

Universidade Federal do ABC
Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

CLEBER LUCIUS DA COSTA

OBTENÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE
REVESTIMENTO DE RESINA EPÓXI MODIFICADO COM POLIANILINA E
NEGRO DE FUMO

SANTO ANDRÉ
2016

CLEBER LUCIUS DA COSTA

OBTENÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE
REVESTIMENTO DE RESINA EPÓXI MODIFICADO COM POLIANILINA E
NEGRO DE FUMO

Dissertação apresentada ao
programa de pós-graduação em
Nanociências e Materiais Avançados
da Universidade Federal do ABC
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Nanociências e
Materiais Avançados. Linha de
pesquisa: Polímeros.

ORIENTADOR: GERSON LUIZ MANTOVANI

COORIENTADOR: EVERALDO CARLOS VENÂNCIO

SANTO ANDRÉ

2016

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Costa, Cleber Lucius da

Obtenção e investigação das propriedades anticorrosivas de revestimento de resina epóxi modificado com polianilina e negro de fumo / Cleber Lucius da Costa. — 2016.

85 fls. : il.

Orientador: Gerson Luiz Mantovani

Coorientador: Everaldo Carlos Venâncio

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2016.

1. resina epóxi. 2. polianilina. 3. negro de fumo. 4. corrosão. I. Mantovani, Gerson Luiz. II. Venâncio, Everaldo

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, ____ de _____ de 20____.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Teresinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 – Fone: (11) 4996-0117
ppg.nanom@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Cleber Lucius da Costa, realizada em 14 de março de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) **Gerson Luiz Mantovani** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Roosevelt Droppa Junior** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Bruno Geoffroy Scuracchio** (USJT) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Wendel Andrade Alves** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Mauro Coelho dos Santos** (UFABC) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, segundo, não menos importante durante esta caminhada, aos meus familiares, e também a todos os amigos que se fizeram presentes e apoiadores durante o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A todos os amigos e familiares que estiveram presentes e torceram pelo sucesso deste trabalho.

Ao meu Orientador, Coorientador e aos demais professores que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes por toda a atenção e auxílio prestada.

A Jéssica Helisa Hautrive Rossato por todo apoio, ajuda e parceria durante o trabalho.

Aos alunos de Iniciação Científica pela dedicação e apoio.

A Thyssenkrupp Bilstein Brasil e a Kabot Co. pelo apoio e os materiais cedidos.

A Universidade Federal do ABC e ao Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados pela oportunidade.

A CAPES pelo apoio financeiro durante parte do desenvolvimento do trabalho.

*“And though the course may change sometimes
Rivers always reach the sea...”
Led Zeppelin*

RESUMO

Neste trabalho foram estudados processos de funcionalização de resinas epoxídicas. O processo de funcionalização foi realizado por meio da incorporação controlada de compósitos de polianilina (PANI) reforçada com negro de fumo (PANI/NF) na matriz epoxídica. A produção dos compósitos de PANI/NF foi realizada por meio da polimerização da anilina na presença do negro de fumo resultando na polimerização preferencial da anilina na superfície do negro de fumo. A formação da estrutura do tipo caroço-casca (*core-shell*) foi evidenciada pelas diferenças observadas na morfologia do material resultante da polimerização da anilina na presença e na ausência do negro de fumo. Na ausência de negro de fumo foi observada uma estrutura constituída de fibras curtas com diâmetro da ordem de 100 nm e na presença de negro de fumo foi observada uma morfologia essencialmente granular. As caracterizações da PANI, do NF, do compósito PANI/NF e da resina epoxídica foram realizadas por meio de técnicas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), espectroscopia de infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A incorporação do compósito de PANI/NF à resina epoxídica ocorreu por mistura mecânica. Os resultados de espectroscopia Raman que o NF apresentou uma razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) igual a 8,7, característico de um sistema com uma alta quantidade de defeitos e de baixa cristalinidade. Os resultados de DSC mostraram que após esta mistura da resina epoxídica com PANI/NF o processo de cura da resina epoxídica não foi afetado de forma significativa. A capacidade de proteção contra a corrosão do revestimento foi avaliada por meio de ensaios eletroquímicos de corrosão, sendo, monitoramento de potencial de corrosão em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram um aumento na proteção contra a corrosão do revestimento epoxídico devido às propriedades anticorrosivas do compósito PANI/NF.

ABSTRACT

In this work it was studied the functionalization of epoxy resin. The functionalization process will be carried out by the modification of the epoxy resin matrix by adding polyaniline / carbon black composites (PANI/NF). The production of composite PANI / NF was performed by polymerizing aniline in the presence of carbon black resulting in preferential polymerization of aniline on the carbon black surface. The formation of core-shell type structure (core-shell) was evidenced by the differences in the morphology of the material resulting from the polymerization of aniline in the presence and absence of carbon black. In the absence of black smoke was observed structure composed of short fibers having a diameter of approximately 100 nm in the presence of carbon black essentially a granular morphology was observed. The characterization of the PANI, NF, composite PANI / NF and epoxy resin were carried out using the absorption spectroscopy techniques in the ultraviolet and visible region (UV-VIS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The incorporation of the composite PANI / NF to epoxy resin occurred by mechanical mixing. The results of differential scanning calorimetry (DSC) showed that after this mixture of epoxy resin with PANI / NF, the epoxy resin curing process was not affected significantly. The ability to protect against corrosion coating was evaluated by, electrochemical tests of potential corrosion monitoring in open circuit and electrochemical impedance spectroscopy. The results of the electrochemical tests showed an increase in protection against corrosion the epoxy coating due the anticorrosive properties of PANI / NF composite.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Revestimentos Epoxídicos	4
3.2 Polianilina.....	6
3.3 Revestimentos epoxídicos contendo polianilina	9
3.4 Negro de Fumo	14
3.5 Corrosão.....	15
4. EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Métodos.....	21
4.2.1 Síntese da polianilina	21
4.2.2 Síntese do compósito PANI/Negro de Fumo.....	23
4.2.3 Incorporação do compósito PANI/NF à resina epoxídica	23
4.2.4 Aplicação do revestimento epoxídico	24
4.3 Caracterizações	24
4.3.1 Espectroscopia Raman	25
4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-VIS).....	25
4.3.3 Espectroscopia na região do infra vermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	26
4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	26
4.3.5 Determinação da cinética de cura da resina epoxídica via DSC	26
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	27
4.3.7 Microscopia de varredura confocal.....	27
4.4 Ensaios eletroquímicos de corrosão	29
4.4.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP).....	30

4.4.2 Impedância eletroquímica	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 Caracterização espectroscópica: Raman, UV-VIS e FT-IR	33
5.1.1 Caracterização do Negro de Fumo por espectroscopia Raman	33
5.1.2 Caracterização da PANI e PANI/NF por UV-VIS	35
5.1.3 Caracterização da PANI e PANI/NF por FT-IR	36
5.2 Caracterização da morfologia da PANI e PANI/NF por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
5.3 Caracterização do comportamento térmico da PANI/NF e NF por DSC	38
5.4. Avaliação Processo de Cura da Resina Epoxídica via DSC	38
5.5 Microscopia de varredura confocal	43
5.6 Ensaio eletroquímico de corrosão	46
5.6.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)	46
5.6.2 Impedância eletroquímica	49
6 CONCLUSÕES	59
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	60
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

Índice de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática do grupo epóxi.	4
Figura 2 - Esquema de reações para obtenção da resina epoxídica bisphenol A.....	5
Figura 3 - Representação da cadeia polimérica da polianilina ($R = H$) e de derivados de polianilina, poli(orto-metóxianilina) (POMA) ($R = -O-CH_3$) e poli(orto etóxianilina) (POEA) ($R = -O-CH_2CH_3$).	7
Figura 4 - Representação do mecanismo de oxidação e redução da polianilina.	7
Figura 5 - Morfolgia da PANI sintetizada em diferentes soluções (a) PANI- H_3PO_4 , (b) PANI- H_2SO_4 , (c) PANI-HCl, (d) PANI-PTSA, (e) PANI-CAS4.....	8
Figura 6 - Esquema ilustrativo do processo corrosivo na presença de um revestimento contendo polianilina. Adaptado de Grur30.	9
Figura 7 - Revestimento epoxídico após 700h de ensaio de névoa salina. (a) Sem a adição de PANI (b) Com a adição de PANI7.....	10
Figura 8 - Imagens das amostras de aço (2 cm x 2 cm) recobertas por uma camada de revestimento epóxi sendo, epóxi comercial sem modificações (a esq), epóxi contendo 5% de PANI sintetizada via química (meio) e epóxi contendo 10% de PANI sintetizada via química (dir), após 80h de imersão em solução contendo 3,5% de NaCl39.	13
Figura 9 - Exemplo do processo de corrosão eletroquímico na superfície de um aço em solução aquosa50.	16
Figura 10 - Sistema de equações do processo de corrosão eletrolítica.	17
Figura 11 - Várias formas de pite conforme ASTM45.	17
Figura 12 – Imagem de MEV da fratura do componente. (a) ponto do início do processo de fadiga em um pite, (b) imagem do ponto de corrosão causador do processo de fadiga56.	19
Figura 13 - Pontos de corrosão por pite na superfície do material.58.....	20
Figura 14 - Imagens da síntese da PANI, a esquerda, e da filtragem final, a direita.22	
Figura 15 - Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos PANI/NF.	23
Figura 16 - Dispositivo utilizado na incorporação da PANI/NF. (a) mandril elétrico. (b) cilindro contendo a amostra a ser misturada.....	24

Figura 17 - Altura dos elementos do perfil em um comprimento de amostra avaliado63.	28
Figura 18 - Amostras dos ensaios eletroquímicos de corrosão após riscamento para exposição do substrato. (a) amostras riscadas, (b) risco contido na área de exposição pelo anel de vedação da célula de corrosão.	29
Figura 19 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão. (1) Eletrodo de trabalho, a amostra. (2) Eletrodo de referencia (Ag/AgCl). (3) Contra eletrodo de Platina.	30
Figura 20 - Exemplo de aplicação dos diagramas de Nyquist a esquerda e Bode a direita respectivamente50.	32
Figura 21 - Espectro Raman do negro de fumo BP 800 fornecido pela Cabot.....	33
Figura 22 - Esquemas de processos de espalhamento Raman através de transições eletrônicas no grafite próximos ao ponto K, correspondentes às bandas (a) G e (b) D. As transições eletrônicas são representadas por setas verdes, os vetores de onda dos fônons são representados por setas vermelhas e a seta azul em (b) corresponde ao espalhamento por um defeito66	34
Figura 23 - Espectros de UV-VIS das amostras de PANI (curva vermelha) e PANI/NF (curva verde), respectivamente. Solvente, NMP.	35
Figura 24 - Espectro de FTIR da amostra de PANI e PANI/NF.....	36
Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV de PANI (a) e PANI/NF (b).	37
Figura 26 - Termograma de DSC para PANI/NF e Negro de Fumo, curva verde e azul respectivamente, obtidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	38
Figura 27 - Resultados de DSC para resina epoxídica obtidas utilizando-se diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5,0, 10,0 e 20,0 °C/min.....	39
Figura 28 - Determinação da energia de ativação da resina epoxídica.....	40
Figura 29 - Resultados de DSC para a resina epoxídica modificada com PANI/NF obtidas utilizando-se diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5,0, 10,0 e 20, °C/min.....	40
Figura 30 - Gráfico para determinação da energia de ativação da resina epoxídica modificada com PANI/NF.	41

Figura 31 - Micrografias realizadas para medição da Rugosidade da superfície após aplicação do revestimento.....	43
Figura 32 - Micrografia (acima) e perfil de rugosidade (abaixo) obtidos para a amostra jateada com granalha de aço.	44
Figura 33 - Micrografia (acima) e perfil de rugosidade (abaixo) obtidos para a amostra jateada com granalha de aço e revestida com Epóxi sem modificação.	44
Figura 34 - Micrografia (acima) e perfil de rugosidade (abaixo) obtidos para a amostra jateada com granalha de aço e revestida com Epóxi contendo PANI/NF.	44
Figura 35 - Valores de rugosidade Ra obtidos.	45
Figura 36 - Gráfico de Monitoramento do potencial de circuito aberto para amostra de aço jateado. Para os tempos de 0.....	46
Figura 37 - Gráfico de Monitoramento do potencial de circuito aberto para amostra revestida com Epóxi sem modificação riscada. Para os tempos de 0.....	47
Figura 38 - Gráfico de Monitoramento do potencial de circuito aberto para amostra revestida com Epóxi contendo PANI/NF riscada. Para os tempos de 0.....	47
Figura 39 - Imagens do interior da célula de corrosão para uma amostra de Epóxi+PANI/NF ao decorrer do ensaio.	48
Figura 40- Imagens do interior da célula de corrosão para uma amostra de Epóxi ao decorrer do ensaio.	48
Figura 41 - Diagrama de Bode $ Z \times \log f$ para amostra de aço jateado.	49
Figura 42 – Diagrama de Bode, Phase x $\log f$ para amostra de aço jateado.	49
Figura 43 - Diagrama de Bode $ Z \times \log f$ para amostra de aço jateado em baixa frequência.....	50
Figura 44 - Diagrama Nyquist para amostra de aço jateado.	50
Figura 45 - Diagrama de Bode $ Z \times \log f$ para amostra revestida com Epóxi.	51
Figura 46 - Diagrama de Bode, Phase x $\log f$ para amostra revestida com Epóxi.	51
Figura 47 - Diagrama de Bode $ Z \times \log f$ para amostra revestida com Epóxi em baixa frequência.....	52
Figura 48 - Diagrama Nyquist para amostra revestida com epóxi.....	52

Figura 49 - Diagrama de Bode $ Z $ x Log f para amostra de Epóxi + PANI/NF.	53
Figura 50 - Diagrama de Bode, Phase x Log f para amostra de Epóxi + PANI/NF ...	53
Figura 51 - Diagrama de Bode $ Z $ x Log f para amostra revestida com Epóxi + PANI/NF em baixa frequência.	54
Figura 52 - Diagrama Nyquist para amostra revestida com Epóxi + PANI/NF.	54
Figura 53 - Circuito elétrico equivalente utilizado para simulação do comportamento da interface metal solução.	56
Figura 54 – Somatório dos parâmetros R_s+R_p em função do tempo.....	58

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Atribuição dos modos vibracionais do NF.	34
Tabela 2 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação.	39
Tabela 3 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação.	41
Tabela 4 - Média dos valores de Rs, Rp e Cdl obtidos via simulação.....	57
Tabela 5 – Somatório Rs+RP para as condições ensaiadas.	57

Lista de abreviaturas e siglas

ANI - monômero de anilina

APS - persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)

C - Capacitância, Faraday

C - constante

Cdl - capacitor associado em paralelo

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DGEBA - éter diglicídico de bisfenol A

EB - esmeraldina

E_a - é a energia de ativação;

E_0 - corresponde a amplitude do sinal,

FT-IR - espectroscopia na região do infra vermelho por transformada de Fourier

HCl - ácido clorídrico

I_0 - corrente de resposta do sistema

l - comprimento da amostra

LEB - leucoesmeraldina

$\log(v)$ - logaritmo da taxa de aquecimento utilizada

MEV - microscopia eletrônica de varredura

NaCl - cloreto de Sódio

NF - negro de Fumo

OCP - potencial de circuito aberto, do inglês Open Circuit Potential

PANI - polianilina

PANI/NF - Compósito de polianilina e negro de fumo

PB - Pernigranilina

PVDF - poli(fluoreto de vinilideno)

R - constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/ mol.K}$)

R_a - Rugosidade média

RS - Resistor associado em série

RP - Resistor associado em paralelo, Ohm

t - tempo

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_p - pico de temperatura;

UHSS - aço de ultra alta resistência , Ultra High Strenght Steel,

UV-Vis - espectroscopia na região do ultravioleta e visível

ν_0 - o frequência vibracional do laser utilizado na espectroscopia Raman

ν_m - frequência de vibração da molécula

$Z(x)$ - altura dos elementos do perfil (picos)

Z - Impedância

Z' - Parte real da impedância

Z'' - parte imaginaria da impedância

$|Z|$ - módulo de impedância

ω - frequência angular ($=2\pi f$, sendo f a frequência em Hz),

ϕ - ângulo de fase.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a indústria automotiva buscou aumentar a eficiência energética de seus produtos e reduzir os índices de emissão de poluentes. Uma das formas de obter este resultado é reduzindo a massa de seus componentes utilizando materiais avançados, como os aços de ultra alta resistência (UHSS). Estes materiais apesar de suas elevadas propriedades mecânicas necessitam de atenção redobrada nos métodos de prevenção contra processos corrosão, pois caso sofram pontos de corrosão localizada sua vida útil pode ser severamente reduzida ocasionando falhas prematuramente¹. A fim de prevenir estas falhas são estudados diversos métodos de prevenção à corrosão, como a aplicação de revestimentos de base epoxídica.

Os revestimentos epoxídicos são amplamente utilizados na prevenção contra a corrosão de diversos substratos, agindo como barreira aos agentes corrosivos. Uma falha na superfície do revestimento pode expor o substrato comprometendo sua função de barreira permitindo o início de processos corrosivos. Uma forma de inibir o início destes processos corrosivos é por meio da utilização de agentes anticorrosivos que irão auxiliar o revestimento na prevenção à corrosão. Entre estes agentes a polianilina (PANI), um polímero condutor, têm se apresentado como uma alternativa eficaz para esta aplicação. A PANI e seus derivados apresentam boa estabilidade térmica, baixo custo, baixa toxicidade, excelente capacidade de reciclagem redox e um processo de dopagem / desdopagem reversível com base em reações de ácido / base protônicos².

A utilização da PANI em revestimentos epoxídicos vem sendo amplamente estudada^{3; 4; 5; 6}. Sua incorporação nos revestimentos não altera de forma significativa os processos de cura e as propriedades da matriz. Em avaliações de revestimentos epoxídicos contendo PANI sobre o aço notou-se um aumento no desempenho em ensaios de corrosão. Estes revestimentos resistiram à corrosão mesmo tendo a exposição do substrato metálico causada propositalmente por arranhões⁷.

Por meio da incorporação de um compósito de polianilina e negro de fumo (PANI/NF) em uma matriz de resina epóxi comercial este trabalho buscou a

obtenção e a investigação de um revestimento que apresente propriedades anticorrosivas para aplicação em aço utilizado em molas helicoidais para aplicação automotiva.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de um revestimento a base de resina epóxi comercial modificada por meio da incorporação de um compósito de polianilina e negro de fumo (PANI/NF), e a investigação das propriedades anticorrosivas deste revestimento quando aplicado em superfícies de aço.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Revestimentos Epoxídicos

Os materiais epoxídicos surgiram no final da década de 1930, quando Pierre Castan na Suíça e Greenlee sintetizaram os primeiros produtos por meio da reação de resinas de bisfenol A e epicloridrina. Estes materiais apresentaram grupos terminais epóxi que desencadearam o início dos estudos dos polímeros epoxídicos⁸.

O termo epóxi se refere aos materiais que apresentam, geralmente, um anel constituído de dois átomos de carbono ligados ao oxigênio por ligações covalentes simples⁹, conforme Fig.1.

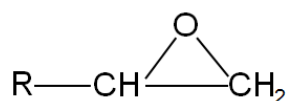


Figura 1 – Representação esquemática do grupo epóxi.

Após seu descobrimento o consumo dos materiais epoxídicos cresceu rapidamente até os tempos atuais devido a sua vasta gama de aplicações. Os materiais epoxídicos são termorrígidos e suas aplicações compreendem desde adesivos, materiais compostos, revestimentos entre outros. Estes materiais, em função de sua natureza termorrígida apresentam excelentes propriedades, sendo utilizados em diversas aplicações de Engenharia^{10; 11}.

Quimicamente, uma resina epoxídica contém um ou mais grupos terminais α -epóxi, ciclicamente, ou internamente numa molécula, que pode ser convertido para um sólido por meio de uma reação de termoendurecimento. Na Fig. 2 é mostrada a reação para a obtenção de um dos tipos mais comuns de resina epoxídica, o éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA)^{8; 9}.

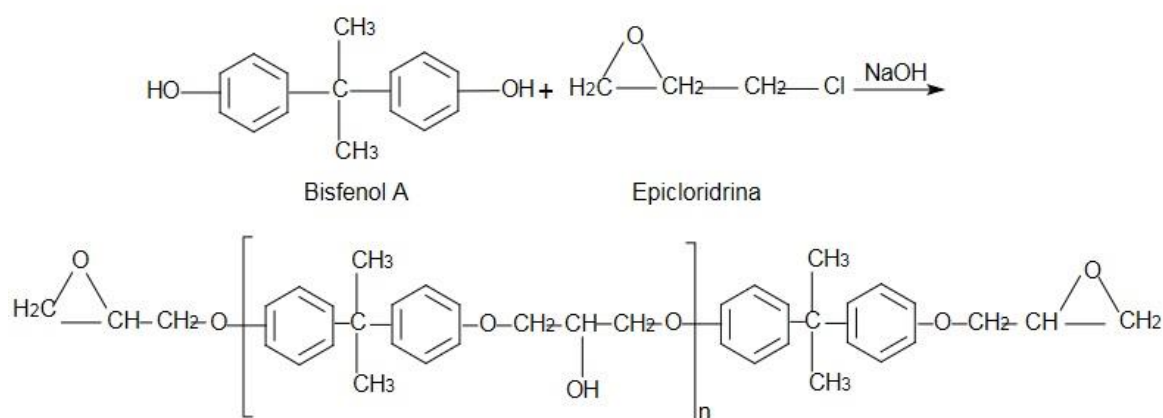


Figura 2 - Esquema de reações para obtenção da resina epoxídica bisphenol A.

Geralmente as resinas epoxídicas são classificadas em função da sua temperatura de cura, podendo ser classificadas em sistemas de alta e baixa temperatura de cura^{12; 13}.

Os sistemas de alta temperatura apresentam cura acima de 120 °C, e neste caso utilizam endurecedores cicloalifáticos, aromáticos, polifenóis isocianatos e anidridos de ácidos carboxílicos. Os sistemas de baixa temperatura de cura utilizam endurecedores à base de aminas alifáticas secundárias, poliaminas primárias ou tióis. O tipo de endurecedor utilizado determina não só a temperatura de cura, mas também a cinética do processo de cura afetando diretamente as propriedades finais do material.

Os revestimentos epoxídicos são encontrados em diversas formas de aplicação, os revestimentos aplicados na forma de pó são conhecidos por sua superioridade em diversos aspectos às resinas regularmente utilizadas na forma líquida, devido a sua elevada dureza, ótima adesão e acabamento^{7; 14}.

Segundo Row¹⁵, em razão de diversas vantagens destes revestimentos epoxídicos é crescente o uso e os estudos sobre os revestimentos em pó. Estes revestimentos são utilizados em aplicações onde há exposição à ambientes extremos e agressivos quimicamente com o intuito de prevenir a corrosão. A versatilidade química e a possibilidade de alterar as propriedades do material de acordo com a aplicação tornam os revestimentos epoxídicos em pó uma importante alternativa para o desenvolvimento de novas gerações de revestimentos funcionais.

O ótimo desempenho destes revestimentos contra corrosão é o resultado da junção de diversos fatores, tais como: uma matriz epoxídica que

contenha muitos grupos aromáticos formando uma barreira eficiente a agentes corrosivos como a água e o oxigênio, e também da presença de grupos secundários hidroxílicos que irão prover uma alta adesão ao metal de base¹⁶.

Para um revestimento ser considerado um método eficiente de prevenção à corrosão este revestimento não deve se basear apenas na função de barreira, pois além de evitar o contato do substrato com agentes corrosivos é preciso evitar a migração de íons através da camada de revestimento, já que esta migração pode resultar no início dos processos corrosivos¹⁷.

Desta forma são estudadas diferentes maneiras de aumentar a capacidade de prevenir a corrosão e melhorar o desempenho destes revestimentos epoxídicos, como a funcionalização destes revestimentos por meio da incorporação de agentes inibidores de corrosão¹⁸.

3.2 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero condutor estudado há mais de 100 anos, sendo utilizada em diversas aplicações e definida em trabalhos antigos por termos como negro de anilina, esmeraldina e nigranilina. Ela é obtida por meio da síntese química ou eletroquímica, pela polimerização do monômero de anilina¹⁹.

Apesar da longa data de registros deste material, os estudos voltados diretamente à característica condutora dos polímeros foram iniciados em meados da década de 1970 após a descoberta desta característica no polímero poliacetileno².

Segundo MacDiarmid²⁰ a polianilina é um polímero condutor com características distintas dos demais polímeros conjugados, pois apresenta um mecanismo de protonação em sua cadeia que faz com que este apresente diferentes estados de oxidação e redução, sendo estes estados determinados pelos índices y e $1-y$ (Fig. 3)²¹.

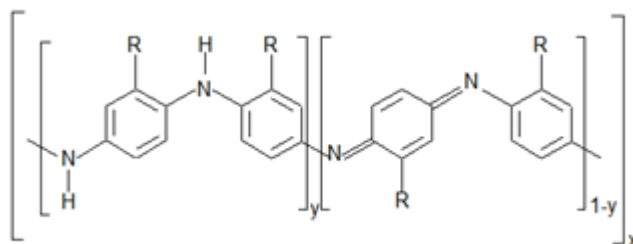


Figura 3 - Representação da cadeia polimérica da polianilina ($R = H$) e de derivados de polianilina, poli(orto-metóxianilina) (POMA) ($R = -O-CH_3$) e poli(orto etóxianilina) (POEA) ($R = -O-CH_2CH_3$).

As demais formas da polianilina são obtidas em função do seu estado de oxidação, sendo: a leucoesmeraldina (LEB) forma completamente reduzida, obtida quando o índice $(1-y) = 0$; forma oxidada, chamada pernigranilina (PB) quando $(1-y) = 1$; e a forma parcialmente oxidada, chamada de esmeraldina (EB), quando $(1-y) \approx 0,5$ ²².

As três formas da polianilina citadas anteriormente podem ser obtidas por meio das reações de oxidação e redução ilustradas na Fig. 4.

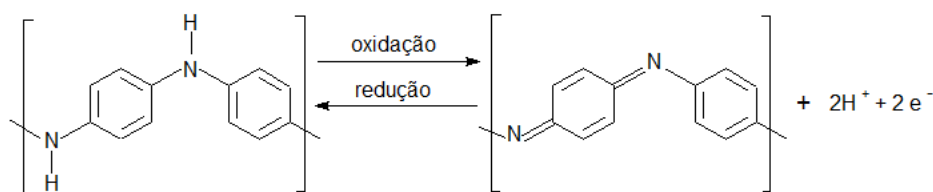


Figura 4 - Representação do mecanismo de oxidação e redução da polianilina.

Quando a PANI se apresenta na sua forma esmeraldina, sua protonação irá ocorrer preferencialmente nos nitrogênios dos grupos imina, ocorrendo a inserção de um contra íon em sua estrutura, sendo este contra íon o agente dopante responsável pela mudança do estado de base esmeraldina para sal esmeraldina, que é a forma com maior capacidade condutora da PANI^{20; 23}.

As propriedades finais dos polímeros semicondutores dependem fortemente de sua estrutura e morfologia que são influenciados durante o processo de síntese devido a fatores tais como: o pH inicial do meio reacional, o tempo de reação, a temperatura, as concentrações absolutas e relativas do monômero, o iniciador e o dopante²⁴. Nos estudos realizados com PANI é possível verificar a obtenção do polímero com diferentes morfologias e propriedades, mostrando assim

a complexidade envolvida em seu processo de síntese, Fig. 5. Atualmente os estudos apontam diversas formas de funcionalização e de aplicações para este polímero ^{25; 26; 27}.

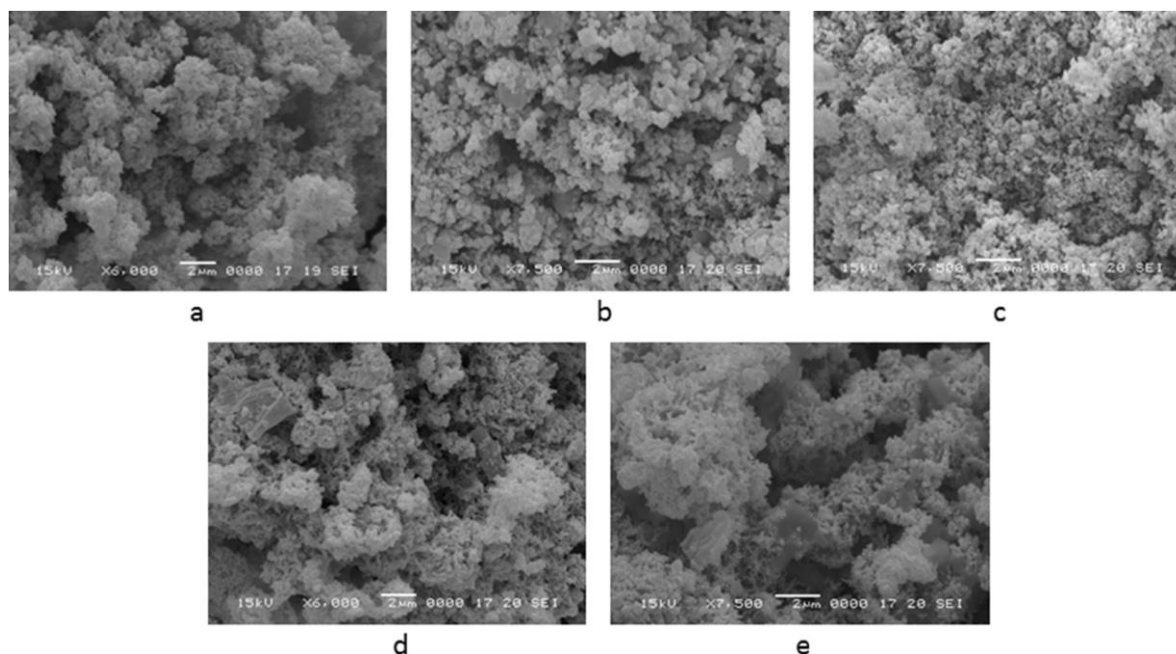


Figura 5 - Morfologia da PANI sintetizada em diferentes soluções (a) PANI- H_3PO_4 , (b) PANI- H_2SO_4 , (c) PANI-HCl, (d) PANI-PTSA, (e) PANI-CAS⁴.

Dentre as diversas aplicações tecnológicas da PANI, seu uso como agente de proteção contra corrosão tem apresentado resultados que indicam a capacidade deste material em inibir processos de corrosão²⁸. Devido ao mecanismo de dopagem da PANI ocorrer via reação com ácidos doadores de prótons, este comportamento propicia à PANI sua atuação como agente de proteção contra a corrosão. Mirmohseni *et al.*²⁹ mostraram que a utilização de filmes de PANI como revestimento protetivo para o aço apresentou uma diminuição significativa da corrente de corrosão no material.

Segundo Santos Jr. *et al.*³⁰, a capacidade de um composto orgânico de promover a inibição da corrosão está associada à presença de ligações duplas conjugadas e da adsorção destes materiais na superfície dos metais. No caso da PANI mostra que o material apresenta forte aderência ao substrato metálico e que no estado de oxidação PANI esmeraldina apresenta bons resultados na proteção contra a corrosão do aço.

O trabalho de Lu *et al.*³¹ indica que a utilização de revestimentos contendo polianilina pode agir significativamente na proteção contra corrosão do aço em exposições agressivas como na presença de ácidos e soluções salinas não só nas áreas recobertas, mas também em casos de exposição do substrato metálico. É apresentado também que a capacidade de prevenção depende da forma utilizada e das condições do meio corrosivo.

Grgur *et al.*³² avaliaram a prevenção da corrosão com o uso da polianilina em diferentes concentrações e descreveram que sua presença gera uma barreira ativa, onde na presença de agentes corrosivos a PANI acaba sendo parte oxidada e parte reduzida desta forma inibe a participação dos elétrons presentes na reação de oxidação do substrato metálico conforme Fig. 6.

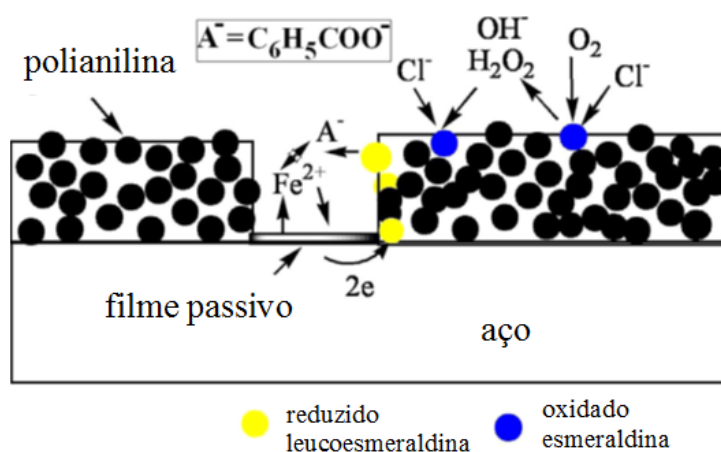


Figura 6 - Esquema ilustrativo do processo corrosivo na presença de um revestimento contendo polianilina. Adaptado de Grur³⁰.

O trabalho de Grgur *et al.*³² mostra que a melhor forma de proteção contra a corrosão foi obtida por meio da incorporação de sais de PANI, na forma sal de esmeraldina, a uma matriz epoxídica contendo aproximadamente 5% em massa de PANI.

3.3 Revestimentos epoxídicos contendo polianilina

Radhakrishnan *et al.*⁷, estudaram a incorporação da PANI em revestimentos epoxídicos. Segundo os autores, para que a incorporação seja efetiva a forma de síntese deve ser cuidadosamente escolhida para que sua

dispersão seja homogênea e sua forma permaneça estável em sua aplicação. Seus resultados indicam que a presença da PANI melhora a resistência a corrosão nos ensaios em câmaras de solução salina e em temperaturas elevadas (em torno de 75 °C), mesmo quando o substrato é exposto propositalmente chegando a resistir a longos períodos nestas condições, conforme apresentado na Fig. 7.

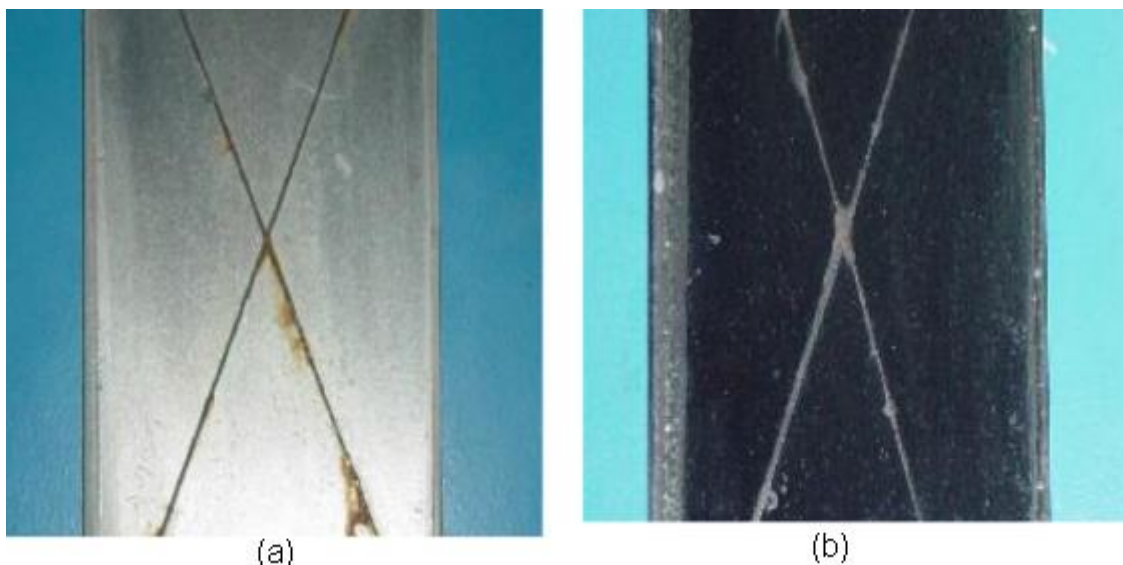


Figura 7 - Revestimento epoxídico após 700h de ensaio de névoa salina. (a) Sem a adição de PANI (b) Com a adição de PANI⁷.

Segundo Armelin *et al.*³³ a substituição de aditivos anticorrosivos não orgânicos por orgânicos derivados de polímeros semicondutores, como polipirrol e a PANI, vem sendo reportado em diversos estudos nos últimos anos. Especialmente a PANI vem sendo estudada de forma mais aprofundada devido a sua ótima estabilidade, suas elevadas propriedades condutoras de eletricidade e a simplicidade de sua síntese e produção. Além disso, estes aditivos apresentam resultados anticorrosivos nas formulações em baixas concentrações variando entre 0,3 a 1,5% em massa.

Segundo Kukačková e Kalendová ³⁴, a utilização da polianilina como agente inibidor de corrosão apresenta resultados satisfatórios quando comparados a agentes inorgânicos, sendo assim possível a substituição destes pela polianilina tornando os revestimentos ambientalmente amigáveis com a não utilização de compostos à base de metais como zinco, alumínio e magnésio.

Kalendová *et al.*³⁵ estudaram diferentes formas de realizar a incorporação da polianilina em revestimentos de base epoxídica utilizando a deposição sobre diversas formas de substrato, entre elas tendo carbono como

matriz de ancoramento para a PANI. Como resultado a utilização da PANI no revestimento epoxídico reduz a dureza e promove a adesão devido a interação entre os grupos amina da polianilina durante a reação de cura do revestimento.

Os revestimentos epoxídicos são amplamente utilizados devido as suas elevadas propriedades mecânicas, ótima adesão e alta resistência química. Entretanto, após longos períodos de exposição o revestimento pode perder sua eficiência e desenvolver a chamada “corrosão sob o revestimento” ou apresentar processos de delaminação. Com a utilização de aditivos anticorrosivos baseados em polímeros condutores é possível obter uma melhora significativa na proteção do substrato com a adição de baixas quantidades em massa, obtendo desempenhos similares a de inibidores baseados em metais pesados contendo cromo³⁶.

Wang T, et.al.³ estudaram revestimentos epóxi contendo compósitos de polianilina com nanotubos de carbono e avaliaram as propriedades deste revestimento contra a corrosão. É possível notar que a interação entre os nanotubos com a PANI auxiliou na dispersão do compósito e aumentou a interação entre com a matriz epóxi. Os resultados de impedância eletroquímica indicam uma melhora na proteção contra a corrosão do revestimento utilizando baixas concentrações em torno de 1,1% em massa do compósito.

Kohl M. e Kalendová A.⁴ avaliaram os efeitos da adição de sais de polianilina nas propriedades mecânicas e de proteção contra corrosão de revestimentos orgânicos epoxídicos, utilizando polianilina sintetizada em diferentes soluções ácidas. Os resultados indicam que a adição de polianilina em revestimentos epoxídicos não afeta de forma negativa as propriedades mecânicas da matriz epóxi, porém, a adição de concentrações superiores a 10% de PANI diminuem a capacidade de proteção a corrosão do revestimento, entre os diferentes dopantes avaliados, Fig.5, o HCl foi o que apresentou melhores resultados nos ensaios eletroquímicos de corrosão.

Pour-Ali S. et.al.⁵ estudaram os efeitos de proteção contra a corrosão em aço de estrutura de concreto reforçado com aço protegido por um revestimento epóxi contendo polianilina. A duração de estruturas de concreto reforçado depende das condições ambientais, da degradação dos componentes do concreto e da corrosão na estrutura metálica que compõe a estrutura. É estimado que o gasto com a manutenção de estruturas deste tipo consome em média US\$100 bilhões

por ano. Para a avaliação da proteção contra a corrosão do revestimento epóxi contendo polianilina barras de aço sem revestimento e barras revestidas foram enterradas em porções de concreto e imersas em solução contendo NaCl. Estas células de corrosão tiveram o potencial de circuito aberto e a impedância eletroquímica monitorados por um período de um ano. Ao término do experimento pode-se notar que as amostras revestidas com epóxi contendo polianilina apresentaram um potencial de circuito aberto maior que o das amostras não revestidas, indicando uma menor tendência a sofrer processos corrosivos. Os dados de impedância eletroquímica indicam uma maior proteção contra a corrosão nas amostras contendo revestimento de polianilina e uma menor migração produtos de corrosão, além da formação de uma camada passivadora na superfície do metal indicando assim que este revestimento modificado com polianilina oferece uma proteção contra corrosão efetiva ao metal.

Bagherzadeh M R et. al.³⁷ investigaram as propriedades anticorrosivas de um revestimento de base epóxi contendo micro e nanopartículas de polianilina. Utilizando a polianilina na sua forma esmeraldina, pois apresenta os melhores resultados em aplicações de proteção contra a corrosão, a PANI foi dispersa em uma matriz epóxi contendo baixos teores de PANI, em torno de 0,01% em massa, sendo utilizado um misturador ultrasônico por 20 minutos. Os ensaios de nevoa salina indicaram uma camada de óxido estável na superfície do metal e uma menor dissolução e solubilização do metal, formando menor quantidade de óxido de ferro, indicando uma maior capacidade anticorrosiva do revestimento epóxi contendo polianilina.

Em outro trabalho contendo nano partículas de polianilina, Arefinia et.al³⁸ avaliaram as propriedades de um revestimento epoxídico contendo 1% em massa de nanopartículas de polianilina num período de 77 dias de exposição do revestimento a solução contendo 3,5% de NaCl. Ao término do experimento notou-se uma melhora na proteção contra corrosão no revestimento contendo PANI. Segundo os autores o mecanismo de proteção da PANI atua de forma inteligente na proteção do substrato metálico formando uma segunda barreira contra a movimentação dos ânions e cátions que participam dos processos corrosivos.

Navarchian A. H et. al.⁶ avaliaram as propriedades anticorrosivas de revestimentos epoxídicos modificados com nanocompósitos de polianilina e argila. Os resultados de polarização e de impedância descrevem uma maior capacidade

protetiva contra a corrosão nos revestimentos contendo os nanocompósitos além de uma melhora na adesão do revestimento após períodos de imersão em solução contendo NaCl.

Grur B. N. et. al.³⁹ avaliaram a corrosão do aço revestido com epóxi comercial contendo polianilina sintetizada por métodos químicos e eletroquímicos. Para avaliar a proteção contra a corrosão do revestimento foram preparadas amostras de aço recobertas com revestimento epóxi comercial sem modificação, e com revestimento epóxi contendo polianilina sintetizada via química e eletroquímica, as amostras então foram riscadas propositalmente de forma a expor o substrato metálico comprometendo a função de barreira do revestimento. Após um período de 80 h de exposição a solução de 3% de NaCl é possível notar na Fig. 8 a diferença no avanço do processo corrosivo



Figura 8 - Imagens das amostras de aço (2 cm x 2 cm) recobertas por uma camada de revestimento epóxi sendo, epóxi comercial sem modificações (a esq), epóxi contendo 5% de PANI sintetizada via química (meio) e epóxi contendo 10% de PANI sintetizada via química (dir), após 80h de imersão em solução contendo 3,5% de NaCl³⁹.

3.4 Negro de Fumo

O negro de fumo (NF) é um material composto por partículas sólidas de carbono unidas por ligações covalentes sendo normalmente encontrado em pequenos agregados de partículas. Estes agregados normalmente tem seu tamanho da ordem de alguns micrometros, podendo atingir tamanhos na escala nanométrica entre 20 e 100 nm. Devido ao seu tamanho o NF apresenta uma elevada área de superfície. Sua utilização é amplamente estudada por apresentar propriedades características quando incorporado a outros materiais promovendo aumento das propriedades mecânicas, melhora na resistência a abrasão, condutividade elétrica entre outras propriedades⁴⁰.

Atualmente o negro de fumo é um dos aditivos mais utilizados no processamento de borrachas, polímeros condutores e como pigmento. Normalmente o NF apresenta estrutura cristalográfica similar a do grafite, o que faz com que seja intrinsecamente condutor. Esta condutividade elétrica do NF é afetada por parâmetros como o método de processamento para a incorporação do NF à matriz, dispersão e tamanho dos agregados. Os tipos de NF variam de acordo com o tamanho e formato das partículas e deve ser cuidadosamente escolhido antes da aplicação, já que estes fatores influenciam diretamente nas propriedades do aditivo contendo NF⁴¹.

Segundo Wu G. *et. al.*, é possível a utilização do negro de fumo como suporte para deposição de polímeros semicondutores como a PANI formando compósitos para aplicação em diversas áreas tecnológicas como diodos emissores de luz, cromatografia, proteção contra descargas eletrostáticas e proteção contra a corrosão ⁴².

Zucolotto⁴³ demonstrou a possibilidade da utilização do negro de fumo modificado com PANI em uma matriz de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Seus resultados indicam que a utilização do negro de fumo modificado com PANI auxilia no processamento por fusão do polímero reduzindo a viscosidade do fundido, em materiais contendo 5% de negro de fumo modificado. Além da viscosidade o negro de fumo reduziu o grau de cristalinidade do polímero além de facilitar o processamento e melhorar a estabilidade térmica do material. Os tipos de negro de fumo variam, de acordo com o tamanho e o formato da partícula, área superficial, distribuição de tamanho e morfologia dos agregados. O tamanho da partícula e a

estrutura, do negro de fumo influenciam diretamente no critério de escolha sobre qual tipo de negro de fumo deve ser usado para determinada aplicação, uma vez que os negros de fumo que possuem partículas finas e alta estrutura são mais reforçantes, porém de difícil incorporação ao composto, ao passo que os negros de fumo que apresentam partículas maiores e baixa estrutura são mais facilmente incorporados, porém menos reforçantes⁴⁴.

3.5 Corrosão

A corrosão pode ser definida como um processo espontâneo que promove a deterioração de um material, geralmente metálico, que ocorre via química ou eletroquímica estando aliado ou não a esforços mecânicos. Por se tratar de um processo normalmente espontâneo seu resultado pode ocasionar a transformação dos materiais reduzindo sua durabilidade e desempenho em suas funções ⁴⁵. Estes processos corrosivos ocasionam gastos em manutenção e substituição de componentes com valores que giram em torno de 3,5% do PIB de países desenvolvidos segundo o *Institute of Corrosion* da Inglaterra, em uma estimativa realizada em 2013⁴⁶.

O processo de corrosão dos metais, em especial do aço, é considerado como processo inverso ao da metalurgia, já que a maioria dos metais é encontrada na natureza em forma de óxido e necessita de grande quantidade de energia para obter sua forma metálica, por exemplo o processo de produção do aço, que pode ser encontrado na forma de diferentes óxidos, como a hematita que após sua redução obtêm-se o aço⁴⁷.

Atualmente podemos citar uma infinidade de estruturas e aparatos ligados ao nosso dia a dia onde os metais e ligas fazem parte de sua estrutura, muitas vezes de forma predominante ou fundamental, como prédios, equipamentos industriais, meios de transporte como automóveis, ônibus, caminhões, trens. Principalmente nas aplicações envolvendo pessoas é necessário a atenção para que a vida de pessoas não seja colocada em risco devido a falhas causadas pela corrosão⁴⁵.

De forma geral, todos os metais estão suscetíveis a processos corrosivos durante sua utilização e exposição ao meio ambiente, já que em

praticamente todos os lugares é possível encontrar agentes causadores de corrosão, principalmente em grandes centros onde a poluição contribui para uma concentração maior de elementos químicos e compostos como cloretos, nitratos, sulfetos, e na água até mesmo das chuvas encontram-se diversos tipos de sais e até mesmo ácidos que podem contribuir para os processos corrosivos⁴⁸.

Segundo Schwenk⁴⁹, nem todo processo corrosivo leva a danos no material, entendendo-se dano como o fato do material perder suas funções em determinado uso ambiente. Determinados tipos de corrosão podem causar danos localizados e mais nocivos ao material como o caso das corrosões por pite e as intergranulares que podem fragilizar o material. Os tipos menos agressivos de corrosão, como a corrosão uniforme, ocorrem com frequência, porém raramente levam a falha do material.

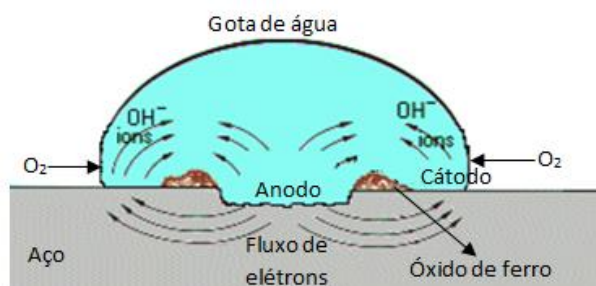


Figura 9 - Exemplo do processo de corrosão eletroquímica na superfície de um aço em solução aquosa⁵⁰.

A corrosão eletroquímica (Fig.9) é um dos tipos de degradação dos materiais metálicos que ocorre frequentemente em suas aplicações de engenharia afetando componentes automobilísticos, estruturas metálicas entre outros. Esta corrosão geralmente ocorre em temperatura ambiente por meio da ação de um eletrólito, como a água, formando uma pilha de corrosão onde irão ocorrer as reações de redução e corrosão do metal conforme a Fig. 10. Assim o produto final da corrosão, comumente chamado de ferrugem, será o Fe_3O_4 (coloração preta) e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (coloração alaranjada ou castanho-avermelhada)⁵¹.

Reação anódica (oxidação)



Reação catódica (redução)

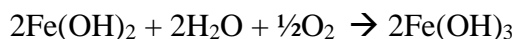
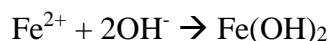
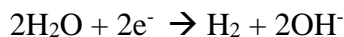


Figura 10 - Sistema de equações do processo de corrosão eletrolítica.

Outros tipos de corrosão mais agressivos podem ocorrer nos materiais metálicos, como os pites que apresentam pontos localizados de ação gerando cavidades. Sua geometria geralmente apresentar fundo angular e sua profundidade normalmente é maior que seu diâmetro, podendo fragilizar o material por se comportar de forma similar a uma trinca. Na Fig. 11 estão ilustrados diversas formas de pite.



Figura 11 - Várias formas de pite conforme ASTM⁴⁵.

A corrosão por pites ocorre com mais frequência em metais que possuem camadas de óxidos em sua superfície, geralmente nos aços este tipo de corrosão é encontrado nas ligas que contém elementos como o cromo, níquel e vanádio. A formação dos pites geralmente está ligada a presença de ânions altamente reativos, caso do Cl^- , ClO_4^- , que em contato com a superfície do metal

penetram devido a diversos fatores como a alta quantidade de defeitos na superfície ou uma diferença de potencial ou a adsorção dos íons na superfície.⁵²

Quando expostos a meios ácidos, o hidróxido de ferro presente na superfície do metal torna-se solúvel e dissolve na solução expondo uma nova camada de metal ativo e suscetível a corrosão, desta forma esta nova camada exposta é oxidada formando/aprofundando o pite, após esta formação este processo se repete e o hidróxido de ferro formado na corrosão da nova camada exposta é removido, assim, neste mecanismo ocorre o avanço deste tipo de corrosão. Existem também outros mecanismos de formação da corrosão por pite⁵³.

Além dos pites existem outros mecanismos que promovem a fragilização do material, como as corrosões sob tensão. Neste mecanismo ocorre uma ação conjunta entre o meio corrosivo e as tensões aplicadas sobre o material, sendo elas residuais ou atuantes. Desta forma, ocorre uma ação sinérgica entre a tensão e a corrosão ocasionando falha num tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e corrosão. Um dos causadores deste mecanismo são as tensões residuais provenientes de operações mecânicas ligadas à superfície do material^{45; 52; 53}.

Segundo Dubois F.¹ e Murtazza G.⁵⁴ materiais de alta resistência (do inglês *Ultra-High-Strength Steel, UHSS*) aplicados em regime de operação cíclicos de altas tensões estão sujeitos a sofrer com os fenômenos de corrosão e de corrosão sob fadiga. Diversas formas são estudadas para prevenir estes fenômenos, pois eles podem causar a falha prematura destes componentes de forma abrupta. Desta forma é essencial que a proteção contra a corrosão destes materiais seja tratada com a devida atenção.

A fadiga sob corrosão é um fenômeno que ocorre pelo resultado da sinergia de um esforço cíclico aliado a corrosão. Uma combinação de corrosão e fadiga pode produzir falhas na ausência de qualquer aplicação de tensão, fragilizando o material e comprometendo sua função primária, ocasionando falhas repentinas, podendo causar acidentes. A fadiga sob corrosão é associada a vários fatores como estado de tensão, ambiente de aplicação, condições de exposição como pH, concentração de O₂, frequência de carregamento. Todos estes fatores podem contribuir para uma falha de fadiga sob corrosão⁵⁵.

Zhu et. al⁵⁶ estudaram falhas em componentes de suspensão veicular produzidos com aço de alta resistência 60Si2CrVA. Foi avaliada a condição do

componente quanto as especificações e mesmo atendendo a estes parâmetros o componente sofreu uma falha prematura por fadiga em valores de tensão inferiores ao suportado pelo material. Na análise de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 12). Mostrou-se que o início da fratura e das marcas de propagação por fadiga se deu em um ponto localizado de corrosão, um pite com profundidade de 100 μm , neste ponto ocorreu o fenômeno conhecido como fadiga sob corrosão levando a falha prematura do componente.

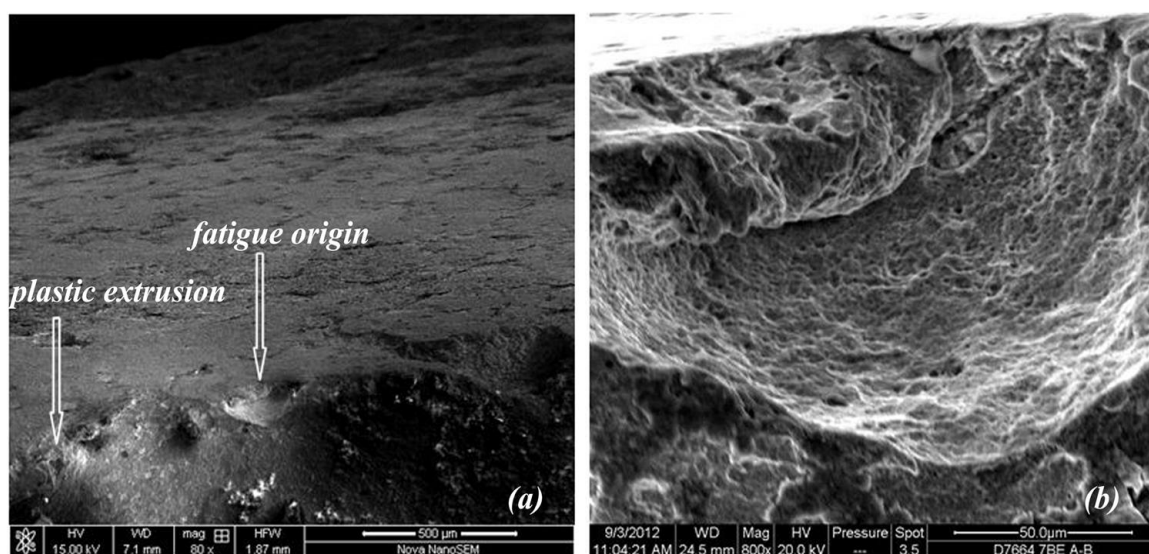


Figura 12 – Imagem de MEV da fratura do componente. (a) ponto do início do processo de fadiga em um pite, (b) imagem do ponto de corrosão causador do processo de fadiga⁵⁶.

Angelova D, et. al⁵⁷ estudaram processos de fadiga em componentes automotivos produzidos com aços de alta resistência, DIN 17223C, contendo teores de liga de C, 0.82%, Mn 0.76%, Si 0.26%, e DIN 55Si7 contendo teores de liga de C 0.56%, Mn 0.81%, Si 1.85%. Os ensaios foram realizados em ambientes livres e também em ambientes corrosivos, sendo que no aço DIN 55Si7, que contém maiores teores de silício e manganês, os processos de corrosão atuaram de forma mais efetiva, reduzindo a tensão de trabalho em fadiga do material em relação ao aço DIN13223. Desta forma nota-se a importância de prevenção destes fenômenos em materiais que em trabalho estarão sujeitos a esforços cíclicos.

Komazaki S, et. al⁵⁸ estudaram o processo de fragilização de seis diferentes aços de alta resistência em regime de corrosão cíclica *wet-dry* em solução de cloreto de sódio, estes aços avançados em determinadas aplicações frequentemente são expostos a soluções salinas, principalmente em países

sujeitos a neve. Seus resultados experimentais expressam que após sofrerem corrosão houve uma redução na ductilidade dos materiais e um aumento nos níveis de tensão de trabalho. Este comportamento foi associado a formação e presença de pontos de corrosão por pite, causando a fragilização dos componentes. Na Fig. 13 são mostrados os pites na superfície do material. O avanço dos pites acaba se comportando de forma similar a pequenas trincas, promovendo a fragilização do material.

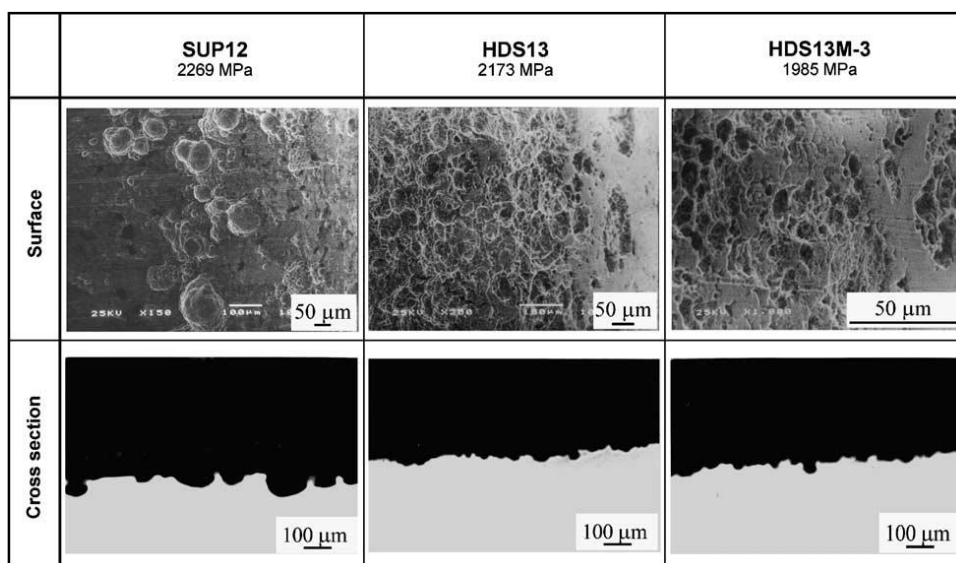


Figura 13 - Pontos de corrosão por pite na superfície do material.⁵⁸

4. EXPERIMENTAL

A obtenção do revestimento epoxídico modificado foi realizada a partir da síntese da PANI e a obtenção de um compósito PANI/NF. A incorporação do compósito PANI/NF à resina epoxídica se deu via mistura mecânica.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados na síntese da PANI e do compósito PANI/NF foram: anilina (Synth. P.A.), ácido clorídrico (Synth, P.A.), hidróxido de amônio (Synth, P.A.), persulfato de amônio (Sigma-Aldrich). Para a caracterização espectroscópica da PANI e do compósito de PANI/NF foi utilizado o N-metil-2-pirrolidona (NMP) (Sigma-Aldrich) como solvente. A resina epoxídica (Akzo Nobel do Brasil) foi utilizada como recebida. O negro de fumo, Black Pearls 800 (Cabot Co. do Brasil) foi utilizado como recebido. O cloreto de sódio (Synth, P.A.) foi utilizado como recebido. Todas as sínteses e ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados à temperatura e pressão ambientes.

A resina epoxídica e as amostras de aço foram gentilmente cedidas pela Thyssenkrupp do Brasil. O negro de fumo (NF) foi gentilmente cedido pela Cabot Co. do Brasil.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese da polianilina

Para a síntese da PANI utilizou-se o método desenvolvido por MacDiarmid⁵⁹. Foram utilizados monômero de anilina (ANI) e persulfato de amônio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) como iniciador. A proporção de concentração molar de anilina e de iniciador utilizada foi igual a 4:1, $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$: $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. A reação de polimerização foi realizada em solução aquosa contendo ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1 mol.L^{-1} .

Em um balão volumétrico de 200 mL foram adicionados 16,56 mL de HCl e o volume foi completado com água destilada. Este volume foi dividido em 2 béqueres que receberam 7,3 mL de Anilina e 4,5636 g de persulfato de amônio, respectivamente. Após esta etapa, a solução contendo iniciador (APS) foi adicionada de uma única vez ao béquer contendo o monômero sob agitação vigorosa (por meio de um agitador magnético). Esta mistura foi mantida sob agitação vigorosa por duas horas. Em seguida, o conteúdo foi filtrado em um funil de Buchner por meio do uso de papel de filtro (quantitativo). O produto resultante da reação de polimerização da anilina foi filtrado com auxílio de uma bomba de vácuo. O material sólido resultante foi lavado com 200 mL de água destilada, tendo-se o cuidado para que o produto não secasse totalmente.

O material retido no papel de filtro, ainda umedecido, juntamente com o papel de filtro, foi cuidadosamente transferido para um béquer contendo uma solução aquosa de hidróxido de amônio 0,20 mol.L⁻¹. O papel de filtro foi removido do béquer, deixando no mesmo somente o produto resultante da polimerização da anilina. Em seguida, o conteúdo do béquer foi mantido sob agitação vigorosa por 24 horas. Depois de decorridas 24 horas, foi verificado o pH da mistura (pH > 7,0). Em seguida, o conteúdo do béquer foi filtrado e lavado com 200 mL de água destilada e o produto resultante foi seco em estufa a vácuo a 60° C por 24 horas. Na Fig. 14 estão as imagens da síntese da PANI, a esquerda durante a síntese da PANI e a direita o produto da reação após a filtragem.



Figura 14 - Imagens da síntese da PANI, a esquerda, e da filtragem final, a direita.

4.2.2 Síntese do compósito PANI/Negro de Fumo

A produção dos compósitos de PANI/NF ocorreu de forma similar à síntese da PANI descrita no item 4.2.1, porém foi adicionado o negro de fumo ao meio reacional para que durante a reação de polimerização ocorresse a formação do compósito tendo a polianilina depositada na superfície do negro de fumo. A Fig. 15 mostra um esquema ilustrativo deste processo.

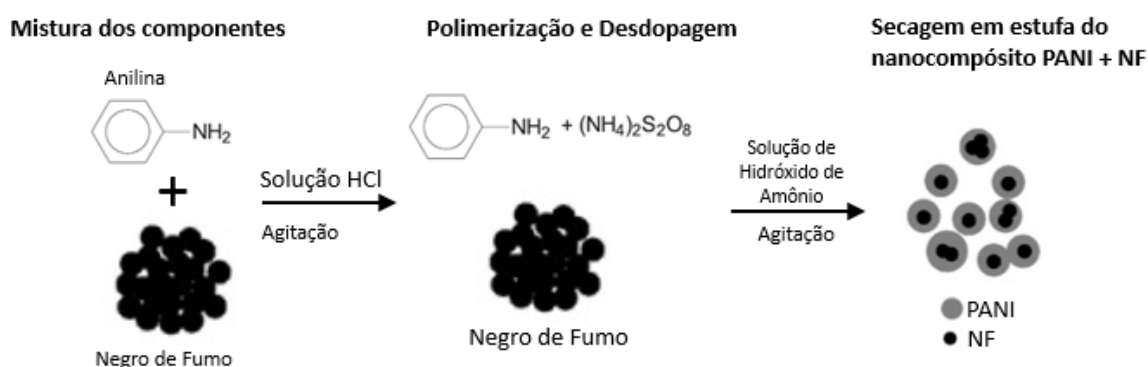


Figura 15 - Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos PANI/NF.

A formulação utilizou 7,3 mL de monômero de anilina, 4,56 g de iniciador persulfato de amônio e 4 g de negro de fumo na produção dos compósitos.

4.2.3 Incorporação do compósito PANI/NF à resina epoxídica

A incorporação do compósito PANI/NF foi realizada via mistura mecânica por um dispositivo desenvolvido para este projeto, com funcionamento similar a um moinho de bolas. Para isso foram adicionados ao recipiente de mistura 500 g da resina epoxídica e 5 g do compósito PANI/NF. O recipiente foi fechado e ligado a um sistema de mandril elétrico e foi misturado pela rotação do cilindro por uma hora, com uma velocidade rotacional de 40 rpm conforme a imagem do dispositivo na Fig. 16.

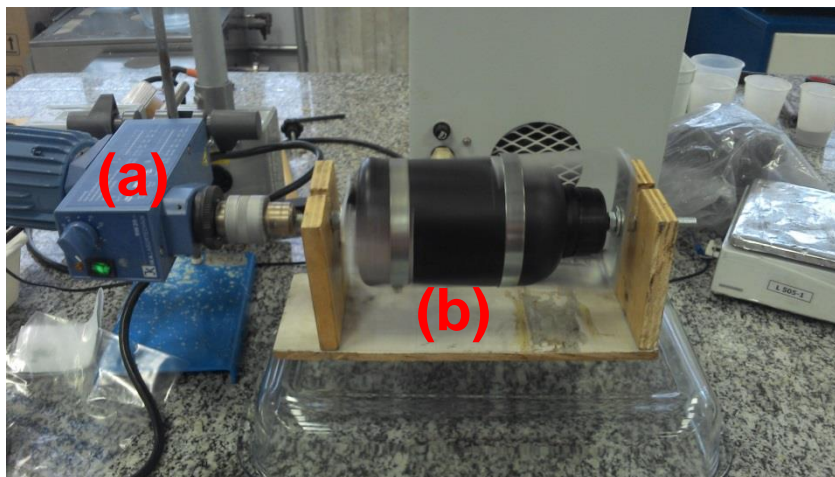


Figura 16 - Dispositivo utilizado na incorporação da PANI/NF. (a) mandril elétrico. (b) cilindro contendo a amostra a ser misturada.

4.2.4 Aplicação do revestimento epoxídico

Para a avaliação das propriedades anticorrosivas do revestimento foram preparadas amostras utilizando pintura eletrostática sobre placas de aço, previamente jateadas pelo processo de shot peening.

4.3 Caracterizações

Foram realizadas análises de espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de caracterizar a PANI, o compósito PANI/NF e a resina epoxídica. Após a aplicação dos revestimentos foi realizada microscopia de varredura confocal a fim de caracterizar a rugosidade da superfície, e por fim as propriedades anticorrosivas do revestimento foram investigadas por meio de ensaios eletroquímicos de corrosão.

4.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste na irradiação da amostra utilizando-se um feixe de laser intenso na região do ultravioleta e do visível com uma frequência vibracional conhecida (ν_0), sendo que a luz espalhada pode ser observada na direção perpendicular do feixe incidente. O resultado desta interação são dois tipos de luz espalhada. O primeiro tipo de luz espalhada é o espalhamento Raman, com frequências iguais a $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_m é a frequência de vibração da molécula, sendo sua intensidade da ordem de aproximadamente 10^{-5} quando comparada com a intensidade do feixe incidente, gerando as linhas conhecidas como Stokes ($\nu_0 + \nu_m$) e anti-Stokes ($\nu_0 - \nu_m$), respectivamente. Assim, na espectroscopia Raman mede-se o deslocamento da frequência vibracional em relação à frequência vibracional do feixe incidente (ν_0). O segundo tipo de luz espalhada é o espalhamento Rayleigh, sendo o de maior intensidade e de mesma frequência do feixe incidente (ν_0).

Os experimentos Raman foram realizados no espectrômetro micro-Raman T64000 da Horiba Jobin-Yvon. Foi utilizado a linha 532 nm de um laser de íon Laser Verdi G5 (Coherent Inc.) com lente objetiva de 50 x e 6 mW de potência. O tempo de incidência do laser na amostra foi de 120 s e com a finalidade de melhorar a estatística foram realizadas 5 repetições para cada medida. Esta técnica foi utilizada para a caracterização da amostra de negro de fumo (NF).

4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-VIS)

A espectroscopia na região do ultravioleta (200 – 400 nm) e visível (400 – 750 nm) permite visualizar o comportamento eletrônico de determinados materiais, já que os níveis de energia utilizados estão na faixa de energia que promove a excitação eletrônica do material. Estes níveis de energia são dependentes do tipo de elétron e da ligação química. Elétrons σ absorvem fótons de elevadas energias, enquanto os elétrons π absorvem fótons de baixa energia.

No caso da polianilina os espectros podem apresentar diferentes comportamentos em função do estado em que se encontra a amostra podendo apresentar aumento ou diminuição das faixas de absorção em diferentes comprimentos de onda⁶¹.

Os espectros de UV-VIS foram realizados em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo Lambda 35 pertencente a Universidade Federal do ABC, utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente para a PANI e para o compósito PANI/NF.

4.3.3 Espectroscopia na região do infra vermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infra vermelho por transformada de Fourier (1000 nm – 0,1 cm) permite estudar o comportamento eletrônico de determinados materiais pela aplicação de uma radiação infravermelha que promoverá a excitação dos elétrons.

A caracterização espectroscópica por FT-IR foram realizada em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo Varian 640-IR FT-IR, utilizando o módulo ATR (Pike MIRacle com cristal de ZnSe), a faixa espectral utilizada foi de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} com 40 varreduras para a obtenção, com o material na forma de pó.

4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC é utilizada para investigar propriedades térmicas dos materiais. Por meio de DSC é possível verificar o grau de pureza do polímero e a influência que alterações em sua estrutura podem causar em seu comportamento térmico. Diversas características são determinadas por DSC como a decomposição, desidratação, calor de adsorção, calor de cristalização, fusão, determinação da temperatura de transição vítrea, calor específico e etc.⁶².

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch – Leading Thermal Analysis modelo DSC 204F1 Phoenix na Universidade Federal do ABC. Foi utilizada atmosfera de gás nitrogênio, com fluxo de N_2 igual a 20 mL/min, e taxas de aquecimento de 2.5 °C/min, 5 °C/min, 10°C/min e 20°C/min. Utilizou-se em torno de 10 ± 2 µg para análise de cada amostra.

4.3.5 Determinação da cinética de cura da resina epoxídica via DSC

A avaliação do processo de cura da resina epoxídica utilizada foi realizada por métodos de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A partir dos termogramas obtidos por DSC determinaram-se parâmetros como o pico de temperatura (T_p), que corresponde a temperatura inicial do processo de cura em diferentes taxas de aquecimento. A energia de ativação pode ser avaliada aplicando a seguinte equação:

$$\log(v) = C - 0,4567 \frac{E_a}{RT_p}$$

v é a taxa de aquecimento;

C é uma constante

E_a é a energia de ativação;

T_p é o pico de temperatura;

R é a constante universal dos gases (8,314 J/ mol.K)

Para determinar a energia de ativação para uma determinada taxa de aquecimento foi utilizada uma regressão linear a partir do gráfico de $\log(v)$ vs $(1/T_p)$ determinando os parâmetros cinéticos sendo a inclinação da reta dada por $-E_a/R$.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises de morfologia superficial da PANI e dos compósitos PANI/NF foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS-6701F, sendo operado com 2,0 kV e 3,0 kV. Esta análise foi realizada sem recobrimento com o material na forma de pó.

4.3.7 Microscopia de varredura confocal

Pela técnica da microscopia confocal é possível avaliar a dispersão do compósito no revestimento e sua influência na rugosidade da superfície do revestimento. A microscopia de varredura confocal foi realizada em um equipamento da marca Olympus LEXT OLS4100 a fim de avaliar a rugosidade e o

acabamento superficial de amostras metálicas após a aplicação do revestimento epoxídico modificado com o composto PANI/NF.

Existem diversas formas de avaliação da rugosidade do material, neste trabalho foi levado em consideração o desvio aritmético médio do perfil avaliado (R_a) conforme norma NBR ISO4287/2002, que consiste na determinação da média aritmética dos valores absolutos dos picos no comprimento avaliado da amostra, conforme equação:

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

R_a Rugosidade média

l comprimento da amostra

$Z(x)$ altura dos elementos do perfil (picos)

A Fig.17 ilustra a forma de medição dos valores de Z em função do comprimento da amostra avaliada

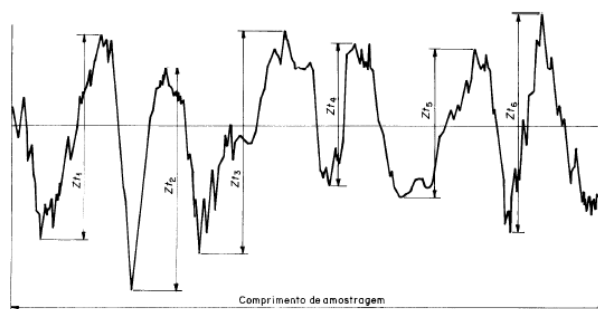


Figura 17 - Altura dos elementos do perfil em um comprimento de amostra avaliado⁶³.

As análises foram realizadas em amostras metálicas sem recobrimento, amostras jateadas com granalha de aço (*shot-peening*), amostras recobertas com epóxi não modificado e amostras recobertas com epóxi modificado com PANI/NF, onde o processo de revestimento para ambas resinas contempla jateamento com granalha de aço. A aplicação da resina epóxi na superfície da amostra foi realizada nas instalações da Thyssenkrupp do Brasil, seguindo o mesmo processo e condições utilizadas na pintura de molas helicoidais para aplicação automobilística. A aplicação dos revestimentos foi realizada com a aplicação de pintura eletrostática a pó.

4.4 Ensaios eletroquímicos de corrosão

Para avaliar as propriedades anticorrosivas do revestimento foram realizados ensaios eletroquímicos de corrosão em um potenciostato IVIUM STAT localizado no laboratório 106 bloco B da Universidade Federal do ABC. Foram aplicadas as técnicas de Monitoramento do Potencial de circuito aberto (do inglês *Open Circuit Potential*, OCP) e Espectroscopia de Impedância eletroquímica. Logo após a montagem das células eletroquímicas, a variação do OCP com o tempo foi monitorada por 1200 s. Em seguida, foram obtidos os diagramas de impedância das amostras. Esta metodologia foi empregada por um período total de 96 h, sendo repetida a cada 24 h de imersão. Foram ensaiadas nove amostras sendo, três de aço jateado, três amostras revestidas com epóxi sem modificação e três amostras revestidas com epóxi contendo o compósito PANI/NF.

Devido ao alto isolamento proporcionado pelo revestimento epoxídico, os resultados não puderam ser obtidos de forma confiável, possivelmente devido à resistividade elevada da superfície estar acima da capacidade de medida do equipamento. Desta forma, novos ensaios foram realizados, sendo que as amostras tiveram o revestimento riscado de forma proposital com o objetivo de expor o substrato metálico (Fig. 18), facilitando assim o início de processos corrosivos, e com intuito de avaliar as propriedades anticorrosivas do revestimento em condições severas.



Figura 18 - Amostras dos ensaios eletroquímicos de corrosão após riscamento para exposição do substrato. (a) amostras riscadas, (b) risco contido na área de exposição pelo anel de vedação da célula de corrosão.

Os ensaios foram realizados em células eletroquímicas de três eletrodos sendo:

- Eletrodo 1 → eletrodo de trabalho, a amostra;
- Eletrodo 2 → eletrodo de Ag/AgCl como referência;
- Eletrodo 3 → fio de platina como um contra-eletrodo.

A célula eletroquímica foi preenchida com aprox. 100 mL de solução contendo 3,5 % em massa de cloreto de sódio (NaCl) preparada previamente, (Fig 19).



Figura 19 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão. (1) Eletrodo de trabalho, a amostra. (2) Eletrodo de referencia (Ag/AgCl). (3) Contra eletrodo de Platina.

4.4.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)

O monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), é uma forma de avaliar o potencial de equilíbrio de um sistema eletroquímico, que corresponde ao potencial de corrosão. Nesta análise é medido o potencial de equilíbrio em uma célula eletroquímica sem que seja imposta uma corrente elétrica (ou potencial elétrico) ao sistema. Nesta técnica monitora-se o potencial de circuito aberto em função do tempo de exposição de uma amostra a uma solução aquosa contendo 3,5 % em massa de NaCl, até que este potencial medido entre em equilíbrio. Este valor de equilíbrio é o potencial de circuito aberto⁶⁴.

Para a medição do OCP o potenciostato atua de forma similar a um voltímetro monitorando a tensão presente num período de 1200 s e com variação máxima aceitável ± 10 mV.

4.4.2 Impedância eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica, consiste na aplicação de baixas tensões de corrente alternada (5-20 mV) num intervalo de frequências (10 mHz - 100 kHz) no sistema, medindo a sua corrente de resposta como uma função da frequência e, a partir destas informações, calcular a variação da impedância (Z) em função da frequência (ω) Assim sendo, a impedância (Z) pode ser descrita como^{50; 64}:

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)}$$

Onde E_0 corresponde a amplitude do sinal, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência em Hz), t o tempo, I_0 a corrente de resposta do sistema e ϕ o ângulo de fase. Usando a identidade matemática;

$$e^{j\phi} = \cos\phi + j\sin\phi$$

Obtêm-se;

$$Z\omega = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \phi}}$$

Assim podemos exprimir a impedância na forma de um numero complexo

$$Z\omega = Z'\omega + jZ''\omega$$

Sendo $Z'\omega$ a parte real e $jZ''\omega$ a parte imaginaria logo:

$$Z' = |Z| \cos\phi$$

$$Z'' = |Z| \sin\phi$$

Por fim podemos determinar $|Z|$ e ϕ correspondentes ao módulo da impedância e o ângulo de fase respectivamente:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'}$$

A impedância pode trazer informações importantes sobre os processos eletroquímicos que ocorrem no sistema, pois estes processos podem apresentar diferentes respostas em função da frequência aplicada, sendo uma forma de avaliar este comportamento pela aplicação de elementos elétricos obtendo um circuito equivalente, ou fazendo uma comparação entre curvas de impedância para diferentes revestimentos e seu comportamento durante o ensaio.

Existem diversas formas gráficas para representação da impedância como os diagramas de Bode e Nyquist, ilustrado na Fig. 20. O diagrama de Bode permite obter informação de forma qualitativa sobre processos eletroquímicos que ocorrem no sistema de um metal coberto com um revestimento em ambiente corrosivo dependendo da frequência aplicada. Em altas frequências é possível ver a resistência do eletrólito, nas frequências média/alta as propriedades de barreira (efeito capacitivo), e nas baixas frequências as propriedades de resistência a corrosão ou processos de corrosão/difusão.

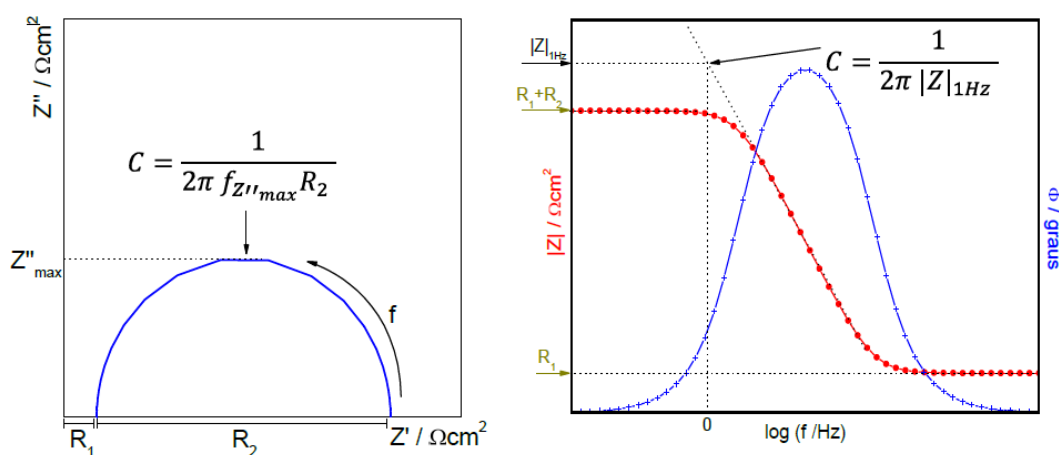


Figura 20 - Exemplo de aplicação dos diagramas de Nyquist a esquerda e Bode a direita respectivamente⁵⁰.

Para a realização do ensaio de impedância foi aplicado um sinal de função senoidal, com amplitude padrão de 10 mV, numa faixa de frequência de 10 mHz – 100 kHz.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização espectroscópica: Raman, UV-VIS e FT-IR

5.1.1 Caracterização do Negro de Fumo por espectroscopia Raman

O negro de fumo é um material com ordenamento cristalino de curto alcance, portanto para esse material a espectroscopia Raman é a mais indicada para a sua caracterização, pois esta técnica é sensível as estruturas cristalina e molecular (ordem de curto alcance)⁶⁵. Na Fig. 21 apresentamos o espectro coletado para a amostra de negro de fumo BP 800 fornecido pela Cabot. As bandas desse espectro são relativamente largas, indicando que o tamanho de cristalito desses materiais são pequenos. Para a análise das bandas foi realizado o ajuste de curvas teóricas comparadas às obtidas experimentalmente com o auxílio do software FitYK. Desta forma foi possível obter a largura, a posição e a área dos picos (Tab. 1).

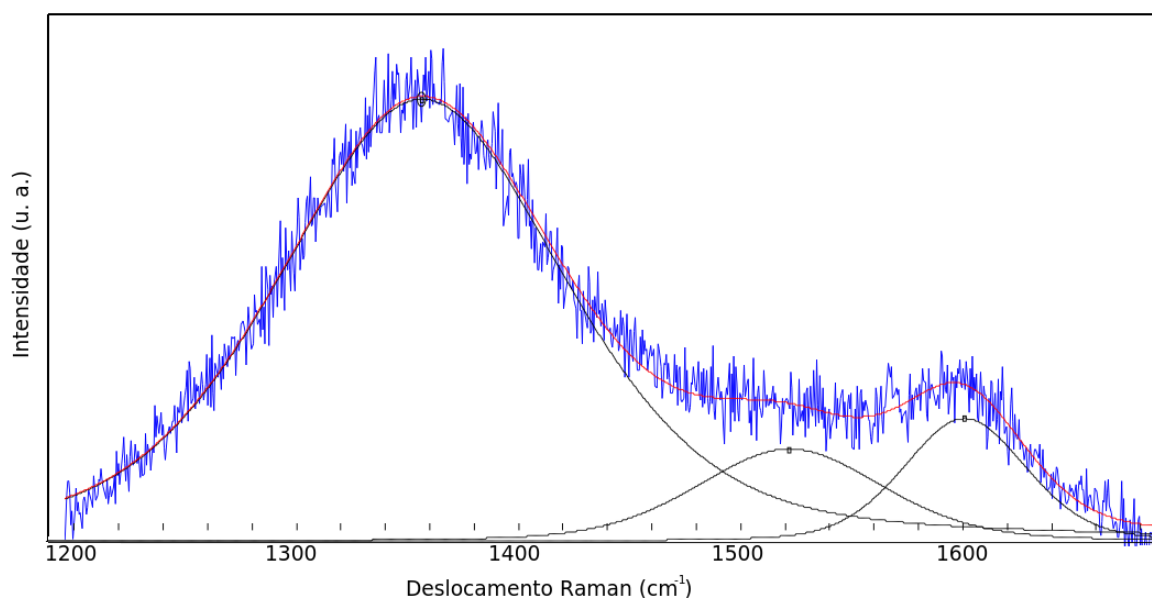


Figura 21 - Espectro Raman do negro de fumo BP 800 fornecido pela Cabot.

Tabela 1 - Atribuição dos modos vibracionais do NF.

Atribuição	Posição do pico (cm^{-1})	Largura de banda (cm^{-1})	Intensidade (cm^2)
Banda D	1356	151	593
Banda A	1522	98	78
Banda G	1600	65	68

A banda G é um processo de primeira ordem proveniente do modo de estiramento dos pares de carbono sp^2 . Neste caso, o fônon cria um par elétron-buraco via acoplamento elétron-fônon, e esse acoplamento causa uma renormalização da sua energia (Fig. 22-a). A banda D surge do processo de dupla ressonância. Esta banda está associada a defeitos na amostra, pois, neste processo de dupla ressonância o elétron é espalhado por um fônon e por um defeito (Fig. 22-b).

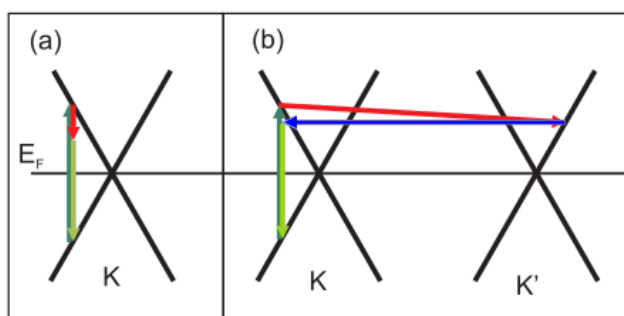


Figura 22 - Esquemas de processos de espalhamento Raman através de transições eletrônicas no grafite próximos ao ponto K, correspondentes às bandas (a) G e (b) D. As transições eletrônicas são representadas por setas verdes, os vetores de onda dos fônons são representados por setas vermelhas e a seta azul em (b) corresponde ao espalhamento por um defeito⁶⁶

A razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) está relacionada ao número de defeitos na estrutura cristalina dos materiais à base de carbono, assim o aumento desta razão corresponde a uma maior proporção de carbonos sp^3 , que é atribuída à presença de defeitos estruturais. A intensidade destas bandas aumenta com o aumento do número de defeitos presentes na amostra, e com a diminuição no tamanho dos cristais de grafite⁶⁷. O valor da razão obtida para a amostra estudada foi $I_D/I_G \approx 8,7$ apresentando alta quantidade de defeitos e, portanto baixa cristalinidade.

5.1.2 Caracterização da PANI e PANI/NF por UV-VIS

Foram caracterizadas as amostras de PANI-EB e do compósito de PANI/Negro de Fumo (PANI/NF). As amostras de PANI foram obtidas no estado de oxidação de base esmeraldina (PANI-EB), na sua forma desdopada (não condutora).

O espectro de UV-VIS (Fig. 23) mostra a presença de duas bandas de absorção, tanto para a PANI quanto para o compósito PANI/NF. A primeira banda encontra-se próxima a 310 nm, e corresponde à transição $\pi - \pi^*$ no anel benzênico, a qual ocorre devido à sobreposição dos orbitais pz dos carbonos hibridizados sp². A segunda banda está próxima a 630 nm, onde está é associada à presença de um segmento quinóide no anel benzênico⁶⁸, o que indica a presença da estrutura de base esmeraldina (PANI-EB).

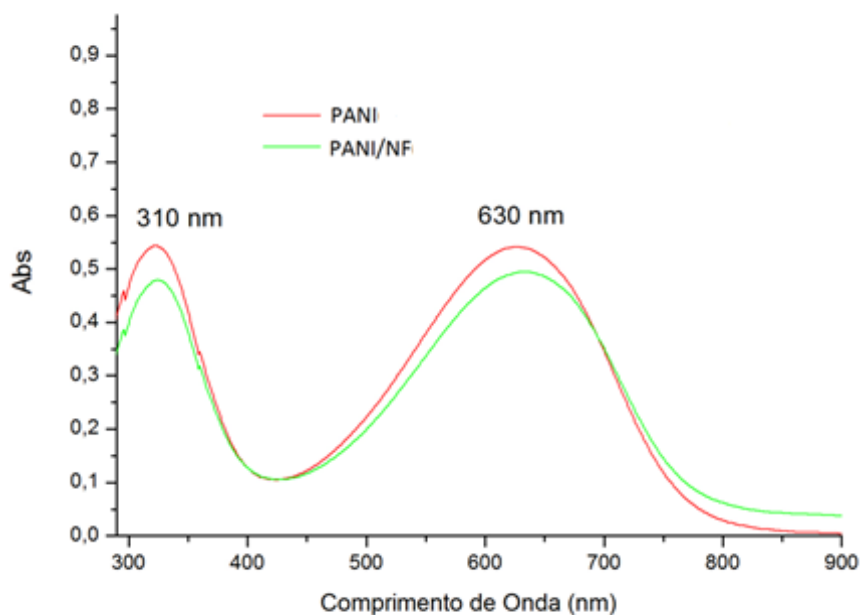


Figura 23 - Espectros de UV-VIS das amostras de PANI (curva vermelha) e PANI/NF (curva verde), respectivamente. Solvente, NMP.

5.1.3 Caracterização da PANI e PANI/NF por FT-IR

Na Fig. 24 estão representados os espectros de FT-IR obtidos para a amostra de PANI e PANI/NF. É possível notar que os picos característicos da PANI são encontrados nas mesmas posições ou bem alinhados aos encontrados no composto PANI/NF.

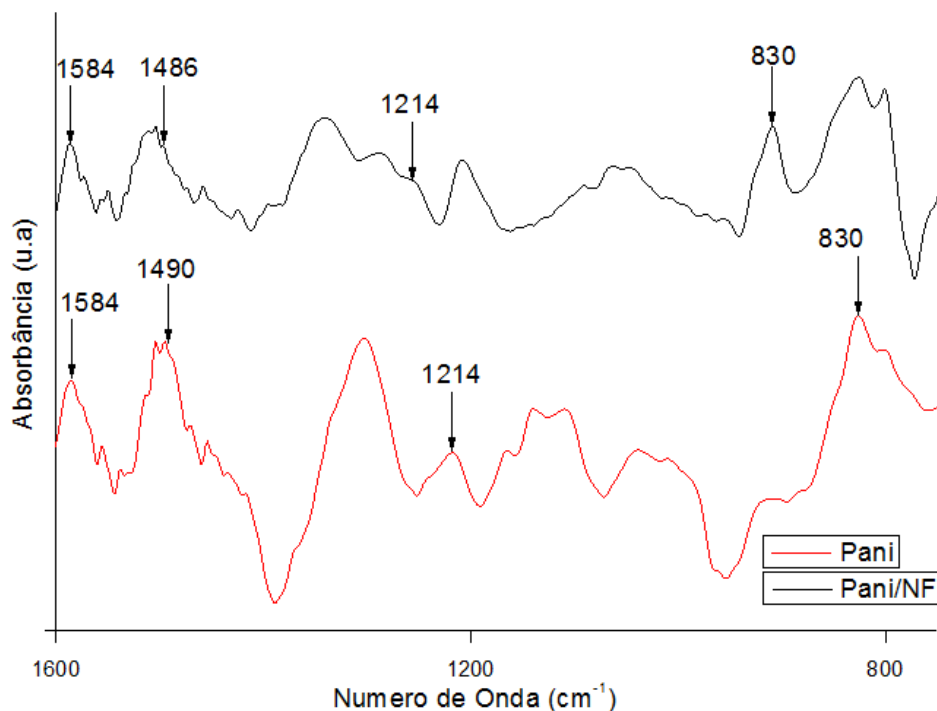


Figura 24 - Espectro de FTIR da amostra de PANI e PANI/NF.

É possível visualizar o pico referente ao segmento quinóide na posição 1584 cm^{-1} . As posições 1214 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} são referentes aos segmentos benzênico e a posição 830 cm^{-1} é referente a ligações simples entre carbono e hidrogênio. A posição dos picos obtidos complementa os resultados obtidos no ensaio de UV-Vis, tendo a PANI em sua forma base esmeraldina (PANI-EB), devido a presença dos segmentos quinóide e benzênico. A diferença encontrada nos picos e bandas pode estar associada a dispersão do composto^{24; 69; 70}.

5.2 Caracterização da morfologia da PANI e PANI/NF por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Fig. 25 mostra as micrografias obtidas por MEV das nanoestruturas de PANI e PANI/NF, respectivamente. Na amostra contendo apenas PANI (a), as fibras são mais espessas se comparadas com as fibras do compósito PANI/NF, ao qual possuem um diâmetro menor.

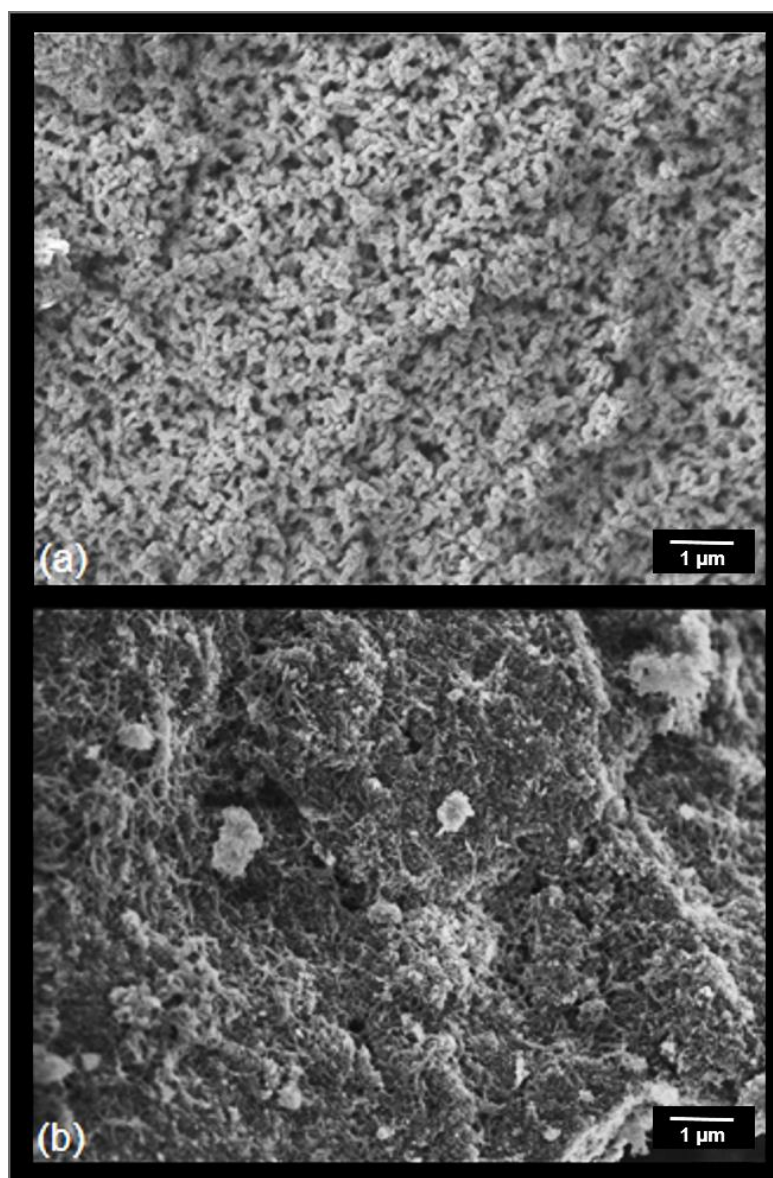


Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV de PANI (a) e PANI/NF (b).

5.3 Caracterização do comportamento térmico da PANI/NF e NF por DSC

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada nas amostras de Negro de Fumo (NF) e PANI-NF. Na Fig. 26, observa-se que há um pico endotérmico em 50 °C na amostra de NF (curva na cor azul), que pode estar relacionado à dessorção de espécies adsorvidas na amostra de NF. Na amostra do compósito PANI-NF, verifica-se que o pico endotérmico foi deslocado para próximo de 100 °C, indicando que há uma influencia da polianilina nas características térmicas do compósito, a qual caracteriza a dessorção de moléculas de água adsorvida.

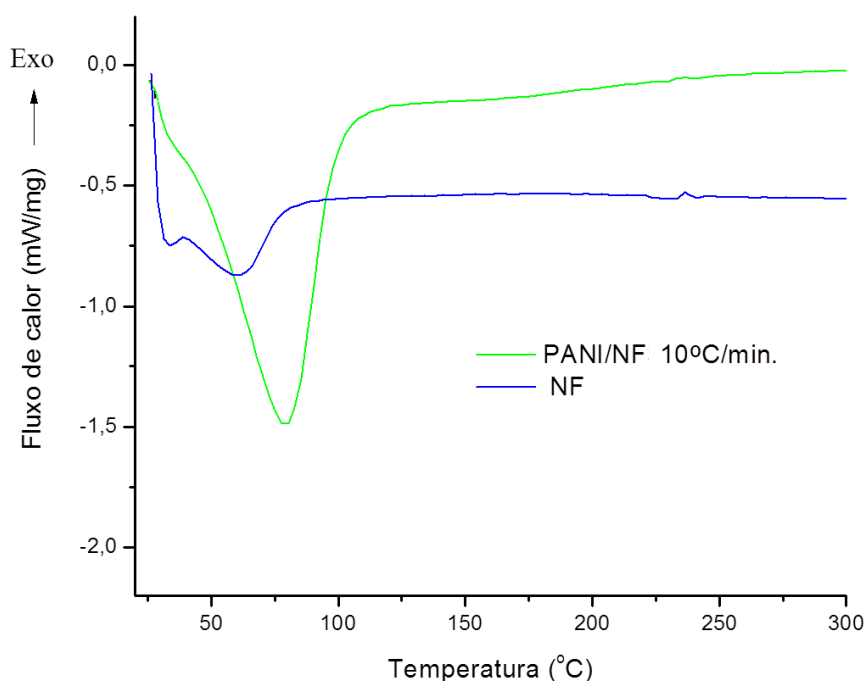


Figura 26 - Termograma de DSC para PANI/NF e Negro de Fumo, curva verde e azul respectivamente, obtidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5.4. Avaliação Processo de Cura da Resina Epoxídica via DSC

Na Fig. 27 estão plotados os termogramas obtidos por DSC utilizados para a determinação da energia de ativação e avaliação do processo de cura da resina epoxídica sem modificação.

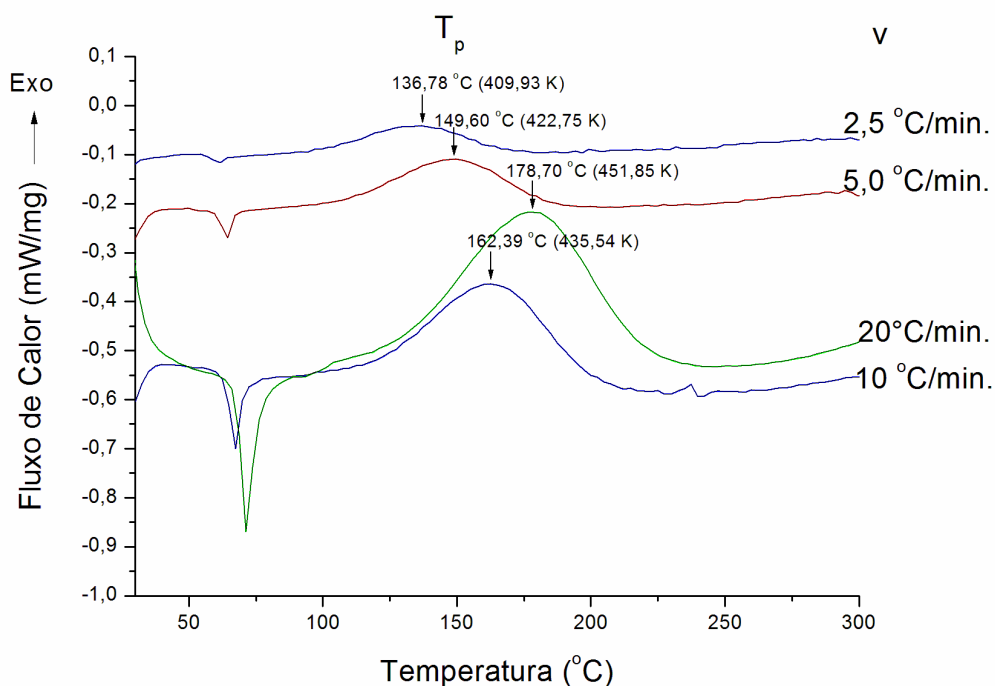


Figura 27 - Resultados de DSC para resina epoxídica obtidas utilizando-se diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5,0, 10,0 e 20,0 °C/min.

A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados no cálculo da energia de ativação extraídos do ensaio de DSC.

Tabela 2 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação.

v (°C/min)	$\log(v)$	T_p (°C)	T_p (K)	$1/T_p$ (K ⁻¹)
2,5	0,39	136,78	409,93	0,0024394
5,0	1,61	149,60	422,75	0,0023654
10	2,30	162,39	435,54	0,0022960
20	2,99	178,70	451,85	0,0021131

O gráfico ilustrado na Fig. 28 exibe a curva obtida pelo método de regressão linear para a determinação da energia de ativação da resina epoxídica sem modificação.

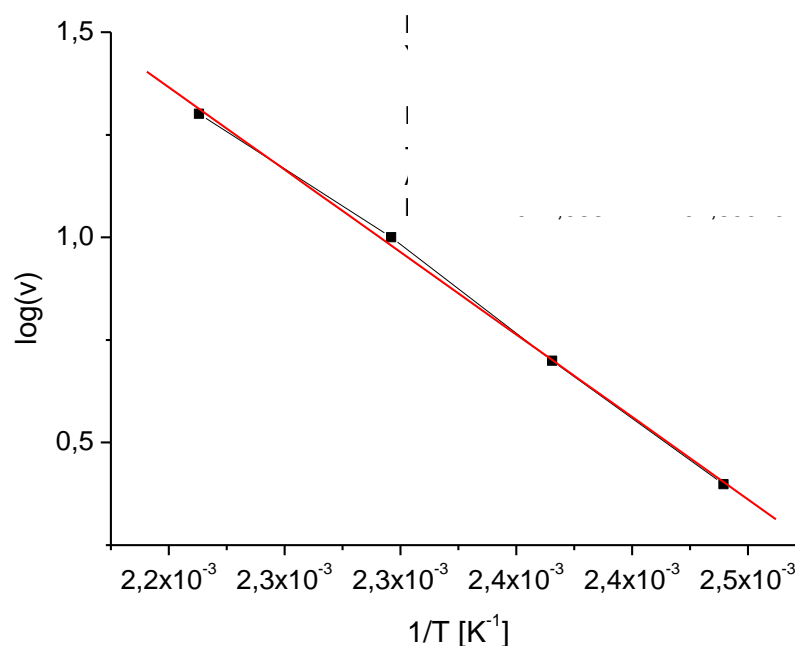


Figura 28 - Determinação da energia de ativação da resina epoxídica.

Na Fig. 29 estão plotados os termogramas obtidos por DSC utilizados para a determinação da energia de ativação e avaliação do processo de cura da resina epoxídica após a adição do compósito PANI/NF, realizados em diferentes taxas de aquecimento.

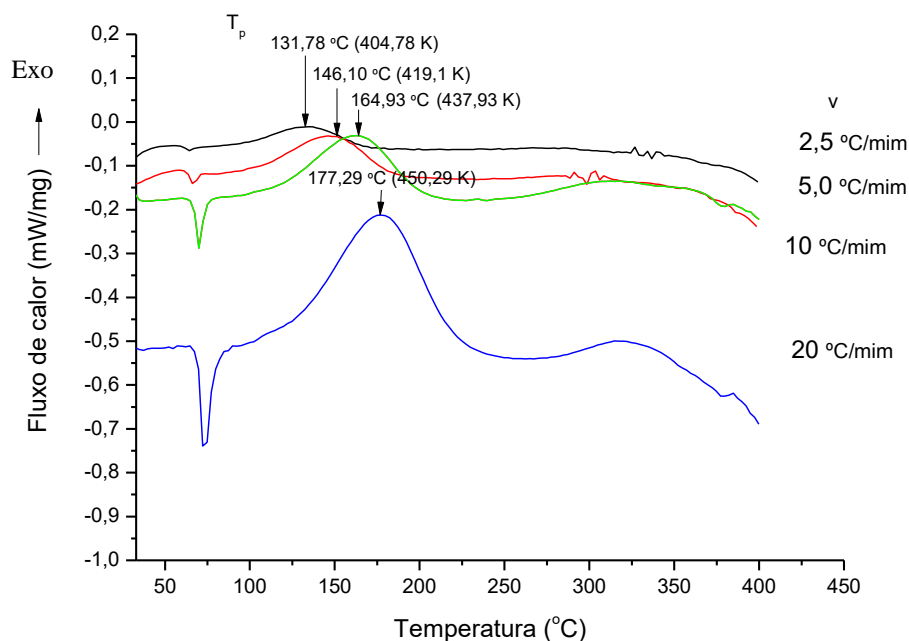


Figura 29 - Resultados de DSC para a resina epoxídica modificada com PANI/NF obtidas utilizando-se diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5,0, 10,0 e 20, °C/min.

A Tabela 3 exibe os parâmetros utilizados no cálculo da energia de ativação extraídos do ensaio de DSC para a resina epoxídica após a adição do compósito PANI/NF.

Tabela 3 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação.

v (°C/min)	$\log(v)$	T_p (°C)	T_p (K)	$1/T_p$ (K ⁻¹)
2,5	0,39	131,78	404,78	0,0024704
5,0	1,61	146,10	419,10	0,0023860
10	2,30	164,93	437,93	0,0022834
20	2,99	177,29	450,29	0,0022207

A curva plotada na Fig. 30 ilustra a curva obtida pelo método de regressão linear para a determinação da energia de ativação da resina epoxídica modificada com PANI/NF.

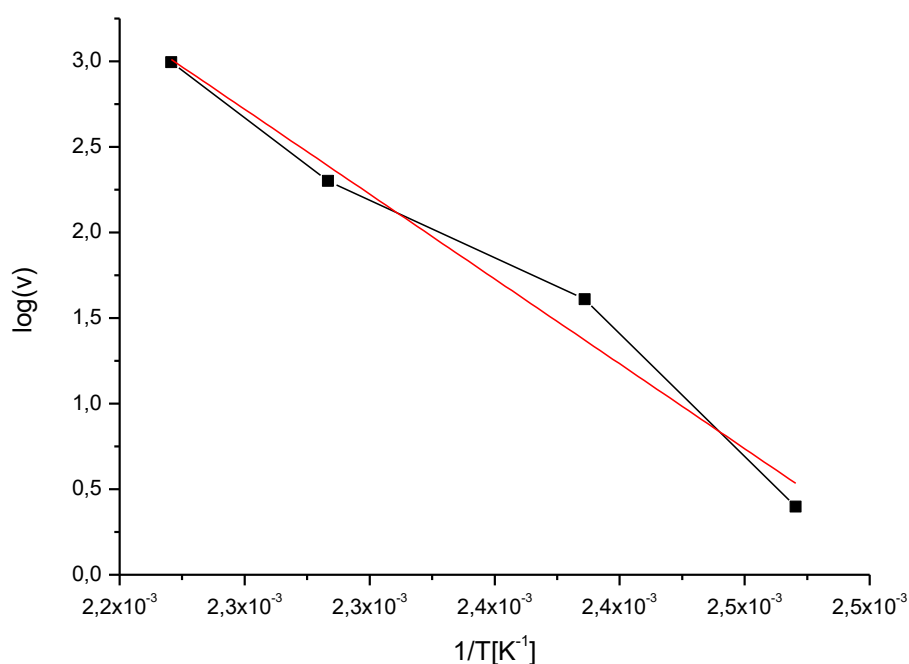


Figura 30 - Gráfico para determinação da energia de ativação da resina epoxídica modificada com PANI/NF.

Assim, os valores de energia de ativação obtidos foram $E_a = 73,13$ kJ mol⁻¹ para a resina epoxídica pura e $E_a = 56,07$ kJ mol⁻¹ para a resina modificada com PANI/NF, respectivamente. A amostra contendo PANI/NF apresentou dois resultados importantes que podem de alguma forma, interferir no processo de cura. O primeiro relaciona-se à quantidade de água adsorvida nas amostras dos compósitos PANI/NF. Os resultados de DSC apresentados na Figura 20 mostram

um pico endotérmico em $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à dessorção de moléculas de água adsorvida no compósito. Assim, é possível afirmar que a presença de água na amostra de PANI/NF pode acelerar a velocidade da reação de cura da resina epoxídica, diminuindo a temperatura de cura, representado pela diminuição da energia de ativação (PANI/NF, $E_a = 56,07\text{ kJ mol}^{-1}$). Um segundo parâmetro que pode estar interferindo no processo de cura da resina epoxídica é o efeito da morfologia da amostra de PANI. No caso da amostra de PANI observa-se uma morfologia mista globular (região rica em compósito PANI/NF) e uma região fibrilar (região rica em PANI). Como a polianilina é uma poliamina, compete com o agente de cura presente na resina epoxídica, podendo, por exemplo, acelerar o processo de cura. De qualquer forma, os resultados encontrados para a resina modificada com o compósito de PANI/NF apresentaram uma diminuição da energia de ativação do processo de cura da resina epoxídica, o que implica em uma redução de temperatura de cura da resina modificada com 1 % em massa do compósito PANI/NF.

5.5 Microscopia de varredura confocal

As imagens obtidas pela técnica de microscopia de varredura confocal foram utilizadas para a determinação da rugosidade média R_a e o perfil da rugosidade das amostras estão ilustrados nas de Fig 31 a Fig 34.

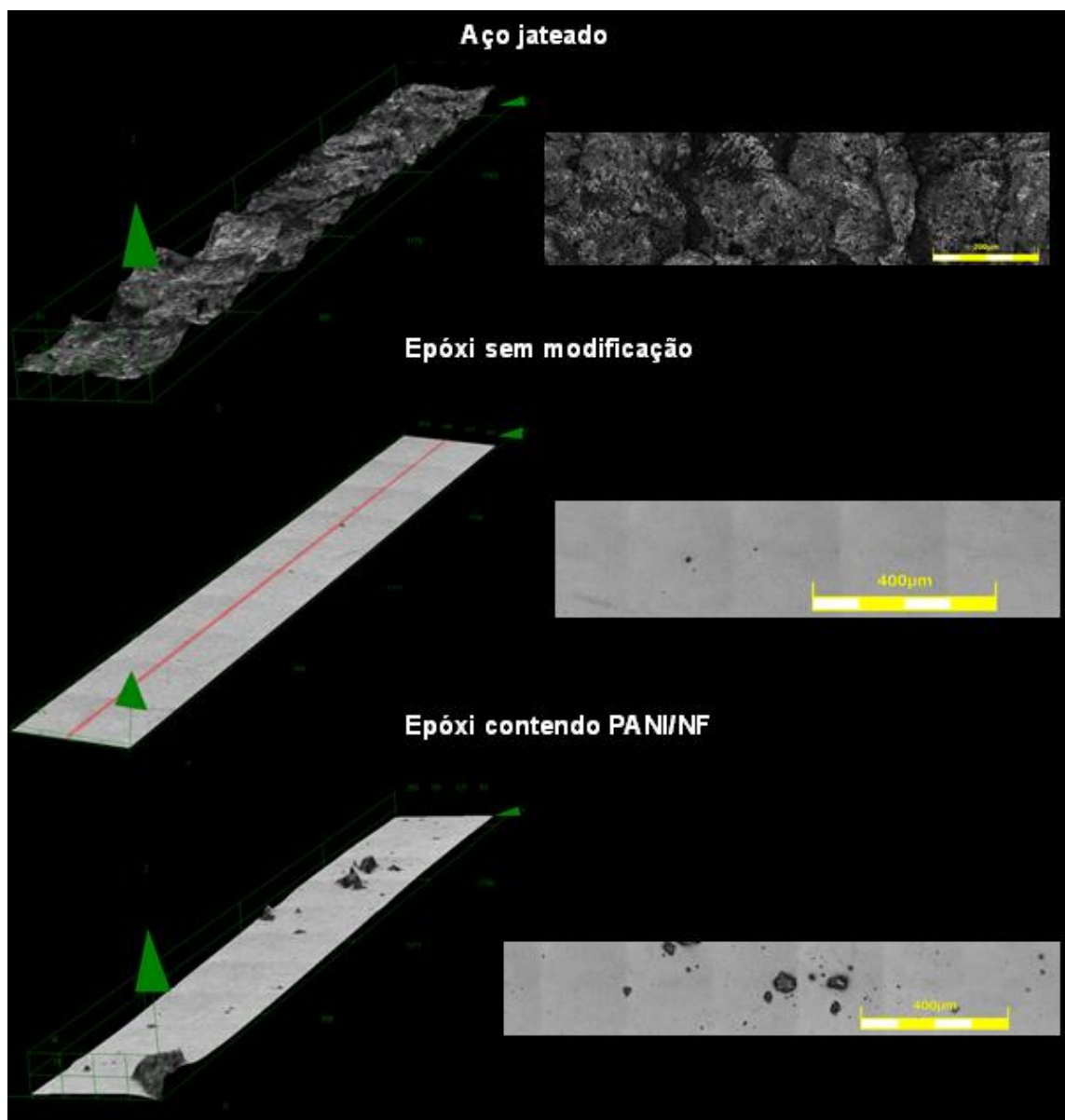


Figura 31 - Micrografias realizadas para medição da Rugosidade da superfície após aplicação do revestimento.

É possível notar que as amostras metálicas sem revestimento apresentam quantidade maior de picos e vales, indicando uma rugosidade maior que nas peças com revestimento. Este comportamento é causado pela alta energia do jateamento com granalhas de aço, já as amostras com revestimento apresentam uma superfície com menor incidência de picos, indicando uma superfície mais lisa sem a presença de aglomerados. Esta ausência de picos indica uma boa dispersão dos compósitos de PANI/NF na resina epoxídica.

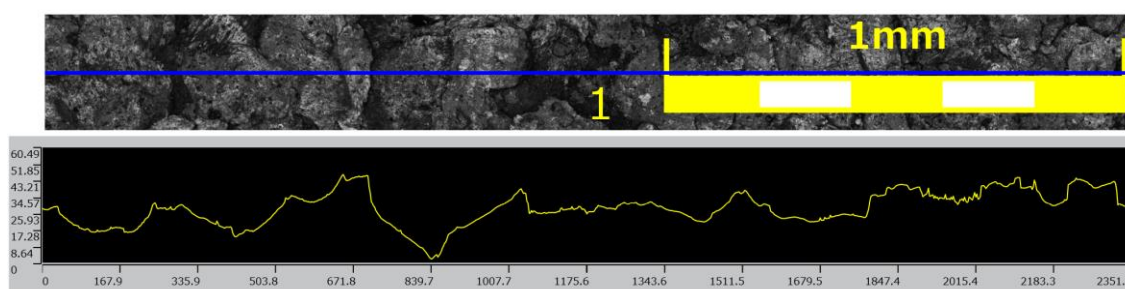


Figura 32 - Micrografia (acima) e perfil de rugosidade (abaixo) obtidos para a amostra jateada com granalha de aço.

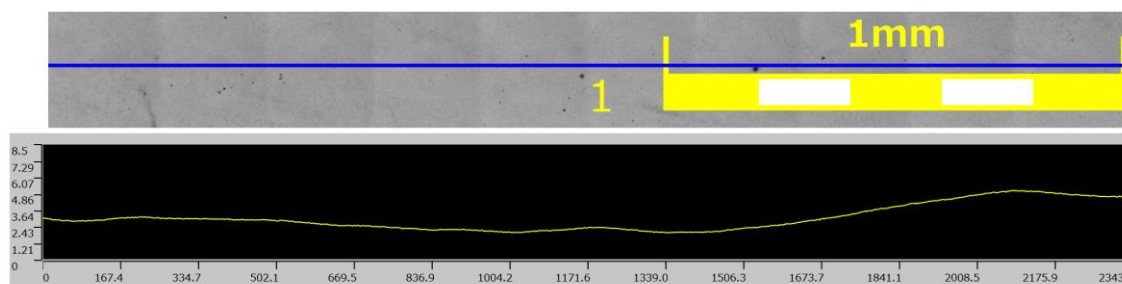


Figura 33 - Micrografia (acima) e perfil de rugosidade (abaixo) obtidos para a amostra jateada com granalha de aço e revestida com Epóxi sem modificação.

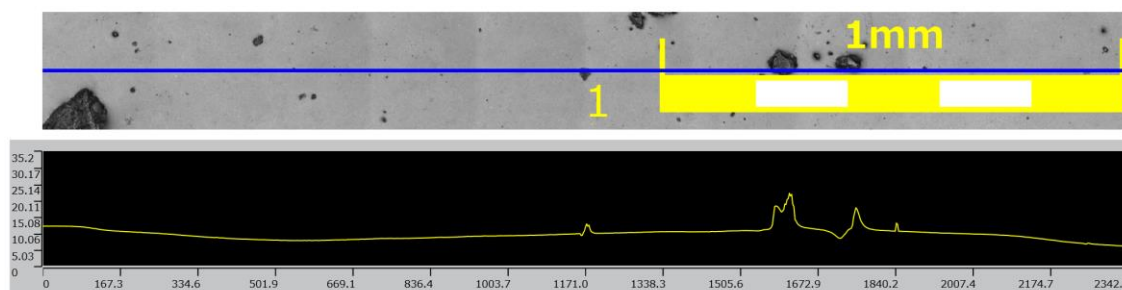


Figura 34 - Micrografia (acima) e perfil de rugosidade (abaixo) obtidos para a amostra jateada com granalha de aço e revestida com Epóxi contendo PANI/NF.

Os valores de Ra calculados pelo software estão plotados no gráfico da Fig 35.

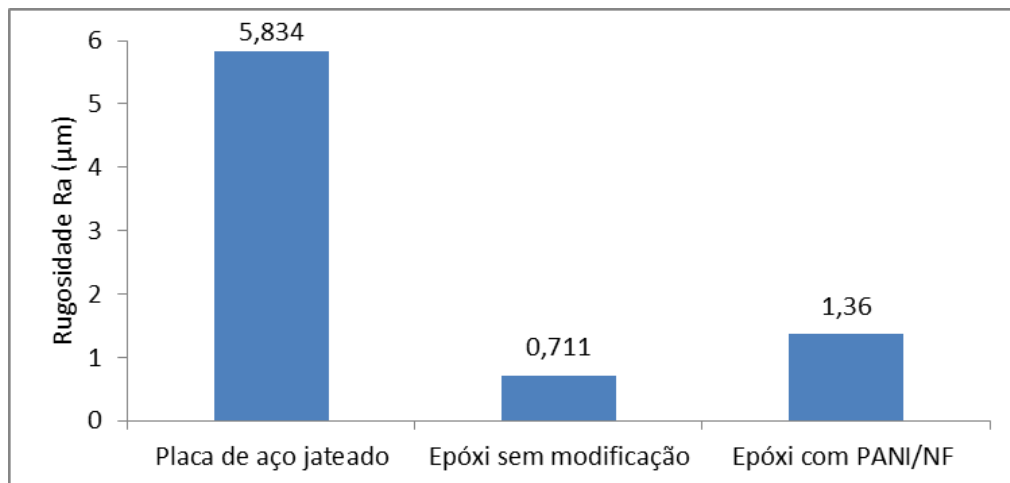


Figura 35 - Valores de rugosidade Ra obtidos.

Pelos valores obtidos para rugosidade média nota-se que a amostra sem recobrimento apresentou maior rugosidade dentre todas as amostras já que sua superfície recebeu jateamento de granalha em sua superfície. Nas amostras com revestimento a PANI/NF apresenta um valor de rugosidade de 1,36 µm, valor superior ao da amostra de epóxi sem modificação (0,711 µm).

As imagens da amostra contendo compósitos PANI/NF apresentam boa dispersão na matriz epoxídica sem a formação de aglomerados, que poderia prejudicar o desempenho do revestimento como um todo, isto denota que a mistura mecânica empregada é adequada para a incorporação da PANI/NF na matriz epoxídica.

5.6 Ensaios eletroquímicos de corrosão

5.6.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)

Os resultados obtidos no monitoramento do potencial de circuito aberto estão plotados nas Fig.36, Fig. 37 e Fig 38. Mostra-se apenas o resultado de uma amostra para indicação do comportamento do material durante os ensaios.

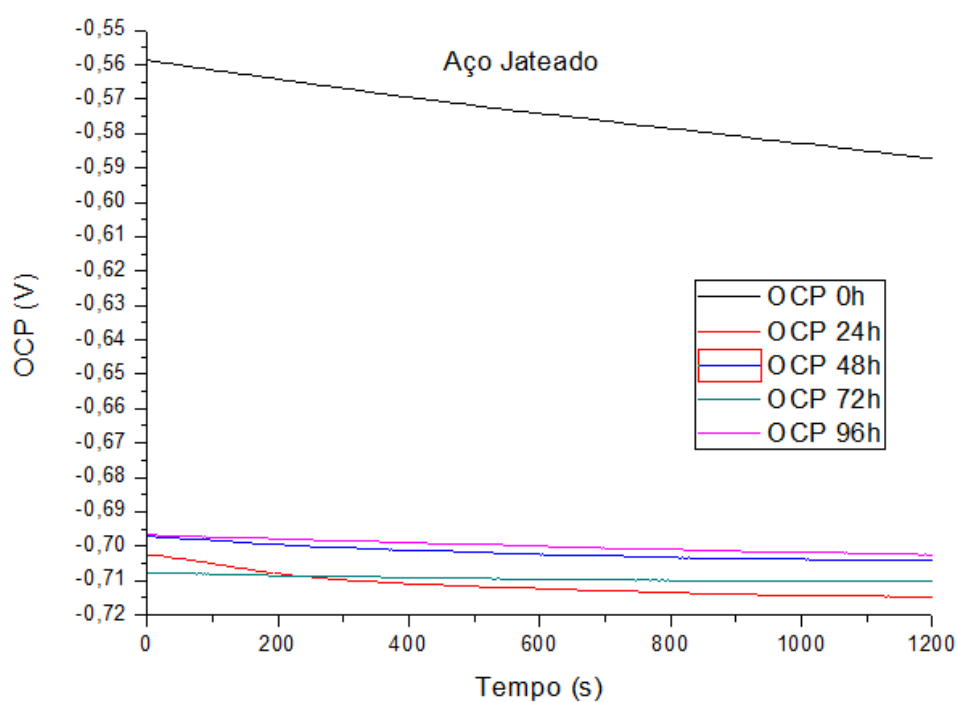


Figura 36 - Gráfico de Monitoramento do potencial de circuito aberto para amostra de aço jateado. Para os tempos de 0 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h.

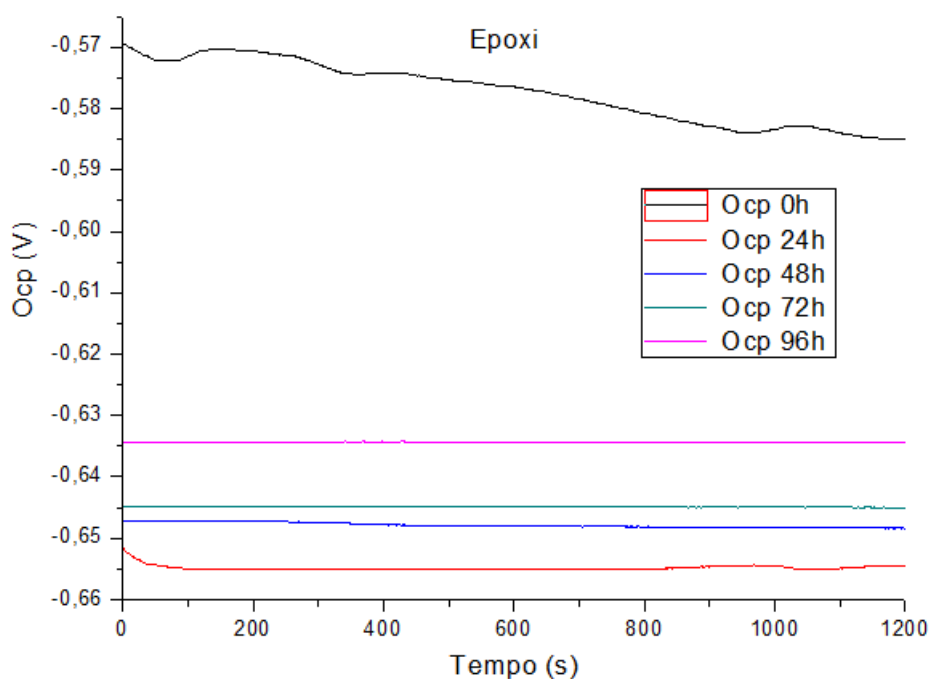


Figura 37 - Gráfico de Monitoramento do potencial de circuito aberto para amostra revestida com Epóxi sem modificação riscada. Para os tempos de 0 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h.

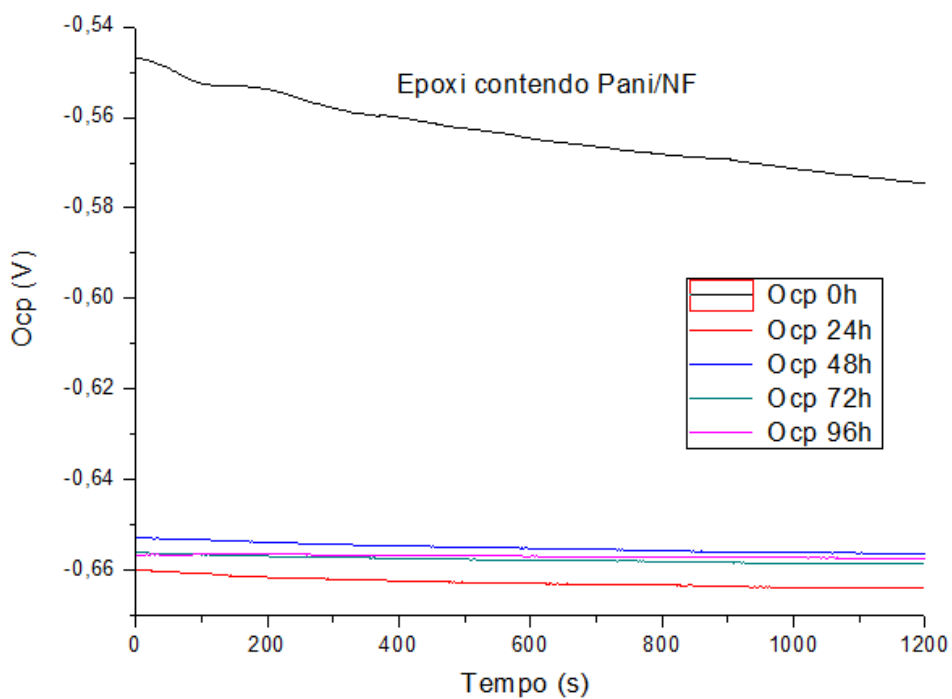


Figura 38 - Gráfico de Monitoramento do potencial de circuito aberto para amostra revestida com Epóxi contendo PANI/NF riscada. Para os tempos de 0 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h.

Observa-se pelos resultados obtidos que após a exposição dos corpos de prova à solução salina, OCP 0h, o potencial de circuito aberto apresenta uma tendência de queda até atingir um patamar estável ao decorrer das 96 horas de ensaio. Os valores de OCP médio das amostras de aço jateado apresentam valores mais negativos que o das amostras de Epóxi e Epóxi + PANI/NF, desta forma o material é mais susceptível a processos de corrosão que as demais condições^{50; 64}. Já os valores obtidos para OCP médio das amostras de Epóxi e Epóxi + PANI/NF apresentaram valores estáveis a partir da medição realizada após 24h de ensaio.

Apesar dos valores de OCP das amostras de Epóxi e Epóxi+PANI/NF se apresentarem próximos, em torno de -0,6503 V após 96h de ensaio, foi realizado um acompanhamento por meio de imagens do interior da célula, onde nota-se que ao final do ensaio as amostras revestidas com Epóxi+PANI/NF (Fig.39), não apresentam a formação de grandes quantidades de óxido disperso na solução como ocorre nas amostras de Epóxi (Fig. 40). Observa-se a diferença entre os revestimentos a partir de 48h de ensaio, onde nas amostras de Epóxi nota-se a formação de maior quantidade de óxido de ferro, enquanto no revestimento contendo PANI/NF há pouca variação ao longo das 96h de ensaio.

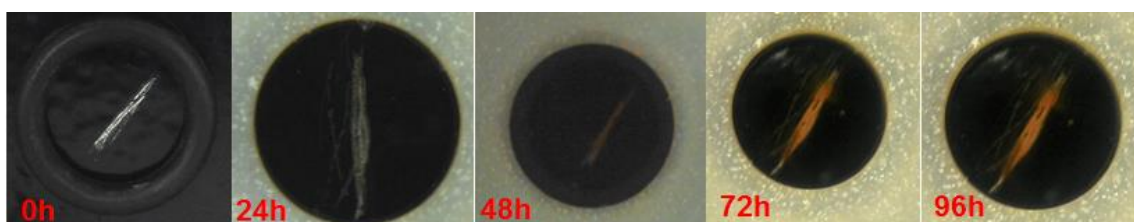


Figura 39 - Imagens do interior da célula de corrosão para uma amostra de Epóxi+PANI/NF ao decorrer do ensaio.

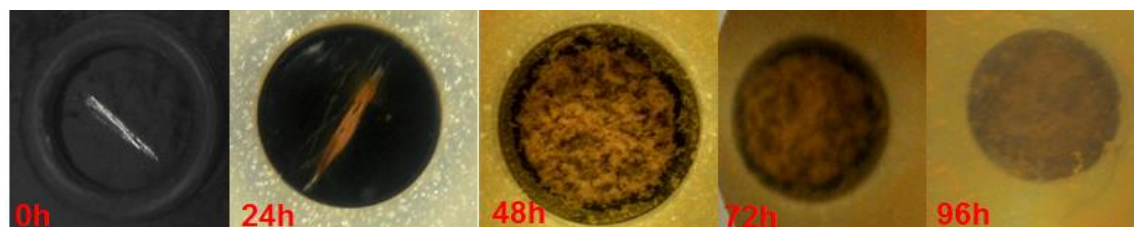


Figura 40- Imagens do interior da célula de corrosão para uma amostra de Epóxi ao decorrer do ensaio.

5.6.2 Impedância eletroquímica

As curvas plotadas nas Fig. 41 e Fig 42 ilustram os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica para as amostras de aço jateado na forma do diagrama de Bode.

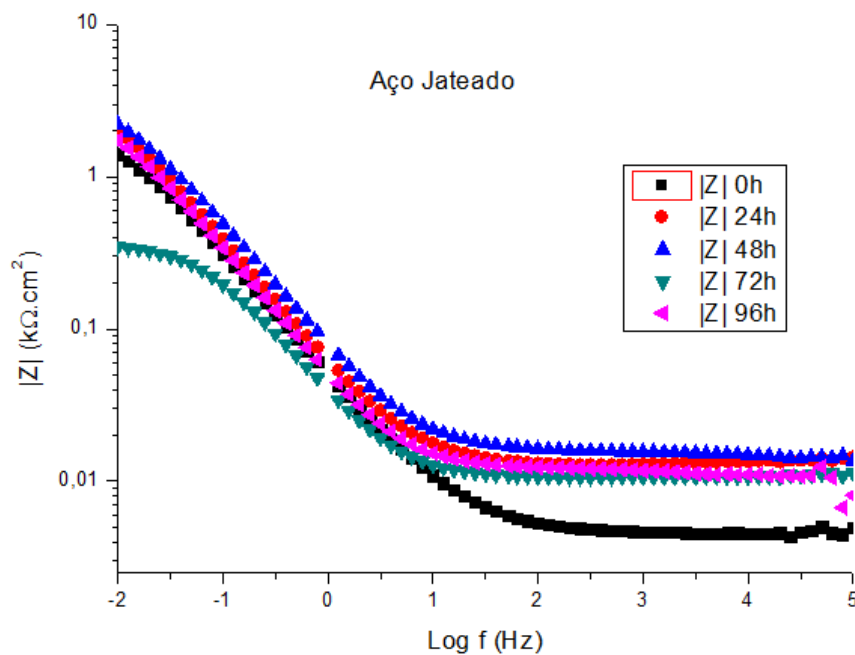


Figura 41 - Diagrama de Bode $|Z| \times \log f$ para amostra de aço jateado.

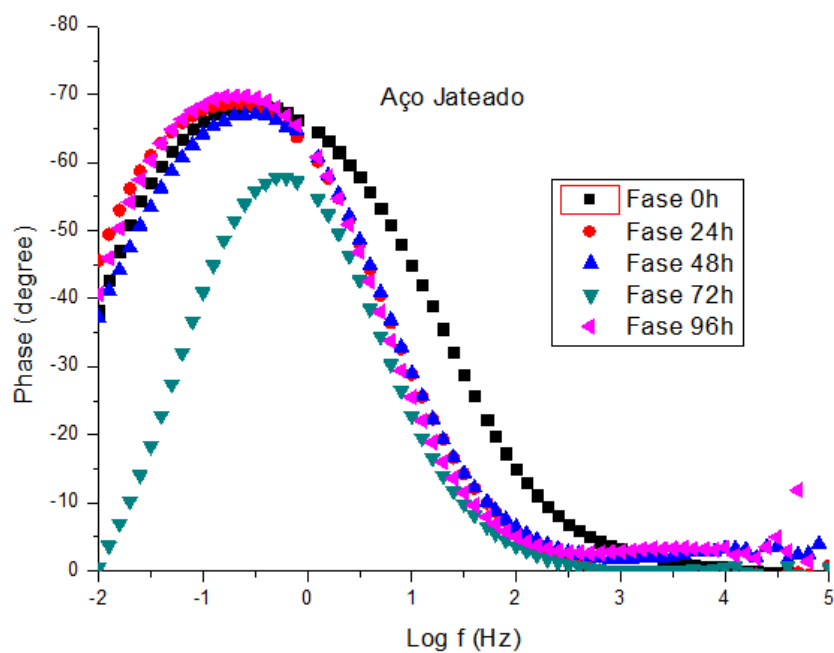


Figura 42 – Diagrama de Bode, Phase $\times \log f$ para amostra de aço jateado.

A curva de Bode $|Z| \times \text{Log } f$ plotada na Fig. 43 traz os resultados obtidos na região de baixa frequência dos ensaios, que indica a resistência do material a processos de corrosão. A curva plotada na Fig. 44 ilustra os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica para as amostras de aço jateado na forma do diagrama de Nyquist.

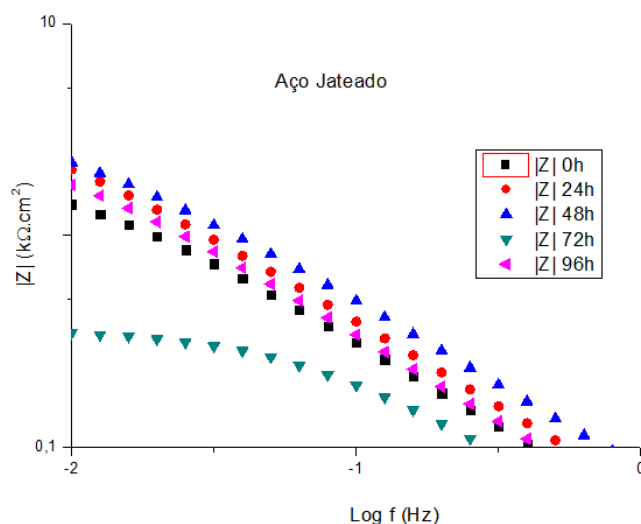


Figura 43 - Diagrama de Bode $|Z| \times \text{Log } f$ para amostra de aço jateado em baixa frequência.

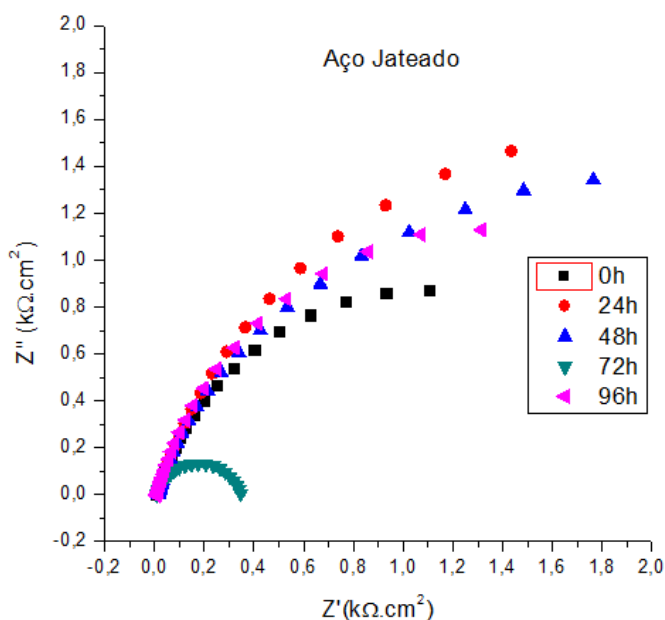


Figura 44 - Diagrama Nyquist para amostra de aço jateado.

As curvas plotadas nas Fig. 45 e Fig. 46 ilustram os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica para as amostras revestidas com Epóxi na forma do diagrama de Bode.

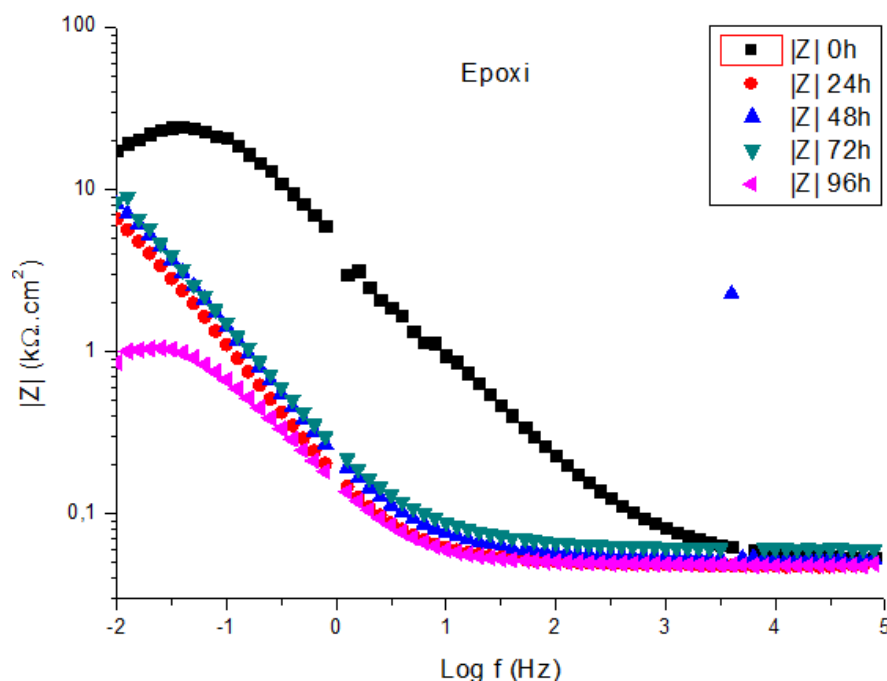


Figura 45 - Diagrama de Bode $|Z|$ x $\text{Log } f$ para amostra revestida com Epóxi.

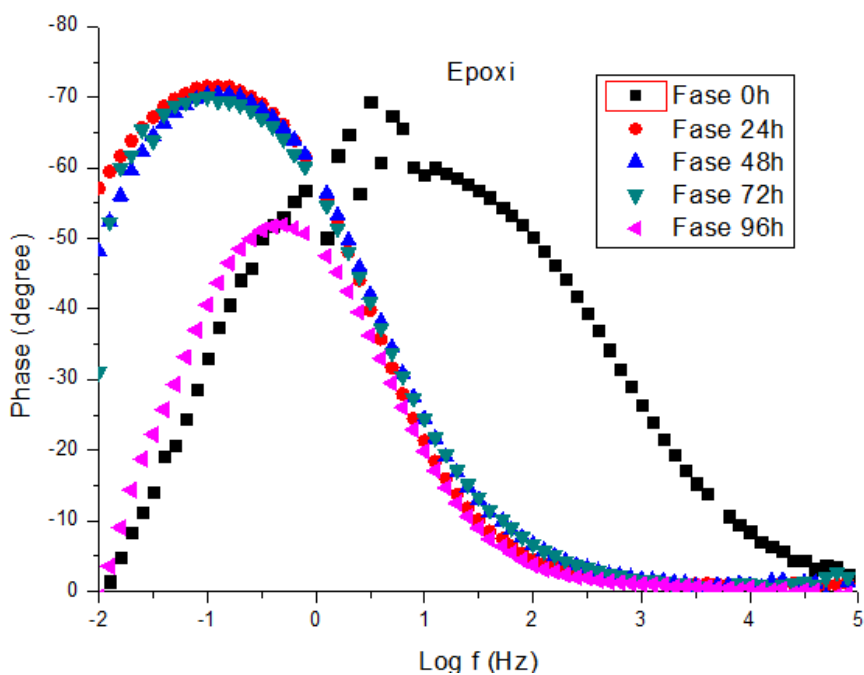


Figura 46 - Diagrama de Bode, Phase x $\text{Log } f$ para amostra revestida com Epóxi.

A curva de Bode $|Z|$ x $\text{Log } f$ plotada na Fig. 47 traz os resultados obtidos na região de baixa frequência. A curva plotada na Fig. 48 ilustra os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica para as amostras de aço jateado na forma do diagrama de Nyquist.

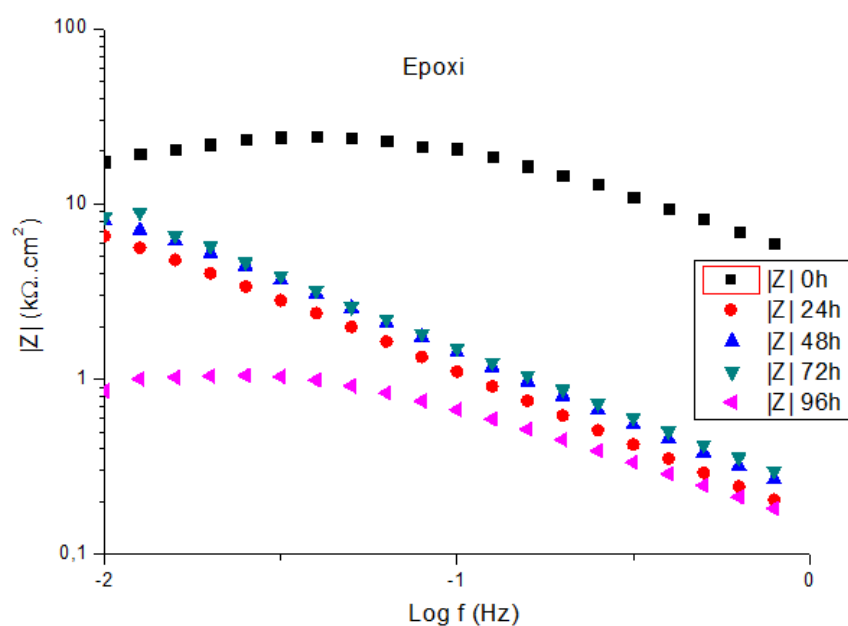


Figura 47 - Diagrama de Bode $|Z| \times \text{Log } f$ para amostra revestida com Epóxi em baixa frequência.

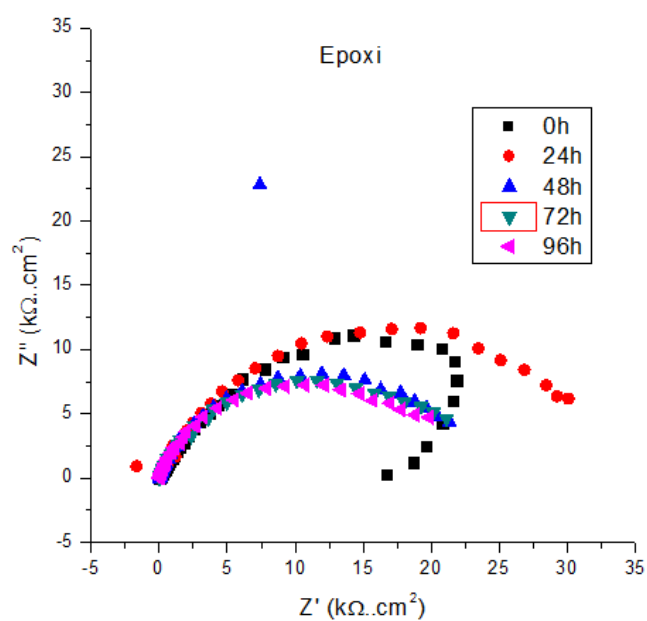


Figura 48 - Diagrama Nyquist para amostra revestida com epóxi.

As curvas plotadas nas Fig. 49 e Fig. 50 ilustram os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica para as amostras revestidas com Epóxi + PANI/NF na forma do diagrama de Bode.

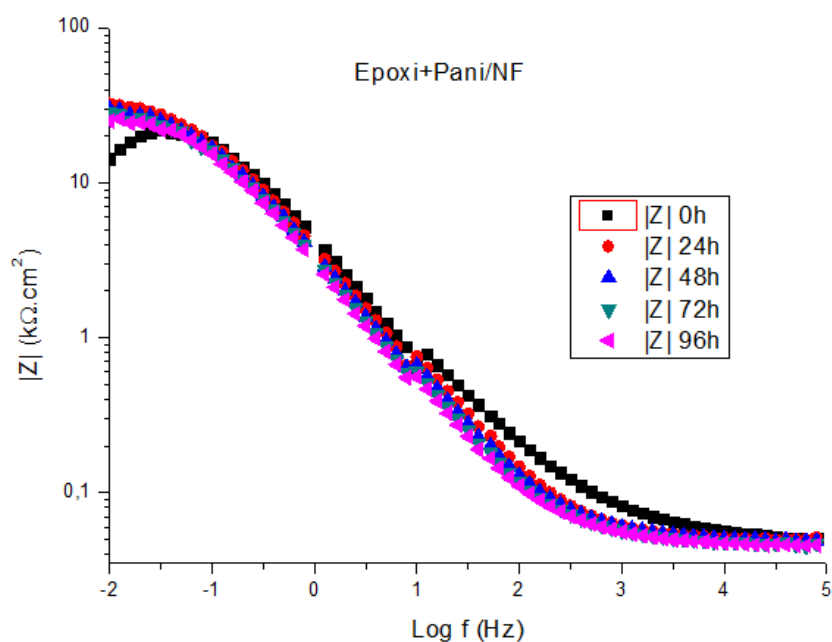


Figura 49 - Diagrama de Bode $|Z| \times \text{Log } f$ para amostra de Epóxi + PANI/NF.

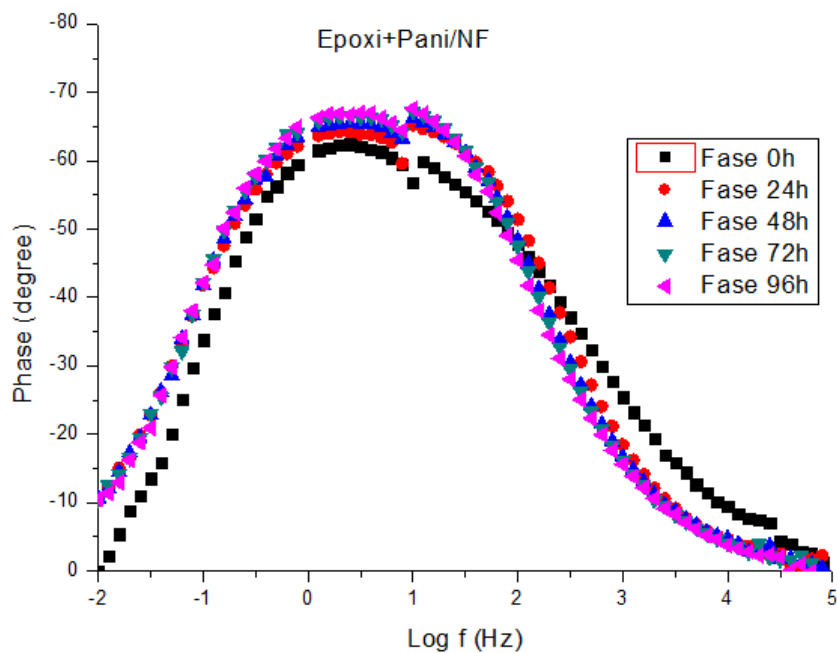


Figura 50 - Diagrama de Bode, Phase $\times \text{Log } f$ para amostra de Epóxi + PANI/NF

A curva de Bode $|Z| \times \text{Log } f$ plotada na Fig. 51 traz os resultados obtidos na região de baixa frequência. A curva plotada na Fig. 52 ilustra os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica para as amostras de aço jateado na forma do diagrama de Nyquist.

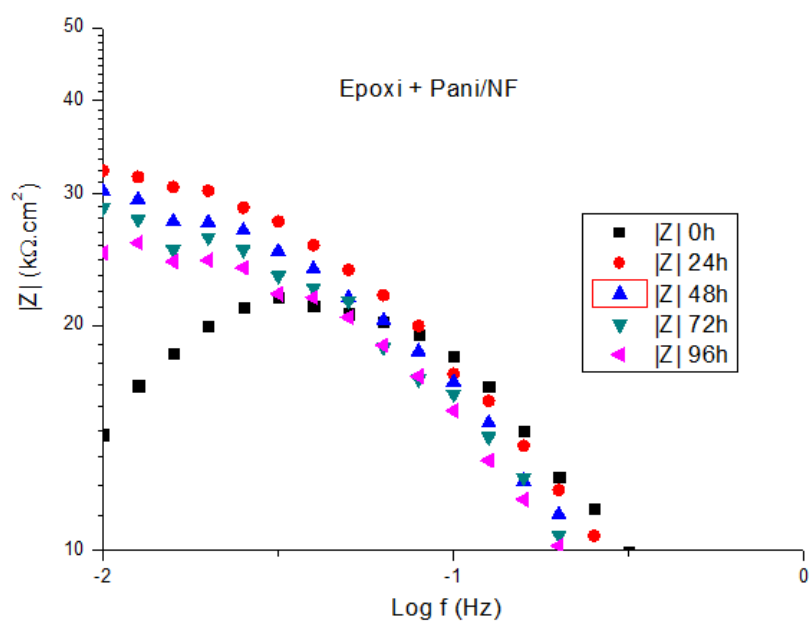


Figura 51 - Diagrama de Bode $|Z| \times \text{Log } f$ para amostra revestida com Epóxi + PANI/NF em baixa frequência.

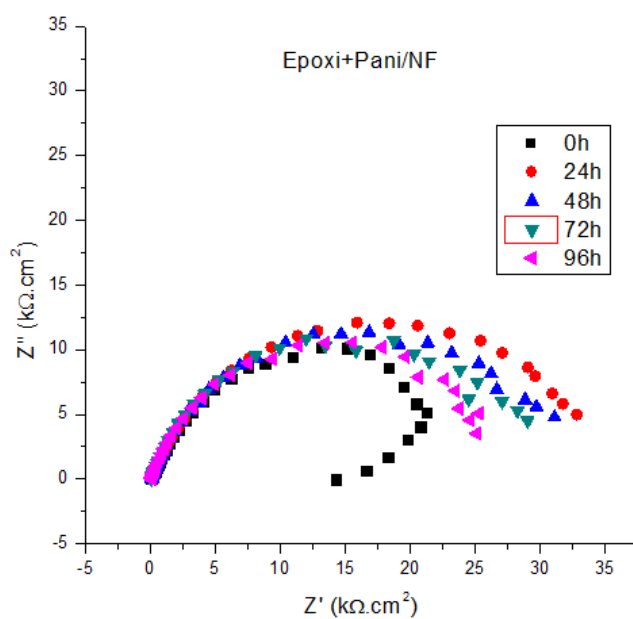


Figura 52 - Diagrama Nyquist para amostra revestida com Epóxi + PANI/NF.

Os diagramas de Bode, ângulo de fase e módulo de impedância, e Nyquist das amostras de Aço jateado, Epóxi e Epóxi + PANI/NF, Fig. 45 a Fig. 52 descrevem um comportamento capacitivo, onde o ângulo de fase das amostras

variou em torno de -70 graus. Capacitores puros apresentam ângulo de fase em torno de ± 90 graus, este comportamento indica a capacidade de acumular cargas elétricas na interface formada entre a amostra e a solução de NaCl, este acúmulo de cargas auxilia na diminuição de processos corrosivos⁷¹. Este comportamento se mostrou estável, sem tendência de queda no ângulo de fase ao longo do tempo de exposição para o revestimento contendo PANI/NF, e com tendência de redução nos valores para as amostras de aço jateado e com revestimento epóxi, atingindo o valor mínimo de -55 graus após 96 h de ensaio.

Avaliando o comportamento das amostras nos gráficos do módulo impedância nota-se que o aço jateado sem proteção contra corrosão apresenta os menores valores de impedância e uma redução nos valores de $|Z|$ em baixas frequências indicando a facilidade do material a sofrer processos corrosivos quando exposto a uma solução corrosiva.

Grur⁷² avaliou a corrosão de aços revestidos com epóxi e PANI por Impedância eletroquímica em solução de NaCl 3%, e notou que ao decorrer do tempo de exposição o revestimento epóxi perdeu suas propriedades de proteção contra corrosão, enquanto o revestimento contendo PANI/Epóxi manteve estas propriedades. Este comportamento pode ser comparado ao encontrado nos diagramas de Bode para o módulo da impedância, onde nota-se uma queda nos valores para as amostras revestidas com epóxi sem modificação, Fig. 45 e Fig. 47, atingindo o patamar de $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto o diagrama de Bode do módulo de impedância para o revestimento epóxi contendo PANI/NF apresenta valores de impedância superiores, em torno de $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ após 96h de ensaio. A diminuição da impedância e a perda da capacidade de proteção contra corrosão do epóxi se da em função da absorção de moléculas de água através de microporos da rede polimérica do epóxi, seguido da migração de íons através destes poros⁷³. No caso dos ensaios realizados com a exposição proposital do substrato metálico, pode-se notar a contribuição do compósito PANI/NF na proteção contra a corrosão do material, quando mesmo tendo a função de barreira do revestimento comprometida apresenta valores de impedância superiores ao revestimento epóxi sem modificação.

Segundo Sathiyarayanan et.al.⁷⁴, a capacidade de proteção do revestimento epóxi diminui com o tempo devido a penetração de íons de NaCl,

desta forma a resistência da película de revestimento diminui comprometendo a função de barreira do revestimento, porém, em revestimentos contendo PANI o mecanismo de protonação e dopagem auxilia a manter a capacidade de proteção contra a corrosão, este comportamento pode ser notados nos diagramas de Bode, onde após 96 horas de imersão o revestimento contendo PANI/NF apresenta valores de módulo de impedância até 3 vezes maior que o revestimento de epóxi sem modificação, mesmo com a superfície do metal exposta.

Avaliando os diagramas de Nyquist obtidos, nota-se um comportamento caracterizado pela presença de um arco capacitivo levemente achatado. Sathiyarayanan et.al.⁷⁵, em outro trabalho, avaliaram a proteção contra corrosão em aços inoxidáveis utilizando revestimentos contendo PANI, e seus resultados de Nyquist indicam comportamentos capacitivos com valores de resistência a corrosão superiores a revestimentos sem PANI. Este comportamento pode ser notado nos diagramas Nyquist obtidos, onde nota-se a diminuição no raio capacitivo das amostras de revestimento epóxi com o decorrer do tempo de forma mais acentuada que nas amostras de revestimento contendo PANI/NF⁷⁶.

Para uma melhor visualização e interpretação dos resultados obtidos, o comportamento da impedância pode ser simulado a partir de componentes de um circuito eletrônico de modo a representar os comportamentos de resistência (R_S e R_P) e capacitância (C_P) presentes nos diagramas de Bode e Nyquist. A Fig.53 ilustra o circuito elétrico equivalente utilizado para a simulação da impedância. As simulações foram realizadas no software do potenciostato Ivium, para cada curva de impedância obtida, os valores foram tabelados e calculada a média aritmética entre as três amostras de cada condição. O erro admitido foi o maior valor de erro para cada parâmetro.

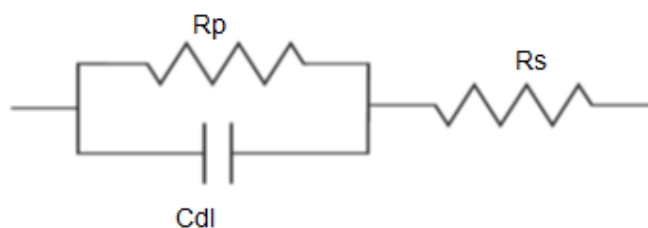


Figura 53 - Circuito elétrico equivalente utilizado para simulação do comportamento da interface metal solução.

As tabelas Tab. 4 e Tab. 5 contém os valores médios obtidos para cada parâmetro simulado e a somatória de R_s+R_p respectivamente. O somatório de R_s+R_p representa nas baixas frequências a resistência do material a sofrer processos de corrosão, desta forma, pela análise destes parâmetros é possível comparar a capacidade de proteção contra à corrosão do revestimento epóxi sem alteração com o revestimento contendo PANI/NF.

Tabela 4 - Média dos valores de R_s , R_p e Cdl obtidos via simulação.

Média	Parâmetro	0h	24h	48h	72h	96h
Aço Jateado	$R_s (\Omega.cm^2)$	$26 \pm 0,0257$	$40 \pm 0,0360$	$39 \pm 0,0303$	$20 \pm 0,0102$	$33 \pm 0,0281$
	$R_p (\Omega.cm^2)$	$1913 \pm 0,1459$	$3084 \pm 0,2680$	$2481 \pm 0,2000$	$705 \pm 0,0416$	$2296 \pm 0,1874$
	$C (F)$	$9,04E-03 \pm 7,52E-07$	$7,51E-03 \pm 5,86E-07$	$7,90E-03 \pm 6,30E-07$	$9,56E-03 \pm 8,30E-07$	$8,91E-03 \pm 7,06E-07$
Epóxi	$R_s (\Omega.cm^2)$	$485 \pm 0,4673$	$237 \pm 0,2358$	$87 \pm 0,1113$	$927 \pm 0,6039$	$175 \pm 0,1477$
	$R_p (\Omega.cm^2)$	$16334 \pm 0,7765$	$15444 \pm 0,9138$	$9920 \pm 1,1240$	$7762 \pm 0,9900$	$8275 \pm 1,0790$
	$Cdl (F)$	$7,27E-05 \pm 1,00E-08$	$2,49E-03 \pm 2,70E-07$	$3,83E-03 \pm 4,59E-07$	$6,87E-05 \pm 1,01E-08$	$3,59E-03 \pm 5,63E-07$
Epóxi + Pani/NF	$R_s (\Omega.cm^2)$	$448 \pm 0,3960$	$539 \pm 0,5227$	$479 \pm 0,4534$	$411 \pm 0,3980$	$383 \pm 0,3868$
	$R_p (\Omega.cm^2)$	$21855 \pm 0,9959$	$29449 \pm 1,5437$	$24133 \pm 1,4256$	$22037 \pm 1,0765$	$21260 \pm 4,8715$
	$Cdl (F)$	$1,13E-04 \pm 1,27E-08$	$1,28E-04 \pm 1,24E-08$	$1,67E-04 \pm 1,57E-08$	$1,63E-04 \pm 1,65E-08$	$1,69E-04 \pm 1,70E-08$

Tabela 5 – Somatório R_s+R_p para as condições ensaiadas.

Amostra	Parâmetro	0h	24h	48h	72h	96h
Aço Jateado	$R_s+R_p (\Omega.cm^2)$	$1939 \pm 0,1542$	$3124 \pm 0,3069$	$2520 \pm 0,2000$	$725 \pm 0,1012$	$2329 \pm 0,2198$
Epóxi	$R_s+R_p (\Omega.cm^2)$	$16819 \pm 1,2078$	$15681 \pm 1,3840$	$10006 \pm 1,3464$	$8689 \pm 1,5939$	$8451 \pm 2,2770$
Epóxi + PANI/NF	$R_s+R_p (\Omega.cm^2)$	$22303 \pm 1,2118$	$29988 \pm 2,1780$	$24612 \pm 1,8790$	$22448 \pm 1,2870$	$21643 \pm 12,7710$

Para melhor visualização foi plotado o gráfico R_s+R_p x Tempo para as três condições (Fig. 54). Porém a curva para as amostras de aço jateado não pode ter seus valores comparados aos das amostras com revestimento, uma vez que os valores de impedância são dependentes da área de exposição ao eletrólito, e as amostras com revestimento apresentam apenas um risco na superfície exposta.

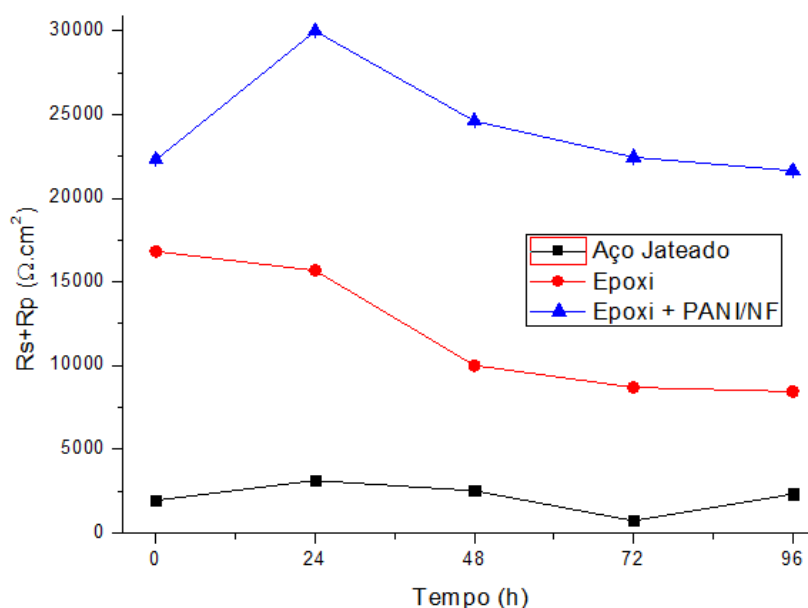


Figura 54 – Somatório dos parâmetros R_s+R_p em função do tempo.

De acordo com o gráfico R_s+R_p (Fig.54) nota-se a redução dos valores de R_s+R_p para o revestimento epóxi de $16,8 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ para pouco mais de $8,4 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$, conforme ilustrado na Fig. 20, no diagrama de Bode na baixa frequência representa o valor da soma da resistência do revestimento com a resistência do eletrólito, R_s+R_p , desta forma o módulo da impedância, ou resistência a polarização pode ser avaliado por esta somatória⁶⁴. Sendo assim, a redução dos valores de R_s+R_p do revestimento epóxi indica a perda da capacidade de proteção contra a corrosão, enquanto no revestimento contendo PANI/NF, o valor de R_s+R_p se apresenta de forma estável em torno de $22 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$, indicando que o revestimento tem a capacidade de inibir a corrosão em maiores tempos de exposição a situações de corrosão, mesmo tendo o substrato metálico exposto.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a incorporação da polianilina à resina epoxídica é viável, pois as análises de DSC indicam que o processo de cura não foi alterado de forma significativa, reduzindo a temperatura de cura da resina epoxídica com a adição de 1% em massa do compósito PANI/NF.

As imagens de microscopia de varredura confocal denotam que o processo de mistura mecânica para a incorporação do compósito de PANI/NF a resina epoxídica foi adequado, pois tem a capacidade de dispersar o compósito de forma homogênea ao longo da matriz sem a formação de regiões com aglomerados.

Os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos de corrosão comprovaram a propriedade anticorrosiva do compósito PANI/NF e sua contribuição na melhora da proteção à corrosão quando incorporado 1% em massa do compósito à resina epoxídica. Os resultados de impedância eletroquímica apresentaram valores superiores de impedância quando comparados ao revestimento epoxídico sem modificação. Além de valores superiores de impedância nos diagramas de Bode e de Nyquist, o revestimento contendo o compósito PANI/NF mantém seu comportamento capacitivo ao longo do período de 96h estudado, enquanto o revestimento epoxídico sem alteração apresenta tendência de queda nos valores de impedância e da sua capacidade protetiva contra corrosão, sendo possível notar esta perda na resistência à corrosão nas imagens comparativas apresentadas nos ensaios de OCP.

Portanto a produção de compósitos de PANI/NF e sua incorporação controlada a uma resina epoxídica comercial, para aplicação em revestimentos com propriedades anticorrosivas é viável, apresentando melhora na capacidade de proteção contra a corrosão do revestimento epoxídico sem alterar de forma significativa sua cinética de cura.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste projeto mostraram que o uso de um compósito de PANI/NF melhora as propriedades contra corrosão da resina epóxi sólida utilizada na indústria de autopeças. Este trabalho poderá ser complementado por meio de estudos detalhando:

- O efeito do tipo de polímero condutor utilizado e da morfologia do compósito polímero condutor/negro de fumo.
- Utilização de outros polímeros condutores como o polipirrol, que é um polímero condutor que também atua como agente de proteção contra a corrosão.
- Utilização de diferentes métodos de síntese dos polímeros condutores e do compósito, já que as propriedades e morfologia são dependentes do método utilizado, podendo resultar em diferentes interações nas interfaces do sistema, tanto com a resina epóxi, como também com o substrato metálico, o aço.
- Utilização de diferentes tipos de NF para a obtenção do compósito PANI/NF.
- Exploração de novas rotas de obtenção do compósito e utilização de outros tipos de resinas epóxi.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DUBOIS, F. et al. Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3401-3409, 2008.
- 2 MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estruturas e Propriedades. **Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária- CNPDIA/Embrapa - CP 741 - 13560-970**, 1995.
- 3 WANG, T. et al. Polyaniline coated carbon nanotube/graphene “sandwich” hybrid and its high-k epoxy composites with low dielectric loss and percolation threshold. **Applied Surface Science**, 2015.
- 4 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.
- 5 POUR-ALI, S.; DEGHANIAN, C.; KOSARI, A. Corrosion protection of the reinforcing steels in chloride-laden concrete environment through epoxy/polyaniline–camphorsulfonate nanocomposite coating. **Corrosion Science**, v. 90, p. 239-247, 2015.
- 6 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, n. 2, p. 347-353, 2014.
- 7 RADHAKRISHNAN, S.; SONAWANE, N.; SIJU, C. R. Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 383-386, 2009.
- 8 GOODMAN, S. H. 6 - Epoxy Resins. In: GOODMAN, S. H. (Ed.). **Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition)**. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, p.193-268. 1999.
- 9 JIN, F.-L.; LI, X.; PARK, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1-11, 2015.
- 10 BAGHERI, R.; MAROUF, B. T.; PEARSON, R. A. Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review. **Polymer Reviews**, v. 49, n. 3, p. 201-225, 2009.

- 11 CHEN, J.; TAYLOR, A. C. Epoxy modified with triblock copolymers: morphology, mechanical properties and fracture mechanisms. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 11, p. 4546-4560, 2012.
- 12 MUSTATA, F.; TUDORACHI, N.; BICU, I. The kinetic study and thermal characterization of epoxy resins crosslinked with amino carboxylic acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 180-191, 2015.
- 13 FARO, A. A. D. S. **Preparação, Caracterização e Comportamento Mecânico de Compósitos Híbridos à Base de Resina Époxi/Fibra Visando à Produção de Juntas por Enrolamento Filamentar**. Universidade Federal de Sergipe, 86p, 2012.
- 14 MCKEEN, L. W. 13 - Measurement of Coating Properties and Performance. In: MCKEEN, L. W. (Ed.). **Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition)**. Oxford: William Andrew Publishing, p.227-259. 2016.
- 15 ROUW, A. C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1–4, p. 181-192,1998.
- 16 CONRADI, M. et al. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 432-437, 2014.
- 17 SHI, X. et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 3, p. 237-245, 2009.
- 18 DE LEON, A.; ADVINCULA, R. C. Chapter 11 - Conducting Polymers with Superhydrophobic Effects as Anticorrosion Coating. In: TIWARI, A.;RAWLINS, J., et al (Ed.). **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. Boston: Butterworth-Heinemann, p.409-430, 2015.
- 19 CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, n. 1–3, p. 193-205,1986.
- 20 MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317-332, 1989.
- 21 ALBUQUERQUE, J. E. et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 113, n. 1–2, p. 19-22, 2000.
- 22 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 11-22, 2001.
- 23 YANG, S. M.; CHEN, J. T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1–3, p. 153-154, 1995.

- 24 VENANCIO, E. C.; WANG, P.-C.; MACDIARMID, A. G. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 5–6, p. 357-369, 2006.
- 25 MOTHEO, A. J. et al. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6977-6982, 1998.
- 26 MATTOSO, L. H.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly (o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 68, n. 1, p. 1-11, 1994.
- 27 TRIVEDI, D.; NALWA, H. Handbook of organic conductive molecules and polymers. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**, v. 2, 1997.
- 28 FREUND, M. S.; DEORE, B. A. **Self-Doped Conducting Polymers**. Wiley, 2007.
- 29 MIRMOHSENI, A.; OLADGARAGOZE, A. Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron. **Synthetic Metals**, v.114, n. 2, p. 105-108, 2000.
- 30 SANTOS JR, J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MOTHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3–4, p. 309-313, 1998.
- 31 LU, W.-K.; ELSNBAUMER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 71, n. 1, p. 2163-2166, 1995.
- 32 GRGUR, B. N. et al. Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. **Progress in Organic Coatings**, v. 79, n. 0, p. 17-24, 2015.
- 33 ARMELIN, E.; ALEMÁN, C.; IRIBARREN, J. I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 1, p. 88-93, 2009.
- 34 KUKAČKOVÁ, 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, n. 12, p. 1556-1561, 2012.
- 35 KALEDOVÁ, A. et al. Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3549-3560, 2008.

- 36 ARMELIN, E. et al. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. **Corrosion Science**, v. 50, n. 3, p. 721-728, 2008.
- 37 BAGHERZADEH, M. R. et al. Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new water-based epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 3, p. 348-352, 2011.
- 38 AREFINIA, R. et al. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 502-508, 2012.
- 39 GRGUR, B. N. et al. Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. **Progress in Organic Coatings**, v. 79, p. 17-24, 2015.
- 40 YU, Y.-W. M. Z.-Z. **Polymer Nanocomposite**. 593p, 2006.
- 41 LUO, K. et al. Synthesis and characterization of core-shell nanocomposites of polyaniline and carbon black. **Synthetic Metals**, v. 151, n. 3, p. 293-296, 2005.
- 42 WU, G. et al. Polyaniline-carbon composite films as supports of Pt and PtRu particles for methanol electrooxidation. **Carbon**, v. 43, n. 12, p. 2579-2587, 2005.
- 43 ZUCOLOTTO, V. et al. Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno). **Polímeros**, v. 12, p. 213-219, 2002.
- 44 OLIVEIRA, S. M. D. **ESTUDO DE INTERATIVIDADE DE CARGAS DE LÁTEX PARA USO EM MATERIAL DE LINHA VIVA**. Dissertação de Mestrado CEFET - Paraná, 91p, 2004.
- 45 GENTIL, V. **Corrosão**. Terceira edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A Rio de Janeiro 1994.
- 46 CORROSION, I. O. Estimated spending on corrosion in developed countries. 2013. Disponível em: < <http://www.icorr.org/> >. Acesso em: 11/06/2015.
- 47 JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. Macmillan Publishing Company, 1991.
- 48 FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1986. 556p
- 49 SCHWENK, W. 2 - Fundamentals and Concepts of Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection. In: BAECKMANN, W. V.;BOHNES, H.,

- et al* (Ed.). **Handbook of Cathodic Corrosion Protection (Third Edition)**. Burlington: Gulf Professional Publishing, 1997.
- 50 OLIVEIRA, A. R. B. D. **Estudo Eletroquímico de corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2012.
 - 51 MERÇON, F. G., PEDRO IVO CANESSO; MAINIER FERNANDO BENEDITO. Corrosão: Um efeito usual de fenômeno químico **Química Nova**, 2004.
 - 52 MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition**. Taylor & Francis, 2011.
 - 53 SCULLY, J. C. **The Fundamentals of Corrosion**. Elsevier Science & Technology Books, 1990.
 - 54 MURTAZA, G.; AKID, R. Corrosion fatigue short crack growth behaviour in a high strength steel. **International Journal of Fatigue**, v. 18, n. 8, p. 557-566, 1996.
 - 55 AKID, R. 2.12 - Corrosion Fatigue*. In: STOTT, B. C. G. L. R. S. (Ed.). **Shreir's Corrosion**. Oxford: Elsevier, p.928-953, 2010.
 - 56 ZHU, Y.; WANG, Y.; HUANG, Y. Failure analysis of a helical compression spring for a heavy vehicle's suspension system. **Case Studies in Engineering Failure Analysis**, v. 2, n. 2, p. 169-173, 2014.
 - 57 ANGELOVA, D. et al. On Fatigue Behavior of Two Spring Steels. Part I: Wöhler Curves and Fractured Surfaces. **Procedia Materials Science**, v. 3, p. 1453-1458, 2014.
 - 58 KOMAZAKI, S.-I. et al. Environmental embrittlement of automobile spring steels caused by wet-dry cyclic corrosion in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 47, n. 10, p. 2450-2460, 2005.
 - 59 MACDIARMID, A. G. Conducting Polymers - What Does the Future Hold. **Synthetic Metals**, v. 21, n. 1, p. 79-83, 1987.
 - 60 OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881, 1965.
 - 61 MORAES, S. R. **Síntese e caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra corrosão de ligas metálicas**, Instituto de Química Universidade federal de São Carlos, 145 p, 2005.
 - 62 CAMARGO, M. **Resinas Poliésteres Carboxifuncionais para Tinta em Pó: Caracterização e Estudo Cinético da Reação de Cura**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 83p, 2002.

- 63 ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR ISO - 4287 Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade:** 18p p. 2002.
- 64 WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49.** EDUSP, 2003.
- 65 SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731-1742, 2005.
- 66 MACIEL, I. O. et al. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. **Nat Mater**, v. 7, n. 11, p. 878-883, 2008.
- 67 JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1561-1565, 1995.
- 68 TANG, J. S. et al. Infrared-Spectra of Soluble Polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, n. 3, p. 231-238, 1988.
- 69 IZUMI, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da Polianilina em diferentes ambientes químicos.** Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidade de São Paulo, 144p, 2006.
- 70 LEMOS, H. G. **DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS A BASE DE POLÍMEROS ORGÂNICOS.** DISSERTAÇÃO DE MESTRADO NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, 86p, 2012.
- 71 ZHANG, M. et al. A high anticorrosive chromium-free conversion coating prepared with an alkaline conversion bath on electroless Ni–P coating. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 108-115, 2015.
- 72 GRGUR, B. N. et al. Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, n. 2–3, p. 214-219, 2006.
- 73 SIVA, T.; KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S. Epoxy curing by polyaniline (PANI) – Characterization and self-healing evaluation. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 6, p. 1095-1103, 2014.
- 74 SATHIYANARAYANAN, S. et al. Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 297-301, 2005.
- 75 SATHIYANARAYANAN, S.; DEVI, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of stainless steel by electropolymerised pani coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, n. 2–3, p. 114-119, 2006.

- 76 XU, J. et al. Electrosynthesis of PANi/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 84-91, 2015.