioria dos casos de corrosão, excetuando casos como a oxidação negra, tratamento utilizado para fins decorativos onde se expõe um aço a um meio corrosivo para se obter um filme de óxido aderente sobre o metal.

3.1.2 Mecanismos de Corrosão

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos:

3.1.2.1 Mecanismo Químico

No mecanismo químico ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, geralmente sem variação de nox das espécies envolvidas.

Exemplos:

- Corrosão de material metálico, em temperaturas elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade, chamada de corrosão seca;
- Corrosão em solventes orgânicos isentos de água;
- Corrosão de materiais não-metálicos.

3.1.2.2 Mecanismo Eletroquímico

Pode-se considerar que ocorrem no mecanismo eletroquímico reações químicas envolvendo a transferência de carga ou elétrons entre um cátodo (ou região catódica) e um ânodo (ou região anódica) através de um eletrólito.

Exemplos:

- Corrosão em água ou soluções aquosas;
- Corrosão atmosférica;
- Corrosão no solo;
- Corrosão em sais fundidos;

O mecanismo eletroquímico é o mecanismo de corrosão que se busca evitar ou pelo menos retardar neste trabalho.

Em ambos mecanismos os processos anódicos e catódicos são equivalentes: um cátion formado no ânodo passa para o ânólito, solução em torno do ânodo, é acompanhado da descarga simultânea de um cátion no católito, solução em torno do cátodo. Ocorre, portanto, a dissolução do metal (ânodo) no meio e a redução de alguma espécie presente no meio.

Em muitos casos o ânodo e o cátodo são pontos localizados de uma mesma superfície metálica, exposta a um eletrólito (Figura I).

Ocorre condução eletrônica pelo metal e condução iônica pelo eletrólito, fechando o circuito (5).

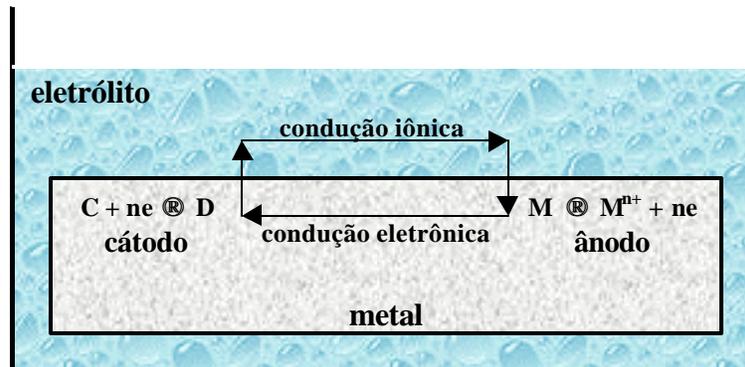


Figura I: Mecanismo de corrosão (4)

3.1.3 Formas de Corrosão

Existem oito formas principais de corrosão amplamente conhecidas e estudadas (5), considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos:

- a) **Generalizada:** caracterizada pela corrosão de toda a superfície do metal exposto a um determinado meio, resultando na diminuição gradativa da espessura do material.
- b) **Por pites:** A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro.
- c) **Alveolar:** A corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

- d) **Intergranular:** A corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.
- e) **Intragranular:** A corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico.
- f) **Filiforme:** Ocorre a formação de finos filamentos, não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.
- g) **Por esfoliação:** A corrosão se apresenta na forma paralela à superfície metálica ocorrendo separação do metal por camadas.
- h) **Empolamento por hidrogênio:** O hidrogênio atômico penetra no material metálico, difunde-se rapidamente para zonas de descontinuidades e transforma-se em hidrogênio molecular, H_2 , formando bolhas.

3.1.4 Formas de Proteção Contra a Corrosão

É evidente o fato de a presença da corrosão ter, na maioria dos casos, conseqüências prejudiciais à utilização de um equipamento ou estrutura, reduzindo o sua vida útil.

Para evitar, ou pelo menos retardar a ação da corrosão, Vernon (6) definiu quatro métodos:

- a) **Baseado na modificação do processo:** projeto da estrutura, evitando a presença de frestas ou acúmulo de água da chuva,

condições da superfície (polimento), aplicação de proteção catódica;

- b) **Baseado na modificação do meio corrosivo:** deaeração da água ou uso de solução neutra, diminuição da umidade do ar, uso de inibidores de corrosão;
- c) **Baseado na modificação do metal:** eliminação de impurezas, adição de elementos de liga formadores de camada passivante, tratamentos térmicos;
- d) **Baseado no uso de revestimentos protetores:** revestimentos de conversão da superfície metálica, revestimentos orgânicos (tintas, resinas), revestimentos não-metálicos inorgânicos (fosfatização, cimentos), revestimentos metálicos (cromagem, zincagem), revestimentos temporários (óleos, ceras).

3.1.4.1 Efeito Barreira

A proteção de metais contra a corrosão através do uso de revestimentos protetores parte do princípio de que para ocorrer a corrosão deve existir um cátodo (ou região catódica), um ânodo (ou região anódica) e um meio (eletrólito), todos em contato. Se colocarmos entre o substrato e o meio corrosivo uma película, a mais impermeável possível, introduzindo-se no sistema cátodo-meio-ânodo uma altíssima resistência, ou seja, uma barreira que diminua a corrente de corrosão a níveis desprezíveis (figura II), estaremos protegendo o material contra a corrosão (7).

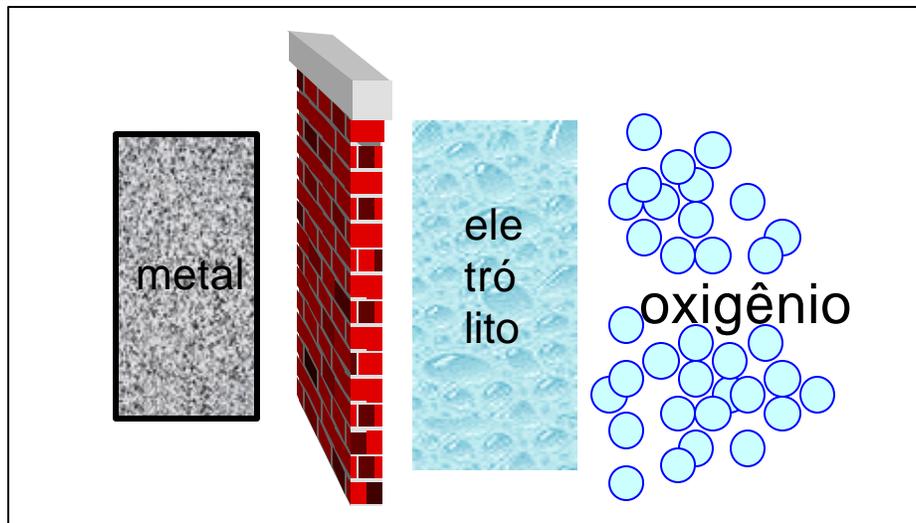


Figura II: Efeito barreira (7).

3.1.4.2 Proteção Catódica

Para evitar a corrosão de um metal em meio corrosivo, como o casco de um navio em ambiente marinho, ou para proteger dois metais com diferentes potenciais de corrosão em contato, formando um par galvânico, podemos conectar aos mesmos um terceiro metal, menos nobre. Nestas condições, este último sofrerá corrosão protegendo catodicamente os outros metais presentes. Esta prática é denominada proteção catódica e o metal menos nobre ânodo de sacrifício, devendo este ser substituído periodicamente (4,5). É muito comum o uso de ânodos de zinco para a proteção de estruturas de aço.

3.1.4.3 Proteção Anódica

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora, produto da corrosão do próprio material, nos materiais metálicos por aplicação de corrente anódica externa. A aplicação da proteção anódica faz com que essa película seja insolúvel e permaneça

aderida à superfície do metal. Além disso, qualquer falha no filme é reparado automaticamente pela formação de novo filme ou película protetora (4).

3.2 FOSFATIZAÇÃO

Fosfatização é o processo pelo qual se obtém um revestimento de fosfatos, constituído de fosfato de zinco, $Zn_3(PO_4)_2$, e fosfato de zinco e ferro hidratados, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, sobre materiais metálicos como ferro, alumínio, cádmio, e magnésio.

Este tipo de revestimento tem fundamental importância não por suas propriedades intrínsecas, mas por seus efeitos secundários, fato comprovado pelos ensaios de névoa salina realizados por Machu (8), mostrando o aumento da resistência à corrosão quando o processo de fosfatização é associado a um revestimento orgânico, como pode ser observado na Tabela I:

Tabela I: Resistência à névoa salina de corpos de prova sem e com revestimento (4).

Corpo de prova	horas
1. sem revestimento	0,1
2. fosfatizado	0,5
3. fosfatizado com camada de óleo parafínico	60,0
4. recobertos com duas demãos de tinta (base sintética)	70,0
5. fosfatizados e pintados como no ensaio 4	>500

Este considerável aumento da resistência à corrosão se deve ao aumento da porosidade e da área específica da superfície tratada, o que

permite melhor aderência da tinta (ou óleos) à camada fosfatizada e conseqüentemente ao substrato (4).

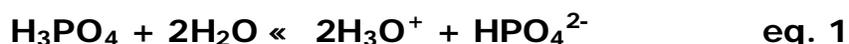
Também Garita (9) obteve melhores resultados em ensaios de névoa salina e câmara úmida para placas recobertas com tinta alquídica contendo pigmentos anticorrosivos sobre placas de aço AISI 1020 fosfatizadas em relação a placas recobertas com a mesma tinta alquídica mas sem fosfatização.

Segundo Garita, a proteção final é dada pela combinação dos efeitos inibidor e barreira do sistema de pintura e pelo efeito barreira imposto pela combinação da camada porosa de fosfato e a tinta.

3.2.1 Formação da Camada Fosfatizada

A camada de fosfato sobre uma superfície metálica é formada por um processo de conversão, ou seja, o que ocorre não é apenas um recobrimento da superfície do material. Ocorrem reações entre o metal e a solução fosfatizante.

As reações envolvidas no processo de fosfatização de um aço utilizando banho fosfatizante à base de zinco são (4):



Forma-se sobre a superfície do aço um depósito de fosfato constituído de $x\text{FeHPO}_4 \cdot y\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Como nem todo íon Fe^{2+} produzido é consumido na produção da camada, haverá um aumento progressivo de Fe^{2+} na solução. Isto causa

uma mudança de equilíbrio na **eq. 2**, que a deslocará para a esquerda. Assim, em um dado momento o processo de fosfatização cessará. A fim de prolongar o processo de fosfatização, são utilizadas substâncias oxidantes, que promovem a remoção dos íons Fe^{2+} da solução, sob a forma de FePO_4 , substância insolúvel responsável pela formação de lama nos banhos fosfatizantes.

3.3 TINTAS

3.3.1 Introdução

Durante séculos, as tintas foram empregadas pelo seu aspecto estético. Mais tarde, quando introduzidas em países da Europa e América do Norte, onde as condições climáticas eram mais severas, o aspecto proteção ganhou maior importância. As primeiras fábricas de verniz foram estabelecidas na Inglaterra, em 1790; na França em 1820; na Alemanha em 1830 e na Áustria em 1843 (10).

Desde aquela época, a formulação de uma tinta sempre foi uma arte sigilosa, cuidadosamente guardada e passada de geração em geração. Ainda hoje, informações sobre as formulações das tintas são parcialmente encobertas, sendo totalmente conhecidas apenas pelos seus desenvolvedores.

3.3.2 Conceito

Segundo Fazenda *et al* (10), a tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando

estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies.

3.3.3 Composição Básica de uma Tinta

Os componentes básicos de uma tinta são:

3.3.3.1 Resina

Resina é a parte não volátil da tinta. Sua função é aglomerar as partículas de pigmento. A resina determina o tipo de tinta empregada. Assim, as tintas são comumente divididas em acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc. A formação do filme de tinta está relacionada com as reações químicas de cura da resina utilizada.

3.3.3.2 Pigmento

Pigmento é um material sólido finamente dividido, insolúvel, disperso no meio. É utilizado para conferir cor, opacidade, consistência, resistência mecânica e outras propriedades. Uma tinta de boa qualidade deve possuir o conteúdo de pigmento bem disperso no meio. Cada partícula de pigmento deve ser recoberta pela resina, evitando a presença de aglomerados.

3.3.3.3 Solvente

O solvente é um líquido volátil, utilizado nas tintas e similares com a finalidade de dissolver a resina, diminuindo a viscosidade da tinta e facilitando sua aplicação.

3.3.3.4 Aditivo

Ingrediente utilizado para proporcionar características especiais às tintas, ou para melhorar suas propriedades, prolongando sua vida útil e facilitando sua aplicação. Exemplos de aditivos são: secantes, antiespumantes, anti-pele, anti-UV, etc.

3.3.4 Tinta à Base de Resina Alquídic

Uma tinta para a prevenção contra a corrosão deve absorver o mínimo possível de umidade para que estabeleça uma proteção do tipo barreira. Assim, deve-se evitar na formulação da tinta qualquer tipo de componente solúvel em água.

A resina alquídic, do inglês *Alkyd* (*Alcohol and acid*) (10), é obtida pela reação de policondensação entre um álcool polifuncional (poliol), e um ácido carboxílico, para formar um poliéster.

Os pigmentos utilizados na formulação de uma tinta alquídic possuem dupla função: além de colaborar com o efeito barreira, devem possuir efeito neutralizante para os ácidos formados na reação de cura da resina (9). O pigmento mais utilizado para esta finalidade é o óxido de zinco.

Outro pigmento extensivamente utilizado é o cromato de zinco, que possui efeito passivante, ou seja, o produto de corrosão formado é

homogêneo e aderente à superfície, evitando o prosseguimento do processo de corrosão.

3.3.5 Métodos de Avaliação de Revestimentos Protetores

3.3.5.1 Aderência

A aderência da tinta ao substrato determina o grau de interação entre o revestimento e o substrato (3). A perda de aderência da tinta junto ao substrato é causada por processos como empolamento, delaminação e destacamento.

Um ensaio de aderência típico, conforme a norma NBR 11003, consiste primeiramente na determinação da medida de espessura de camada. Esta medida pode ser feita através do método da aplicação de indução magnética, método normatizado pela NBR 10443 que não causa danos ao revestimento.

A partir da determinação de espessura de camada, produz-se cortes retos e perpendiculares, sendo cinco cortes em cada direção, conforme a Figura III. Para camadas de espessura inferior a 50 μ m, a distância entre cada dois cortes deve ser de 1mm. Para espessuras superiores utiliza-se espaçamento de 2mm entre cortes.

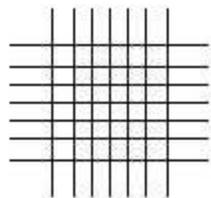


Figura III: Grade para teste de aderência.

Feitas as marcas, aplica-se uma fita adesiva de aderência padronizada sobre a tinta, pressiona-se fortemente, e destaca-se a fita em ângulo reto com a superfície da placa. Deve-se destacar a fita rapidamente.

Analisa-se a área da grade observando-se o grau de destacamento da tinta com o uso da escala Gr (Tabela II).

Tabela II: Escala de aderência.

Código	Descrição
Gr0	Sem nenhuma parte destacada
Gr1	5% da área destacada
Gr2	15% da área destacada
Gr3	35% da área destacada
Gr4	65% ou mais da área destacada

3.3.5.2 Câmara Úmida

O objetivo do ensaio de câmara úmida, normatizado segundo ASTM D-2247 / ABNT NBR 8095, é acelerar o processo de corrosão com a exposição do corpo de prova a uma atmosfera com 100% de umidade e uma temperatura de $38 \pm 2^\circ\text{C}$. Isto garante uma completa umectação das superfícies do corpo de prova e acelera os parâmetros cinéticos da corrosão e da difusão.

O ensaios é comumente utilizado para avaliar revestimentos porosos, como revestimentos orgânicos e camadas de conversão. Não é recomendado para revestimentos de alto desempenho frente à corrosão, pois o ensaio se prolongaria muito, já que o ensaio não utiliza espécies iônicas agressivas (9).

3.3.5.3 Névoa Salina

O ensaio de névoa salina, conduzido segundo normas ABNT NBR 8094 / ASTM B-117 / DIN 50021, consiste na exposição das peças a um ambiente agressivo contendo íons cloreto, através da pulverização ou nebulização de uma solução de cloreto de sódio, NaCl 0,5% a uma temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para o estudo de revestimentos como as tintas, o ensaio pode ser ainda mais acelerado se for feito um risco que descubra o substrato e localize o ataque inicial (9). É usual se fazer dois cortes em forma de "X" para se avaliar, ao final do ensaio, a delaminação da tinta causada pela migração subcutânea da corrosão.

Os parâmetros de avaliação para câmara úmida e névoa salina são normatizados por normas da ABNT. Utiliza-se a norma NBR 5841/74 para tamanho de bolhas e densidade de bolhas e norma NBR 5770/84 para grau de enferrujamento (Tabela III).

Tabela III: Parâmetros de avaliação de nível de corrosão para corpos de prova com revestimentos.

Parâmetro	Escala
Tamanho das bolhas	T0 (sem bolhas) a T5 (máx.)
Densidade de bolhas	D0 a D5
Grau de enferrujamento	F0 a F5

3.4 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

O poliacetileno já era conhecido como um pó negro quando em 1974 foi preparado na forma de um filme de aspecto metálico por Shirakawa *et al* a partir do acetileno (11), utilizando um catalisador Ziegler-Natta. Mas apesar da aparência metálica, o polímero não era

condutor. Em 1977, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger descobriram que a oxidação do polímero por vapor de cloreto, brometo ou iodeto tornava o filme 10^9 vezes mais condutor. Este processo ficou conhecido como dopagem, por analogia à dopagem de materiais semicondutores.

3.4.1 Conceito

3.4.1.1 Polímeros Extrinsicamente Condutores (PEC)

Quando se adiciona um material inorgânico eletricamente condutor, como negro-de-fumo ou limalha de ferro, a um polímero convencional, como PVC ou polietileno, ele passa a conduzir corrente elétrica. A este tipo de polímero dá-se o nome de Polímero Extrinsicamente Condutor (3).

3.4.1.2 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)

Polímeros intrinsecamente condutores são aqueles que não necessitam da adição de um material condutor para conduzir eletricidade. A condução de corrente elétrica ocorre na própria molécula do polímero, através da presença de ligações duplas alternadas na sua molécula. A presença das ligações duplas conjugadas faz com que ocorra uma deslocalização dos elétrons da ligação π .

Neste trabalho, por conveniência, ao expressar-se “polímeros condutores”, refere-se a “polímeros intrinsecamente condutores”.

3.4.2 Mecanismo de Condução dos PICs

Segundo Brédas (12,13), o mecanismo de condução dos polímeros condutores pode ser comparado ao mecanismo dos semicondutores, sendo explicado pelo modelo das bandas de energia, representada na Figura IV. Pelo modelo, o grupo de estados energéticos ocupados de mais alta energia constitui a Banda de Valência, e o grupo de estados energéticos desocupados de mais baixa energia formam a Banda de Condução. A diferença entre as duas bandas é uma região proibida chamada Gap.

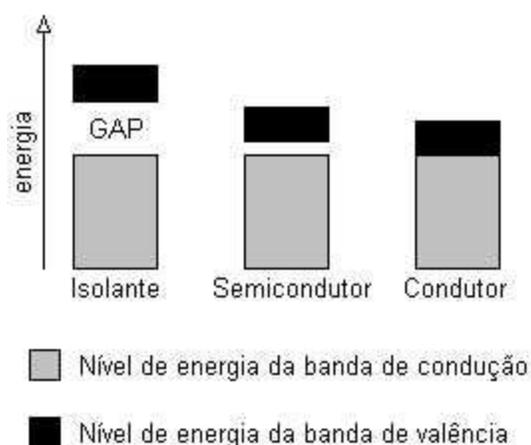


Figura IV: Bandas de energia (12).

O gap de um material semicondutor é menor do que o gap de um material isolante elétrico. Para que um material possa conduzir corrente elétrica, devem haver elétrons na banda de condução, portanto em um semicondutor os elétrons devem "saltar" sobre o gap para alcançar a banda de condução, onde poderão se movimentar livremente. Em um material isolante isto é muito dificultado pelo maior gap existente. Nos metais não há gap, e os elétrons da camada de valência formam o que chamamos de nuvem eletrônica, movimentando-se livremente.

Em um polímero condutor, a condutividade é garantida pela presença das duplas ligações alternadas (quando na forma oxidada) e pela presença de um “defeito” na cadeia, causado por um agente dopante que pode doar ou retirar elétrons da molécula. A remoção de um elétron do topo da banda de valência de um polímero condutor leva à formação de um radical-cátion que recebe o nome de polaron (14). O nível de energia associado à este radical-cátion é maior que a energia da banda de valência porém menor que a energia da banda de condução, porém ele pode se movimentar pela presença das duplas ligações alternadas, ou seja, o polaron pode “saltar” de carbono em carbono pela cadeia do polímero.

Segundo Matveeva (15), a condução poderia ocorrer por saltos dos portadores de carga (polarons) entre as cadeias poliméricas. Assim, três mecanismos contribuiriam para a condução elétrica: a condução de carga ao longo da molécula; a condução entre duas cadeias adjacentes; e o salto de portadores entre duas partículas do polímero (Figura V).

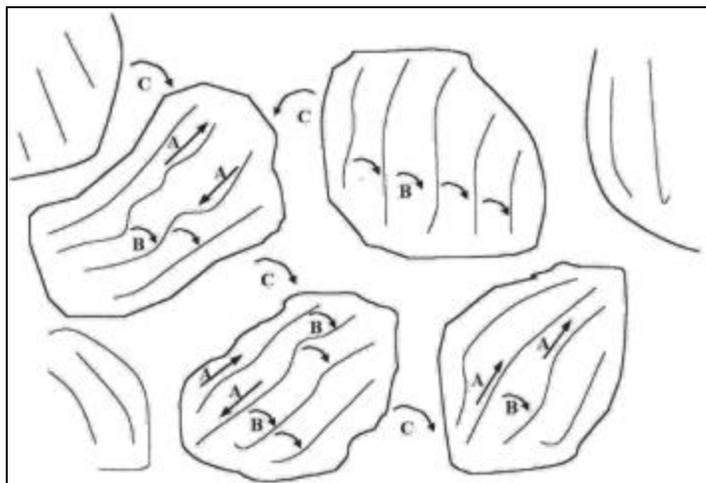


Figura V: Formas de condução num polímero condutor (15).

É importante ser ressaltado que para um PIC conduzir corrente elétrica ele deve estar na forma oxidada e estar dopado.

3.4.3 Aplicações

Por ter seu desenvolvimento sido realizado muito recentemente, e por possuírem baixas propriedades mecânicas, os PICs ainda são pouco explorados comercialmente. Entretanto, investimentos de grandes empresas na área demonstram que em breve estaremos utilizando produtos contendo este tipo de polímero. Empresas como Dupont[®], Phillips[®], e Sony[®] são exemplos (3).

O campo potencial para a aplicação dos polímeros condutores está ligado à sua condução eletrônica ou à possibilidade de condução iônica.

Pesquisas estão principalmente sendo realizadas nas áreas de proteção contra a corrosão; aplicação em visores eletrônicos, explorando a mudança de cor conforme o estado de oxidação do polímero; janelas inteligentes, que podem escurecer e clarear conforme a incidência de luz solar; blindagem eletromagnética de circuitos elétricos, produção de circuitos orgânicos, limpeza de efluentes através da troca iônica, entre outras.

3.5 POLIANILINA

A polianilina é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições “para” por átomos de nitrogênio. A PAni possui fórmula estrutural geral apresentando **x** unidades repetitivas, com **a** unidades reduzidas e **b** unidades oxidadas

cada. A Figura VI mostra uma unidade repetitiva (mero) da PANi (3,7,16):

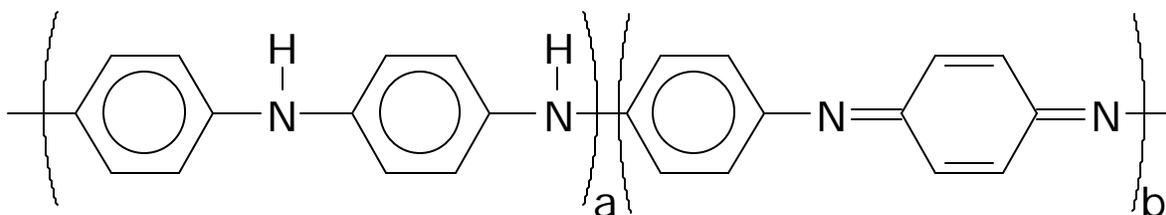


Figura VI: Estrutura geral da polianilina (3).

Sendo que a PANi na forma parcialmente oxidada e parcialmente reduzida é denominada PANi esmeraldina. Se a PANi esmeraldina estiver na forma desprotonada, então é denominada PANi esmeraldina-base (PANi EB).

3.5.1 Síntese da Polianilina

A polianilina pode ser obtida por síntese eletroquímica, obtendo-se um filme regular de alta pureza sobre um eletrodo metálico, ou por síntese química, obtendo-se o polímero na forma de pó.

A Figura VII mostra o mecanismo proposto para a obtenção da polianilina a partir da oxidação da anilina. No início da reação, o caminho 1 é predominante devido à alta concentração de monômero e a enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero que está se formando. À medida que o monômero vai sendo consumido, o caminho 2 passa a ter maior importância, tornando-se o principal caminho, até comandar completamente a reação (17).

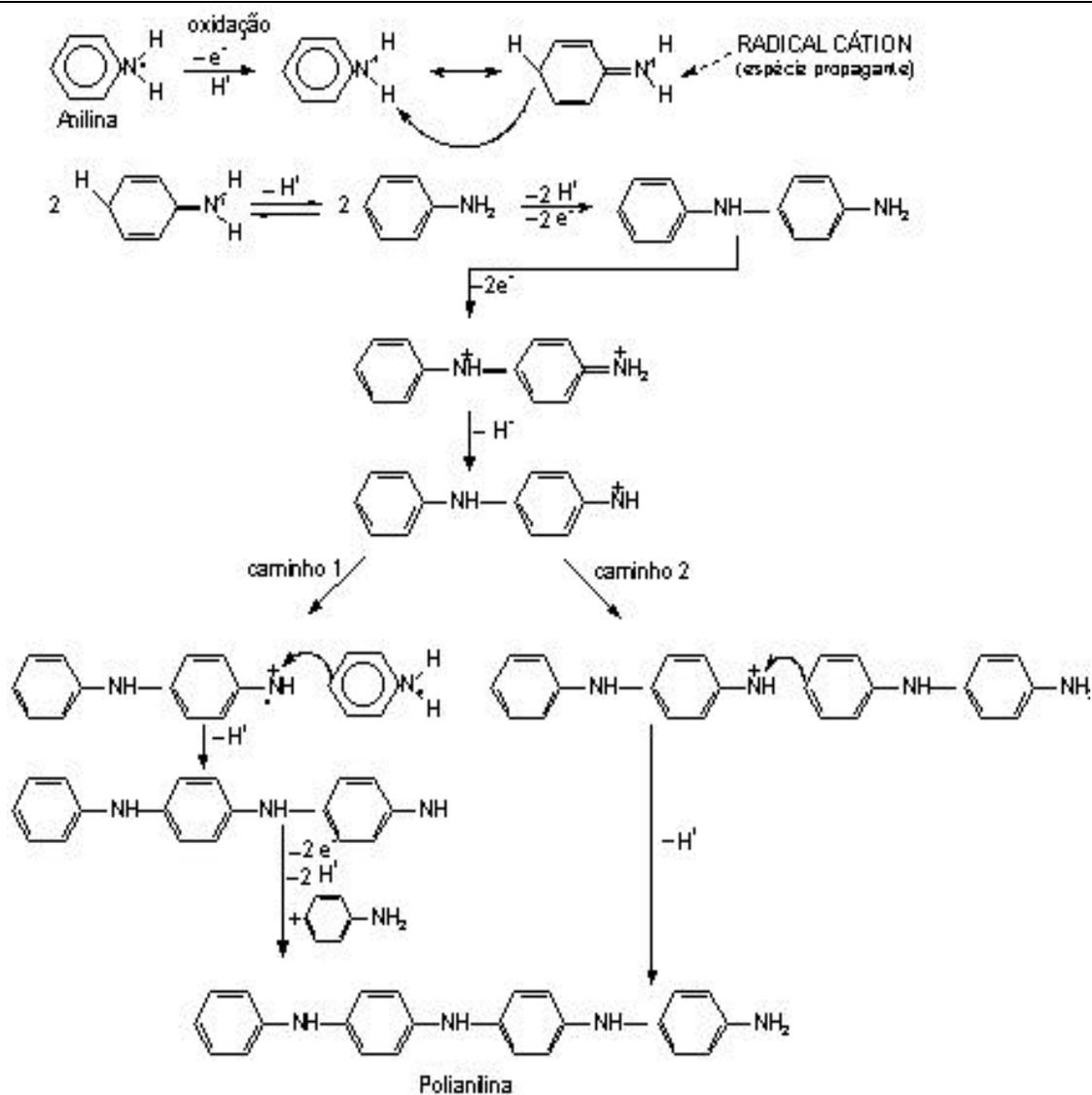


Figura VII: Mecanismo de polimerização da anilina (17).

3.5.1.1 Síntese Eletroquímica

A obtenção da PANi pelo método eletroquímico consiste na passagem de uma corrente elétrica apropriada, utilizando-se um eletrodo, geralmente de platina, onde se depositará a PANi, por oxidação anódica, em forma de filme (7,18). O eletrodo deve estar mergulhado em uma solução ácida do monômero anilina.

3.5.1.2 Síntese Química

Na síntese química, a PANi é obtida a partir da polimerização oxidativa do seu monômero, a anilina, em meio ácido, utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio (oxidante mais comumente utilizado) (3,18,19,20).

A condutividade e o rendimento da polimerização da anilina é dependente da relação concentração de monômero / concentração de agente oxidante (21,22). Esta relação molar entre monômero e agente oxidante é representada pelo parâmetro K (**eq. 5**).

$$K = \frac{N_m \cdot n_m}{N_{ox} \cdot n_{ox}} \quad \text{eq. 5}$$

Onde:

N_m = número de elétrons do monômero envolvidos na reação;

n_m = número de moles do monômero;

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

n_{ox} = número de moles do oxidante.

O número médio de elétrons envolvidos na polimerização da anilina é de 2,5 elétrons a partir de cada anel de anilina (3). Para o persulfato de amônio como oxidante, temos dois elétrons envolvidos na reação.

Rescrevendo a **eq. 5**, temos:

$$K = 1,25 \frac{n_m}{n_{ox}} \quad \text{eq. 6}$$

Deste modo, pode-se obter a polianilina prevendo-se seu nível de rendimento e condutividade a partir da **eq. 6**. Estudos mostram que quanto maior o valor de K, maior a condutividade da polianilina e menor o rendimento da reação (23).

3.5.2 Mecanismo de Proteção Contra a Corrosão

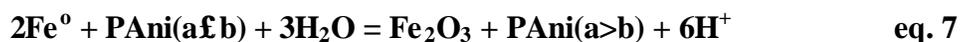
Desde o artigo de DeBerry sobre o efeito de passivação dos filmes de polianilina eletropolimerizada quando aplicados sobre o aço inoxidável (24), muitos estudos têm sido realizados na área de proteção de metais com o uso de polímeros condutores (3,7,25,26,27,28).

Diversos autores, incluindo Gonçalves (3) e Talo (25) mostram que a polianilina na forma desprotonada apresenta melhores resultados na proteção contra a corrosão. Isto sugere que a propriedade da PANi (e de outros PICs) responsável pela proteção contra a corrosão não é propriamente a condução elétrica, mas sim a possibilidade de o polímero oxidar-se e reduzir-se indefinidamente, promovendo a passivação do metal. Mais que isso, a presença de uma substância dopante compromete a efetividade da proteção.

As teorias propostas para explicar a ação anticorrosiva da PANi em superfícies ferrosas são diversas e não são ainda bem explicadas, entretanto a maioria dos autores defende a teoria de que a passivação do ferro e suas ligas é promovida pela formação de camadas adjacentes de óxidos de ferro (3), sendo a polianilina o catalizador para a reação de oxidação.

O mecanismo proposto por Wessling e Lu *et al* (29), admitindo a estrutura genérica da PANi representada na Figura VI, é descrito pelas seguintes equações, sendo PANi(a≤b) a polianilina na forma oxidada e PANi(a>b) a polianilina na forma reduzida. Pode se observar que a PANi

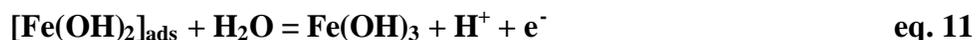
em contato com uma superfície ferrosa se reduz com a conseqüente oxidação do ferro.



A PAni na forma reduzida pode ser facilmente oxidada novamente pela ação do oxigênio do ar conforme a reação:



Se o meio apresentar baixa concentração de oxigênio, podemos ter, ainda, as seguintes semi-reações:



Após a formação de Fe_2O_3 ocorre, portanto, a formação de magnetita, (Fe_3O_4), que possui propriedades protetoras de efeito barreira. A Figura VIII esquematiza o mecanismo acima descrito.

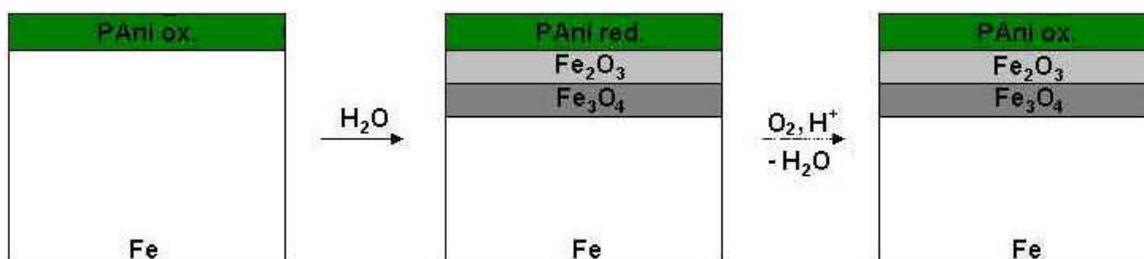


Figura VIII: Formação de dupla camada de óxidos protetores (27,29).

A PANi esmeraldina em contato com ferro e em presença de água se reduz provocando a oxidação do ferro na forma de dupla camada, uma constituída de Fe_2O_3 e outra de Fe_3O_4 . Em presença de oxigênio a PANi se oxida novamente possibilitando a reconstituição da camada de óxidos caso esta seja danificada.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Materiais

O monômero anilina (Nuclear) foi destilado e armazenado sob proteção da luz e do calor. O agente oxidante utilizado na síntese da PANi foi o persulfato de amônio p.a., $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth). O meio ácido foi obtido com o uso de HCl p.a. Para a dedopagem do polímero obtido foi utilizado NH_4OH p.a. (Nuclear). Para diluição dos reagentes foi utilizada água destilada e deionizada.

As tintas foram preparadas a partir da formulação padrão utilizada pelas tintas Renner para utilização em superfícies metálicas para proteção contra corrosão, com a seguinte composição (Tabela IV):

Tabela IV: Composição padrão da tinta.

Componente	%
Resina Alquídic 1	22
Resina Alquídic 2	10
Resina Melamina	3,1
Cromato de Zinco	3
Verde Helogen	0,6
Dióxido de Titânio	0,5
Solventes	35
Outros	25,8

Para os ensaios foram utilizados corpos de prova laminados de aço SAE 1020 de $160 \times 75 \text{mm}^2$ de área e 0,8mm de espessura, fornecidos pela Tintas Renner.

Para a preparação dos corpos de prova foi utilizado o desengraxante comercial Parco Cleaner B 651, e para a preparação de alguns corpos de prova foi utilizada uma solução fosfatizante à base de ácido fosfórico e óxido de zinco.

4.1.2 Equipamentos e Métodos

4.1.2.1 Síntese da Polianilina

A PAni foi sintetizada utilizando o reator 20 litros desenvolvido por Gonçalves (3), com capacidade de agitação e resfriamento controlados. A PAni foi obtida a partir da anilina utilizando persulfato de amônio como agente oxidante e HCl 1,5M para a acidificação do meio. Com o objetivo de otimizar a relação rendimento / condutividade, foi utilizado $K=1,5$ (eq. 6). O agente oxidante foi adicionado gota-a-gota à mistura reacional. Foi utilizada agitação por 6 horas, iniciando com o gotejamento do oxidante. A temperatura da reação foi mantida a aproximadamente -5°C .

A PAni obtida, dopada pelo oxidante, foi filtrada e dedopada com o uso de NH_4OH por 24 horas. Depois de dedopado, o polímero foi novamente filtrado e seco em estufa à 60°C .

Após a secagem, a PAni foi moída em moinho de bolas cerâmico tipo "periquito" por uma hora.

4.1.2.2 Preparação das Tintas

As tintas foram preparadas utilizando-se equipamentos específicos, isto é, equipamentos que garantem uma boa dispersão e moagem dos pigmentos, resinas, solventes e aditivos. Os componentes foram adicionados conforme a Tabela IV, seguindo uma ordem preestabelecida que propõe primeiramente a dispersão entre as resinas alquídicas, o solvente e os pigmentos, inclusive o pigmento anticorrosivo (que pode ser óxido de zinco ou polianilina), e após a dispersão com os aditivos e outros solventes.

Neste trabalho, a polianilina foi adicionada à tinta, em substituição ao cromato de zinco, em três diferentes proporções: três, seis e 12% em massa úmida, ou seja, considerando o peso de materiais voláteis.

A mistura foi moída em moinho de esferas (Figura IX), composto de esferas de óxido de zircônio com 1mm de diâmetro que impõe forças de cisalhamento na tinta através de um eixo rotatório.

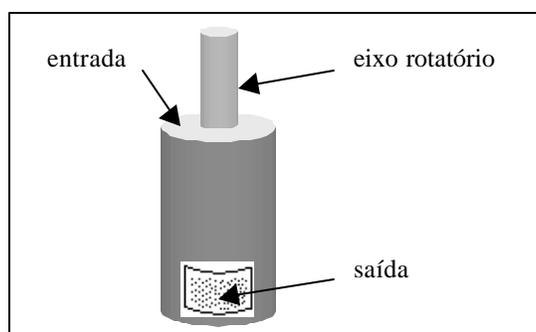


Figura IX: Moinho de esferas.

O tamanho de partícula foi analisado com o uso de um aparelho chamado "grindômetro", e a viscosidade final das tintas foi medida com o uso de um "copo Ford", e corrigida.

4.1.2.3 Preparação dos Corpos de Prova

As placas de aço SAE 1020 utilizadas como corpos de prova foram submetidas a desengraxe químico submergindo-as em desengraxante Parco Cleaner B 651 diluído a 4% em água destilada e deionizada. O desengraxe foi procedido a uma temperatura entre 80 e 90°C. Após, foi realizado o teste de escorrimento de água para observar a efetividade do desengraxe.

Algumas placas foram fosfatizadas, mergulhando-se as placas em banho fosfatizante com a composição da Tabela V, diluído a 5% e aquecido entre 85 e 90°C.

Tabela V: Composição da solução para banho de fosfatização.

Componente	Concentração (g/l)
H ₃ PO ₄	350
HNO ₃	400
ZnO	230
NiSO ₄	5

As tintas foram aplicadas sobre as placas com o uso de uma pistola de ar comprimido. Para diminuir o consumo das tintas, que foram preparadas em pequena quantidade, apenas um dos lados das placas foi revestido, sendo o outro lado e as bordas sido recobertos com verniz.

4.1.3 Caracterização das Amostras

4.1.3.1 Medida de Espessura

A espessura dos filmes foi medida através do método de indução magnética, com o uso de um equipamento Dualscope MP20 da Fischer Instrumentation LTD. As medidas foram repetidas 6 vezes e as médias e os desvios padrões foram calculados.

4.1.3.2 Teste de Aderência

O teste de aderência foi realizado conforme o método descrito na seção **3.3.5.1**, com a finalidade de comparar o ancoramento do revestimento sobre uma superfície com e sem fosfatização; além de comparar a influência da proporção de PANi na aderência da tinta.

4.1.3.3 Câmara Úmida e Névoa Salina

Os testes de câmara úmida e névoa salina foram realizados de acordo com as normas já citadas nas seções **3.3.5.2** e **3.3.5.3**, visando a avaliação dos revestimentos em ambientes agressivos,

Os ensaios buscam verificar o desempenho das tintas contendo PANi em comparação com uma tinta padrão e avaliar a influência da concentração de PANi na tinta.

O grau de enferrujamento foi avaliado pelo nível do corrosão aparente do substrato, que ultrapassou a camada de tinta, ou seja, o grau de enferrujamento aumenta à medida que estouram-se as bolhas formadas pela corrosão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO DAS TINTAS

As tintas foram preparadas conforme descrito na seção 4.1.2.2. Obteve-se desta forma 3 amostras de mesma formulação básica, diferindo-se a concentração do componente ativo de proteção contra a corrosão. Foi preparada uma amostra de tinta com 3% em peso úmido de PAni, outra com 6%, e outra com 12%.

Foi preparada ainda uma amostra de tinta padrão contendo cromato de zinco como agente de proteção com a concentração citada na Tabela IV.

5.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram preparados corpos de prova com os seguintes revestimentos Tabela VI:

Tabela VI: Corpos de prova preparados.

Corpo de Prova	Revestimento
TPAni-3	sem fosfato - 3% PAni
TPAni-6	sem fosfato - 6% PAni
TPAni-12	sem fosfato - 12% PAni
TPAni-6F	com fosfato - 6% PAni
TPad-F	com fosfato - 3% Cromato de Zinco

5.2.1 Medidas de Espessura

O ensaios de medida de espessura de camada revelou os seguintes valores:

Tabela VII: Medidas de espessura de camada.

Revestimento	Espessura Média (μm)	Desv. Padrão (μm)
TPAni-3	52,7	1,3
TPAni-6	57,5	2,6
TPAni-12	65,8	5,3
TPAni-6F	57,0	2,2
TPad-F	56,1	2,6

A medida de espessura de camada mostra valores próximos para todos os revestimentos, fato importante para que se possa fazer uma análise comparativa de proteção entre os corpos de prova.

O ensaio mostrou um leve aumento no desvio padrão da medida de espessura para a amostra TPAni-12, que pode significar uma dificuldade de distribuição da tinta sobre a superfície pela pistola de ar comprimido para maiores quantidades de PAni.

5.2.2 Ensaio de Aderência

A aderência é um fator fundamental no desempenho de um revestimento para proteção contra a corrosão. Os resultados dos ensaios de aderência podem ser observados na Tabela VIII.

Tabela VIII: Aderências das amostras segundo norma ABNT NBR 11003.

Revestimento	Grau de Destacamento
TPAni-3	GR2
TPAni-6	GR3
TPAni-12	GR3
TPAni-6F	GR1
TPad-F	GR1

Observa-se o melhor desempenho dos revestimentos quando aplicados sobre uma superfície fosfatizada.

O aumento no teor de PANi tende a diminuir a aderência sobre a superfície metálica, uma vez que o componente responsável pelo ancoramento da tinta é a resina.

O resultado de aderência para a amostra TPAni-3 reproduz o resultado obtido por Gonçalves (3), que também realizou o teste de aderência com uma amostra padrão sem fosfatização, obtendo como resultado GR2. Isso mostra que a aderência da tinta com PANi é equivalente à aderência de tintas convencionais de mesmo teor de pigmento.

A figura a seguir mostra, respectivamente, um dos melhores resultados – TPad-F - e um dos piores resultados – TPAni-6 – no ensaio de aderência.

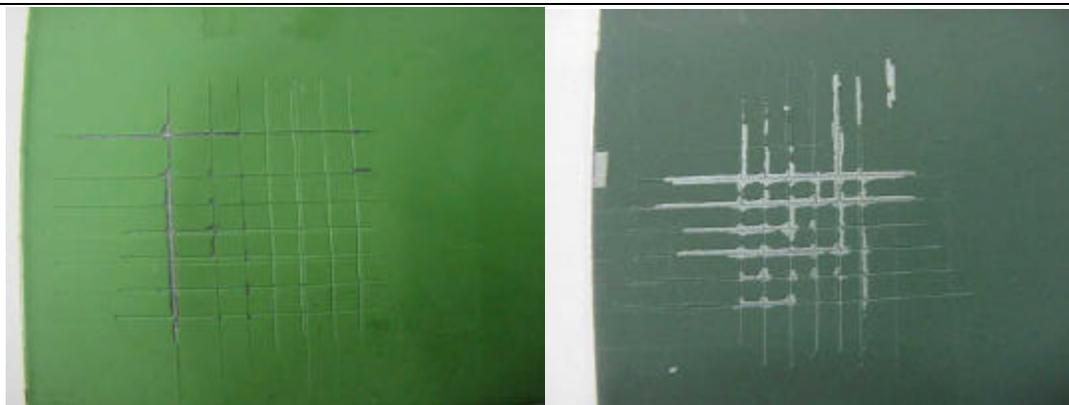


Figura X: Aparência do ensaio de aderência para as amostras TPad-F e TPAni-6.

5.2.3 Ensaios de Câmara Úmida

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de câmara úmida por 504 horas obtendo-se os seguintes resultados (Tabela IX):

Tabela IX: Ensaios de câmara úmida.

Revestimento	Tempo de ensaio (horas)				
	24	48	72	336	504
TPAni-3	F0 T2 D5	F0 T4 D5	F0 T4 D5	F0 T5 D5	F0 T5 D5
TPAni-6	F0 T4 D4	F0 T5 D5	F0 T5 D5	F1 T5 D5	F1 T5 D5
TPAni-12	F0 T5 D4	F1 T5 D4	F1 T5 D4	F1 T5 D4	F1 T5 D5
TPAni-6F	F0 T4 D3	F1 T4 D3	F1 T4 D3	F1 T4 D3	F1 T4 D3
TPad-F	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0

Não houve alterações significativas entre 72 e 336 horas.

Nenhuma amostra alcançou o desempenho alcançado pela tinta padrão com fosfatização. A amostra TPAni-6F, que também foi fosfatizada, apresentou desempenho bem inferior à tinta padrão ao final das 504 horas.

A amostra TPAni-6F obteve melhores resultados que a amostra TPAni-6 para tamanho de bolhas e densidade de bolhas. Isto mostra o efeito da melhor aderência obtida com a fosfatização.

Quanto à diferença de concentração de PANi na tinta, foram obtidos melhores resultados para as amostras contendo menor quantidade de PANi. Estes resultados mostram que pode ter sido ultrapassado o teor máximo de PANi que pode ser incorporado pela tinta sem perdas em suas propriedades físicas, como porosidade e aderência. Isto se reflete, portanto, na aderência da tinta (visto nos resultados de aderência) e nos ensaios de câmara úmida e névoa salina, como será visto a seguir.

A única mudança observada na amostra TPad-F foi a perda de brilho em 48 horas.

5.2.4 Ensaios de Névoa Salina

Os ensaios de névoa salina realizados sobre os corpos de prova obtiveram os seguintes resultados (Tabela X):

Tabela X: Ensaios de névoa salina.

Revestimento	Tempo de ensaio (horas)				
	24	48	72	336	504
TPAni-3	F0 T1 D4	F0 T2 D5	F0 T3 D5	F0 T5 D5	F0 T5 D5
TPAni-6	F0 T3 D4	F0 T4 D4	F0 T5 D4	F0 T5 D4	F0 T5 D5
TPAni-12	F0 T3 D3	F0 T4 D3	F0 *	F1 *	F1 T5 D3
TPAni-6F	F0 T3 D3	F0 T4 D3	F0 T4 D3	F1 T4 D3	F2 T4 D3
TPad-F	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0

* Desaparecimento das bolhas.

Não houve alterações significativas entre 72 e 336 horas.

Os resultados obtidos nos ensaios de névoa salina confirmam os resultados dos ensaios de câmara úmida, ou seja:

- ✓ As amostras fosfatizadas obtiveram melhores resultados para tamanho e densidade de bolhas.

- ✓ A partir de 3%, quanto maior a proporção de PANi mais suscetível é a amostra ao ataque por corrosão.
- ✓ A amostra padrão contendo cromato de zinco apresentou resultados superiores aos resultados da amostra TPAni-6F, também fosfatizada.

A amostra TPAni-12 ao final de 48 horas apresentava bolhas de tamanho 4 e densidade 3, porém com 72 horas as bolhas desapareceram. A amostra apresentou grau de enferrujamento 1 em 336 horas. Isto talvez possa ser explicado pela formação de dois tipos de corrosão na amostra. A amostra teria apresentado corrosão por pite com 24 horas e corrosão generalizada ao final do ensaio, com 504 horas.

Pode-se notar o fato de as amostras apresentarem melhor resistência nos ensaios de névoa salina comparado com os ensaios de câmara úmida. Uma explicação para este fato daria motivo para uma nova pesquisa, concentrando-se no comportamento da PANi em meio contendo íons cloreto ou não.

A figura mostra a aparência das amostras depois de passadas 504 horas de ensaio de névoa salina. A moeda possibilita a comparação dimensional.

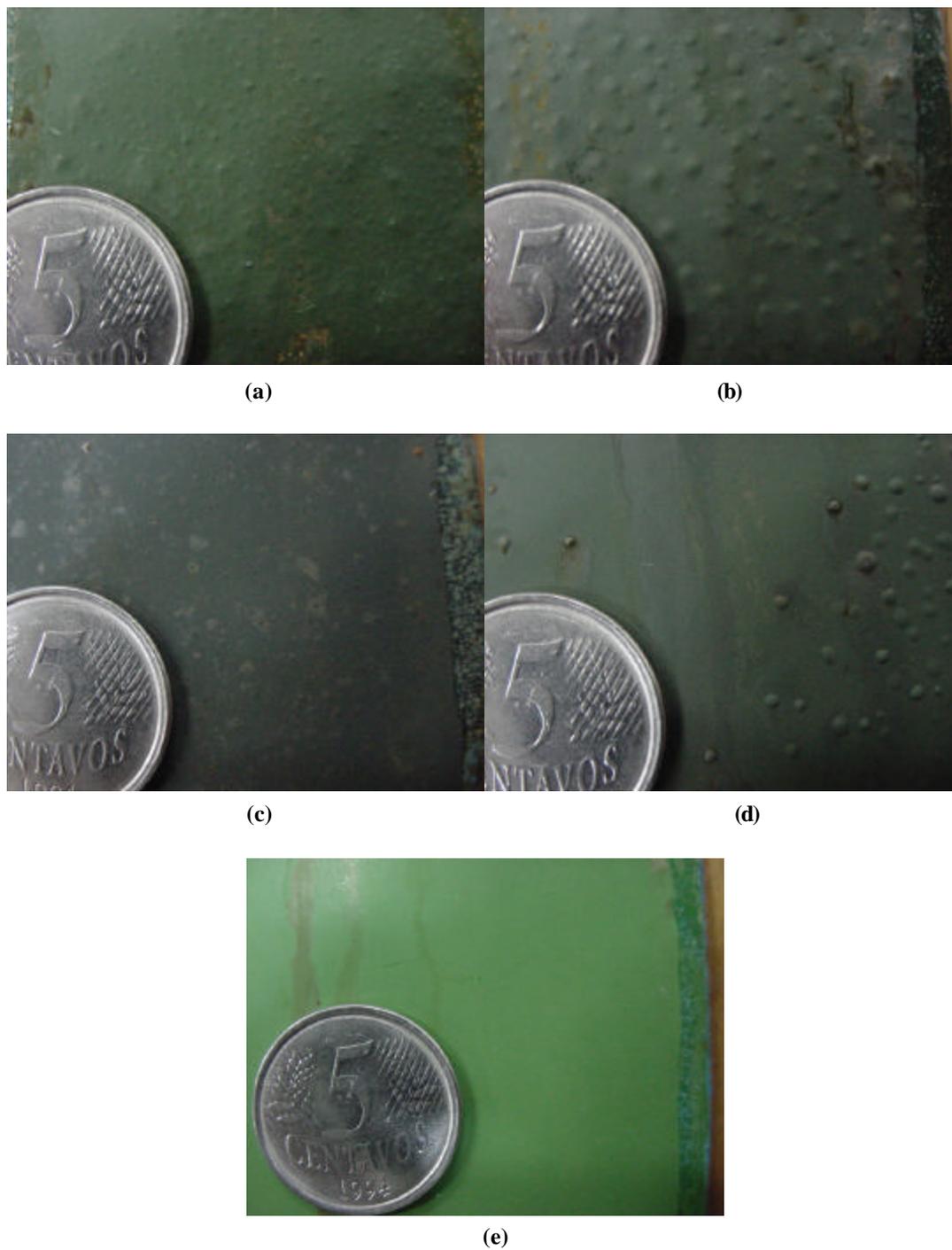


Figura XI: Aparência das amostras após 504 horas de névoa salina. (a) TPAni-3; (b) TPAni-6; (c) TPAni-12; (d) TPAni-6F; (e) TPad-F.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios acelerados de corrosão das amostras de tinta contendo polianilina esmeraldina base neste trabalho mostram que este tipo de tinta possui desempenho inferior a uma tinta contendo cromato de zinco quando aplicada sobre camada fosfatizada, ou pelo menos para a concentração de 6% de PAni, que foi fosfatizada e pode ser comparada com o corpo de prova TPad-F.

A utilização do processo de fosfatização aumenta a aderência das tintas à base metálica, o que aumenta a sua resistência contra a corrosão.

Partindo de uma concentração de 3% de polianilina, o aumento da concentração de PAni na tinta reduz a sua aderência e por conseqüência reduz sua resistência contra a corrosão, o que pode ser explicado pelo aumento no conteúdo de pigmentos, notadamente pelo aumento da quantidade de PAni, uma vez que o componente responsável pela aderência de uma tinta é a resina.

A diminuição no desempenho das tintas com quantidades superiores de PAni pode ser explicada também pelo aumento na porosidade da tinta, aumentando a absorção de água e possibilitando o contato do substrato com o eletrólito.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Este trabalho mostrou uma relação inversa entre o conteúdo percentual de polianilina e o desempenho contra a corrosão da tinta preparada. Porém, este trabalho estudou amostras contendo quantidades superiores a 3% em peso úmido de polianilina na tinta. Um trabalho sugerido é o estudo de tintas contendo menores quantidades percentuais de polianilina.

Uma proposta seria avaliar a dispersão da PANi na tinta por microscopia eletrônica de transmissão, ou preparar tintas sem o pigmento verde helogen, substituindo-o por um pigmento de cor branca. Isto facilitaria a análise da distribuição da PANi na tinta através de microscopia ótica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S., "Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of a Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution", *J. Polym. Sci.*, 1974, 12, 11.
2. Ahmad, N.; MacDiarmid, A. G., "Inhibition of Corrosion of Steels with Exploitation of Conducting Polymers", *Synth. Met.*, 1996, 78, 103.
3. Gonçalves, G. S., "Proteção contra Corrosão do Aço Carbono Utilizando Revestimentos Obtidos a partir de Tintas Contendo Polianilinas e Derivados de Polianilinas", *Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS*, 2001.
4. Gentil, V., "Corrosão", *LTC Ed.*, Rio de Janeiro, 1996.
5. Panossian, Z., "Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas", V. 1, *IPT, São Paulo, SP*, 1ª ed., 1993.
6. Vernon, W. H. J., "Metalic Corrosion and Conservation of Natural Resources", *Inst. Civil Engineers, London*, 1957, 105.
7. Meneguzzi, A., "Eletrosíntese de Filmes de Polímeros a Partir de Naftilaminas Substituídas Sobre Metais Oxidáveis e Síntese Química. Aplicação na Proteção Contra a Corrosão", *Tese de Doutorado, PPGEM – UFRGS*, 2000.
8. Machu, W., "Fosfatizzazione dei Metalli", *Ulrico Hoepli, Milano*, 1955, 47.
9. Garita, J. M. S., "Caracterização de Revestimentos Protetores contra a Corrosão Utilizando Técnicas Eletroquímicas" *Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS*, 1996.

10. Fazenda, J. M. R.; Diniz, F. D., "Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia", ABRAFATI, Vol. 1, 1993.
11. Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Shirakawa, H., "The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers", The Royal Swedish Acad. of Sci., 2000.
12. Brédas, J. L., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 85, 1397.
13. Brédas, J. L.; Street, G. B., "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers", Acc. Chem. Res., 1985, 18, 309.
14. Chance, R. R.; Bourdeaux, D. S.; Brédas, J. L., "Handbook of Conducting Polymers, 1986, 24, 825.
15. Matveeva, E. S., Synthetic Metals, 1996, 79, 127.
16. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G., "Polyaniline, a Novel Conducting Polymer – Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes", J. Chem. Soc., 1986, 82, 2385.
17. Wey, Y.; Tang, X.; Sun, Y., "A Study of the Mechanism of Aniline Polymerization", J. Polym. Sci., 1989, 27, 2385.
18. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C., "Polyaniline: A Historical Survey", Synthetic Metals, 1990, 36, 139.
19. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "A Novel Class of Conducting Polymers", Farad. Disc. Chem. Soc., 1989, 88, 317.
20. Campos, T. L. A.; Kersting, D. F.; Ferreira, C. A., "Chemical Synthesis of Polyaniline Using Sulphanilic Acid as Dopant Agent Into the Reactional Medium. Surface and Coatings Technology", Lausanne, Suíça, 1999, 122, 3.
21. Pron, A.; Gemoud, F.; Menardo, C.; Nechtschein, M., Synth. Met., 1988, 24, 193.

22. Geniès, E. M.; Syed, A. A.; Tsintavis, C., *Mol. Cryst. Liq.*, 1985, 121, 181.
23. Freitas, P. S., "Síntese da Polianilina em Escala Piloto e seu Processamento", Tese de Doutorado, 2000.
24. Deberry, D. W., "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels With an Electroactive Coating", *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 1022.
25. Talo, A.; Forsén, O.; Yläsaari, S., "Corrosion Protective Polyaniline Epoxy Blend Coatings on Mild Steel", *Synth. Met.*, 1999, 102, 1394.
26. Araujo, W. S.; Margarit, I. C. P.; Ferreira, M.; Mattos, O. R.; Neto, P. L., "Undoped Polyaniline Anticorrosive Properties", *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 1307.
27. Wessling, B., "Passivation of Metals by Coating With Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes", *Advanced Materials*, 1994, 6, 226.
28. Epstein, A. J.; Smallfield, J. A. O.; Guan, H.; Fahlman, M., "Corrosion Protection of Aluminum and Aluminum Alloys by Polyanilines: A Potentiodynamic and Photoelectron Spectroscopy Study", *Synth. Met.*, 1999, 102, 1374.
29. Lu, W. K.; Elsenbaumer, R. L.; Wessling, B., "Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline", *Synth. Met.*, 1997, 85, 1263.