



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química Fundamental  
Programa de Pós-Graduação em Química

Gilson Ferreira de Andrade

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS  
CONTENDO PIGMENTOS  
PANI-ADBS E PANI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
PARA PREVENÇÃO DE CORROSÃO**

Recife

2016

Gilson Ferreira de Andrade

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS  
CONTENDO PIGMENTOS  
PANI-ADBS E PANI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
PARA PREVENÇÃO DE CORROSÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Flamarion Borges Diniz

Recife

2016

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

A553e Andrade, Gilson Ferreira de.  
Estudo de revestimentos orgânicos contendo pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para prevenção de corrosão / Gilson Ferreira de Andrade. – 2016.  
189 f.: fig., tab.

Orientador: Flamarion Borges Diniz.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2016.  
Inclui referências, apêndice e anexos.

1. Eletroquímica. 2. Polianilina. 3. Corrosão. 4. Revestimento orgânico. I. Diniz, Flamarion Borges (Orientador). II. Título.

541.37

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-48

**GILSON FERREIRA DE ANDRADE**

**Estudo de Revestimentos Orgânicos Contendo Pigmentos  
Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para Prevenção de Corrosão**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 08/06/2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Flamarion Borges Diniz (Orientador)**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Severino Leopoldino Urtiga Filho**

Departamento de Engenharia Mecânica  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. José Carlos de Araújo Cardoso Filho**

Faculdade de Engenharia Química  
Universidade Federal do Pará

---

**Profa. Yêda Medeiros Bastos de Almeida**

Departamento de Engenharia Química  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esta Tese, com todo carinho, ao meu Deus (o Criador dos céus, da terra, do mar e de tudo o que há neles) e aos meus familiares, que residem em Macaíba-RN.

## AGRADECIMENTOS

Para a realização desta tese, contei com a colaboração e o apoio de diversas pessoas e grupos de pesquisa. De forma simples e resumida apresento uma lista com os meus agradecimentos:

Ao meu Deus, por ser meu Orientador divino e Companheiro fiel, em todos os momentos.

Ao Prof. Flamarion Borges Diniz pela orientação e contribuição em minha evolução acadêmica.

Aos professores membros da banca de avaliação: José Carlos, Severino Urtiga, Yêda Almeida, Eduardo Falcão pela contribuição neste trabalho. Aos suplentes Marcelo Navarro e Magda Vieira pela disponibilidade em participar da banca.

Ao Prof. Walter Mendes de Azevedo, à Profa. Cristiane Reis Martins e à Ana Cláudia (então aluna de doutorado) pela colaboração neste projeto.

Ao Prof. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha pela realização das medidas de espalhamento Raman no Laboratório de Nanobiocida–UFS.

Ao Prof. Petrus d'Amorim Santa Cruz de Oliveira por ceder o microscópio óptico para o registro das microfotografias.

Ao Prof. André Galembeck (CETENE) e a Central Analítica-DQF pela realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Benício Barros (in memoriam) pelas sugestões neste trabalho.

Ao grupo do Laboratório de Eletroquímica Edson Mororó Moura–LEEMM pela convivência e aprendizado pela ajuda neste trabalho.

À Eliete, funcionária do Departamento de Química Fundamental, pela realização das medidas de espectroscopia de infravermelho e ultravioleta.

Aos secretários da graduação Eliaquim Lima e da pós-graduação Maurílio Souza e Patrícia Santa Rosa pela atenção e serviços prestados.

Ao Valdomiro, funcionário do Departamento de Física, pela disposição em fazer o jateamento abrasivo das placas de aço carbono e ao seu Wellington Lucena pela manutenção constante da câmara de névoa salina.

Ao funcionário da empresa Gerdau, Francisco Diego, pela caracterização da composição do aço carbono SAE 1006.

Aos amigos Diego José, Euzébio Skovroinski, Miguel Gutierrez, Ricardo Schneider e Rogério Tavares pela colaboração e sugestão neste trabalho.

As Agências de fomentos: CAPES, CNPQ, FACEPE e FINEP pelas bolsas concedidas ao longo do doutorado.

A PETROBRAS e a REMULT pelo apoio financeiro a este trabalho.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado!

“Não desista enquanto você ainda for capaz de fazer um esforço a mais. É nesse algo a mais que está a sua vitória”.

Roberto Shinyashiki  
(Psiquiatra e Escritor)

## RESUMO

O presente trabalho trata da obtenção de tinta utilizando dois pigmentos em dois vernizes diferentes (Epóxi–Ep e Poliuretana–PU) e dos testes de eficiência dessas tintas para prevenção da corrosão em aços. Um pigmento a base de Polianilina (Pani) na presença do ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e o outro a base do composto Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A Pani sintetizada quimicamente foi secada a vácuo e caracterizada pelas técnicas de espectroscopia de Infravermelho e de UV/Vis. As placas de aço carbono SAE 1006 com e sem revestimentos foram submetidas a ensaio cíclico de corrosão em uma câmara de névoa salina (CNS). O monitoramento da corrosão foi feito por análises de fotografia e microscopia óptica. A interação camada-substrato foi investigada por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a superfície dos revestimentos por Espectroscopia Raman. No geral, os resultados indicaram que a Pani-ADBS teve maior desempenho no verniz Ep do que no verniz PU, enquanto o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou maior desempenho no verniz PU. Existe evidência de que a Pani-ADBS adicionada ao Ep, na concentração de 0,1%, resulta em melhor proteção do aço ao final do ensaio de 30 dias. O indicativo pode ser visto pela maior resistência ( $3,95 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e menor capacitância ( $7,14 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Discussão similar também pode ser feita com o revestimento PU, uma vez que ele apresentou maior resistência da camada ( $9,81 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e menor capacitância ( $8,06 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Essa evidência também foi observada pelos resultados de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ). O espalhamento Raman detectou indícios de degradação química dos revestimentos Ep e PU. Baseado nos resultados obtidos neste trabalho é razoável a utilização do modelo ácido-base para explicar o mecanismo de proteção do aço pelos pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O mecanismo de proteção do aço ainda carece de mais estudos, entretanto os resultados de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica sugerem que o mecanismo de proteção pode ser explicado por barreira física e em termos de compatibilidade entre o pigmento e a matriz polimérica.

**Palavras–chave:** Aço. Polianilina. Epóxi. Poliuretana. Espectroscopia de impedância eletroquímica. Espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

This work describes the production of paints using two pigments in two different polymer matrices (epoxy-Ep and polyurethane-PU) and tests efficiency of these formulations in the prevention of corrosion in steel. A Polyaniline (Pani) based pigment in the presence of a functionalized protonic acid, known as dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) and the other based on Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite. The chemically synthesized Pani powder was vacuum-dried and characterized by infrared spectroscopy and UV/Vis. The paints were applied to metallic carbon steel SAE 1006 plates. The plates were subjected to cyclic corrosion essay to test the performance of the coatings against corrosion. The film-substrate interaction was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Raman spectroscopy was used for chemical analysis of surface coatings. It was observed that the Pani-DBSA had its most pronounced effect on the epoxy varnish than in the polyurethane varnish. While the pigment Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> showed better performance in the polyurethane varnish. There is evidence that PANI-DBSA added to the Ep at a concentration of 0.1% results in better protection of steel at the end of the 30 day test. This indication can be seen by the increased resistance ( $3.95 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) and a lower capacitance ( $7.14 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Similar discussion can also be done with the PU coating, as it showed the highest resistance ( $9.81 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) and a lower capacitance ( $8.06 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). These results were confirmed by open circuit the potential ( $E_{oc}$ ). The Raman scattering detected chemical evidence of Ep and PU coatings degradation. According to the results obtained in this study, it is reasonable to use the acid-base model to explain the steel protective mechanism by Pani-DBSA and Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pigments. The steel protection mechanism still needs more studies; however, the results of open circuit potential and electrochemical impedance suggest that the protection mechanism can be explained by a physical barrier and in terms of polarity between pigment and matrix.

**Keywords:** Pani. Doping. Pigment. Paint of formulation. Coatings.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre a condutividade elétrica de alguns materiais com os polímeros condutores, em $S\ cm^{-1}$ , PA (poliacetileno), Pani (polianilina), PP (poli(p-fenileno) e PPI (polipirrol). ....	29
Figura 2 – Representação da fórmula geral da polianilina na forma de base (I) e sal esmeraldina (II). ....	29
Figura 3 – Esquema do mecanismo de dopagem da Pani com ADBS. ....	34
Figura 4 – Esquema de passivação do aço pela polianilina. ....	42
Figura 5 – Circuito elétrico de <i>Randles</i> para uma célula eletroquímica. ....	53
Figura 6 – Resposta idealizada do circuito equivalente de <i>Randles</i> no plano complexo. ....	54
Figura 7 – Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. ....	58
Figura 8 – Esquema do procedimento adotado na preparação dos revestimentos orgânicos. ....	64
Figura 9 – Representação esquemática da preparação da tinta Ep e PU. ....	64
Figura 10 – Exposição das placas conforme a recomendação da ASTM B 117, 2001. <sup>172</sup> ....	67
Figura 11 – Representação esquemática do ensaio cíclico adotado neste trabalho. ....	68
Figura 12 – Circuito equivalente adotado para a obtenção dos valores de EIE do sistema metal/revestimento. ....	70
Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura, na forma de pó, da (a) Pani-BE, (b) Pani-ADBS e (c) Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	74
Figura 14 – Espectros de IV em pastilha de KBr para (a) Pani-ADBS, (b) ácido dodecilbenzeno sulfônico e (c) Pani-BE. ....	75
Figura 15 – Espectros do IV em pastilha de KBr da (a) Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizada com nitrato de anilínio e da (b) Pani-BE. ....	76
Figura 16 – Espectros de Ultravioleta/Visível para ( —• ) Pani-BE em metil-1-pirrolidona-2 e ( — ) Pani-ADBS em clorofórmio. ....	78
Figura 17 – Fotografias do aço carbono SAE 1006 jateado com microesfera de vidro (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	82
Figura 18 – Imagens de microscopia óptica do aço carbono SAE 1006 jateado com microesfera de vidro com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	82
Figura 19 – Fotografias das placas revestidas com Ep (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	83
Figura 20 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	84
Figura 21 – Fotografias das placas revestidas com Macropoxy (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	85
Figura 22 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-ADBS-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	86
Figura 23 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. ....	86

Figura 24 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-ADBS-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	87
Figura 25 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	88
Figura 26 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	89
Figura 27 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	90
Figura 28 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	90
Figura 29 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	91
Figura 30 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-ADBS-0,1% e (▲) Ep-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.....	95
Figura 31 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-ADBS-0,1% e (▲) Ep-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.....	97
Figura 32 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,1%, (▲) Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5% e (◉) Macropoxy em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.....	99
Figura 33 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,1%, (▲) Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5% e (◉) Macropoxy em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.....	101
Figura 34 – Espectros Raman para os revestimentos Ep e Ep-Pani-ADBS-0,1%, antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.....	105
Figura 35 – Espectros Raman para os revestimentos Ep, Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5% e Macropoxy antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.....	107
Figura 36 – Fotografias das placas revestidas com PU (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	108
Figura 37 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	109
Figura 38 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-ADBS-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	110
Figura 39 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-ADBS-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	111
Figura 40 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-ADBS-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	111
Figura 41 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-ADBS-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.....	112

- Figura 42 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS..... 112
- Figura 43 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS..... 113
- Figura 44 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS. .... 113
- Figura 45 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS..... 114
- Figura 46 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos ( ■ ) PU, ( ● ) PU-Pani-ADBS-0,1% e ( ▲ ) PU-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio. .... 118
- Figura 47 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos ( ■ ) PU, ( ● ) PU-Pani-ADBS-0,1% e ( ▲ ) PU-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio..... 120
- Figura 48 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos ( ■ ) PU, ( ● ) PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e ( ▲ ) PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio..... 122
- Figura 49 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos ( ■ ) PU, ( ● ), PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e ( ▲ ) PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio..... 124
- Figura 50 – Espectros Raman para os revestimentos PU e PU-Pani-ADBS-0,1% antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS..... 127
- Figura 51 – Espectros Raman para os revestimentos PU e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes dos ensaios e após o envelhecimento de 30 dias na CNS..... 128
- Figura 52 – Diagramas de Nyquist para uma placa representativa do verniz Ep e do PU, antes e após 30 dias de ensaio na CNS. .... 130
- Figura 53 – Diagramas de Nyquist para uma placa representativa do verniz Ep durante 30 dias de ensaio na CNS, com seus respectivos ajustes teóricos ..... 131
- Figura 54 – Diagramas de Nyquist, para uma placa representativa do verniz Ep, Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5% antes e após 30 dias de ensaio na CNS..... 133
- Figura 55 – Diagramas de Nyquist para uma placa representativa do Ep-Pani-ADBS-0,5% durante 30 dias de ensaio na CNS, com seus respectivos ajustes teóricos. .... 134
- Figura 56 – Diagramas de Nyquist, para uma placa representativa do verniz Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, verniz PU, PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes e após 30 dias de ensaio na CNS. .... 138

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média do aço carbono experimental SAE 1006, em porcentagem. ....	79
Tabela 2 – Valores de espessuras individuais, de espessuras médias e dos desvios padrão (s) para os revestimentos Ep e PU, antes dos testes na câmara de névoa salina (CNS).....	80
Tabela 3 – Valores médios de potenciais de circuito aberto para a camada epóxi (Ep) sem e com pigmento Pani-ADBS ou Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa, e para camada Macropoxy.....	92
Tabela 4 – Valores médios de potenciais de circuito aberto para a camada (PU) sem e com pigmento Pani-ADBS ou Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa.....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS

A – Componente do verniz epóxi ou PU.

A´ – Área da amostra.

a.c. – Corrente alternada.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ACS – Ácido canforsulfônico.

ADBS – Ácido dodecilbenzeno sulfônico.

AISI – *American Iron and Steel Institute*.

ASTM – *American Society for Testing Materials*.

B – Componente do verniz epóxi ou PU correspondente ao endurecedor.

BV – Banda de valência, que corresponde ao nível eletrônico ocupado de mais alta energia.

BC – Banda de condução, que corresponde ao nível eletrônico vazio de baixa energia.

C – Capacitância do revestimento, em Farad.

$C_{dc}$  – Capacitância da dupla camada elétrica, em Farad.

CNS – Câmara de névoa salina.

CPVC – *Critical pigment volume concentration*.

d – Espessura da amostra.

d.c. – Corrente contínua.

$E_{ca}$  – Potencial de circuito aberto.

$E_0$  – Potencial de circuito aberto antes dos testes.

$E_{30}$  – Potencial de circuito aberto após 30 dias de testes.

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ECCA – Ensaio cíclico de corrosão acelerada.

ECS – Eletrodo de calomelano saturado.

Ep – Epóxi.

Ep-Pani-ADBS: Epóxi contendo o pigmento Pani-ADBS.

Ep-Pani-ADBS-0,1% – Epóxi contendo o pigmento Pani-ADBS na concentração 0,1%, em massa.

Ep-Pani-ADBS-0,5% – Epóxi contendo o pigmento Pani-ADBS na concentração 0,5%, em massa.

Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Epóxi contendo o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% – Epóxi contendo o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na concentração 0,1%, em massa.

Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% – Epóxi contendo o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na concentração 0,5%, em massa.

F – Farad, unidade da capacitância.

I – Corrente elétrica.

IV – Espectroscopia de infravermelho.

(M<sup>-</sup> – R) – Espécie aniônica do ácido orgânico dodecilbenzeno sulfônico.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

mesh – Designação do número de malhas ou aberturas por polegada linear.

NBR – Norma brasileira.

PA – Poliacetileno.

Pani – Polianilina.

Pani-ADBS – Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico.

Pani-BE – Polianilina no estado de base esmeraldina.

Pani-ES – Polianilina no estado de sal esmeraldina.

Pani-LE – Polianilina no estado de base leucoesmeraldina.

Pani-LS – Polianilina no estado de sal leucoesmeraldina.

PAR – *Princeton Applied Research*.

PIB – Produto Interno Bruto.

PP – Poli(p-fenileno).

PPi – Polipirrol.

ppm – Parte por milhão.

PU-Pani-ADBS – Poliuretana contendo o pigmento Pani-ADBS.

PU – Poliuretana.

PU-Pani-ADBS-0,1% – Poliuretana contendo o pigmento Pani-ADBS na concentração 0,1%, em massa.

PU-Pani-ADBS-0,5% – Poliuretana contendo o pigmento Pani-ADBS na concentração 0,5%, em massa.

PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Poliuretana contendo o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% – Poliuretana contendo o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na concentração 0,1%, em massa.

PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% – Poliuretana contendo o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na concentração 0,5%, em massa.

PVC – Cloreto de polivinila.

*PVC – Pigment volume concentration.*

Valor-*p* – probabilidade do valor do TESTE T ser, na distribuição teórica, maior que o valor obtido.

Q<sub>c</sub> – elemento de fase constante (capacitância).

R<sub>e</sub> ou R1 – Resistência do eletrólito, em Ohm.

R<sub>tc</sub> ou R2 – Resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, em Ohm.

s – Desvio Padrão.

SAE – *Society of automotive engineers.*

UV/Vis – Ultravioleta/visível.

V – Voltagem, em Volt.

Z' – Impedância real, em Ohm.

Z'' – Impedância imaginária, em Ohm.

Z<sub>w</sub> – Resistência de transferência de massa (Impedância de *Warburg*), em Ohm.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$  – Ângulo de fase.

$\epsilon_0$  – Permissividade ou constante dielétrica no vácuo.

$\epsilon_r$  – Permissividade ou constante dielétrica relativa.

$\pi - \pi^*$  – Orbital molecular ligante e orbital molecular antiligante de sistema conjugado.

$\omega$  – Frequência angular, expressa em radianos por segundo ( $\text{rad s}^{-1}$ ).

$\omega_{m\acute{a}x}$  – Frequência angular máxima, expressa em radianos por segundo ( $\text{rad s}^{-1}$ ).

$\Omega$  – Resistência, unidade em Ohm.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>22</b>
<b>1.1</b>	<b>Apresentação.....</b>	<b>22</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivo geral do trabalho .....</b>	<b>25</b>
<b>1.3</b>	<b>Objetivos específicos do trabalho .....</b>	<b>25</b>
<b>1.4</b>	<b>Fundamentação teórica .....</b>	<b>26</b>
<b>1.4.1</b>	<b>Introdução a polímeros condutores .....</b>	<b>26</b>
<b>1.4.1.1</b>	<b>Propriedades elétricas da Pani .....</b>	<b>28</b>
<b>1.4.1.2</b>	<b>Teoria de condutividade elétrica dos polímeros .....</b>	<b>30</b>
<b>1.4.1.3</b>	<b>Método de síntese da Pani .....</b>	<b>32</b>
<b>1.4.1.4</b>	<b>Processabilidade da Pani utilizando ácidos orgânicos .....</b>	<b>32</b>
<b>1.4.2</b>	<b>Tinta industrial.....</b>	<b>34</b>
<b>1.4.2.1</b>	<b>Sistemas epoxídicos .....</b>	<b>37</b>
<b>1.4.2.2</b>	<b>Sistemas das poliuretânicas .....</b>	<b>38</b>
<b>1.4.2.3</b>	<b>Principais falhas ou defeitos em pintura de revestimentos orgânicos .....</b>	<b>38</b>
<b>1.4.2.4</b>	<b>Proteção do aço utilizando polímeros condutores .....</b>	<b>40</b>
<b>1.4.2.5</b>	<b>Propostas de mecanismos de proteção do aço pela Pani.....</b>	<b>41</b>
<b>1.5</b>	<b>Ensaio utilizados na caracterização de revestimentos orgânicos.....</b>	<b>50</b>
<b>1.5.1</b>	<b>Ensaio cíclico de corrosão acelerada (ECCA) .....</b>	<b>50</b>
<b>1.5.2</b>	<b>Ensaio de potencial de circuito aberto.....</b>	<b>51</b>

1.5.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada a revestimentos orgânicos .....	52
2 Procedimento experimental .....	57
2.1 Materiais.....	57
2.1.1 Reagentes .....	57
2.1.2 Eletrodos e célula eletroquímica .....	57
2.1.2.1 Caracterização da composição química do aço carbono SAE 1006.....	58
2.1.3 Especificações das tintas para os experimentos.....	59
2.2 Obtenção da Pani-ADBS e Pani-BE .....	59
2.3 Obtenção das partículas de óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ ).....	60
2.4 Obtenção do compósito Pani- $Fe_3O_4$ .....	61
2.5 Teste de solubilidade da Pani-BE e Pani-ADBS .....	61
2.6 Classificação e caracterização dos pigmentos .....	62
2.6.1 Classificação do tamanho dos pigmentos.....	62
2.6.2 Caracterização por técnicas espectroscópicas e microscópicas.....	62
2.7 Preparação da superfície do aço SAE 1006 .....	63
2.8 Procedimento, preparação, aplicação, tempo de cura, medida de espessura e monitoramento dos revestimentos .....	63
2.8.1 Procedimento e preparação da tinta líquida .....	63
2.8.2 Aplicação e tempo de cura dos revestimentos .....	65
2.8.3 Medida de espessura e monitoramento dos revestimentos.....	66
2.9 Ensaio cíclico de corrosão acelerada (ECCA) .....	67
2.10 Potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) .....	69

<b>2.11 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....</b>	<b>69</b>
<b>2.11.1 Circuito elétrico adotado para o tratamento dos dados de impedância</b>	<b>69</b>
<b>2.12 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>70</b>
<b>3 Resultados e discussão.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1 Teste de solubilidade da Pani-BE e Pani-ADBS .....</b>	<b>72</b>
<b>3.2 Caracterização dos pigmentos .....</b>	<b>73</b>
<b>3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura–MEV .....</b>	<b>73</b>
<b>3.2.2 Espectroscopia de infravermelho .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2.3 Espectroscopia de UV/Vis da Pani-BE e Pani-ADBS.....</b>	<b>77</b>
<b>3.3 Caracterização da composição química do aço SAE 1006.....</b>	<b>79</b>
<b>3.4 Medida de espessura dos revestimentos.....</b>	<b>80</b>
<b>3.5 Métodos de monitoramento de corrosão adotados para o aço e os revestimentos .....</b>	<b>81</b>
<b>3.5.1 Aço carbono sem revestimento .....</b>	<b>81</b>
<b>3.5.2 Revestimentos a base de epóxi (Ep) .....</b>	<b>83</b>
<b>3.5.2.1 Inspeção visual para o revestimento Ep .....</b>	<b>83</b>
<b>3.5.2.2 Potencial de circuito aberto para as placas revestidas com Ep contendo ou não os pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> .....</b>	<b>92</b>
<b>3.5.2.3 Resistência e capacitância dos revestimentos Ep e Ep formulado com Pani-ADBS em função do tempo.....</b>	<b>94</b>
<b>3.5.2.4 Resistência e capacitância dos revestimentos Ep, Ep formulado com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Macropoxy em função do tempo .....</b>	<b>99</b>
<b>3.5.2.5 Espectroscopia Raman do revestimento Ep.....</b>	<b>105</b>
<b>3.5.3 Revestimentos a base de poliuretana (PU) .....</b>	<b>108</b>

3.5.3.1 Inspeção visual para o revestimento PU.....	108
3.5.3.2 Potencial de circuito aberto para as placas revestidas com PU contendo ou não os pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	116
3.5.3.3 Resistência e capacitância dos revestimentos PU e PU formulado com Pani-ADBS em função do tempo.....	117
3.5.3.4 Resistência e capacitância dos revestimentos PU e PU formulado com Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em função do tempo .....	121
3.5.3.5 Espectroscopia Raman do revestimento PU .....	127
3.5.4 Comparação do revestimento Ep com o PU .....	129
4 Conclusão.....	140
5 Perspectivas .....	143
Referências.....	144
APÊNDICE A - Tabelas com os valores médios de resistência e de capacitância, com seus respectivos desvios padrão e valores- <i>p</i> .....	162
A.1 - Referências .....	173
ANEXO A - Fichas técnicas das tintas PU, Epóxi e Macropoxy .....	174
A.1 - Ficha técnica da tinta Epóxi .....	174
A.2 - Ficha técnica da tinta PU .....	177
A.3 - Ficha técnica da tinta Macropoxy .....	179
ANEXO B - Tabelas de atribuições Raman para os revestimentos epóxi e PU.....	181
B.1 - Tabela de atribuições Raman para o revestimento epóxi.....	181
B.2 - Tabela de atribuições Raman para o revestimento poliuretana.....	182
B.3 - Referências .....	184
ANEXO C – Artigo publicado em periódico .....	185

# 1 Introdução

## 1.1 Apresentação

A corrosão metálica pode ser definida como a oxidação do metal pela ação química ou eletroquímica do meio agressivo no qual o metal está inserido. Bacon, Smith, Rugg<sup>1</sup> definem a corrosão metálica, seja por processo químico direto ou eletroquímico, como um ataque superficial do aço resultante do contato com certos constituintes do seu ambiente.

O aço sempre foi o principal material de construção industrial. Porém, por causa da corrosão, só foi possível o sucesso de sua utilização com o emprego de revestimentos eficazes, destacando-se neste caso o revestimento por pintura. Estimam-se que dos vários tipos de revestimentos, as camadas orgânicas são predominantes na proteção dos metais contra a corrosão, em torno de 90% dos metais e ligas metálicas existentes mundialmente.<sup>2,3</sup>

O uso de revestimentos sobre metais é um dos principais métodos utilizados para minimizar a ação dos agentes agressores como o oxigênio, a água e os íons ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), principalmente os íons cloretos.

Para se ter uma ideia, o prejuízo anual com a corrosão no Brasil chega próximo de 3,5% do PIB.<sup>4,5</sup> Esses valores justificam a importância de grandes investimentos em pesquisas para combater a degradação dos materiais pela corrosão.

Os revestimentos orgânicos são amplamente utilizados para proteger substratos metálicos em ambiente marinho,<sup>6</sup> e, em consequência disso, esforços tecnológicos têm sido feitos para formular uma tinta industrial mais resistente à corrosão nesse tipo de meio agressivo. Muitos desses estudos são direcionados a encontrar aditivos anticorrosivos que sejam eficientes e capazes de substituírem os pigmentos inorgânicos e inibidores que são normalmente utilizados nas tintas industriais. Estas partículas são introduzidas na formulação de tintas para diminuir seu custo ou para melhorar algumas de suas propriedades. Dióxido de titânio, amarelo de cromo, óxido de ferro,<sup>7</sup> são alguns exemplos.

Existem outros tipos de pigmento que são eficientes para proteção do metal, mas em razão da sua natureza carcinogênica, como é o caso dos pigmentos a base de cromatos, podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana.<sup>8,9,10,11,12</sup> Para superar essas dificuldades são necessários investimentos em novas tecnologias, que levem sempre em conta a tendência mundial quanto à preocupação com o meio ambiente e, ao mesmo tempo, satisfaçam as exigências do mercado consumidor de tinta.

A utilização de polímeros condutores incorporados aos revestimentos orgânicos é uma proposta alternativa para proteção de metais contra a corrosão,<sup>9,13,14,15,16</sup> uma vez que o polímero condutor é menos agressivo ao meio ambiente do que as partículas inorgânicas. Dentre esses polímeros, a Pani tem se destacado no meio científico por ser estável em meio ambiente e de fácil obtenção. Além disso, o uso da Pani incorporada aos revestimentos orgânicos, em pequena quantidade de pigmento, tem contribuído para aumentar a resistência da camada contra a corrosão. Um exemplo é apresentado por Armelin et al.,<sup>9</sup> que utilizaram a Pani como pigmento na quantidade de 0,2%–0,3%, em massa, reduzindo a quantidade de pigmento e, ao mesmo tempo, reduzindo o impacto ambiental. A Pani também pode ser utilizada como pigmento em tinta na forma de sal esmeraldina e na forma de composto, contribuindo para aumentar a resistência à corrosão do aço.<sup>17,18</sup>

Neste trabalho a Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram utilizados como pigmentos na formulação de uma tinta anticorrosiva (a partir do verniz) menos agressiva ao meio ambiente.<sup>17,18,19</sup> O ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) é conhecido por estabilizar e compatibilizar a Pani com o revestimento orgânico e aumentar a condutividade da Pani.<sup>20,21,22,23,24</sup> Já o óxido de ferro, além de ser usado como cor primária em tinta, é conhecido por aumentar as propriedades de barreira da camada, aumentando dessa forma o tempo de proteção do aço.<sup>25,26</sup>

O tempo de proteção dado por um revestimento contendo depende do tipo de revestimento (natureza química), das forças de coesão e adesão, da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película e da espessura. Geralmente, as espessuras dos revestimentos utilizados em ambientes agressivos como o industrial e marinho, apresentam uma variação entre 120 a 500 µm, podendo chegar, em casos especiais, a 1000 µm.<sup>7</sup> Um exemplo seria os revestimentos aplicados às estruturas enterradas, uma vez que é muito difícil sua manutenção periódica.

Além desses fatores, pode-se acrescentar o mecanismo de proteção, que pode ser classificados de três formas: mecanismo físico-químico (barreira), de inibição (passivação anódica) e o eletroquímico (proteção catódica),<sup>27,28</sup> sendo o principal desses mecanismos o de barreira.<sup>7</sup>

O mecanismo de proteção do aço contra corrosão está associado à medida de resistência elétrica da camada. Uma camada de resistência maior que  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (em baixa frequência) é considerada de proteção excelente, enquanto que uma camada com resistência menor do que  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (em baixa frequência) é considerada uma camada de baixa proteção.<sup>1,10,29,30</sup> Entre os valores de resistência  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a proteção contra a corrosão é satisfatória.<sup>30,31</sup>

Os revestimentos orgânicos anticorrosivos mais utilizados para proteção de metais em ambiente agressivos são as tintas vinílica, acrílica, borracha clorada, alquídica, epóxi e poliuretana. Dentre essas tintas citadas, serão focalizadas neste trabalho as bases poliméricas epóxi e poliuretana (em forma de vernizes), pois oferecem camadas resistentes à corrosão, alta resistência mecânica, boa adesão em diversos substratos<sup>2,32</sup> e tem larga aplicação em ambiente marinho e industrial.<sup>14,33,34,35,36</sup>

Este trabalho, portanto, está dividido em quatro partes. Na primeira serão apresentados os objetivos geral e específico do trabalho, uma abordagem geral sobre a Pani, incluindo sua obtenção, condutividade, processabilidade e sua aplicação como pigmento anticorrosivo nos revestimentos orgânicos. Ainda na primeira parte serão abordados a importância dos revestimentos orgânicos, os mecanismos de proteção do aço contra corrosão e os ensaios utilizados para caracterizar os revestimentos.

Na segunda parte, que é o procedimento experimental, será descrita a obtenção da Pani, bem como sua caracterização, descrição das tintas utilizadas nos testes de corrosão em meio salino, os materiais e equipamentos utilizados, preparação da superfície dos corpos-de-prova e, por fim, a formulação e aplicação das tintas nos substratos metálicos.

Nas duas últimas partes serão apresentados os resultados obtidos e sua discussão, a conclusão dos experimentos realizados, as perspectivas e as referências nas quais o trabalho está fundamentado.

## 1.2 Objetivo geral do trabalho

Avaliar a eficiência anticorrosiva dos pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, quando adicionados a vernizes industriais a base de epóxi (Ep) e de poliuretana (PU), ambos submetidos a atmosferas salinas.

## 1.3 Objetivos específicos do trabalho

Sintetizar os pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;

Caracterizar a morfologia e o tamanho dos pigmentos por MEV;

Caracterizar a composição dos pigmentos por espectroscopia de infravermelho;

Avaliar a influência da concentração dos pigmentos usando os ensaios cíclicos de corrosão acelerada, potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Avaliar por meio de fotografias e microscopias ópticas o processo de degradação dos revestimentos em função do tempo.

Utilizar ensaios cíclicos associados a monitoramento eletroquímico ( $E_{ca}$  e EIS) para avaliar o desempenho anticorrosivo das tintas aplicadas sobre placas de aço carbono SAE 1006;

Avaliar a degradação dos vernizes Ep e PU pela técnica de espalhamento Raman.

Propor um mecanismo de proteção do substrato pelos dois pigmentos nos vernizes Ep e PU.

## 1.4 Fundamentação teórica

Nesta seção serão descritas, de forma breve, algumas das propriedades dos polímeros condutores, em particular, as propriedades elétricas da Pani, método de síntese, estrutura química e sua aplicação em camadas orgânicas.

### 1.4.1 Introdução a polímeros condutores

Os polímeros condutores referem-se a uma classe de polímeros orgânicos que vem sendo amplamente estudada, cujo principal interesse é combinar as propriedades químicas, mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas dos metais e semicondutores.<sup>37</sup>

Desde a década de 60 é conhecido que as moléculas orgânicas conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras. O desenvolvimento inicial foi inibido devido às cadeias rígidas em uma estrutura conjugada apresentarem uma forte intratabilidade, resultando em polímeros condutores infusíveis, insolúveis e, portanto, de pouco valor para a pesquisa ou desenvolvimento industrial.<sup>38</sup> Uma descoberta interessante foi relatada pelo grupo de Shirakawa et al.<sup>39</sup> na década de 70, utilizando o poliacetileno (PA).

Shirakawa et al.<sup>39</sup> publicaram o primeiro relato de dopagem do polímero condutor PA. Esse método consiste em adicionar pequenas quantidades de espécies químicas (dopantes) no polímero para alcançar o controle de suas propriedades elétricas e eletrônicas. No estudo de Shirakawa et al.,<sup>39</sup> a dopagem do PA com vapores de iodo aumentou sua condutividade elétrica por 7 ordens de grandeza em relação à condutividade do PA puro, que é da ordem de  $10^{-9}$  S cm<sup>-1</sup>. Posteriormente, o mesmo grupo de Shirakawa conseguiu aumentar a condutividade do PA por um fator da ordem de 11 de magnitude.<sup>40</sup> Em outubro de 2000, Shirakawa, Heeger e McDiarmid receberam o Prêmio Nobel de Química por suas pesquisas com polímeros condutores.

Apesar desse avanço, as aplicações tecnológicas do PA ainda eram limitadas devido à sua instabilidade em condições ambientais e a sua processabilidade limitada.<sup>41</sup> Essas duas limitações, provavelmente, contribuíram para motivar os pesquisadores a estudar outros tipos de polímeros condutores, tais como polifenilacetileno, polifenileno, politiofeno, polipirrol, polianilina, dentre outros. Todos esses estudos tinham em comum encontrar polímeros que apresentassem propriedades estáveis em condições ambientais. Como resultado, surgiram aplicações em diversas áreas, tais como biossensores, transdutores,<sup>42</sup> sensores químicos,<sup>43</sup> baterias recarregáveis,<sup>44</sup> dispositivos eletrônicos e proteção contra corrosão.<sup>45,46,47</sup>

Na área de proteção contra a corrosão, os polímeros condutores tais como Pani, polipirrol (PPI) e politiofeno têm sido extensivamente estudados como aditivo anticorrosivo para modificar a formulação convencional de revestimentos orgânicos para a proteção de metais.<sup>9,11,48,49,50,51</sup> As camadas orgânicas, tais como epóxi, poliuretana, alquídica, vinílica, formuladas com os pigmentos Pani e PPI na faixa de concentração 0,1-20%, em massa, apresentaram maior proteção à corrosão em relação às respectivas camadas sem o polímero condutor. No entanto, os melhores resultados de proteção contra a corrosão têm sido para o uso da Pani e do PPI em concentrações menores do 2,5%, em massa, em relação às tintas não formuladas.<sup>9,52,53,54,55,56,57,58,59</sup> O uso de pequenas concentrações do polímero condutor também reduz as possibilidades de aglomerações dos pigmentos<sup>60</sup> e aumentam a eficiência da inibição da corrosão<sup>61</sup> no aço.

Dentre os polímeros condutores, a Pani tem sido amplamente investigada por causa da sua estabilidade química em condições ambientais, baixo custo do monômero, baixa toxicidade, alta condutividade elétrica e facilidade de polimerização e dopagem. Essas características da Pani favorecem diversas aplicações industriais quando comparada aos demais polímeros condutores.<sup>10,54,62</sup> Nesse sentido, muitos estudos têm fornecido fortes indícios de que a Pani incorporada aos revestimentos orgânicos aumenta a resistência do aço contra a corrosão.<sup>18,52,59,63,64,65,66</sup>

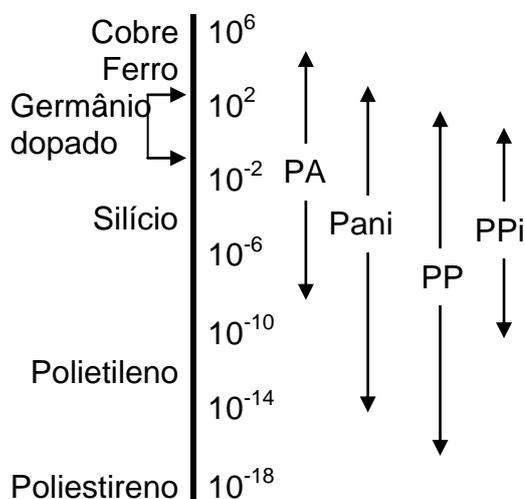
### 1.4.1.1 Propriedades elétricas da Pani

O polímero condutor Pani é uma substância macromolecular constituída de diversas unidades monoméricas de anilina, podendo alcançar em torno de 1000 dessas unidades. A polianilina existe em diversos estados de oxidação e apresenta uma condutividade que depende de diversos fatores como pH, espécie de dopante, metodologia de síntese etc., o que resulta numa grande variação de condutividade. Kanatzidis<sup>67</sup> classifica a condutividade do polímero Pani variando progressivamente de  $10^{-11}$  (forma isolante) a mais de  $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (forma condutora). Cao, Smith e Heeger<sup>20</sup> relatam que a Pani dopada com ADBS e ACS (ácido canforsulfônico) pode alcançar a ordem de  $10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . No geral, atribui-se o efeito do aumento da condutividade da Pani ao dopante utilizado e a orientação adquirida pelo polímero.

A condutividade do polímero condutor é causada por dois fatores importantes: o número de portadores de carga (elétrons ou buracos) e a mobilidade destes portadores. A condutividade elétrica de muitos polímeros condutores está na mesma ordem de grandeza de muitos semicondutores inorgânicos<sup>67</sup> (ver Figura 1). Os semicondutores inorgânicos possuem um baixo número de portadores (tipicamente de  $10^{16}$  a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), mas possuem altas mobilidades (tipicamente de  $10^2$  a  $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Esta alta mobilidade é devida ao alto grau de cristalinidade e pureza destes materiais, bem como ao número relativamente baixo de defeitos presentes na sua estrutura.<sup>67</sup>

Os polímeros condutores, por outro lado, possuem um grande número de portadores ( $10^{21}$  a  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ), mas uma baixa mobilidade ( $10^{-4}$  a  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) por causa, principalmente, do grande número de defeitos estruturais (reticulação e desordenamento das cadeias). Para aumentar a condutividade do polímero é necessário aumentar a mobilidade dos portadores, o que implica em uma cadeia polimérica cristalina, bem orientada e sem defeitos na sua estrutura. Na verdade, não existe um único método para preparar tais materiais, mas existem diversos estudos a fim de descobrir uma estratégia para alcançar polímeros com essas características.<sup>40,67,68,69,70</sup>

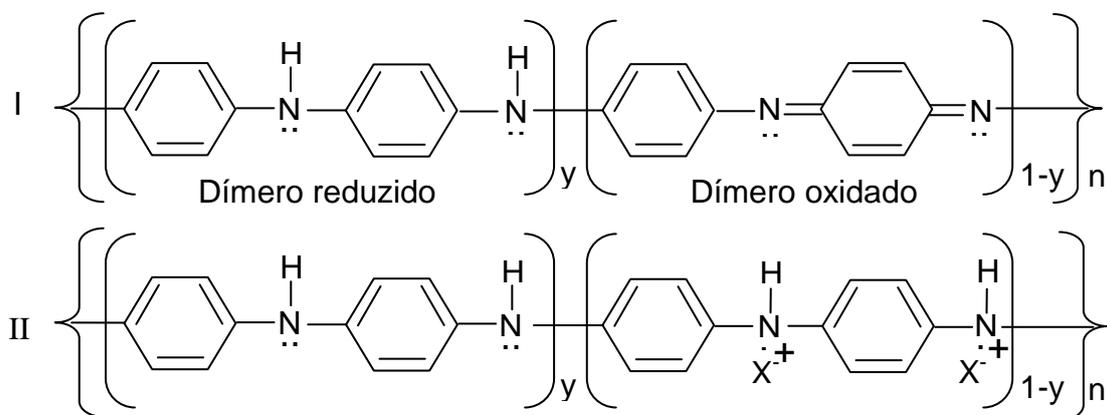
Figura 1 – Comparação entre a condutividade elétrica de alguns materiais com os polímeros condutores, em  $S\ cm^{-1}$ , PA (Poliacetileno), Pani (Polianilina), PP (Poli(p-fenileno) e PPI (Polipirrol).



Fonte: Maia et al., p. 207, 2000.

Diferentes composições da Pani apresentam diferentes cores e propriedades elétricas. Entretanto, somente uma forma, chamada de sal esmeraldina é eletricamente condutora. A Figura 2 mostra a fórmula geral da polianilina na forma de base (I) e na forma de sal (II), composta por  $y$  e  $(1-y)$  unidades repetitivas dos segmentos reduzidos e oxidados, respectivamente.<sup>71,72,73</sup>

Figura 2 – Representação da fórmula geral da polianilina na forma de base (I) e sal esmeraldina (II).



Fonte: Schauer et al., p. 21, 1998 e Grgur et al., p. 18, 2015.

O valor de  $y$  em princípio, pode variar continuamente entre 0 e 1,<sup>46</sup> mas experimentalmente este controle é difícil de ser conseguido.<sup>74</sup> Quando  $y = 0$ , a Pani fica no estado completamente oxidado (conhecida como pernigranilina), contendo somente nitrogênios imínicos. Quando  $y = 1$ , a Pani apresenta-se na forma mais reduzida (conhecida por leucosmeraldina), contendo somente nitrogênios amínicos.

Quando  $y = 0,5$ , a Pani assume a forma de base esmeraldina, estado parcialmente oxidado. A Pani também pode apresentar outros estados de oxidação, quando  $y$  for igual a 0,25 e 0,75 (protoesmeraldina e nigranilina, respectivamente). A estrutura geral da Pani na forma de base (I) mostra somente as formas básicas do polímero. No entanto, a Pani pode ser dopada por protonação (II), resultado da reação interna de oxidação e redução o que provoca mudança na estrutura eletrônica, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios amínicos (-NH-) e imínicos (-N=) destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH da solução ao qual o polímero foi exposto, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada).

A forma de sal esmeraldina apresenta, dentre as estruturas citadas, maiores valores de condutividade. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, entretanto não levam à formação de espécies significativamente condutoras. O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido) influencia decisivamente na estrutura e propriedades da Pani, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, dentre outras.<sup>46</sup>

#### 1.4.1.2 Teoria de condutividade elétrica dos polímeros

A condutividade elétrica dos polímeros é explicada com base no Modelo de Bandas de Energia, de forma semelhante aos semicondutores inorgânicos. Os níveis eletrônicos ocupados de mais baixa energia constituem a banda de valência (BV), e os níveis eletrônicos vazios de mais alta energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada *band gap*,<sup>75</sup> cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Quando o material apresenta um *band gap* com uma energia maior do que 1,5 eV, ele é considerado como isolante.

O aumento da condutividade do PA na presença de agentes oxidantes ou redutores foi explicado assumindo-se que na dopagem tipo-p (agente oxidante) ou tipo-n (agente redutor) os elétrons eram removidos do topo da banda de valência ou adicionados na banda de condução, respectivamente, em analogia ao mecanismo de geração de portadores de cargas em semicondutores inorgânicos.<sup>75</sup>

Entretanto, esse modelo de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade da Pani, do poli (p-fenileno) e do polipirrol estar associada aos portadores de cargas com spin zero, e não aos elétrons desemparelhados.<sup>75</sup>

Quando um elétron é removido do topo da BV de um polímero conjugado, um vazio (ou cátion radical) é criado. No entanto, este cátion radical não se deslocaliza completamente pela cadeia, como esperado pela teoria das bandas. Ocorre somente uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas causando uma distorção estrutural local. O nível de energia associado ao cátion radical encontra-se no *band gap* do material. Este cátion radical, com spin 1/2, associado à distorção do retículo na presença de um estado eletrônico localizado no *band gap*, recebe o nome de pólaron.<sup>67,75</sup>

Se um segundo elétron é removido de um polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo pólaron independente, ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de um dicátion, que em física do estado sólido é chamado de bipólaron.<sup>67</sup> Esse modelo de cargas parcialmente deslocadas na estrutura do polímero explica a condutividade da Pani, do poli (p-fenileno) e do polipirrol.

A condutividade elétrica da Pani depende de duas variáveis: o grau de oxidação e o grau de protonação das cadeias poliméricas. A oxidação depende do potencial, podendo ocorrer via eletroquímica, mediante uma reação de transferência de cargas, ou via química pela reação do polímero com um agente oxidante apropriado.

Para a Pani tornar-se condutora não basta que esteja na sua forma oxidada, ela precisa também estar protonada. Neste processo, conhecido como dopagem protônica, não se observa alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica, obtendo assim uma fase condutora. Neste ponto, vale ressaltar, que a dopagem representa um efeito chave para os polímeros

condutores, mas, apesar da analogia de nomenclatura, difere da dopagem dos semicondutores inorgânicos.<sup>67</sup> Na dopagem de um polímero, as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas vizinhanças. A interação impureza-cadeia gera deformações na cadeia e defeitos carregados localizados, responsáveis pelo aumento de condutividade.<sup>67</sup>

### 1.4.1.3 Método de síntese da Pani

A Pani pode ser preparada pela oxidação direta da anilina tanto pela rota química como eletroquímica. Apenas a síntese química será abordada neste trabalho, pois foi o método utilizado na preparação dos pigmentos.

A síntese química consiste em misturar a anilina com oxidante químico, tais como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , em meio, geralmente, ácido. Após um período de tempo (a duração depende da temperatura e da concentração das espécies ativas), a solução fica gradualmente colorida e, posteriormente, um precipitado escuro aparece. Esse é o método mais utilizado quando se deseja obter grandes quantidades da Pani, uma vez que a quantidade produzida na síntese não depende de eletrodo.<sup>76</sup>

### 1.4.1.4 Processabilidade da Pani utilizando ácidos orgânicos

Como alguns polímeros condutores, a aplicação comercial da Pani tem sido limitada por sua processabilidade. Isto porque a Pani é praticamente insolúvel ou pouco solúvel em solventes comuns, resultado de uma cadeia polimérica que possui fortes interações intermoleculares.<sup>21</sup> Para vencer este obstáculo, Cao, Smith e Heeger<sup>20</sup> relataram o uso de ácidos orgânicos funcionalizados, tais como os ácidos dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e canforsulfônico (ACS). Estes ácidos podem dopar e, ao mesmo tempo, solubilizar a Pani em diversos solventes orgânicos (moderadamente polar e não polar) como xileno, tolueno, clorofórmio, N-metil-pirrolidona, dentre outros.

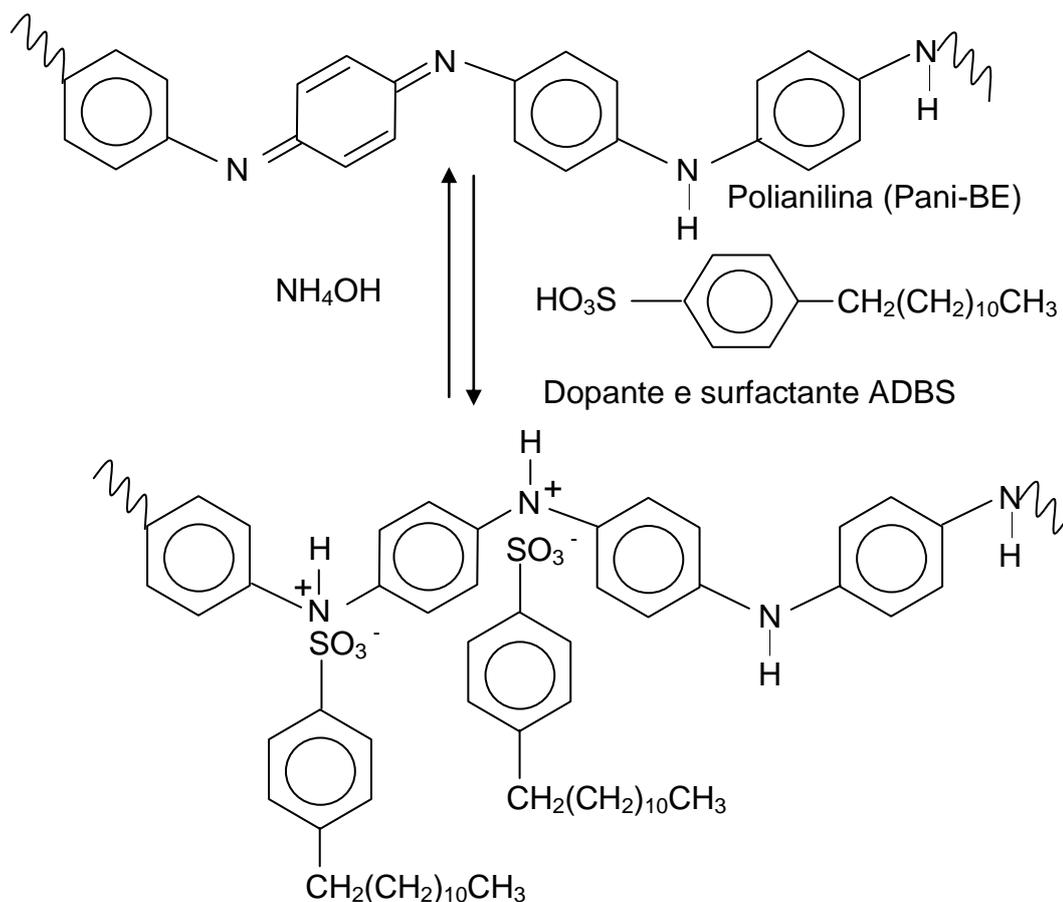
De uma maneira geral, um ácido orgânico funcionalizado pode ser representado como  $H^+ (M^- -R)$ , no qual o contra-íon é uma espécie aniônica ( $M^- -R$ ) que contém o grupo funcional  $R$ , que deve ser compatível com os solventes orgânicos apolares ou pouco polares. A longa cadeia alquila do grupo funcional dodecilbenzeno facilita a solubilização da Pani dopada com ADBS nesses solventes, consequentemente tornando a Pani solúvel (processável em solução) na forma protonada condutora.<sup>20</sup> Entretanto, na execução deste trabalho, a Pani não foi totalmente solúvel como descrito na literatura. Esse assunto será abordado posteriormente no procedimento (seção 2.5) e na discussão dos resultados (seção 3.1).

Os contra-íons surfactantes servem também para compatibilizar a Pani condutora em misturas com polímeros convencionais de estrutura similar (como as poliolefinas), não necessitando de tratamento após processamento.<sup>77</sup> No caso do ADBS, ele atua como surfactante e, ao mesmo tempo, melhora a compatibilidade com a matriz Pani.<sup>22</sup> Esta combinação resulta em materiais de fabricação multifuncional, que é uma alternativa para diversas aplicações tecnológicas.<sup>22,71</sup> Uma possível aplicação para a Pani-ADBS seria em revestimentos orgânicos na prevenção de corrosão.<sup>17,78</sup>

Levon et al.<sup>79</sup> propuseram um mecanismo para explicar o processo de dopagem da Pani pelo ácido orgânico funcionalizado ADBS, conforme a Figura 3.

Nesse mecanismo, o ADBS tem preferência pelo sítio do grupo imina,<sup>80</sup> provavelmente por ser mais reativo do que os demais grupos contidos na Pani. Um mecanismo de dopagem da Pani, análogo ao de Levon et al., também foi utilizado no estudo de Kumar et al.<sup>24</sup>

Figura 3 – Esquema do mecanismo de dopagem da Pani com ADBS.



Fonte: Levon et al., p. 2734, 1995.

## 1.4.2 Tinta industrial

A tinta é uma preparação, geralmente na forma líquida, cuja finalidade é a de revestir uma dada superfície ou um substrato para conferir beleza e proteção. Quando essa tinta não contém pigmentos, ela é chamada de verniz. Por ter pigmentos a tinta recobre o substrato, enquanto o verniz o deixa transparente.<sup>7</sup>

Os constituintes básicos de uma tinta são os veículos (ligantes), solventes, pigmentos e aditivos.

Veículo (ligante): constitui-se na parte fundamental da tinta, sendo de modo geral uma resina. É o elemento agregante das partículas formadoras de película de tintas e o responsável pela adesão da película em relação ao substrato sendo o constituinte que mais caracteriza a tinta.<sup>7</sup>

Solvente: constitui-se na parte normalmente volátil da tinta. São compostos capazes de solubilizar as resinas e diminuir a viscosidade, facilitando a aplicabilidade das tintas. Os solventes são em geral selecionados em função da natureza do veículo da tinta.<sup>7</sup>

Pigmentos: são substâncias em geral na forma de pó, insolúvel no meio em que são utilizados, e têm por finalidades principais conferir cor e cobertura às tintas. Os pigmentos também podem melhorar as propriedades mecânicas e anticorrosivas da tinta.<sup>7</sup>

Além destes constituintes, em uma tinta completa podem aparecer também os chamados constituintes eventuais ou aditivos.

Aditivos: são ingredientes que, adicionados às tintas, proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. Eles são usados para auxiliar nas diversas fases da fabricação e conferir características necessárias à aplicação. Alguns aditivos usados pela indústria de tintas e vernizes são os secantes, antissedimentantes, niveladores, antipeles, antiespumantes, e outros.<sup>7,81</sup>

Existem ainda as cargas ou extensores, que são pigmentos não tintoriais ou inertes utilizados para substituir parte dos pigmentos contidos na tinta. Alguns desses pigmentos são os sulfatos (sulfato de bário ou barita), os carbonatos (carbonato de cálcio ou calcita) e os silicatos (silicato de magnésio hidratado ou talco) e ortossilicato de alumínio e potássio (mica).<sup>82</sup>

Como esses pigmentos são relativamente baratos, eles são utilizados (para aumentar o teor de sólido; baratear a tinta; proporcionar alterações em propriedades, como rigidez dielétrica, propriedade mecânica, porosidade) principalmente para reduzir os custos da tinta, pois não afetam significativamente o seu desempenho. Alguns exemplos desses pigmentos são os sulfatos de cálcio (aumento da resistência química da tinta), óxido de ferro micáceo (reforço das propriedades mecânicas), alumina trihidratada e sílica (diminuição da inflamabilidade da camada).<sup>83</sup>

Os revestimentos orgânicos (tintas industriais) são constituídos de tintas com diferentes finalidades, e podem ser classificadas em tintas de fundo, intermediárias e de acabamento.<sup>7</sup>

- a) Tintas de fundo: Têm a finalidade de promover aderência do esquema ao substrato e/ou promovem proteção anticorrosiva com pigmentos que possuem propriedades inibidoras de corrosão.
- b) Tintas intermediárias: não possuem as mesmas propriedades das tintas de fundo anticorrosivas, mas auxiliam na proteção, dando espessura ao sistema de pintura. Esses tipos de tintas devem apresentar compatibilidade com as tintas de fundo e acabamento (facilitar a adesão, por exemplo).
- c) Tintas de acabamento: são aplicadas por último, e tem a função de proteger o sistema contra o meio ambiente e dar a cor desejada.

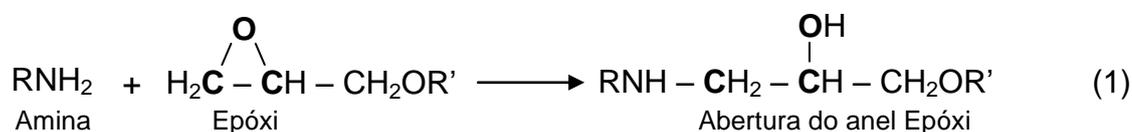
O bom desempenho da camada na proteção do metal dependem de diversos fatores, como da interação dos pigmentos e aditivos com o seu ligante (veículo), do tamanho dos pigmentos e aditivos com o seu ligante, que variam, geralmente, entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ ,<sup>84</sup> da espessura da tinta utilizada para proteção do metal, da adesão do revestimento ao substrato metálico, da umidade do ar, da ausência de bolhas na camada, da força coesiva entre o pigmento e o revestimento, da permeabilidade da camada, da razão *PVC (pigment volume concentration)/CPVC (critical pigment volume concentration)* e da preparação da superfície metálica.<sup>85,86</sup>

O nome tinta é empregado de forma genérica, pois existem diversos tipos de tintas, tais como tinta para alvenaria, madeira, impressão, obras de arte, proteção de metais, dentre outras. Neste trabalho serão adotados os termos: camada orgânica, revestimento orgânico, verniz e formulação a partir de verniz como sinônimos para tinta industrial, que tem a função de proteção de metais contra a corrosão. O uso desses termos também servirá, ao mesmo tempo, para distinguir das demais tintas. A seguir serão apresentados os dois tipos de revestimentos orgânicos adotados neste trabalho.

### 1.4.2.1 Sistemas epoxídicos

As camadas epoxídicas, ou simplesmente epóxi (Ep), são consideradas como um dos revestimentos mais importantes no combate à corrosão.<sup>82</sup> Essa importância é derivada de suas boas propriedades de aderência e de resistência química.<sup>54</sup> As camadas epoxídicas são obtidas pela reação entre a epícloridrina e o bisfenol A. O grupo Ep formado por essa reação é caracterizado pela ligação cíclica entre dois átomos de carbonos e um de oxigênio.<sup>27</sup>

Para formação da camada sólida do Ep, deve-se promover a reação da resina Ep por polimerização com outros monômeros endurecedores (aminas, amidas), antes da aplicação do revestimento. A cura da resina Ep é caracterizada pela abertura do anel oxirano (grupo epóxi) pelos átomos de hidrogênio ativos do agente de cura.<sup>87</sup> A mistura dos componentes é estequiométrica, e imediatamente após a mistura a reação se inicia, tendo um tempo de vida útil para aplicação. Um esquema de uma reação química entre uma amina e um grupo Ep<sup>82</sup> é mostrado na equação 1.

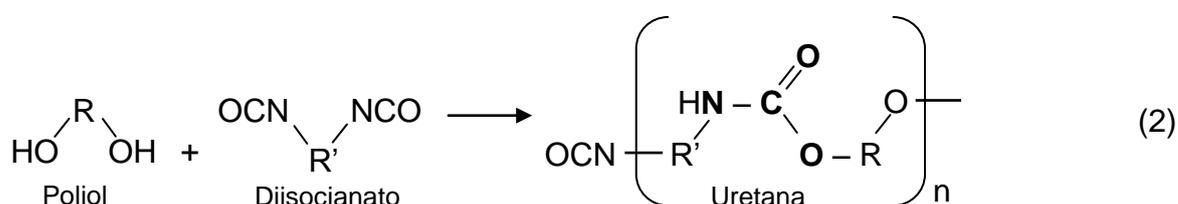


Fonte: Weldon, p.76, 2009.

Os revestimentos epóxi curados com poliaminas, geralmente etileno diamina e o dietileno triamina, apresentam alta resistência química, um menor tempo de secagem e boas propriedades mecânicas. Já os revestimentos epóxi curados com poliamidas apresentam menor resistência aos solventes e aos produtos químicos, e secam mais lentamente que os sistemas poliamínicos, mas apresentam melhor resistência à água.<sup>27</sup> Podem ser aplicados com um maior conteúdo de sólidos, têm melhores propriedades de aplicação e são mais flexíveis, sendo utilizados geralmente em ambientes marítimos.<sup>27</sup>

### 1.4.2.2 Sistemas das poliuretânicas

As camadas poliuretânicas, ou simplesmente poliuretana (PU), são obtidas por meio da reação de compostos poliidroxiados (polióis) com compostos poliisocianatos ( $-N=C=O$ ), e se caracterizam pela reação do grupo isocianato com hidrogênios ativos, reação comumente chamada de uretânica.<sup>88</sup> A equação 2 descreve uma equação química de um diol com um diisocianato para formação da ligação uretânica:



Fonte: Chattopadhyay e Webster, p.1070, 2009.

Os polióis mais empregados são os poliésteres poliidroxiados e as resinas acrílicas poliidroxiadas. Com relação aos poliisocianatos, os dois mais empregados são do tipo alifático (cadeia linear), como o diisocianato hexametileno, e o aromático, como 2,4-tolueno diisocianato e o 2,6-tolueno diisocianato (TDI).<sup>27</sup>

As camadas PU são de alto desempenho e possuem alta resistência a intempéries, alto grau de dureza, resistência à abrasão, flexibilidade, impacto, ótimo brilho e excelente resistência química.<sup>89,90</sup> A secagem destas tintas dá-se por polimerização e são indicadas especialmente para atmosfera agressiva.

### 1.4.2.3 Principais falhas ou defeitos em pintura de revestimentos orgânicos

Para aumentar a vida útil da pintura industrial é necessário levar em consideração fatores importantes como a preparação da superfície do substrato, maior espessura possível do revestimento, qualidade da tinta e manutenção periódica da pintura. Entretanto, mesmo considerando esses fatores na pintura industrial podem ocorrer falhas ou defeitos na película de tinta, pois ainda existem outros fatores que estão envolvidos como formulação e aplicação das tintas, tipos da

estrutura a ser revestida, condições climáticas etc.<sup>27</sup> Nesta subseção serão abordados alguns fatores que podem provocar esses tipos de problemas.

As falhas mais comumente encontradas são empolamento (bolhas), empoamento (formação de camada pulverulenta sobre a tinta após exposição prolongada ao sol), descascamento ou descolamento, enrugamento, fraturamento, espessura irregular, casca de laranja e impregnação de abrasivos.<sup>27</sup>

Devido à importância do desempenho das tintas anticorrosivas deve-se procurar as causas das falhas ou defeitos em pinturas industriais. Geralmente, essas causas estão relacionadas à escolha do sistema de pintura, à aplicação deficiente, à deficiência de utilização e à deficiência de manutenção periódica.<sup>27</sup>

#### (a) Escolha do sistema de pintura

As principais causas de falhas relacionadas como o sistema de pintura são: indicação errada do sistema; escolha do sistema pelo custo inicial mais baixo; ausência de ensaios comparativos, como névoa salina e câmara de umidade;

A escolha do sistema de pintura não deve considerar como primordial o seu custo, e sim a compatibilidade do mesmo com o substrato e as condições ambientais e operacionais. Os ensaios comparativos permitem diferenciar dentre vários sistemas, aqueles provavelmente mais resistentes.

#### (b) Aplicação deficiente

As principais causas de falhas relacionadas à aplicação deficiente são: preparo deficiente da superfície ou substrato; espessura de camada inadequada; umidade relativa elevada (igual ou maior que 85%); permanência de frestas; inspeção e fiscalização deficientes.

Todas essas falhas estão diretamente ligadas à falta de inspeção e fiscalização adequadas durante a aplicação do sistema de pintura, daí ser de fundamental importância a presença de pessoal qualificado para essas atividades.

### c) Deficiência de utilização

Entre as principais causas de falhas relacionadas à geometria das estruturas e às condições operacionais destacam-se: a presença de frestas (acúmulo de água e poluentes atmosféricos); parafusos e porcas (fraturas na camada de revestimento e presença de arestas e cantos vivos); áreas de estagnação de água; choques térmicos (podem ocasionar fraturas nas camadas do revestimento); vibrações (podem fraturar a camada do revestimento); erosão e abrasão (o movimento relativo de fluido pode, em função da velocidade, reduzir a espessura de camadas ou mesmo eliminá-las).

### d) Deficiência de manutenção periódica.

As principais causas estão relacionadas com: inspeção deficiente; ausência de reparos ou repinturas parciais em épocas adequadas; ausência de limpeza periódica em áreas sujeitas à estagnação de líquidos e deposição de sólidos. Essas causas, associadas às anteriores, evidenciam e comprovam a importância da inspeção e a obediência às suas recomendações.

## 1.4.2.4 Proteção do aço utilizando polímeros condutores

O uso de polímeros condutores como camadas protetoras contra a corrosão tem sido estudado por muitos anos. Muitos estudos mostram que esses tipos de camada podem propiciar uma proteção significativa, especialmente em aço carbono. O Polipirrol e a Polianilina são fortes candidatos para esse propósito.<sup>28,53,91,92,93,94</sup> Entretanto, os mecanismos relatados pela literatura são diversos em relação a como o polímero atua na proteção do substrato metálico.<sup>95,96,97,98</sup> A seguir serão mostradas algumas propostas de mecanismos de proteção pela Pani tanto na forma de filme como na forma de pigmento (pó), sendo este utilizado em revestimento orgânico para proteção do aço carbono.

### 1.4.2.5 Propostas de mecanismos de proteção do aço pela Pani

Dentre os diversos mecanismos de proteção do aço pela Pani, propostos na literatura, podem-se destacar cinco:

1. Proteção anódica e passivação do metal;
2. Barreira física contra os agentes agressivos do meio;
3. Formação de um complexo do polímero-ferro na proteção do aço;
4. Proteção catódica;
5. Formação de barreira eletrônica na interface polímero-metal.

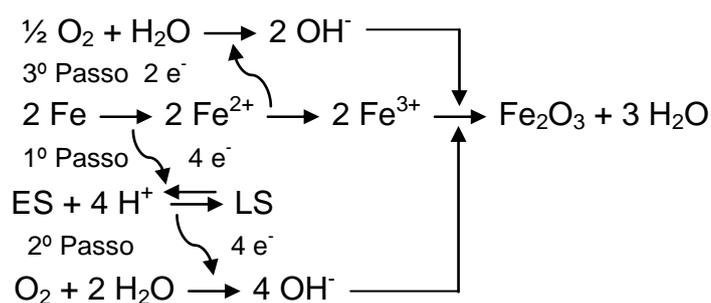
Proposta 1: Proteção anódica e passivação do metal.

DeBerry<sup>95</sup> depositou a Pani eletroquimicamente sobre o aço inox imerso em uma solução de ácido perclórico, cuja pH era 1,0. Ele observou que eletrodos de aço inoxidável revestidos com uma camada da Pani permaneceram passivos em soluções ácidas e neutras. Além disto, sugeriu que a camada da Pani está depositada sobre o filme passivo de óxido formado sobre a superfície do metal, resultando em uma forma de proteção anódica (mudança do potencial de corrosão da região ativa para passiva). Esta proteção é atribuída à propriedade redox da Pani (termo utilizado por DeBerry para se referir à capacidade da Pani poder atuar, simultaneamente, como agente oxidante e agente redutor), que é capaz de manter o filme passivo intacto sobre o metal.

Wessling e Posdorfer<sup>96</sup> também utilizaram um modelo similar para explicar a proteção do aço contra a corrosão. A proteção do aço por Pani é atribuída à formação de uma camada passiva de óxido metálico sobre a superfície do metal. Essa passivação ocorre por causa da formação de uma camada do óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e uma fina camada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na superfície do aço durante o processo corrosão. A Pani depositada sobre essa camada passiva mantém o filme intacto devido à sua propriedade redox, sendo esse um comportamento típico de proteção anódica presente em meio ácido e neutro.

Em outro trabalho, Wessling<sup>99</sup> apresentou o mecanismo de atuação da Pani na proteção do aço de forma mais detalhada (ver Figura 4): os elétrons produzidos pela oxidação de dois átomos Fe a Fe<sup>2+</sup> são capturados para a redução da Pani-ES para Pani-LS como o primeiro passo. O segundo passo, consiste na reoxidação da Pani-LS pelo oxigênio para Pani-ES liberando quatro elétrons, que são capturados para redução de 1 mol da molécula de oxigênio a 4 mols de hidroxila. O terceiro passo consiste na captura de dois elétrons fornecidos pela oxidação de dois átomos Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup>, que será capturado para redução de 0,5 mol da molécula de oxigênio a 2 mols de hidroxila. Por fim, a reação do Fe<sup>3+</sup>, com as hidroxilas formadas nos passos 2 e 3 produzirá o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e água. Este mesmo mecanismo foi adotado por Talo et al.<sup>53</sup> para explicar a proteção do aço carbono St 37 pela Pani incorporada ao Ep nas concentrações de 0,6% a 0,9% da Pani.

Figura 4 – Esquema de passivação do aço pela polianilina.



Fonte: Wessling, p. 1314-1315, 1997.

Nesse caso, a Pani atua como catalisador redox (termo utilizado para indicar o aceleração da formação da camada passiva de óxido, que constitui do ferro (Fe) no estado férrico (Fe<sup>3+</sup>). Este processo de oxidação direta é acelerado pela Pani mediante o fornecimento de íons Fe<sup>3+</sup> ao invés de íons ferrosos Fe<sup>2+</sup>, que é solúvel em água) e como um metal nobre (ou potencial mais positivo) com relação ao ferro.<sup>48,96,100,101,102</sup> Outros pesquisadores<sup>93,103,104</sup> acrescentam a esse mecanismo que além da proteção anódica, a Pani atua como barreira para impedir ataques em ambiente corrosivo, apresentando assim alta resistência à difusão para íons corrosivos que são as espécies responsáveis pelo ataque ao aço.

Proposta 2: Barreira física contra os agentes agressivos do meio.

Bagherzadeh et al.<sup>105</sup> testaram a eficiência anticorrosiva das nanopartículas Pani-BE (0,02%, em massa) incorporada à camada Ep, a base de água, em meio salino de 3% de NaCl. Os resultados de névoa salina e teste de adesão revelaram que a nanopartícula da Pani aumentou significativamente o desempenho da camada, bem como as propriedades de adesão ao substrato quando comparado ao Ep sem a Pani.

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura, os autores relataram que apesar da mudança de coloração da Pani (de verde para azul, como um sinal da conversão da Pani dopada para forma desdopada,) ocorreu a formação da camada passiva de óxido de ferro na superfície do aço. Assim, a redução da condutividade da Pani não impediu as reações entre oxidante e redutor. Baseado nesta observação, eles relataram que o mecanismo de proteção do aço pela Pani é via barreira.

Jadhav et al.<sup>78</sup> estudaram dois tipos de nanopartículas da Pani (Pani-ADBS e Pani-SDS-sulfato dodecil de sódio) dispersas em resina Ep e aplicadas em placas de aço carbono, a fim de estudar as propriedades físico-mecânica e a eficiência anticorrosiva pelo método de imersão. Os testes foram realizados em meio salino a 5% de NaCl, utilizando a Pani nas concentrações de 0,5%, 1% e 1,5%, em massa.

Interpretando as imagens de microscopia eletrônica de varredura, os autores relataram que a Pani forma uma camada compacta sobre a superfície do aço carbono devido à sua grande área superficial, resultando, portanto, no aumento tanto da adesão da tinta ao substrato como também no aumento das propriedades de barreira da camada Ep.

Dos parâmetros extraídos da polarização potenciodinâmica (equação de Tafel) foram calculados a corrente de corrosão, potencial de corrosão e a taxa de corrosão do aço carbono e da camada Ep contendo os pigmentos Pani-ADBS e Ep-Pani-SDS. Os resultados revelaram que os pigmentos contribuíram para diminuição da taxa de corrosão em relação ao aço carbono ( $3,62 \times 10^{-2}$  mm/ano). Para o Ep-Pani-ADBS, a taxa de corrosão foi de  $1,59 \times 10^{-3}$  mm/ano (redução de 95,61%) e para o Ep-Pani-SDS foi de  $1,91 \times 10^{-3}$  mm/ano (redução de 94,72%).

Samui e Phadnis<sup>106</sup> investigaram a eficiência anticorrosiva da Pani dopada com dioctil fosfato (Pani-DOF) nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0 e 5,0% em diversas resinas, tais como Ep, PU, alquídica e AC 80 (a base de resina acrílica). Os testes foram realizados em meio salino NaCl a 3,5% sobre o aço carbono, tanto em laboratório como em ensaio de campo.

As medidas de impedância das placas submetidas a 65 dias de exposição à água do mar ficaram na ordem de megaohms. Para todas as camadas, exceto a camada contendo 5% da Pani-DOF, existe uma diminuição gradual do valor de impedância. A camada contendo Pani-DOPH-0,5% exibe um aumento gradual seguido pela estabilização por volta de 4 MΩ. Isto pode ser devido à formação de uma barreira estável de óxido, que pode oferecer um desempenho consistente contra a corrosão por período mais longo.

Os resultados do ensaio de campo, após 24 meses de exposição, mostraram que as camadas sem Pani-DOF e as camadas convencionais sofreram corrosão dentro de 4 meses de exposição. O início de corrosão ocorreu dentro de 8 meses para todas as camadas contendo o pigmento, exceto para o Ep e PU. Após 24 meses de exposição, com exceção do Ep-Pani-DOF-5%, todas as placas Ep foram completamente corroídas. Esses resultados, além de sugerir a compatibilidade das camadas PU e Ep com o pigmento Pani-DOF, sugerem maior eficiência na proteção do aço para o Ep-Pani-DOF-5%, como resultado da formação de uma barreira de óxido de ferro mais homogênea sobre a superfície do aço.

### Proposta 3: Formação de um complexo do polímero-ferro na proteção do aço.

Outro mecanismo baseia-se na formação de um complexo de proteção entre o metal e o polímero condutor formado na interface metal/polímero. Kinlen, Silverman e Jeffreys<sup>48</sup> observaram por espectroscopia eletrônica de análise química a presença de um complexo de polianilina-ferro (Pani-ferro) na camada intermediária entre a superfície do aço carbono e o revestimento polimérico. Os dados eletroquímicos obtidos revelaram que o complexo Pani-ferro tem um potencial de oxidação de 250 mV mais positivo do que a polianilina, e que a catálise da redução do oxigênio ocorre em uma taxa de corrosão maior do que a Pani isolada, aumentando assim a eficiência da proteção do aço carbono.

Ainda de acordo com Kinlen, Silverman e Jeffreys,<sup>48</sup> o complexo Pani-ferro reduz mais facilmente o oxigênio por meio do mecanismo catalítico. Essa formação do complexo na superfície do metal sugere que a proteção do aço carbono não é somente a formação de uma camada passiva de óxido sobre o aço, e sim um conjunto de reações redox existentes na interface metal e polímero.

Da Silva, De Torresi e Torresi<sup>107</sup> estudaram o papel do dopante (ácido fenilfosfônico-PPA e ácido canforsulfônico-CSA) da polianilina na proteção do aço carbono revestido com polimetilmetacrilato-PMMA em uma solução ácido sulfúrico com e sem NaCl. Para isso, eles utilizaram as técnicas de potencial de circuito aberto, potenciodinâmica e espectroscopia Raman.

Os resultados de potenciais de circuito aberto se mostraram estáveis, em torno de -0,38 V vs ECS para Pani-CSA-PMMA e de 0,2 V vs ECS para Pani-PPA-PMMA. A comparação desses valores permitiu concluir que o estado de oxidação da Pani é menor para Pani-CSA-PMMA do que Pani-PPA-PMMA. Os valores de potenciais de circuito aberto mais negativo podem ser indícios da perda do caráter esmeraldino da Pani, podendo caracterizar a existência de uma reação redox entre o ferro e a Pani. O ânion liberado pela redução da Pani também forma um complexo que age como barreira física aos íons agressivos. Esse complexo é influenciado pela natureza química do ânion dopante. Essa mesma observação é feita utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica.

De modo geral, vários autores<sup>72,108,109</sup> sugeriram que o mecanismo de proteção se dá pela redução da Pani-ES (sal esmeraldina) para Pani-LS (sal leucoesmeraldina) e, ao mesmo tempo, liberação do ânion do dopante. Esses íons formam um sal que resulta na passivação dos defeitos e a Pani-LS, por sua vez, pode sofrer a reoxidação pelo oxigênio dissolvido na interface Pani-eletrólito, para o seu estado anterior, sal esmeraldina.

#### Proposta 4: Proteção catódica.

Elkais et al.<sup>98</sup> investigaram o processo de inibição da corrosão no aço carbono AISI 1212 revestido com uma camada da Pani e/ou Pani dopada com benzoato (Pani-benzoato), ambas depositadas eletroquimicamente sobre o aço carbono

usando um intervalo de potencial de -0,1 a 2,5 V. Os corpos-de-prova foram submetidos a diversos meios corrosivos (NaCl a 3%, atmosfera e ao deserto do Saara), e estudados pelas técnicas eletroquímicas voltametria, polarização anódica e potenciostática.

O resultado de polarização revelou que o sistema Pani-aço carbono apresentou uma proteção catódica eficiente, uma vez que consumo de corrente elétrica foi menor do que o eletrodo de aço carbono sem a Pani, cerca de 10 mA ( $0,13 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Em percentagem, o consumo de corrente pelo sistema Pani-aço carbono foi 30% menor do que o do aço carbono.

Os experimentos de polarização ainda revelaram que o potencial de corrosão da Pani-benzoato mudou para valores mais negativos do que o aço carbono, sugerindo um mecanismo de proteção catódica. Baseado nessa observação, os autores concluíram que o potencial de corrosão do aço revestido com o filme da Pani-benzoato (período inicial) é determinado pela lenta reação catódica, que está relacionada à liberação do ânion benzoato e a redução do oxigênio na camada da Pani.

Meroufel, Deslouis e Touzain<sup>110</sup> relataram que a adição da Pani (concentração 2,1%, em massa) ao revestimento orgânico enriquecido com zinco, aumentou a condutividade elétrica da camada e o seu contato com o substrato metálico. Eles observaram ainda que ao adicionar a Pani a esse tipo de camada, o potencial de corrosão foi menor do que o potencial de proteção catódica (-860 mV vs ECS) durante os 100 primeiros dias de ensaios em meio salino.

Nos seus estudos ainda relataram que as partículas de zinco em contato com a Pani contribuíram para a passivação do metal. As demais partículas livres permaneceram ativas, garantindo a proteção catódica do substrato. No geral, as partículas de zinco são oxidadas (ânodo de sacrifício) pelo oxigênio que, por sua vez, é reduzido formando assim uma camada de óxido de zinco que auxilia no efeito barreira do revestimento e, conseqüentemente, na proteção do aço. Esse mecanismo também é compartilhado por outros autores.<sup>28,111</sup>

### Proposta 5: Formação de barreira eletrônica na interface polímero-metal.

Jain et al.<sup>112</sup> estudaram a formação de uma barreira eletrônica ativa na interface de alumínio-semicondutor na prevenção de corrosão, e relataram que o polímero condutor dopado restringe o fluxo de elétrons do metal para uma espécie oxidante externa, oxigênio, por exemplo, resultando na prevenção de corrosão. Além disso, a barreira eletrônica pode ajudar nas regiões microporosas ou defeituosas da camada do semicondutor, pois o campo elétrico pode retardar a transferência de elétrons. Os autores acreditam que esse modelo de barreira eletrônica pode ser estendido a polímero condutor dopado, como é o caso da Pani-ADBS.

Tan e Blackwood<sup>113</sup> estudaram a eficiência anticorrosiva da Pani e PPI (na forma de multicamada) eletrodepositada sobre o aço carbono e o aço inox 304L, no meio de NaCl 0,028 M. A primeira multicamada foi realizada depositando a Pani galvanostaticamente sobre o substrato metálico e, posteriormente, o PPI sobre a camada da Pani depositada (Pani/PPI). A segunda multicamada foi o inverso da primeira, PPI/Pani. A terceira camada foi depositada de forma mista, ou seja, os polímeros foram depositados simultaneamente em uma solução ácida contendo anilina (0,1 M)+pirrol (0,1 M). O ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M foi usado para deposição sobre o aço inox e ácido oxálico 0,3 M para o aço carbono.

Os resultados eletroquímicos revelaram que todas as camadas mostraram pequenas variações no potencial de corrosão em direção positiva (< 100 mV), quando comparado com o aço carbono nu. Entretanto, a extrapolação de Tafel revelou que somente a camada mista reduziu a taxa de corrosão do aço carbono (416 μm/ano), em torno de 30%. O filme passivo formado por este tipo de camada (20,2 μA cm<sup>-2</sup>) também reduziu a corrente em relação ao aço carbono (36 μA cm<sup>-2</sup>). Baseado nesses resultados eletroquímicos, nas medidas de adesão e na microscopia eletrônica de varredura, Tan e Blackwood<sup>113</sup> concluíram que a camada de polímero que atua como barreira química e eletrônica é mais importante para dar proteção ao substrato metálico do que simplesmente por barreira física.

De forma geral, observa-se que o mecanismo descrito na literatura sobre a proteção desempenhada pela Pani não está bem esclarecido, nem tampouco o papel do contra-íon na proteção do metal. Às vezes, esses estudos apresentam contradições do real papel da Pani na proteção do metal e a função do contra-íons. Em vista desse problema, são necessários maiores estudos sobre o real mecanismo de proteção da corrosão pela polianilina.

Em relação à eficiência de proteção anticorrosiva do substrato metálico revestido com Pani-BE ou Pani-ES, existem poucos trabalhos na literatura confrontando qual dos dois estados de oxidação da Pani contribui mais para a proteção do metal.<sup>14,15,49,63,73,114,115</sup>

Por exemplo, McAndrew, Gilicinski e Robeson<sup>15</sup> aplicaram ao aço carbono uma solução da Pani em metil-pirrolidona a 5% em peso. Após a secagem da solução a 120 °C por 24 horas, o filme da Pani (50 µm de espessura) foi submetido aos testes de imersão em meio salino a 3,0% de NaCl por 2 meses. Após a análise por microscopia eletrônica de varredura, por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e por inspeção visual, concluíram que o filme da Pani-BE apresentou menos manchas de corrosão e, conseqüentemente, ofereceu maior proteção ao aço carbono do que o filme da Pani na forma de sal. Os dados de impedância eletroquímica reforçaram essa ideia, uma vez que o filme da Pani-BE apresentou maior resistência elétrica ( $2 \times 10^8 \Omega$ ) do que a Pani-ES ( $2 \times 10^6 \Omega$ ).

Baldissera e Ferreira<sup>14</sup> testaram vários pigmentos incorporados à camada Ep (cromato de zinco, fosfato de zinco, Pani-BE, Pani-HCl, Pani sulfonada, Pani fibrosa) na proteção do aço SAE 1010, em meio NaCl a 3,5%. Dentre esses pigmentos, a Pani sulfonada foi a que apresentou maior resistência a corrosão ( $9,0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1464 horas de imersão), sendo a resistência da Pani-ES de  $4,5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 696 horas de imersão e da Pani-BE de  $9,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1344 horas de imersão, respectivamente. O menor valor de resistência à corrosão apresentado pela Pani-BE foi atribuído à maior porosidade do revestimento.

Entretanto, todos os pigmentos testados no revestimento Ep apresentaram resistência maior quando comparado ao Ep sem pigmento ( $6,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 504 horas de imersão).

Armelin, Alemán e Iribarren<sup>63</sup> estudaram a Pani na forma de sal e base (0,3%, em massa) contendo fosfato de zinco,  $Zn_3(PO_4)_2$  (10%, em massa), em teste de corrosão acelerada em meio salino a 3,5% de NaCl. Os resultados revelaram maior desempenho da camada contendo Pani-BE do que o Ep não modificado e o Ep contendo o inibidor de corrosão inorgânico. Este comportamento foi atribuído ao mecanismo baseado na habilidade da Pani-BE armazenar carga. Por outro lado, a camada Ep formulada com o pigmento o  $Zn_3(PO_4)_2$  apresentou melhores resultados para a concentração de 10%, em massa, sendo uma alternativa para substituir inibidores de corrosão nocivos à saúde humana e ao ambiente.

A inspeção visual e o ensaio de corrosão acelerada revelaram menor degradação para o Ep-Pani-BE (3 a 15% de área corroída ao final de 30 dias), seguido por Ep- $Zn_3(PO_4)_2$  (10 a 25% de área corroída) ao final de 720 h na câmara de névoa salina. Em 120 horas de ensaio, o revestimento Ep-Pani-ES já apresentava 28% de área corroída (ao final do ensaio, 40% da área, aproximadamente) e o Ep, 37% (ao final do ensaio, 70% da área, aproximadamente). Por fim, sugeriram a eficácia de pequenas concentrações da Pani-BE em substituições de inibidores de corrosão inorgânicos convencionais.

Em relação ao compósito Pani-óxido de ferro, nota-se que muitos estudos sobre Pani- $Fe_2O_3$ <sup>116,117,118,119</sup> e Pani- $Fe_3O_4$ <sup>120,121,122,123</sup> são voltados para suas propriedades magnéticas e condutividades. Porém, estudos sobre as propriedades anticorrosiva desses compósitos incorporados a revestimentos orgânicos são raramente encontrados na literatura. Um exemplo de estudo aplicado à corrosão foi realizado pelos pesquisadores Sathiyarayanan, Syed Azim e Venkatachari.<sup>18</sup> Neste estudo, eles aplicaram o compósito Pani- $Fe_2O_3$  em camadas Ep, a fim de testar o seu desempenho na proteção do aço contra a corrosão.

Sathiyarayanan, Syed Azim e Venkatachari<sup>18</sup> investigaram o compósito Pani- $Fe_2O_3$  incorporado a camada acrílica, em meio salino a 3% de NaCl, bem como o desempenho da Pani nas razões de 1:1, 2:1 e 1:2 em relação ao óxido de ferro, por apenas 5 dias de ensaios. Os resultados observados foram que a Pani na razão de 1:1 apresentou maior resistência à corrosão, pois a Pani apresentava uma camada fina, uniforme e boa aderência sobre as partículas de  $Fe_3O_4$ . Essa cobertura do pigmento óxido de ferro pela Pani auxilia na passivação do aço. De forma geral, a Pani forma um sal insolúvel com o dopante fosfato (utilizado na sua polimerização)

sobre a superfície do aço. Esse sal é responsável pelo aumento na resistência da camada. Enquanto o óxido de ferro sem Pani incorporado a camada acrílica auxilia apenas nas propriedades de barreira contra corrosão. Esse mecanismo utilizado por Sathiyarayanan, Syed Azim e Venkatachari<sup>18</sup> é similar ao mecanismo proposto por Wessling<sup>99</sup> e Kinlen, Silverman e Jeffreys.<sup>48</sup>

## **1.5 Ensaios utilizados na caracterização de revestimentos orgânicos**

Nesta seção serão feitas breves introduções a respeito do ensaio cíclico de corrosão acelerada (ECCA), do ensaio de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) e do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

### **1.5.1 Ensaio cíclico de corrosão acelerada (ECCA)**

Os ensaios de corrosão natural ou atmosférico consistem na exposição dos corpos-de-prova a ambiente que são agressivos ao revestimento orgânico. Espera-se uma boa estimativa da resistência à corrosão dos corpos-de-prova ensaiados no mesmo ambiente, ou pelo menos em ambiente similar ao da estrutura metálica, que é o objeto de estudo. No entanto, esse tipo de ensaio requer um tempo muito longo, podendo chegar a anos. Para a obtenção de resultados em período mais curtos, foram desenvolvidos os testes em laboratórios.

Os testes cíclicos de corrosão acelerada são utilizados, de maneira geral, para acelerar a corrosão de metais e ligas com e sem revestimentos em ambiente agressivo. Alguns desses ambientes corrosivos podem ser produzidos de forma padronizada numa câmara de ensaio acelerado: como névoa salina, umidade, secagem, exposição à radiação ultravioleta e gases corrosivos, e, em muitos casos, a combinação desses métodos. Os testes realizados em combinação são denominados teste de ensaio de corrosão cíclica, enquanto aqueles, realizados individualmente, recebem o nome de ensaio contínuo.

Dentre os principais testes contínuos estão o de névoa salina e umidade, e entre os cíclicos são aqueles que envolvem secagem, umidade e/ ou radiação ultravioleta,<sup>124,125</sup> atmosfera de SO<sub>2</sub> e umidade<sup>61</sup> e névoa salina, umidade e secagem.<sup>126,127</sup>

A avaliação da degradação do revestimento, geralmente, é feita de forma visual<sup>128</sup> utilizando-se fotografias, por exemplo. Entretanto não é fácil avaliar a extensão da degradação ou detecção de corrosão do metal abaixo da camada, simplesmente pela sua aparência. Os testes de laboratório combinado com outras técnicas mais precisas e menos subjetivas, em particular técnica eletroquímica, diminuem drasticamente essa subjetividade.<sup>129,130</sup>

## 1.5.2 Ensaio de potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) é um parâmetro que indica, termodinamicamente, a tendência de um metal sofrer oxidação após a imersão em um meio corrosivo. Ele é medido sem que o eletrodo esteja conectado a qualquer circuito elétrico. Desta forma, não há passagem de corrente elétrica, pois o circuito está em aberto, como o próprio nome da técnica sugere.

A medida de  $E_{ca}$  é um dos parâmetros eletroquímicos de fácil determinação experimental, podendo ser realizada utilizando uma célula eletroquímica com um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho (no qual será medido o  $E_{ca}$ ), ambos acoplados a um potenciostato, ou a um multímetro de alta impedância (para que não haja nenhum fluxo de corrente no eletrodo de referência durante a medida). Após a imersão dos eletrodos no meio agressivo, as extremidades dos eletrodos de trabalho e de referência são conectadas aos terminais de um potenciostato. Após a estabilização do potencial, o valor de  $E_{ca}$  pode ser lido diretamente no mostrador do equipamento.

O  $E_{ca}$  é sensível a pequenas mudanças na composição do eletrólito e no substrato, e sua flutuação com o tempo são observadas durante as reações de corrosão. Essa flutuação pode fornecer informações importantes sobre as propriedades do substrato metálico, tais como adsorção de camadas, dissolução de película de óxido e avaliação da eficiência de inibidores de corrosão.<sup>131</sup>

Quando as condições do sistema corrosivo são mantidas constantes, o  $E_{ca}$  pode também fornecer informações importantes a respeito dos processos superficiais e até mesmo sobre porosidade nas camadas.<sup>111,131,132</sup> Geralmente, quando se forma uma camada protetora sobre o substrato, observa-se que o potencial tende a se deslocar em direção a potenciais mais positivos. O oposto é observado caso haja destruição parcial ou total dessa camada protetora, resultando no deslocamento do  $E_{ca}$  em direção a potenciais mais negativos.

A técnica de potencial de circuito aberto apresenta vantagem por ser de fácil aplicação tanto em laboratório como também em ensaio de campo. Por outro lado, tem-se a desvantagem de ser uma técnica que dá informação incompleta, precisando, portanto de outra técnica complementar para a caracterização do processo eletroquímico. Voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, ruído eletroquímico e microscopia eletroquímica de varredura são alguns exemplos de técnicas complementares.<sup>133,134,135,136,137</sup>

### **1.5.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada a revestimentos orgânicos**

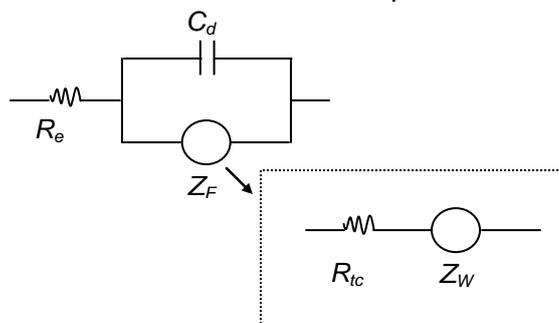
As reações eletroquímicas consistem em transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Estas reações envolvem, principalmente, a resistência do eletrólito, a adsorção de espécies eletroativas, transferência de carga na superfície do eletrodo e transferência de massa do seio da solução para a superfície do eletrodo. Cada processo pode ser considerado como um componente elétrico ou um circuito elétrico simples. O processo global das reações pode ser representado por um circuito elétrico composto de resistência, capacitores, elementos de fase constante ou ainda a combinação desses em paralelo ou em série.<sup>138,139</sup>

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada em diversos estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, tais como processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, avaliação de revestimentos na proteção do aço contra corrosão, processos eletrocatalíticos, sensors, biossensores e sistemas biológicos.<sup>2,96,140,141,142,143,144,145,146</sup>

A EIE é uma técnica em que a impedância de um sistema eletroquímico é estudada como uma função da frequência de onda *a.c.* (corrente alternada) aplicada. Quando o sistema eletroquímico for perturbado por um pequeno potencial *a.c.*, menor que 20 mV, por exemplo, numa dada frequência, a resposta medida será uma corrente *a.c.* nessa mesma frequência. A impedância global é registrada como função da variação da frequência, e assim cada valor de impedância é obtido e o processo da reação pode ser estudado. Para pequenas perturbações, menor que 20 mV, podemos considerar linear a curva potencial versus corrente; daí a impedância ser considerada como uma resistência, em analogia a Lei de Ohm,  $E = I Z$ , sendo que  $E$  e  $I$  são amplitudes de onda *a.c.* de potencial e corrente, respectivamente, e  $Z$ , a impedância eletroquímica.

Para efeito de um melhor entendimento da EIE, será adotado um modelo simples de circuito elétrico equivalente denominado de circuito de *Randles* (ver Figura 5). Este circuito inclui a resistência do eletrólito ( $R_e$ ), a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito ( $R_{tc}$ ), a capacitância da dupla camada ( $C_d$ ) e a impedância de transferência de massa, também conhecida como impedância de *Warburg* ( $Z_w$ ).

Figura 5 – Circuito elétrico de *Randles* para uma célula eletroquímica.



Fonte: Sánchez, Mcneil, Rawson, p. 38, 2005.

Em relação à capacitância elétrica, é necessário esclarecer que a evolução da impedância em função do tempo pode mostrar algumas mudanças características do revestimento, tais como as propriedades mecânicas e elétricas, como resultados das variações nas propriedades dielétricas do revestimento. Essas alterações, quando acentuadas com o tempo, podem ser atribuídas à penetração do eletrólito pela camada,<sup>147</sup> podendo, posteriormente, alcançar a saturação, que corresponde à estabilização da capacitância.<sup>148</sup>

A constante dielétrica relativa de um polímero ( $\epsilon_r = 2$  a  $8$ ) é muito pequena em relação à constante dielétrica relativa da água ( $\epsilon_r = 80,4$  a  $20^\circ\text{C}$ ),<sup>149</sup> e qualquer absorção de água pelo revestimento, além de contribuir para o seu inchamento, pode provocar um aumento na constante dielétrica relativa.<sup>86,150,151</sup>

A equação 3 mostra a relação matemática da capacitância com a constante dielétrica relativa, a espessura e área do revestimento. Observa-se na equação que a capacitância ( $C$ ) é diretamente proporcional a constante dielétrica. Isto significa que qualquer variação na constante dielétrica do revestimento, provocado pela permeação de água, pode contribuir para aumentar o valor da capacitância.<sup>149,152</sup>

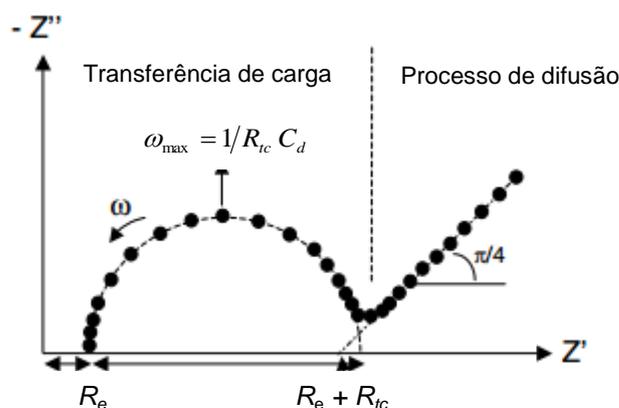
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A'}{d} \quad (3)$$

o símbolo  $\epsilon_0$  corresponde à permissividade dielétrica no vácuo (da ordem de  $8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  a constante dielétrica relativa,  $A'$  a área da amostra e  $d$  a espessura da camada.

Para o desenvolvimento de um modelo baseado em métodos de EIE, a resposta a.c. da célula eletroquímica é convencionalmente descrita por um circuito equivalente ou por equações cinéticas que levam às funções de impedância.

A Figura 6 mostra que o diagrama de impedância no plano complexo,<sup>153</sup> também denominado de diagrama ou gráfico de *Nyquist*, forma um semicírculo. Esse semicírculo é formado por sucessivos pontos resultantes das interseções da impedância real,  $Z'$ , com a impedância imaginária,  $Z''$ , para uma dada frequência.

Figura 6 – Resposta idealizada do circuito equivalente de *Randles* no plano complexo.



Fonte: Sánchez, Mcneil, Rawson, p. 38, 2005.

Os pontos correspondentes aos baixos valores de  $\omega$  estão do lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondendo a  $\omega \rightarrow 0$  está sobre o eixo  $Z'$  e é igual a  $R_e + R_{tc}$ . À medida que a frequência cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por  $\omega_{m\acute{a}x}$  e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo  $Z'$  no ponto indicado por  $R_e$ .<sup>154</sup>

Nos experimentos de corrosão é comum o aparecimento de depressões desses semicírculos. Quando eles apresentam uma depressão no centro sob o eixo real, dizemos que tal comportamento é característica de eletrodos sólidos, e, frequentemente, atribui-se à dispersão de frequência a diferentes fenômenos físicos, como a rugosidade e heterogeneidade da superfície sólida, distribuição de sítio ativo, adsorção de inibidores e camadas porosas.<sup>155,156</sup>

A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica,  $R_e$ . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface,  $R_{tc}$ . Em baixas frequências, a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Podemos citar, por exemplo, a impedância de *Warburg*,  $Z_W$ , que é a região linear cujo ângulo de fase é  $\pi/4$ .

Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor represente o processo, pode se relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito, e obter os valores numéricos de todos estes elementos por meio de programas de simulações dos dados experimentais, que, geralmente, utilizam o método de mínimos quadrados não-linear.<sup>2,156</sup>

A literatura também aborda o diagrama de *Bode*, que é outra forma de visualizar os dados de impedância eletroquímica. Esse gráfico descreve o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência, nos dando informações sobre os componentes capacitivos e resistivos do circuito em série. Para a resistência e capacitância puras, os ângulos de fases são 0 e  $\pi/2$ , respectivamente, enquanto a combinação deles gera ângulos intermediários.

A técnica EIE apresenta algumas vantagens como: os sinais aplicados são pequenos de tal forma que não perturbam as propriedades do eletrodo; permite o estudo de reações de corrosão e medidas de taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas na mesma medida.<sup>154</sup>

Como desvantagens da técnica de EIE: os parâmetros da equação de Tafel têm que ser calculados por outro método,<sup>154</sup> as interpretações dos resultados podem gerar ambiguidades. A impedância calculada por um circuito equivalente proposto para explicar o processo pode não ser a verdadeira, ou permite vários circuitos equivalentes para mesma impedância, sendo preciso utilizar Programas de ajustes para aproximá-la da impedância real.<sup>2,156</sup>

## 2 Procedimento experimental

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na execução do trabalho, incluindo os materiais, equipamentos e as técnicas experimentais.

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Reagentes

Os reagentes ácido sulfúrico (Synth, pureza 95,0–98,0%), clorofórmio (Synth, pureza 99,8%), xileno (Synth, pureza 99,5%), acetona (Synth, pureza 99,5%), ácido nítrico (Vetec, pureza 65%), acetonitrila (Vetec, pureza 99,8%), metil-1-pirrolidona-2 (Vetec, pureza 99,0%), ácido clorídrico (F Maia, pureza 36,5–38%), hidróxido de amônio (F Maia, 28–30% de  $\text{NH}_3$ ), hidróxido de sódio (Synth, pureza 97,0%), cloreto de sódio (Synth, pureza 99%), persulfato de amônio (Vetec, pureza 98,0%) e ácido dodecilbenzeno sulfônico, ADBS (Chemco, pureza 89%) foram utilizados sem prévia purificação. A anilina (Vetec, pureza 99,0%) foi destilada na presença de zinco. Todos os reagentes empregados nos experimentos foram de grau analítico.

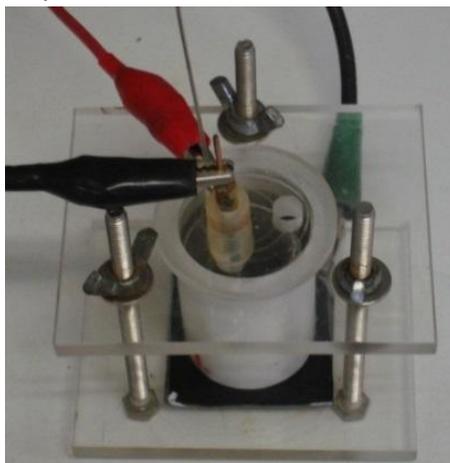
#### 2.1.2 Eletrodos e célula eletroquímica

Foram utilizados como eletrodo de trabalho placas de aço carbono SAE 1006 de dimensões 50 mm x 50 mm x 2 mm, uma rede de platina de área 54,26 cm<sup>2</sup> como contra-eletrodo e o eletrodo Ag/AgCl,  $\text{KCl}_{(\text{aq, sat})}$  como referência. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução de 3,5% de NaCl foi de 10,74 cm<sup>2</sup>, de uma área total de 25 cm<sup>2</sup>. O aço SAE 1006 é largamente utilizado pela construção civil, construção

mecânica e como matéria prima tanto pelas indústrias metalúrgicas como siderúrgicas. Esse tipo de aço geralmente é utilizado para fabricação de prego, parafuso, arame para fixação de armadura de concreto armado, chapas automobilísticas, chapas usadas em tubulações, edificações, pontes, perfis estruturais, latas estanhadas, dentre outras aplicações.<sup>157,158,159,160,161</sup>

Para construção da célula eletroquímica (ver Figura 7) utilizou-se um tubo de PVC (cloreto de polivinila) de 53 mm de altura e de 37 mm de diâmetro, pressionado por duas placas de acrílico. Para evitar o vazamento da solução salina foi usada uma borracha para vedação (dimensão de 50 mm x 50 mm com seção circular vazada (orifício) de 37 mm diâmetro, aproximadamente) entre o tubo de PVC e a placa de aço carbono.

Figura 7 – Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.



Fonte: Elaboração Própria.

### 2.1.2.1 Caracterização da composição química do aço carbono SAE 1006

Para avaliação da composição química do aço carbono SAE 1006 foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica, modelo ARL™ 3460, fabricado pela empresa *Thermo Scientific*. As medidas foram realizadas, em réplicas de quatro, na empresa Gerdau Açonorte, Recife-PE.

Antes da execução da medida, a amostra foi submetida ao lixamento manual, com uma lixa 100, para remoção da camada de óxido e impurezas. Logo após foi realizada a medida, e identificados os elementos químicos contidos no aço carbono.

### 2.1.3 Especificações das tintas para os experimentos

Os vernizes industriais utilizados como revestimento do aço SAE 1006 foram Ep (Sumastic 228) e PU (Sumatane HS Brilhante, que contém a resina acrílica polihidroxilada). O agente de cura do verniz Ep foi a poliamina e o do verniz PU, o isocianato alifático. Também foi adotada uma tinta contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , denominada de Macropoxy HS BR, para possível comparação com a matriz Ep contendo o compósito da Pani com óxido de ferro. Os vernizes e a tinta Macropoxy foram fabricados por *Sherwin Williams*–Divisão Sumaré.

No anexo deste trabalho encontram-se as fichas técnicas das tintas Ep (Sumastic 228), PU (Sumatane HS Brilhante) e Macropoxy. Neste trabalho os revestimentos Ep e PU foram utilizados em forma de vernizes, a fim de estudar o efeito do pigmento Pani-ADBS e Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na proteção do metal.

## 2.2 Obtenção da Pani-ADBS e Pani-BE

A obtenção da Pani-ADBS seguiu o roteiro descrito previamente por Haba et al.<sup>69</sup> O procedimento consistiu em pesar 3,00 g de anilina e 10,87 g de ADBS, adicionando-os a 600 g de água em um balão de 1000 mL. A mistura ficou sob a agitação mecânica por 2 horas. Logo após, foi adicionado 25 mL de uma solução de persulfato de amônio a  $0,30 \text{ g mL}^{-1}$  foi adicionada, lentamente, à dispersão sob a agitação mecânica. O sistema foi conservado num banho de gelo com a temperatura entre 0–5 °C durante um tempo total de 6 horas. Após 90 minutos de agitação, a dispersão passou de coloração branca para azul. Ao final da etapa de polimerização, a dispersão estabilizou-se na coloração de cor verde escura. Posteriormente, a dispersão foi filtrada a vácuo e lavada com acetonitrila. O precipitado Pani-ADBS foi secado sob vácuo a uma temperatura de 70 °C por 6 horas.

Neste trabalho serão mostrados os espectros de infravermelho e de UV/Vis da Pani-BE (polianilina na forma de base esmeraldina). Embora o pigmento Pani-BE não tenha sido utilizado nos revestimentos Ep e PU, ele será útil para a comparação com os picos característicos dos pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> observados nos espectros de infravermelho e de UV/Vis.

Para a obtenção da Pani-BE, seguiu-se o roteiro de Costa, Rubinger e Martins.<sup>162</sup> A preparação da Pani-BE consistiu na neutralização da Pani-ADBS em uma solução aquosa de hidróxido amônio (NH<sub>4</sub>OH) a 1 mol L<sup>-1</sup> sob agitação magnética por 24 horas, a temperatura ambiente. Em seguida, a dispersão foi filtrada e lavada com acetonitrila. O precipitado na cor azul escuro foi secado sob vácuo a uma temperatura de 70 °C por 6 horas.

### **2.3 Obtenção das partículas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**

A obtenção da partícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seguiu o roteiro descrito previamente por De Araújo et al.<sup>120</sup> A síntese foi feita partindo-se da mistura de 50 mL da solução de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (0,1 mol L<sup>-1</sup>) com 20 mL da solução oxidante de NaOH a 1 mol L<sup>-1</sup>, em um ultrassom com a frequência de 40 kHz por um tempo de reação de 40 min. Ao término deste tempo, lava-se a amostra (ou precipitado) sucessivas vezes com uma solução de HCl a 0,01 mol L<sup>-1</sup>, após agitação vigorosa numa centrífuga por 5 min. A secagem das partículas foi feita em um rotaevaporador a 40 °C sob vácuo por 2 horas.

## 2.4 Obtenção do compósito Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A obtenção do compósito Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seguiu o roteiro descrito previamente por De Araújo et al.<sup>120</sup> Colocou-se cerca de 0,10 g das partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, previamente sintetizadas, em um tubo de ensaio e se adicionou 6 mL da solução de nitrato de anilínio (0,5 mol L<sup>-1</sup> de anilina para 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>), esta mistura foi colocada sob radiação ultravioleta/visível gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio em alta pressão (OSRAM–HQL, potência de 400 W), sob a agitação magnética por 4 horas. O compósito foi centrifugado e lavado com acetonitrila. A secagem das partículas foi feita em um rotaevaporador a 40 °C sob vácuo por 2 horas.

## 2.5 Teste de solubilidade da Pani-BE e Pani-ADBS

Nesta seção será abordado o procedimento do teste de solubilidade com a Pani-BE e a Pani-ADBS em diversos solventes. Existem diversos trabalhos na literatura<sup>20,46,163,164,165,166</sup> que relatam que o ácido orgânico ADBS auxilia na solubilidade da Pani em diversos solventes orgânicos. Os solventes escolhidos para conferir essa propriedade foram xileno, clorofórmio, metil-1-pirrolidona-2, dimetil sulfóxido, acetonitrila, acetona, metil etil-cetona. Esse mesmo teste foi realizado para a Pani-BE, visto que a literatura relata que a Pani na forma de base esmeraldina também é solúvel em solventes orgânicos.<sup>17,101,167,168,169,170</sup>

O procedimento adotado foi o seguinte: pesaram-se 6 quantidades de 1 mg do pigmento Pani-ADBS em 6 béqueres idênticos de 50 mL. Em seguida, adicionaram-se 20 mL de cada solvente nos respectivos béqueres. Posteriormente, cada béquer contendo o solvente e o pigmento foi colocado por 5 min no ultrassom. Após o ultrassom, essa mistura foi deixada em repouso por 10 min. O teste de solubilidade foi realizado de forma visual, a temperatura ambiente.

## 2.6 Classificação e caracterização dos pigmentos

### 2.6.1 Classificação do tamanho dos pigmentos

O tamanho dos pigmentos foi selecionado pelo método de peneira convencional, normatizada pela NBR NM ISO 3310-1, 1997,<sup>171</sup> dentre elas as de 100 mesh (150  $\mu\text{m}$ ), 200 mesh (75  $\mu\text{m}$ ), 400 mesh (38  $\mu\text{m}$ ) e 500 mesh (25  $\mu\text{m}$ ). A classificação definitiva dos pigmentos ficou entre as peneiras 500 mesh (25  $\mu\text{m}$ ) e 400 mesh (38  $\mu\text{m}$ ).

### 2.6.2 Caracterização por técnicas espectroscópicas e microscópicas

As medidas de espectroscopia de infravermelho dos pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram realizadas no Laboratório da Central Analítica do DQF–UFPE, utilizando-se um espectrofotômetro da marca *Bruker* IFS 66 nas seguintes condições: região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução espectral de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr previamente secas. A pressão na prensa, modelo *Beckman* 00–25, foi de 3 toneladas.

Para as medidas de UV/Vis da Pani-BE e Pani-ADBS, utilizou-se o espectrofotômetro modelo *Lambda* 6 fabricado pela *Perkin Elmer*. Duas cubetas de quartzo (caminho óptico de 1 cm) foram utilizadas para a realização das medidas. Uma delas, contendo o solvente metil-1-pirrolidona-2 ou clorofórmio como referência, e a outra contendo a Pani-BE ou Pani-ADBS dissolvido nos solventes metil-1-pirrolidona-2 e o clorofórmio, respectivamente. A faixa de comprimento de onda utilizada para as medidas foi de 190 nm a 900 nm.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de examinar a morfologia da Pani-ADBS, Pani-BE e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para a obtenção das imagens da Pani-ADBS e Pani-BE foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 FEG (FEI), pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste-CETENE. A imagem da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi observada utilizando o aparelho fabricado pela SHIMADZU SS-550, pertencente a Central Analítica da UFPE. Ambos os equipamentos foram operados a uma voltagem de 15 kV. As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono, aderida a um porta amostra. A morfologia da Pani-ADBS e Pani-BE foi observada usando uma lente de ampliação com o aumento de 2500x, e a morfologia da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com aumento de 10000x.

## **2.7 Preparação da superfície do aço SAE 1006**

As amostras metálicas foram preparadas conforme a sequência descrita abaixo:

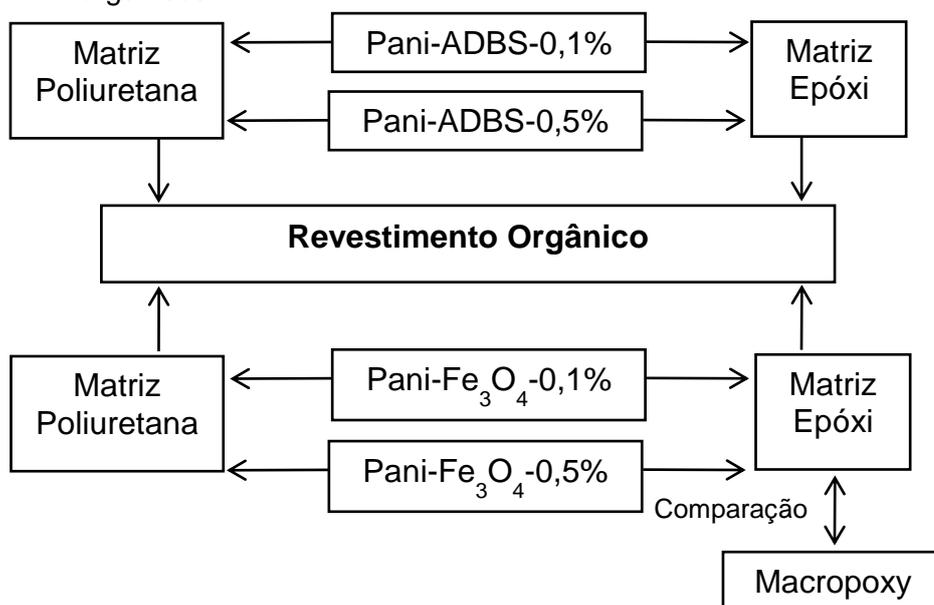
1. Jateamento com microesfera de vidro;
2. Lavagem com acetona por 5 minutos, em ultrassom;
3. Lavagem com água ultrapura *Milli-Q*;
4. Secagem com jato de ar.

## **2.8 Procedimento, preparação, aplicação, tempo de cura, medida de espessura e monitoramento dos revestimentos**

### **2.8.1 Procedimento e preparação da tinta líquida**

A Figura 8 mostra o procedimento de forma detalhada para a obtenção dos revestimentos neste trabalho.

Figura 8 – Esquema do procedimento adotado na preparação dos revestimentos orgânicos.

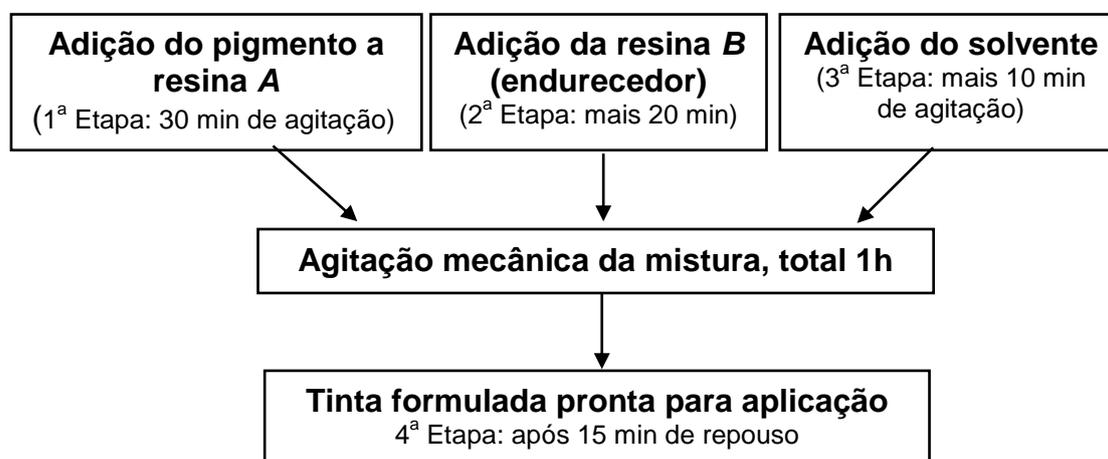


Fonte: Elaboração Própria.

A preparação do revestimento orgânico consiste em acrescentar os pigmentos anticorrosivos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa) em dois vernizes: Ep e PU. O revestimento Macropoxy foi adotado como referência para comparação com o verniz Ep contendo Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A mistura dos vernizes foi realizada utilizando um agitador mecânico, modelo Q250–2, fabricado pela Quimis Aparelhos Científicos.

A Figura 9 mostra o esquema da preparação das tintas Ep e PU com os pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 9 – Representação esquemática da preparação da tinta Ep e PU.



Fonte: Elaboração Própria.

De acordo com o esquema mostrado na Figura, a primeira etapa na formulação da tinta anticorrosiva consiste em adicionar o pigmento a resina componente *A* do verniz, que ficam sob agitação mecânica por um período de 30 min, a uma velocidade de 150 rpm. Logo após esse tempo, adiciona-se o endurecedor (resina componente *B*) à mistura, respeitando a sua devida proporção. Após a mistura ficar bem homogeneizada, por cerca de 20 min, acrescenta-se o solvente xileno a 15%, que é a terceira etapa, e agita-se a mistura por mais 10 min.

A última etapa consiste em colocar a tinta recém-misturada em repouso por um período de 15 minutos, a temperatura ambiente, antes da aplicação sobre as placas de aço. O tempo total de preparação da tinta foi de 1 hora e 15 min. Um procedimento similar para formulação de tinta foi adotado por Armelin et al.<sup>115</sup>

A proporção utilizada na mistura dos componentes *A* e *B* foi de 4 para 1 para o verniz PU. E Para a tinta industrial Macropoxy e o verniz Ep Sumastic 228, a proporção foi de 1 para 1, conforme a recomendação da ficha técnica de cada uma das tintas (ver anexo A).

## 2.8.2 Aplicação e tempo de cura dos revestimentos

As placas foram pintadas com uma pistola convencional (com caneca de gravidade) a temperatura ambiente, cuja pressão de atomização foi de 3,40 atm, alimentada por um compressor de ar fabricado pela Schulz, modelo CSA 7,8/25 *twister*, com pressão de operação de 5,44 atm–8,2 atm.

Uma vez que a espessura seca recomendada pela ficha técnica do revestimento PU Sumatane é de 50  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ , foi necessária aplicação de uma segunda demão com intervalos de 30 min. A pintura foi realizada nos dois lados das placas de maneira idêntica, objetivando a espessura de 150  $\mu\text{m}$  para todos os revestimentos.

A aplicação do verniz e da tinta Ep consistiu em uma demão única de 40 passadas na posição vertical ao corpo-de-prova mais 40 passadas na posição horizontal (ou perpendicular à primeira passada de tinta). Já o verniz e a tinta PU foram aplicados em duas demãos, cada uma consistindo de 30 passadas na posição vertical mais 30 na horizontal, com intervalo de 30 min entre as demãos.

O tempo de cura (polimerização da resina) dos revestimentos Macropoxy e Ep–Sumastic 228 foi de 7 dias, e o do revestimento poliuretana–Sumatane HS Brilhante de 3 dias, conforme a recomendação de cada ficha técnica (ver anexo A). A cura de cada revestimento ocorreu em temperatura ambiente.

### **2.8.3 Medida de espessura e monitoramento dos revestimentos**

A medida da espessura seca dos revestimentos orgânicos foi realizada utilizando um medidor digital de espessura de camada, fabricado pela Homis Controle e Instrumentação LTDA. As medidas das espessuras dos revestimentos foram realizadas em nove pontos diferentes da superfície da placa revestida, sendo utilizada a média para descrever a espessura do revestimento.<sup>128</sup>

Antes de estudar as propriedades do revestimento das placas, elas foram mantidas em bancada de laboratório por 10 dias, a temperatura ambiente. Este período também inclui o tempo de cura recomendado pela ficha técnica de cada tinta. A umidade relativa do ar registrada no laboratório (55–70%) foi medida por um aparelho digital portátil fabricado pela Akrom Produtos Eletrônicos, modelo kr811.

As placas de aço sem e com revestimentos foram analisadas utilizando-se uma câmera fotográfica digital e um microscópio óptico para a obtenção das imagens. O microscópio utilizado foi o da marca *Olympus*, modelo SZ60, com a ocular GSWH10x, acoplado a uma câmera de vídeo para captura das imagens, com ampliação de cerca de 40x. A câmera fotográfica digital utilizada para obtenção das imagens foi fabricada pela Sony, modelo DSC–W100. Todas as imagens foram obtidas no Laboratório de Eletroquímica Edson Mororó Moura (LEEMM)-DQF-UFPE.

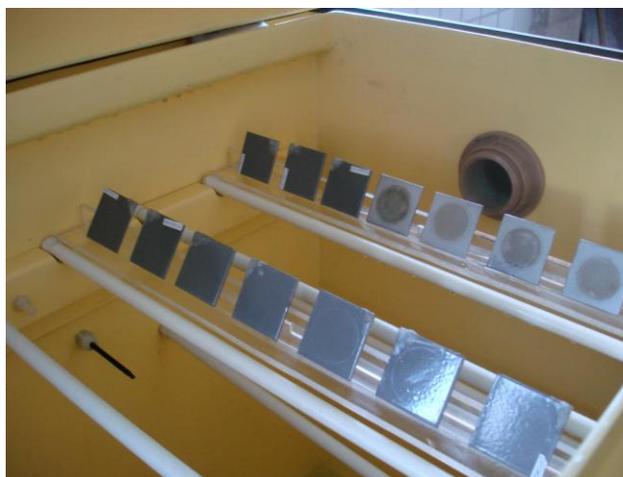
## 2.9 Ensaio cíclico de corrosão acelerada (ECCA)

O teste de névoa salina é um dos métodos mais utilizados para avaliar o desempenho das camadas orgânicas contra a corrosão, talvez seja em razão do teste ser relativamente barato, rápido e padronizado.<sup>81</sup> A norma mais comum para realização deste tipo de ensaio é a norma da ASTM B 117, 2001.<sup>172</sup> No Brasil, a norma equivalente a ASTM B 117 é a norma NBR 8094, 1983.<sup>173</sup>

Neste trabalho os testes acelerados foram realizados em uma câmara de névoa salina (CNS), modelo CCT–MP–GS–01/2007, fabricada pela BASS Equipamentos Ltda, submetendo-se a norma ASTM B 117, 2001.<sup>172</sup>

As placas foram submetidas à névoa salina (concentração 5% de NaCl), com um fluxo igual a  $1,2 \text{ mL h}^{-1}$ . A pressão de atomização da névoa foi de 1,06 atm. As amostras foram posicionadas em um suporte de acrílico na forma de L, de modo a permanecerem inclinadas num ângulo de  $30^\circ$  graus com a vertical (ver Figura 10).

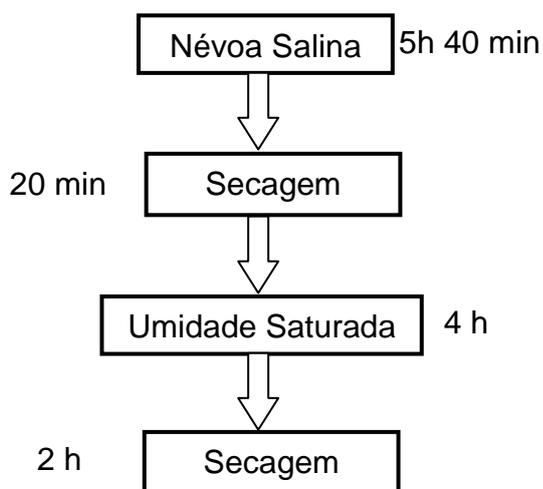
Figura 10 – Exposição das placas conforme a recomendação da ASTM B 117, 2001.<sup>172</sup>



Fonte: Elaboração Própria.

O ECCA envolve a exposição de corpos-de-prova a períodos sucessivos, em condições ambientais diferentes e de forma repetitiva. O esquema na Figura 11 mostra o ensaio cíclico adotado neste trabalho, que é semelhante ao trabalho de Kalendová, Veselý e Stejskal.<sup>64</sup>

Figura 11 – Representação esquemática do ensaio cíclico adotado neste trabalho.



Fonte: Elaboração Própria.

Conforme o esquema da Figura, o ECCA consistiu em 5h 40 min de pulverização da solução salina a 5%, em massa, 20 min de secagem (a fim de expulsar a névoa salina de dentro da câmara, antes do início do processo de umidade saturada), 4 horas de umidade saturada e 2 horas de secagem, dando um total de 12 horas por ciclo.

Os ensaios cíclicos foram realizados em sextuplicatas, com a finalidade de garantir a reprodutibilidade dos experimentos, e consistiram em cinco etapas (tempos de exposição dos corpos-de-prova ao ciclo): 1 dia (1D) 3 dias (3D), 7 dias (7D), 15 dias (15 D) e 30 dias (30 D). A cada etapa foram retirados e enxaguados os seis corpos-de-prova com água ultrapura *Milli-Q*, para retirada do excesso de sal. Logo em seguida, realizou-se a medida de EIE em cada placa, recolocando todas elas na CNS. Ao final do ensaio, as placas foram submetidas a 60 ciclos, o que corresponde a um total de 720 horas de teste.

## 2.10 Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ )

Para esta medida foi utilizado o Potenciostato/Galvanostato da *EG&G Princeton Applied Research* (PAR), modelo 263A. As medidas de  $E_{ca}$  foram realizadas antes do início das medidas de EIE, utilizando o Programa *Powersuite*, fabricado pela PAR. As medidas foram realizadas em solução areada de NaCl a 3,5% e em temperatura ambiente.

## 2.11 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

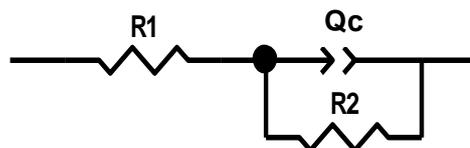
Para esta medida foi utilizado o Potenciostato/Galvanostato da *EG&G Princeton Applied Research* (PAR), modelo 263A, interfaceado com um amplificador *lock in*, modelo 5210, fabricado pela PAR.

Os parâmetros utilizados para fazer a medida de EIE foram: a frequência, na faixa de 100 mHz a 100 kHz, números de pontos 30, potencial *d.c* (corrente contínua) igual ao de repouso, tempo de equilíbrio de 1 min e amplitude *a.c.* de 70 mV. Os testes eletroquímicos foram realizados em solução areada de NaCl a 3,5%, a temperatura ambiente.

### 2.11.1 Circuito elétrico adotado para o tratamento dos dados de impedância

Os dados de EIE foram analisados pelo procedimento de ajuste do Programa *Zview*. Para isso, adotou-se um circuito elétrico típico para camadas orgânicas submetidas a teste de corrosão,<sup>10,14,55,59,108,129,149,152,174</sup> ver Figura 12.

Figura 12 – Circuito equivalente adotado para a obtenção dos valores de EIE do sistema metal/revestimento.



Fonte: Kamaraj et al., p. 461, 2009.

O modelo consiste em três elementos: R1 representa a resistência do eletrólito entre o eletrodo de referência e o de trabalho, o R2 representa a resistência de transferência de carga da camada, em paralelo com a capacitância da camada, representado por um elemento de fase constante (Qc).

A resistência R2, embora não esteja ligada às propriedades interfaciais do sistema estudado (mecanismo de proteção do pigmento no verniz), ela pode nos dar uma informação física da camada como a absorção de água pelos defeitos ou poros existentes no revestimento. Já o parâmetro Qc é representativo das propriedades dielétrica da camada orgânica (capacitância da dupla camada elétrica e capacitância da camada, por exemplo), que pode ser usado como elemento informativo da adesão do revestimento ao metal, como formação de bolhas e delaminação do revestimento.<sup>175</sup>

## 2.12 Espectroscopia Raman

Para estudar a superfície dos revestimentos orgânicos foi utilizada a técnica de espalhamento Raman. A análise consiste em observar qualquer mudança na intensidade dos picos, como resultado da modificação química superficial (degradação) dos revestimentos orgânicos.

Considerando que as amostras submetidas aos testes se comportaram de maneira similar, escolheu-se apenas uma amostra representativa de cada ensaio (em sextuplicata). As análises foram realizadas em todas as placas envelhecidas, porém não foi possível fazer a análise do branco de algumas delas, em razão do número limitado de placas disponíveis. Portanto, serão mostrados apenas os espectros das amostras novas com suas respectivas amostras envelhecidas na CNS.

As medidas foram realizadas no laboratório de Nanobiocida da Universidade Federal de Sergipe–UFS, utilizando um espectrofotômetro modelo *SENTERRA* de marca *Bruker*, interfaceado com Programa *OPUS* versão 6.0, e acoplado a um microscópio *Olympus* e um detetor CCD (*Charge Coupled Device*–Dispositivo de carga acoplada) refrigerado a nitrogênio.

As amostras foram excitadas com radiação de 785 nm, a partir de um laser diodo Arseneto de Gálio e Alumínio (GaAIAs), com uma potência de 25 mW. Um microscópio, com uma objetiva de magnificação de 50x, foi utilizado para focalizar o laser sobre área central da placa. O tempo de exposição das placas revestidas ao laser diodo foi de 10 segundos, e cada espectro obtido corresponde a uma média de cinco espectros.

## 3 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do teste de solubilidade da Pani-BE e Pani-ADBS, bem como sua caracterização por IV e UV/Vis. Além disso, será apresentado o monitoramento dos revestimentos orgânicos, que abrange a inspeção visual, a espectroscopia de impedância eletroquímica e a espectroscopia Raman.

### 3.1 Teste de solubilidade da Pani-BE e Pani-ADBS

A Pani-ADBS apresentou uma solubilidade parcial nos solventes acetonitrila, metil-1-pirrolidona-2 e clorofórmio. Dentre esses três solventes, a Pani-ADBS apresentou maior solubilidade no clorofórmio, pois apresentou uma cor verde mais intensa e poucos resíduos. Por essa razão, ele foi utilizado para fazer as medidas de UV/Vis.

Nos solventes xileno, dimetil sulfóxido, acetona e metil etil-cetona, a Pani-ADBS foi praticamente insolúvel. Notou-se ainda que, ao deixar a mistura em repouso, as partículas insolúveis dispersas no solvente se depositaram no fundo do béquer. Cao, Qiu e Smith<sup>163</sup> também relataram que a Pani-ADBS é insolúvel em dimetil sulfóxido, sugerindo que a longa cadeia carbônica do ADBS é incompatível com o dimetil sulfóxido. Han et al.<sup>165</sup> fizeram o teste de solubilidade com diversos solventes, dentre eles o dimetil sulfóxido e clorofórmio. O resultado revelou maior solubilidade do pó Pani-ADBS quando imerso em clorofórmio. Nesse caso, sugeriram que a longa cadeia do ADBS auxiliou na solubilidade da Pani.

Em relação à Pani-BE, observou-se que os resultados do teste de solubilidade não confirmaram sua total solubilidade, conforme relatado pela literatura. Observou-se ainda que dentre os solventes utilizados no teste, a maior solubilidade da Pani-BE foi conferida pelo solvente metil-1-pirrolidona-2. Por essa razão, esse solvente foi utilizado para realização da medida de UV/Vis da Pani-BE.

Ahmad e Macdiarmid<sup>176</sup> relataram que a Pani-BE não é totalmente solúvel no solvente dimetil sulfóxido (80%, em massa). Já Bhadra et al.<sup>177</sup> relataram que apesar da Pani ser mais solúvel em pirrolidona do que em dimetil sulfóxido, o solvente pode favorecer maior agregação da Pani. Isto dependerá tanto da síntese da Pani como também da concentração do monômero utilizada para preparação da Pani.

Analisando de forma geral o teste de solubilidade, observou-se que o ADBS não foi capaz de conferir a solubilização total em nenhum dos solventes orgânicos utilizados, como descrito pela literatura. Por outro lado, o ácido ADBS pode dopar a Pani, como pode ser verificado por meios dos picos no espectro de infravermelho e no espectro do UV/Vis. Esses espectros serão mostrados nas subseções 3.2.2 e 3.2.3, respectivamente.

## 3.2 Caracterização dos pigmentos

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura–MEV

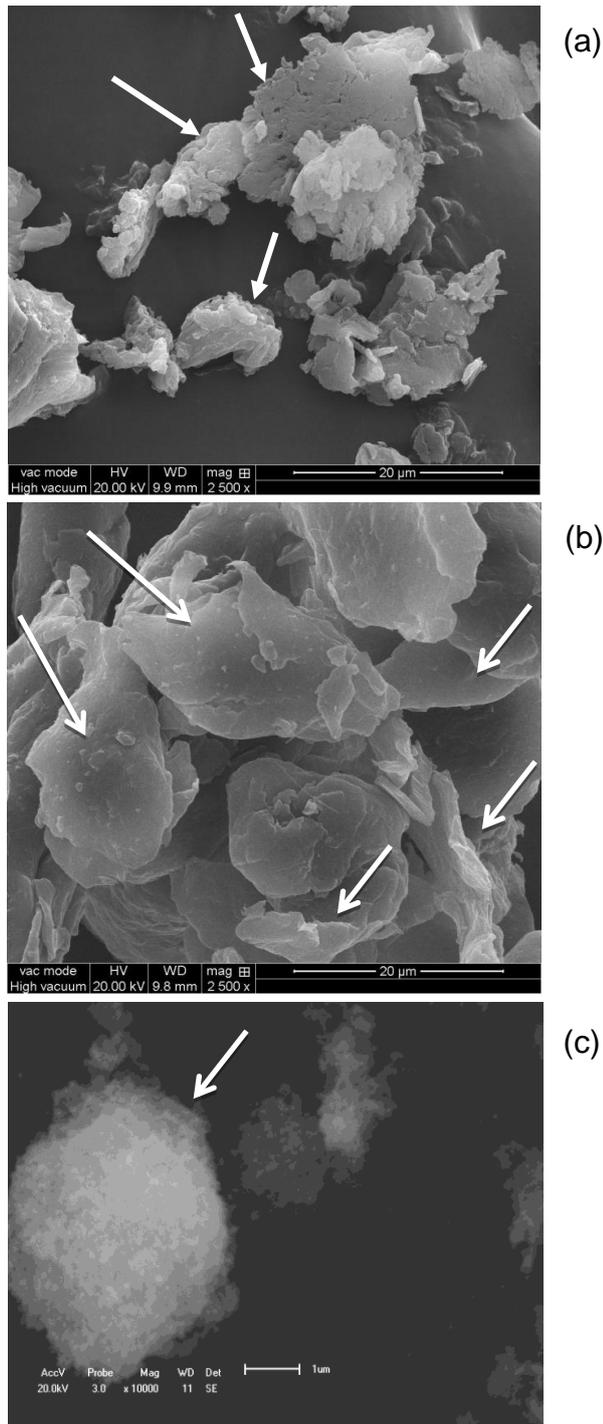
Neste trabalho utilizou-se o MEV com objetivo de visualizar a morfologia dos pigmentos e verificar a eficiência do método de peneiramento. A Figura 13 mostra as microscopias para Pani-BE (Figura 13a), Pani-ADBS (Figura 13b) e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 13c). As magnificações das imagens para as duas primeiras amostras foram de 2500 vezes, e para a última 10000 vezes.

Observa-se nas Figuras 13a e 13b que os pigmentos estão aglomeradas, e suas formas e tamanhos são difíceis de ser identificadas, mas foi possível verificar a presença de partículas lamelares (13b, ver indicação das setas) e granulares (13a, ver indicação das setas). Observa-se ainda que os tamanhos dos aglomerados são maiores para Pani-ADBS, provavelmente por causa da influência do ácido orgânico.

Analisando a Figura 13c, nota-se que a morfologia do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> consiste em aglomerados esféricos ou globulares (ver indicação da seta). Observa-se ainda que a granulometria deste pigmento é muito inferior ao tamanho dos pigmentos Pani-BE e Pani-ADBS.

A microscopia ainda foi capaz de revelar que o método de peneiramento realizado de acordo com a norma NBR NM ISO 3310-1, 1997,<sup>171</sup> mostrou-se eficiente na seleção de grão menores que 38  $\mu\text{m}$ .

Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura, na forma de pó, da (a) Pani-BE, (b) Pani-ADBS e (c) Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



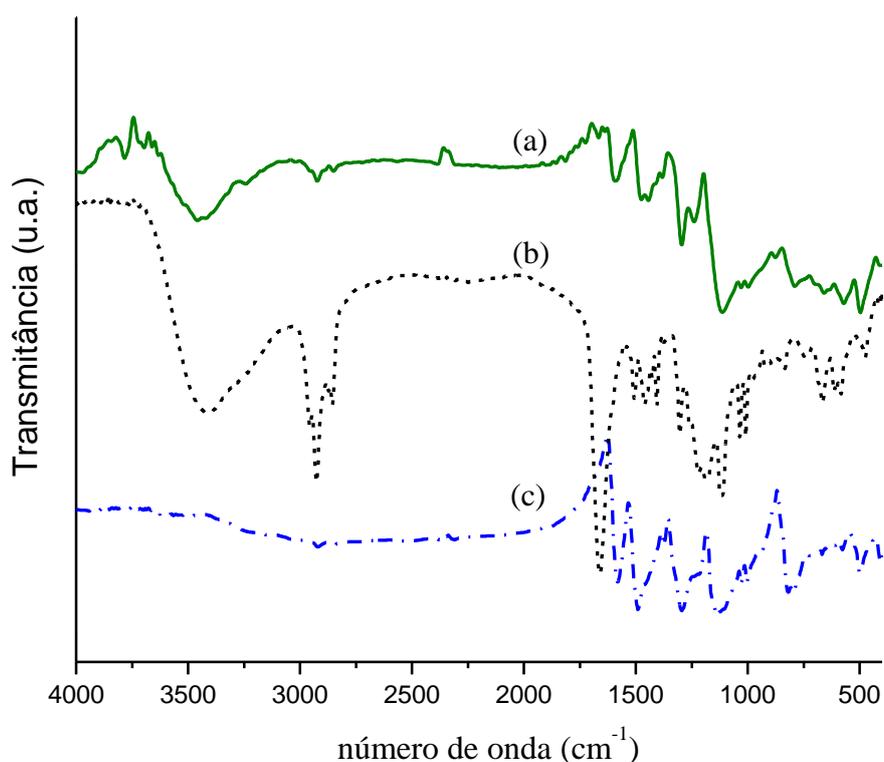
Fonte: Elaboração Própria.

### 3.2.2 Espectroscopia de infravermelho

Nesta seção serão atribuídos os principais picos que caracterizam os pigmentos. Para os demais picos, pode-se consultar a literatura, cujas referências se encontram no próprio texto.

A Figura 14 mostra os espectros de infravermelho (IV) para o ADBS, para a Pani-BE e para a Pani-ADBS.

Figura 14 – Espectros de IV em pastilha de KBr para (a) Pani-ADBS, (b) ácido dodecilbenzeno sulfônico e (c) Pani-BE.



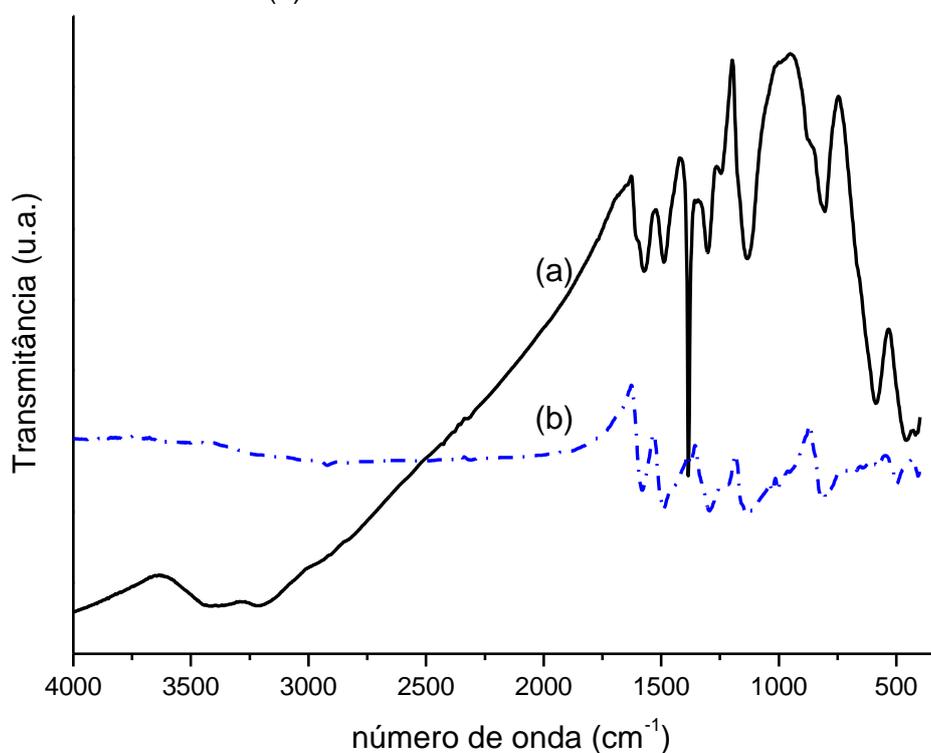
Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura que o espectro da Pani-BE apresenta uma banda característica em  $1592\text{ cm}^{-1}$ , que surge principalmente do estiramento C=N e C=C da unidade diimina quinóide, enquanto a banda localizada em  $1497\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de anel aromático da unidade diamina benzenóide.<sup>167,178</sup> Os picos localizados em  $1298\text{ cm}^{-1}$  e  $1141\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao estiramento C–N da amina e o pico em  $815\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento de C–H de aromático.<sup>120,167</sup>

Para o espectro de infravermelho do ADBS comercial, a banda larga encontrada em  $3414\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O–H do ADBS.<sup>165</sup> Os picos entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de C–H de alifático da longa cadeia alquila do ADBS. O pico comprido localizado em  $1659\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento C=C do anel benzenóide, enquanto o pico localizado em  $1122\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento S=O do ácido sulfônico ou ADBS.<sup>170</sup>

Para o espectro da Pani-ADBS, observa-se as bandas características da Pani em  $1596\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento C=N e C=C da unidade diimina quinóide, e a banda localizada em  $1459\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento de anel aromático da unidade diamina benzenóide.<sup>167</sup> O pico localizado em  $1122\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento S=O do ADBS.<sup>170</sup> A banda larga em  $3453\text{ cm}^{-1}$  corresponde à absorção do O–H do ADBS.

A Figura 15 mostra o espectro de infravermelho (IV) da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e da Pani-BE.



Fonte: Elaboração Própria.

Nota-se no espectro da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que os picos característicos localizados em 1497 cm<sup>-1</sup> (NH–B–NH), 1592 cm<sup>-1</sup> (–N=Q=N–) e 1141 cm<sup>-1</sup> (estiramento C–N) na Pani-BE,<sup>120</sup> sofreram um pequeno deslocamento para valores de frequências menores, por cerca de 1485 cm<sup>-1</sup>, 1576 cm<sup>-1</sup>, 1124 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse deslocamento sugere que há uma interação das partículas do óxido de ferro com a cadeia da Pani.<sup>121,123</sup>

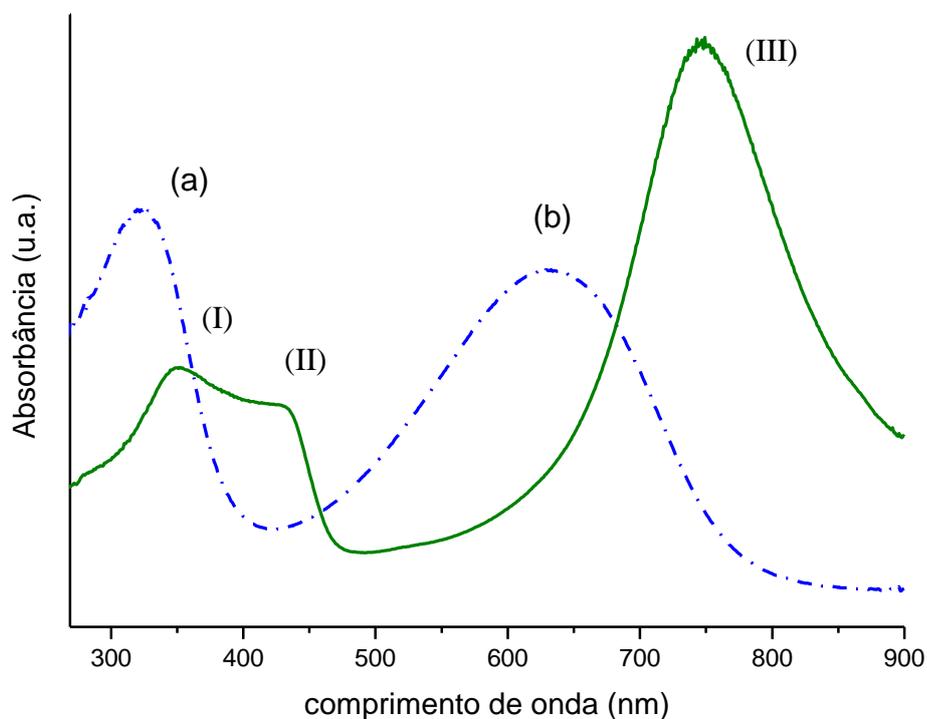
Os picos localizados em 1376 cm<sup>-1</sup> e 1305 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a traços de íons nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sup>179</sup> e ao estiramento C–N da amina aromática,<sup>123,165</sup> respectivamente. Já os picos menores, localizados em 459 cm<sup>-1</sup> e 591 cm<sup>-1</sup>, são característicos do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e podem ser atribuídos a estiramento de Fe–O.<sup>120,180</sup> O pico localizado em 811 cm<sup>-1</sup> tem atribuições diferentes na literatura. Segundo de Araújo et al.<sup>120</sup> e Wei, Hsueh e Jang<sup>167</sup> esse pico pode ser atribuído ao estiramento C–H de aromático, enquanto para Elsayed et al.<sup>122</sup> o pico pode ser atribuído à deformação da rede cristalina de óxido de ferro (deformação entre os sítios tetraédrico e octaédrico). Possivelmente esses picos com atribuições diferentes estejam sobrepostos.

### 3.2.3 Espectroscopia de UV/Vis da Pani-BE e Pani-ADBS

A Figura 16 apresenta os espectros de UV/Vis para Pani-BE, dissolvido no solvente metil-1-pirrolidona-2, e para Pani-ADBS no solvente clorofórmio.

Observa-se na Figura a presença de duas bandas largas importantes para o espectro da Pani-BE. A primeira banda (a) localizada em 323 nm se refere à transição  $\pi - \pi^*$  do sistema de anéis conjugados e a segunda banda (b), localizada em 634 nm, corresponde à transição eletrônica de anel benzenóide para anel quinóide. Esses valores estão em conformidade com o trabalho de Wei, Hsueh e Jang<sup>167</sup> e Mahato e Cho.<sup>181</sup>

Figura 16 – Espectros de ultravioleta/visível para (— · · —) Pani-BE em metil-1-pirrolidona-2 e (—) Pani-ADBS em clorofórmio.



Fonte: Elaboração Própria.

O espectro de absorção eletrônica da Pani-ADBS foi realizado na solução de clorofórmio. Três bandas são observadas em 352 nm, 432 nm e 745 nm, as quais são representadas por I, II e III. A banda I é atribuída à transição  $\pi - \pi^*$  do anel benzenóide da Pani, e as bandas II e III são atribuídas às transições de pólaron.<sup>164</sup> Essas três bandas constituem um espectro típico da Pani dopada com o ADBS.

### 3.3 Caracterização da composição química do aço SAE 1006

A Tabela 1 mostra a composição química média do aço carbono SAE 1006, em porcentagem, de acordo com a Tabela padrão do sistema AISI-SAE.<sup>182,183</sup>

Tabela 1 – Composição química média do aço carbono experimental SAE 1006, em porcentagem.

Elemento	Média ( $\bar{X}$ )	Desvio Padrão (s)
C	0,063	0,00380
P	0,018	0,00060
Mn	0,329	0,00170
S	0,006	0,00020
Si	0,005	0,00050
Cu	0,004	0,00110
Cr	0,012	0,00030
Ni	0,004	0,00020
Mo	0,001	0,00020
Al	0,040	0,00070
As	0,001	0,00015
V	0,001	0,00020
N	0,003	0,00062
Fe	99,511	0,00129

$\bar{X}$ : média de quatro medidas.

Fonte: Elaboração Própria.

Comparando os valores da medida experimental mostrado na Tabela com os valores dos elementos C (< 0,08%), Mn (0,25-0,40%), P (< 0,040%), e S (< 0,050%) tabelados pelo sistema AISI-SAE, pode-se classificar o aço carbono utilizado neste trabalho como o aço carbono SAE 1006.

### 3.4 Medida de espessura dos revestimentos

A Tabela 2 mostra as espessuras das camadas para cada ensaio de tinta, em sextuplicatas, bem como as suas respectivas médias e desvios padrão (s).

Tabela 2 – Valores de espessuras individuais, de espessuras médias e dos desvios padrão (s) para os revestimentos Ep e PU, antes dos testes na câmara de névoa salina (CNS).

Matriz Ep	Placa 1 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 2 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 3 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 4 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 5 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 6 ( $\mu\text{m}$ )	Média ( $\mu\text{m}$ )	S
Ep	139	130	131	135	137	137	134,83	3,29
Ep-Pani-ADBS-0,1%	153	142	151	147	139	140	145,33	5,37
Ep-Pani-ADBS-0,5%	139	129	134	145	140	132	136,50	5,38
Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,1%	168	179	169	160	170	178	170,67	6,42
Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5%	119	116	119	126	132	135	124,50	7,09
Macropoxy	141	159	157	151	148	150	151,00	5,92

Matriz PU	Placa 1 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 2 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 3 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 4 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 5 ( $\mu\text{m}$ )	Placa 6 ( $\mu\text{m}$ )	Média ( $\mu\text{m}$ )	S
PU	178	165	165	159	164	148	163,17	8,90
PU-Pani-ADBS-0,1%	138	143	157	154	154	159	150,67	7,65
PU-Pani-ADBS-0,5%	155	170	161	154	144	152	156,00	8,02
PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,1%	105	107	107	118	102	103	107,00	5,26
PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -0,5%	207	222	210	211	230	221	216,83	8,11

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme pode ser visto na tabela, as espessuras médias de ambos os revestimentos apresentaram uma variação em relação à espessura desejada, que é de 150  $\mu\text{m}$ . Essa variação era esperada, uma vez que a pintura das placas de aço carbono foi realizada de forma manual e em ambiente aberto. Por outro lado, os revestimentos PU, especificamente o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (107,00  $\mu\text{m}$ ) e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (216,83  $\mu\text{m}$ ), apresentaram valores muito diferentes do valor previsto. Essa variação se deve, em parte, à aplicação manual da tinta, mas também a dificuldade no controle da espessura da camada PU aplicada ao aço em duas demãos, conforme a recomendação da sua ficha técnica.

Baldissera e Ferreira<sup>14</sup> encontraram também dificuldades para controlar as espessuras das camadas, provavelmente devido ao método de aplicação manual da tinta. Os autores estudaram a eficiência anticorrosiva de diversos pigmentos incorporados ao revestimento Ep na proteção do aço SAE 1010, dentre eles a Pani nas formas de base esmeraldina, sal esmeraldina e sulfonada (concentração de 0,5%). As amostras de tinta apresentaram variações nas espessuras similares às variações encontradas neste trabalho. Por exemplo, as camadas contendo Pani-BE apresentaram uma espessura média, em  $\mu\text{m}$ , de  $116,5 \pm 4,7$ , a Pani na forma de sal esmeraldina  $163,7 \pm 2,8$  e a Pani sulfonada uma espessura de  $174,3 \pm 5,0$ , enquanto o Ep livre de pigmento apresentou uma espessura média de  $180,2 \pm 4,8$ .

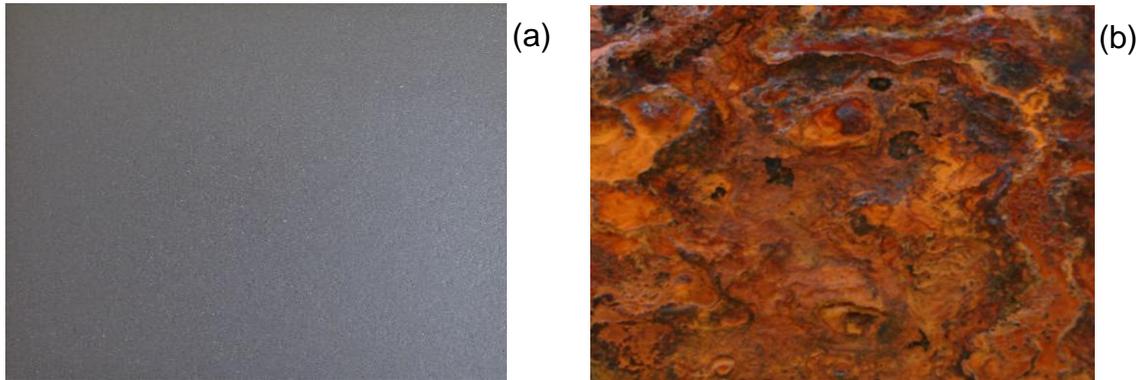
### **3.5 Métodos de monitoramento de corrosão adotados para o aço e os revestimentos**

As placas com e sem revestimentos foram submetidas a espectroscopia de impedância eletroquímica, corrosão acelerada em câmara de névoa salina, espectroscopia Raman e monitoramento por inspeção visual. Todos os ensaios foram registrados antes e após a avaliação do desempenho das amostras contra a corrosão.

#### **3.5.1 Aço carbono sem revestimento**

A Figura 17 mostra as fotografias do aço carbono SAE 1006, e a Figura 18 mostra as microscopias ópticas. Ambas as Figuras apresentam os resultados antes e após os ensaios na CNS. As imagens de microscopias ópticas tiveram uma magnificação de 40 vezes, enquanto as fotografias foram ampliadas duas vezes em relação à original.

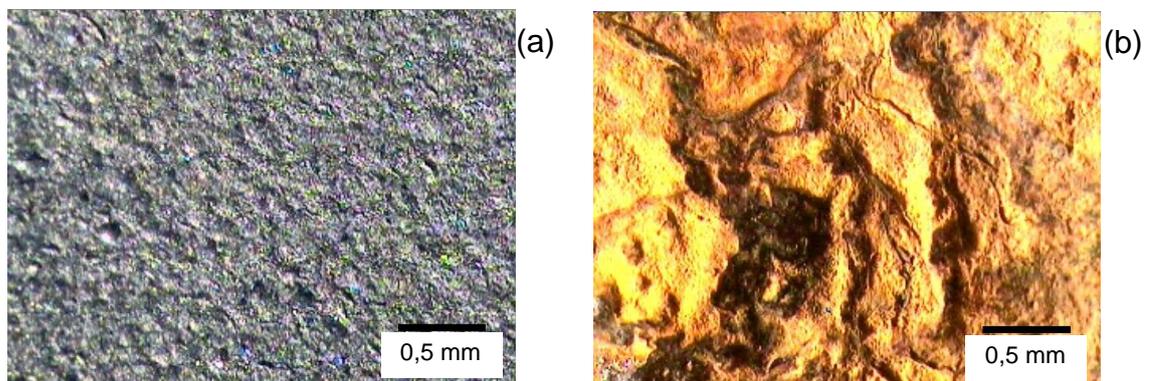
Figura 17 – Fotografias do aço carbono SAE 1006 jateado com microesfera de vidro (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Comparando a Figura 17b com a Figura 17a, observa-se o ataque severo do meio salino por toda extensão do metal, provocando diversos buracos ou perfurações mais acentuadas no substrato. A superfície avermelhada (produto de corrosão) é uma corrosão típica do aço carbono submetido a um ambiente agressivo. As imagens de microscopias mostradas na Figura 18 corroboram essas observações, em que se nota intensa degradação superficial do metal após o teste de 30 dias.

Figura 18 – Imagens de microscopia óptica do aço carbono SAE 1006 jateado com microesfera de vidro com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

## 3.5.2 Revestimentos a base de epóxi (Ep)

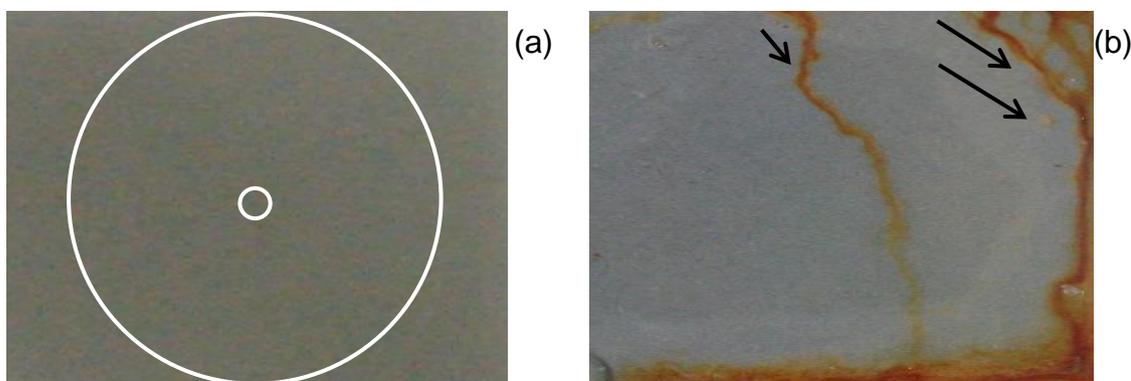
Nesta subseção serão apresentadas as imagens das placas revestidas com Ep com e sem pigmento, bem como os seus respectivos dados de potenciais de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

### 3.5.2.1 Inspeção visual para o revestimento Ep

- Revestimento Ep, sem pigmento

A Figura 19 mostra as fotografias do verniz antes e após os ensaios na CNS, enquanto a Figura 20 mostra as microscopias ópticas nestas mesmas condições.

Figura 19 – Fotografias das placas revestidas com Ep (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Comparando as fotografias da Figura 19b com a Figura 19a, observa-se que ao final do ensaio de 30 dias, as placas ensaiadas apresentaram indícios de corrosão, como podem ser vistos por meio das manchas pontuais e manchas ao longo da placa (ver indicação das setas). Além disso, o aspecto dessas manchas também sugere uma corrosão do tipo filiforme, que se processa sob a forma de finos filamentos, não profundos, e que se propagam em diferentes direções sem se

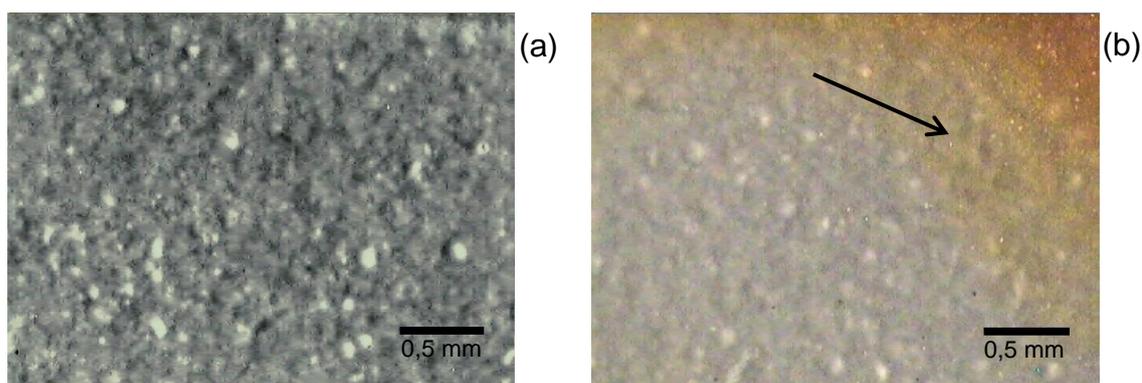
cruzarem. Esse tipo de corrosão é comum em metais revestidos com tinta orgânica, e ocorre geralmente quando o corpo-de-prova é exposto a ambiente que apresenta umidade relativa acima de 85%, contaminação na interface metal-revestimento com íons haletos, defeitos na camada e permeação da camada por oxigênio e água.

184,185,186

Entretanto, pela microscopia óptica da Figura 20b não é possível observar, de forma clara, a presença de corrosão filiforme. Talvez essa dificuldade exista devido à diferença de área que foi feita a imagem de microscopia. Enquanto a fotografia cobre toda área da placa (área quadrada de 25 cm<sup>2</sup>), a microscopia óptica se limita a uma pequena área (ver Figura 19a, círculo menor na fotografia) dentro da área circular de 10,74 cm<sup>2</sup>, (ver Figura 19a, círculo maior, área de medida de EIS), o que pode resultar perda de informações importantes sobre a corrosão.

Comparando a microscopia óptica da Figura 20b com a da Figura 20a, observa-se uma grande mancha avermelhada de corrosão no revestimento (ver indicação da seta), o que está em acordo com a fotografia da Figura 19b. Por outro lado, não se observa com clareza a existência de filamentos característicos da corrosão filiforme.

Figura 20 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

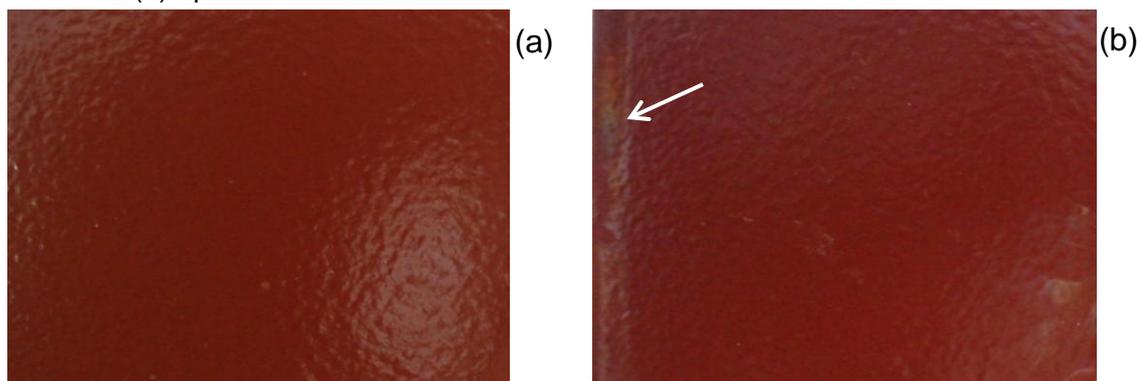


Fonte: Elaboração Própria.

- Revestimento Macropoxy contendo óxido de ferro

A Figura 21 mostra as fotografias do revestimento Macropoxy antes e após os ensaios de 30 dias na CNS.

Figura 21 – Fotografias das placas revestidas com Macropoxy (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se pela Figura 21b que o efeito aparente da corrosão foi mínimo para o Macropoxy, sendo possível observar uma pequena mancha no revestimento, que pode ser localizada no canto superior esquerdo da fotografia (ver indicação da seta).

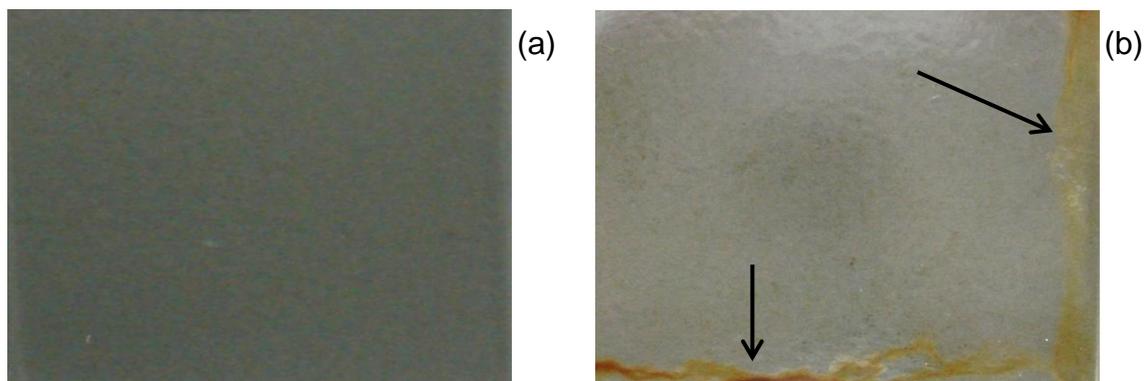
Não foi possível obter a microscopia óptica para o revestimento Macropoxy nas mesmas condições das demais microscopias, pois ocorreu uma reflexão intensa da cor vermelha do pigmento óxido de ferro e, por isso, não é mostrada neste trabalho.

- Revestimento Ep formulado com o pigmento Pani-ADBS

a) Revestimento Ep formulado com 0,1% do pigmento Pani-ADBS

A Figura 22 mostra as fotografias do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% antes e após os ensaios na CNS, enquanto a Figura 23 mostra as microscopias ópticas nas mesmas condições. Os pontos pretos visualizados nas microscopias são atribuídos ao pigmento Pani-ADBS.

Figura 22 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-ADBS-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

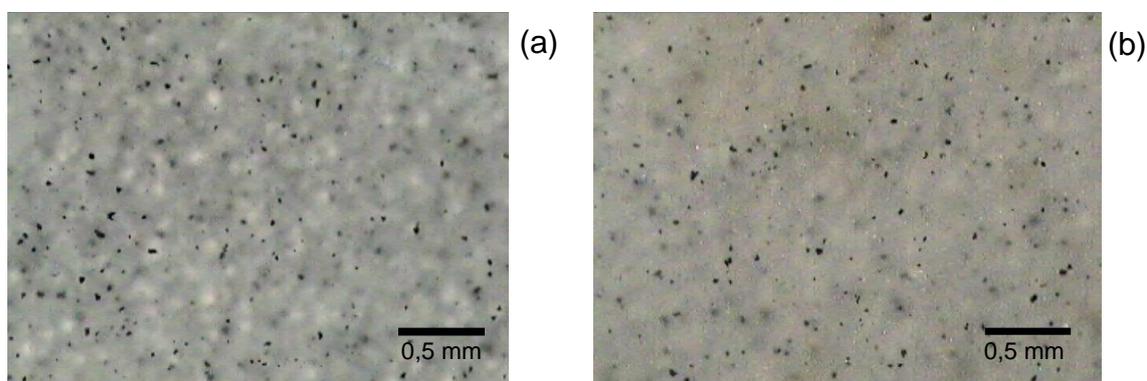


Fonte: Elaboração Própria.

Comparando a Figura 22b com a Figura 22a é possível visualizar manchas de corrosão no revestimento Ep (ver indicação das setas). Quando comparada com a fotografia da Figura 19b, revestimento sem pigmentos, observa-se que as manchas de corrosão são menores na área central da placa, sugerindo que o pigmento Pani-ADBS teve alguma influência na resistência da camada contra a corrosão.

Comparando a Figura 23b com a Figura 23a, não foi observada nenhuma mudança significativa nas placas ao final do ensaio de 30 dias. Entretanto, quando se compara com o verniz Ep (Figura 20b), nota-se que o pigmento Pani-ADBS contribuiu para reduzir o processo de corrosão.

Figura 23 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



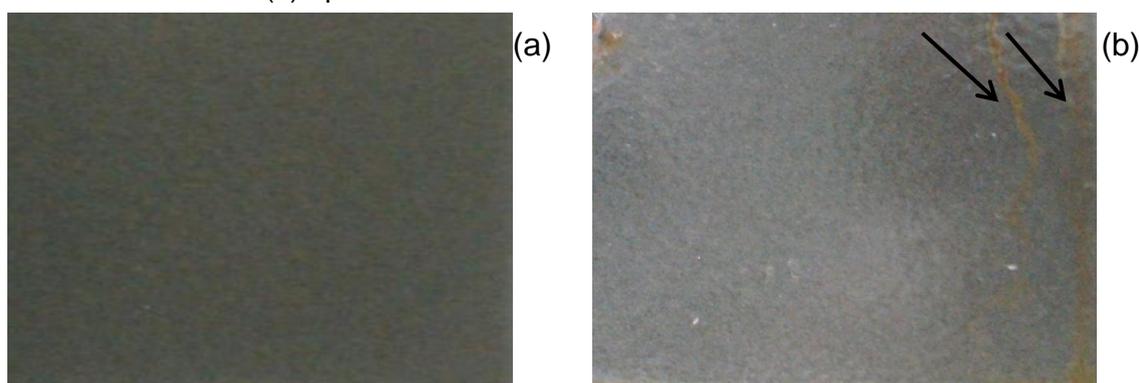
Fonte: Elaboração Própria.

Nota-se ainda pela microscopia que existem tamanhos diferentes de partículas de Pani-ADBS. Porém, as imagens não deixam claro se a variação do tamanho é devida a aglomeração do pigmento Pani-ADBS ou é apenas a variação de tamanho do pigmento ( $25\ \mu\text{m} < \text{tamanho} < 38\ \mu\text{m}$ ), como resultado do método de peneiração.

b) Revestimento Ep formulado com 0,5% do pigmento Pani-ADBS

As Figuras 24 e 25 mostram as fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-ADBS-0,5% e as microscopias ópticas, respectivamente, antes e após os testes na CNS.

Figura 24 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-ADBS-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

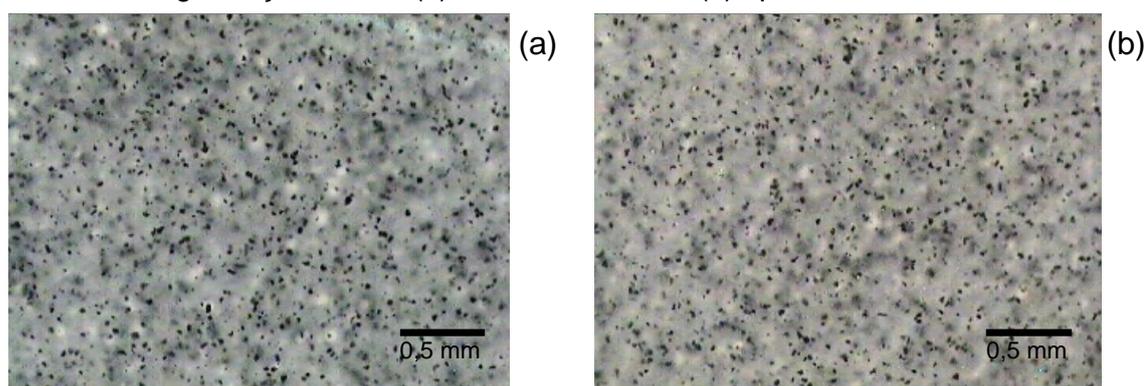


Fonte: Elaboração Própria.

Comparando a fotografia da Figura 24b com a Figura 24a, observa-se indícios de corrosão no revestimento, como manchas, por exemplo (ver indicação das setas). Nota-se ainda que essas manchas estão em quantidades menores quando comparada com a fotografia do revestimento Ep, sem pigmentos (Figura 19b). Em relação à Figura 22b (Ep-Pani-ADBS-0,1%), sugere-se que o aumento da concentração da Pani-ADBS favorece maior proteção do aço carbono, pois se observa um aspecto visual melhor do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,5%.

Por outro lado, comparando a Figura 25b com a Figura 25a, não se observa nenhum indício de corrosão nas placas ensaiadas. Além disso, podem-se observar nas imagens de microscopia uma boa dispersão do pigmento Pani-ADBS por toda a matriz Ep. Isso sugere uma melhor proteção do aço com essa concentração de pigmento.

Figura 25 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

De forma geral, a inspeção visual sugere que a Pani-ADBS incorporada ao revestimento Ep contribuiu para melhorar o aspecto visual do revestimento, quando se compara ao seu verniz (Figuras 19b e 20b). Isso pode ser verificado tanto pelas fotografias como as imagens de microscopia do Ep-Pani-ADBS-0,1% (Figuras 22b e 23b) e do Ep-Pani-ADBS-0,5% (Figuras 24b e 25b).

Em relação à concentração da Pani-ADBS, as fotografias, após o encerramento dos ensaios, sugerem que o aumento da concentração do pigmento de 0,1 para 0,5% melhora, ainda mais, o aspecto visual em relação ao verniz Ep. Já as microscopias não revelaram nenhuma modificação importante nas camadas Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5%.

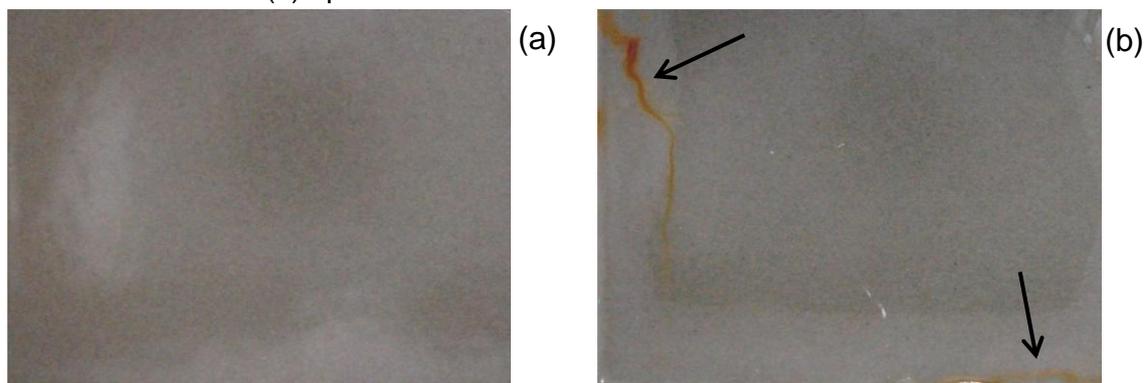
As imagens de microscopia óptica do Ep-Pani-ADBS-0,1% e do Ep-Pani-ADBS-0,5% apresentaram tamanhos diferentes de partículas de Pani-ADBS, como era esperado. Porém, não é possível afirmar se essa variação de tamanhos é resultado de aglomeração do pigmento Pani-ADBS ou é apenas a variação de tamanho do pigmento, como resultado do método de peneiração.

- Revestimento Ep formulado com o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

a) Revestimento Ep formulado com 0,1% do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 26 mostra as fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e a Figura 27 mostra a microscopia óptica antes e após os ensaios na CNS.

Figura 26 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

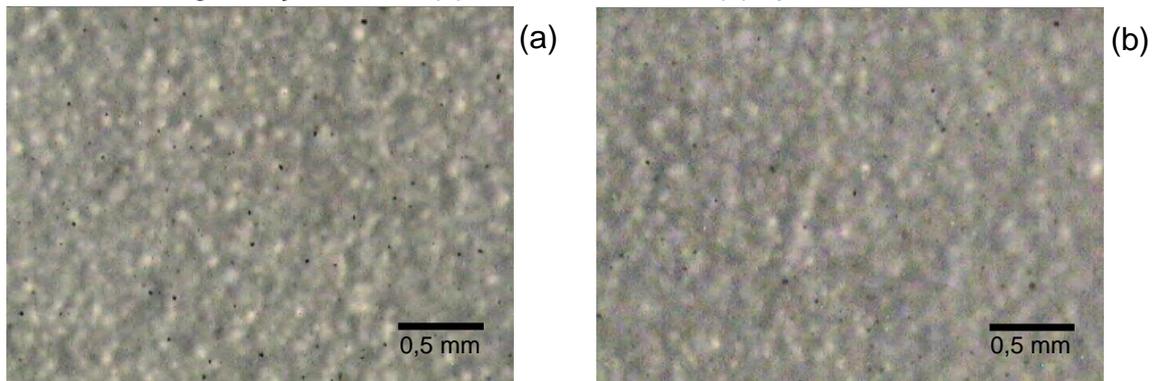


Fonte: Elaboração Própria.

Comparando a Figura 26b com a Figura 26a, nota-se a presença de manchas de corrosão no revestimento Ep (ver indicação das setas). Essas manchas foram menores do que as manchas observadas no verniz Ep (Figura 19b). Isso sugere a influência da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na proteção do aço revestido.

Comparando a Figura 27b com a Figura 27a, não foi possível observar nenhum indício de corrosão. Os pontos pretos dispersos no revestimento Ep são atribuídos ao pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 27 – Imagens de microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

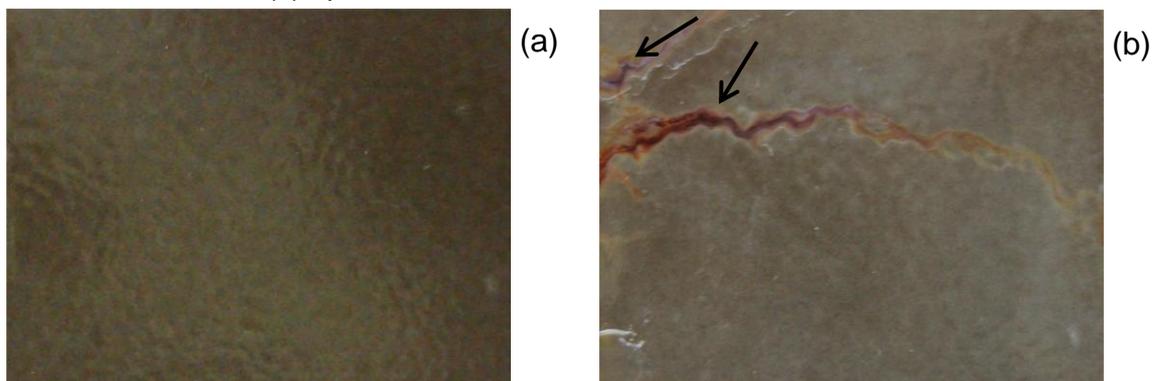


Fonte: Elaboração Própria.

b) Revestimento Ep formulado com 0,5% do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 28 mostra as fotografias e a Figura 29 mostra a microscopia óptica do revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes e após os ensaios na CNS.

Figura 28 – Fotografias das placas revestidas com Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



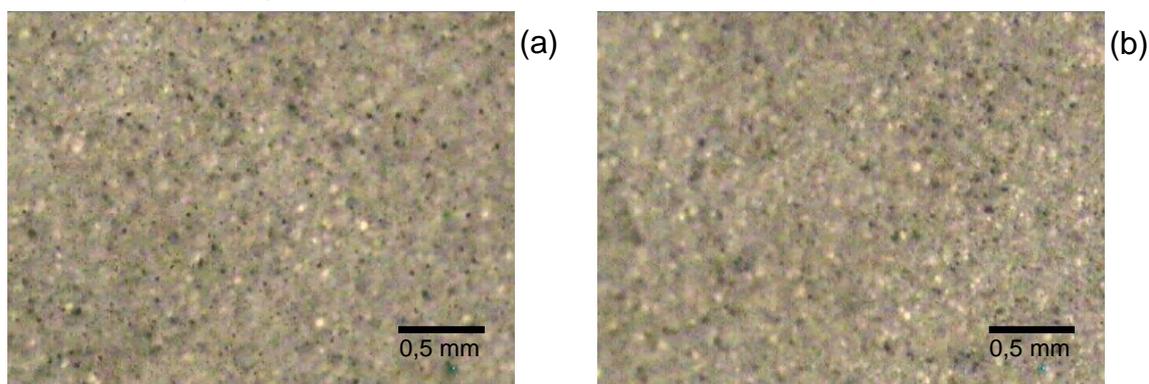
Fonte: Elaboração Própria.

Comparando a fotografia da Figura 28b com a da Figura 28a, observa-se que há evidência clara de corrosão, como manchas, por exemplo, (ver indicação das setas) que são similares ao verniz Ep.

Observou-se ainda que a fotografia mostrada na Figura 28b revelou indícios de corrosão bem maiores do que aqueles mostrados pela Figura 26b (Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%), sugerindo que o aumento na concentração Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para 0,5%, em massa, aumentou o processo de corrosão do aço carbono.

Pela microscopia da Figura 29b não foi possível visualizar nenhuma evidência do processo de corrosão quando comparada com a microscopia da Figura 29a.

Figura 29 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

De forma geral, comparando a fotografia do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 26b) com a fotografia do verniz Ep (Figura 19b) e as microscopias do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 27b) e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (Figura 29b) com a imagem de microscopia do verniz Ep (Figura 20b), nota-se que a presença da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no revestimento Ep sugere reduzir o processo de corrosão do aço carbono.

Por outro lado, as fotografias sugerem que o aumento da concentração da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 0,1 para 0,5% piora o aspecto visual do revestimento, ou seja, não é eficiente para inibir ou reduzir o processo de corrosão sobre o aço carbono. Já as microscopias não revelaram nenhuma modificação importante na camada Ep após 30 dias de ensaio na CNS.

### 3.5.2.2 Potencial de circuito aberto para as placas revestidas com Ep contendo ou não os pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A Tabela 3 mostra os valores médios de  $E_{ca}$  (em Volts) para as placas revestidas com Ep com e sem pigmentos Pani-ADBS e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa. A Tabela também inclui os valores médios de  $E_{ca}$  para camada Macropoxy. Esses valores de potenciais foram obtidos antes das medidas de EIE.

Tabela 3 – Valores médios de potenciais de circuito aberto para a camada epóxi (Ep) sem e com pigmento Pani-ADBS ou Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa, e para camada Macropoxy.

	Ep	Ep-Pani-ADBS		Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Macropoxy
		0,1%	0,5%	0,1%	0,5%	
<b>E<sub>0</sub>/V</b>	0,180	0,208	0,190	0,222	0,238	0,272
<b>E<sub>15</sub>/V</b>	-0,012	0,189	0,221	0,053	0,008	-0,004
<b>E<sub>30</sub>/V</b>	-0,033	0,079	-0,044	-0,330	-0,345	0,000

As medidas de  $E_{ca}$  antes de serem colocadas na CNS são representadas por  $E_0$ , 15 dias por  $E_{15}$  e após 30 dias de ensaio na CNS por  $E_{30}$ .

Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Tabela que os valores  $E_0$  do revestimento Ep-Pani-ADBS e do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tanto nas concentrações de 0,1% quanto 0,5%, sugerem a influência dos pigmentos no aumento dos potenciais das tintas formuladas, quando comparado com a matriz sem pigmentos. O aumento de potencial em relação ao revestimento Ep foi de 15,6% para Ep-Pani-ADBS-0,1% e de 5,6% para Ep-Pani-ADBS-0,5%. Já para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, o aumento observado no potencial foi de 23,3% e de 32,2% para Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%.

Observa-se ainda que todos os valores de  $E_{ca}$  apresentaram um decréscimo nos ensaios de 15 (exceto para o Ep-Pani-ADBS-0,5%) e de 30 dias. Esse decréscimo nos valores de potenciais pode ser interpretado como a degradação da camada ao longo do ensaio.<sup>131,187</sup>

No caso do Ep, o valor médio de  $E_{15}$  sofreu uma queda drástica de 0,180 V para -0,012 V (queda de 107%) e de  $E_{30}$  uma queda de 0,180 V para -0,033 V (queda de 118%). Essa queda pode ser um indício forte da degradação da camada Ep. Para o ensaio de 30 dias, observa-se que esses valores são ainda mais negativos, evidenciando a degradação da camada. A fotografia (Figura 19b) e a imagem de microscopia (Figura 20b) do revestimento Ep estão em acordo com os resultados de  $E_{ca}$ .

Os pesquisadores Azim, Sathiyarayanan e Venkatachari<sup>174</sup> e Sathiyarayanan et al.<sup>187</sup> utilizaram as medidas de  $E_{ca}$  para avaliar a eficiência do revestimento Ep em meio salino. Eles encontraram uma queda nos valores de  $E_{ca}$ , que posteriormente sofreu um aumento de potencial ao final dos ensaios. Este aumento de potencial foi atribuído à passivação do aço pela presença da Pani no revestimento Ep. Vale ressaltar que esses autores utilizaram a Pani em concentração maior que 1%.

Pode-se postular que a proteção do aço pela Pani, em concentração menor do que 1%, não é suficiente para formação de uma camada de óxido homogênea na superfície do aço durante os ensaios. Entretanto, pode-se explicar a proteção do aço utilizando a hipótese de compatibilidade entre o pigmento e o revestimento<sup>106</sup> e a possibilidade do pigmento atuar como bloqueio contra a passagem do eletrólito na camada, aumentando dessa forma as suas propriedades de barreira. Além disso, a formação de produto de corrosão pode contribuir para redução do processo de corrosão.<sup>49</sup>

De forma geral, observa-se na Tabela que os valores de  $E_{15}$  e  $E_{30}$  do revestimento Ep contendo Pani-ADBS foram maiores do que os valores de potenciais apresentados pelo Ep-Pani- $Fe_3O_4$ , sugerindo maior compatibilidade entre o pigmento Pani-ADBS e o revestimento Ep.

Essa compatibilidade pode ser explicada em termos de polaridade dos pigmentos Pani-ADBS e Pani- $Fe_3O_4$ , e de ambos os pigmentos com o revestimento Ep. O sistema Pani-ADBS é menos polar do que a Pani- $Fe_3O_4$ . Isso acontece porque o dopante ADBS tem uma longa cadeia carbônica. Já para o pigmento Pani- $Fe_3O_4$ , o dopante da Pani é íon nitrato, o que aumenta a carga iônica do compósito. A menor polaridade do sistema Pani-ADBS é uma possível explicação para maior compatibilidade da Pani-ADBS com o revestimento Ep.

Analisando ainda os valores de  $E_{15}$  na Tabela, nota-se que o pigmento Pani- $Fe_3O_4$  incorporado ao Ep (nas duas concentrações) contribuiu para diminuir a queda de  $E_{ca}$  em relação ao Macropoxy. A queda de potencial para o Ep-Pani- $Fe_3O_4$ -0,1% foi de 76,13% e para o Ep-Pani- $Fe_3O_4$ -0,5% foi de 96,64%, enquanto para o Macropoxy a queda foi de 0,272 V para -0,004 V (cerca de 101,47%). Observa-se que pequenas concentrações de Pani- $Fe_3O_4$  se mostram suficiente para reduzir ou retardar o processo de corrosão em 15 dias de ensaio, quando comparado com a camada Macropoxy.

Após 30 dias de ensaio, as camadas modificadas apresentaram resultados de  $E_{ca}$  mais negativo do que o Macropoxy. Esse comportamento pode ser um indício da degradação da camada contendo o pigmento Pani- $Fe_3O_4$ . Essa degradação ainda aumenta ligeiramente com a Pani- $Fe_3O_4$ -0,5% (-0,345 V). Isto se deve talvez ao aumento da porosidade do Ep. O aumento da polaridade causado pelo acréscimo de nanopartículas (ou maior carga iônica-íon nitrato) pode ter contribuído para aumentar a porosidade da camada. As fotografias do Ep-Pani- $Fe_3O_4$ -0,1% (Figura 26b) e do Ep-Pani- $Fe_3O_4$ -0,5% (Figura 28b) estão em acordo com essa observação.

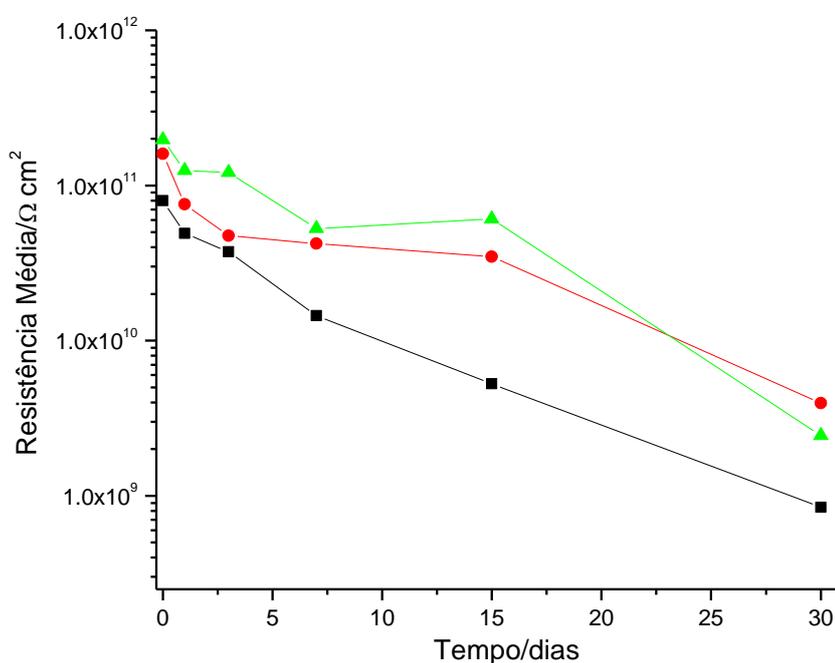
### **3.5.2.3 Resistência e capacitância dos revestimentos Ep e Ep formulado com Pani-ADBS em função do tempo**

Para cada ensaio foram utilizadas seis placas idênticas, sendo que cada ponto no gráfico corresponde à média de seis valores de resistência, ou da capacitância, obtidos pelo ajuste nos diagramas experimentais de *Nyquist* (ver fundamentação teórica de impedância eletroquímica, na seção 1.5.3), utilizando o Programa *Zview*. Os valores médios de resistência elétrica, da capacitância, dos desvios padrão, bem como os valores- $p$  poderão ser vistos na forma de Tabelas, que estão localizadas no apêndice da Tese.

## a) Resistência em função do tempo

A Figura 30 mostra a variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos Ep, Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5%, em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.

Figura 30 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-ADBS-0,1% e (▲) Ep-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura, que os valores iniciais de resistência elétrica (0 dia), antes das placas serem colocadas na CNS, foram maiores com adição da Pani-ADBS nas concentrações de 0,1% ( $1,60 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e de 0,5% ( $1,97 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), quando comparado ao revestimento Ep, sem pigmentos ( $8,00 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Os valores maiores das resistências do Ep-Pani-ADBS em relação ao Ep podem ser atribuídos à influência do pigmento Pani-ADBS no bloqueio do eletrólito, resultando, portanto, no aumento das propriedades de barreiras do revestimento.

A análise estatística das resistências médias, mostrada na Tabela A.3 (em anexo), reforça essa ideia. Observa-se que essas médias são realmente diferentes, pois os valores- $p$  do Ep-Pani-ADBS-0,1% (0,007454) e do Ep-Pani-ADBS-0,5% (0,025629) são menores do que 0,05, ou seja, as médias são estatisticamente significativas em relação a camada Ep.

Nota-se ainda, uma tendência de queda na resistência das camadas Ep contendo Pani-ADBS até o sétimo dia, para ambas as concentrações, seguindo a tendência de queda da camada Ep. Entretanto, a partir do sétimo dia, houve um aumento das resistências elétricas das camadas contendo Pani-ADBS, enquanto a resistência da camada Ep continuou caindo até o final do ensaio.

No décimo quinto dia de ensaio, observa-se que os valores das resistências para o Ep-Pani-ADBS-0,1% ( $3,47 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e Pani-ADBS-0,5% ( $6,09 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) foram maiores por cerca de uma ordem de grandeza em relação ao Ep. Esse aumento na resistência reforça a influência da Pani-ADBS no aumento da propriedade de barreira na proteção do substrato, reduzindo a porosidade do revestimento. Esse comportamento está em acordo com os valores de  $E_{ca}$  mostrados na Tabela 3, em que se observam valores de  $E_{15}$ , maiores para a camada contendo Pani-ADBS-0,1% (0,189 V) e Pani-ADBS-0,5% (0,221 V) em relação ao Ep (-0,012 V).

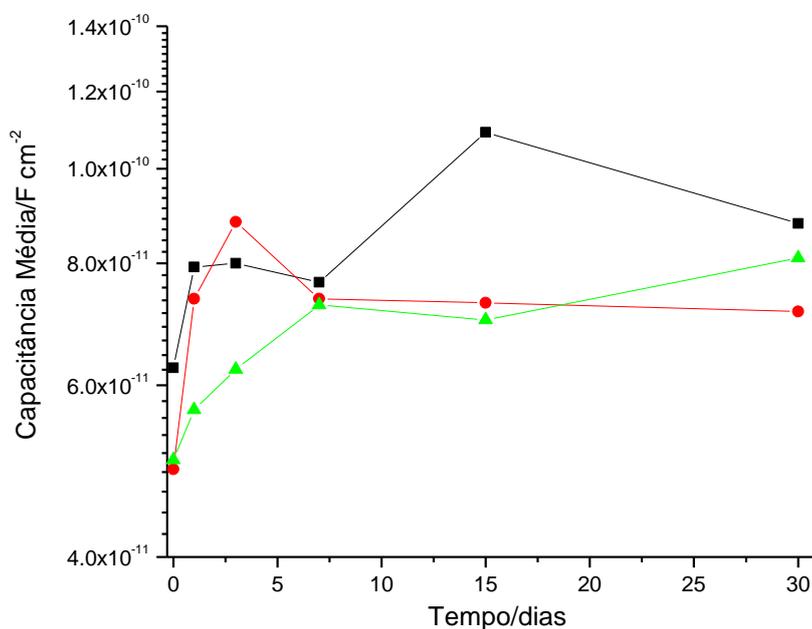
Em relação à concentração da Pani-ADBS, nota-se no gráfico que o valor médio de resistência para 15 dias do Ep-Pani-ADBS-0,5% ( $6,09 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) é maior do que o valor do Ep-Pani-ADBS-0,1% ( $3,47 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), posteriormente caindo para um valor menor do que Ep-Pani-ADBS-0,1% ( $3,95 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), sendo a queda da mesma ordem de grandeza. Esse comportamento também pode ser visto pelos valores de  $E_{ca}$ , ver Tabela 3.

Em relação ao ensaio de 30 dias, observa-se que não houve diferença significativa entre o uso das concentrações de 0,1% e 0,5% da Pani-ADBS (ver Tabela A.4, em anexo). Entretanto, pode-se especular que o aumento da concentração da Pani-ADBS resulta em um ligeiro aumento na resistência da camada para os 30 dias de ensaio. Além disso, a análise das fotografias das camadas modificadas sugere que a melhor aparência é do Ep-Pani-ADBS-0,5%.

## b) Capacitância em função do tempo

A Figura 31 mostra a variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos Ep, Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5%, em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.

Figura 31 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-ADBS-0,1% e (▲) Ep-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura que houve um aumento na capacitância até o terceiro dia para todas as camadas, enquanto nesse mesmo período ocorreu uma queda na resistência, como pode ser visto na Figura 30. Esse efeito pode ser resultante de uma camada que absorve água do meio através dos poros,<sup>49,84,188</sup> provocando o seu inchamento.<sup>86,151</sup>

Ao final do ensaio, observa-se na Figura que o revestimento Ep, sem pigmentos, apresentou maior capacitância. Além disso, observa-se na Figura 30 que o mesmo verniz Ep apresentou maior queda na resistência. Esse comportamento sugere que o revestimento apresentou maior porosidade e maior inchamento da camada, respectivamente. A presença de defeitos na camada pode favorecer a permeação do eletrólito e, conseqüentemente, o ataque do substrato.<sup>181</sup> A fotografia (Figura 19b) e a imagem de microscopia (Figura 20b) do revestimento Ep está em acordo com essa observação, uma vez que a camada apresentou indícios fortes de corrosão.

Analisando os valores de capacitância para o décimo quinto dia, observa-se que as camadas Ep-Pani-ADBS-0,1% ( $7,29 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e Ep-Pani-ADBS-0,5% ( $7,00 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) apresentaram menores valores de capacitância no décimo quinto dia, quando comparadas com a camada Ep ( $1,09 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). É provável que o pigmento Pani-ADBS tenha contribuído para diminuir absorção de água e, conseqüentemente, para o menor inchamento da camada. Essa ideia pode ser reforçada analisando os dados da Tabela A.5 (em anexo), em que se observa que as médias de capacitância para o Ep-Pani-ADBS-0,1% e o Ep-Pani-ADBS-0,5% em relação ao Ep são estatisticamente significativas.

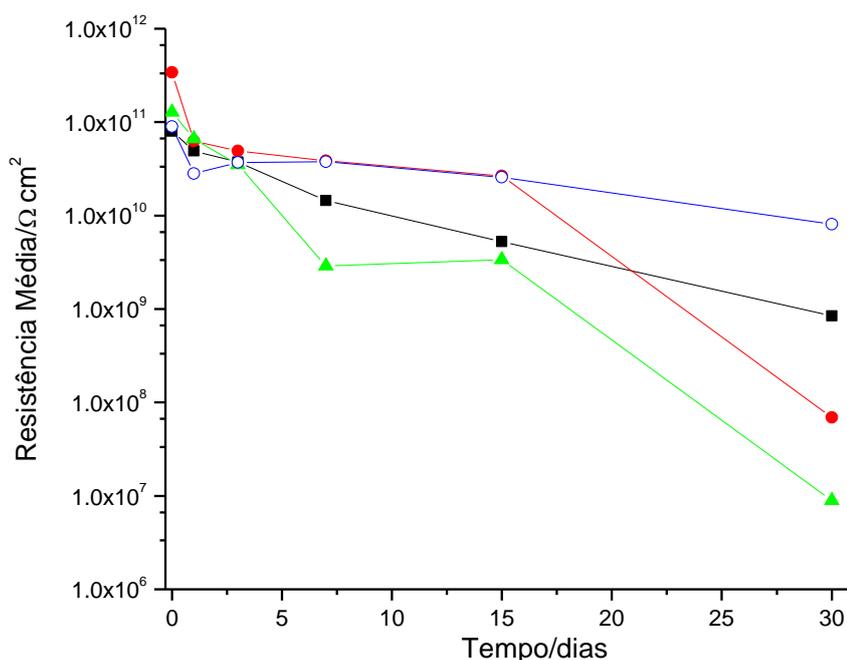
Em relação à concentração da Pani, nota-se na Figura que o valor de capacitância para 15 dias foi ligeiramente maior para o Ep-Pani-ADBS-0,1% ( $7,29 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), invertendo-se para o ensaio de 30 dias, onde se observa que a capacitância do Ep-Pani-ADBS-0,5% ( $8,10 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) foi maior do que o revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% ( $7,14 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Entretanto, a ausência de valor-*p* (ver Tabela A.6, em anexo), revela que não existe nenhuma diferença significativa entre as médias de capacitância tanto para 15 como para 30 dias. Apesar disto, pode-se especular que o Ep-Pani-ADBS-0,5% sofreu maior inchamento do que o Ep-Pani-ADBS-0,1%, uma vez que ele apresentou maior valor de capacitância. Essa observação está em acordo com os resultados de  $E_{ca}$ , pois o Ep-Pani-ADBS-0,5% apresentou menor potencial  $E_{30}$  em relação ao revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1%.

### 3.5.2.4 Resistência e capacitância dos revestimentos Ep, Ep formulado com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Macropoxy em função do tempo

#### a) Resistência em função do tempo

A Figura 32 mostra a variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e Macropoxy, em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.

Figura 32 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos (■) Ep, (●) Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, (▲) Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e (○) Macropoxy em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura que os valores iniciais de resistência para a tinta Ep formulada com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram maiores ( $3,41 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $1,28 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) quando comparados aos valores dos revestimentos Ep ( $8,00 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e Macropoxy ( $8,96 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Esse aumento pode ser atribuído à influência da

Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no bloqueio contra a passagem do eletrólito, o que resulta no aumento das propriedades de barreira. Entretanto, apenas o valor de resistência para o revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $3,41 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) foi estatisticamente significativo em relação ao Ep (ver Tabela A.7, em anexo).

Observa-se ainda que as tintas formuladas com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a partir do décimo quinto dia, sofreram uma queda drástica na resistência ao final do ensaio. Para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% a queda foi de 4 ordens de grandeza ( $6,90 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% de 5 ordens de grandeza ( $8,93 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) contra 2 ordens de grandeza para o revestimento Ep ( $8,43 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). O compósito da Pani com partícula Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi preparado dopando a Pani com o íon nitrato. É provável que íon nitrato tenha contribuído para aumentar a polaridade do pigmento. Isso pode ter provocado uma diminuição da compatibilidade entre o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e a matriz Ep, resultando no aumento da porosidade da camada e, conseqüentemente, permitindo maior passagem de água.

Em relação à concentração da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, observa-se na Figura que o aumento da concentração da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 0,1 para 0,5% contribui mais ainda para aumentar as perdas das propriedades de barreira. Isso pode ser apoiado pelos valores mostrados na Tabela A.8 (em anexo), pois existe uma diferença estatisticamente significativa para os valores de resistência das camadas contendo Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% nos dias de ensaio 0, 7 e 15, sendo a resistência menor para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. Ao final de 30 dias, as médias de resistência não foram estatisticamente significativas, mas pode-se especular que o valor de resistência do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% continua menor do que o revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%.

A análise das fotografias (Figuras 26b e 28b) também sugere que os maiores indícios de corrosão foram para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, pois apresentou um aspecto visual pior quando comparado ao Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Além disso, os resultados de  $E_{ca}$  estão em acordo com essa observação, pois revelou que o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou um potencial mais negativo (-0,345 V).

Observa-se ainda na Figura que o comportamento de proteção do aço no revestimento Macropoxy foi o mais estável em relação ao verniz Ep e ao Ep modificado, sugerindo que o pigmento óxido de ferro tem um papel importante na proteção do aço carbono (aumento de bloqueio a água). Isto também é sugerido

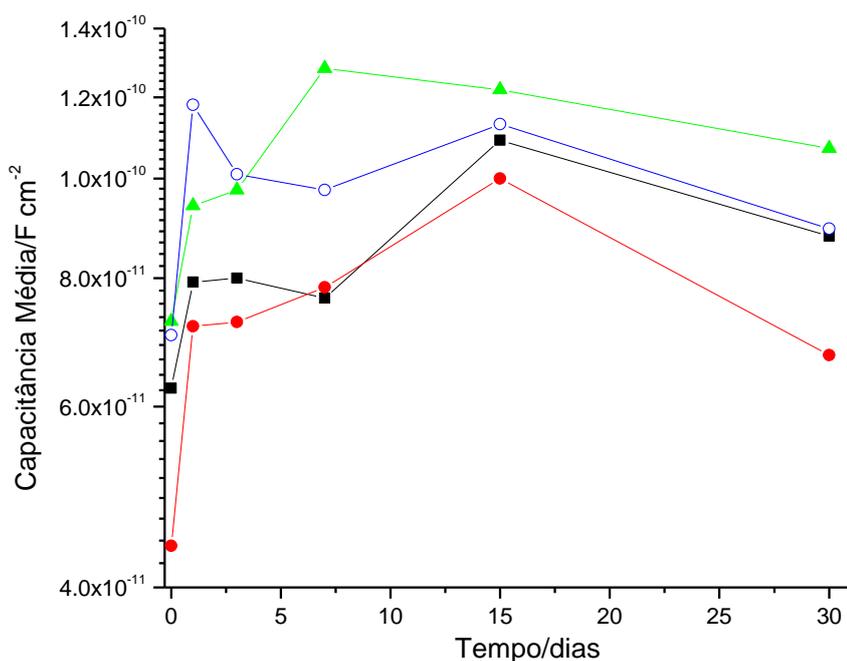
pela fotografia da Figura 21b, em que se observa o efeito mínimo do ambiente corrosivo sobre as placas revestidas.

Comparando o Macropoxy com o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, nota-se que apenas o revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentou um comportamento de resistência similar ao da tinta Macropoxy, caindo a partir do décimo quinto dia, enquanto o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% sofreu uma queda antes desse período, a partir do 7 dia. Isso pode reforçar a ideia de maior polaridade do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na concentração de 0,5%, em massa. Analisando a Tabela A.11 (em anexo), nota-se que existe uma diferença significativa entre as médias de resistência para os ensaios de 7 e 15 dias, ou seja, o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou uma queda de resistência maior do que o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% em relação ao Macropoxy.

#### b) Capacitância em função do tempo

A Figura 33 mostra a variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e Macropoxy, em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.

Figura 33 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos ( ■ ) Ep, ( ● ) Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, ( ▲ ) Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e ( ○ ) Macropoxy em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

A Figura mostra que nos sete primeiros dias de ensaio todos os valores de capacitância das camadas modificadas com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sofreram um aumento na capacitância. Isso pode ser um indício de que houve absorção de água pelos revestimentos.

Observa-se ainda na Figura que do sétimo dia em diante, o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou maiores valores de capacitância do que os demais revestimentos. Sathiyarayanan et al.<sup>189</sup> utilizaram a Pani em revestimento vinil em meio ácido e neutro para proteção do aço. Eles explicaram o mecanismo de proteção pela Pani por efeito barreira (meio ácido) e a formação de uma camada passiva sobre o aço (meio neutro) utilizando a diminuição da capacitância como um dos parâmetros para inibição de corrosão. Baseado nisto, pode-se sugerir que o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou maior inchamento do que o verniz Ep, enquanto o oposto foi observado para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, que apresentou menor capacitância (menor inchamento) em relação ao Ep.

Conforme a Tabela A.12 (em anexo), não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre as médias de 15 e 30 dias para os revestimentos contendo Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao Ep. No entanto, os valores observados de capacitância para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% nos ensaios 0 e 7 dias foram estatisticamente significativos, o que reforça a ideia de que o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou maior inchamento da camada em relação ao verniz Ep.

Em relação à concentração da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nota-se na Figura que os valores de capacitância para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% são maiores do que Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% para 15 e 30 dias. É provável que as nanopartículas tenham provocado algum efeito dielétrico no revestimento Ep. Isto aconteceu porque as nanopartículas (carga iônica) tendem a apresentar uma elevada capacitância, o que pode favorecer a permeação da água pelo revestimento e, conseqüentemente, resultar em um maior inchamento da camada. Analisando os dados da Tabela A.13 (em anexo), observa-se que as médias dos ensaios de 0, 7 e 15 dias apresentaram diferença estatisticamente significativa. Isso corrobora com a ideia apresentada. Além disso, esse comportamento é compatível com a fotografia do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (Figura 28b), que apresentou maior indício de corrosão do que o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 26b).

Comparando o Macropoxy com o revestimento Ep modificado, observa-se na Figura que o revestimento Macropoxy apresentou um comportamento mais estável. Além disso, observa-se que no ensaio de 15 dias a camada Macropoxy apresentou uma capacitância ( $1,13 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ligeiramente maior do que a camada Ep-Pani-0,1% ( $1,00 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), e ainda maior ao final de 30 dias ( $8,94 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), contra o valor de  $6,73 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$  para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. É provável que o uso de alta concentração de pigmento de óxido de ferro, em torno de 88%, em massa, tenha contribuído para aumentar o valor de capacitância da camada Macropoxy. A alta concentração de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que tem uma forma iônica, pode ter contribuído para aumentar a constante dielétrica da camada e, ao mesmo tempo, contribuído para a estabilização da capacitância durante todo o ensaio.

Analisando os dados da Tabela A.16 (em anexo) para o ensaio de 30 dias, nota-se que a média da capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% é estatisticamente diferente da média da capacitância da camada Macropoxy. Já as médias de capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e Macropoxy não apresentaram diferenças estatisticamente significativas. Esse comportamento pode revelar duas situações diferentes, uma vez que se observa menor capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% em relação tanto ao Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% como ao Macropoxy. A primeira situação sugere que o menor valor de capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% é devido a menor quantidade das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no revestimento Ep, enquanto no Macropoxy a quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é cerca de 88%, em massa. Já a segunda, sugere que além das partículas de óxido de ferro, a Pani contribui para aumentar o efeito capacitivo da camada Ep, aumentando sua constante dielétrica, pois se observa maior capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em relação ao Macropoxy.

De forma geral, comparando a camada Ep-Pani-ADBS-0,1% (ver Figura 30) com Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (ver Figura 32), observa-se que as duas camadas apresentaram um comportamento de queda similar até 15 dias de ensaios, sendo observada, ao final do ensaio de 30 dias, uma queda de cerca de 2 ordens de grandeza para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Analisando a Tabela A.9 (em anexo), observa-se que houve uma diferença estatisticamente significativa entre as médias de resistência do Ep-Pani-ADBS-0,1% e do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% para os ensaios de 15 e 30 dias. Isso reforça que os maiores valores de resistência para o revestimento

Ep-Pani-ADBS-0,1% pode ter sido resultado da contribuição da Pani-ADBS, que foi mais favorável para aumentar a proteção do aço revestido com Ep do que o revestimento Ep contendo Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

O comportamento de queda da camada Ep-Pani-ADBS-0,5% (ver Figura 30) e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (ver Figura 32) também foi similar ao das camadas contendo 0,1% da Pani, sendo que o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, apresentou as maiores queda de resistência, atingindo uma diferença de 3 ordens de grandeza em relação ao Ep-Pani-ADBS-0,5%. Analisando a Tabela A.9 (em anexo), nota-se que houve uma diferença estatisticamente significativa entre as médias de resistência da camada Ep-Pani-ADBS-0,5% e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% para o ensaio de 15 dias. A maior resistência foi para o Ep-Pani-ADBS-0,5%, cerca de uma ordem de grandeza em relação ao Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. Isso sugere que o pigmento Pani-ADBS é mais compatível com o Ep do que Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Em termos de polaridade, observa-se que a combinação Ep+Pani+ADBS contribui mais para aumentar a resistência da camada do que a combinação Ep+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Isso pode ser uma evidência de que usando uma combinação de polaridades semelhantes pode contribuir para aumentar o tempo de proteção do metal, pois as propriedades de barreira contra o eletrólito são aumentadas.

Comparando as capacitâncias do Ep-Pani-ADBS (ver Figura 31) e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ver Figura 33), observa-se menor oscilação nos valores de capacitância para as camadas Ep contendo a Pani-ADBS. Em relação à concentração dos pigmentos, as menores oscilações foram registradas para as camadas contendo 0,1% de Pani. Em termos de polaridade, observa-se que a combinação Ep+Pani+ADBS contribui menos para aumentar a capacitância da camada do que a combinação Ep+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esse resultado sugere que usando uma combinação de polaridades semelhantes pode contribuir para aumentar o tempo de proteção do metal. Essa observação está em acordo com os dados de resistência.

Analisando os valores de capacitância da Tabela A.14 (em anexo), observa-se que houve uma diferença estatisticamente significativa entre as médias de capacitância do Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% para os ensaios de 15 dias. O valor menor de capacitância do Ep-Pani-ADBS-0,1% sugere menor inchamento da camada. Esse mesmo comportamento é observado quando se aumenta a concentração do pigmento Pani-ADBS para 0,5%, que resultou em menor

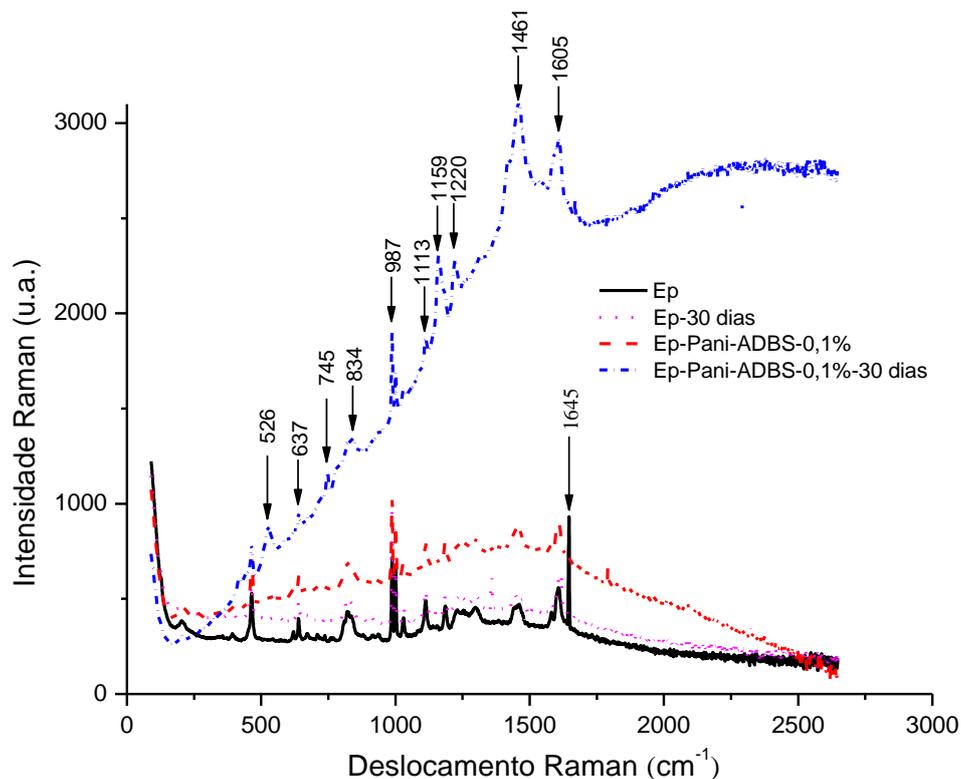
inchamento da camada em relação ao Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. Especula-se para o ensaio de 30 dias que os ensaios sigam a mesma tendência de 15 dias, ou seja, menor inchamento para as camadas que contêm Pani-ADBS.

### 3.5.2.5 Espectroscopia Raman do revestimento Ep

Durante as medidas preliminares não foi possível observar nenhuma das bandas características acima de 3000 cm<sup>-1</sup>, que são referentes a estiramentos de O–H e N–H (região de 3200 cm<sup>-1</sup>–3500 cm<sup>-1</sup>).<sup>115,190</sup> Com base nessa observação, resolveu-se coletar os espectros na faixa de 90 cm<sup>-1</sup>–2665 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 3,5 cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente.

A Figura 34 mostra os espectros Raman para o Ep e Ep-Pani-ADBS-0,1%, antes e após os ensaios de 30 dias na CNS. As atribuições dos picos bem como suas referências são mostradas no apêndice deste trabalho.

Figura 34 – Espectros Raman para os revestimentos Ep e Ep-Pani-ADBS-0,1%, antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Pelo espectro Raman não foi possível observar nenhum modo que possa ser atribuído a alguma modificação química no verniz Ep-30 dias. O pico estreito encontrado no verniz Ep em  $1645\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao sinal de ruído de fundo, não correspondendo, portanto, a picos de grupos funcionais do revestimento.

Comparando os espectros do Ep-Pani-ADBS-0,1%, antes e após 30 dias de ensaio na CNS, nota-se que surgiram alguns picos no espectro do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1%-30 dias, como os picos localizados em  $526\text{ cm}^{-1}$ ,  $745\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos ao espectro Raman da Pani pura (não mostrado neste trabalho). Estes resultados também estão em acordo com os resultados de Gonçalves et al.,<sup>49</sup> que relataram que a Pani-ADBS incorporada ao revestimento alquídico não gera nenhuma modificação significativa na estrutura química do revestimento.

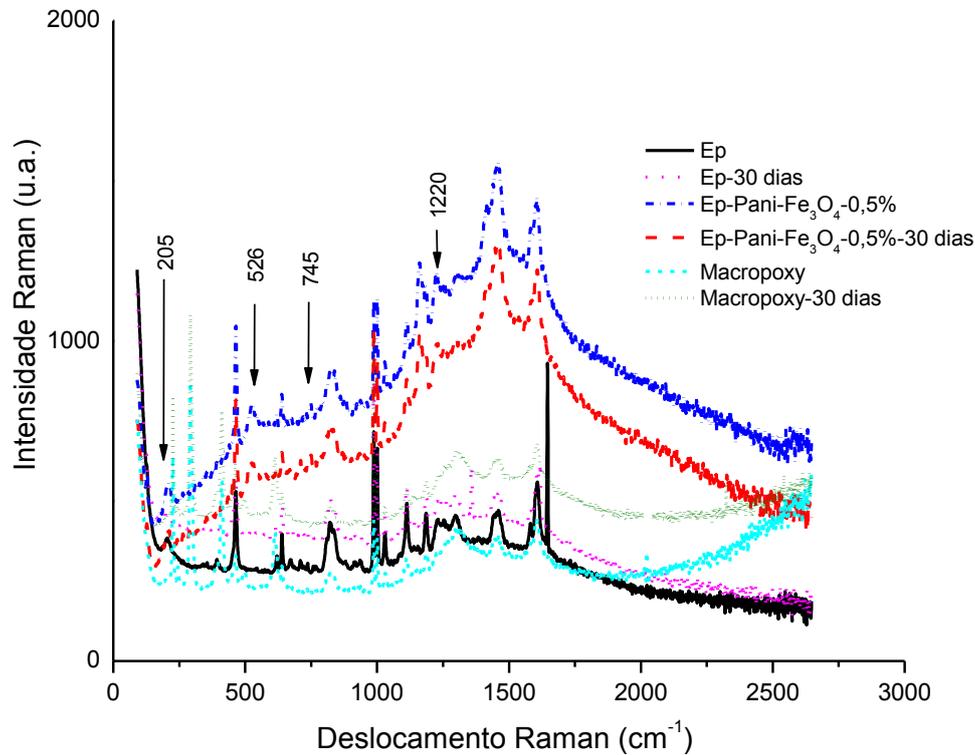
Apesar de o espectro Raman não revelar modificação química das camadas, observam-se sinais de fluorescência como indício de envelhecimento da camada. Por exemplo, na Figura 34 observa-se que houve pequena mudança nos espectros do Ep-30 dias e do Ep-Pani-ADBS-30 dias, que é a presença de uma banda larga e intensa. Esta banda é mais pronunciável para o Ep-Pani-ADBS-0,1%, que pode ser atribuído ao efeito de fluorescência.

A Figura 35 mostra os espectros Raman para os revestimentos Ep, Ep-Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -0,5% e Macropoxy antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.

Observa-se que os picos nos espectros do verniz Ep e do Ep-Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -0,5% localizados em  $527\text{ cm}^{-1}$ ,  $745\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  (antes e após o ensaio na CNS) sofreram pequenos deslocamentos nos respectivos comprimentos de onda (ou frequência) quando comparado com o espectro do Macropoxy. Esse deslocamento pode ser atribuído ao pigmento Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Comparando os espectros do revestimento Ep-Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -0,5% com o verniz Ep, antes do ensaio na CNS, observa-se o surgimento de um pico localizado em  $205\text{ cm}^{-1}$  no espectro do Ep-Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -0,5%. Este pico pode ser atribuído ao pigmento Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Figura 35 – Espectros Raman para os revestimentos Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e Macropoxy antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

De maneira similar ao espectro do Ep-Pani-ADBS-0,1%, não houve, aparentemente, nenhuma modificação química importante revelada pelos espectros do verniz Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% e Macropoxy após o encerramento dos ensaios de 30 dias. Apesar disso, observa-se na figura que todos os espectros apresentaram o efeito fluorescência, sendo o efeito mais intenso para o revestimento Ep contendo Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. É provável que as partículas de óxido de ferro do compósito também contribuíssem para esse efeito.

### 3.5.3 Revestimentos a base de poliuretana (PU)

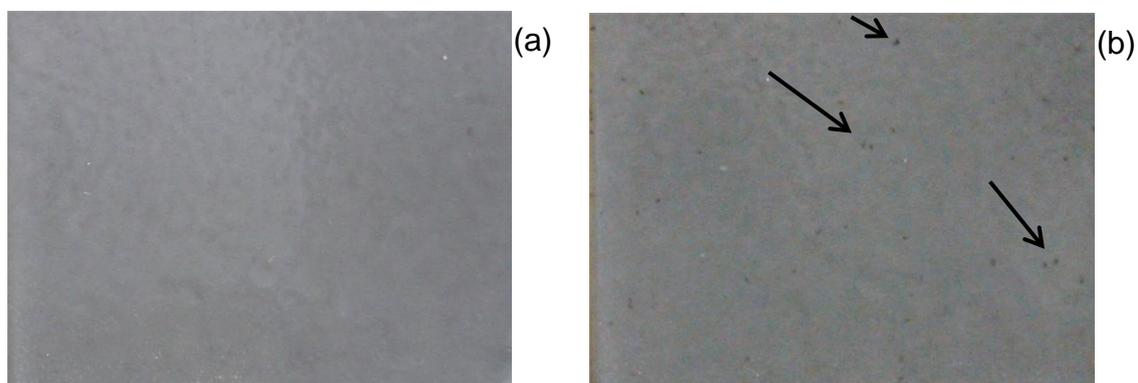
Nesta subseção serão mostradas as imagens das placas revestidas com o PU sem e com pigmento, bem como os seus respectivos dados de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica.

#### 3.5.3.1 Inspeção visual para o revestimento PU

- Revestimento PU sem pigmento

A Figura 36 mostra as fotografias e a Figura 37 mostra as microscopias ópticas do verniz PU, antes e após os ensaios na CNS.

Figura 36 – Fotografias das placas revestidas com PU (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



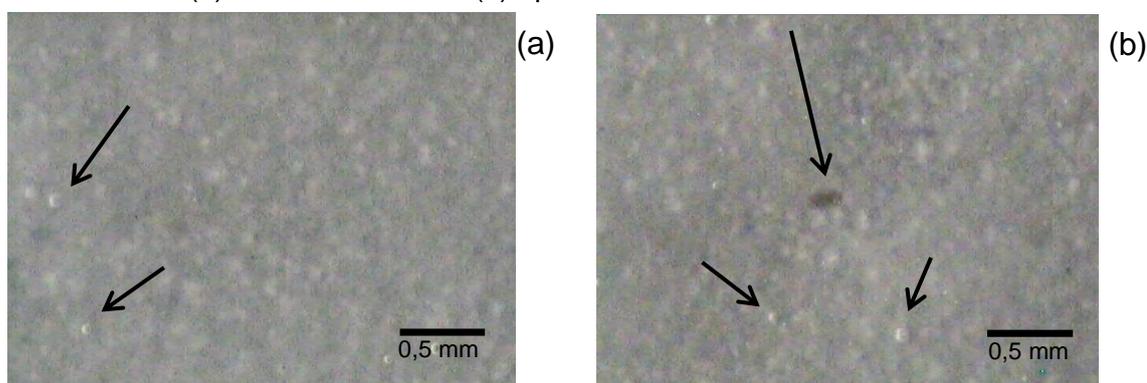
Fonte: Elaboração Própria.

Comparando as fotografias mostradas pelas Figuras 36b e 36a, nota-se evidência de corrosão no revestimento PU. Os pontos pretos observados por todo o revestimento PU (ver indicação das setas) podem ser atribuídos ao processo de corrosão existente no aço carbono.

Nota-se na microscopia óptica (Figura 37a) que o revestimento PU apresentou bolhas antes mesmo de ser realizado o teste cíclico na CNS (ver indicação das setas). Essas bolhas são atribuídas à presença da umidade do ar no processo de cura do revestimento, sendo difícil de eliminá-las pelo método adotado. Outra possibilidade do surgimento dessas bolhas é a formação de dióxido de carbono durante o processo de cura da tinta. Resíduos de isocianato podem reagir com a umidade do ar contida no revestimento, resultando em um ácido carbâmico, que é instável, e se decompõe em dióxido de carbono e amina.<sup>82</sup> De forma geral, a presença de umidade do ar é um fator importante para formação dessas bolhas de ar. Chen et al.<sup>23</sup> encontraram uma alternativa para retirada de ar da tinta PU líquida, desenvolvendo um sistema de agitação da tinta acoplado a uma bomba de vácuo.

Analisando a Figura 37b, nota-se um indício de corrosão, que é a presença de um poro localizado no centro da imagem da microscopia (ver indicação da seta grande). A presença de defeitos no revestimento pode permitir a passagem dos íons cloretos através do revestimento e, conseqüentemente, resultar no ataque do aço carbono. Em relação as bolhas, nota-se que elas parecem intactas durante os ensaios na CNS (ver indicação das setas nas Figuras 37a e 37b). Provavelmente, esse poro observado é resultado de um defeito no revestimento que progrediu para um poro de maior proporção, e não das bolhas formadas após o processo de cura da camada.

Figura 37 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



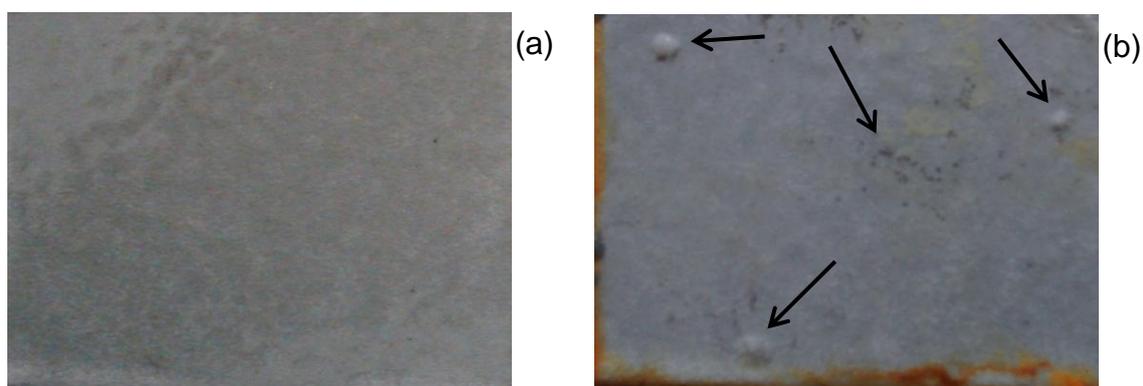
Fonte: Elaboração Própria.

- Revestimento PU formulado com o pigmento Pani-ADBS

A Figura 38 mostra as fotografias e a Figura 39 mostra as microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-ADBS-0,1%, antes e após os ensaios na CNS.

a) Revestimento PU formulado com 0,1% do pigmento Pani-ADBS

Figura 38 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-ADBS-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

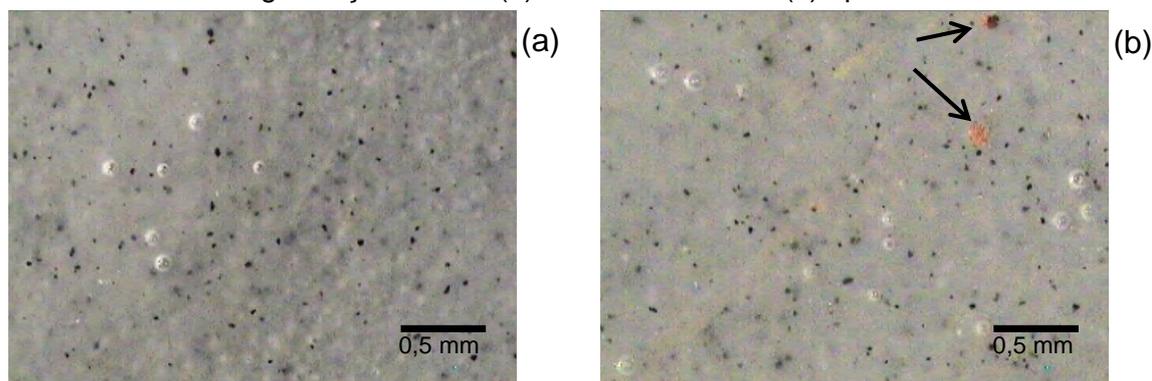


Fonte: Elaboração Própria.

Pela fotografia da Figura 38b, podem-se observar, claramente, bolhas, manchas e pontos pretos (ver indicação das setas), que podem ser atribuídos ao processo de corrosão do aço carbono. Observa-se ainda que as bolhas são maiores do que aquelas observadas nas microscopias ópticas do revestimento PU, livre de pigmento (Figura 37). Essas bolhas grandes parecem estar ligadas diretamente ao processo de corrosão, que pode ter como consequência a perda de adesão ao substrato.

Comparando a Figura 39b com a Figura 39a, observa-se que o revestimento PU-Pani-ADBS-0,1% apresentou evidências de corrosão, que podem ser observadas em forma de pontos alaranjados (ver indicação das setas). A Figura 39b sugere que estes pontos alaranjados têm aproximadamente os mesmos tamanhos das bolhas atribuídas à influência da umidade do ar durante a cura do revestimento. No entanto, essas evidências não deixam claro se o processo de corrosão foi resultado do rompimento (ou estouro) dessas bolhas. Por outro lado, as bolhas observadas na fotografia da Figura 38b revelam um forte indício da presença de corrosão na superfície do aço carbono.

Figura 39 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-ADBS-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

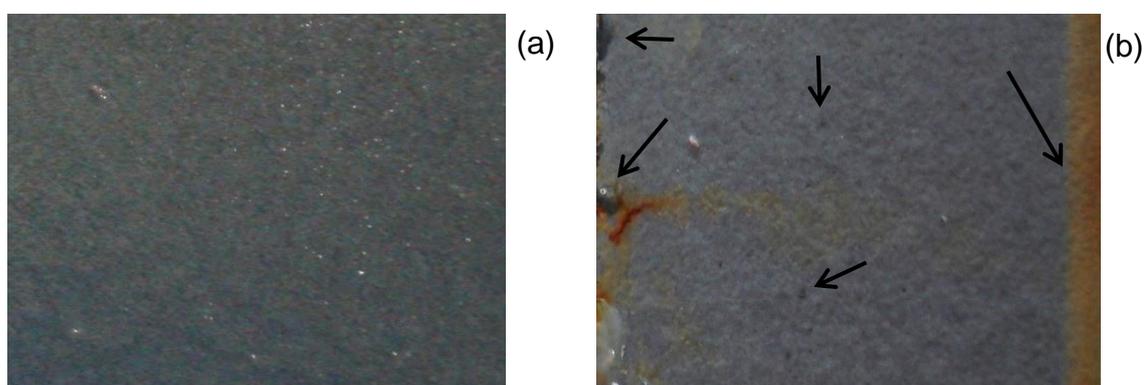


Fonte: Elaboração Própria

b) Revestimento PU formulado com 0,5% do pigmento Pani-ADBS

A Figura 40 mostra as fotografias e a Figura 41 mostra as microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-ADBS-0,5%, antes e após os ensaios na CNS.

Figura 40 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-ADBS-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

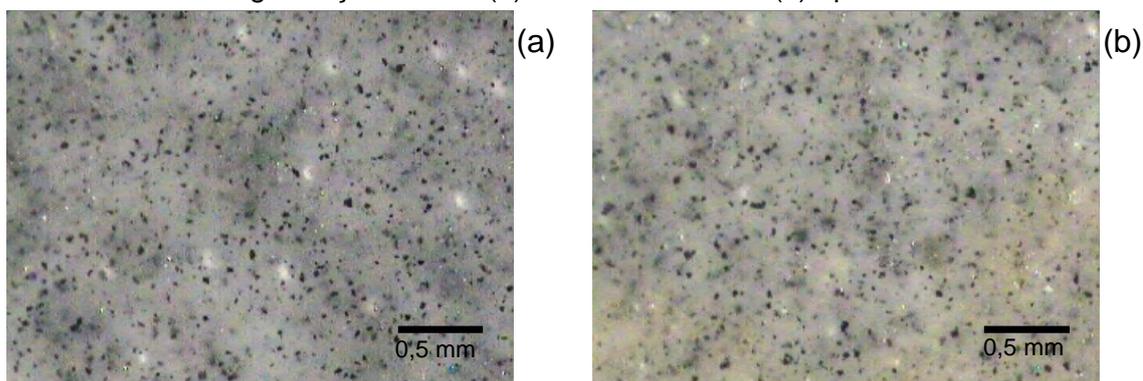


Fonte: Elaboração Própria

Analisando a fotografia da Figura 40b, nota-se que há evidência clara de corrosão quando comparada com a Figura 40a, pois se notam a presença de manchas, bolha e pontos pretos (ver indicação das setas) que podem ser atribuídos à corrosão.

Comparando-se a microscopia da Figura 41b com a da Figura 41a, não foi observada nenhuma alteração importante no revestimento ao final do ensaio.

Figura 41 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-ADBS-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



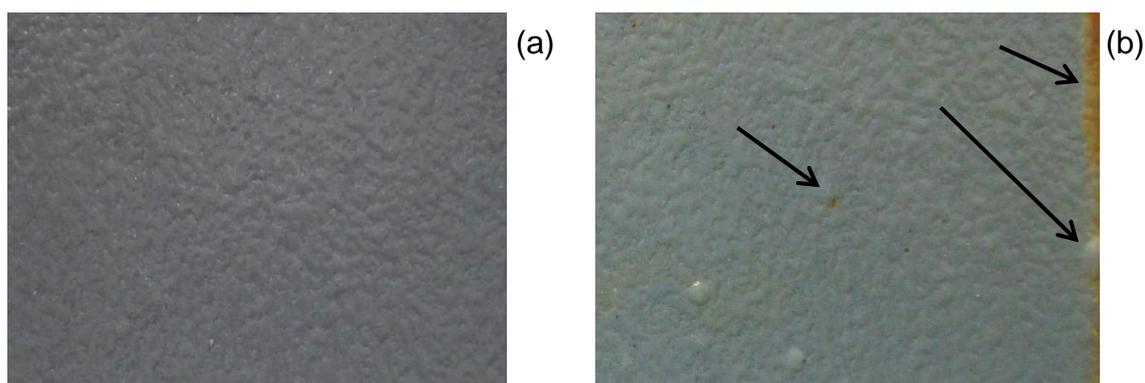
Fonte: Elaboração Própria.

- Revestimento PU formulado com o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

a) Revestimento PU formulado com 0,1% do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 42 mostra as fotografias e a Figura 43 mostra as microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, antes e após os ensaios na CNS.

Figura 42 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

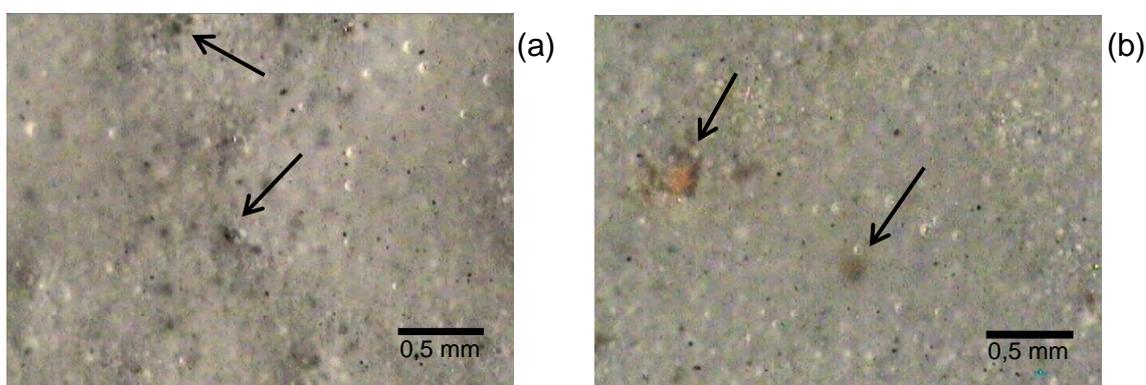


Fonte: Elaboração Própria.

Comparando as fotografias das Figuras 42b e 42a é possível observar alguns indícios de corrosão, como a presença de bolha (ver indicação da seta grande), mancha de corrosão e um pequeno ponto alaranjado no revestimento PU (ver indicação das setas).

Analisando a Figura 43a, nota-se a presença de defeitos no revestimento PU (ver indicação da seta). Como são esperados, esses defeitos podem favorecer a corrosão permitindo a penetração de oxigênio e íons cloretos. Observa-se na Figura 43b indícios claros de corrosão, que são pontos alaranjados (ver indicação das setas). Porém, não se pode afirmar se os indícios de corrosão registrados pela microscopia podem ser atribuídos à baixa concentração do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ou aos defeitos apresentados pela camada.

Figura 43 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.

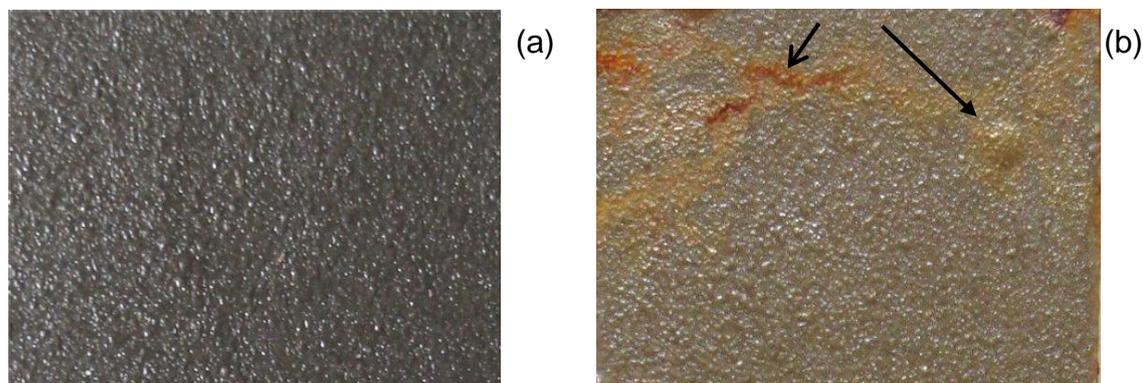


Fonte: Elaboração Própria.

b) Revestimento PU formulado com 0,5% do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 44 mostra as fotografias e a Figura 45 mostra as microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, antes e após os ensaios na CNS.

Figura 44 – Fotografias das placas revestidas com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



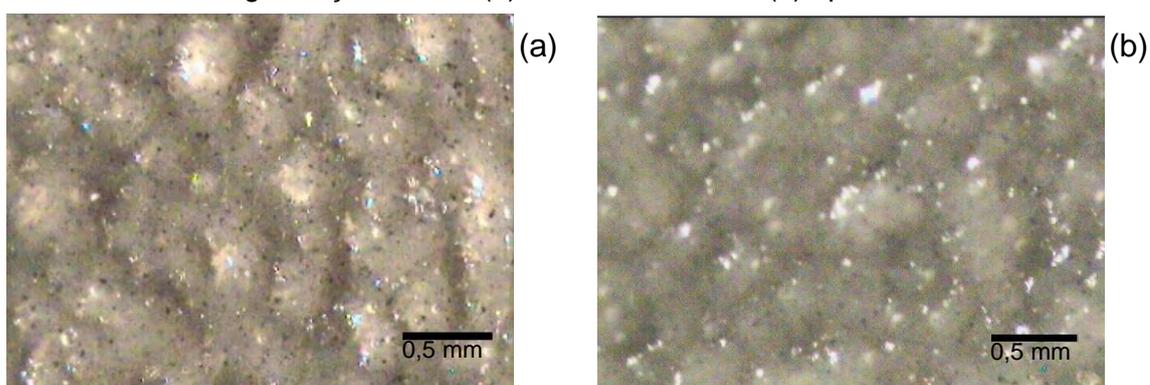
Fonte: Elaboração Própria.

Comparando a Figura 44b com a Figura 44a, notam-se indícios de corrosão, pois se observa a existência de manchas e bolha (ver indicação das setas) no revestimento.

A imagem de microscopia óptica do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou excessos de ondulações por toda superfície do revestimento. Essas ondulações são devidas a falha de aplicação da tinta sobre o substrato, ou sobre a primeira demão do revestimento (ver Figura 44a). Weldon<sup>82</sup> relata que esse tipo de problema surge quando a tinta aplicada sobre o aço fica com uma camada espessa, ou ainda quando a camada externa do filme seca mais rapidamente do que a camada de baixo, que permanece úmida. Entretanto, apesar da imagem de microscopia óptica do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% de 30 dias não ser tão nítida, é possível notar que não houve nenhum indício de corrosão do aço ao final do ensaio.

Essa aparente incoerência entre a fotografia e a imagem de microscopia óptica da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% pode ser explicada em razão da área abrangida por cada metodologia. Enquanto a fotografia cobre toda área da placa, a microscopia óptica se limita a uma pequena área no centro da placa, o que pode resultar perda de informações sobre a corrosão.

Figura 45 – Imagens de microscopias ópticas do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% com magnificação de 40x (a) antes do ensaio e (b) após 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Em resumo, a fotografia do verniz PU para o ensaio de 30 dias (Figura 36b), revelou indícios de corrosão do aço carbono, que podem ser visto na forma de pontos pretos por todo o revestimento PU (ver indicação das setas). Indício de corrosão também pode ser visto pela imagem de microscopia óptica (Figura 37b), que é a presença de um poro localizado no centro da imagem da microscopia (ver

indicação da seta maior). A presença de defeitos no revestimento pode permitir a passagem do eletrólito através do revestimento e, conseqüentemente, resultar no ataque do aço carbono.

Analisando as fotografias do PU-Pani-ADBS (Figuras 38b e 40b), nota-se que após a adição da Pani ao revestimento PU, nas duas concentrações, não melhorou o seu aspecto visual quando comparado com o PU, sem pigmento (Figura 36). Isso pode ser observado pela presença de bolhas, manchas e pontos pretos (ver indicação das setas), que podem ser atribuídos ao processo de corrosão do aço carbono. Além disso, nota-se pela fotografia que o PU-Pani-ADBS-0,5% apresenta um aspecto visual melhor do que o PU-Pani-ADBS-0,1%, uma vez que apresentou menos manchas e bolhas no revestimento. Por outro lado, a imagem de microscopia do PU-Pani-ADBS-0,5% sugere maior resistência à corrosão do que o revestimento PU-Pani-ADBS-0,1%, pois não apresentou nenhum indício de corrosão. Como discutido anteriormente, esta aparente incoerência é devido à limitação espacial de cada método. A área abrangida pela fotografia é muito maior do que área abrangida pela microscopia óptica, o que pode aumentar a quantidade de informações sobre corrosão do aço carbono. Diferente da microscopia óptica, que se limita a uma pequena área dentro da área circular de 10,74 cm<sup>2</sup>.

Comparando as fotografias do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figuras 42b e 44b) com a do PU-Pani-ADBS (Figuras 38b e 40b), nota-se que a adição do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ao revestimento PU melhora o seu aspecto visual em relação ao PU-Pani-ADBS, pois ocorreu menor incidência de corrosão, como bolhas e manchas no revestimento. Entretanto, todos os revestimentos modificados apresentaram maiores indícios de corrosão quando comparado ao revestimento livre de pigmentos.

Em relação às microscopias ópticas, observa-se que apenas o verniz PU e as tintas modificadas PU-Pani-ADBS-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentaram indícios de corrosão. O verniz PU apresentou indício de corrosão na forma de poro, enquanto os revestimentos PU-Pani-ADBS-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentaram indícios de corrosão na forma de pontos alaranjados.

### 3.5.3.2 Potencial de circuito aberto para as placas revestidas com PU contendo ou não os pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A Tabela 4 mostra os valores médios de  $E_{ca}$  (em Volts) para as placas revestidas com PU com e sem pigmentos Pani-ADBS e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa.

Tabela 4 – Valores médios de potenciais de circuito aberto para a camada (PU) sem e com pigmento Pani-ADBS ou Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nas concentrações de 0,1% e 0,5%, em massa.

	PU	PU-Pani-ADBS		PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
		0,1%	0,5%	0,1%	0,5%
$E_0/V$	0,180	0,243	0,270	0,157	0,134
$E_{15}/V$	0,115	-0,143	-0,291	0,065	0,051
$E_{30}/V$	0,032	-0,313	-0,410	-0,323	-0,188

As medidas de  $E_{ca}$  antes de serem colocadas na CNS são representadas por  $E_0$ , 15 dias por  $E_{15}$  e após 30 dias de ensaio na CNS por  $E_{30}$ .

Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Tabela que o PU contendo o pigmento Pani-ADBS apresentou os maiores valores de  $E_0$ , enquanto os valores de  $E_0$  do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram bem menores do que o PU-Pani-ADBS e o verniz PU. Não existe uma explicação simples para o aumento do potencial do PU-Pani-ADBS em relação ao verniz PU e o revestimento modificado PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nem para o menor potencial apresentado pelo PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao verniz PU. A princípio, isso é uma limitação da própria natureza físico-química do revestimento, uma vez que o verniz apresentou maiores potenciais do que os revestimentos modificados nos ensaios de  $E_{15}$  e  $E_{30}$ .

Observa-se também que os valores  $E_{15}$  e  $E_{30}$  de todas as camadas mostraram uma tendência de queda, como é esperada para revestimentos submetidos a teste de corrosão. É notável para o verniz PU a menor queda de potencial  $E_{15}$  (0,115 V) e  $E_{30}$  (0,032 V), quando comparada aos demais revestimentos pigmentados. Observa-se também que em termo de variação de potencial, o verniz PU apresentou uma queda de potencial  $E_{15}$  de 0,065 V e de  $E_{30}$

de 0,148 V. A fotografia do verniz PU (Figura 36b) está em acordo com essa observação, pois sugere um aspecto visual melhor do que as demais camadas pigmentadas.

Em relação à concentração dos pigmentos, nota-se que o aumento da concentração de 0,1 para 0,5%, tanto para o PU-Pani-ADBS como para o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pode ter contribuído para diminuir os seus respectivos potenciais de circuito aberto. Para o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% observou-se um potencial E<sub>15</sub> de 0,065 V, enquanto para o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% foi registrado um menor potencial (0,051 V). Essa queda nos potenciais é ainda mais drástica para o PU contendo a Pani-ADBS, atingindo valores negativos.

Observa-se ainda que os valores de E<sub>30</sub> seguiram o mesmo comportamento de queda de potencial do ensaio de 15 dias, sendo registrada a menor queda de potencial para o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (-0,188 V) e a maior queda para o PU-Pani-ADBS-0,5% (-0,410 V). Essa observação está em acordo com as fotografias, que revelam menores indícios de corrosão para o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figuras 42 e 44) em relação ao PU-Pani-ADBS (Figuras 38 e 40).

De forma geral, nota-se que a combinação PU+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é melhor do que a combinação PU+Pani+ADBS. É provável que o revestimento PU, por conter vários grupos polares (-N-H e C=O) presentes em sua estrutura, seja mais compatível com a Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que apresenta maior polaridade do que a Pani-ADBS. Isso pode resultar em uma camada menos porosa, auxiliando as suas propriedades de barreira e, conseqüentemente, contribuindo para retardar o processo de degradação da camada.

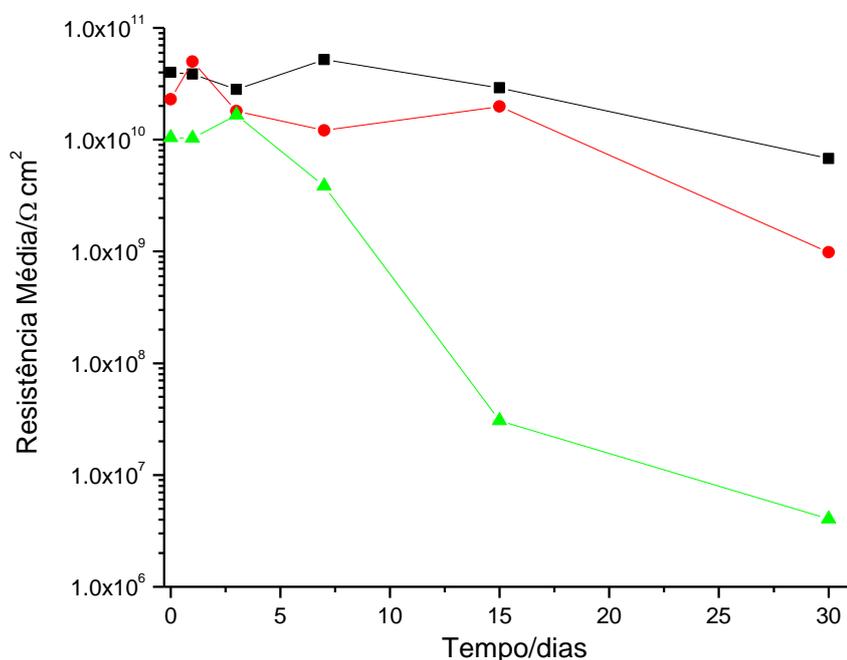
### **3.5.3.3 Resistência e capacitância dos revestimentos PU e PU formulado com Pani-ADBS em função do tempo**

De forma semelhante ao revestimento Ep, cada ponto no gráfico corresponde à média de seis valores de resistência, ou da capacitância, obtidos pelo ajuste nos diagramas experimentais de *Nyquist*, utilizando o Programa *Zview*. Os valores médios de resistência à corrosão da camada, da capacitância, dos desvios padrão, bem como os valores-p também são mostrados no apêndice deste trabalho.

## a) Resistência em função do tempo

A Figura 46 mostra a variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos PU, PU-Pani-ADBS-0,1% e PU-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.

Figura 46 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos (■) PU, (●) PU-Pani-ADBS-0,1% e (▲) PU-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura que os valores iniciais de resistência (dia 0) para o revestimento PU-Pani-ADBS-0,1% ( $2,29 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e o PU-Pani-ADBS-0,5% ( $1,04 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) mostraram valores de resistência inferiores ao do revestimento PU, livre de pigmento ( $4,00 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Nesse caso a Pani-ADBS não contribuiu para aumentar a resistência da camada. Por outro lado, os resultados de  $E_{ca}$  revelaram a contribuição da Pani-ADBS para aumentar as propriedades de barreira do PU e, conseqüentemente, aumentando o seu potencial. O  $E_0$  para o PU-Pani-ADBS-0,1% foi de 0,243 V e o do PU-Pani-ADBS-0,5% foi de 0,270 V, potenciais que são maiores do que o PU (0,180 V).

De forma geral, observa-se na Figura que a resistência das camadas PU-Pani-ADBS-0,1% e PU-Pani-ADBS-0,5% foram inferiores ao verniz PU durante todo o ensaio de 15 e 30 dias. Ao aumentar a concentração da Pani-ADBS para 0,5%, nota-se uma queda drástica em relação ao verniz PU, cerca de 3 ordens de grandeza para os ensaios de 15 e 30 dias. Isso pode ser um indício de que a Pani-ADBS além de não auxiliar nas propriedades de barreira, pode ter contribuído para aumentar a porosidade do revestimento PU. O pigmento Pani-ADBS é uma combinação pouco polar, o que pode ter contribuído para diminuir a compatibilidade com o revestimento PU.

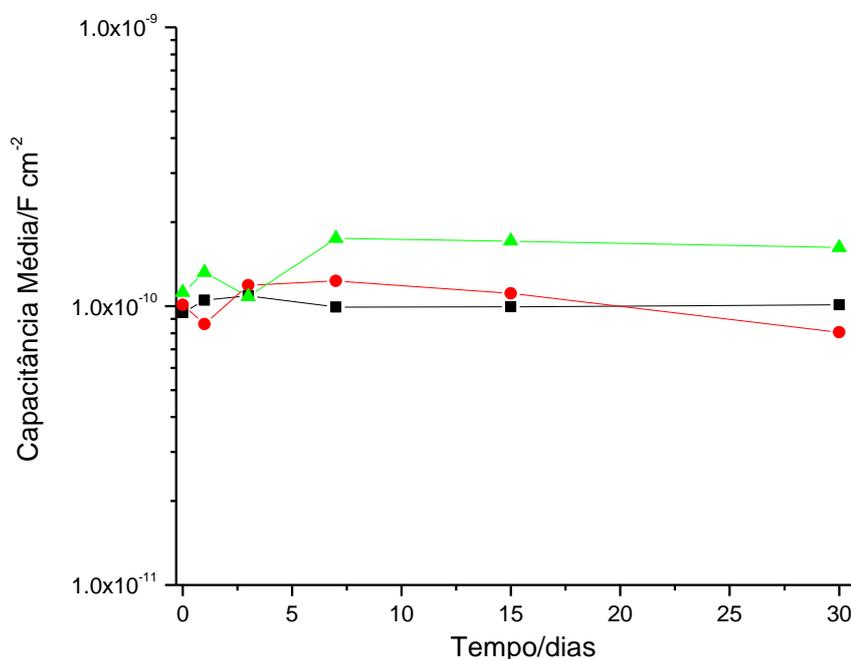
Conforme a Tabela A.19 (em anexo) se observa, para o ensaio de 30 dias, que não houve diferença significativa entre as médias das camadas modificadas e o verniz PU. Entretanto, para o ensaio de 15 dias da camada PU-Pani-ADBS-0,5% ( $3,06 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) foi encontrada uma média com diferença estatisticamente significativa em relação ao verniz PU ( $2,91 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Isso confirma a forte queda de resistência do PU-Pani-ADBS-0,5%. Baseado nesse resultado especula-se que o comportamento de queda siga a mesma tendência para o ensaio de 30 dias.

Em relação à concentração do pigmento, nota-se na Figura que embora o PU-Pani-ADBS-0,1% apresente praticamente uma resistência inferior ao do verniz, ele parece ter um comportamento de queda similar. Ao aumentar a concentração da Pani-ADBS para 0,5%, nota-se claramente, a partir do terceiro dia, uma drástica queda de resistência, evidenciando perdas nas suas propriedades de barreira contra o eletrólito. Ao final de 30 dias, essa queda de resistência chega a 2 ordens de grandeza em relação ao PU-Pani-ADBS-0,1% ( $9,81 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Entretanto, ao analisarmos a Tabela A.20 (em anexo), nota-se que apenas nos ensaios de 0, 1 e 15 dias houve diferença significativa entre as médias do PU-Pani-ADBS-0,1% e do PU-Pani-ADBS-0,5%. Isso reforça que o aumento da concentração da Pani-ADBS no revestimento PU contribui para aumentar as perdas de barreira contra o eletrólito. Ao final do ensaio de 30 dias, especula-se que as perdas das propriedades de barreiras sejam ainda maiores para o PU-Pani-ADBS-0,5%. Essa observação também está em acordo com os dados de  $E_{ca}$  (ver Tabela 4)

## b) Capacitância em função do tempo

A Figura 47 mostra a variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos PU, PU-Pani-ADBS-0,1% e PU-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.

Figura 47 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos (■) PU, (●) PU-Pani-ADBS-0,1% e (▲) PU-Pani-ADBS-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura, nos primeiros dias de experimento, uma ligeira subida nas capacitâncias dos revestimentos PU e PU-Pani-ADBS-0,5%, que corresponde ao processo inicial de absorção de água pelos defeitos.<sup>191</sup> Já para o revestimento PU-Pani-ADBS-0,1%, observou-se o oposto, uma diminuição da capacitância. Provavelmente, devido a menor permeação de água na camada em relação ao revestimento PU e PU-Pani-ADBS-0,5%. No geral, a partir do sétimo dia, todos os revestimentos tenderam a saturação de água no revestimento.

No decorrer dos ensaios de 7, 15 e 30 dias, observou-se que o maior valor de capacitância foi para o PU-Pani-ADBS-0,5% em relação ao PU. Isso sugere que o revestimento apresentou maior absorção de água em relação ao revestimento PU, resultando em maior inchamento da camada. O inchamento da camada geralmente forma novos caminhos para a passagem do eletrólito, resultando no aumento da constante dielétrica do revestimento.<sup>191</sup> Conforme a Tabela A.21 (em anexo) nota-se que houve uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos revestimentos PU-Pani-ADBS-0,5% e PU. Isso está em acordo com a suposição de que a Pani-ADBS-0,5% contribuiu para aumentar a constante dielétrica da camada.

Em relação às concentrações da Pani-ADBS, observa-se na Figura que a Pani-ADBS-0,1% contribuiu para diminuir ligeiramente a capacitância em relação a Pani-ADBS-0,5%, evitando um maior inchamento da camada. Isso sugere que a Pani-ADBS, em menor concentração, contribuiu menos para aumentar a constante dielétrica da camada PU.

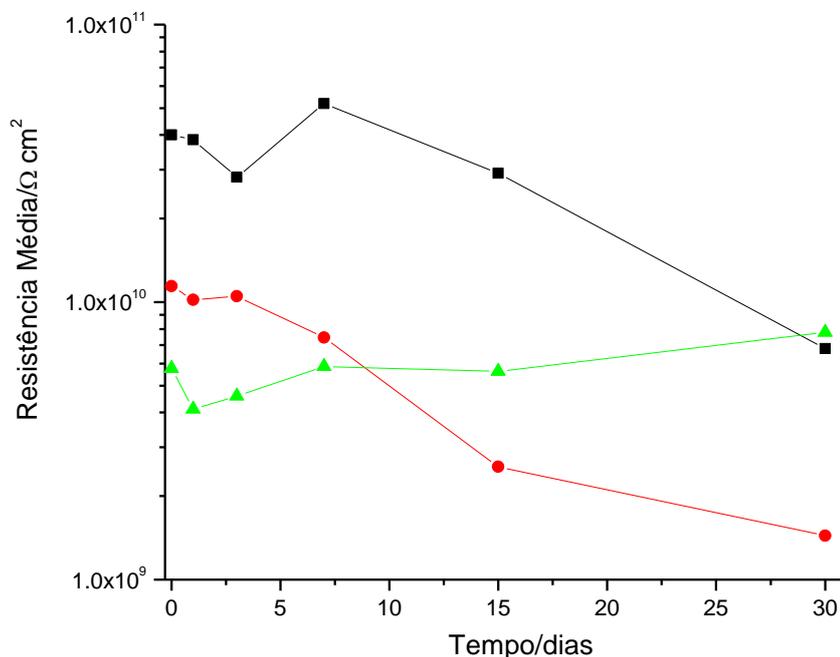
Analisando a Tabela A.22 (em anexo), nota-se que os valores de capacitância da Pani-ADBS-0,1% apresentaram uma diferença estatisticamente significativa para os ensaios 1, 7 e 30 dias. Isso reforça a ideia de menor permeação causada pela Pani-ADBS-0,1%, que resulta em menor inchamento da camada PU. Esse comportamento está em acordo com os resultados de potenciais de circuito aberto para os ensaios de  $E_{15}$  e  $E_{30}$ , que apresentaram maiores valores de  $E_{ca}$  (ou menos negativos) para o PU-Pani-ADBS-0,1% (ver Tabela 4).

### **3.5.3.4 Resistência e capacitância dos revestimentos PU e PU formulado com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em função do tempo**

#### **a) Resistência em função do tempo**

A Figura 48 mostra a variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos PU, PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, respectivamente, em contato com a solução de NaCl a 3,5% por 30 dias.

Figura 48 – Variação da resistência média em função do tempo para os revestimentos (■) PU, (●) PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e (▲) PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura que os valores iniciais de resistência (dia 0) para o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $1,14 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $5,76 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) foram menores do que a resistência do verniz PU ( $4,00 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Esse comportamento pode ser atribuído à própria natureza do revestimento. Analisando a Tabela 23, nota-se que as médias das camadas modificadas apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação ao PU, o que reforça menores valores de resistência em relação ao PU.

Nota-se na Figura que o valor inicial de resistência (dia 0) para o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $1,14 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) foi maior do que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $5,76 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) em uma ordem de grandeza. De acordo com a Tabela 2, o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentou uma espessura menor (107 μm) em relação ao PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (216,83 μm). Provavelmente, o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tenha contribuído para aumentar a resistência da camada. Essa ideia pode ser reforçada analisando a Tabela A.23, na qual se encontra uma diferença estatisticamente significativa entre as médias do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e o verniz PU.

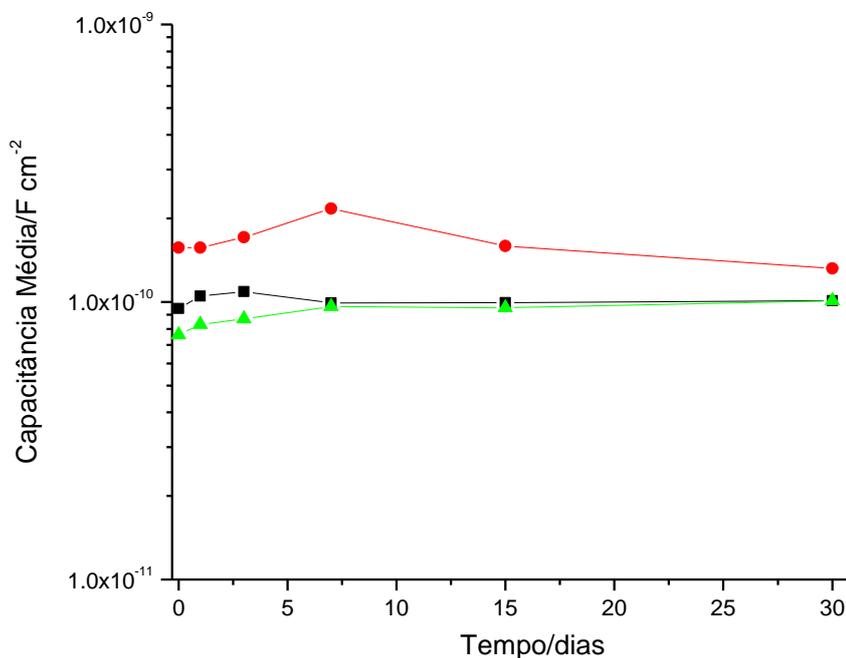
Nota-se na Figura que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentaram comportamentos opostos a partir do terceiro dia, quando comparadas ao PU. Enquanto o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% segue uma tendência de queda como observada para o verniz PU, o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% segue um comportamento praticamente crescente da resistência da camada até o final do ensaio de 30 dias. Para o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% é provável que os defeitos da camada tenham favorecido a penetração de água (ver Figura 43). O aumento da concentração da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 0,1 para 0,5% sugere contribuir ligeiramente para aumentar o efeito barreira do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $7,78 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) quando comparado com o PU ( $6,79 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). A microscopia do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (Figura 45b) está em acordo com esse resultado, pois não apresentou evidência de corrosão em relação ao verniz PU.

Analisando a Tabela A.23 (em anexo), nota-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% para o ensaio de 30 dias. Por essa razão, especula-se que o aumento da concentração de 0,1 para 0,5% do pigmento pode contribuir para melhorar as propriedades de barreira da camada PU.

#### b) Capacitância em função do tempo

A Figura 49 mostra a variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos PU, PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, respectivamente, em contato com a solução de NaCl a 3,5% por 30 dias.

Figura 49 – Variação da capacitância média em função do tempo para os revestimentos (■) PU, (●), PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e (▲) PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em contato com a solução de NaCl a 3,5% para 30 dias de ensaio.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura que a capacitância de todas as camadas seguiu uma tendência de subida nos primeiros três dias de ensaio. Esse comportamento pode ser atribuído à absorção de água, que provoca um inchamento da camada. Além disso, nota-se que a partir do terceiro dia, o comportamento da capacitância das camadas seguiu uma tendência à estabilização em relação à absorção de água.

Observa-se na Figura que o valor de capacitância de 15 dias para o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $1,59 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) foi ligeiramente maior do que o PU ( $9,95 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Isso sugere que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% sofreu um inchamento maior do que o verniz PU. Nota-se também que aumentando a concentração de pigmento para 0,5%, parece reduzir esse inchamento em relação ao verniz PU. Analisando os dados da Tabela A.25 (em anexo), nota-se para os ensaios de 0 e 3 dias que houve diferença estatisticamente significativa entre as médias do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em relação ao verniz PU. Isso reforça a ideia a respeito do menor inchamento do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. Em razão disso, pode-se especular para os ensaios de 15 e 30 dias, que o pigmento

Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% tenha contribuído ligeiramente para diminuir a permeação de água pelo revestimento, aumentando dessa forma o tempo de proteção do aço.

Em relação à concentração do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nota-se na Figura que todas as capacitâncias do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% foram menores do que as capacitâncias do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Isso sugere que o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (concentração de 0,5%, em massa) contribuiu para diminuir a absorção de água pelo revestimento PU. Observando os valores da Tabela A.26 (em anexo), nota-se que houve diferença estatisticamente significativa entre a camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e a camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% para os ensaios de 0, 1, 3 e 15 dias. Isso reforça a ideia de que o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% contribuiu para diminuir o valor de capacitância da camada PU. Baseado nisso, pode-se especular que ao final de 30 dias a capacitância da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% também é menor do que a capacitância do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Essa ideia também está em acordo com os resultados de  $E_{ca}$ , que estão mostrados na Tabela 4.

De forma geral, comparando a resistência do PU-Pani-ADBS-0,1% (ver Figura 46) com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (ver Figura 48), observa-se que as duas camadas apresentaram um comportamento de queda, sendo que essa queda foi menos acentuada para a camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $1,44 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) em relação ao PU-Pani-ADBS-0,1% ( $9,81 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Entretanto, essa hipótese não pode ser reforçada com os dados estatísticos (ver Tabela A.27, em anexo), pois não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias de 30 dias.

Comparando a resistência do PU-Pani-ADBS-0,5% (ver Figura 46) com a resistência do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (ver Figura 48) observa-se que o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% apresentou um comportamento crescente em sua resistência, enquanto o PU-Pani-ADBS-0,5% apresentou uma queda drástica em sua resistência, uma diferença de 3 ordens de grandeza menor em relação ao revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. Analisando a Tabela A.27, em anexo, nota-se que as médias de 15 e 30 dias apresentaram uma diferença estatisticamente significativa. Esse dado pode reforçar que o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contribuiu mais para aumentar a resistência da camada PU do que a Pani-ADBS.

Em termos de polaridade, nota-se que a combinação PU+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é mais favorável para aumentar o tempo de proteção do aço do que a combinação PU+Pani+ADBS. A Pani dopada com íons nitratos, juntamente com as nanopartículas, aumenta a polaridade da combinação e, por essa razão, torna-se mais compatível com o revestimento PU do que Pani+ADBS.

Comparando a capacitância do PU-Pani-ADBS-0,1% (ver Figura 47) com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (ver Figura 49), observa-se que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentou uma capacitância ligeiramente maior do que PU-Pani-ADBS-0,1% nos dias 15 e 30 dias. Isso correu, provavelmente, devido o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentar muitos defeitos (ver microscopia, Figura 43). Essa ideia não pode ser reforçada com os dados estatísticos, pois não houve diferença estatisticamente significativa entre suas médias (ver Tabela A.28, em anexo).

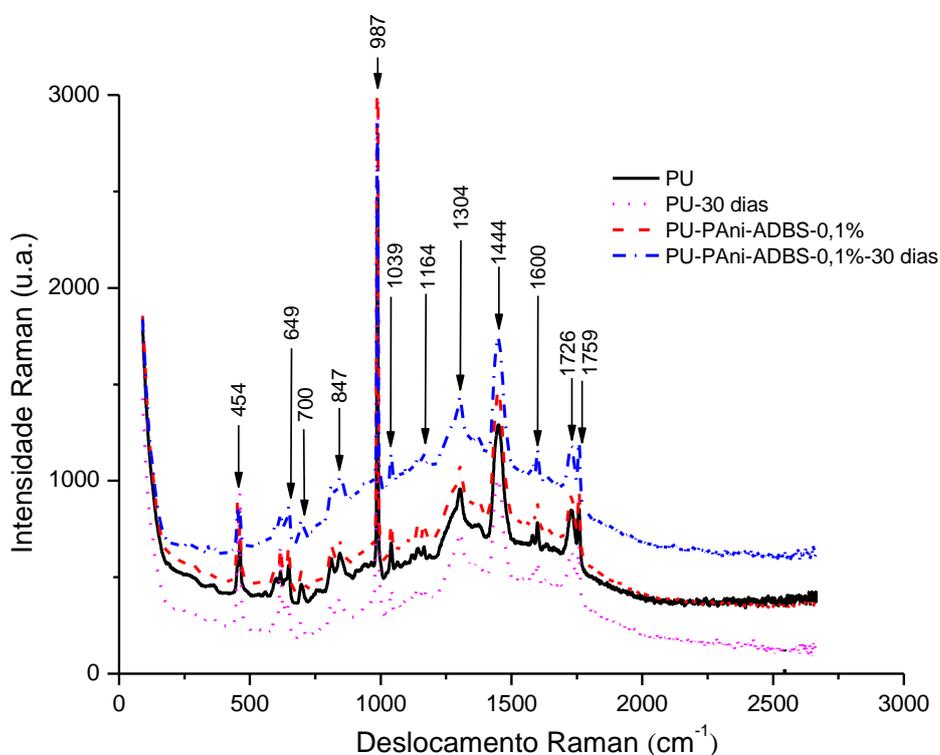
Comparando a capacitância do PU-Pani-ADBS-0,5% (ver Figura 47) com PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (ver Figura 49), observa-se que a capacitância do revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% foi ligeiramente menor do que PU-Pani-ADBS-0,5% nos dias 15 e 30 dias. Esse comportamento sugere que a combinação PU+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contribui menos para aumentar a constante dielétrica da camada PU.

Analisando os valores da Tabela A.28 (em anexo), nota-se que houve uma diferença estatisticamente significativa entre as médias de capacitância dos revestimentos PU-Pani-ADBS-0,5% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% para o ensaio de 15 dias. Isso reforça a ideia de menor inchamento da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%. Para o ensaio de 30 dias, especula-se que o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $1,01 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) tenha apresentado também menor inchamento em relação ao PU-Pani-ADBS-0,5% ( $1,62 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

### 3.5.3.5 Espectroscopia Raman do revestimento PU

A Figura 50 mostra os espectros Raman para os revestimentos PU e PU-Pani-ADBS-0,1% antes e após os ensaios na CNS. As atribuições dos picos bem como suas referências são mostradas no apêndice deste trabalho.

Figura 50 – Espectros Raman para os revestimentos PU e PU-Pani-ADBS-0,1% antes e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.



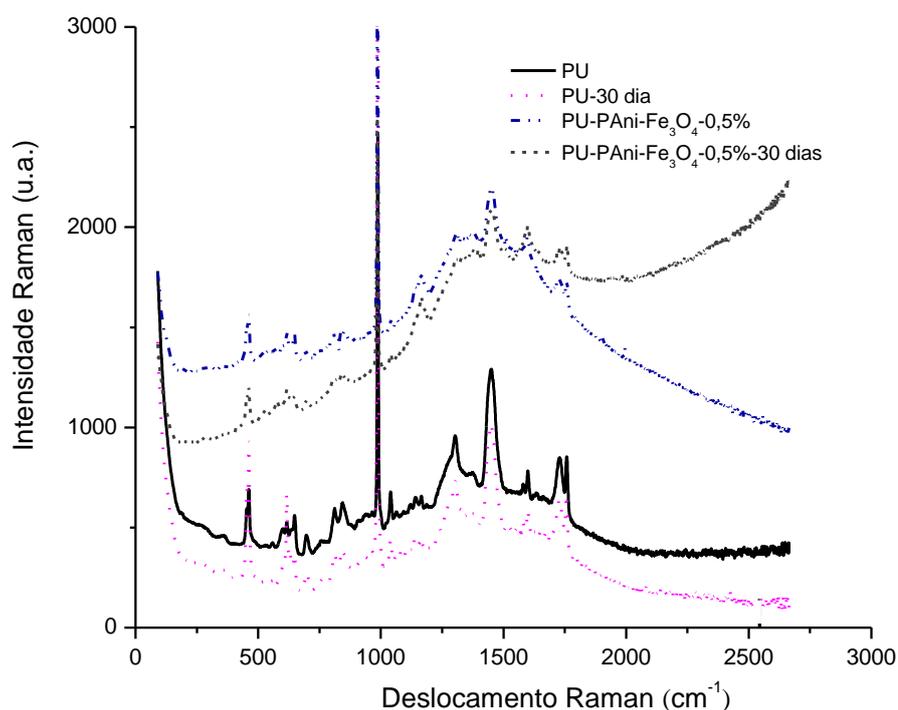
Fonte: Elaboração Própria.

Apesar do espectro Raman não revelar nenhum modo que possa ser atribuído a alguma modificação química no revestimento PU contendo Pani-ADBS e no PU, livre de pigmento, observou-se a presença de fluorescência na região localizada entre  $800\text{ cm}^{-1}$ – $1800\text{ cm}^{-1}$ . Isso talvez seja devido à composição do revestimento, pois existem diversos aditivos que podem ter favorecido essa fluorescência.

Os picos do pigmento Pani-ADBS no verniz PU também não foram observados. Provavelmente, por causa da sobreposição dos picos do pigmento Pani-ADBS pelos picos do verniz PU.

A Figura 51 mostra os espectros Raman para o PU e PU-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes e após os ensaios na CNS.

Figura 51 – Espectros Raman para os revestimentos PU e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes dos ensaios e após o envelhecimento de 30 dias na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Apesar do espectro Raman não revelar nenhum modo que possa ser atribuído a alguma modificação química no verniz PU nem do revestimento PU contendo Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, observou-se a presença de fluorescência na região entre 800 cm<sup>-1</sup>–1800 cm<sup>-1</sup>. A fluorescência foi maior para o revestimento contendo PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% quando comparado ao verniz PU, uma vez que o seu efeito se estendeu até o limite de frequência do espectro. É provável que as partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tenha aumentado a fluorescência no PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% em relação ao revestimento PU. Em relação ao PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%-30 dias, a fluorescência que ocorreu a partir de 2000 cm<sup>-1</sup> pode ser um indício de modificação superficial do revestimento, devido à agressividade do meio.

### 3.5.4 Comparação do Revestimento Ep com o PU

#### - Ep versus PU

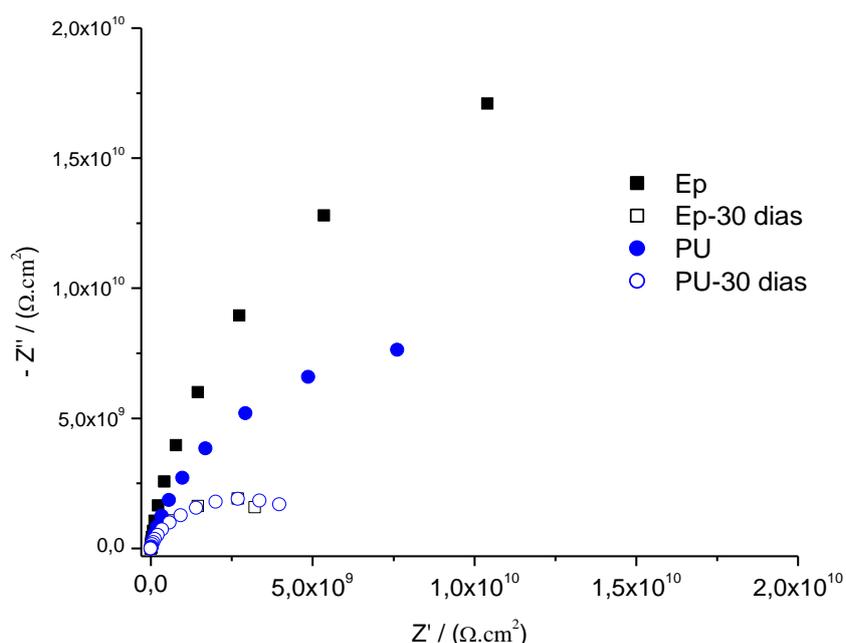
Comparando a fotografia do Ep (Figura 19b) com a do PU (Figura 36b), observa-se maior degradação da camada Ep em relação ao PU. As placas revestidas com Ep apresentaram várias manchas de corrosão, enquanto o PU mostrou-se pontos pretos referentes a indícios de corrosão. Essas manchas também foram maiores quando comparadas as respectivas microscopias (Figuras 20b e 37b). A princípio, o revestimento PU sugere maior proteção do aço carbono do que o Ep. Isso acontece provavelmente devido a natureza química do PU, que é mais polar do que o Ep.<sup>106</sup> Maior quantidade de sítios polares pode oferecer maior possibilidade de ligação química entre o revestimento e o aço.<sup>106</sup>

Analisando os dados de potenciais de circuito aberto (ver Tabelas 3 e 4) também foram observadas evidências de que o verniz PU é mais resistente à corrosão do que o verniz Ep. Em termos de potencial, os dois revestimentos apresentaram potenciais idênticos. Entretanto, nota-se que a variação de potencial do Ep (0,192 V) foi maior do que a variação do PU (0,065 V) para o ensaio de 15 dias. Essa variação continua crescente para o ensaio de 30 dias, uma vez que o verniz Ep apresentou uma variação de 0,213 V contra 0,148 V do PU.

Em relação aos resultados de EIE, observa-se para o verniz Ep uma queda na resistência por cerca de uma ordem de grandeza para o ensaio de 15 dias, e de duas ordens de grandeza ao final do ensaio. Para o verniz PU, os valores de resistência sofreram menores quedas em relação ao Ep. Para o ensaio de 15 dias a queda de resistência foi de  $4,00 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $2,91 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , e de uma ordem de grandeza ao final do ensaio. Discussão similar pode ser feita pelos dados de capacitância. O verniz Ep sofreu maiores aumentos de capacitância (ou maior inchamento da camada) para os ensaios de 15 e 30 dias em relação ao PU. A capacitância do Ep apresentou um forte aumento em 15 dias (74,40%) e um moderado aumento em 30 dias de ensaio (40,64%), enquanto a capacitância do PU aumentou levemente (4,96%) em 15 dias e 6,54% em 30 dias.

A Figura 52 mostra os diagramas de Nyquist para uma placa representativa do verniz Ep e do PU, antes e após 30 dias de ensaio na câmara de névoa salina (CNS).

Figura 52 – Diagramas de Nyquist para uma placa representativa do verniz Ep e do PU, antes e após 30 dias de ensaio na CNS.

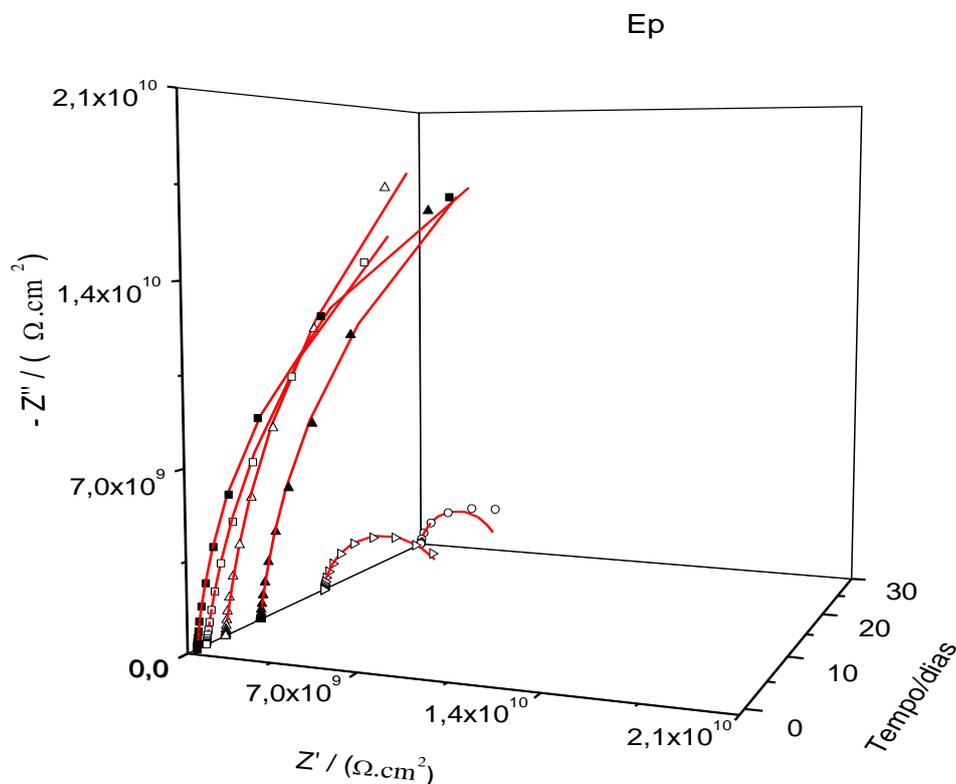


Fonte: Elaboração Própria.

De modo geral, observa-se nos diagramas que embora o verniz Ep tenha apresentado maior resistência elétrica à corrosão do que o verniz PU, ele sofreu maior queda de resistência ao final do ensaio de 30 dias. Para o verniz Ep, a resistência antes do ensaio na CNS foi de  $4,23 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  e de  $3,62 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para 30 dias. Enquanto para o verniz PU, o valor de resistência antes do ensaio na CNS foi de  $1,93 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  e de  $5,29 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para o ensaio de 30 dias, Isso é um indicativo de que a natureza do revestimento mais polar do verniz PU protege mais o aço contra a corrosão do que o verniz Ep, que é menos polar.

A Figura 53 mostra os diagramas de Nyquist de uma placa representativa das 6 placas utilizadas no ensaio para o verniz Ep com seus respectivos ajustes teóricos. Os diferentes símbolos representam os gráficos nos ensaios de 0, 1, 3, 7, 15 e 30 dias, enquanto a linha, em vermelha, representa o ajuste teórico de cada ensaio.

Figura 53 – Diagramas de Nyquist para uma placa representativa do verniz Ep durante 30 dias de ensaio na CNS, com seus respectivos ajustes teóricos.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se nos diagramas, de forma geral, uma tendência de queda na resistência elétrica do verniz Ep ao longo do tempo. Essa queda é mais acentuada para os ensaios de 15 ( $6,10 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e 30 dias ( $3,62 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), quando comparado com o ensaio do dia 0 ( $4,23 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Os ajustes teóricos em cada ensaio revelam que o circuito elétrico adotado confere boa concordância com os resultados experimentais.

### - Ep-Pani-ADBS vs PU-Pani-ADBS

Comparando a fotografia do Ep-Pani-ADBS-0,1% (Figura 22) com a fotografia do PU-Pani-ADBS-0,1% (Figura 38), nota-se que houve menor incidência de corrosão para a placa revestida com Ep-Pani-ADBS-0,1%. Isso também pode ser notado pelas respectivas imagens de microscopia (Figuras 23 e 39). É provável que a Pani-ADBS tenha contribuído para aumentar o tempo de proteção do aço revestido com Ep.

Comparando a fotografia do Ep-Pani-ADBS-0,5% (Figura 24) com a fotografia PU-Pani-ADBS-0,5% (Figura 40), nota-se também que houve menor incidência de corrosão para a placa revestida com Ep-Pani-ADBS-0,5%. No entanto, as respectivas imagens de microscopia (Figuras 25 e 41) não confirmaram essa observação, uma vez que não foi revelado nenhum indício de corrosão.

No geral, as fotografias dos revestimentos Ep e PU sugerem que a melhor aparência (menor quantidade de mancha) foi para aqueles revestimentos contendo a Pani-ADBS em maior concentração (comparar as Figuras 24 e 40 com as Figuras 22 e 38). Isso também pode ser visto nas imagens de microscopia óptica quando se compara as Figuras 25 e 41 com as Figuras 23 e 39.

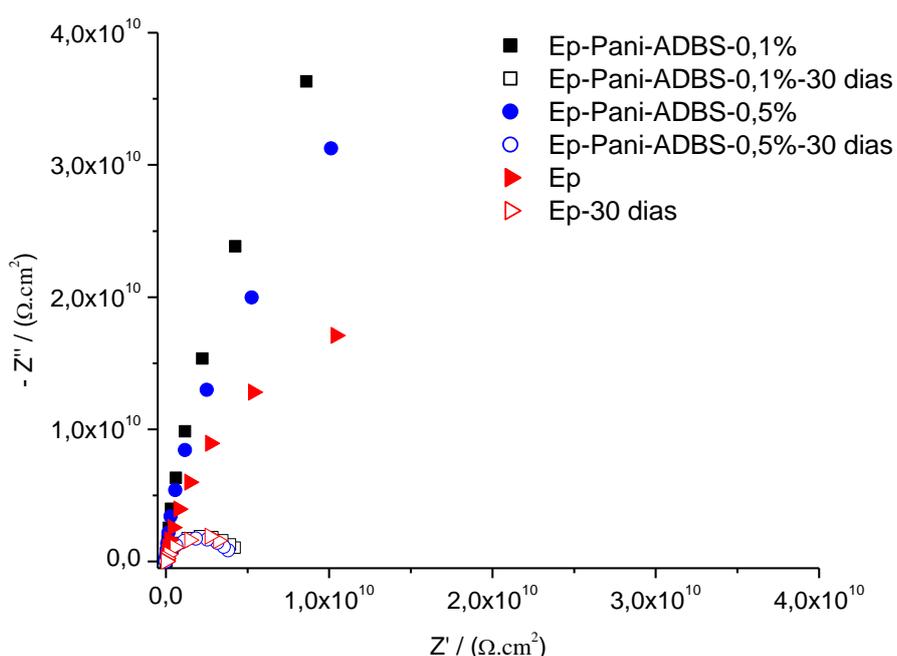
Observa-se nas Tabelas 3 e 4 que o  $E_0$  do Ep-Pani-ADBS-0,1% (0,208 V) e do PU-Pani-ADBS-0,1% (0,243 V) são maiores do que os valores dos potenciais dos seus respectivos vernizes (0,180 V, para ambos). Nota-se também que o potencial foi maior para o PU-Pani-ADBS-0,1% (16,83%) em relação ao Ep-Pani-ADBS-0,1%. Discussão similar pode ser feita quando o Ep-Pani-ADBS-0,5% é comparado com PU-Pani-ADBS-0,5%. O  $E_0$  do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,5% (0,190 V) e do PU-Pani-ADBS-0,5% (0,270 V) são maiores do que os potenciais dos seus respectivos vernizes (0,180 V, para ambos). Nota-se também que o potencial foi maior para o PU-Pani-ADBS-0,5% (42,11%) em relação ao Ep-Pani-ADBS-0,5%. Entretanto, não foi encontrada uma explicação simples para essa hipótese. É provável que o pigmento Pani-ADBS tenha contribuído para aumentar o potencial da camada. Mas, por outro lado, o potencial poderia ser menor se o pigmento contribuir para aumentar os defeitos da camada. Essa hipótese pode ser reforçada quando se observa que o potencial  $E_{30}$  do verniz PU (0,032 V) foi maior do que o Ep (-0,033 V)

Para o ensaio de 15 dias, nota-se uma variação drástica do potencial do revestimento PU-Pani-ADBS-0,1% (0,386 V) comparada com a variação de potencial do Ep-Pani-ADBS-0,1% (0,019 V). Essa variação ainda é maior para o ensaio de 30 dias, alcançando um valor negativo de potencial (-0,313 V). De forma semelhante, nota-se que houve uma variação drástica do potencial do PU-Pani-ADBS-0,5% (0,561 V) comparada à variação de potencial do Ep-Pani-ADBS-0,5% (0,031 V), atingindo ao final de 30 dias, valores mais negativos de potencial (-0,410 V). Esses resultados sugerem que Pani-ADBS é menos compatível com o PU do que Ep.

De forma análoga aos resultados de  $E_{ca}$ , os resultados de impedância também revelaram que após a adição do pigmento Pani-ADBS ao revestimento Ep, suas respectivas resistências foram maiores, cerca de uma ordem de grandeza em relação ao verniz Ep ( $8,00 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Isso pode ser uma evidência de que o pigmento Pani-ADBS induziu esse aumento de resistência na camada Ep.

A Figura 54 mostra os diagramas de Nyquist, para uma placa representativa do verniz Ep, Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5% antes e após 30 dias de ensaio na CNS.

Figura 54 – Diagramas de Nyquist, para uma placa representativa do verniz Ep, Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5% antes e após 30 dias de ensaio na CNS.

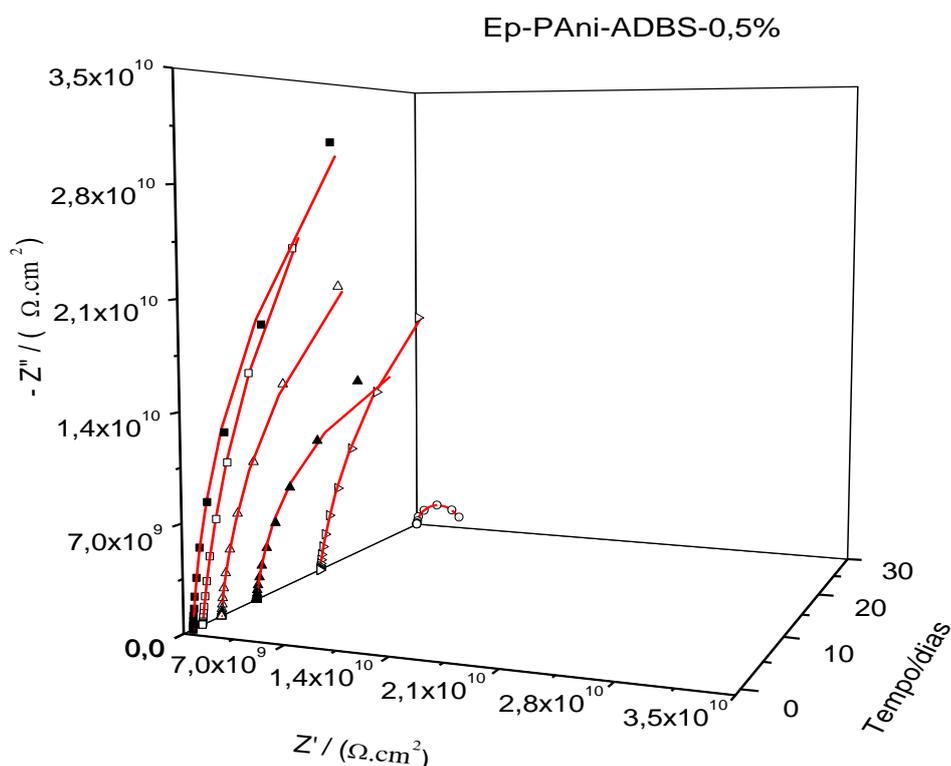


Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se nos diagramas que a Pani-ADBS provavelmente contribuiu para aumentar a resistência elétrica da camada Ep antes e após o ensaio de 30 dias na CNS, quando se compara com o verniz Ep

Considerando os valores de resistência média (antes do ensaio na CNS), essa contribuição parece ainda maior para o Ep contendo a Pani-ADBS na concentração de 0,5%, em massa, ( $1,97 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) contra uma resistência de  $1,60 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$  para o Ep-Pani-ADBS-0,1%. A Figura 55 mostra o gráfico de Nyquist de uma placa representativa das 6 placas utilizadas no ensaio para o revestimento Ep-Pani-ADBS-0,5%.

Figura 55 – Diagramas de Nyquist para uma placa representativa do Ep-Pani-ADBS-0,5% durante 30 dias de ensaio na CNS, com seus respectivos ajustes teóricos.



Fonte: Elaboração Própria.

Por outro lado, observa-se ainda que o revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% apresentou maior resistência à corrosão, em média, do que o Ep-Pani-ADBS-0,5% ( $2,44 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) contra uma resistência de  $3,95 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para o revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% ao final de 30 dias.

No caso do revestimento PU, os resultados de impedância revelaram que o pigmento Pani-ADBS não foi suficiente para provocar um aumento na resistência da camada. Entretanto, os resultados de  $E_{ca}$  revelaram que o pigmento Pani-ADBS contribuiu para aumentar o potencial de circuito aberto. Uma explicação para essa aparente contradição nos resultados seria que a técnica de impedância eletroquímica é uma técnica mais sensível que o  $E_{ca}$ , e, por essa razão, é capaz de detectar qualquer variação elétrica na camada.

Analisando os gráficos de resistência do Ep-Pani-ADBS-0,1% (Figura 30) e PU-Pani-ADBS-0,1% (Figura 46), nota-se um comportamento de queda similar entre as duas camadas. Para o Ep-Pani-ADBS-0,1%, observou-se que durante todos os ensaios o PU-Pani-ADBS-0,1% apresentou as maiores resistências. Ao final de 30 dias, a resistência do Ep-Pani-ADBS-0,1% foi de  $3,95 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , enquanto para o PU-Pani-ADBS-0,1% foi de  $9,81 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Discussão similar pode ser feita com os valores de resistência do Ep-Pani-ADBS-0,5% quando comparados aos valores do PU-Pani-ADBS-0,5%. Nota-se que os valores de resistência para o ensaio de 30 dias do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,5% ( $2,44 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) também foi maior do que o PU-Pani-ADBS-0,5%, por cerca de 3 ordens de grandeza.

Analisando os gráficos de capacitância do Ep-Pani-ADBS-0,1% (Figura 31) e PU-Pani-ADBS-0,1% (Figura 47), nota-se que a capacitância do revestimento Ep-Pani-ADBS-0,1% sofreu maior oscilação durante todo o ensaio, enquanto a capacitância do PU-Pani-ADBS-0,1% apresentou maior estabilidade. Ao final de 30 dias, nota-se que a capacitância do Ep-Pani-ADBS-0,1% foi de  $7,14 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , enquanto a do PU-Pani-ADBS-0,1% foi de  $8,06 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Discussão similar pode ser feita com os valores de capacitância do Ep-Pani-ADBS-0,5% quando comparados aos valores do PU-Pani-ADBS-0,5%. Nota-se que os valores de capacitância de 30 dias do Ep-Pani-ADBS-0,5% ( $8,10 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) foi menor do que PU-Pani-ADBS-0,5% ( $1,62 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

De forma geral, esses resultados podem ser indícios fortes do que a Pani-ADBS é uma combinação mais compatível com o revestimento Ep do que no PU. A maior resistência do Ep-Pani-ADBS juntamente com a menor capacitância (menor inchamento da camada) pode ser resultado da maior compatibilidade da Pani-ADBS com o Ep. Dessa forma, o pigmento Pani-ADBS pode ter contribuído para aumentar as propriedades de barreira do revestimento Ep.

### - Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> versus PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Comparando a fotografia do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 26) com a fotografia do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 42), nota-se melhor aspecto visual para o revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, pois não se notam presença de bolha e nem de pontos pretos referentes ao processo de corrosão. Ao comparar a microscopia do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 27) com a do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 43) pode-se fazer a mesma conclusão.

Considerando os valores de  $E_{ca}$  mostrados nas Tabelas 3 e 4, nota-se que o valor de  $E_0$  para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (0,222 V) é maior do que o valor do verniz Ep (0,180 V), enquanto o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresenta um valor de potencial menor (0,157 V) em relação ao seu verniz (0,180 V). Na verdade, não foi encontrada uma explicação simples para esse resultado de maior potencial no tempo zero. A princípio poderia ser atribuída à menor quantidade de defeitos apresentados pela camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% em relação ao PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (comparar as microscopias das Figuras 27a e 43a).

Após os ensaios de 15 e 30 dias, nota-se que os valores de potenciais de circuito aberto foram similares para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Todos os resultados foram negativos ao final de 30 dias (na ordem de – 300 mV). Para o revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% sugere-se que os defeitos da camada tenham contribuído para queda de potencial. Já para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% pode-se sugerir que, em termos de polaridade, houve menor compatibilidade do pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com o revestimento Ep.

Comparando o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% com o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, nota-se pelas fotografias (Figuras 28 e 44) que ambos os revestimentos apresentaram manchas de corrosão similares. Nota-se ainda a presença de uma bolha no revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (ver indicação da seta na Figura 44). Entretanto não se pode afirmar pelas fotografias quem protegeu mais (ou menos) o aço carbono. Isso pode ser reforçado observando as imagens de microscopia óptica das duas camadas (Figuras 29 e 45), as quais não apresentaram nenhum indício de corrosão.

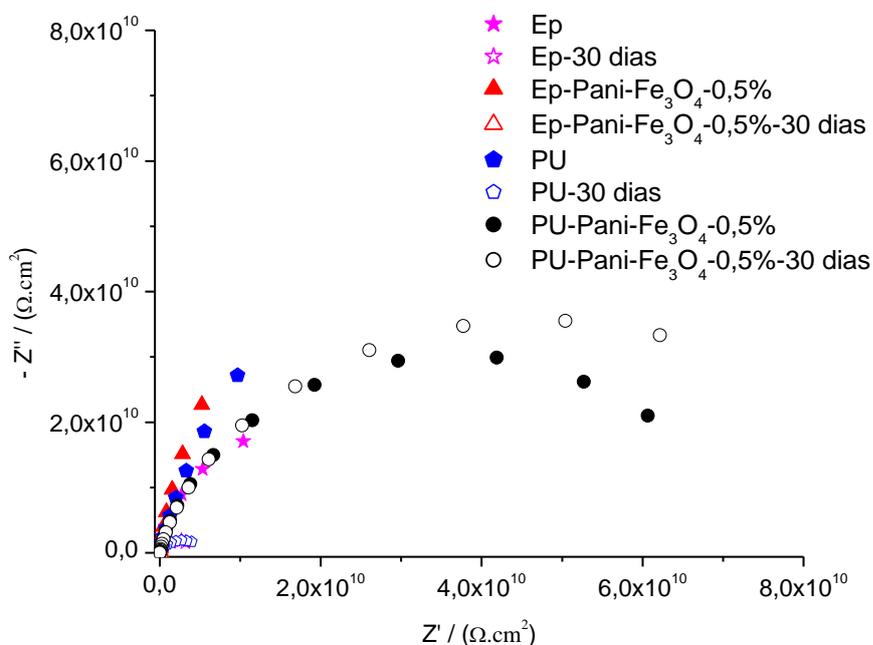
Considerando os valores de  $E_{ca}$  mostrados nas Tabelas 3 e 4, nota-se que o valor de  $E_0$  para o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (0,238 V) é maior do que o valor do verniz Ep (0,180 V), enquanto o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (0,134 V) apresentou um potencial menor em relação ao seu verniz (0,180 V). Não foi encontrada uma explicação simples para esse comportamento. É provável que o pigmento tenha induzido esse aumento de resistência. Mas o aumento de pigmento também pode contribuir para aumentar os defeitos da camada, o que favorece a permeação do eletrólito. Essa hipótese é reforçada pela análise dos potenciais dos vernizes para o ensaio de 30 dias. Observa-se que nesse mesmo período, o verniz PU (0,032 V) ofereceu maior bloqueio ao eletrólito do que o verniz Ep (-0,033 V).

Nota-se para o ensaio de 15 dias, que embora o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (0,008 V) apresente um potencial ligeiramente menor do que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (0,051 V), ao final do ensaio de 30 dias, ele apresenta uma queda drástica no seu valor de potencial (-0,345 V) em relação ao PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% (-0,188 V). É provável que o aumento da concentração da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (que também aumenta sua polaridade) contribua para aumentar a porosidade da camada, o que permite maior passagem de água.

Analisando os gráficos de resistência do revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 32) e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 48), nota-se que até 15 dias de ensaio o Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% apresentou uma queda menor de resistência em relação ao PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Entretanto, ao final de 30 dias, ele sofreu uma queda de duas ordens de grandeza em relação ao PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $1,44 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Aumentando a concentração de pigmento, a queda de resistência do revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% também é de duas ordens de grandeza em relação ao revestimento PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $7,78 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

A Figura 56 mostra os diagramas de Nyquist, para uma placa representativa do verniz Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, verniz PU, PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes e após 30 dias de ensaio na CNS.

Figura 56 – Diagramas de Nyquist, para uma placa representativa do verniz Ep, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%, Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%, verniz PU, PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% antes e após 30 dias de ensaio na CNS.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se nos diagramas que antes do ensaio na CNS a resistência à corrosão do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $1,74 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) é maior do que resistência à corrosão do que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $6,83 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Entretanto, observa-se que houve uma queda drástica na resistência da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $9,39 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), cerca de 5 ordens de grandeza quando comparado com o valor de resistência antes do ensaio na CNS. Ao contrário do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% que apresentou uma resistência da mesma ordem de grandeza e um pouco maior ( $8,70 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) em comparação com o valor de resistência antes do ensaio na CNS. Isso pode ser um indício de que o pigmento Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contribuiu para aumentar a porosidade da camada Ep, revelando, portanto, sua incompatibilidade com a camada Ep.

Analisando os gráficos de capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 33) e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% (Figura 49), observa-se que a capacitância do revestimento Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% sofreu maior oscilação do que o PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1%. Ao final de 30 dias, nota-se que a capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $6,73 \times 10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) foi menor do que PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,1% ( $1,32 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Essa oscilação ainda é maior quando se aumenta a concentração de Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo que a capacitância do Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $1,07 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) foi ligeiramente maior do que a capacitância do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5% ( $1,01 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Essa oscilação sugere que os íons nitratos e as nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contribuem para aumentar a constante dielétrica da camada Ep, que pode resultar em maior inchamento da camada.

De forma geral, esses resultados sugerem que a combinação PU+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é mais favorável a proteção do aço do que a combinação Ep+Pani+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A existência de polaridade semelhante entre o pigmento e o revestimento pode contribuir para aumentar a compatibilidade entre eles. Isto pode resultar em uma camada menos porosa, além de reduzir o seu inchamento.

## 4 Conclusão

A utilização de baixas concentrações da Pani nos revestimentos Ep e PU pode ser um possível caminho para reduzir o uso de pigmentos inorgânicos ou inibidores tóxicos (ou até mesmo substituí-los) na fabricação de tinta industrial.

Existe evidência de que a Pani-ADBS adicionada ao revestimento Ep, na concentração de 0,1%, resulta em melhor proteção do aço ao final do ensaio de 30 dias. O indicativo pode ser visto pela maior resistência ( $3,95 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e menor capacitância ( $7,14 \times 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$ ). Conclusão similar também pode ser feita com o revestimento PU, uma vez que ele apresentou maior resistência ( $9,81 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e menor capacitância ( $8,06 \times 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$ ). Essa evidência também foi observada pelos resultados de  $E_{ca}$ .

De modo geral, os resultados eletroquímicos revelaram que o pigmento Pani-ADBS é mais compatível com o revestimento Ep do que com o revestimento PU, e o pigmento Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é mais compatível com o revestimento PU do que com o revestimento Ep.

O mecanismo de proteção do aço utilizando Pani-ADBS e Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como pigmento em Ep e PU ainda carece de mais estudos, mas neste trabalho foram observadas algumas evidências de como o polímero atua na proteção de corrosão. Os resultados de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica sugerem que o mecanismo de proteção pode ser explicado por barreira física e em termos de polaridade entre pigmento e matriz, pois revelaram o aumento da resistência à corrosão do aço SAE 1006.

O revestimento por si só já atua como barreira física contra o eletrólito. Aliado a isso, parece existir também um efeito do pigmento que está relacionado com sua polaridade e a polaridade da matriz. Observa-se que a combinação Pani+ADBS é menos polar que a combinação Pani+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Isso ocorre porque a Pani-ADBS é a Pani dopada com ADBS e a Pani- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é um composto de nanopartículas com Pani dopada com íon nitrato.

Assim, a combinação matriz menos polar - pigmento menos polar parece ser melhor (Ep-Pani-ADBS). E um pigmento mais polar na matriz menos polar resulta em desempenho um pouco inferior (Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A matriz mais polar (PU) deu um rendimento inferior com o pigmento menos polar (Pani-ADBS) do que com o pigmento mais polar (Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Isto pode estar relacionado com a permeabilidade à água nos poros do material (ainda um efeito de barreira). Por outro lado, a Pani é uma base, o que faz com que a quantidade de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> livres seja menor no meio contendo o pigmento e, portanto, desloca o potencial de equilíbrio da reação catódica (redução de oxigênio) para mais negativo, deslocando o potencial de corrosão para valores mais negativos.

De forma geral, observou-se pelas fotografias uma tendência à corrosão do aço após o encerramento dos ensaios na CNS. Os indícios de corrosão menos acentuada foram observados para o revestimento Ep e PU com maior concentração da Pani-ADBS. Isso também foi observado pela imagem de microscopia óptica.

Observou-se nas microscopias ópticas dos revestimentos Ep e PU formulados com Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que a agitação mecânica foi suficiente para obter uma boa dispersão dos pigmentos por toda camada, atendendo, assim, a um requisito importante no combate à corrosão. As imagens de microscopia óptica das placas permitiram ainda detectar falhas e irregularidades nos revestimentos antes e após os testes de corrosão acelerada.

Os valores de potenciais de circuito aberto no tempo  $t = 0$  indicam que a presença da Pani torna os potenciais mais positivos, em geral. No caso do revestimento Ep, tanto com Pani-ADBS quanto com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, os potenciais são mais positivos. No caso do revestimento PU, somente com Pani-ADBS os potenciais são mais positivos, sendo menores com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ao final de 30 dias, todos os potenciais do revestimento PU contendo Pani são menores do que seu verniz. No caso do revestimento Ep contendo Pani-ADBS, o potencial é menos negativo ao final de 30 dias, enquanto com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é mais negativo.

Os valores de resistência (impedância eletroquímica) em geral decrescem com o tempo. O revestimento Ep protege mais com Pani-ADBS, e com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o comportamento é mais complexo e “indefinido”. O revestimento PU com Pani em geral é menos efetivo. Com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não é tão efetivo quanto com Pani-ADBS.

Os valores de capacitância (impedância eletroquímica) em geral aumentam com o tempo. As capacitâncias em revestimentos Ep são menores com Pani-ADBS e maiores com Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Já nos revestimentos PU o comportamento é mais complexo e “indefinido”. Em PU existe uma estabilidade maior nas capacitâncias, e bem próximas do seu verniz.

As medidas de espectroscopia Raman permitiram detectar modo do pigmento e sinais de fluorescência. Este efeito pode estar ligado às partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e à degradação do revestimento, como no caso do PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0,5%-30 dias.

Observa-se ainda que todos os espectros dos vernizes Ep e PU sofreram um aumento no sinal na região entre 1000 cm<sup>-1</sup> e 2000 cm<sup>-1</sup>. Isso se deve, de modo geral, aos aditivos dos vernizes e à absorção de radiação do pigmento bem próximo ao comprimento de onda do laser utilizado nas medidas, que podem resultar no efeito de fluorescência.

## 5 Perspectivas

- Testar outros métodos de aplicação da pasta de forma que proporcione uma espessura mais uniforme do revestimento.
- Avaliar a influência do tamanho do pigmento disperso no verniz.
- Investigar os vernizes Ep e PU com Pani na forma base esmeraldina (Pani-BE).
- Realizar os mesmos testes com o pigmento Pani-ADBS disponível comercialmente.
- Investigar a influência da condutividade da Pani, em meio neutro e ácido, na proteção do aço carbono SAE 1006.
- Investigar o desempenho dos revestimentos em atmosfera marinha (ensaio de campo) para fins de comparação com o ensaio de névoa salina.
- Avaliar o desempenho do revestimento PU sem a presença de bolhas, desenvolvendo, para isso, uma aparelhagem de preparo de tinta com um agitador mecânico acoplado ao sistema de vácuo.
- Estudar as tintas formuladas em meio desareado, borbulhando a solução com o gás nitrogênio, a fim de observar o efeito do oxigênio no comportamento da camada.
- Realizar testes mecânicos (adesão, por exemplo) do revestimento aplicado ao aço carbono.
- Influência da concentração do carbono na oxidação do aço carbono SAE 1006.

## Referências

- 1 BACON, R.C.; SMITH, J.J.; RUGG, F.M. **Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals.** *Industrial and Engineering Chemistry.* v. 40, p. 161–167, 1948.
- 2 AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. **Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals.** *Progress in Organic Coatings.* v. 26, p. 1–28, 1995.
- 3 BLUSTEIN, G.; DI SARLI, A.R.; JAÉN, J.A.; ROMAGNOLI, R.; DEL AMO, B. **Study of iron benzoate as a novel steel corrosion inhibitor pigment for protective paint films.** *Corrosion Science.* v. 49, p. 4202–4231, 2007.
- 4 PORTELLA, K.F.; GARCIA, C.M.; VERGÉS, G.R.; JOUKOSKI, A.; FREIRE, K.R.R.; CORRÊA, A.P. **Desempenho Físico-Químico de Metais e Estruturas de Concreto de Redes de Distribuição de Energia: Estudo de Caso na Região de Manaus.** *Química Nova.* v. 29, n. 4, p. 724–734, 2006.
- 5 REVISTA DE CORROSÃO & PROTEÇÃO. Rio de Janeiro-RJ: Aporte Editorial. N. 48, ano 10, jul./set. 2013.
- 6 KITTEL, J.; CELATI, N.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. **New methods for the study of organic coatings by EIS New insights into attached and free films.** *Progress in Organic Coatings.* v. 41, p. 93–98, 2001.
- 7 NUNES, L.P.; LOBO, A.C.O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 1998.
- 8 AD-TECH CO., LTD., GRUPO (KR) SAMHWA PAINTS IND. CO., LTD., ANSAN (KR). HA, J.M.; HWANG, S.N.; PARK, J.W.; CHOI, W.J.; SONG, H.S.; KIM, S.K.; PARK, J.G.; LEE, Y.H.; PARK, Y.S.; Park, H.S. **Anti-Corrosion Paint for Steel with Polyaniline.** US 006756123 B2, 3 Set. 2002, 29 Jun. 2004.
- 9 ARMELIN, E.; OLIVER, R.; LIESA, F.; IRIBARREN, J.I.; ESTRANY, F.; ALEMÁN, C. **Marine paint fomulations: Conducting polymers as anticorrosive additives.** *Progress in Organic Coatings.* v. 59, p. 46–52, 2007.
- 10 SAKHRI, A.; PERRIN, F.X.; ARAGON, E.; LAMOURIC, S.; BENABOURA, A. **Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments.** *Corrosion Science.* v. 52, p. 901–909, 2010.
- 11 RIAZ, U.; NWAHOA, C.; ASHRAF, S.M. **Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers.** *Progress in Organic Coatings.* v. 77, p 743–756, 2014.

- 
- 12 KERA, N.H.; BHAUMIK, M.; BALLAV, N.; PILLAY, K.; RAY, S.S. MAITY, A. **Selective removal of Cr(VI) from aqueous solution by polypyrrole/2,5-diaminobenzene sulfonic acid composite.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 476, p. 144–157, 2016.
- 13 DOMINIS, A.J.; SPINKS, G.M.; WALLACE, G.G.; **Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel.** *Progress in Organic Coatings.* v. 48, p. 43–49, 2003.
- 14 BALDISSERA, A.F.; FERREIRA, C.A. **Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals.** *Progress in Organic Coatings.* v. 75, p. 241–247, 2012.
- 15 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., ALLENTOWN, PA.; MCANDREW, T.P.; GILICINSKI, A.G.; ROBESON, L.M. **Protecting carbon steel from corrosion with nonconducting poly(aniline),** US5441772 (1995), 29 Set. 1993, 15 Agost. 1995.
- 16 ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C.; IRVIN, D.J.; IRVIN, J.A.; GUENTHNER, A.; STENGER-SMITH, J.D. **Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings.** *Radiation Physics and Chemistry.* v. 68, p. 387–394, 2003.
- 17 WANG, X.-H.; LI, J.; ZHANG, J.-Y.; SUN, Z.-C.; YU, L.; JING, X.-B.; WANG, F.-S.; SUN, Z.-X.; YE, Z.-J. **Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent.** *Synthetic Metals.* v. 102, p. 1377–1380, 1999.
- 18 SATHIYANARAYANAN, S.; SYED AZIM, S.; VENKATACHARI, G. **Preparation of polyaniline–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and its anticorrosion performance.** *Synthetic Metals.* v. 157, p. 751–757, 2007.
- 19 KUKACKOVÁ, H.; KALEDOVÁ, A. **Investigation of mechanical resistance and corrosion-inhibition properties of surface-modified fillers with polyaniline in organic coatings.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* v. 73, p. 1556–1561, 2012.
- 20 CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J. **Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers.** *Synthetic Metals.* v. 48, p. 91–97, 1992.
- 21 ZILBERMAN, M.; TITELMAN, G.I.; SIEGMANN, A.; HABA, Y.; NARKIS, M.; ALPERSTEIN, D. **Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers.** *Journal of Applied Polymer Science.* v. 66, p. 243–253, 1997.

- 
- 22 BASAVARAJA, C.; PIERSON, R.; HUH, D.S.; VENKATARAMAN, A.; BASAVARAJA, S. **Studies on properties of polyaniline-dodecylbenzene sulfonic acid composite films synthesized using different oxidants.** *Macromolecular Research*. v. 17, p. 609–615, 2009.
- 23 CHEN, C.-H.; KAN, Y.-T.; MAO, C.-F.; LIAO, W.-T.; HSIEH, C.-D. **Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blend films.** *Surface & Coatings Technology*. v. 231, p. 71–76, 2013.
- 24 KUMAR, V.; YOKOZEKI, T.; GOTO, T.; TAKAHASHI, T. **Synthesis and characterization of PANI-DBSA/DVB composite using roll-milled PANI-DBSA complex.** *Polymer* v. 86, p. 129–137, 2016.
- 25 DHOKE, S. K.; KHANNA, A.S. **Effect of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings.** *Corrosion Science*. v. 51, p. 6–20, 2009.
- 26 LIU, X.; SHAO, Y.; ZHANG, Y.; MENG, G.; ZHANG, T. WANG, F. **Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – II. Effect of grinding temperature.** *Corrosion Science*. v. 90 p. 463–471, 2015.
- 27 GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 28 ARMELIN, E.; PLA, R.; LIESA, F.; RAMIS, X.; IRIBARREN, J.I.; ALEMÁN, C. **Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint.** *Corrosion Science*. v. 50, p. 721–728, 2008.
- 29 CHEN, Y.; WANG, X.H.; LI, J.; LU, J.L.; WANG, F.S. **Polyaniline for corrosion prevention of mild steel coupled with copper.** *Electrochimica Acta*. v. 52, p. 5392–5399, 2007.
- 30 SZAUER, T. **Electrical and electrochemical resistances for the evaluation of protective nonmetallic coatings.** *Progress in Organic Coatings*. v. 10, p. 157–170, 1982.
- 31 GARCÍA, Y.G.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R.M. **Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection.** *Corrosion Science*. v. 49, p. 3514–3526, 2007.
- 32 DUTTA, S.; KARAK, N.; JANA, T. **Evaluation of Mesua ferrea L. seed oil modified polyurethane paints.** *Progress in Organic Coatings*. v. 65, p. 131–135, 2009.

- 
- 33 SHI, H.; LIU, F.; YANG, L.; HAN, E. **Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>.** *Progress in Organic Coatings*. v. 62, p. 359–368, 2008.
- 34 ZHANG, Z.-Z.; SONG, H.-J.; MEN, X.-H.; LUO, Z.-Z. **Effect of carbon fibers surface treatment on tribological performance of polyurethane (PU) composite coating.** *Wear*. v. 264, p. 599–605, 2008.
- 35 SANTOS, D.; BRITES, C.; COSTA, M.R.; SANTOS, M.T. **Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category.** *Progress in Organic Coatings*. v. 54, p. 344–352, 2005.
- 36 GAO, T.; MAYA-VISUET, E.; HE, Z.; CASTANEDA-LOPEZ, H.; ZVONKINA, I. J.; SOUCEK, M.D. **Effect of pigmentation on polyurethane/polysiloxane hybrid coatings.** *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. DOI: 10.1002/app.42947.
- 37 ROTH, S.; GRAUPNER, W. **Conductive polymers: evaluation of industrial applications.** *Synthetic Metals*. v. 55-57, p. 3623-363, 1993.
- 38 CESARO, L. R. **Avaliação da resistência à corrosão em aço SAE 4144 nitretado ou não por plasma e com ou sem aplicação de revestimento protetor de polímero condutor.** 2010. 86 f. Dissertação-Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2010.
- 39 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>.** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 16, p. 578–580, 1977.
- 40 CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; JR.; PARK, Y.W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C.; MACDIARMID, A.G. **Electrical conductivity in doped polyacetylene.** *Physical Review Letters*. v. 39, p. 1098–1101, 1977.
- 41 MAIA, D. J.; DE PAOLI, M-A; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; DAS NEVES, S. **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras.** *Química Nova*, v. 23, p. 204–215, 2000.
- 42 GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B.D. **Application of conducting polymers to biosensors.** *Biosensors & Bioelectronics*. v. 17, p. 345 – 359, 2002.
- 43 FABRIZIO, M.; FURLANETTO, F.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M.M.; PAOLUCCI, F. **Polyaniline-based membranes for gas electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 323, p. 197-212, 1992.
- 44 CHIANG, C.K. **Polyacetylene as an electrode in solid state batteries.** *Solid State Ionics*. v. 9, p. 445–446, 1983.

- 
- 45 BIALLOZOR, S. KUPNIEWSKA, A. **Conducting polymers electrodeposited on active metals.** *Synthetic Metals*, v. 155, p. 443–449, 2005.
- 46 MATTOSO, L.H.C **Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades.** *Química Nova*. v. 19, p. 388–399, 1996.
- 47 JAFARZADEH, S.; CLAEISSON, P.M.; SUNDELL, P.-E.; TYRODE, E.; PAN, J. **Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating.** *Progress in Organic Coatings*. v. 90, p. 154–162, 2016.
- 48 KINLEN, P.J.; SILVERMAN, D.C. JEFFREYS, C.R.; **Corrosion protection using polyaniline coating formulations.** *Synthetic Metals*. v. 85, p. 1327–1332, 1997.
- 49 GONÇALVES, G.S.; BALDISSERA, A.F.; RODRIGUES JR, L.F.; MARTINI, E.M.A.; FERREIRA, C.A. **Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel.** *Synthetic Metals*. v. 161, p. 313–323, 2011.
- 50 IRIBARREN, J.I.; ARMELIN, E.; LIESA, F.; CASANOVAS, J.; ALEMÁN, C. **On the use of conducting polymers to improve the resistance against corrosion of paints based on polyurethane resins.** *Materials and Corrosion*. v. 57, p. 683–688, 2006.
- 51 CUTTONE, L.D.C.; CRISTINI, S.I.; TRUEBA, M.; TRASATTI, S.P. **Electrochemical investigation of polyaniline blends on galvanized steel.** *Progress in Organic Coating*. v. 96, p. 65–79, 2016.
- 52 SAMUI, A.B.; PATANKAR, A.S.; RANGARAJAN, J.; DEB, P.C. **Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention.** *Progress in Organic Coatings*. v. 47, p. 1–7, 2003.
- 53 TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSÉN, O.; YLÄSAARI, S. **Polyaniline/Epoxy Coatings with Good Anti-Corrosion Properties.** *Synthetic Metals*. v. 85, p. 1333–1334, 1997.
- 54 NAVARCHIAN, A. H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. **Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces.** *Progress in Organic Coatings*. v. 77, p. 347–353, 2014.
- 55 ECCO, L.G.; FEDEL, M. AHNIYAZ, A; DEFLORIAN, F. **Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating.** *Progress in Organic Coatings*. v. 77, p 2031–2038, 2014.

- 
- 56 RADHAKRISHNAN, S.; SONAWANE, N.; SIJU C.R. **Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection.** *Progress in Organic Coatings*. v. 64, p.383–386, 2009.
- 57 ADHIKARI, A.; CLAEISSON, P.; PAN, J.; LEYGRAF, C.; DEIDINAITEI, A. BLOMBERG, E. **Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel.** *Electrochimica Acta*. v. 53, p 4239–4247, 2008.
- 58 ALAM, J.; RIAZ, U.; AHMAD, S. **High performance corrosion resistant polyaniline/alkyd ecofriendly coatings.** *Current Applied Physics*. v. 9, p. 80–86, 2009.
- 59 KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. **Corrosion protection of iron by benzoate doped polyaniline containing coatings.** *Progress in Organic Coatings*. v. 64, p. 460–465, 2009.
- 60 DINIZ, F.B.; DE ANDRADE, G.F.; MARTINS, C.R.; DE AZEVEDO, W.M. **A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel.** *Progress in Organic Coatings*. v. 76, p. 912-916, 2013.
- 61 KALEDOVÁ, A.; SAPURINA, I.; STEJSKAL, J. VESELÝ, D. **Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings.** *Corrosion Science*. v. 50, p. 3549–3560, 2008.
- 62 COTTEVIEILLE, D.; MÉHAUTE, A.L.; CHALLIOUI, C.; MIREBEAU, P.; DEMAY, J.N. **Industrial applications of polyaniline.** *Synthetic Metals*. v. 101, p. 703–704, 1999.
- 63 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.
- 64 KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D.; STEJSKAL, J. **Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors.** *Progress in Organic Coatings*. v. 62, p. 105–116, 2008.
- 65 KOHL, M.; KALEDOVÁ, A. **Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings.** *Progress in Organic Coatings*. v. 86, p. 96–107, 2015.

- 
- 66 GAO, X.-Z.; LIU, H.-J.; CHENG, F.; CHEN, Y. **Thermoresponsive polyaniline nanoparticles: Preparation, characterization, and their potential application in waterborne anticorrosion coatings.** *Chemical Engineering Journal*. v. 283, p. 682–691, 2016.
- 67 KANATZIDIS, M.G. **Conductive polymers.** *Chemical & Engineering News*. v. 68, p. 36–54, 1990.
- 68 MOTHEO, A. J.; SANTOS JR, J. R.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. **Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films.** *Polymer*. v. 39, p. 6977–6982, 1998.
- 69 HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G.I.; SIEGMANN, A. **Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion.** *Synthetic Metals*. v. 106, p. 59–66, 1999.
- 70 KHUSPE, G.D.; CHOUGULE, M.A.; NAVALE, S.T.; PAWAR, S.A.; PATIL; V.B. **Camphor sulfonic acid doped polyaniline-tin oxide hybrid nanocomposites: Synthesis, structural, morphological, optical and electrical transport properties.** *Ceramics International*. v. 40, p. 4267 – 4276, 2014.
- 71 SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C.D. **Protection of iron against corrosion with polyaniline primers.** *Progress in Organic Coatings*. v. 33, p. 20–27, 1998.
- 72 BARISCI, J.N.; LEWIS, T.W.; SPINKS, G.M.; TOO, C.O.; WALLACE, G.G.; **Conducting polymers as a basis for responsive materials systems.** *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. v. 9, p. 723–731, 1998.
- 73 GRGUR, B.N.; ELKAIS, A.R.; GVOZDENOVIC, M.M.; DRMANIC, S.Z.; TRISOVI, T.LJ.; JUGOVIC, B.Z. **Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations.** *Progress in Organic Coatings*. v. 79, p. 17–24, 2015.
- 74 ARAÚJO, A. C. V. **Síntese de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nanocompósitos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com polímeros e materiais carbonáceos.** 2011. 112 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2011.
- 75 BREDAS, J.L.; STREET, G.B. **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers.** *Accounts Chemical Research*. v. 18, p. 309–315, 1985.
- 76 KUMAR, D.; SHARMA, R.C. **Advances in conductive polymers.** *European Polymer Journal*. v. 34, p. 1053–1060, 1998.

- 
- 77 FREITAS, P. S. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento.** 2000. 156 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.
- 78 JADHAVA, R. S.; PATIL, K. J.; HUNDIWALE, D. G.; MAHULIKAR, P. P. **Synthesis of waterborne nanopolyaniline latexes and application of nanopolyaniline particles in epoxy paint formulation for smart corrosion resistivity of carbon steel.** *Polymers for Advanced Technologies.* v. 22. p. 1620 - 1627, 2011.
- 79 LEVON, K.; HO, K.-H.; ZHENG, W.-Y.; LAAKSO, J.; KÄMÄ, T.; ÖSTERHOLM, J.-E. **Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid without auxiliary solvents.** *Polymer.* v. 36, p. 2733–2738, 1995.
- 80 MARTINS, C.R.; FREITAS, P.S.; DE PAOLI, M.-A. **Physical and conductive properties of the blend of polyaniline/dodecylbenzenesulphonic acid with PSS.** *Polymer Bulletin.* v. 49, p. 379–386, 2003.
- 81 HU, R.-G.; ZHANG, S.; BU, J.-F.; LIN, C.-J.; SONG, G.-L. **Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings.** *Progress in Organic Coatings.* v. 73, p. 129–141, 2012.
- 82 WELDON, D.G. **Failure Analysis of Paints and Coatings.** Revised Edition. EUA: John Wiley & Sons, 2009.
- 83 PERERA, D.Y. **Effect of pigmentation on organic coating characteristics.** *Progress in Organic Coatings.* v. 50, p. 247–262, 2004.
- 84 TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology (CRC series in materials science and technology).** USA: CRC Press LLC, 1998.
- 85 BLUSTEIN, G.; DEYÁ, M.C.; ROMAGNOLI, R.; AMO, B.D. **Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case.** *Applied Surface Science.* v. 252, p. 1386–1397, 2005.
- 86 BIERWAGEN, G.P. **Reflections on corrosion control by organic coatings.** *Progress in Organic Coatings.* v. 28, p. 43-48, 1996.
- 87 WEISS, K. D. **Paint and coatings: a mature industry in transition.** *Progress in Polymer Science.* v. 22, p. 203–245, 1997.
- 88 CHATTOPADHYAY, D.K.; WEBSTER, D.C. **Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes.** *Progress in Polymer Science.* v. 34, p. 1068–1133, 2009.

- 
- 89 JENA, K.K.; CHATTOPADHYAY, D.K.; RAJU, K.V.S.N. **Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings.** *European Polymer Journal*. v. 43, p. 1825–1837, 2007.
- 90 MISHRA, A.K.; MISHRA, R.S.; NARAYAN, R.; RAJU, K.V.S.N. **Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions.** *Progress in Organic Coatings*. v. 67, p. 405–413, 2010.
- 91 LI, P.; TAN, T.C.; LEE, J.Y. **Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings.** *Synthetic Metals*. v. 88, p. 237–242, 1997.
- 92 IROH, J.O.; SU, W. **Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process.** *Electrochimica Acta*. v. 46, p. 15–24, 2000.
- 93 TANSUĞ, G.; TÜKEN, T.; ÖZYILMAZ, A. T.; ERBİL, M.; YAZICI, B. **Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl.** *Current Applied Physics*. v. 7, p. 440–445, 2007
- 94 YANG, W. J.; NEOH, K.-G.; KANG, E.-T.; TEO, S. L.-M.; RITTSCHOF, D. **Polymer brush coatings for combating marine biofouling.** *Progress in Polymer Science*. v. 39, p. 1017–1042, 2014
- 95 DEBERRY, D.W. **Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating.** *Journal of the Electrochemical Society*. v. 132, p. 1022–1026, 1985.
- 96 WESSLING, B.; POSDORFER, J. **Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results.** *Electrochimica Acta*. v. 44, p. 2139–2147, 1999.
- 97 COOK, A.; GABRIEL, A.; SIEW, D.; LAYCOCK, N. **Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: passivation or inhibition?.** *Current Applied Physics*. v. 4, p. 133–136, 2004.
- 98 ELKAIS, A.R.; GVOZDENOVIC, M.M.; JUGOVIC, B.Z.; GRGUR, B.N. **The influence of thin benzoate-doped polyaniline coatings on corrosion protection of mild steel in different environments.** *Progress in Organic Coatings*. v. 76, p. 670–676, 2013.
- 99 WESSLING, B. **Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals.** *Synthetic Metals*. v. 85, p. 1313-1318, 1997.
- 100 LU, W.-K.; ELSENBÄUMER, R.L.; WESSLING, B. **Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline.** *Synthetic Metals*. v. 71, p. 2163–2166, 1995.

- 
- 101 WESSLING, B. **Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes.** *Advanced Materials*. v. 6, p. 226–228, 1994.
- 102 SILVA, R.S.; ALEMAN, C.; FERREIRA, C.A.; ARMELIN, E.; FERREIRA, J.Z.; MENEGUZZI, A. **Smart Paint for anodic protection of steel.** *Progress in Organic Coatings*. v. 78, p. 116–123, 2015.
- 103 FAHLMAN, M.; JASTY, S.; EPSTEIN, A.J. **Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study.** *Synthetic Metals*. v. 85, p. 1323–1326, 1997.
- 104 ZAAREI, D.; SARABI, A.A.; SHARIF, F.; GUDARZI, M.M.; KASSIRIHA, S.M. **A new approach to using submicron emeraldine-base polyaniline in corrosion-resistant epoxy coatings.** *Journal of Coatings Technology and Research*. v. 9, p. 47–57, 2012.
- 105 BAGHERZADEH, M.R.; MAHDAVI, F.; GHASEMI, M., SHARIATPANAHI, H.; FARIDI, H.R. **Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating.** *Progress in Organic Coatings*. v. 68, p. 319–322, 2010.
- 106 SAMUI, A.B.; PHADNIS, S. M. **Polyaniline–dioctyl phosphate salt for corrosion protection of iron.** *Progress in Organic Coatings*. v. 54, p. 263–267, 2005.
- 107 DA SILVA, J.E.P.; DE TORRESI, S.I.C.; TORRESI, R.M. **Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions.** *Corrosion Science*, v. 47, p. 811–822, 2005.
- 108 SIVA, T.; KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S. **Epoxy curing by polyaniline (PANI) – Characterization and self-healing evaluation.** *Progress in Organic Coatings*, v. 77, p. 1095–1103, 2014.
- 109 MOSTAFAEI, A.; NASIRPOURI, F. **Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints.** *Progress in Organic Coatings*. v. 77, p. 146–159, 2014.
- 110 MEROUFEL, A; DESLOUIS, C; TOUZAIN, S. **Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings.** *Electrochimica Acta*. v. 53, p. 2331–2338, 2008.

- 111 AKBARINEZHAD, E; EBRAHIMI, M; SHARIF, F; GHANBARZADEH, A. **Evaluating protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite.** *Progress in Organic Coatings.* v. 77, p. 1299–1308, 2014.
- 112 JAIN, F.C.; ROSATO, J.J.; KALONIA, K.S.; AGARWALA, V.S. **Formation of an active electronic barrier at Al/semiconductor interfaces: A novel approach in corrosion prevention.** *Corrosion–NACE.* v. 42, p. 700–707, 1986.
- 113 TAN, C.K; BLACKWOOD, D.J. **Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings.** *Corrosion Science.* v. 45, p. 545–557, 2003.
- 114 WEI, Y.; WANG, J.; JIA, X.; YEH, J.-M.; SPELLANE, P. **Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel.** *Polymer.* v. 36, p. 4535–4537, 1995.
- 115 ARMELIN, E.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C.A.; ALEMÁN, C. **Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion.** *Surface & Coatings Technology.* v. 203, p. 3763–3769, 2009.
- 116 SURESH, R.; GIRIBABU, K.; MANIGANDAN, R.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V. **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-polyaniline nanocomposite: Characterization and unusual sensing property.** *Materials Letters.* v. 128, p. 369–372, 2014.
- 117 YANG, Q.-L.; ZHAI, J.; FENG, L. SONG, Y.-L.; WAN, M.-X.; JIANG, L.; XU, W.-G.; Li, Q.-S. **Synthesis and characterization of conducting polyaniline/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanocomposite.** *Synthetic Metals.* v. 135–136, p. 819–820, 2003.
- 118 BANDGAR, D.K.; NAVALE, S.T.; MANE, A.T.; GUPTA, S.K.; ASWAL, D.K.; PATIL, V.B. **Ammonia sensing properties of polyaniline/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanocomposites.** *Synthetic Metals.* v. 204, p. 1–9, 2015.
- 119 HARRAZ, F. A.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S.A.; AL-HAJRY, A.; AL-ASSIRI, M. S. **Highly sensitive amperometric hydrazine sensor based on novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/crosslinked polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode.** *Sensors and Actuators B: Chemical.* v. 234, p. 573–582, 2016.
- 120 DE ARAÚJO, A.C.V.; DE OLIVEIRA, R.J.; JÚNIOR, S.A.; RODRIGUES, A.R.; MACHADO, F.L.A.; CABRAL, F.A.O.; DE AZEVEDO, W.M. **Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites.** *Synthetic Metals.* v. 160, p. 685–690, 2010.
- 121 DENG, J.; HE, C.; PENG, Y.; WANG, J.; LONG, X.; LI, P.; CHAN, A.S.C. **Magnetic and conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyaniline nanoparticles with core-shell structure.** *Synthetic Metals.* v. 139, p. 295–301, 2003.

- 
- 122 ELSAYED, A. H.; ELDIN, M. S. M.; ELSYED, A.M.; ELAZM, A. H. A.; YOUNES, E.M.; MOTAWEH, H. A. **Synthesis and Properties of Polyaniline/ferrites Nanocomposites**. *International Journal of Electrochemical Science*. v. 6, p. 206–221, 2011.
- 123 APHESTEGUY, J. C.; JACOBO, S. E. **Composite of polyaniline containing iron oxides**. *Physica B*. v. 354, p. 224–227, 2004.
- 124 FEKETE, É.; LENGYEL, B. **Accelerated testing of waterborne coatings**. *Progress in Organic Coatings*. v. 54, p. 211–215, 2005.
- 125 COLLAZO, A.; PÉREZ, C.; IZQUIERDO, M.; MERINO, P. **Evaluation of environmentally friendly paints over weathering galvanised steel**. *Progress in Organic Coatings*. v. 46, p. 197–210, 2003.
- 126 HAVLÍK, J.; KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D. **Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 68, p. 1101–1105, 2007.
- 127 KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D.; KOHL, M.; STEJSKAL, J. **Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings**. *Progress in Organic Coatings*. v. 77, p. 1465–1483, 2014.
- 128 HATTORI, M.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. **EIS study on degradation of polymer-coated steel under ultraviolet radiation**. *Corrosion Science*. v. 52, p. 2080–2087, 2010.
- 129 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M. **Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering**. *Corrosion Science*. v. 50, p. 2360–2366, 2008.
- 130 SPENGLER, E.; FRAGATA, F.L.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R. **Corrosion protection of low toxicity paints**. *Progress in Organic Coatings*. v. 30, p. 51–57, 1997.
- 131 SITTNER, F.; ENSINGER, W. **Electrochemical investigation and characterization of thin-film porosity**. *Thin solid films*. v. 518, p. 4559–4564, 2007.
- 132 YOUNIS, A. A.; ENSINGER, W.; EL-SABBAH, M. M. B.; HOLZE, R. **Corrosion protection of pure aluminium and aluminium alloy (AA7075) in salt solution with silane-based sol–gel coatings**. *Materials and Corrosion*. v. 64, p. 276–283, 2013.

- 
- 133 NGUYEN DANG, D.; LANARDE, L.; JEANNIN, M.; SABOT, R.; REFAIT, Ph. **Influence of soil moisture on the residual corrosion rates of buried carbon steel structures under cathodic protection.** *Electrochimica Acta*. v. 176, p. 1410–1419, 2015.
- 134 UPADHYAY, V. BATTOCCHI, D. **Localized electrochemical characterization of organic coatings: A brief review.** *Progress in Organic Coatings*. v. 99, p. 365–377, 2016.
- 135 BOUVET, G.; NGUYEN, D.D.; MALLARINO, S.; TOUZAIN, S. **Analysis of the non-ideal capacitive behaviour for high impedance organic coatings.** *Progress in Organic Coatings*. v. 77, p. 2045–2053, 2014.
- 136 JAMALI, S.S.; MILLS, D.J. **A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings.** *Progress in Organic Coatings*. v. 95, p. 26–37, 2016.
- 137 BOUVET, G.; TRINH, D.; MALLARINO, S.; FEAUGAS, X.; TOUZAIN, S. **In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy.** *Progress in Organic Coatings*. v. 96, p. 13–18, 2016.
- 138 YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications.** New York, EUA: Springer, 2010.
- 139 BARD, A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications.** 2nd ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 2001.
- 140 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, 2008.
- 141 DE CARVALHO, L.A.; BUENO, P.R.; DE ANDRADE, A.R. **Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis.** *Química Nova*. v. 29, p. 796–804, 2006.
- 142 OLIVEIRA, M.D.L.; CORREIA, M.T.S.; DINIZ, F.B. **A novel approach to classify serum glycoproteins from patients infected by dengue using electrochemical impedance spectroscopy analysis.** *Synthetic Metals*. v. 159, p. 2162–2164, 2009.
- 143 TIGGEMANN, L.; BALLEEN, S.; BOCALON, C.; GRABOSKI, A. M.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P.; STEFFENS, J.; VALDUGA, E.; STEFFENS, C. **Low-cost gas sensors with polyaniline film for aroma detection.** *Journal of Food Engineering*. v. 180, p. 16-21, 2016.

---

144 ÁNGEL-LÓPEZ, D.D.; TORRES-HUERTA, A.M.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M.A.; ONOFRE-BUSTAMANTE, E. **Effect of  $ZrO_2:SiO_2$  dispersion on the thermal stability, mechanical properties and corrosion behavior of hybrid coatings deposited on carbon steel.** *Journal of Alloys and Compounds*. v. 615, p S423–S432, 2014.

145 OH, J.-W.; OH, R.-G.; KANG, Y.; RYUA, K.-S. **Electrochemical performance of all-solid lithium ion batteries with a polyaniline film cathode.** *Journal of Energy Chemistry*. v. 25, p. 93–100, 2016.

146 GAO, Y.; SYED, J. A.; LU, H.; MENG, X. **Anti-corrosive performance of electropolymerized phosphomolybdic acid doped PANI coating on 304SS.** *Applied Surface Science*. v. 360, Part A, p. 389-397, 2016.

147 SANTÁGATA, D.M.; SERÉ, P.R.; ELSNER, C.I.; DI SARLI, A.R. **Evaluation of the surface treatment effect on the corrosion performance of paint coated carbon steel.** *Progress in Organic Coatings*. v. 33, p. 44–54, 1998.

148 PIRVUA, C.; DEMETRESCUA, I.; DROBB, P.; VASILESCU, E.; VASILESCUB, C.; MINDROIUA, M.; STANCUC, R. **Electrochemical stability and surface analysis of a new alkyd paint with low content of volatile organic compounds.** *Progress in Organic Coatings*. v. 68, p. 274–282, 2010.

149 DESTRETI, M.D.G.; VOGELANG, J.; FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F. **Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy.** *Progress in Organic Coatings*. v. 37, p. 69–81, 1999.

150 BERCE, P.; SKALE, S.; SLEMNIK, M. **Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne coatings film formation.** *Progress in Organic Coatings*. v. 82, p. 1–6, 2015.

151 LIU, B.-S.; WEI, Y.-H.; CHEN, W.-Y.; HOU, L.-F.; GUO, C.-L. **Blistering failure analysis of organic coatings on AZ91D Mg-alloy components.** *Engineering Failure Analysis*. v. 42, p. 231–239, 2014.

152 SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. **Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating.** *Electrochimica Acta*. v. 51, p. 6313–6319, 2006.

153 SÁNCHEZ, C. F.; MCNEIL, C. J.; RAWSON, K. **Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development.** *Trends in Analytical Chemistry*. v. 24, p. 37–48, 2005.

154 WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: Edusp, 2003.

155 BENTISS, F.; GASSAMA, F.; BARBRY, D.; GENGEMBRE, L.; VEZIN, H.; LAGRENÉE, M.; TRAISNEL, M. **Enhanced corrosion resistance of mild steel in molar hydrochloric acid solution by 1,4-bis (2-pyridyl)-5H-pyridazino [4,5-b] indole: Electrochemical, theoretical and XPS studies.** *Applied Surface Science*. v. 252, p. 2684–2691, 2006.

156 WALTER, G.W. **A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals.** *Corrosion Science*. v. 26, p. 681–703, 1986.

157 COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL (São Paulo, SP). **Laminados a quente:** Catálogo. São Paulo. 20. CNS, 2006, 52 p.

158 FERAL METALÚRGICA (Três Lagoa, MS). **Linha construção civil e industrial:** Catálogo. São Paulo. 1. 2016, 7 p.

159 CORASSINI, E. **Influência do grau de encruamento e tratamentos térmicos de recozimento nas propriedades mecânicas do aço ABNT 1006.** 2002. 75 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Faculdade de Engenharia Industrial, São Paulo, 2002.

160 CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 247-248, 2002.

161 VERMA; C. QURASHI, M.A. **2-Amino-4-(2,4-dihydroxyphenyl) quinoline-3-carbonitrile as sustainable corrosion inhibitor for SAE 1006 steel in 1 M HCl: Electrochemical and surface investigation.** *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. In Press, Corrected Proof, Available online 16 April 2016. Doi:10.1016/j.jaubas.2016.03.002.

162 COSTA, L.C.; RUBINGER, C.P.L.; MARTINS, C.R. **Dielectric and morphological properties of PAni-DBSA blended with polystyrene sulfonic acid.** *Synthetic Metals*. v. 157, p. 945–950, 2007.

163 CAO, Y.; QIU, J.; SMITH, P. **Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies.** *Synthetic Metals*. v. 69, p. 187–190, 1995.

164 YIN, W.; RUCKENSTEIN, E. **Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid.** *Synthetic Metals*. v. 108, p. 39–46, 2000.

165 HAN, D.; CHU, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; LV, Z. **Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 259, p. 193–201, 2005.

- 
- 166 KIM, J.; KWON, S.; IHM, D. **Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization.** *Current Applied Physics*. v. 7, p. 205–210, 2007.
- 167 WEI, Y.; HSUEH, K.F.; JANG, G.W. **A Study of leucoemeraldine and the effect of redox reactions on the molecular weight of chemically prepared polyaniline.** *Macromolecules*. v. 27, p. 518–525, 1994.
- 168 ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; MACDIARMID, A. G. **Polyaniline: processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity.** *Synthetic Metals*. v. 21, p. 21–30, 1987.
- 169 DENG, J.; DING, X.; ZHANG, W.; PENG, Y.; WANG, J.; LONG, X.; LI, P.; CHAN, A.S.C. **Magnetic and conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–cross-linked polyaniline nanoparticles with core-shell structure,** *Polymer*. v. 43, p. 2179–2184, 2002.
- 170 LI, X. -G.; HUANG, M. -R.; ZENG, J. -F.; ZHU, M. -F. **The preparation of polyaniline waterborne latex nanoparticles and their films with anti-corrosivity and semi-conductivity.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 248, p. 111–120, 2004.
- 171 NORMA BRASILEIRA. **NBR NM ISO 3310-1: 1997** – Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação – Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico. 12 f, 1997.
- 172 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM B 117–97:** Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 173 NORMA BRASILEIRA. **NBR 8094:1983** – Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina – Método de Ensaio. 3 f, 1983.
- 174 AZIM, S.S.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. **Anticorrosive properties of PANI–ATMP polymer containing organic coating.** *Progress in Organic Coatings*. v.56, p. 154–158, 2006.
- 175 FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FAMBRI, L.; BONORA, P.L. **Study of the corrosion behaviour of phosphatized and painted industrial water heaters.** *Progress in Organic Coatings*. v. 42, p. 65–74, 2001.
- 176 AHMAD, N.; MACDIARMID, A. G. **Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers.** *Synthetic Metals*. v. 78, p. 103–110, 1996.
- 177 BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline.** *Progress in Polymer Science*. v. 34, p. 783–810, 2009.

---

178 GEETHALAKSHMI, D.; MUTHUKUMARASAMY, N.; BALASUNDARAPRABHU, R. **Measurement on the structural, morphological, electrical and optical properties of PANI-CSA nanofilms.** *Measurement.* v. 92, p. 446–452, 2016.

179 DE BARROS, R.A.; AREIAS, M.C.C.; DE AZEVEDO, W.M. **Conducting polymer photopolymerization mechanism: The role of nitrate ions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).** *Synthetic Metals.* v.160, p. 61–64, 2010.

180 LI, P.; YU, B.; WEI, X. **Synthesis and characterization of a high oil-absorbing magnetic composite material.** *Journal of Applied Polymer Science.* v. 93, p. 894–900, 2004.

181 MAHATO, N.; CHO, M.H. **Graphene integrated polyaniline nanostructured composite coating for protecting steels from corrosion: Synthesis, characterization, and protection mechanism of the coating material in acidic environment.** *Construction and Building Materials.* v. 115, p. 618–633, 2016.

182 Table 7-9. AISI-SAE Numerical Designation of Carbon and Alloy Steels.

183 CHARLES, J. A.; CRANE, F.A.A.; FURNESS, J.A.G. **Selection and Use of Engineering Materials.** Butterworth-Heinemann, London, UK, 1997.

184 POULAIN, V.; PETITJEAN, J.-P.; DUMONT, E.; DUGNOILLE, B. **Pretreatments and filiform corrosion resistance of cathodic painted aluminium characterization by EIS and spectroscopic ellipsometry.** *Electrochimica Acta.* v. 41, p. 1223–1231, 1996.

185 RUGGERI, R.T.; BECK, T.R. **An Analysis of Mass Transfer in Filiform Corrosion.** *CORROSION-NACE.* v. 39. p. 452–465, 1983.

186 SØRENSEN, P.A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C.E. **Anticorrosive coatings: a review.** *Journal of Coatings Technology and Research.* v. 6, p. 135–176, 2009.

187 SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G.; TRIVEDI, D.C. **Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating.** *Progress in Organic Coatings.* v. 53, p. 297–301, 2005.

188 MACEDO, M.C.S.S.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P.; FRAGATA, F.L.; JORCIN, J.-B.; PÉBÈRE, N.; MATTOS, O.R. **Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy.** *Corrosion Science.* v. 51, p. 1322–1327, 2009.

---

189 SATHIYANARAYANAN, S.; KARPAKAM, K; MUTHKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. **Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron.** *Surface & Coatings Technology.* v. 204, p. 1426–1431, 2010.

190 ROBINSON, J.W. **Handbook of Spectroscopy**, V. II, Cleveland, Ohio, EUA: CRC Press. 1974.

191 THOMAS, K.A.; SHINY NAIR; RAJESWARI, R.; RAMESH KUMAR, A.V.; NATARAJAN, V.; MUKUNDAN, T.; REJI JOHN. **Electrochemical behaviour of PANi/polyurethane antifouling coating in salt water studied by electrochemical impedance spectroscopy.** *Progress in Organic Coatings.* v. 89, p. 267–270, 2015.

## APÊNDICE A - Tabelas com os valores médios de resistência e de capacitância, com seus respectivos desvios padrão e valores- $p$

Neste apêndice estão mostradas as Tabelas com os valores médios de resistência e capacitância das camadas epóxi (Ep) e poliuretana (PU), bem como a publicação de parte deste trabalho em periódico internacional (*Progress in Organic Coatings*).

Antes de mostrar as Tabelas com os valores médios de resistência e capacitância das camadas Ep e PU, será abordado, de forma breve, o significado do *valor-p*, que é obtido pelo TESTE T de *Student* (também denominado de TESTE T).

Considerando que os ensaios de corrosão foram realizados em réplicas de 6 placas e os seus valores apresentados neste trabalho foram as médias, achou-se necessário, a título de esclarecimento, fazer um tratamento dos dados utilizando uma estatística básica, como o TESTE T de *Student*. Uma consulta mais abrangente do *valor-p* pode ser feita em literatura especializada.<sup>1, 2,3,4</sup>

A intenção neste apêndice é mostrar os dados médios dos valores obtidos da espectroscopia de impedância eletroquímica (antes em gráfico), com os seus desvios padrão e *valor-p* na forma de Tabela, para uma possível consulta. Nas Tabelas serão mostrados apenas os valores- $p$  significativos, ou seja, aqueles que apresentaram um valor menor do que o nível de significância (0,05). Os dados de *valor-p* foram obtidos neste trabalho utilizando o Programa *Statistica*, versão 8.

Vários programas de computador fornecem a probabilidade do valor do TESTE T ser, na distribuição teórica, maior que o valor obtido. Essa probabilidade, conhecida como *valor-p* (em inglês, *p-value*), não é o nível de significância do teste. Então, toda vez que o *valor-p* for menor do que o nível de significância estabelecido rejeita-se a hipótese de que as médias são iguais.<sup>1</sup>

Como toda probabilidade, o valor de  $p$  irá variar entre 0 e 1. Em diversas áreas do conhecimento, admite-se um valor crítico de  $p$  menor ou igual a 0,05, ou seja, assume-se como margem de segurança 5% de chances de erro, ou olhando por outro ângulo, 95% de chances de estar certo.<sup>1</sup>

Por convenção, se o *valor-p* for menor do que 0,05 ( $p < 0,05$ ), conclui-se que a hipótese da nulidade deve ser rejeitada. É comum dizer, nos casos em que  $p < 0,05$ , que os resultados são estatisticamente significativos. De um ponto de vista mais prático, o valor de  $p$  representa a chance ou a probabilidade do efeito (ou da diferença) observada entre os tratamentos/categorias ser devido ao acaso, e não aos fatores que estão sendo estudados.<sup>1</sup>

Tomando-se como exemplo a comparação entre as médias, após 24 horas de teste, entre os revestimentos Ep-Pani-ADBS-0,1% e Ep-Pani-ADBS-0,5% (Tabela A.4), nota-se que o *valor-p* (0,009076, ou 0,0091) é menor do que 0,05. Então, pode-se dizer que as médias comparadas não são iguais, ou seja, são estatisticamente significativas, pois o *valor-p* (0,009076, ou 0,0091) é menor do que 0,05.

A chance dessa diferença entre as médias ser devido ao acaso (e não a um efeito das concentrações do pigmento Pani-ADBS) é de 0,91%, ou seja, se o pesquisador afirmar que as diferenças entre as médias ocorreram por causa das concentrações do pigmento Pani-ADBS), ele tem 0,91% de chances de estar enganado e 99,09% de certeza que as diferenças entre as médias são devido ao efeito das concentrações dos pigmentos no revestimento.

As Tabelas de A.1 a A.28 mostram as médias da resistência (ou capacitância) das seis placas em seis etapas (0, 1, 3, 7, 15 dias), bem como os seus respectivos desvios padrão ( $s$ ) e valores- $p$ .

Tabela A.1 – Valores médios de resistência elétrica da camada Ep, com os seus respectivos desvios padrão.

Ep/Resistência ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		
Dia	Média	s
0	$8,00 \times 10^{10}$	$4,15 \times 10^{10}$
1	$4,92 \times 10^{10}$	$3,74 \times 10^{10}$
3	$3,73 \times 10^{10}$	$2,74 \times 10^{10}$
7	$1,45 \times 10^{10}$	$2,75 \times 10^{10}$
15	$5,27 \times 10^9$	$4,53 \times 10^9$
30	$8,43 \times 10^8$	$1,37 \times 10^9$

Tabela A.2 – Valores médios de capacitância da camada Ep, com os seus respectivos desvios padrão.

Ep/Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )		
Dia	Média 1	s
0	6,25 x 10 <sup>-11</sup>	3,15 x 10 <sup>-12</sup>
1	7,93 x 10 <sup>-11</sup>	4,32 x 10 <sup>-12</sup>
3	8,00 x 10 <sup>-11</sup>	1,28 x 10 <sup>-11</sup>
7	7,65 x 10 <sup>-11</sup>	1,06 x 10 <sup>-11</sup>
15	1,09 x 10 <sup>-10</sup>	2,32 x 10 <sup>-11</sup>
30	8,79 x 10 <sup>-11</sup>	1,22 x 10 <sup>-11</sup>

Tabela A.3 – Valores médios de resistência elétrica da camada Ep-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-p. Comparação das duas concentrações da Pani-ADBS em relação ao Ep.

Ep-Pani-ADBS/Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )						
Dia	0,1%			0,5%		
	Média	s	Valor-p	Média	s	Valor-p
0	1,60 x 10 <sup>11</sup>	3,05 x 10 <sup>10</sup>	0,007454	1,97 x 10 <sup>11</sup>	1,01 x 10 <sup>11</sup>	0,025629
1	7,58 x 10 <sup>10</sup>	2,67 x 10 <sup>10</sup>		1,25 x 10 <sup>11</sup>	2,57 x 10 <sup>10</sup>	0,001846
3	4,75 x 10 <sup>10</sup>	2,22 x 10 <sup>10</sup>		1,21 x 10 <sup>11</sup>	2,20 x 10 <sup>10</sup>	0,000164
7	4,23 x 10 <sup>10</sup>	7,69 x 10 <sup>9</sup>	0,038702	5,27 x 10 <sup>10</sup>	1,86 x 10 <sup>10</sup>	0,018396
15	3,47 x 10 <sup>10</sup>	1,62 x 10 <sup>10</sup>	0,001207	6,09 x 10 <sup>10</sup>	2,94 x 10 <sup>10</sup>	0,001014
30	3,95 x 10 <sup>9</sup>	3,43 x 10 <sup>9</sup>		2,44 x 10 <sup>9</sup>	3,69 x 10 <sup>9</sup>	

Tabela A.4 – Valores médios de resistência elétrica da camada Ep-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-p. Comparação entre as duas concentrações da Pani-ADBS.

Ep-Pani-ADBS/Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )						
Dia	0,1%			0,5%		
	Média	s	Valor-p	Média	s	Valor-p
0	1,60 x 10 <sup>11</sup>	3,05 x 10 <sup>10</sup>		1,97 x 10 <sup>11</sup>	1,01 x 10 <sup>11</sup>	
1	7,58 x 10 <sup>10</sup>	2,67 x 10 <sup>10</sup>		1,25 x 10 <sup>11</sup>	2,57 x 10 <sup>10</sup>	0,009076
3	4,75 x 10 <sup>10</sup>	2,22 x 10 <sup>10</sup>		1,21 x 10 <sup>11</sup>	2,20 x 10 <sup>10</sup>	0,000182
7	4,23 x 10 <sup>10</sup>	7,69 x 10 <sup>9</sup>		5,27 x 10 <sup>10</sup>	1,86 x 10 <sup>10</sup>	
15	3,47 x 10 <sup>10</sup>	1,62 x 10 <sup>10</sup>		6,09 x 10 <sup>10</sup>	2,94 x 10 <sup>10</sup>	
30	3,95 x 10 <sup>9</sup>	3,43 x 10 <sup>9</sup>		2,44 x 10 <sup>9</sup>	3,69 x 10 <sup>9</sup>	

Tabela A.5 – Valores médios de capacitância da camada Ep-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-ADBS em relação ao Ep.

Ep-Pani-ADBS/Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )						
0,1%			0,5%			
Dia	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	4,92 x 10 <sup>-11</sup>	5,87 x 10 <sup>-12</sup>	0,000009	5,03 x 10 <sup>-11</sup>	4,55 x 10 <sup>-12</sup>	0,000033
1	7,36 x 10 <sup>-11</sup>	1,49 x 10 <sup>-11</sup>		5,66 x 10 <sup>-11</sup>	4,31 x 10 <sup>-12</sup>	0,000003
3	8,82 x 10 <sup>-11</sup>	2,39 x 10 <sup>-11</sup>		6,23 x 10 <sup>-11</sup>	4,86 x 10 <sup>-12</sup>	0,010264
7	7,36 x 10 <sup>-11</sup>	1,46 x 10 <sup>-11</sup>		7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,18 x 10 <sup>-11</sup>	
15	7,29 x 10 <sup>-11</sup>	9,57 x 10 <sup>-12</sup>	0,005105	7,00 x 10 <sup>-11</sup>	5,51 x 10 <sup>-12</sup>	0,002279
30	7,14 x 10 <sup>-11</sup>	9,30 x 10 <sup>-12</sup>		8,10 x 10 <sup>-11</sup>	2,04 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.6 – Valores médios de capacitância da camada Ep-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valor-*p*. Comparação entre as duas concentrações da Pani-ADBS.

Ep-Pani-ADBS/Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )					
0,1%			0,5%		
Dia	Média	s	Média	s	Valor- <i>p</i>
0	4,92 x 10 <sup>-11</sup>	5,87 x 10 <sup>-12</sup>	5,03 x 10 <sup>-11</sup>	4,55 x 10 <sup>-12</sup>	
1	7,36 x 10 <sup>-11</sup>	1,49 x 10 <sup>-11</sup>	5,66 x 10 <sup>-11</sup>	4,31 x 10 <sup>-12</sup>	
3	8,82 x 10 <sup>-11</sup>	2,39 x 10 <sup>-11</sup>	6,23 x 10 <sup>-11</sup>	4,86 x 10 <sup>-12</sup>	0,026642
7	7,36 x 10 <sup>-11</sup>	1,46 x 10 <sup>-11</sup>	7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,18 x 10 <sup>-11</sup>	
15	7,29 x 10 <sup>-11</sup>	9,57 x 10 <sup>-12</sup>	7,00 x 10 <sup>-11</sup>	5,51 x 10 <sup>-12</sup>	
30	7,14 x 10 <sup>-11</sup>	9,30 x 10 <sup>-12</sup>	8,10 x 10 <sup>-11</sup>	2,04 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.7 – Valores médios de resistência elétrica da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao Ep.

Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )						
0,1%			0,5%			
Dia	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	3,41 x 10 <sup>11</sup>	8,36 x 10 <sup>10</sup>	0,000062	1,28 x 10 <sup>11</sup>	6,38 x 10 <sup>10</sup>	
1	6,27 x 10 <sup>10</sup>	1,61 x 10 <sup>10</sup>		6,63 x 10 <sup>10</sup>	3,85 x 10 <sup>10</sup>	
3	4,93 x 10 <sup>10</sup>	1,10 x 10 <sup>10</sup>		3,50 x 10 <sup>10</sup>	1,97 x 10 <sup>10</sup>	
7	3,85 x 10 <sup>10</sup>	1,63 x 10 <sup>10</sup>		2,90 x 10 <sup>9</sup>	3,76 x 10 <sup>9</sup>	
15	2,66 x 10 <sup>10</sup>	2,05 x 10 <sup>10</sup>	0,032258	3,36 x 10 <sup>9</sup>	3,83 x 10 <sup>9</sup>	
30	6,90 x 10 <sup>7</sup>	1,10 x 10 <sup>8</sup>		8,93 x 10 <sup>6</sup>	2,25 x 10 <sup>6</sup>	

Tabela A.8 – Valores médios de resistência elétrica da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-p. Comparação entre as duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )					
0,1%			0,5%		Valor-p
Dia	Média	s	Média	s	
0	3,41 x 10 <sup>11</sup>	8,36 x 10 <sup>10</sup>	1,28 x 10 <sup>11</sup>	6,38 x 10 <sup>10</sup>	0,000585
1	6,27 x 10 <sup>10</sup>	1,61 x 10 <sup>10</sup>	6,63 x 10 <sup>10</sup>	3,85 x 10 <sup>10</sup>	
3	4,93 x 10 <sup>10</sup>	1,10 x 10 <sup>10</sup>	3,50 x 10 <sup>10</sup>	1,97 x 10 <sup>10</sup>	
7	3,85 x 10 <sup>10</sup>	1,63 x 10 <sup>10</sup>	2,90 x 10 <sup>9</sup>	3,76 x 10 <sup>9</sup>	0,000391
15	2,66 x 10 <sup>10</sup>	2,05 x 10 <sup>10</sup>	3,36 x 10 <sup>9</sup>	3,83 x 10 <sup>9</sup>	0,021354
30	6,90 x 10 <sup>7</sup>	1,10 x 10 <sup>8</sup>	8,93 x 10 <sup>6</sup>	2,25 x 10 <sup>6</sup>	

Tabela A.9 – Valores médios de resistência elétrica das camadas Ep-Pani-ADBS e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-p. Comparação entre a concentração 0,1% (ou 0,5%) da Pani-ADBS com 0,1% (ou 0,5%) da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Dia	0,1%					0,5%				
	Ep-Pani-ADBS		Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor-p	Ep-Pani-ADBS		Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor-p
	Média 1	s	Média 1	s		Média 1	s	Média 1	s	
0	1,60 x 10 <sup>11</sup>	3,05 x 10 <sup>10</sup>	3,41 x 10 <sup>11</sup>	8,36 x 10 <sup>10</sup>	0,000552	1,97 x 10 <sup>11</sup>	1,01 x 10 <sup>11</sup>	1,28 x 10 <sup>11</sup>	6,38 x 10 <sup>10</sup>	
1	7,58 x 10 <sup>10</sup>	2,67 x 10 <sup>10</sup>	6,27 x 10 <sup>10</sup>	1,61 x 10 <sup>10</sup>		1,25 x 10 <sup>11</sup>	2,57 x 10 <sup>10</sup>	6,63 x 10 <sup>10</sup>	3,85 x 10 <sup>10</sup>	0,011427
3	4,75 x 10 <sup>10</sup>	2,22 x 10 <sup>10</sup>	4,93 x 10 <sup>10</sup>	1,10 x 10 <sup>10</sup>		1,21 x 10 <sup>11</sup>	2,20 x 10 <sup>10</sup>	3,50 x 10 <sup>10</sup>	1,97 x 10 <sup>10</sup>	0,000032
7	4,23 x 10 <sup>10</sup>	7,69 x 10 <sup>9</sup>	3,85 x 10 <sup>10</sup>	1,63 x 10 <sup>10</sup>		5,27 x 10 <sup>10</sup>	1,86 x 10 <sup>10</sup>	2,90 x 10 <sup>9</sup>	3,76 x 10 <sup>9</sup>	0,000077
15	3,47 x 10 <sup>10</sup>	1,62 x 10 <sup>10</sup>	2,66 x 10 <sup>10</sup>	2,05 x 10 <sup>10</sup>	0,040127	6,09 x 10 <sup>10</sup>	2,94 x 10 <sup>10</sup>	3,36 x 10 <sup>9</sup>	3,83 x 10 <sup>9</sup>	0,000780
30	3,95 x 10 <sup>9</sup>	3,43 x 10 <sup>9</sup>	6,90 x 10 <sup>7</sup>	1,10 x 10 <sup>8</sup>	0,015474	2,44 x 10 <sup>9</sup>	3,69 x 10 <sup>9</sup>	8,93 x 10 <sup>6</sup>	2,25 x 10 <sup>6</sup>	

Tabela A.10 – Valores médios de resistência elétrica da camada Macropoxy, com os seus respectivos desvios padrão e valor-p em relação ao Ep.

Macropoxy/Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )			
Dia	Média 1	s	Valor-p
0	8,96 x 10 <sup>10</sup>	1,11 x 10 <sup>10</sup>	
1	2,81 x 10 <sup>10</sup>	1,43 x 10 <sup>10</sup>	
3	3,70 x 10 <sup>10</sup>	2,07 x 10 <sup>10</sup>	
7	3,75 x 10 <sup>10</sup>	1,55 x 10 <sup>10</sup>	
15	2,58 x 10 <sup>10</sup>	2,13 x 10 <sup>10</sup>	0,043841
30	8,10 x 10 <sup>9</sup>	9,11 x 10 <sup>9</sup>	

Tabela A.11 – Valores médios de resistência elétrica da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao Macropoxy.

Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )						
0,1%			0,5%			
Dia	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	3,41 x 10 <sup>11</sup>	8,36 x 10 <sup>10</sup>	0,000026	1,28 x 10 <sup>11</sup>	6,38 x 10 <sup>10</sup>	
1	6,27 x 10 <sup>10</sup>	1,61 x 10 <sup>10</sup>	0,002765	6,63 x 10 <sup>10</sup>	3,85 x 10 <sup>10</sup>	0,045379
3	4,93 x 10 <sup>10</sup>	1,10 x 10 <sup>10</sup>		3,50 x 10 <sup>10</sup>	1,97 x 10 <sup>10</sup>	
7	3,85 x 10 <sup>10</sup>	1,63 x 10 <sup>10</sup>		2,90 x 10 <sup>9</sup>	3,76 x 10 <sup>9</sup>	0,000343
15	2,66 x 10 <sup>10</sup>	2,05 x 10 <sup>10</sup>		3,36 x 10 <sup>9</sup>	3,83 x 10 <sup>9</sup>	0,029597
30	6,90 x 10 <sup>7</sup>	1,10 x 10 <sup>8</sup>		8,93 x 10 <sup>6</sup>	2,25 x 10 <sup>6</sup>	

Tabela A.12 – Valores médios de capacitância da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao Ep.

Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )						
0,1%			0,5%			
Dia	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	4,39 x 10 <sup>-11</sup>	2,55 x 10 <sup>-12</sup>	1,19 x 10 <sup>-7</sup>	7,26 x 10 <sup>-11</sup>	6,63 x 10 <sup>-12</sup>	0,039041
1	7,18 x 10 <sup>-11</sup>	3,45 x 10 <sup>-12</sup>	0,007370	9,41 x 10 <sup>-11</sup>	1,65 x 10 <sup>-11</sup>	
3	7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,56 x 10 <sup>-12</sup>		9,75 x 10 <sup>-11</sup>	2,44 x 10 <sup>-11</sup>	
7	7,84 x 10 <sup>-11</sup>	7,04 x 10 <sup>-12</sup>		1,28 x 10 <sup>-10</sup>	1,94 x 10 <sup>-11</sup>	0,000205
15	1,00 x 10 <sup>-10</sup>	1,11 x 10 <sup>-11</sup>		1,22 x 10 <sup>-10</sup>	3,07 x 10 <sup>-11</sup>	
30	6,73 x 10 <sup>-11</sup>	6,79 x 10 <sup>-12</sup>		1,07 x 10 <sup>-10</sup>	2,08 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.13 – Valores médios de capacitância da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre as duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )					
0,1%			0,5%		
Dia	Média	s	Média	s	Valor- <i>p</i>
0	4,39 x 10 <sup>-11</sup>	2,55 x 10 <sup>-12</sup>	7,26 x 10 <sup>-11</sup>	6,63 x 10 <sup>-12</sup>	0,000585
1	7,18 x 10 <sup>-11</sup>	3,45 x 10 <sup>-12</sup>	9,41 x 10 <sup>-11</sup>	1,65 x 10 <sup>-11</sup>	
3	7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,56 x 10 <sup>-12</sup>	9,75 x 10 <sup>-11</sup>	2,44 x 10 <sup>-11</sup>	
7	7,84 x 10 <sup>-11</sup>	7,04 x 10 <sup>-12</sup>	1,28 x 10 <sup>-10</sup>	1,94 x 10 <sup>-11</sup>	0,000391
15	1,00 x 10 <sup>-10</sup>	1,11 x 10 <sup>-11</sup>	1,22 x 10 <sup>-10</sup>	3,07 x 10 <sup>-11</sup>	0,021354
30	6,73 x 10 <sup>-11</sup>	6,79 x 10 <sup>-12</sup>	1,07 x 10 <sup>-10</sup>	2,08 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.14 – Valores médios de capacitância das camadas Ep-Pani-ADBS e Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre a concentração 0,1% (ou 0,5%) da Pani-ADBS com 0,1% (ou 0,5%) da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Dia	0,1%					0,5%				
	Ep-Pani-ADBS		Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor- <i>p</i>	Ep-Pani-ADBS		Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor- <i>p</i>
	Média 1	s	Média 1	s		Média 1	s	Média 1	s	
0	4,92 x 10 <sup>-11</sup>	5,87 x 10 <sup>-12</sup>	4,39 x 10 <sup>-11</sup>	2,55 x 10 <sup>-12</sup>	0,002374	5,03 x 10 <sup>-11</sup>	4,55 x 10 <sup>-12</sup>	7,26 x 10 <sup>-11</sup>	6,63 x 10 <sup>-12</sup>	
1	7,36 x 10 <sup>-11</sup>	1,49 x 10 <sup>-11</sup>	7,18 x 10 <sup>-11</sup>	3,45 x 10 <sup>-12</sup>		5,66 x 10 <sup>-11</sup>	4,31 x 10 <sup>-12</sup>	9,41 x 10 <sup>-11</sup>	1,65 x 10 <sup>-11</sup>	0,000318
3	8,82 x 10 <sup>-11</sup>	2,39 x 10 <sup>-11</sup>	7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,56 x 10 <sup>-12</sup>		6,23 x 10 <sup>-11</sup>	4,86 x 10 <sup>-12</sup>	9,75 x 10 <sup>-11</sup>	2,44 x 10 <sup>-11</sup>	0,006100
7	7,36 x 10 <sup>-11</sup>	1,46 x 10 <sup>-11</sup>	7,84 x 10 <sup>-11</sup>	7,04 x 10 <sup>-12</sup>		7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,18 x 10 <sup>-11</sup>	1,28 x 10 <sup>-10</sup>	1,94 x 10 <sup>-11</sup>	0,000138
15	7,29 x 10 <sup>-11</sup>	9,57 x 10 <sup>-12</sup>	1,00 x 10 <sup>-10</sup>	1,11 x 10 <sup>-11</sup>	0,001095	7,00 x 10 <sup>-11</sup>	5,51 x 10 <sup>-12</sup>	1,22 x 10 <sup>-10</sup>	3,07 x 10 <sup>-11</sup>	0,002306
30	7,14 x 10 <sup>-11</sup>	9,30 x 10 <sup>-12</sup>	6,73 x 10 <sup>-11</sup>	6,79 x 10 <sup>-12</sup>		8,10 x 10 <sup>-11</sup>	2,04 x 10 <sup>-11</sup>	1,07 x 10 <sup>-10</sup>	2,08 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.15 – Valores médios de capacitância da camada Macropoxy, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p* em relação ao Ep.

Macropoxy/Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )			
Dia	Média	s	Valor- <i>p</i>
0	7,04 x 10 <sup>-11</sup>	2,99 x 10 <sup>-12</sup>	0,018975
1	1,18 x 10 <sup>-10</sup>	2,37 x 10 <sup>-11</sup>	0,002807
3	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	1,72 x 10 <sup>-11</sup>	0,033780
7	9,75 x 10 <sup>-11</sup>	1,10 x 10 <sup>-11</sup>	0,007202
15	1,13 x 10 <sup>-10</sup>	1,37 x 10 <sup>-11</sup>	
30	8,94 x 10 <sup>-11</sup>	1,80 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.16 – Valores médios de capacitância da camada Ep-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao Macropoxy.

Ep-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )						
Dia	0,1%			0,5%		
	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	4,39 x 10 <sup>-11</sup>	2,55 x 10 <sup>-12</sup>	1,38 x 10 <sup>-8</sup>	7,26 x 10 <sup>-11</sup>	6,63 x 10 <sup>-12</sup>	
1	7,18 x 10 <sup>-11</sup>	3,45 x 10 <sup>-12</sup>	0,000804	9,41 x 10 <sup>-11</sup>	1,65 x 10 <sup>-11</sup>	
3	7,25 x 10 <sup>-11</sup>	1,56 x 10 <sup>-12</sup>	0,002091	9,75 x 10 <sup>-11</sup>	2,44 x 10 <sup>-11</sup>	
7	7,84 x 10 <sup>-11</sup>	7,04 x 10 <sup>-12</sup>	0,004981	1,28 x 10 <sup>-10</sup>	1,94 x 10 <sup>-11</sup>	0,007656
15	1,00 x 10 <sup>-10</sup>	1,11 x 10 <sup>-11</sup>		1,22 x 10 <sup>-10</sup>	3,07 x 10 <sup>-11</sup>	
30	6,73 x 10 <sup>-11</sup>	6,79 x 10 <sup>-12</sup>	0,018658	1,07 x 10 <sup>-10</sup>	2,08 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.17 – Valores médios de resistência elétrica da camada PU, com os seus respectivos desvios padrão.

PU-Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )		
Dia	Média	s
0	4,00 x 10 <sup>10</sup>	1,15 x 10 <sup>10</sup>
1	3,85 x 10 <sup>10</sup>	1,64 x 10 <sup>10</sup>
3	2,82 x 10 <sup>10</sup>	1,64 x 10 <sup>10</sup>
7	5,19 x 10 <sup>10</sup>	3,03 x 10 <sup>10</sup>
15	2,91 x 10 <sup>10</sup>	2,58 x 10 <sup>10</sup>
30	6,79 x 10 <sup>9</sup>	8,99 x 10 <sup>9</sup>

Tabela A.18 – Valores médios de capacitância da camada PU, com os seus respectivos desvios padrão.

PU-Capacitância (F·cm <sup>2</sup> )		
Dia	Média	s
0	9,48 x 10 <sup>-11</sup>	2,42 x 10 <sup>-12</sup>
1	1,05 x 10 <sup>-10</sup>	8,92 x 10 <sup>-12</sup>
3	1,09 x 10 <sup>-10</sup>	8,45 x 10 <sup>-12</sup>
7	9,91 x 10 <sup>-11</sup>	7,74 x 10 <sup>-12</sup>
15	9,95 x 10 <sup>-11</sup>	1,77 x 10 <sup>-11</sup>
30	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	1,72 x 10 <sup>-11</sup>

Tabela A.19 – Valores médios de resistência elétrica da camada PU-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-ADBS em relação ao PU.

PU-Pani-ADBS/Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )						
Dia	0,1%			0,5%		
	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	2,29 x 10 <sup>10</sup>	1,29 x 10 <sup>10</sup>	0,025322	1,04 x 10 <sup>10</sup>	2,12 x 10 <sup>9</sup>	0,000146
1	4,98 x 10 <sup>10</sup>	4,77 x 10 <sup>9</sup>		1,03 x 10 <sup>10</sup>	6,80 x 10 <sup>9</sup>	0,002948
3	1,80 x 10 <sup>10</sup>	9,86 x 10 <sup>9</sup>		1,66 x 10 <sup>10</sup>	1,15 x 10 <sup>10</sup>	
7	1,21 x 10 <sup>10</sup>	8,03 x 10 <sup>9</sup>	0,010981	3,83 x 10 <sup>9</sup>	5,31 x 10 <sup>9</sup>	0,003323
15	1,98 x 10 <sup>10</sup>	3,22 x 10 <sup>10</sup>		3,06 x 10 <sup>7</sup>	2,28 x 10 <sup>7</sup>	0,020185
30	9,81 x 10 <sup>8</sup>	1,75 x 10 <sup>9</sup>		4,05 x 10 <sup>6</sup>	2,71 x 10 <sup>6</sup>	

Tabela A.20 – Valores médios de resistência elétrica da camada PU-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre as duas concentrações da Pani-ADBS.

PU-Pani-ADBS/Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )					
Dia	0,1%		0,5%		Valor- <i>p</i>
	Média	s	Média	s	
0	2,29 x 10 <sup>10</sup>	1,29 x 10 <sup>10</sup>	1,04 x 10 <sup>10</sup>	2,12 x 10 <sup>9</sup>	0,041080
1	4,98 x 10 <sup>10</sup>	4,77 x 10 <sup>9</sup>	1,03 x 10 <sup>10</sup>	6,80 x 10 <sup>9</sup>	3,89 x 10 <sup>-7</sup>
3	1,80 x 10 <sup>10</sup>	9,86 x 10 <sup>9</sup>	1,66 x 10 <sup>10</sup>	1,15 x 10 <sup>10</sup>	
7	1,21 x 10 <sup>10</sup>	8,03 x 10 <sup>9</sup>	3,83 x 10 <sup>9</sup>	5,31 x 10 <sup>9</sup>	
15	1,98 x 10 <sup>10</sup>	3,22 x 10 <sup>10</sup>	3,06 x 10 <sup>7</sup>	2,28 x 10 <sup>7</sup>	0,034210
30	9,81 x 10 <sup>8</sup>	1,75 x 10 <sup>9</sup>	4,05 x 10 <sup>6</sup>	2,71 x 10 <sup>6</sup>	

Tabela A.21 – Valores médios de capacitância da camada PU-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-ADBS em relação ao PU.

PU-Pani-ADBS-Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )						
Dia	0,1%			0,5%		
	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	1,71 x 10 <sup>-11</sup>		1,12 x 10 <sup>-10</sup>	6,99 x 10 <sup>-12</sup>	0,000229
1	8,61 x 10 <sup>-11</sup>	1,03 x 10 <sup>-11</sup>	0,000047	1,32 x 10 <sup>-10</sup>	4,63 x 10 <sup>-11</sup>	0,000284
3	1,19 x 10 <sup>-10</sup>	3,52 x 10 <sup>-11</sup>		1,08 x 10 <sup>-10</sup>	1,71 x 10 <sup>-11</sup>	
7	1,23 x 10 <sup>-10</sup>	2,42 x 10 <sup>-11</sup>	0,047083	1,75 x 10 <sup>-10</sup>	3,64 x 10 <sup>-11</sup>	0,000543
15	1,11 x 10 <sup>-10</sup>	3,86 x 10 <sup>-11</sup>		1,71 x 10 <sup>-10</sup>	6,77 x 10 <sup>-11</sup>	0,031237
30	8,06 x 10 <sup>-11</sup>	1,75 x 10 <sup>-11</sup>		1,62 x 10 <sup>-10</sup>	8,32 x 10 <sup>-11</sup>	0,040707

Tabela A.22 – Valores médios de capacitância da camada PU-Pani-ADBS, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre as duas concentrações da Pani-ADBS.

PU-Pani-ADBS/Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )					
Dia	0,1%		0,5%		Valor- <i>p</i>
	Média	s	Média	s	
0	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	1,71 x 10 <sup>-11</sup>	1,12 x 10 <sup>-10</sup>	6,99 x 10 <sup>-12</sup>	
1	8,61 x 10 <sup>-11</sup>	1,03 x 10 <sup>-11</sup>	1,32 x 10 <sup>-10</sup>	4,63 x 10 <sup>-11</sup>	0,038079
3	1,19 x 10 <sup>-10</sup>	3,52 x 10 <sup>-11</sup>	1,08 x 10 <sup>-10</sup>	1,71 x 10 <sup>-11</sup>	
7	1,23 x 10 <sup>-10</sup>	2,42 x 10 <sup>-11</sup>	1,75 x 10 <sup>-10</sup>	3,64 x 10 <sup>-11</sup>	0,015020
15	1,11 x 10 <sup>-10</sup>	3,86 x 10 <sup>-11</sup>	1,71 x 10 <sup>-10</sup>	6,77 x 10 <sup>-11</sup>	
30	8,06 x 10 <sup>-11</sup>	1,75 x 10 <sup>-11</sup>	1,62 x 10 <sup>-10</sup>	8,32 x 10 <sup>-11</sup>	0,023207

Tabela A.23 – Valores médios de resistência elétrica da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao PU.

PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )						
Dia	0,1%			0,5%		
	Média 1	s	valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	1,14 x 10 <sup>10</sup>	6,58 x 10 <sup>9</sup>	0,000374	5,76 x 10 <sup>9</sup>	1,59 x 10 <sup>9</sup>	0,000045
1	1,02 x 10 <sup>10</sup>	7,44 x 10 <sup>9</sup>	0,003183	4,11 x 10 <sup>9</sup>	4,30 x 10 <sup>8</sup>	0,000430
3	1,05 x 10 <sup>10</sup>	9,07 x 10 <sup>9</sup>	0,044258	4,58 x 10 <sup>9</sup>	6,62 x 10 <sup>8</sup>	0,005584
7	7,45 x 10 <sup>9</sup>	1,06 x 10 <sup>10</sup>	0,006862	5,86 x 10 <sup>9</sup>	4,27 x 10 <sup>9</sup>	0,004198
15	2,55 x 10 <sup>9</sup>	3,21 x 10 <sup>9</sup>	0,031431	5,63 x 10 <sup>9</sup>	2,79 x 10 <sup>9</sup>	
30	1,44 x 10 <sup>9</sup>	1,57 x 10 <sup>9</sup>		7,78 x 10 <sup>9</sup>	7,09 x 10 <sup>9</sup>	

Tabela A.24 – Valores médios de resistência elétrica da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre as duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Resistência (Ω·cm <sup>2</sup> )					
0,1%			0,5%		Valor- <i>p</i>
Dia	Média	S	Média	s	
0	1,14 x 10 <sup>-10</sup>	6,58 x 10 <sup>9</sup>	5,76 x 10 <sup>9</sup>	1,59 x 10 <sup>9</sup>	
1	1,02 x 10 <sup>-10</sup>	7,44 x 10 <sup>9</sup>	4,11 x 10 <sup>9</sup>	4,30 x 10 <sup>8</sup>	
3	1,05 x 10 <sup>-10</sup>	9,07 x 10 <sup>9</sup>	4,58 x 10 <sup>9</sup>	6,62 x 10 <sup>8</sup>	
7	7,45 x 10 <sup>9</sup>	1,06 x 10 <sup>10</sup>	5,86 x 10 <sup>9</sup>	4,27 x 10 <sup>9</sup>	
15	2,55 x 10 <sup>9</sup>	3,21 x 10 <sup>9</sup>	5,63 x 10 <sup>9</sup>	2,79 x 10 <sup>9</sup>	
30	1,44 x 10 <sup>9</sup>	1,57 x 10 <sup>9</sup>	7,78 x 10 <sup>9</sup>	7,09 x 10 <sup>9</sup>	

Tabela A.25 – Valores médios de resistência elétrica da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação das duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao PU.

PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )						
0,1%			0,5%			
Dia	Média 1	s	Valor- <i>p</i>	Média 1	s	Valor- <i>p</i>
0	1,57 x 10 <sup>-10</sup>	1,58 x 10 <sup>-11</sup>	0,000003	7,62 x 10 <sup>-11</sup>	5,05 x 10 <sup>-12</sup>	0,000003
1	1,57 x 10 <sup>-10</sup>	1,63 x 10 <sup>-11</sup>	0,000047	8,30 x 10 <sup>-11</sup>	4,66 x 10 <sup>-12</sup>	
3	1,71 x 10 <sup>-10</sup>	4,19 x 10 <sup>-11</sup>	0,004935	8,69 x 10 <sup>-11</sup>	7,47 x 10 <sup>-12</sup>	0,000816
7	2,17 x 10 <sup>-10</sup>	1,43 x 10 <sup>-10</sup>		9,62 x 10 <sup>-11</sup>	1,88 x 10 <sup>-11</sup>	
15	1,59 x 10 <sup>-10</sup>	3,87 x 10 <sup>-11</sup>	0,006245	9,53 x 10 <sup>-11</sup>	1,03 x 10 <sup>-11</sup>	
30	1,32 x 10 <sup>-10</sup>	3,87 x 10 <sup>-11</sup>		1,01 x 10 <sup>-10</sup>	2,16 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.26 – Valores médios de capacitância da camada PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre as duas concentrações da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Capacitância (F·cm <sup>-2</sup> )					
0,1%			0,5%		
Dia	Média	s	Média	s	Valor- <i>p</i>
0	1,57 x 10 <sup>-10</sup>	1,58 x 10 <sup>-11</sup>	7,62 x 10 <sup>-11</sup>	5,05 x 10 <sup>-12</sup>	3,08 x 10 <sup>-7</sup>
1	1,57 x 10 <sup>-10</sup>	1,63 x 10 <sup>-11</sup>	8,30 x 10 <sup>-11</sup>	4,66 x 10 <sup>-12</sup>	0,000001
3	1,71 x 10 <sup>-10</sup>	4,19 x 10 <sup>-11</sup>	8,69 x 10 <sup>-11</sup>	7,47 x 10 <sup>-12</sup>	0,000668
7	2,17 x 10 <sup>-10</sup>	1,43 x 10 <sup>-10</sup>	9,62 x 10 <sup>-11</sup>	1,88 x 10 <sup>-11</sup>	
15	1,59 x 10 <sup>-10</sup>	3,87 x 10 <sup>-11</sup>	9,53 x 10 <sup>-11</sup>	1,03 x 10 <sup>-11</sup>	0,002864
30	1,32 x 10 <sup>-10</sup>	3,87 x 10 <sup>-11</sup>	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	2,16 x 10 <sup>-11</sup>	

Tabela A.27 – Valores médios de resistência elétrica das camadas PU-Pani-ADBS e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre a concentração 0,1% (ou 0,5%) da Pani-ADBS com 0,1% (ou 0,5%) da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Dia	0,1%					0,5%				
	PU-Pani-ADBS		PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor- <i>p</i>	PU-Pani-ADBS		PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor- <i>p</i>
	Média 1	S	Média 1	S		Média 1	S	Média 1	S	
0	2,29 x 10 <sup>10</sup>	1,29 x 10 <sup>10</sup>	1,14 x 10 <sup>10</sup>	6,58 x 10 <sup>9</sup>		1,04 x 10 <sup>10</sup>	2,12 x 10 <sup>9</sup>	5,76 x 10 <sup>9</sup>	1,59 x 10 <sup>9</sup>	0,001505
1	4,98 x 10 <sup>10</sup>	4,77 x 10 <sup>9</sup>	1,02 x 10 <sup>10</sup>	7,44 x 10 <sup>9</sup>	0,000001	1,03 x 10 <sup>10</sup>	6,80 x 10 <sup>9</sup>	4,11 x 10 <sup>9</sup>	4,30 x 10 <sup>8</sup>	0,049992
3	1,80 x 10 <sup>10</sup>	9,86 x 10 <sup>9</sup>	1,05 x 10 <sup>10</sup>	9,07 x 10 <sup>9</sup>		1,66 x 10 <sup>10</sup>	1,15 x 10 <sup>10</sup>	4,58 x 10 <sup>9</sup>	6,62 x 10 <sup>8</sup>	0,028379
7	1,21 x 10 <sup>10</sup>	8,03 x 10 <sup>9</sup>	7,45 x 10 <sup>9</sup>	1,06 x 10 <sup>10</sup>		3,83 x 10 <sup>9</sup>	5,31 x 10 <sup>9</sup>	5,86 x 10 <sup>9</sup>	4,27 x 10 <sup>9</sup>	
15	1,98 x 10 <sup>10</sup>	3,22 x 10 <sup>10</sup>	2,55 x 10 <sup>9</sup>	3,21 x 10 <sup>9</sup>		3,06 x 10 <sup>7</sup>	2,28 x 10 <sup>7</sup>	5,63 x 10 <sup>9</sup>	2,79 x 10 <sup>9</sup>	0,000611
30	9,81 x 10 <sup>8</sup>	1,75 x 10 <sup>9</sup>	1,44 x 10 <sup>9</sup>	1,57 x 10 <sup>9</sup>		4,05 x 10 <sup>6</sup>	2,71 x 10 <sup>6</sup>	7,78 x 10 <sup>9</sup>	7,09 x 10 <sup>9</sup>	0,022850

Tabela A.28 – Valores médios de capacitância das camadas PU-Pani-ADBS e PU-Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para as concentrações 0,1% e 0,5%, em massa, com os seus respectivos desvios padrão e valores-*p*. Comparação entre a concentração 0,1% (ou 0,5%) da Pani-ADBS com 0,1% (ou 0,5%) da Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Dia	0,1%					0,5%				
	PU-Pani-ADBS		PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor- <i>p</i>	PU-Pani-ADBS		PU-Pani-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Valor- <i>p</i>
	Média 1	S	Média 1	S		Média 1	S	Média 1	S	
0	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	1,71 x 10 <sup>-11</sup>	1,57 x 10 <sup>-10</sup>	1,58 x 10 <sup>-11</sup>	0,000178	1,12 x 10 <sup>-10</sup>	6,99 x 10 <sup>-12</sup>	7,62 x 10 <sup>-11</sup>	5,05 x 10 <sup>-12</sup>	0,000001
1	8,61 x 10 <sup>-11</sup>	1,03 x 10 <sup>-11</sup>	1,57 x 10 <sup>-10</sup>	1,63 x 10 <sup>-11</sup>		1,32 x 10 <sup>-10</sup>	4,63 x 10 <sup>-11</sup>	8,30 x 10 <sup>-11</sup>	4,66 x 10 <sup>-12</sup>	
3	1,19 x 10 <sup>-10</sup>	3,52 x 10 <sup>-11</sup>	1,71 x 10 <sup>-10</sup>	4,19 x 10 <sup>-11</sup>	0,041899	1,08 x 10 <sup>-10</sup>	1,71 x 10 <sup>-11</sup>	8,69 x 10 <sup>-11</sup>	7,47 x 10 <sup>-12</sup>	0,021631
7	1,23 x 10 <sup>-10</sup>	2,42 x 10 <sup>-11</sup>	2,17 x 10 <sup>-10</sup>	1,43 x 10 <sup>-10</sup>		1,75 x 10 <sup>-10</sup>	3,64 x 10 <sup>-11</sup>	9,62 x 10 <sup>-11</sup>	1,88 x 10 <sup>-11</sup>	0,000836
15	1,11 x 10 <sup>-10</sup>	3,86 x 10 <sup>-11</sup>	1,59 x 10 <sup>-10</sup>	3,87 x 10 <sup>-11</sup>		1,71 x 10 <sup>-10</sup>	6,77 x 10 <sup>-11</sup>	9,53 x 10 <sup>-11</sup>	1,03 x 10 <sup>-11</sup>	0,022030
30	8,06 x 10 <sup>-11</sup>	1,75 x 10 <sup>-11</sup>	1,32 x 10 <sup>-10</sup>	3,87 x 10 <sup>-11</sup>		1,62 x 10 <sup>-10</sup>	8,32 x 10 <sup>-11</sup>	1,01 x 10 <sup>-10</sup>	2,16 x 10 <sup>-11</sup>	

## A.1 - Referências

- 1 VIEIRA, S. **Estatística Experimental**, 2 ed, Atlas, São Paulo-SP, 1999.
- 2 SKOOG, A.D; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, R.S. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª ed norte-americana. São Paulo-SP: Editora Thomson, 2006.
- 3 TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científico Editora S.A., 7ª ed., 1999.
- 4 LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística Aplicada**. 4ª Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010

## ANEXO A - Fichas técnicas das tintas PU, Epóxi e Macropoxy

Neste anexo estão mostradas as fichas técnicas das tintas Epóxi, PU e Macropoxy. Porém, neste trabalho os revestimentos Epóxi e PU foram utilizados sem o pigmento de fábrica, ou seja, foram utilizados como vernizes para testar a eficiência dos pigmentos Pani-ADBS e Pani-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na proteção do aço carbono SAE 1006. Além disso, serão mostradas as atribuições das bandas Raman para o revestimento epóxi e PU, bem como parte deste trabalho publicado em periódico internacional.

### A.1 - Ficha técnica da tinta Epóxi



**SUMASTIC 228**  
 Comp. A - Código 130. ...  
 Comp. B - Código 130.907

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO	
DESCRIÇÃO DO PRODUTO	USOS RECOMENDADOS
<p>SUMASTIC 228 é uma tinta epóxi modificada, bicomponente.</p> <p>É uma tinta epóxi universal que contém pigmentos inibidores de corrosão, e por isso pode ser utilizada como primer, primer e acabamento, ou como acabamento.</p> <p>Propicia excelente adesão em superfícies tratadas por limpeza mecânica;</p> <p>Pode ser aplicada sobre tintas envelhecidas, porém íntegras, exceto borrachas cloradas ou acrílicas.</p>	<p>Para a proteção anticorrosiva de superfícies de aço carbono tratado por jateamento abrasivo seco ou úmido; aço carbono enferrujado tratado por limpeza mecânica, em trabalhos de manutenção; ou sobre aço galvanizado envelhecido e enferrujado.</p> <p>Em trabalhos de manutenção na pintura :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Estruturas</li> <li>◆ Parte Externa de Tanques</li> <li>◆ Pontes</li> <li>◆ Guindastes</li> <li>◆ Tubulações</li> <li>◆ Equipamentos e instalações em geral, em ambientes de alta agressividade.</li> </ul> <p><i>Não é recomendado para trabalhos de imersão.</i></p>

<b>CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO</b>																									
<p><b>Aspecto</b> : Semi-brilhante</p> <p><b>Cores</b> : Branca ou outras cores</p> <p><b>Sólidos por peso da mistura</b> : 87% ± 2</p> <p><b>Sólidos por volume da mistura</b> : 76% ± 2</p> <p><b>VOC (Método EPA 24)</b> : 204 g/L</p> <p><b>Espessura seca recomendada por demão</b> : 120 micrometros micrometros.</p> <p><b>Rendimento teórico por galão</b> : 22,8 m<sup>2</sup> na espessura seca recomendada. <i>Importante:</i> O rendimento teórico é calculado com base nos sólidos por volume e não inclui perdas devidas à rugosidade ou porosidade da superfície, geometria das peças, métodos de aplicação, técnica do aplicador, irregularidades de superfícies, perdas de material durante a preparação, respingos, diluição em excesso, condições climáticas e espessura excessiva do filme aplicado. <b>Considerar todas as perdas para calcular a quantidade de tinta a ser utilizada.</b></p> <p><b>Peso aproximado por galão</b> : Componente A 5.616 kg Componente B 4.968 kg</p> <p><b>Vida útil da mistura</b> : 4 horas a 25°C. <b>Observação:</b> A temperatura mais alta reduz a vida útil da mistura.</p> <p><b>Vida útil em estoque</b> : Componente A 24 meses Componente B 12 meses</p> <p><b>Condições de armazenagem</b> : Conservar o material em lata fechada e ao abrigo das intempéries, e de umidade, sob temperaturas que não ultrapassem 40°C.</p> <p><b>Proporção de mistura em volume:</b> 1 parte de A <u>para</u> 1 parte de B</p>	<p><b>Diluyente recomendado</b> : DILUENTE 951.</p> <p><b>Proporção de diluição</b> : O necessário até 15%, em volume. <i>Nota</i> : A quantidade de diluyente pode variar dependendo das condições do ambiente durante a aplicação e do equipamento usado.</p> <p><b>Tempo de secagem:</b></p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;"><b>16°C</b></th> <th style="text-align: center;"><b>25°C</b></th> <th style="text-align: center;"><b>32°C</b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Ao manuseio</b> :</td> <td style="text-align: center;">24 horas</td> <td style="text-align: center;">16 horas</td> <td style="text-align: center;">8 horas</td> </tr> <tr> <td><b>Cura final</b> :</td> <td style="text-align: center;">10 dias</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> <td style="text-align: center;">4 dias</td> </tr> </tbody> </table> <p>Os tempos de secagem dependem das temperaturas ambiente e da superfície, da umidade relativa do ar e da espessura do filme. Em condições diferentes da normalidade, recomendamos consultar a Assistência Técnica da Sumarê</p> <p><b>Intervalo entre demãos</b> : Quando necessário aplicar uma segunda demão ou para aplicação da demão subsequente do produto recomendado no esquema de pintura, devem ser observados os intervalos entre demãos mínimo e máximo indicados abaixo.</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;"><b>Temperatura</b></th> <th style="text-align: center;"><b>Mínimo</b></th> <th style="text-align: center;"><b>Máximo</b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16°C</td> <td style="text-align: center;">24 horas</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> </tr> <tr> <td>25°C</td> <td style="text-align: center;">12 horas</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> </tr> <tr> <td>32°C</td> <td style="text-align: center;">6 horas</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> </tr> </tbody> </table> <p>Se for ultrapassado o limite máximo indicado para aplicação da demão subsequente, é necessário lixar a superfície ou aplicar o PREPARADOR DE SUPERFÍCIE Nº 903 para se obter aderência satisfatória entre as camadas.</p> <p><b>Resistência ao calor seco</b> : Temperatura máxima de 120°C. <i>Nota:</i> Revestimentos orgânicos podem sofrer alteração de cor quando expostos ao calor, em temperaturas superiores a 60°C.</p> <p><b>Resistência ao intemperismo</b> : Como qualquer tinta epóxi, SUMASTIC 228 sofre calcinação quando exposta à radiação ultravioleta do sol.</p>		<b>16°C</b>	<b>25°C</b>	<b>32°C</b>	<b>Ao manuseio</b> :	24 horas	16 horas	8 horas	<b>Cura final</b> :	10 dias	7 dias	4 dias	<b>Temperatura</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	16°C	24 horas	7 dias	25°C	12 horas	7 dias	32°C	6 horas	7 dias
	<b>16°C</b>	<b>25°C</b>	<b>32°C</b>																						
<b>Ao manuseio</b> :	24 horas	16 horas	8 horas																						
<b>Cura final</b> :	10 dias	7 dias	4 dias																						
<b>Temperatura</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>																							
16°C	24 horas	7 dias																							
25°C	12 horas	7 dias																							
32°C	6 horas	7 dias																							



## SUMASTIC 228

Comp. A - Código 130. ...  
Comp. B - Código 130.907

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO		Revisada em 12/2007
<b>PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE</b>	<b>CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO</b>	
<p>A superfície deverá estar íntegra e em condições perfeitas. É necessária a remoção completa de óleos, pós, graxas, sujeiras, ferrugens soltas e materiais estranhos, para assegurar a aderência satisfatória.</p> <p>Para remover a oleosidade da superfície use solução de SUMACLEAN WB ou panos limpos embebidos em DILUENTE 905.</p> <p><b>Aço carbono novo, com carepa de laminação :</b> O preparo de superfície mínimo necessário é Jato Abrasivo ao Metal Quase Branco - Norma SSPC-SP 10 Padrão visual Sa 2½ SIS 05 59 00-67 Perfil de rugosidade: 25 a 50 micrometros</p> <p><b>Aço carbono enferrujado, Grau C :</b> Limpeza com ferramenta mecânica - Norma SSPC SP-3 Padrão visual St 3 Norma SIS 05 59 00-67</p>	<p><b>Temperatura da superfície :</b> mínima ..... 5°C máxima ..... 50°C</p> <p>A temperatura da superfície deverá estar no mínimo 3°C acima da temperatura do ponto de orvalho.</p> <p><b>Temperatura da tinta :</b> mínima ..... 5°C máxima ..... 35°C</p> <p><b>Umidade relativa do ar :</b> 10% a 85%.</p>	
<b>EQUIPAMENTOS PARA A APLICAÇÃO</b>	<b>INSTRUÇÕES PARA A APLICAÇÃO</b>	
<p>Os dados abaixo servem como guia. Podem ser utilizados equipamentos similares.</p> <p>Mudanças nas pressões e nos tamanhos dos bicos podem ser necessárias para melhorar as características da pulverização.</p> <p>Antes da aplicação esteja seguro de que os equipamentos e respectivos componentes estejam limpos e nas melhores condições. Purgue a linha de ar comprimido para evitar contaminação da tinta.</p> <p><b>Pistola airless :</b> Pressão ..... 2400 psi Mangueira ..... ¼ " de diâmetro interno Bico ..... 0,015" a 0,017 " Filtro ..... malha 30 Diluição ..... Não necessária.</p> <p><b>Pistola convencional :</b> Pistola ..... JGA 502/3 Devilbiss Bico de fluido ..... EX Capa de ar ..... 704 Pressão de atomização ..... 50 psi Pressão no tanque ..... 30 psi Diluição ..... O necessário até 15%, em volume.</p> <p><b>Trincha :</b> Usar trincha com 75 a 100 mm de largura para superfícies maiores e com 25 a 38 mm para parafusos, porcas, cordões de solda e retoques.</p> <p><b>Rolo :</b> Usar rolos de lã de carneiro ou de lã sintética.</p> <p><b>Limpeza dos equipamentos :</b> Utilizar DILUENTE 951.</p>	<p><b>Mistura:</b> Agite o conteúdo de cada um dos componentes, vigorosamente, se possível com agitador mecânico. Assegure-se de que nenhum pigmento fique retido no fundo da lata.</p> <p>Adicione o componente B ao componente A, respeitando a relação de mistura. Misture vigorosamente, se possível com agitador mecânico.</p> <p>Adicione o diluente somente depois que a mistura dos dois componentes estiver completa.</p> <p>Aguarde 15 minutos antes da aplicação.</p> <p><b>Aplicação :</b> Reforce todos os cantos vivos, fendas e cordões de soldas, com trincha, para evitar falhas prematuras nestas áreas.</p> <p>Quando aplicar por pulverização, faça uma sobreposição de 50% de cada passe da pistola, para evitar que fiquem áreas descobertas e desprotegidas, terminando com repasse cruzado.</p> <p>Excessiva diluição da tinta pode afetar a formação e o aspecto do filme e dificultar a obtenção da espessura especificada.</p> <p>Não aplique a tinta após o tempo de vida útil da mistura.</p>	
<b>INSTRUÇÕES PARA DESCARTE DAS EMBALAGENS</b>		
<p>Descontamine a embalagem vazia, lavando-a com o mesmo solvente utilizado na limpeza dos equipamentos.</p> <p>Após a descontaminação, envie para reciclagem.</p> <p><i>As informações contidas nesta ficha decorrem de dados compilados para sua ajuda e orientação e são baseados em nossa experiência e conhecimento. Tendo em vista, porém, que fatores como preparação de superfície e aplicação nem sempre estão sob nosso controle e subordinam-se à obediência rigorosa das especificações estabelecidas, eximimo-nos de qualquer responsabilidade relativa a rendimento, desempenho ou danos de qualquer natureza.</i></p>		

## A.2 - Ficha técnica da tinta PU



### SUMATANE HS BRILHANTE

Comp. A - 180. ...

Comp. B - 180.900

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO		Revisada em 05/2006																								
<b>DESCRIÇÃO DO PRODUTO</b>	<b>USOS RECOMENDADOS</b>																									
<p>SUMATANE HS BRILHANTE é um poliuretano acrílico alifático, bicomponente.</p> <p>É uma tinta de acabamento HS, de baixo teor de compostos orgânicos voláteis (Low VOC), que proporciona baixo custo por m<sup>2</sup>.</p> <p>Pode ser aplicada com espessuras de 40 a 80 micrometros, sem problemas de cobertura ou de alastramento.</p> <p>Tem excelente resistência ao intemperismo. Proporciona retenção de cor e brilho por períodos de tempo muito maiores que a dos poliuretanos alifáticos convencionais.</p> <p>Tem excelente flexibilidade e dureza para resistir às mais severas condições de trabalho. É facilmente aplicável por pulverização, tem ótimo alastramento e proporciona excelente aparência final.</p> <p>Com SHER-TILE HS ACABAMENTO BR, ou sobre SHER-TILE HS PRIMER BR compõe um sistema de alto desempenho.</p>	<p>Aplicação em superfícies pintadas com primers ou intermediários epóxi, em :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estruturas</li> <li>• Guarda corpos e corrimãos</li> <li>• Parte externa de tanques</li> <li>• Parte externa de esferas de gás</li> <li>• Parte externa de tubulações</li> <li>• outros equipamentos</li> </ul> <p><i>Nota : Os pigmentos que compõem algumas cores são sensíveis à ação dos ácidos e bases, e sofrem alteração da cor. Quando desejadas as resistências acima, consultar a Sumaré para fornecer o produto com pigmentação especial que resista às condições específicas.</i></p> <p><i>Não recomendada para serviços de imersão.</i></p>																									
<b>CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO</b>																										
<p><b>Acabamento :</b> Brilhante</p> <p><b>Cor :</b> Branca ou outras cores</p> <p><b>Sólidos por peso da mistura :</b> 80% ± 2</p> <p><b>Sólidos por volume da mistura :</b> 70% ± 2</p> <p><b>VOC (Método EPA 24) :</b> 294 g/L</p> <p><b>Espessura seca recomendada por demão :</b> 50 a 80 micrometros</p> <p><b>Rendimento teórico por galão :</b> 50,4 m<sup>2</sup> na espessura seca de 50 micrometros</p> <p><b>Importante:</b> <i>O rendimento teórico é calculado com base nos sólidos por volume e não inclui perdas devidas à rugosidade ou porosidade da superfície, geometria das peças, métodos de aplicação, técnica do aplicador, irregularidades de superfícies, perdas de material durante a preparação, respingos, diluição em excesso, condições climáticas e espessura excessiva do filme aplicado. <b>Considerar todas as perdas para calcular a quantidade de tinta a ser utilizada.</b></i></p> <p><b>Peso aproximado por galão :</b> Componente A 4,560 kg Componente B 0,735 kg</p> <p><b>Vida útil da mistura :</b> 4 horas a 25°C.</p> <p><b>Observação:</b> A temperatura mais alta reduz a vida útil da mistura.</p> <p><b>Vida útil em estoque :</b> Componente A 36 meses Componente B 12 meses</p> <p><b>Condições de armazenagem :</b> Conservar o material em lata fechada e ao abrigo das intempéries, e de umidade, sob temperaturas que não ultrapassem 40°C.</p> <p><i>Nota: Contaminação com umidade causa problemas de cura e gelatinização do componente B. (endurecedor). Se este for aberto, deverá ser utilizado em sua totalidade.</i></p>	<p><b>Proporção de mistura : Conjunto de 1 galão</b></p> <p>Componente A 2,950 Litros Componente B 0,650 Litros</p> <p><b>Diluyente recomendado :</b> DILUENTE 920.</p> <p><b>Proporção de diluição:</b> O necessário até 20%, em volume. <i>Nota : A quantidade de diluyente pode variar dependendo das condições do ambiente durante a aplicação e do equipamento usado.</i></p> <p><b>Tempo de secagem:</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>16°C</th> <th>25°C</th> <th>32°C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Ao manuseio :</b></td> <td>12 horas</td> <td>8 horas</td> <td>6 horas</td> </tr> <tr> <td><b>Cura final :</b></td> <td>4 dias</td> <td>3 dias</td> <td>2 dias</td> </tr> </tbody> </table> <p>Os tempos de secagem dependem das temperaturas ambiente e da superfície, da umidade relativa do ar e da espessura do filme. Em condições diferentes da normalidade, recomendamos consultar a Assistência Técnica da Sumaré.</p> <p><b>Intervalo entre demãos :</b> Quando necessário aplicar uma segunda demão ou para aplicação da demão subsequente do produto recomendado no esquema de pintura, devem ser observados os intervalos entre demãos mínimo e máximo indicados abaixo.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Temperatura</th> <th>Mínimo</th> <th>Máximo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16°C</td> <td>12 horas</td> <td>36 horas</td> </tr> <tr> <td>25°C</td> <td>8 horas</td> <td>24 horas</td> </tr> <tr> <td>32°C</td> <td>6 horas</td> <td>16 horas</td> </tr> </tbody> </table> <p>Se for ultrapassado o limite máximo indicado para aplicação da demão subsequente, é necessário lixar a superfície para se obter aderência satisfatória entre as camadas.</p> <p><b>Resistência ao calor seco :</b> Temperatura máxima de 90°C</p> <p><i>Nota: Revestimentos orgânicos podem sofrer alteração de cor quando expostos ao calor, em temperaturas superiores a 60° C.</i></p>			16°C	25°C	32°C	<b>Ao manuseio :</b>	12 horas	8 horas	6 horas	<b>Cura final :</b>	4 dias	3 dias	2 dias	Temperatura	Mínimo	Máximo	16°C	12 horas	36 horas	25°C	8 horas	24 horas	32°C	6 horas	16 horas
	16°C	25°C	32°C																							
<b>Ao manuseio :</b>	12 horas	8 horas	6 horas																							
<b>Cura final :</b>	4 dias	3 dias	2 dias																							
Temperatura	Mínimo	Máximo																								
16°C	12 horas	36 horas																								
25°C	8 horas	24 horas																								
32°C	6 horas	16 horas																								



## SUMATANE HS BRILHANTE

Comp. A - 180. ...

Comp. B - 180.900

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO		Revisada em 05/2006
<b>PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE</b>	<b>CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO</b>	
<p>A superfície deverá estar íntegra e em condições perfeitas. É necessária a remoção completa de óleos, pós, graxas, sujeiras e materiais estranhos, para assegurar aderência satisfatória. Para remover a oleosidade da superfície use solução de SUMACLEAN WB ou panos limpos embebidos em DILUENTE 905.</p> <p>Aplicar sobre o primer recomendado no sistema de pintura.</p>	<p><b>Temperatura da superfície :</b>  mínima ..... 5°C  máxima ..... 50°C</p> <p>A temperatura da superfície deverá estar no mínimo 3°C acima da temperatura do ponto de orvalho.</p> <p><b>Temperatura da tinta :</b>  mínima ..... 5°C  máxima ..... 35°C</p> <p><b>Umidade relativa do ar :</b> 10% a 85%.</p>	
<b>EQUIPAMENTOS PARA A APLICAÇÃO</b>	<b>INSTRUÇÕES PARA A APLICAÇÃO</b>	
<p>Os dados abaixo servem como guia. Podem ser utilizados equipamentos similares.</p> <p>Mudanças nas pressões e nos tamanhos dos bicos podem ser necessárias para melhorar as características da pulverização. Antes da aplicação esteja seguro de que os equipamentos e respectivos componentes estejam limpos e nas melhores condições. Purgue a linha de ar comprimido para evitar contaminação da tinta.</p> <p><b><u>Pistola airless :</u></b>  Pressão ..... 1800-2000 psi  Mangueira ..... ¼ " de diâmetro interno  Bico ..... 0,015" a 0,019 "  Filtro ..... malha 60  Diluição ..... Não necessária.</p> <p><b><u>Pistola convencional :</u></b>  Pistola ..... JGA 502/3 Devilbiss  Bico de fluido ..... FX-FF  Capa de ar ..... 704  Pressão de atomização ..... 50 psi  Pressão no tanque ..... 30 psi  Diluição ..... O necessário até 20%, em volume.</p> <p><b><u>Trincha :</u></b>  Usar trincha com 75 a 100 mm de largura para superfícies maiores e com 25 a 38 mm para parafusos, porcas, cordões de solda e retoques.</p> <p><b><u>Rolo :</u></b>  Usar rolos de lã de carneiro ou de lã sintética.</p> <p><b>Limpeza dos equipamentos :</b> Utilizar DILUENTE 920.</p>	<p><b>Mistura:</b>  Agite o conteúdo de cada um dos componentes, vigorosamente, se possível com agitador mecânico. Assegure-se de que nenhum pigmento fique retido no fundo da lata.</p> <p>Adicione o componente B ao componente A, respeitando a relação de mistura. Misture vigorosamente, se possível com agitador mecânico.</p> <p>Adicione o diluente somente depois que a mistura dos dois componentes estiver completa.</p> <p>Aguarde 15 minutos antes da aplicação.</p> <p><b>Aplicação :</b>  Reforce todos os cantos vivos, fendas e cordões de soldas, com trincha, para evitar falhas prematuras nestas áreas.</p> <p>Quando aplicar por pulverização, faça uma sobreposição de 50% de cada passe da pistola, para evitar que fiquem áreas descobertas e desprotegidas, terminando com repasse cruzado.</p> <p>Excessiva diluição da tinta pode afetar a formação e o aspecto do filme e dificultar a obtenção da espessura especificada.</p> <p>Não aplique o material após o tempo de vida útil da mistura.</p>	
<b>INSTRUÇÕES PARA DESCARTE DAS EMBALAGENS</b>		
<p>Descontamine a embalagem vazia, lavando-a com o mesmo solvente utilizado na limpeza dos equipamentos.  Após a descontaminação, envie para reciclagem.</p> <p><i>As informações contidas nesta ficha decorrem de dados compilados para sua ajuda e orientação e são baseados em nossa experiência e conhecimento. Tendo em vista, porém, que fatores como preparação de superfície e aplicação nem sempre estão sob nosso controle e subordinam-se à obediência rigorosa das especificações estabelecidas, eximimo-nos de qualquer responsabilidade relativa a rendimento, desempenho ou danos de qualquer natureza.</i></p>		

## A.3 - Ficha técnica da tinta Macropoxy



### MACROPOXY HS BR

Comp. A - 130. ...

Comp. B - 130.905

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO		Revisada em 06/2004																								
<b>DESCRIÇÃO DO PRODUTO</b>	<b>USOS RECOMENDADOS</b>																									
<p>MACROPOXY HS BR é uma tinta epóxi modificada, bicomponente.</p> <p>É uma tinta epóxi universal que contém pigmentos inibidores de corrosão, e por isso pode ser utilizada como primer, primer e acabamento, ou como acabamento.</p> <p>Pode ser aplicada em uma única demão com até 150 micrometros.</p> <p>É epóxi da classe dos "Surface Tolerant".</p> <p>Tem alta resistência química. Em duas demãos tem resistência para suportar a agressividade de ambientes industriais agressivos e de ambientes marítimos.</p>	<p>Para a proteção anticorrosiva de superfícies de aço carbono tratado por jateamento abrasivo seco ou úmido; aço carbono enferrujado tratado por limpeza mecânica, em trabalhos de manutenção; ou sobre aço galvanizado envelhecido e enferrujado.</p> <p>Em trabalhos de manutenção na pintura :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Estruturas</li> <li>♦ Pontes</li> <li>♦ Equipamentos e instalações em geral, em ambientes de alta agressividade.</li> </ul> <p>Também pode ser aplicado sobre tintas envelhecidas, exceto sobre borrachas cloradas.</p> <p><i>Não é recomendado para trabalhos de imersão.</i></p>																									
<b>CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO</b>																										
<p><b>Aspecto :</b> Semi-brilhante</p> <p><b>Cores :</b> Branca ou outras cores</p> <p><b>Sólidos por peso da mistura :</b> 88% ± 2</p> <p><b>Sólidos por volume da mistura :</b> 78% ± 2</p> <p><b>VOC (Método EPA 24) :</b> 197 g/L</p> <p><b>Espessura seca recomendada por demão :</b> 125 a 150 micrometros micrometros.</p> <p><b>Rendimento teórico por galão :</b> 22,5 m<sup>2</sup> na espessura seca de 125 micrometros.</p> <p><b>Importante:</b> O rendimento teórico é calculado com base nos sólidos por volume e não inclui perdas devidas à rugosidade ou porosidade da superfície, geometria das peças, métodos de aplicação, técnica do aplicador, irregularidades de superfícies, perdas de material durante a preparação, respingos, diluição em excesso, condições climáticas e espessura excessiva do filme aplicado. <b>Considerar todas as perdas para calcular a quantidade de tinta a ser utilizada.</b></p> <p><b>Peso aproximado por galão :</b> Componente A 5,688 kg Componente B 6,084 kg</p> <p><b>Vida útil da mistura :</b> 4 horas a 25°C.</p> <p><b>Observação:</b> A temperatura mais alta reduz a vida útil da mistura.</p> <p><b>Vida útil em estoque :</b> Componente A 24 meses Componente B 12 meses</p> <p><b>Condições de armazenagem :</b> Conservar o material em lata fechada e ao abrigo das intempéries, e de umidade, sob temperaturas que não ultrapassem 40°C.</p> <p><b>Proporção de mistura em volume :</b> 1 parte de A <u>para</u> 1 parte de B</p>	<p><b>Diluyente recomendado :</b> DILUENTE 951</p> <p><b>Proporção de diluição:</b> O necessário até 25%, em volume.</p> <p><i>Nota :</i> A quantidade de diluyente pode variar dependendo das condições do ambiente durante a aplicação e do equipamento usado.</p> <p><b>Tempo de secagem:</b></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">16°C</th> <th style="text-align: center;">25°C</th> <th style="text-align: center;">32°C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Ao manuseio :</b></td> <td style="text-align: center;">24 horas</td> <td style="text-align: center;">12 horas</td> <td style="text-align: center;">8 horas</td> </tr> <tr> <td><b>Cura final :</b></td> <td style="text-align: center;">10 dias</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> <td style="text-align: center;">4 dias</td> </tr> </tbody> </table> <p>Os tempos de secagem dependem das temperaturas ambiente e da superfície, da umidade relativa do ar e da espessura do filme. Em condições diferentes da normalidade, recomendamos consultar a Assistência Técnica da Sumaré</p> <p><b>Intervalo entre demãos :</b> Quando necessário aplicar uma segunda demão ou para aplicação da demão subsequente do produto recomendado no esquema de pintura, devem ser observados os intervalos entre demãos mínimo e máximo indicados abaixo.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Temperatura</th> <th style="text-align: center;">Mínimo</th> <th style="text-align: center;">Máximo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16°C</td> <td style="text-align: center;">24 horas</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> </tr> <tr> <td>25°C</td> <td style="text-align: center;">12 horas</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> </tr> <tr> <td>32°C</td> <td style="text-align: center;">6 horas</td> <td style="text-align: center;">7 dias</td> </tr> </tbody> </table> <p>Se for ultrapassado o limite máximo indicado para aplicação da demão subsequente, é necessário lixar a superfície ou aplicar o PREPARADOR DE SUPERFÍCIE Nº 903 para se obter aderência satisfatória entre as camadas.</p> <p><b>Resistência ao calor seco :</b> Temperatura máxima de 120°C <b>Nota:</b> Revestimentos orgânicos podem sofrer alteração de cor quando expostos ao calor, em temperaturas superiores a 60° C.</p> <p><b>Resistência ao intemperismo :</b> Como qualquer tinta epóxi, MACROPOXY HS BR sofre calcinação quando exposta à radiação ultravioleta do sol.</p>			16°C	25°C	32°C	<b>Ao manuseio :</b>	24 horas	12 horas	8 horas	<b>Cura final :</b>	10 dias	7 dias	4 dias	Temperatura	Mínimo	Máximo	16°C	24 horas	7 dias	25°C	12 horas	7 dias	32°C	6 horas	7 dias
	16°C	25°C	32°C																							
<b>Ao manuseio :</b>	24 horas	12 horas	8 horas																							
<b>Cura final :</b>	10 dias	7 dias	4 dias																							
Temperatura	Mínimo	Máximo																								
16°C	24 horas	7 dias																								
25°C	12 horas	7 dias																								
32°C	6 horas	7 dias																								



## MACROPOXY HS BR

Comp. A - 130. ...

Comp. B - 130.905

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO	
Revisada em 06/2004	
PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE	CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO
<p>A superfície deverá estar íntegra e em condições perfeitas. É necessária a remoção completa de óleos, pós, graxas, sujeiras, ferrugens soltas e materiais estranhos, para assegurar a aderência satisfatória.</p> <p>Para remover a oleosidade da superfície use solução de SUMACLEAN WB ou panos limpos embebidos em DILUENTE 905.</p> <p><b>Aço carbono novo, com carepa de laminação :</b> O preparo de superfície mínimo necessário é Jato Abrasivo ao Metal Quase Branco - Norma SSPC-SP 10 Padrão visual Sa 2½ SIS 05 59 00-67 Perfil de rugosidade: 25 a 50 micrometros</p> <p><b>Aço carbono enferrujado, Grau C :</b> Limpeza com ferramenta mecânica - Norma SSPC SP-3 Padrão visual St 3 Norma SIS 05 59 00-67.</p>	<p><b>Temperatura da superfície :</b> mínima ..... 5°C máxima ..... 50°C</p> <p>A temperatura da superfície deverá estar no mínimo 3°C acima da temperatura do ponto de orvalho.</p> <p><b>Temperatura da tinta :</b> mínima ..... 5°C máxima ..... 35°C</p> <p><b>Umidade relativa do ar :</b> 10% a 85%.</p>
EQUIPAMENTOS PARA A APLICAÇÃO	INSTRUÇÕES PARA A APLICAÇÃO
<p>Os dados abaixo servem como guia. Podem ser utilizados equipamentos similares.</p> <p>Mudanças nas pressões e nos tamanhos dos bicos podem ser necessárias para melhorar as características da pulverização.</p> <p>Antes da aplicação esteja seguro de que os equipamentos e respectivos componentes estejam limpos e nas melhores condições. Purgue a linha de ar comprimido para evitar contaminação da tinta.</p> <p><b>Pistola airless :</b> Pressão ..... 2400 psi Mangueira ..... ¼ " de diâmetro interno Bico ..... 0,015" a 0,017 " Filtro ..... malha 30 Diluição ..... não necessária.</p> <p><b>Pistola convencional :</b> Pistola ..... JGA 502/3 Devilbiss Bico de fluido ..... EX Capa de ar ..... 704 Pressão de atomização ..... 50 psi Pressão no tanque ..... 30 psi Diluição ..... O necessário até 25%, em volume</p> <p><b>Trincha :</b> Usar trincha com 75 a 100 mm de largura para superfícies maiores e com 25 a 38 mm para parafusos, porcas, cordões de solda e retoques.</p> <p><b>Rolo :</b> Usar rolos de lã de carneiro ou de lã sintética.</p> <p><b>Limpeza dos equipamentos :</b> Utilizar DILUENTE 951.</p>	<p><b>Mistura:</b> Agite o conteúdo de cada um dos componentes, vigorosamente, se possível com agitador mecânico. Assegure-se de que nenhum pigmento fique retido no fundo da lata.</p> <p>Adicione o componente B ao componente A, respeitando a relação de mistura. Misture vigorosamente, se possível com agitador mecânico.</p> <p>Adicione o diluente somente depois que a mistura dos dois componentes estiver completa.</p> <p>Aguarde 15 minutos antes da aplicação.</p> <p><b>Aplicação :</b> Reforce todos os cantos vivos, fendas e cordões de soldas, com trincha, para evitar falhas prematuras nestas áreas.</p> <p>Quando aplicar por pulverização, faça uma sobreposição de 50% de cada passe da pistola, para evitar que fiquem áreas descobertas e desprotegidas, terminando com repasse cruzado.</p> <p>Excessiva diluição da tinta pode afetar a formação e o aspecto do filme e dificultar a obtenção da espessura especificada.</p> <p>Não aplique a tinta após o tempo de vida útil da mistura.</p>
INSTRUÇÕES PARA DESCARTE DAS EMBALAGENS	
<p>Descontamine a embalagem vazia, lavando-a com o mesmo solvente utilizado na limpeza dos equipamentos. Após a descontaminação, envie para reciclagem.</p>	
<p><i>As informações contidas nesta ficha decorrem de dados compilados para sua ajuda e orientação e são baseados em nossa experiência e conhecimento. Tendo em vista, porém, que fatores como preparação de superfície e aplicação nem sempre estão sob nosso controle e subordinam-se à obediência rigorosa das especificações estabelecidas, eximimo-nos de qualquer responsabilidade relativa a rendimento, desempenho ou danos de qualquer natureza.</i></p>	

## ANEXO B - Tabelas de atribuições Raman para os revestimentos epóxi e PU

Neste anexo estão mostradas as atribuições das bandas Raman, bem como as referências que foram utilizadas para identificação das principais bandas dos revestimentos epóxi e PU.

### B.1 - Tabela de atribuições Raman para o revestimento epóxi

A Tabela B.1.1 mostra as atribuições das bandas Raman para o revestimento epóxi.

Tabela B.1.1 – Atribuições das bandas Raman para o revestimento epóxi

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições das bandas de absorção	Referências
1605	Vibração de estiramento C-C de aromático; Vibração esquelética da dupla ligação C=C em anel aromático.	1, 2
1461	Vibração de estiramento do anel benzeno p-substituído.	1
1220	Vibração de estiramento C-O do grupo éter.	1
1159	Vibração de estiramento C-O de álcool secundário.	1
1113	Estiramento C-H de aromático e deformação no plano do anel aromático.	3
987	Grupo epóxi.	3
834	Vibração deformação angular C-H fora do plano do anel aromático.	1, 2
637	Vibrações de anel aromático (benzeno p-substituído); estiramento de C-H fora do plano do anel aromático.	3, 4
526	Vibração de estiramento de C-Cl.	5

## B.2 - Tabela de atribuições Raman para o revestimento poliuretana

A Tabela B.2.1 mostra as atribuições das bandas Raman para o revestimento poliuretana.

Tabela B.2.1 – Atribuições das bandas Raman para o revestimento poliuretana.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições das bandas de absorção	Referências
1759	Vibração de estiramento C=O do grupo éster.	1
1726	Vibração de estiramento C=O da ligação uretânica (banda de amida I).	2, 6
1600	Vibração esquelética da dupla ligação C=C em anel aromático; estiramento de anel aromático.	2, 6
1444	Vibração de deformação angular de C-H do CH <sub>2</sub> .	6, 7
1304	Banda de Amida III; Vibração de deformação angular de C-H.	2, 5
1164	Vibração de estiramento C-O-C, grupo éter.	8, 9
1039	Vibração de estiramento de O-C=O da ligação uretânica.	10
987	Vibrações de estiramento axial e angular dos grupos C-C e CH <sub>2</sub> .	10
847	Vibrações de deformações angulares de C-H fora do plano em anel aromático 1,4 dissubstituído.	11
700	Amida IV.	8, 10
649	Amida V.	8, 10
454	Bandas mistas de Amida IV, V e VI com contribuição significativa de vibrações -NH no modo de deformação fora do plano.	8

**Banda de amida I:** estiramento C=O. A banda pode ter algumas contribuições de estiramento C-N e estiramento de C-C-N.<sup>8,10</sup>

**Banda de amida II:** combinação fora de fase de N-H no plano angular e estiramento C-N, pequenas contribuições C = O no modo angular e estiramento C-N.<sup>8,10</sup>

**Banda de amida III:** combinação entre vibrações de estiramento C-N e de N-H no plano angular.<sup>8,10,11</sup>

**Bandas de amidas IV a VII:** estes modos são principalmente por causa das deformações vibracionais dentro e fora do plano dos grupos amino, que estão fortemente acoplados e são menos sensíveis às alterações conformacionais. Em frequências abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$ , as amidas de IV a VII correspondem a vibrações fora do plano do grupo CONH, que estão fortemente acoplados à vibração dos grupos vizinhos.<sup>8,10</sup>

## B.3 - Referências

- 1 CONTU, F.; FENZY, L.; TAYLOR, S.R. **An FT-IR investigation of epoxy coatings as a function of electrolyte composition.** *Progress in Organic Coatings.* v. 75, p. 92–96, 2012.
- 2 ROSU, D.; ROSU, L.; MUSTATA, F.; VARGANICI, C.-D. **Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin.** *Polymer Degradation and Stability.* v. 97, p.1261–1269, 2012.
- 3 CHIKE, K.E.; MYRICK, M.L.; LYON, R. E.; ANGELS, S.M. **Raman and near-infrared studies of an epoxy resin.** *Applied Spectroscopy.* v. 47, p. 1631–1635, 1993.
- 4 DEBAKKER, C.J.; GEORGE, G.A.; ST JOHN, N.A.; FREDERICKS, P.M. **The kinetics of the cure of an advanced epoxy resin by Fourier transform Raman and near-IR spectroscopy.** *Spectrochimica Acta.* v.49A, p. 739–752, 1993.
- 5 COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,** Inc. Chichester: John Wiley & Sons, pp. 10815-10837, 2000.
- 6 PARNELL, S.; MIN, K.; CAKMAK, M. **Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy.** *Polymer,* v. 44, p. 5137–5144, 2003.
- 7 CHEN, C-H.; KAN, Y-T.; MAO, C-F.; LIAO, W-T.; HSIEH, C.-D. **Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blend films.** *Surface & Coatings Technology.* v. 231, p. 71–76, 2013.
- 8 MISHRA, A.K.; MISHRA, R. S.; NARAYAN, R.; RAJU, K.V.S.N. **Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions.** *Progress in Organic Coatings.* v. 67, p. 405–413. 2010.
- 9 MCCARTHY, S. J.; MEIJS, G. F.; MITCHELL, N.; GUNATILLAKE, P. A.; HEATH, G.; BRANDWOOD, A.; SCHINDHELM, K. **In-vivo degradation of polyurethanes: transmission-FTIR microscopic characterization of polyurethanes sectioned by cryomicrotomy.** *Biomaterials.* v. 18, p. 1387–1409, 1997.
- 10 JENA, K. K.; CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K.V.S.N. **Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane–urea coatings.** *European Polymer Journal.* v.43, p. 1825–1837, 2007.
- 11 ROSU, D.; ROSU, L.; CASCAVAL, C. N. **IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation.** *Polymer Degradation and Stability.* v.94, p. 591–596, 2009.

# ANEXO C – Artigo publicado em periódico

Progress in Organic Coatings 76 (2013) 912–916



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Progress in Organic Coatings

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/porgcoat](http://www.elsevier.com/locate/porgcoat)

## A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel

F.B. Diniz<sup>a,\*</sup>, G.F. De Andrade<sup>a</sup>, C.R. Martins<sup>b</sup>, W.M. De Azevedo<sup>a</sup><sup>a</sup> Departamento de Química Fundamental – CCEN – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560 Recife, PE, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Universidade Federal de São Paulo, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 August 2012

Received in revised form 28 January 2013

Accepted 15 February 2013

Available online 13 March 2013

#### Keywords:

Polyaniline

Epoxy

Polyurethane

Raman spectroscopy

Steel

Electrochemical impedance spectroscopy

### ABSTRACT

Organic coatings based on epoxy and polyurethane matrices containing polyaniline doped with dodecyl benzene sulfonic acid (Pani-DBSA) were prepared and applied over steel plates (SAE 1020). The plates were submitted to salt spray chamber for up to 30 days in order to evaluate the corrosion protection of these coatings. The properties of the coated plates were analyzed as a function of time by electrochemical impedance spectroscopy, open circuit potential, optical microscopy, and Raman spectroscopy. In general, results indicate a decrease in the electrical resistance, increase in capacitance and decrease in open circuit potential. Epoxy based coatings have improved performance when Pani-DBSA is used as pigment, whereas for the polyurethane coatings, Pani-DBSA seems to play an adverse effect. Raman spectroscopy indicates a possible chlorination of the epoxy matrix after 30 days exposure to salt spray chamber.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The use of polyaniline as a pigment in organic coatings to prevent corrosion has been the subject of intense research [1–6]. Typical examples are composites with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and acrylic binder, epoxy plus doped and undoped polyaniline, and acrylic resin with polyaniline. Most of these coatings have been applied to steel and showed considerable improvement on corrosion protection [1,4,7–10]. Pigments for corrosion protection are sought as replacement to highly toxic heavy metal based materials. In special there is a strong drive toward the replacement of chromium based pigments. In this respect, polyaniline is a more environmentally compatible material, with a simple synthetic route [1,11–16].

The mechanism of corrosion protection proposed for these organic coatings may be classified essentially into two categories. There is an active electronic barrier model, proposed by Jain et al. [17], to explain the corrosion protection of oxide semiconductors on metals, which has been extended to polyaniline/steel interface by Sathiyarayanan et al. [3]. According to this model, an electric field at the polymer/metal interface blocks the electron transfer from the metal surface, decreasing the corrosion rate. There is also a model proposed by Wessling [18], where polyaniline acts as a catalyst for the formation of a passive metal oxide layer. The effect of polyaniline may be observed by an increase of the corrosion potential in

the positive direction. In a more recent work, Kalendová et al. [4] investigated polyaniline based coatings and concluded that electrical contact of the pigment with the metal is essential for corrosion protection in order to facilitate the several redox processes involved in the mechanism of metal oxidation/polymer reduction.

In this work, we present results of the performance of epoxy and polyurethane paints containing polyaniline pigments. The polyaniline loadings in the matrices were essayed at 0.1% and 0.5% concentration (by weight). These concentrations were chosen based on values commonly found in the literature, aiming at lower concentration levels to avoid the possibility of agglomerate formation during the step of pigment dispersion used in our procedure. Dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) was chosen as the dopant for polyaniline because it is known to yield a high conductivity to the polymer as well as to improve the stability and compatibility with the organic matrices used in this work [19]. The study was carried out by accelerated corrosion on saline chamber and evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, optical microscopy and Raman spectroscopy. The effectiveness of the polyaniline coating in different matrices is evaluated.

### 2. Experimental methods

#### 2.1. Polyaniline pigments synthesis and characterization

Polyaniline was chemically synthesized according with a procedure described by Haba et al. [20]. The synthesis consisted essentially on the oxidation of aniline + dodecyl benzene sulfonic

\* Corresponding author. Tel.: +55 81 21268446.  
E-mail address: [fbdiniz@ufpe.br](mailto:fbdiniz@ufpe.br) (F.B. Diniz).

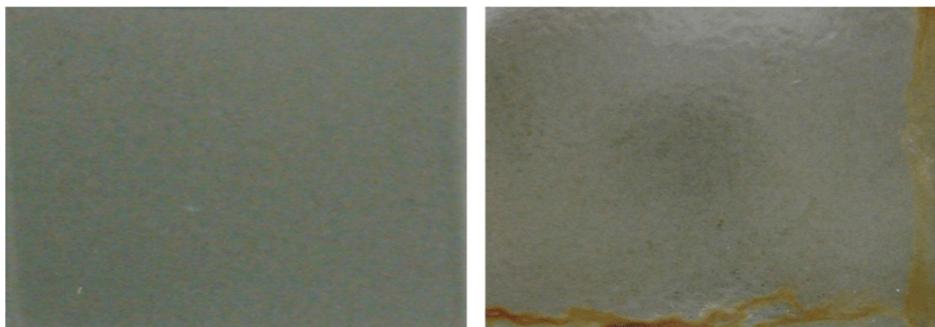


Fig. 1. Photograph of plate coated with epoxy containing 0.1% Pani-DBSA. Left, fresh plate. Right, plate after 30 days of salt spray chamber accelerated corrosion essay.

acid (DBSA) aqueous solution by ammonium persulfate at freezing temperatures. The green polyaniline powder is filtered, rinsed with acetonitrile and vacuum dried. This pigment is then classified in standard sieves (from 100 to 500 mesh). The fraction collected between 400 mesh and 500 mesh is then used as pigments in the paint formulation. The pigment was characterized by IR spectroscopy of KBr pellets.

## 2.2. Paint formulation

Two commercially available (epoxy and polyurethane based) paints were used as matrices for the pigments. Polyaniline was added to the resin component of the paints at two concentrations, 0.1% and 0.5%, and mechanically stirred for 30 min. Then, the hardener component (either polyamine or aliphatic isocyanate for epoxy and polyurethane, respectively) was added and followed by mechanical stirring for 20 min. Finally xylene was added and the material was stirred for 10 min and allowed to rest for 15 min. The paints were then applied to the steel plates. The epoxy painted plates were used after at least 7 days and the polyurethane painted ones, after at least 3 days. In order to evaluate the role of the pigments, paints without pigments were also prepared.

## 2.3. Steel plates preparation

SAE 1020 steel Plates 2 mm thick measuring 50 mm × 50 mm were jetted with glass micron spheres and cleaned with acetone under sonication, rinsed with distilled water and dried under a jet stream of air before painting. Paint was applied over these plates with a compressed air pistol aiming at a dry film thickness of 150 μm, measured with a magnetic profile meter.

## 2.4. Instrumental techniques

The steel plates were submitted to accelerated corrosion in a BASS model CCT-MP-GS-01/2007 cyclic salt spray chamber under the following 12 h cycle (based upon ASTM B117 standard):

Salt spray (5% NaCl) for 05 h:40 min  
Drying for 00 h:20 min  
Saturated moisture for 04 h:00 min  
Drying for 02 h:00 min

All steps were controlled at 35 °C. For each paint formulation, a set of 6 plates were submitted to accelerated corrosion cycling.

Electrochemical impedance spectroscopy in the range of 100 mHz to 100 kHz with an amplitude of 70 mV at open circuit potential was carried out using a PAR 273A potentiostat coupled with an EG&G model 5210 lock-in amplifier. The electrochemical cell was of one compartment with Ag/AgCl, KCl sat. reference

electrode and a platinum mesh counter electrode. The working electrodes were the 25 cm<sup>2</sup> coated steel plates with working areas of 10.74 cm<sup>2</sup>. All EIS measurements were carried out in 3.5% NaCl solution at room temperature.

Raman spectroscopy was carried out with a SENTERRA Bruker microscope. Samples were excited with wavelength of 785 nm from a GaAlAs diode laser with 25 mW power.

## 3. Results and discussion

Representative images of the plates coated with epoxy based formulations are shown in Fig. 1, for a plate coated with epoxy and 0.1% Pani-DBSA. The image on the left is for a plate before the accelerated corrosion essays, whereas on the right is shown the same plate after 30 days of accelerated corrosion in salt spray chamber. Only minor modifications can be seen, mostly due to a superficial staining of the coating. On the other hand, the Nyquist plots showed significant modifications, as seen in Fig. 2a and b, for plates coated with plain epoxy and epoxy containing 0.5% Pani-DBSA, respectively. The semi-circular shape of the curves indicates that a simple parallel RC circuit may be used, as a first approximation, to model the results. The presence of an impedance arc, rather than a straight line (characteristic of a capacitive behavior), shows the resistive component of the coating, which may be ascribed to its permeability.

A nonlinear fitting procedure was carried out using a parallel RQ circuit in series with the solution resistance. *R* corresponds to the electrical resistance of the coating, while *Q* is a constant phase element that is related to the capacitance of the coating. The lines in Fig. 2 were obtained with the parameters calculated by this fitting procedure which yielded the values of *R* and *C* shown in Table 1 for all plates investigated. With respect to the epoxy based coatings a strong decrease in resistance with time of essay, was observed (about 2 orders of magnitude), while the capacitance showed only a moderate increase (about 40%). Addition of Pani-DBSA pigment induced an increase in the resistance from 8.00 × 10<sup>10</sup> Ω cm<sup>2</sup> (for the plain epoxy coating) to 1.60 × 10<sup>11</sup> Ω cm<sup>2</sup> and 1.97 × 10<sup>11</sup> Ω cm<sup>2</sup> (for epoxy containing 0.1% and 0.5% Pani-DBSA, respectively) before the salt spray chamber experiments. The increased resistance of the epoxy coatings with Pani-DBSA persisted after 30 days of experiments. The higher resistances of the coatings with Pani-DBSA pigments indicate a better barrier protection against the salt spray environment, whereas the decrease in resistance with time may be seen as the failure of the coating as a barrier. On the other hand, the increase in capacitance is ascribed to the swelling of the coating with moisture, after exposure to the saline environment. Although the improved performances of the coatings containing Pani-DBSA pigments are quite clear (seen by the smaller capacitances), the effect of their amount, 0.1% and 0.5%, is not. There is some indication that 0.1%

914

F.B. Diniz et al. / Progress in Organic Coatings 76 (2013) 912–916

**Table 1**

Average parameters extracted from electrochemical impedance spectroscopy for epoxy and PU coatings without and with Pani-DBSA pigments.

	Ep	Ep-0.1%	Ep-0.5%	PU	PU-0.1%	PU-0.5%
$R_0$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$8.00 \times 10^{10}$	$1.60 \times 10^{11}$	$1.97 \times 10^{11}$	$4.00 \times 10^{10}$	$2.29 \times 10^{10}$	$1.04 \times 10^{10}$
$R_{30}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$8.43 \times 10^8$	$3.95 \times 10^9$	$2.44 \times 10^9$	$6.79 \times 10^9$	$9.81 \times 10^8$	$4.05 \times 10^6$
$C_0$ ( $\text{F cm}^{-2}$ )	$6.25 \times 10^{-11}$	$4.92 \times 10^{-11}$	$5.03 \times 10^{-11}$	$9.48 \times 10^{-11}$	$1.01 \times 10^{-10}$	$1.12 \times 10^{-10}$
$C_{30}$ ( $\text{F cm}^{-2}$ )	$8.79 \times 10^{-11}$	$7.14 \times 10^{-11}$	$8.10 \times 10^{-11}$	$1.01 \times 10^{-10}$	$8.06 \times 10^{-11}$	$1.62 \times 10^{-10}$

$R_0$ , initial resistance;  $R_{30}$ , resistance after 30 days in salt spray chamber. Similar notation for capacitance, C. Ep, epoxy coating; Ep-0.1%, epoxy coating with 0.1% Pani-DBSA; Ep-0.5%, epoxy coating with 0.5% Pani-DBSA; Similar notation for PU, polyurethane coatings.

Pani-DBSA pigment yields better corrosion protection, as indicated by the greater final resistance ( $3.95 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ), and smaller final capacitance ( $7.14 \times 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$ ).

A similar discussion may be carried out for the plates coated with polyurethane matrices. Representative images of these plates are shown in Fig. 3, for a plate coated with polyurethane containing 0.1% Pani-DBSA. As in Fig. 1, fresh sample is in the left and the same sample after 30 days of accelerated corrosion essay in salt spray chamber is shown in the right. Here, the signs of corrosion are clearly seen as indicated by the formation of blisters after 30 days

**Table 2**

Open circuit potential for epoxy and PU coatings without and with Pani-DBSA pigments.

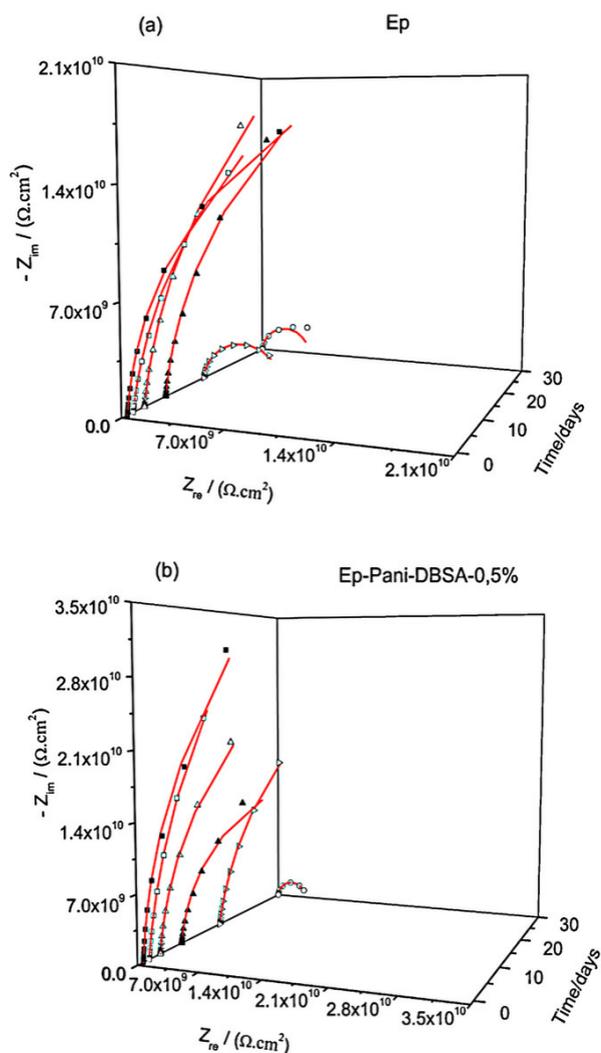
	Ep	Ep-0.1%	Ep-0.5%	PU	PU-0.1%	PU-0.5%
$E_0$ (V)	0.180	0.208	0.190	0.180	0.243	0.270
$E_{30}$ (V)	-0.033	0.079	-0.044	0.032	-0.313	-0.410

$E_0$ , initial open circuit potential and  $E_{30}$ , open circuit potential after 30 days in salt spray chamber.

of assay. From Table 1, the impedance data showed 83% decrease in resistance for plain PU. For PU-0.1% Pani-DBSA and PU-0.5% Pani-DBSA the decrease in resistances were 96% and almost 100%, respectively. Therefore, the Pani-DBSA pigments clearly exerted a detrimental effect to the PU coatings. As for the capacitance results, the data did not yield a trend.

In summary, the impedance data showed that epoxy resin has improved performance with the addition of Pani-DBSA pigment. On the contrary, polyurethane showed a poorer performance upon addition of Pani-DBSA pigment. A possible explanation for these findings may be related to the aliphatic nature of the polyurethane matrix investigated. The highly polar characteristic of the aromatic system of the Pani-DBSA may cause a morphological change in the coating that leads to higher porosity of the polyurethane aliphatic matrix, which may explain the lower resistances observed. The opposite may be said of the epoxy system. The aromatic nature of the pigment was compatible with the epoxy matrix leading to good interaction and improving the barrier effect of the epoxy network.

At the start of each impedance measurement, open circuit potentials (OCP) were measured. Their values are shown in Table 2. In all cases investigated, there is a decrease in open circuit potential. This behavior can be interpreted, in terms of an increase in corrosion rate with time in the saline environment. The protective effect of the coating decreases, in accordance with the analysis presented above. The initial values of OCP ( $E_0$ ) were higher for coatings containing Pani-DBSA, the higher values being found in the PU coatings. After 30 days in the salt spray chamber the open circuit potentials decreased the most for the PU coatings that contained Pani-DBSA pigments. The highest open circuit potential was displayed for the epoxy coating with 0.1% Pani-DBSA pigment. Therefore, although the PU initial result was better (in terms of open circuit potential), it degraded significantly to the lowest value found in all cases. These results are analogous to those found in the impedance measurements. Again, it seems that the Pani-DBSA adversely affects the polyurethane matrix, whereas the pigment improves the performance of the epoxy based coating. Azim [21] and Sathiyarayanan [22] have measured open circuit potentials along with corrosion measurements and found an initial decay in OCP values. However, these authors found a posterior increase in OCP. They assigned this increase in values to the formation of a passive layer on iron surface by Pani. These authors have used a larger amount of Pani (>1%) than presented here. Therefore, it is reasonable to postulate that with the lower Pani loadings, there is no passive layer formation, as evidenced by the decrease in OCP values with time. For the present work, results may be better interpreted in terms of the model proposed by Jain et al. [17], of an active electronic barrier created by the



**Fig. 2.** Nyquist plots representative for the epoxy coating (a) and modified epoxy coating with 0.5% Pani-DBSA (b) for 0, 1, 3, 7, 15 and 30 days of exposure to salt spray chamber. Solid lines correspond to calculated values.



Fig. 3. Photograph of plate coated with polyurethane containing 0.1% Pani-DBSA. Left, fresh plate. Right, plate after 30 days of salt spray chamber accelerated corrosion essay.

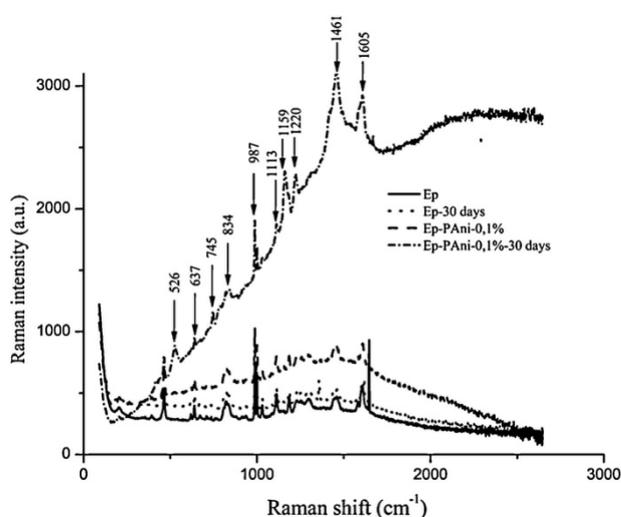


Fig. 4. Raman spectra for epoxy and epoxy containing 0.1% Pani-DBSA coatings for fresh samples and samples exposed for 30 days in salt spray chamber.

Pani present in the coating as a pigment. In the case of polyurethane coatings, this barrier seems to fail with increasing Pani loading, leading to failure.

Raman Spectroscopy results for epoxy base coatings are shown in Fig. 4 and the assignments are given in Table 3. There are some noticeable changes comparing the fresh material with those

Table 3  
Raman bands assignments for epoxy coating.

Band position (cm <sup>-1</sup> )	Assignments	References
1605	C–C stretching vibration of aromatic; C–O stretching vibration of amide; skeletal vibrations of C=C double bonds in aromatic ring	[23,24]
1461	Stretching vibration p-substituted benzene	[23]
1220	C–O stretching vibration ether bridge	[23]
1159	C–O stretching vibration of secondary alcohol	[23]
1113	Aromatic C–H stretching and in plane deformation	[25]
987	Epoxy group	[25]
745	C <sub>3</sub> –C <sub>2</sub> skeletal	[25]
834	Out of plane bending of aromatic C–H	[23,24]
637	Aromatic ring vibrations (p-substituted benzene); aromatic C–H out of plane deformation	[25,26]
526	C–Cl stretching	[27,28]

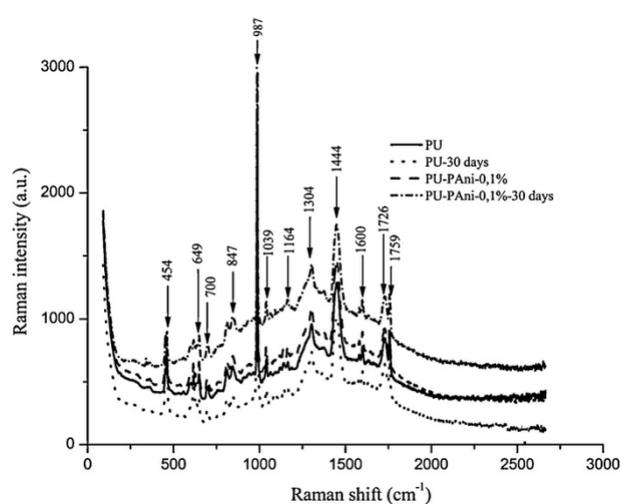


Fig. 5. Raman spectra for polyurethane and polyurethane containing 0.1% Pani-DBSA coatings for fresh samples and samples exposed for 30 days in salt spray chamber.

after 30 days in the salt chamber, specially the increase in the background signal (much more pronounced in the coatings containing 0.1% Pani-DBSA), due to increased fluorescence. Moreover, in epoxy coating containing 0.1% Pani-DBSA, there are some additional peaks, specially, one at 526 cm<sup>-1</sup>. These results indicate that some structural changes, associated with the pigment, occurred in the polymer. The presence of the 526 cm<sup>-1</sup> is tentatively assigned to C–Cl stretching [27,28], which may be ascribed to chlorination of the epoxy matrix. The absence of such modifications in the epoxy sample without pigment may be an indication that the structural changes observed in the epoxy matrix are induced by the pigment and are such that they improve the corrosion resistance of the polymer. For the polyurethane matrix there are no noticeable changes in the Raman spectra (Fig. 5). Together with the previous results, Raman spectroscopy indicates some chemical interaction of the epoxy resin with the polyaniline pigment. This interaction may be the reason for the better performance of the 0.1% Pani-DBSA epoxy coating. In the case of polyurethane coatings, there is no clear interaction and the pigment may disrupt the polyurethane matrix leading to a worsening on corrosion protection.

#### 4. Conclusion

The results presented above showed that Pani-DBSA pigments increase the performance of epoxy based coatings regarding corrosion resistance under salt spray chamber essays. Epoxy with

Pani-DBSA displayed higher resistances pointing to a better performance as barrier for salt spray environment. Open circuit potentials also pointed in the same direction. Since OCP values decreased with time to salt spray chamber exposure, there seems to be no passivation effect induced by the coating, and the active electronic barrier model seems to be a more reasonable explanation for the mechanism of protection. Polyurethane coatings without Pani-DBSA pigment yielded good corrosion protection. However, addition of Pani-DBSA pigments to this matrix at 0.5% level degraded the coating such that its resistance, measured by electrochemical impedance spectroscopy, decreases about 4 orders of magnitude (from  $1.04 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}^{-2}$  to  $4.05 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ). Therefore, it was possible to postulate that the interactions of Pani-DBSA pigments with the matrices are different according to the matrix used. Raman spectroscopy gives some evidence of chlorination of the epoxy matrix containing 0.1% Pani-DBSA, caused by exposure to chloride ions in the salt spray chamber.

## References

- [1] E. Armelin, C. Alemán, J.I. Iribarren, *Prog. Org. Coat.* 65 (2009) 88–93.
- [2] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, *Synth. Met.* 157 (2007) 751–757.
- [3] S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, D.C. Trivedi, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 297–301.
- [4] A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3549–3560.
- [5] A. Cook, A. Gabriel, D. Siew, N. Laycock, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 133–136.
- [6] A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2331–2338.
- [7] A. Sakhri, F.X. Perrin, E. Aragon, S. Lamouric, A. Benaboura, *Corros. Sci.* 52 (2010) 901–909.
- [8] S. Radhakrishnan, N. Sonawane, C.R. Siju, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) 383–386.
- [9] M.C.S.S. Macedo, I.C.P. Margarit-Mattos, F.L. Fragata, J.-B. Jorcin, N. Pébère, O.R. Mattos, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1322–1327.
- [10] G.S. Gonçalves, A.F. Baldissera, L.F. Rodrigues Jr., E.M.A. Martini, C.A. Ferreira, *Synth. Met.* 161 (2011) 313–323.
- [11] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán, *Corros. Sci.* 50 (2008) 721–728.
- [12] J.E.P. Silva, S.I.C. Torresi, R.M. Torresi, *Corros. Sci.* 47 (2005) 811–822.
- [13] E. Armelin, A. Meneguzzi, C.A. Ferreira, C. Alemán, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3763–3769.
- [14] A. Adhikari, P. Claesson, J. Pan, C. Leygraf, A. Deidinaitei, E. Blomberg, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4239–4247.
- [15] J. Alam, U. Riaz, S. Ahmad, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 80–86.
- [16] K. Bajer, M. Zagórska, A. Bany, L. Kwiatkowski, *Synth. Met.* 102 (1999) 1385.
- [17] F.C. Jain, J.J. Rosato, K.S. Kalonia, V.S. Agarwala, *Corrosion* 42 (1986) 700–707.
- [18] B. Wessling, *Adv. Mater.* 6 (1994) 226–228.
- [19] T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, C.D. Eisenbach, *Prog. Org. Coat.* 33 (1998) 20–27.
- [20] Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G.I. Titelman, A. Siegmann, *Synth. Met.* 106 (1999) 59–66.
- [21] S.S. Azim, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 154–158.
- [22] S. Sathiyarayanan, Muthukrishnan, G. Venkatachari, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6313–6319.
- [23] F. Contu, L. Fenzy, S.R. Taylor, *Prog. Org. Coat.* 75 (2012) 92–96.
- [24] D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, C.-D. Varganici, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1261–1269.
- [25] K.E. Chike, M.L. Myrick, R.E. Lyon, S.M. Angel, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 1631–1635.
- [26] C.J. DeBakker, G.A. George, N.A. St John, P.M. Fredericks, *Spectrochim. Acta* 49A (1993) 739–752.
- [27] J. Coates, in: R.A. Meyers (Ed.), *Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2000, pp. 10815–10837.
- [28] S. Krimm, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 2 (1960) 51–172.