

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**MANOELA KENUPP PEDRONI**

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS NANOCÓMPÓSITOS PARA TINTAS  
ANTICORROSIVAS A BASE DE ÉPOXI**

**VITÓRIA - ES**

**2017**

**MANOELA KENUPP PEDRONI**

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS NANOCÓMPÓSITOS PARA TINTAS  
ANTICORROSIVAS A BASE DE ÉPOXI**

Dissertação apresentada na Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de apresentação: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

**VITÓRIA - ES**

**2017**

**MANOELA KENUPP PEDRONI**

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS NANOCÓMPOSITOS PARA TINTAS  
ANTICORROSIVAS A BASE DE ÉPOXI**

Dissertação apresentada na  
Universidade Federal do Espírito  
Santo, como requisito para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Mecânica.  
Área de apresentação: Ciência e  
Engenharia dos Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo – Orientador  
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio – Co-orientador  
UFF - Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Temistocles de Sousa Luz – Examinador Interno  
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal – Examinador Externo  
UFF - Universidade Federal Fluminense

**VITÓRIA**

**2017**

A Deus, meus pais, irmãs, meu noivo e familiares por todo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, sabedoria e força em todos os dias da minha vida.

Aos meus pais, Maria Aparecida Kenupp Pedroni e Josafar Guilherme Pedroni, e irmãs, Gabriela Kenupp Pedroni e Maria Clara Kenupp Pedroni, pelo amor, incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao meu noivo Gustavo pela compreensão, apoio e carinho fundamentais durante o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha família e amigos por toda confiança e incentivo.

A todos os amigos do mestrado que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Aos Professores e orientadores Marcelo e Eduardo, pela oportunidade oferecida e pelos conselhos e orientações.

A equipe do laboratório de Eletroquímica e eletroanalítica da Universidade Federal Fluminense.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, em especial, a Andréia.

A equipe do Laboratório TRICORRMAT pelo auxílio nos ensaios de laboratório.

A FAPES pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

O aço carbono A36 e aço inoxidável 304 são utilizados nas diversas tubulações e equipamentos da indústria naval e estão expostos a ambientes agressivos favoráveis a corrosão e desgaste do material. Por este motivo, muitas pesquisas são focadas no desenvolvimento de novos revestimentos e inibidores de corrosão. A polianilina (PANI) é um polímero condutor amplamente utilizado pela sua propriedade protetora. Neste trabalho, amostras desses aços foram revestidas com tintas anticorrosivas comerciais a base de epóxi aditivadas com PANI/dióxido de vanádio e PANI/grafite em diferentes proporções. O desempenho de corrosão dos revestimentos com o aumento do tempo de imersão foi realizado através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de 1M HCl. Esse ensaio permitiu determinar as resistências ( $R_c$ ) e capacitâncias ( $C_c$ ) dos revestimentos, resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) através das simulações por circuitos elétricos equivalentes. Na maioria dos revestimentos, o aumento do tempo contribuiu para redução da proteção e a adição de 0,5% PANI/dióxido de vanádio apresentou maior eficiência na proteção dentre os demais aditivos. Para avaliar a aderência do revestimento ao substrato foram realizados ensaios de esclerometria linear utilizando uma ferramenta de corte de carboneto de tungstênio, seguindo a configuração: velocidade de riscamento de 0,1 mm/s e carga normal variando de 1 a 8 N. Nesse ensaio foram analisadas a carga crítica, a dureza ao risco, o fator fab, que avalia a relação entre a área do material deslocado para as laterais e a área do sulco do risco, o grau de penetração, que é uma relação entre a profundidade e a largura do risco. Em todos os revestimentos o micromecanismo predominante foi o de microcorte e a amostra de 0.5PV de aço carbono apresentou o melhor comportamento quanto à resistência ao desgaste.

**Palavras chave:** Impedância Eletroquímica. Esclerometria Linear. Tintas. Polianilina. Nanoaditivo.

## ABSTRACT

Carbon steel A36 and stainless steel 304 are used in the several pipelines and equipment of the marine industry and are exposed to aggressive environments favoring corrosion and material wear. For this reason, much research is focused on the development of new coatings and corrosion inhibitors. Polyaniline (PANI) is a conductive polymer widely used for its protective properties. In this work, samples of these materials were coated with commercial anti-corrosion paints based on epoxy additives with PANI /vanadium dioxide and PANI /graphite in different proportions. The corrosion performance of the coatings with increasing immersion time was performed by electrochemical impedance spectroscopy in 1M HCl solution. This test allowed the determination of the resistances ( $R_c$ ) and capacitances ( $C_c$ ) of the coatings, load transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and capacitance of the electric double layer ( $C_{dl}$ ) through simulations by equivalent electric circuits. In most coatings, the time increase contributed to a reduction in protection and the addition of 0.5% PANI/Vanadium dioxide showed greater efficiency in the protection against corrosion among other additions. To evaluate the adhesion of the coating to the substrate scratch tests were performed using a tungsten carbide cutting tool, following the configuration: scratching speed of 0.1 mm/s and normal load ranging from 1 to 8 N. In these tests were analyzed the critical load, the scratch hardness, the fab factor, which evaluates the ratio of the area of the material displaced to the side and area of scratch groove, the degree of penetration, which is a relation between the depth and the width of the scratch. In all the coatings the predominant micromechanisms was microcutting and the 0.5PV sample of carbon steel showed the best behavior regarding the resistance to wear.

**Keywords:** Electrochemical Impedance. Linear Sclerometry. Paints. Polyaniline. Nanoadditive.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>CORROSÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>revestimentos anticorrosivos .....</b>	<b>19</b>
2.2.1	Tintas anticorrosivas a base de epóxi.....	20
<b>2.3</b>	<b>Impedância Eletroquímica .....</b>	<b>25</b>
2.3.1	Representações Gráficas .....	27
2.3.2	Avaliação dos elementos do circuito equivalente.....	30
2.3.3	Aplicação da técnica de impedância eletroquímica .....	33
<b>2.4</b>	<b>TRIBOLOGIA .....</b>	<b>39</b>
2.4.1	Desgaste abrasivo .....	39
<b>2.5</b>	<b>Esclerometria (Scratch Test) .....</b>	<b>42</b>
2.5.1	Dureza ao risco .....	44
2.5.2	Fator fab .....	45
2.5.3	Carga crítica.....	47
2.5.4	OUTROS PARÂMETROS DE ANÁLISE .....	48
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
<b>3.1</b>	<b>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2</b>	<b>ensaios de esclerometria.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3</b>	<b>análise dos riscos.....</b>	<b>53</b>
<b>3.4</b>	<b>ensaio eletroquímico .....</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA LINEAR.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....</b>	<b>71</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>100</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>102</b>

<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>103</b>
----------	---	------------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação da resina epóxi (MENEGUZZI, 2000). .....	21
Figura 2 – Esquema da proteção por barreira. (MENEGUZZI, 2000).....	21
Figura 3 – Estruturas moleculares dos quatro estados de oxidação da PANI (GENIÉS et. al, 1990).....	22
Figura 4 – Esquema descritivo do mecanismo de proteção contra a corrosão de um metal passivável por um filme de PIC (DESCOUIS, 1999). .....	23
Figura 5 – Esquema dos três diferentes mecanismos pela qual a PANI pode fornecer proteção a corrosão (SEEGMILLER et. al, 2005). .....	24
Figura 6 – Arranjo experimental típico para medidas de EIE em sistemas eletroquímicos. ....	26
Figura 7 – Representação de Nyquist (BOB, 2005). .....	28
Figura 8 - Circuito elétrico equivalente com uma única constante de tempo. (MANSFELD 1995).....	29
Figura 9 – Representação de Bode (a) módulo de Z x log frequência (b) ângulo de fase x log frequência (MANSFELD, 1995). .....	29
Figura 10 – Elementos básicos do circuito com os respectivos valores de impedância (WOLYNEC, 2003). .....	31
Figura 11 – Estrutura da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003). .....	32
Figura 12 – Circuito geral equivalente referente a filmes passivos referente ao modelo geral para o estudo de filmes passivos aplicados sobre metais (MANSFELD, 1995). .....	34
Figura 13 - Diagrama de Bode que representa o espectro de impedância do circuito elétrico equivalente de um sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme passivo imerso em um eletrólito (MANSFELD, 1995).....	34
Figura 14 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 10^4 \Omega$ , $R_p = 10^8 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-11} F$ (MANSFELD, 1995). .....	35
Figura 15 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 10^3 \Omega$ , $R_p = 10^6 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-9} F$ (MANSFELD, 1995).....	35
Figura 16 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 10^1 \Omega$ , $R_p = 10^4 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-7} F$ (MANSFELD, 1995).....	36
Figura 17 – Comportamento de impedância do revestimento contendo PANI em diferentes tempos de imersão (-) inicial; (▪) 3 dias; (□) 5 dias; (■) 10 dias; (○) 15 dias; (●) 20 dias; (◇) 25 dias (SATHIYANARAYANAN et. al, 2005). .....	36
Figura 18 – Representação de Bode para diferentes espessuras de camada de PANI em 3 mol.dm <sup>-3</sup> de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . (a) E = 530 mV, (b) E = 400 mV (Žic, 2007). PANI1 (■), PANI2 (●), PANI3 (▲), PANI4 (▼), PANI5 (◆).....	37
Figura 19 – Diagramas de Bode para o aço inoxidável revestido com diferentes espessuras de PANI em 530 mV. PANI1 (■), PANI2 (●), PANI 3 (▲) (Žic, 2010). .....	38
Figura 20 – Diagramas de Bode para o aço inoxidável revestido com PANI pura e PANI diferentemente modificada da mesma espessura em 3 mol dm <sup>-3</sup> em 530 mV. C <sub>OPDA</sub> = 0 (■), 5 (●), 10 (▲) e 50 (▼) mmol dm <sup>-3</sup> . (Žic, 2010). .....	38

Figura 21 – Influência da espessura da camada de PANI na (a) capacitância da PANI ( $C_F$ ) e (b) capacitância na interface PANI/eletrólito. Valores da capacitância são calculadas a partir da eq. 19 e dos dados obtidos análise de impedância obtidos em 530 mV ( $\blacktriangle$ ) e em 400 mV ( $\blacktriangledown$ ) (MARK, 2007). .....	39
Figura 22 – Desgaste em (a) dois corpos e (b) três corpos (ZUM GAHR, 1987).....	40
Figura 23 – Representação esquemática dos micromecanismos de desgaste (ZUM GAHR, 1987).....	41
Figura 24 - Transição do microsulcamento para o microcorte como função da razão do .....	42
Figura 25 - Esquema do ensaio de esclerometria (JACOBSSON et. al, 1992).....	43
Figura 26 – Tipos de ensaios de esclerometria: (a) linear, (b) linear alternado, (c) vários passes, (d) pendular e (e) disco (BULSARA et al, 1996). .....	44
Figura 27 – Representação esquemática do sulco gerado (ZUM GAHR, 1987). .....	45
Figura 28 - Micromecanismos de desgaste abrasivo em função do grau de penetração $D_p$ e a tensão de contato interfacial $f$ : adaptado (HOKKIRIGAWA e KATO, 1988). .....	46
Figura 29 - Esquema mostrando a deformação típica gerada pela ferramenta que desliza sobre uma superfície revestida (JACOBSSON et al, 1996).....	47
Figura 30 – Parâmetros do risco residual para análise de deformação (KRUPICKA et al, 2003). .....	48
Figura 31 – Amostras aço carbono e inoxidável. (Fonte: Autor) .....	49
Figura 32 – Aditivos PANI/ $V_2O_5$ e PANI/GRAFITE (Fonte: autor).....	49
Figura 33 – Tinta à base de epóxi e catalisador.....	50
Figura 34 – Amostras de aço carbono revestida com tintas aditivadas (Fonte: Autor).....	50
Figura 35 – Universal Micro Tester modelo APEX da CETR/Bruker.....	51
Figura 36 – Ferramenta de corte utilizada para o ensaio de esclerometria.....	52
Figura 37 – Medida da ponta da ferramenta de corte. ....	53
Figura 38 – Perfilômetro Talysurf CLI 1000 – 3D Surface Profiling Systems do fabricante Taylor Hobson Precision localizado no LCSM na UFES. ....	54
Figura 39 – Medida da largura e um risco da amostra 1. ....	54
Figura 40 – Determinação das áreas do risco (vermelho) e do material deslocado para as bordas (verde) do risco da amostra 6.....	55
Figura 41 – Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.....	56
Figura 42 – Curva carga versus distância para as amostras de aço carbono revestidas com PANI/ $V_2O_5$ . ....	57
Figura 43 – Curva carga versus distância para as amostras de aço inoxidável revestidas com PANI/ $V_2O_5$ . ....	58
Figura 44 – Curva Carga versus distância para as amostras de aço carbono revestidas com PANI/GRAFITE.....	59
Figura 45 – Curva carga versus distância para as amostras de aço inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE.....	60
Figura 46 – Valores de carga pela profundidade das amostras revestidas com diferentes proporções de PANI/ $V_2O_5$ .....	62
Figura 47 – Valores de carga pela profundidade para as amostras revestidas com diferentes proporções de PANI/GRAFITE. ....	63

Figura 48 – Dureza ao risco ( $H_s$ ) em função da tinta aditivada com diferentes proporções de Pani/ $V_2O_5$ no substrato A36 e 304. ....	63
Figura 49 – Dureza ao risco ( $H_s$ ) em função da tinta aditivada com diferentes proporções de Pani/GRAFITE no substrato A36 e 304. ....	64
Figura 50 – Fator fab para as amostras dos aços A36 e AISI 304 revestidas com PANI/ $V_2O_5$ . ....	66
Figura 51 – Fator fab para cada as amostras dos aços A36 e AISI 304 revestidas com PANI/GRAFITE. ....	67
Figura 52 – Grau de penetração para amostras de aço carbono e inoxidável revestidas com PANI/ $V_2O_5$ . ....	67
Figura 53 – Grau de penetração para amostras do aço carbono e inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE. ....	68
Figura 54 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com Pani/ $V_2O_5$ pintadas sobre superfície de aço carbono (A36). ....	69
Figura 55 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com Pani/ $V_2O_5$ pintadas sobre superfície de aço 304. ....	70
Figura 56 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com PANI/GRAFITE pintadas sobre superfície de aço A36. ....	71
Figura 57 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com PANI/GRAFITE pintadas sobre superfície de aço 304. ....	71
Figura 58 - Circuito eletroquímico equivalente utilizado para amostra contendo revestimentos condutores (MOSTAFAEI; NASIRPOURI, 2005). ....	72
Figura 59 – Diagrama de Nyquist para amostra de aço carbono com tinta anticorrosiva pura. ....	73
Figura 60 – Diagrama de Nyquist e os diagramas de Bode para a amostra com revestimento de 0,5% PANI/ $V_2O_5$ em diferentes tempos de imersão a) 3 horas; b) 5 horas; c) 6 horas. ....	76
Figura 61 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 0,5% PANI/ $V_2O_5$ em diferentes tempos de imersão. ....	76
Figura 62 – Diagrama de Nyquist e diagrama de Bode para a amostra com revestimento de 1% PANI/ $V_2O_5$ em diferentes tempos de imersão a) 1 hora; b) 2 horas; c) 4 horas; ....	80
Figura 63 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 1% PANI/ $V_2O_5$ em diferentes tempos de imersão. ....	81
Figura 64 - Diagrama de Nyquist e diagrama de Bode para a amostra com revestimento de 0,5% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão a) 3 horas; b) 3 horas e 30 minutos; c) 5 horas; ....	84
Figura 65 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 0,5% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão. ....	85
Figura 66 – Diagrama de Nyquist, experimental (pontos) e simulado (linha) para a amostra com revestimento de 1% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão a) 2 horas; b) 3 horas; c) 4 horas; ....	88
Figura 67 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 1% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão. ....	89
Figura 68 – Variação dos valores de $R_c$ com o tempo de imersão para todas as amostras. ....	94

Figura 69 - Variação dos valores de $R_{ct}$ com o tempo de imersão para todas as amostras. ...	95
Figura 70 – Valores de $C_c$ para amostra revestida com tinta comercial e com todos os aditivos. ....	97
Figura 71 - Valores de $C_c$ para amostra revestidas com os aditivos em diferentes proporções. ....	97
Figura 72 - Valores de $C_{dl}$ para amostra revestida com tinta comercial e com todos os aditivos. ....	98
Figura 73 - Valores de $C_{dl}$ para amostra revestida apenas com os aditivos. ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico (WOLYNEC, 2003).....	30
Tabela 2 – Identificação das amostras.....	51
Tabela 3 – Faixa de carga utilizada para as amostras de aço carbono revestidas com PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .....	58
Tabela 4 – Faixa de carga utilizada para as amostras de aço inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE.....	58
Tabela 5 – Faixa de carga utilizada para as amostras de aço A36 revestidas com PANI/GRAFITE.....	60
Tabela 6 - Faixa de carga utilizada para as amostras de aço 304 revestidas com PANI/GRAFITE.....	60
Tabela 7 – Profundidade das amostras revestidas com PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	61
Tabela 8 – Profundidade das amostras revestidas com PANI/GRAFITE.....	61
Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de TC.....	90
Tabela 10 – Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 0,5% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	90
Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 1% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	91
Tabela 12 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 0,5% PANI/GRAFITE.....	91
Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 1% PANI/GRAFITE.....	92
Tabela 14 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com TC.....	92
Tabela 15 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 0,5PV.....	92
Tabela 16 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 1PV.....	92
Tabela 17 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 0,5PG.....	93
Tabela 18 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 1PG.....	93
Tabela 19 – Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra TC.....	95
Tabela 20 – Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ...	95
Tabela 21 – Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/GRAFITE. .....	96
Tabela 22 –Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	96
Tabela 23 –Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/GRAFITE. .....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS

PIC – Polímero intrinsecamente condutor

PANI – Polianilina

LB – Leucoesmeraldina base

LP – Leucoesmeraldina protonada

EB – Esmeraldina base

EP – Esmeraldina protonada

NC – Nanocompósitos

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

$R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga

$C_{dl}$  – Capacitância da dupla camada

$R_c$  – Resistência do Revestimento

$C_c$  – Capacitância do Revestimento

$H_s$  – Dureza ao risco

$F_N$  – Força normal

$A_p$  – área projetada

$f_{ab}$  – fator  $f_{ab}$

$A_v$  – Área do sulco

$A_1$  e  $A_2$  – Áreas deslocadas para as bordas do risco

$A_t$  – soma das áreas deslocadas para as bordas do risco

$h$  – profundidade do risco

$w$  – largura do risco

Dp – grau de penetração

F<sub>N,C</sub> - Carga crítica

TC – Tinta comercial

PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Tinta aditivada com polianilina e óxido de vanádio

PANI/GRAFITE – Tinta aditivada com polianilina e grafite

## 1 INTRODUÇÃO

Nas indústrias navais e petroquímicas, os componentes industriais são, geralmente, submetidos a severos e contínuos processos de desgaste e favoráveis a corrosão. Se a perda de material não é adequadamente controlada, o componente pode falhar prematuramente, aumentando o custo do produto final (MEZLINI *et al*, 2006). Deste modo, torna-se necessário utilizar um revestimento ou emprego de inibidores de corrosão com intuito de melhorar suas propriedades de corrosão e mecânica dos materiais.

Tintas anticorrosivas a base de resina epóxi apresentam alto desempenho com um custo considerado médio, o que as torna de grande uso para combate aos problemas de corrosão. Além da boa adesão ao substrato e alta resistência química, apresentam também alta resistência à abrasão e ao impacto. Alguns aditivos podem ser adicionados à tintas anticorrosivas para melhorar a resistência a corrosão dessas tintas.

Nos últimos anos é relatada a proteção contra a corrosão do aço por revestimentos poliméricos condutores e verifica-se que o revestimento de tinta pigmentada com polímero oferecem proteção contra a corrosão. Vários estudos foram feitos sobre o uso do revestimento de polianilina como revestimento protetor contra a corrosão em aço (SATHITANARAYANAN *et. al*, 2005; ŽIC, 2007; ŽIC, 2009).

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que tem atraído interesse pela sua propriedade protetora e devido a sua estabilidade ambiental, condutividade elétrica controlável, facilidade de síntese e monômero de baixo custo. A PANI pode proteger os metais de três maneiras: através da formação de uma camada passiva de óxidos, de uma segunda camada protetora de sais metálicos insolúveis ou da repressão de reações indesejáveis que dariam origem à dissolução metálica. Outros aditivos anticorrosivos são os chamados compósitos, materiais híbridos orgânico/inorgânico, como por exemplo, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/ZnO, entre outros. (SATHITANARAYANAN *et. al*, 2005; MOSTAFAEI, NASIRPOURI, 2014).

A utilização de nanocompósitos é com o intuito de a adição do grafite proporcionar uma tinta condutora e melhorar a conexão entre as partículas de PANI. A utilização do óxido de vanádio é justificada pela adição das nanopartículas conferirem uma melhor adesão da tinta ao substrato.

Neste trabalho, as amostras dos aços carbono A36 e inoxidável 304 foram revestidas com tinta comercial, PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE em diferentes proporções com o objetivo de avaliar o comportamento em termos de susceptibilidade a corrosão e a aderência do revestimento ao substrato. Mesmo possuindo uma boa resistência a corrosão, a Norma Norsok M - 001 recomenda a utilização de tintas anticorrosivas em aços inoxidáveis quando estes estão permanentemente molhados e em líquidos contendo sais de cloretos. O comportamento ao desgaste desses revestimentos será realizado através do ensaio de esclerometria, que simula um evento monoabrasivo. Já a resistência à corrosão foi avaliada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que utiliza perturbações de pequena amplitude não modificando o equilíbrio do sistema eletroquímico, revelando assim os fenômenos que ocorrem entre a interface metal/solução (BARD; FAULKNER, 1980).

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 CORROSÃO**

A corrosão pode ser estabelecida como a deterioração de um material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Algumas alterações prejudiciais indesejáveis, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, são representadas pela deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio, tornando-o inadequado para uso. A corrosão é resultante da presença simultânea de duas reações eletroquímicas que se distribuem de forma uniforme sobre a superfície do material: a reação catódica correspondente à redução do oxidante presente no meio e a reação anódica, correspondente à oxidação do metal (passagem do metal à solução) (GENTIL, 1996; CALLISTER, 2007)

A escolha do material metálico, o meio agressivo que será utilizado e as condições de operação (solicitações mecânicas, o movimento relativo entre o material metálico e o meio, a imersão parcial ou total do material no meio) são parâmetros que devem ser considerados sempre para estudar os processos corrosivos (GENTIL, 1996).

O ataque de um agente químico sobre o material, não necessariamente metálico, sem geração de corrente elétrica, corresponde a ação química. O processo, no caso de um metal

ou liga, equivale numa reação química entre o metal e o meio corrosivo, formando um produto de corrosão sobre a superfície metálica (MAINIER, 2007)

Na ação eletroquímica, o processo é similar ao que se dá nas pilhas. Dois metais em contato elétrico, em um meio eletrolítico, que é um condutor iônico, desenvolvem entre si uma diferença de potencial elétrico, gerando um fluxo de corrente elétrica com transferência de elétrons de um metal para outro. Em 98% dos casos de corrosão ocorrem por ação eletroquímica do meio. Neste trabalho, o modo pelo qual o processo ocorre é o eletroquímico. Esse processo de corrosão pode ser dividido em três principais etapas: o processo anódico que é a passagem de íons para a solução (pela oxidação do metal), conforme a equação 1 (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003).



Em seguida, temos o deslocamento dos íons para a solução, onde há a transferência de elétrons da região anódica para catódica em um circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução; e por último, o processo catódico onde ocorre a recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

## 2.2 REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Os revestimentos podem ser usados com variados fins, tais como: resistência ao atrito, decorativo, endurecimento superficial, resistência a oxidação em contato elétrico e resistência à corrosão. Suas eficiências, sobretudo, vão depender do preparado da superfície receptora. Estes revestimentos podem ser orgânicos, inorgânicos e metálicos. A utilização desses como revestimentos anticorrosivos dependerá de alguns fatores como: temperatura, pressão, natureza do meio corrosivo, dureza do revestimento e custo (GENTIL, 1996; MAINIER, 2005).

Os revestimentos orgânicos tem dupla missão, a primeira, de estabelecer uma barreira entre o material que irá ser protegido e o agente agressivo, mas também criar um aumento da resistência elétrica na interface metal/meio que servirá para a proteção do metal devido ao fato da corrosão ser um fenômeno eletroquímico (GOSH, 2006).

O revestimento orgânico, aplicação de tintas ou sistemas de pintura, é uma das técnicas mais empregadas de proteção anticorrosiva, por ser o mais econômico e de fácil

aplicação. Toda composição aplicada em forma líquida ou pastosa com capacidade de produzir um filme numa superfície metálica ou não, que, posteriormente ao sofrer a cura, produz um revestimento sólido com capacidade de proteção contra os vários meios corrosivos pode ser definida como a pintura. Tintas e pinturas são amplamente utilizados nas indústrias navais e petroquímicas. Dentre os revestimentos anticorrosivos mais usados na indústria, se encontram aqueles a base de resina epóxi. (GENTIL, 1996; NUNES, 1990).

A composição básica de uma tinta é a resina, sendo a parte não volátil da tinta e é a base principal do sistema, caracterizando o nome de acordo com o tipo de resina empregada. Assim, por exemplo, tinta acrílica, tinta epóxi, etc. Outros componentes básicos são o solvente, pigmentos e os aditivos. Dentre as tintas mais utilizadas nas indústrias, encontram-se as que são feitas a partir de resinas epóxi, resinas alquídicas, resinas poliuretânicas e fenólicas (FAZENDA, 1995).

### 2.2.1 Tintas anticorrosivas a base de epóxi

A película formada sobre a base ou substrato deve ser considerada de grande importância, pois, em razão de suas características, um sistema de pintura anticorrosiva pode ou não apresentar desempenho satisfatório. A resina epóxi tem a formação da película por polimerização à temperatura ambiente e são uma das mais importantes para um efetivo combate aos problemas de corrosão. Essa importância é devido as suas boas propriedades de aderência e de resistência química. Apresentam, também, alta resistência à abrasão e ao impacto. As matérias-primas ou monômeros normalmente usados são a epícloridrina e o difenilopropano (ou bisfenol-A), Figura 1 (GENTIL, 1996; MENEGUZZI, 2000).

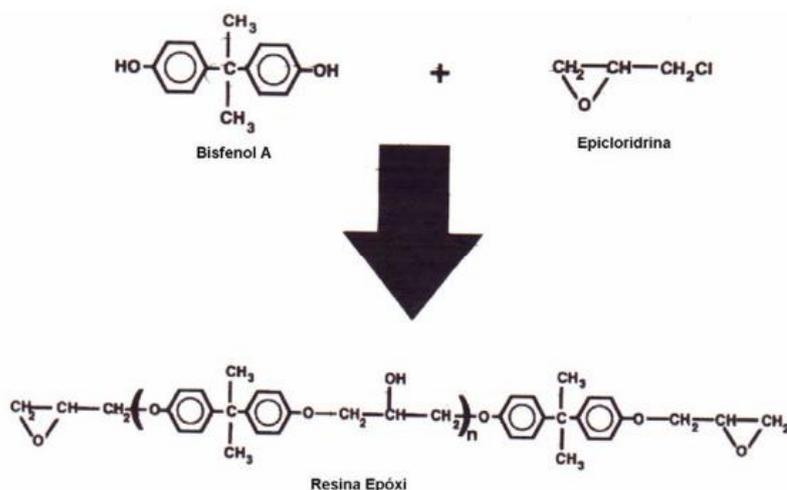


Figura 1 – Formação da resina epóxi (MENEGUZZI, 2000).

Estas tintas são fornecidas geralmente em dois componentes, um contendo o pré-polímero epóxi, e o outro, o agente de cura, sendo os mais empregados, as poliamidas e as poliaminas. O principal mecanismo de proteção anticorrosiva das tintas epóxi é a proteção por barreira. A película é a mais impermeável possível conferindo uma alta resistência no sistema substrato-meio corrosivo, no qual diminui a corrente de corrosão a níveis desprezíveis. A proteção consiste em eliminar o contato do eletrólito com o substrato metálico, bloqueando, a migração dos íons entre catodo e ânodo, Figura 2. Para isso, utilizam-se os mais diversos tipos de revestimentos poliméricos. A espessura do revestimento e a resistência das tintas ao meio corrosivo influenciam na eficiência da proteção (GENTIL, 1996; MENEGUZZI, 2000).

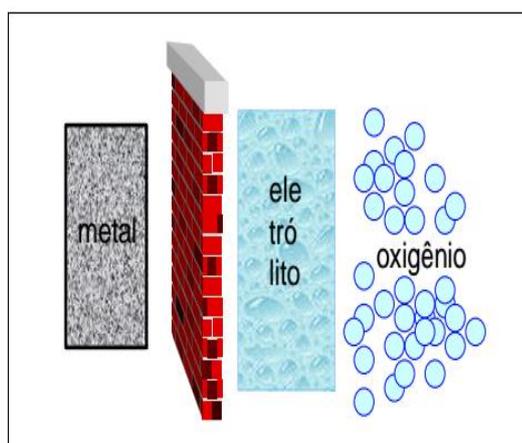


Figura 2 – Esquema da proteção por barreira. (MENEGUZZI, 2000)

### 2.2.1.1 Aditivos anticorrosivos

Alguns polímeros e compósitos podem ser adicionados a tintas anticorrosivas para conferir uma melhor resistência a corrosão. A polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor (PIC) de eletricidade e de baixo custo de obtenção. A característica principal dos PICs é a possibilidade de passar, de forma reversível, do estado reduzido (isolante) para o estado oxidado (condutor). Polímeros condutores são uma nova classe de ‘metais sintéticos’, pois combinam propriedades químicas e mecânicas de polímeros convencionais com propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas de metais. As propriedades elétricas dos polímeros condutores podem ser reversivelmente transformadas de isolantes para condutoras (ANAND et.al, 1998).

A PANI é considerada um polímero condutor incomum por apresentar dois estados reduzidos, leucoesmeraldina base (LB) e leucoesmeraldina protonada (LP) e dois estados oxidados, esmeraldina base (EB) e esmeraldina protonada (EP), conforme apresentada na Figura 4 (GENIS et. al, 1990; ANAND et.al, 1998).

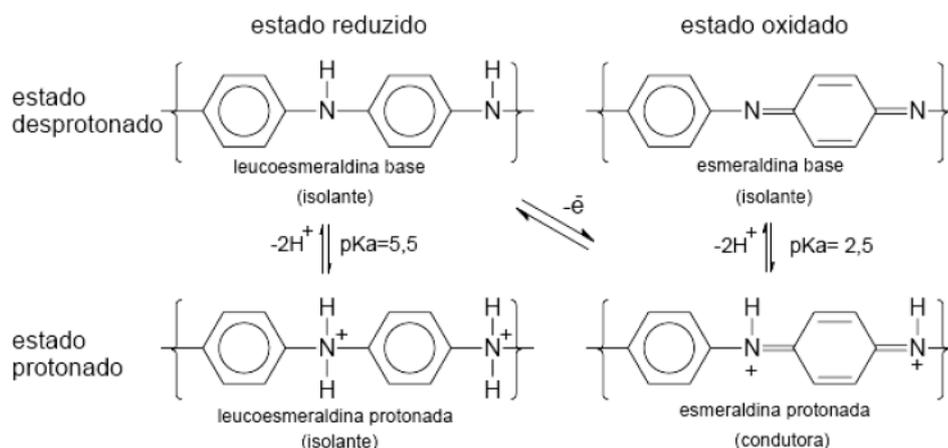


Figura 3 – Estruturas moleculares dos quatro estados de oxidação da PANI (GENIÉS et. al, 1990).

A forma condutora da PANI, EP, pode ser sintetizada por via química ou eletroquímica. A síntese eletroquímica pode ser feita, mantendo-se o potencial fixo com um valor entre 0,7 e 1,1 V (vs SCE), ou por voltametria cíclica, com o potencial sendo ciclado entre -0,2 e 0,8 – 1,1 V (vs SCE). Neste caso, o monômero de anilina é oxidado, formando um filme sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A síntese química é feita através de polimerização oxidativa do monômero de anilina, resultando em PANI EP na forma de pó. A síntese da PANI é feita em meio ácido, em pH entre 0 e 1, pois em meios menos ácidos ocorre o aparecimento de fenilenoquinoniminas, que não são eletronicamente condutores (KITANI. et al, 1987; LUX, 1994).

A PANI, tanto na forma dopada como desdopada, mostrou possuir propriedades de proteção contra a corrosão, especialmente na forma oxidada/desdopada (esmeraldina base, EB). Amostras de aço carbono, revestidas com PANI e expostas a soluções salinas e HCl diluído, apresentaram resistência a corrosão muito maior que outras revestidas com tinta epóxi (McANDREW, 1997; LU, 1995).

Um metal passivável revestido de PIC, conduz a seu domínio de passivação. É formada uma camada de óxidos protetora, se o meio for favorável (eletrólito, pH, oxigênio...), que é renovada quando a superfície deteriora, Figura 4 (DESCOUIS, 1999).

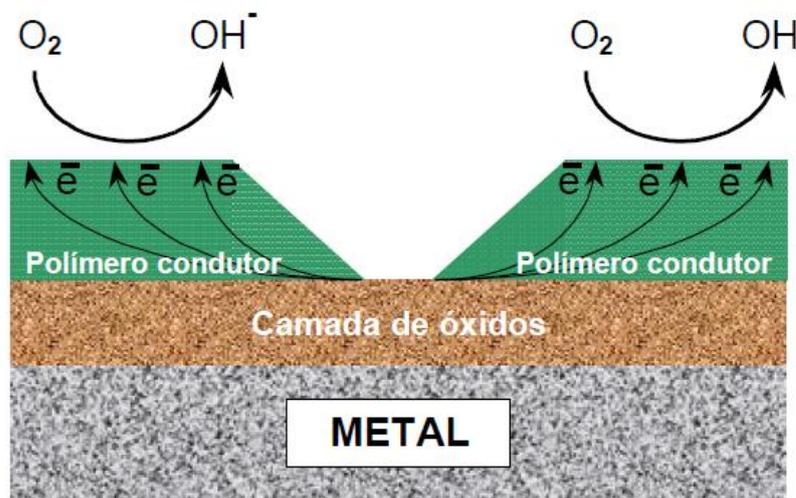


Figura 4 – Esquema descritivo do mecanismo de proteção contra a corrosão de um metal passivável por um filme de PIC (DESCOUIS, 1999).

Existem três mecanismos, de uma forma geral, no qual a PANI pode proteger os metais: através da formação de uma camada passiva de óxidos (A), através da formação de uma segunda camada protetora de sais metálicos insolúveis (B), ou através da repressão de reações indesejáveis que originariam à dissolução metálica (C) e podem ser vistos na Figura 5.

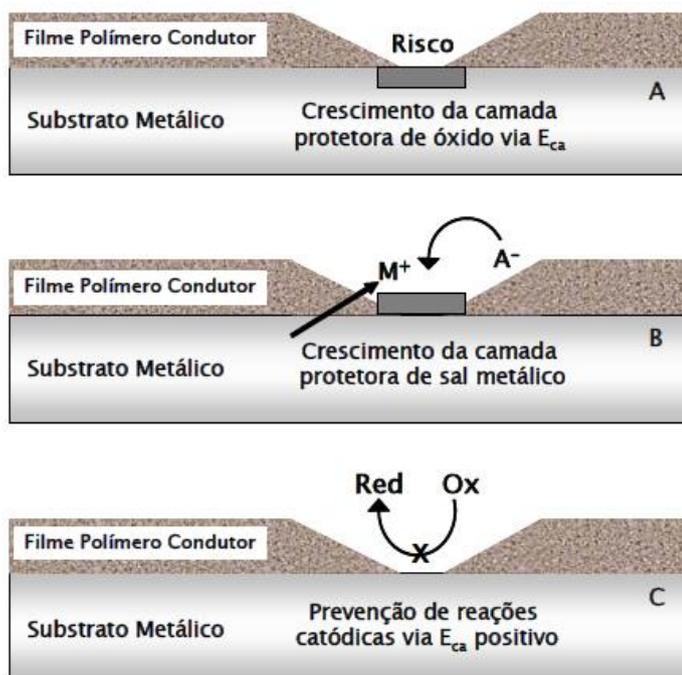


Figura 5 – Esquema dos três diferentes mecanismos pela qual a PANI pode fornecer proteção a corrosão (SEEGMILLER et. al, 2005).

Os mecanismos citados acima pelo qual a PANI fornece proteção aos diferentes metais e ligas metálicas dependem da natureza do metal. O primeiro mecanismo apresentado (A) é muito visto em metais como o ferro e ligas ferrosas. Nele, a PANI equilibra o potencial do metal em sua região passiva, pois forma uma camada protetora de óxidos, no qual reduz a dissolução metálica. O ânion dopante da PANI pode levar a formação de sais insolúveis com os íons do substrato metálico que sofreram corrosão. Essas camadas podem ser formadas na interface polímero/metal ou em regiões do metal expostas ao meio corrosivo. Em metais ativos, como o caso do alumínio, na qual não há formação de camadas passivas, a PANI equilibra o potencial do metal numa faixa onde a dissolução metálica é reprimida. Para esses casos apresentados, a proteção contra corrosão efetuada pela PANI tem relação com a formação de um par galvânico entre o substrato metálico e o filme polimérico (SEEGMILLER et. al, 2005).

O principal benefício de utilizar polímeros condutores na proteção à corrosão metálica é a eficiência mesmo contendo defeitos estruturais, ou seja, descontinuidades no revestimento polimérico, como poros, fissuras e trincas. Pelo polímero ser condutor eletrônico, a passivação de áreas expostas do metal é favorecida pelo recobrimento. O revestimento polimérico fornece a estabilização do valor do potencial do metal na região de passivação da curva de polarização, por razão à manutenção de uma camada de óxido passiva sob a superfície metálica (LU, 1995; WESSLING, 1996).

Os compósitos, materiais híbridos orgânico/inorgânico, são outros aditivos anticorrosivos. O derivado deste termo em escala nanométrica são os nanocompósitos (NC). O principal interesse na área de NC de matriz polimérica reside no fato de, além deles apresentarem melhores propriedades mecânicas, térmicas, entre outras, quando comparados aos materiais convencionais, essa é também uma área de desenvolvimento recente, com novas fronteiras para se descobrir e uma vasta exploração das várias formas de aplicar essas tecnologias. A mistura de polímeros com argilas inorgânicas, por exemplo, pode gerar materiais muito mais resistentes a forças de tensão e a variações térmicas do que o polímero puro. E essas duas características contribuem com um vasto leque de aplicabilidade desse nanocompósito, variando desde embalagens de alta-barreira para alimentos e componentes eletrônicos até fortes componentes automotivos resistentes ao calor (MORAES, 2007; MORAES, 2013).

Nanocompósitos eletricamente condutores são misturas formadas por uma matriz polimérica isolante com partículas de aditivos condutores. Esses NC condutores combinam a processabilidade e as propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores. Eles podem ser obtidos por diferentes técnicas, como o método eletroquímico, a mistura mecânica, a mistura em solvente comum e a polimerização do polímero condutor na presença da matriz de polímero isolante (FAZER, 2000; MARTINS, 2008).

### 2.3 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) sempre teve foco no que procede no metal, ou a forma de corrosão do mesmo. Com o uso dos revestimentos para proteção metálica, a técnica tornou-se vantajosa, pois apresenta dados da degradação do revestimento mesmo antes dos danos se tornarem visíveis. Esses dados apresentam-se em dois tipos de diagramas: Nyquist e Bode que serão detalhados a diante.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permite estudar o comportamento geral de um sistema, quando ocorre em diferentes velocidades um número grande de processos correlacionados entre si. A EIE determina informações tanto da resistência da solução na qual um metal encontra-se imerso, quanto sobre os processos de transferência de cargas na interface metal/solução (BECERRA, H. ET AL., 2000); (WOLYNEC, 2003).

Essa técnica funciona com aplicação de uma corrente alternada com diferentes valores de frequência, ao contrário dos métodos tradicionais de corrente contínua, permitindo a utilização de sinais com amplitudes menores que não perturbam as propriedades do eletrodo de trabalho.

Um arranjo experimental, Figura 6, permite realizar as medidas de EIE em sistemas eletroquímicos. A corrente alternada aplicada à célula eletroquímica é feita a partir de um potenciostato. O potenciostato aplica ao eletrodo de trabalho uma corrente alternada com uma dada frequência, programada anteriormente pelo microcomputador, com isso, recebe a resposta do eletrodo pelo detector de resposta em frequência que encaminha dos dados ao microcomputador para processamento (WOLYNEC, 2003).

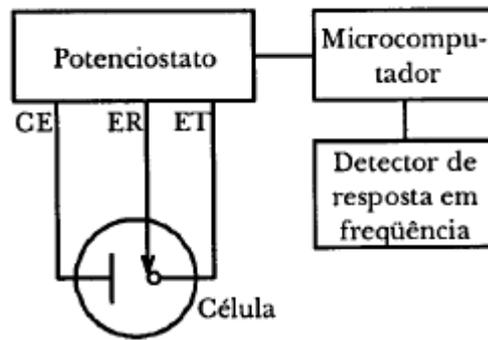


Figura 6 – Arranjo experimental típico para medidas de EIE em sistemas eletroquímicos.

Existem dois modos para aplicação da corrente alternada: modo potenciostático e galvanostático. Neste último, aplica-se uma corrente alternada e a resposta recebida pelo detector é o potencial, já no primeiro caso, aplica-se um potencial alternado com uma dada frequência e a corrente é obtida como resposta (WOLYNEC, 2003).

Utilizar perturbações de pequena amplitude, permite que o equilíbrio do sistema não seja alterado, essa é uma das vantagens da EIE. Assim, os resultados permanecem muito próximos da situação real (BARD; FAULKNER, 1980).

Como visto, a impedância envolve a aplicação de uma corrente alternada, assim, o potencial elétrico  $E(t)$  varia com o tempo conforme equação 2:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2)$$

Num sistema linear, a resposta da corrente elétrica  $I(t)$  a esta oscilação do potencial é vista na expressão 3:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3)$$

Onde:  $E_0$  – corresponde à amplitude do potencial,  $I_0$  – corresponde à amplitude da corrente,  $\omega$  – a frequência angular ( $\omega = 2\pi$ ) e  $\phi$  a diferença de fase entre a corrente  $I(t)$  e o potencial  $E(t)$ .

A lei de Ohm define resistência em termos de uma relação entre voltagem ( $E$ ) e corrente ( $I$ ), equação 4.

$$R = \frac{E}{I} \quad (4)$$

A relação entre o potencial e a corrente é análoga a lei de ohm e permite calcular a impedância do sistema eletroquímico, conforme a equação 5.

$$E(t) = ZI(t) \quad (5)$$

Onde Z é a impedância.

Utilizando uma identidade matemática:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (6)$$

onde j é o número complexo, isto é,  $j^2 = -1$ , é possível expressar o potencial e corrente por meio das equações 7 e 8, respectivamente:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (7)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (8)$$

Assim, a impedância é expressa como um número complexo:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z| \exp(j\phi) = |Z| \cos\phi + |Z| j \sin\phi \quad (9)$$

Ou

$$|Z| = Z_r + jZ_i \quad (10)$$

Onde |Z|,  $Z_r$  e  $Z_i$  representam, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z, respectivamente. Assim:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (11)$$

$$Z_r = |Z| \cos(\phi) \quad (12)$$

$$Z_i = |Z| \sin(\phi) \quad (13)$$

$$\phi = \arctg Z_i/Z_r \quad (14)$$

### 2.3.1 Representações Gráficas

Os dados de impedância são apresentados em gráficos que relacionam as componentes real e imaginária da impedância (Diagrama de Nyquist) e também a frequência

de excitação ( $f$ ), em Hz, com o ângulo de fase e a magnitude da impedância (Diagrama de Bode). Estes dois diagramas são os mais usados para avaliar o comportamento de proteção contra corrosão de camadas passivas e filmes. A partir deles, são verificados o ângulo de fase ( $\phi$ ) da impedância e a impedância absoluta,  $|Z|$ , no qual ambos estão em função da frequência (WOLYNEC, 2003), (MANSFELD, 1990), (LASIA, 2002), (MACDONALD, 1987).

### 2.3.1.1 Representação de Nyquist

Na representação de Nyquist o diagrama é construído através dos valores experimentais  $Z_r(\omega)$  no eixo das abscissas e  $Z_i(\omega)$  no eixo das ordenadas, representados assim, num gráfico de  $-Z_i$  versus  $Z_r$ . Esta representação, Figura 7, é conhecida também como representação de Argand ou Cole-Cole. A impedância é atribuída ao  $|Z|$ , e  $\phi$  será o ângulo entre este vetor e o eixo das abscissas. Os dados que correspondem aos valores de baixa frequência ( $f$ ) estão a direita do semicírculo, enquanto os valores de alta frequência, à esquerda. Os efeitos da resistência no sistema podem ser visualizados com clareza, sendo uma das principais características desta representação (WOLYNEC, 2003).

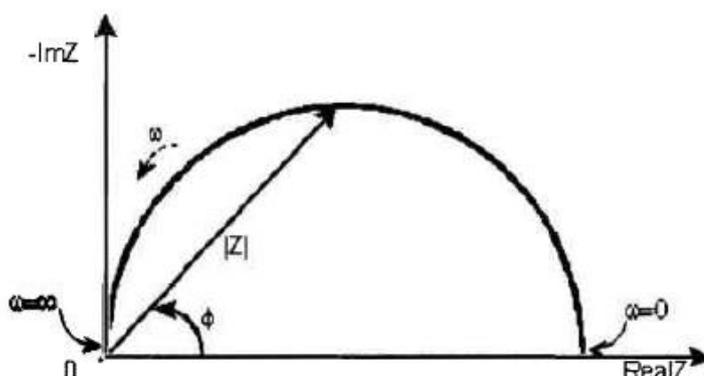


Figura 7 – Representação de Nyquist (BOB, 2005).

Esse diagrama resulta de um circuito representado na Figura 8. O semicírculo é característico de um circuito com uma única constante de tempo (RC). Diagramas de impedância eletroquímicos contêm muitas vezes várias constantes de tempo.

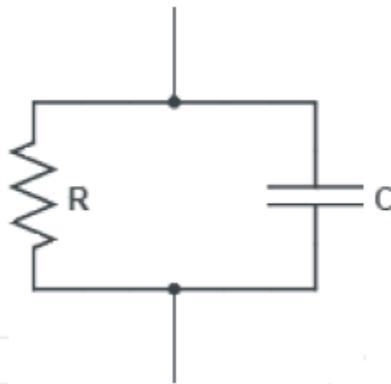


Figura 8 - Circuito elétrico equivalente com uma única constante de tempo. (MANSFELD 1995).

### 2.3.1.2 Representação de Bode

A representação de Bode consiste no diagrama  $|Z|$  versus  $\log \omega$  e  $\phi$  (ângulo de fase) versus  $\log \omega$ , Figura 9. Essa representação possui algumas vantagens em relação ao diagrama de Nyquist, sendo umas delas, pela frequência estar presente no eixo das abscissas, facilmente é observado a dependência da impedância pela frequência. Outra vantagem é a magnitude de  $|Z|$  ser representada em escala logarítmica, podendo ser representado em grande faixa de limites de impedância em um eixo (WOLYNEC, 2003; LASIA, 2002).

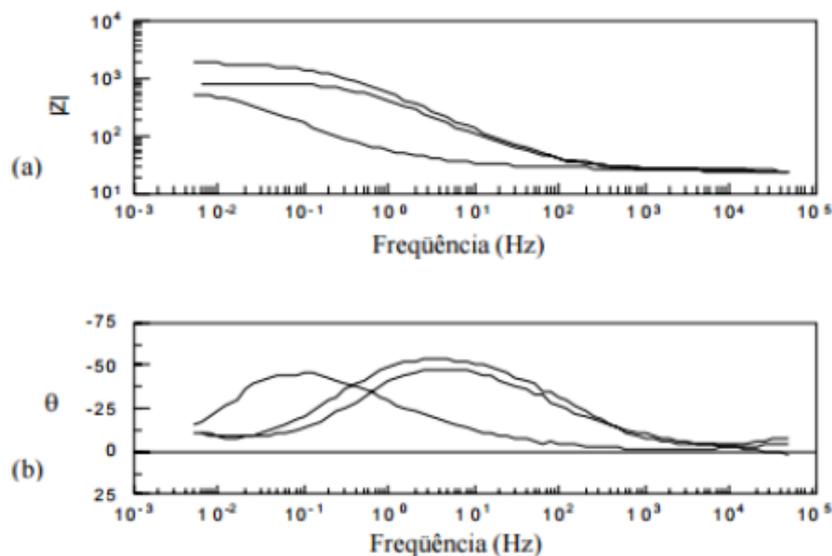


Figura 9 – Representação de Bode (a) módulo de  $Z$  x log frequência (b) ângulo de fase x log frequência (MANSFELD, 1995).

### 2.3.2 Avaliação dos elementos do circuito equivalente

Com a obtenção dos dados de impedância, a interface metal-eletrólito de um eletrodo, pode ser modelada como um circuito elétrico equivalente. Assim, o capacitor (Q), resistor (R), e indutor (L) bem conhecidos em eletrotécnica, podem ser associados em série ou paralelo para criação de um circuito elétrico que representem os fenômenos (WOLYNEC, 2003; LASIA, 1999).

Um processo corrosivo está relacionado com diversos processos físicos simultaneamente, logo, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito, conforme tabela 1.

Tabela 1: Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico (WOLYNEC, 2003).

Processo físico	Elemento de circuito
transferência de carga	resistores $R_c$ , $R_p$
dupla camada elétrica	capacitor $C_{dc}$
camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	capacitor C
adsorção	Pseudocapacitor $C_\theta$ e resistor $R_\theta$
transporte de massa	Pseudocapacitor $C_w$ e Pseudoresistor $R_w$

Com o intuito de facilitar o estudo dos diferentes circuitos são mostrados na Figura 10 os possíveis elementos desses circuitos com os respectivos valores de impedância (WOLYNEC, 2003).

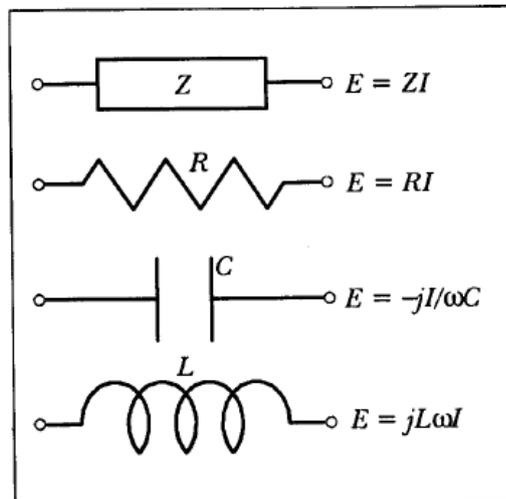


Figura 10 – Elementos básicos do circuito com os respectivos valores de impedância (WOLYNEC, 2003).

### 2.3.2.1 Resistor, capacitor e indutor

O resistor é um elemento linear e sua impedância é dada por:

$$Z_r = R \quad (15)$$

A impedância de um resistor é uma resistência ôhmica, logo no diagrama de Nyquist aparece apenas como um ponto sobre o eixo da abscissa, eixo real (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

No capacitor é armazenada energia em um campo elétrico, acumulando um deslocamento interno de carga elétrica. Nele há duas placas que armazenam cargas opostas sendo elas, condutoras e separadas por um isolante ou dielétrico. Como cada placa armazena cargas iguais, no entanto, opostas, a carga total no dispositivo é sempre nula (SILVA, 2013); (WOLYNEC, 2003).

Um indutor é um dispositivo elétrico passivo na qual armazena energia como campo magnético. É construído, normalmente, como uma bobina de material condutor. A indutância é a grandeza física relacionada aos indutores, representada pela letra L e graficamente por um fio helicoidal, medida em Henry (H) (SANTOS, 2007).

### 2.3.2.2 Capacitância da Dupla Camada Elétrica

Ao ser mergulhado um metal numa solução aquosa, íons são formados dentro da solução com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes, carregam eletricamente o metal criando um campo elétrico dentro da solução, fazendo com que os íons carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após uma fração de segundos, é estabelecida uma situação de equilíbrio ou estado estacionário caracterizada pela formação da chamada *dupla camada*. A estrutura de uma dupla camada elétrica está apresentada na Figura 11.

A capacitância da dupla camada elétrica é apresentada pela distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. De um lado há as cargas do metal ( $q_m$ ) e de outro as cargas dos íons ( $q_e$ ) no plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman. Sabendo que  $q_m + q_e = 0$ , mantém-se a neutralidade, e qualquer adição de carga no metal induzirá uma carga igual dentro do eletrólito (WOLYNEC, 2003).

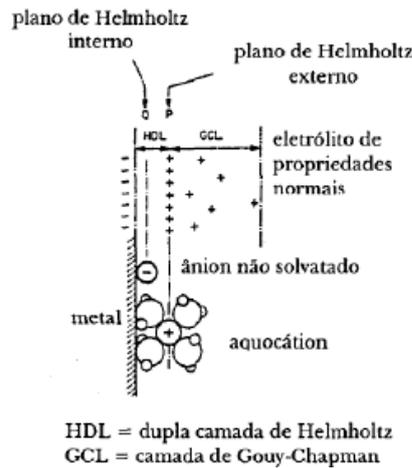


Figura 11 – Estrutura da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).

### 2.3.2.3 Resistência da Transferência de Carga

A resistência da transferência de carga ( $R_{ct}$ ) está aliada à densidade de corrente faradaica para transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface eletrodo-eletrólito em um momento  $t$ . Pela lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo-eletrólito, leva sempre a uma reação eletroquímica, no qual os reagentes se transformam em produtos (TICIANELI, 2005).



Na ocasião em que ocorre uma troca de elétrons em um metal, há a transferência do correspondente íon metálico ao eletrólito.

### 2.3.2.4 Elemento de Fase Constante

A impedância não determina apenas os elementos de resistência, capacitores e indutores, mas fornece um deslocamento de fase entre corrente e potencial, que é condicional a frequência. A impedância pode ser expressa como:

$$Z = Q (j\omega)^{-n\alpha} \quad (18)$$

O elemento de fase constante (do inglês, Constant Phase Element, CPE) pode ser uma resistência ideal, quando  $Q = R$  e  $n = 0$ . Quando esses elementos forem capacitores ideais,  $Q = 1/C$  e  $n = 1$ . Caso os elementos sejam indutores ideais,  $Q = L$  e  $n = -1$ . Caso exista Warburg entre os elementos,  $n = 0,5$  (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

A impedância do CPE, em princípio, é útil para descrição da dupla camada elétrica de um eletrodo de camada irregular. Em uma célula real, temos a capacitância da dupla camada elétrica não como um capacitor, mas como um CPE (SANTOS, 2007).

### 2.3.3 Aplicação da técnica de impedância eletroquímica

Um dos maiores sucessos na aplicação da técnica de Impedância Eletroquímica (EIE) está na avaliação de filmes passivos formados sobre metais.

Segundo MANSFELD (1995), o sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme passivo com defeitos imerso em um eletrólito, pode ser representado pelo circuito elétrico equivalente representado na Figura 12.

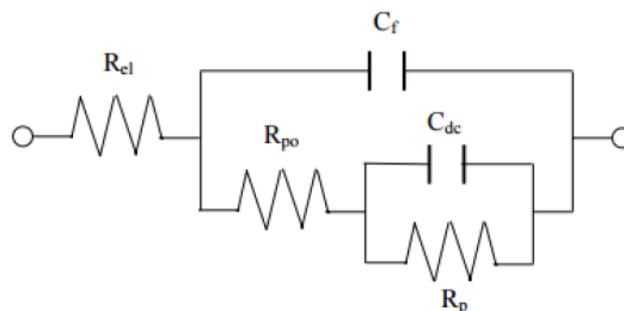


Figura 12 – Circuito geral equivalente referente a filmes passivos referente ao modelo geral para o estudo de filmes passivos aplicados sobre metais (MANSFELD, 1995).

O diagrama de Bode que representa o espectro de impedância referente ao circuito elétrico equivalente proposto por Mansfield pode ser representado pela Figura 13.

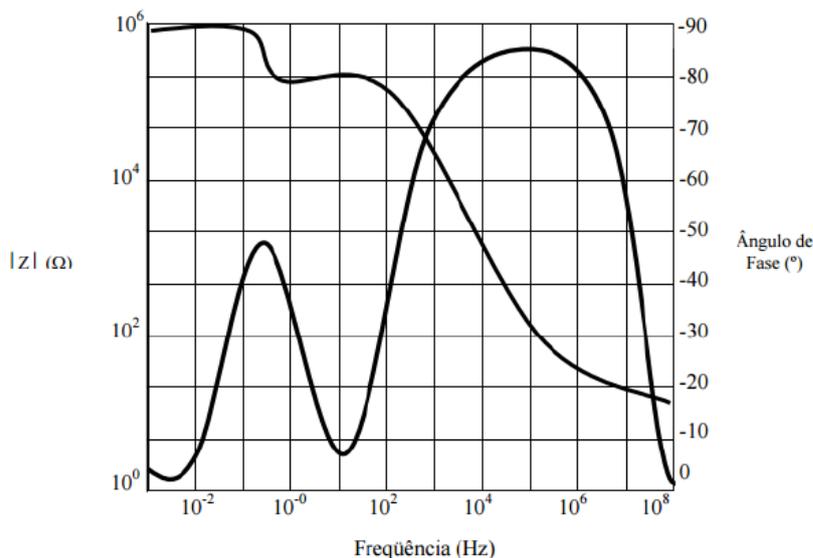


Figura 13 - Diagrama de Bode que representa o espectro de impedância do circuito elétrico equivalente de um sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme passivo imerso em um eletrólito (MANSFELD, 1995).

No circuito apresentado na Figura 12,  $R_{el}$ , representa a resistência da solução ou a resistência não compensada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.  $C_f$  representa a capacitância do filme passivo.  $R_{po}$  representa a resistência dos poros existentes no filme passivo, que permitem a condução iônica através do filme,  $R_p$  é a resistência a polarização da área entre o metal e o filme passivo na qual a corrosão ocorre e  $C_{dc}$  é a capacitância correspondente à dupla camada elétrica que se forma quando um eletrodo é imerso em um eletrólito.

TITZ *et al.*, (1989) realizaram estudos com aço carbono onde conseguiram estimar o parâmetro  $C_{dc}$  para filmes orgânicos, como sendo da ordem de  $25 \mu F cm^{-2}$ .

ARMSTRONG (1992) realizou estudos de impedância com aço protegido com filmes orgânicos e também determinou  $C_{dc}$ ,  $R_{po}$  e  $R_p$  e verificou que o filme passivo tem poucos poros, mas quando o eletrólito penetra e atinge a interface com o metal, uma rápida

remoção do filme ocorre. KENDIG *et al.* (1993) propuseram a existência de uma relação entre  $R_{po}$  e o grau de deslocamento do filme passivo.

A impedância de um sistema constituído de um metal e um filme passivo imerso em um eletrólito, considerando o modelo proposto, assume valores de magnitude diferentes, variando desde  $R_{el}$  para altas frequências até  $R_{el} + R_{po} + R_p$  para baixas frequências.

Em relação a representação de Nyquist que coloca no mesmo plano a impedância real ( $Z'$ ) e a imaginária ( $Z''$ ) para as situações apresentadas acima, tem-se respectivamente os diagramas das Figuras 14 - 16.

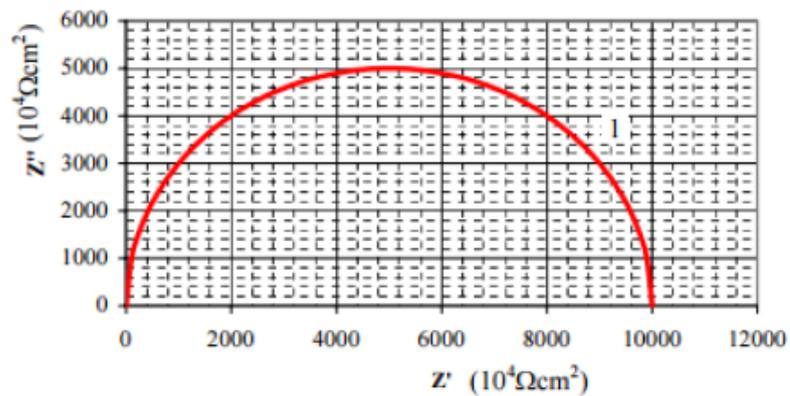


Figura 14 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com:  $R_{po} = 10^4 \Omega$ ,  $R_p = 10^8 \Omega$  e  $C_{dc} = 4 \times 10^{-11} \text{ F}$  (MANSFELD,1995).

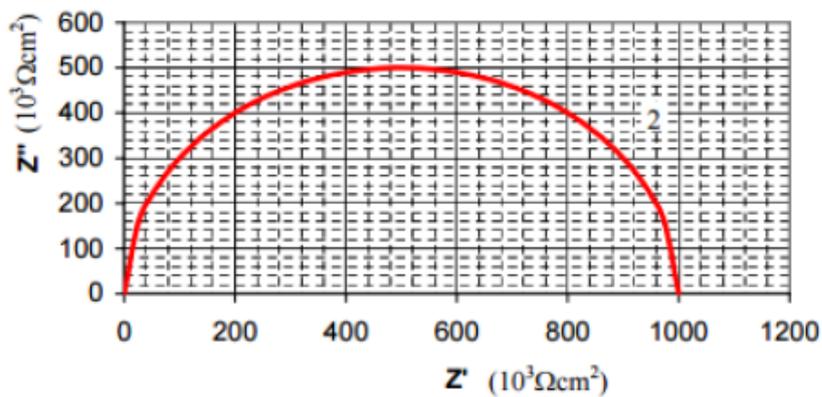


Figura 15 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com:  $R_{po} = 10^3 \Omega$ ,  $R_p = 10^6 \Omega$  e  $C_{dc} = 4 \times 10^{-9} \text{ F}$  (MANSFELD,1995).

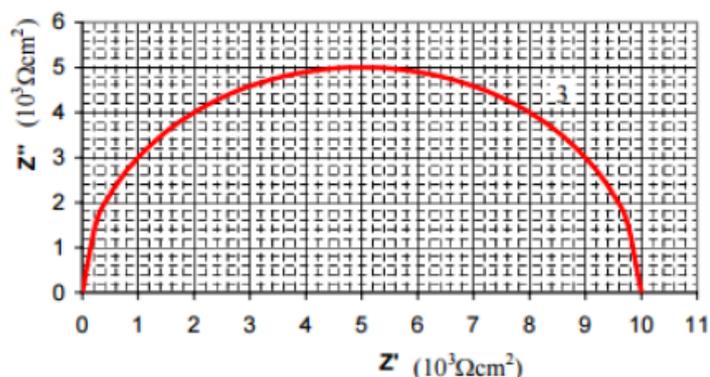


Figura 16 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com:  $R_{po} = 10^1 \Omega$ ,  $R_p = 10^4 \Omega$  e  $C_{dc} = 4 \times 10^{-7} F$  (MANSFELD,1995).

Essas representações de Nyquist mostram os diferentes níveis de proteção do filme que vai da maior proteção (maior impedância real) Figura 14 para o que menos possui proteção (menor impedância real) Figura 16.

Sathiyarayanan et, al. (2005) estudaram a proteção contra a corrosão do aço carbono revestido com PANI em solução de 3% NaCl através da técnica de impedância eletroquímica. Mostraram que o revestimento pigmentado com PANI é altamente resistente a corrosão. A Figura 17 mostra a curva de Nyquist para diferentes tempos de imersão.

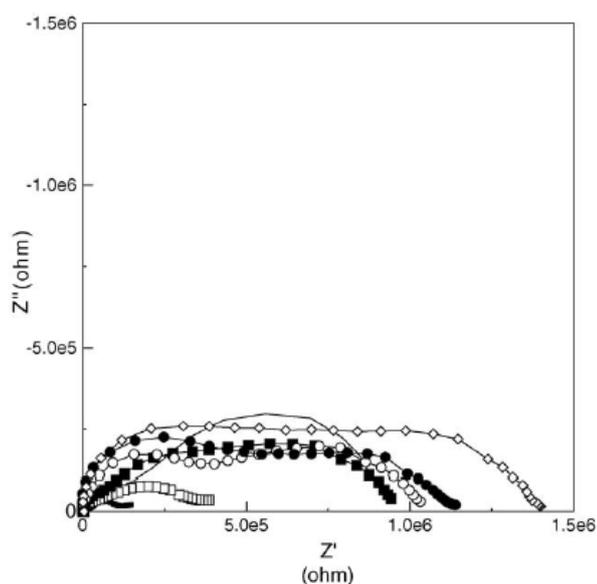


Figura 17 – Comportamento de impedância do revestimento contendo PANI em diferentes tempos de imersão (-) inicial; (▪) 3 dias; (□) 5 dias; (■) 10 dias; (○) 15 dias; (●) 20 dias; (◇) 25 dias (SATHIYANARAYANAN et. al, 2005).

Mostafaei; Nasispouri (2014) estudaram o desempenho a proteção contra a corrosão de revestimentos nanocompósitos epóxi/ PANI-ZnO com diferentes porcentagens de ZnO revestidos ao aço carbono em solução de 3,5% de NaCl utilizando EIE. Eles mostraram que os revestimentos contendo PANI/ZnO apresentaram melhor proteção ao substrato e maior resistência do revestimento em comparação a PANI pura. Além disso, foi mostrado que o aumento do tempo de imersão em solução para todas amostras reduziu a propriedade protetora do revestimento.

Žic (2007) estudou o comportamento da PANI em platina em solução de 3 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> através de EIE realizadas em dois potenciais diferentes (530 e 400mV). As diferentes camadas de PANI foram determinadas através dos diferentes ciclos de potencial (1-5) e designadas como PANI1 – PANI5, sendo a espessura de PANI aumentada com o aumento do número de ciclos. Ele mostrou que o aumento da espessura da camada de PANI, reduziu a resistência do revestimento e, portanto, reduziu o efeito de proteção contra a corrosão. A Figura 18 mostra os diagramas de Bode para as diferentes espessuras de PANI.

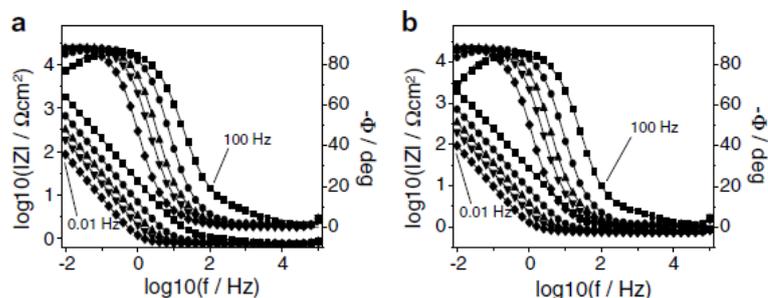


Figura 18 – Representação de Bode para diferentes espessuras de camada de PANI em 3 mol.dm<sup>-3</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. (a) E = 530 mV, (b) E = 400 mV (Žic, 2007). PANI1 (■), PANI2 (●), PANI3 (▲), PANI4 (▼), PANI5 (◆).

Žic (2010) estudou o comportamento da PANI pura e com adições de orto-fenilenodiamina (OPDA) revestida em substrato de aço inoxidável em meio Cl<sup>-</sup>. As medidas de EIE foram realizadas em dois potenciais diferentes (530 e 400 mV) onde existe a esmeraldina. As capacitância do circuito elétrico utilizado foram substituídos por CPE pois o sistema mostrou um desvio do comportamento ideal. A adição de OPDA indicou melhor proteção contra a corrosão ao aço inoxidável comparado ao PANI puro. As Figuras 19 e 20 mostram as representações de Bode para PANI pura e PANI modificada.

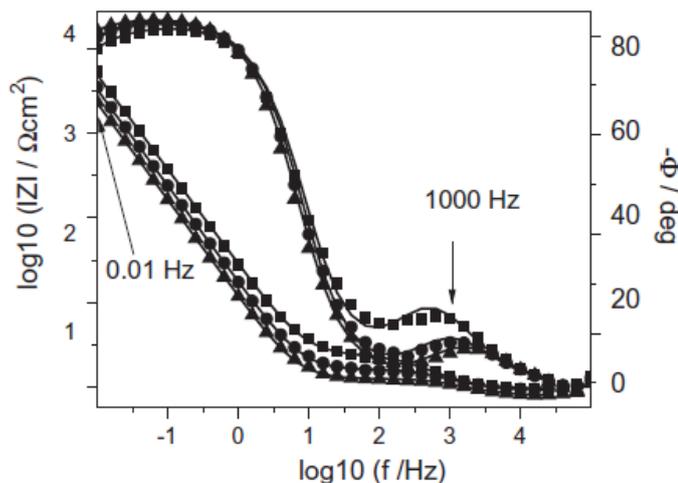


Figura 19 – Diagramas de Bode para o aço inoxidável revestido com diferentes espessuras de PANI em 530 mV. PANI1 (■), PANI2 (●), PANI 3 (▲) (Žic, 2010).

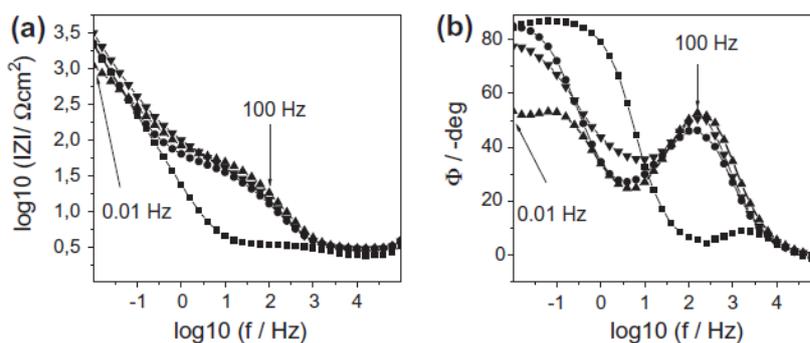


Figura 20 – Diagramas de Bode para o aço inoxidável revestido com PANI pura e PANI diferentemente modificada da mesma espessura em 3 mol dm<sup>-3</sup> em 530 mV. C<sub>OPDA</sub> = 0 (■), 5 (●), 10 (▲) e 50 (▼) mmol dm<sup>-3</sup>. (Žic, 2010).

A capacitância da dupla camada (C<sub>dl</sub>) e pseudocapacitância da PANI (C<sub>C</sub>) podem ser calculadas a partir da equação abaixo, quando n é próximo de 1 (Žic 2007; Žic, 2010).

$$C = Q(QR)^{\frac{1-n}{n}} \quad 19$$

Onde C é a pseudocapacitância, Q é o elemento de fase, R é um resistor em paralelo e n é o expoente relacionado com a inclinação da curva log (Z) vs. log (f). A Figura 21 mostra C<sub>c</sub> e C<sub>dl</sub> calculadas a partir da equação acima com o aumento do número de ciclos de síntese

(aumento da espessura de PANI). O aumento da espessura da camada de PANI tem facilitado valores de  $C_{dl}$  e  $C_F$  progressivamente mais elevados.

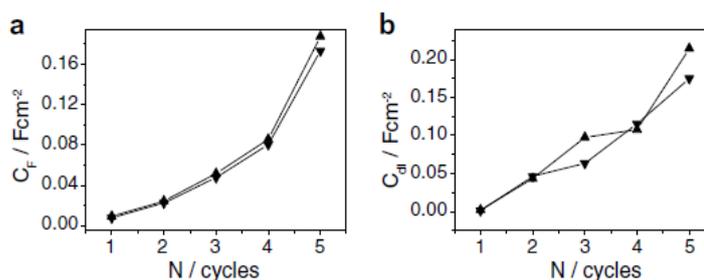


Figura 21 – Influência da espessura da camada de PANI na (a) capacitância da PANI ( $C_F$ ) e (b) capacitância na interface PANI/eletrólito. Valores da capacitância são calculadas a partir da eq. 19 e dos dados obtidos análise de impedância obtidos em 530 mV (▲) e em 400 mV (▼) (MARK, 2007).

## 2.4 TRIBOLOGIA

A tribologia é a ciência e tecnologia que estuda a interação de superfícies em movimento relativo e de práticas relacionadas. Ela compreende o estudo do atrito, desgaste e lubrificação (HUTCHINGS, 1992).

O atrito pode ser definido como a resistência ao movimento relativo entre corpos. Resulta de interações dos sólidos na área real de contato e depende do par de materiais em contato e do tribosistema. A lubrificação é interpretada como uma forma de diminuir o atrito entre as superfícies evitando o contato e dissipando a energia do movimento relativo entre as duas superfícies (ZUM GAHR, 1987).

O fenômeno de remoção de material de uma superfície devido à interações com outra é conhecido como desgaste. Este é uma resposta de um tribosistema e não uma propriedade do material, além disso, é um dos principais causadores de falhas em equipamentos na indústria. De maneira geral, é caracterizado pela perda de volume e pelos mecanismos apresentados, isto é, a forma pela qual se perde a matéria (ZUM GAHR, 1987).

### 2.4.1 Desgaste abrasivo

Desgaste abrasivo é definido como a remoção do material devido ao movimento relativo de duas superfícies pela presença de asperezas duras em uma das superfícies, partículas

abrasivas livres entre as duas superfícies ou partículas abrasivas engastadas em uma ou ambas as superfícies (ZUM GAHR, 1987).

Quando uma aspereza dura de uma superfície ou quando um abrasivo presente nessa superfície, risca a outra o desgaste abrasivo é classificado como em dois corpos, já quando as partículas de desgaste estão soltas e se movimentam sobre a superfície no deslizamento é classificado como três corpos, Figura 22 (ZUM GAHR, 1987).

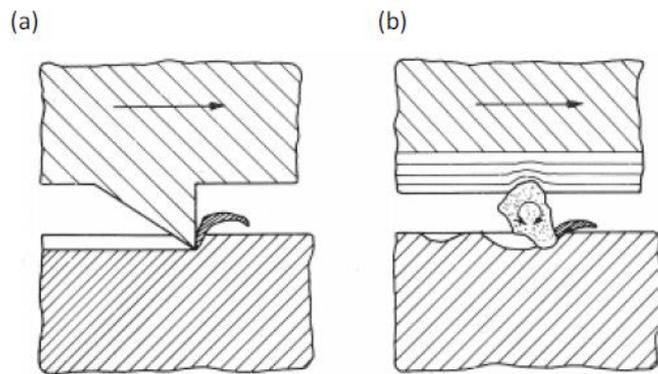


Figura 22 – Desgaste em (a) dois corpos e (b) três corpos (ZUM GAHR, 1987).

A superfície pode ser classificada conforme os micromecanismos de desgaste, apresentados na Figura 23. Esses mecanismos definem os processos de interação entre o material abrasivo ou asperezas duras, e a superfície desgastada (ZUM GAHR, 1987).

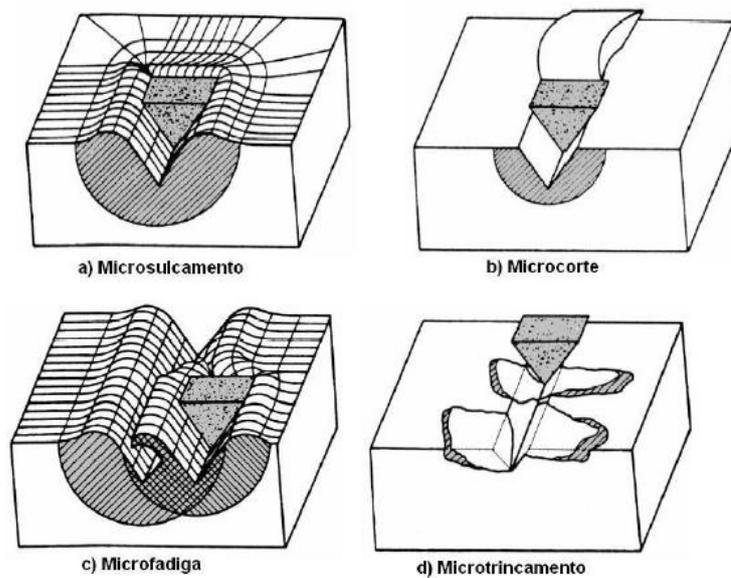


Figura 23 – Representação esquemática dos micromecanismos de desgaste (ZUM GAHR, 1987).

No microsulcamento há uma elevada deformação plástica da superfície desgastada pela ação de partículas abrasivas. O material deformado plasticamente se desloca totalmente para as laterais do sulco, não ocorrendo remoção do material, Fig. 23 (a) (ZUM GAHR, 1987; HUTCHINGS, 1992).

No microcorte, Figura 23 (b), ocorre uma perda de material proporcional ao volume do risco produzido na superfície (ZUM GAHR, 1987; HUTCHINGS, 1992).

A microfadiga acontece quando existe alguns deslocamentos sucessivos de material pela passagem do abrasivo, na configuração do microsulcamento, ocorrendo a fadiga do material, que é posteriormente despreendido da superfície. Essa interação ocorre em um regime dúctil e está apresentada na Figura 23 (c) (ZUM GAHR, 1987).

Quando altos níveis de concentração de tensão são estabelecidos pelas partículas abrasivas na superfícies dos materiais mais frágeis, tem-se o microtrincamento, Figura 23 (d). Devido a formação e propagação de trincas, haverá o deslocamento do material da superfície. Esse mecanismo caracteriza o regime frágil da abrasão (ZUM GAHR, 1987).

A taxa de desgaste abrasivo é diretamente influenciada pela dureza das partículas abrasivas. Estas com baixa dureza produzem um desgaste menor na superfície do material do que as partículas de dureza maior. Como há o contato da partícula abrasiva com a superfície do material, campos de tensões são geradas na superfície pelas pressões de contato. As tensões no contato podem superar o limite de escoamento da superfície do material ou da partícula abrasiva. Entende-se pressão de contato como a resistência à penetração da superfície do material, conhecida como dureza H.

Outro fator que influencia no desgaste abrasivo é o formato da partícula abrasiva. Partículas abrasivas angulosas causam maiores danos do que partículas mais arredondadas. As taxas de desgaste dependem fortemente do formato da partícula abrasiva (HUTCHINGS, 1992).

O tamanho da partícula abrasiva é outro fator de grande influência na taxa de desgaste. O aumento do tamanho das partículas abrasivas até 100  $\mu\text{m}$  modificam significativamente as taxas de desgaste. Para tamanhos de partículas maiores que 100  $\mu\text{m}$  as

taxas de desgaste apresentam pouca alteração, permanecendo praticamente constantes. (HUTCHINGS, 1992).

O comportamento descrito acima, referente ao tamanho da partícula, está relacionado a materiais dúcteis, que envolve o escoamento plástico. Para materiais frágeis, estes apresentam uma maior dependência na taxa de desgaste com a variação no tamanho da partícula. (HUTCHINGS, 1992).

O ângulo de ataque ( $\alpha$ ) é um indicador da severidade do processo de desgaste. Ele é formado entre a parte frontal do penetrador e a superfície do material riscado.

O material é retirado da superfície por corte quando o ângulo de ataque da partícula abrasiva é maior que o ângulo de ataque crítico ( $\alpha_c$ ). O ângulo de ataque da partícula abrasiva influencia no modo de desgaste, acontecendo uma transição do microsulcamento para o microcorte. Essa transição ocorre a partir do ângulo de ataque crítico. Na prática, uma transição gradual do microsulcamento para o microcorte é observada com o aumento do ângulo de ataque, conforme Figura 24 (ZUM GAHR, 1987).

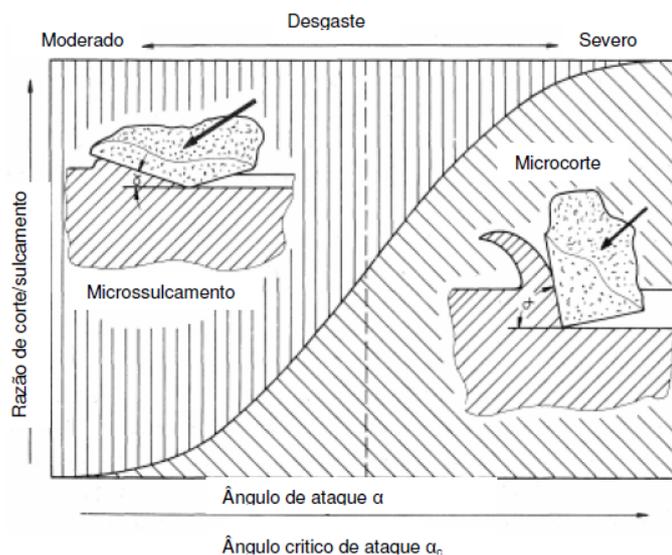


Figura 24 - Transição do microsulcamento para o microcorte como função da razão do ângulo de ataque e o ângulo de ataque crítico (ZUM GAHR, 1987).

## 2.5 ESCLEROMETRIA (SCRATCH TEST)

Este ensaio é usado para analisar mecanicamente a superfície de um material a partir de um evento monoabrasivo. Uma partícula dura penetra no material, riscando-o com uma determinada carga normal e velocidade, gerando um sulco sobre a superfície a ser analisada. A utilização do ensaio de esclerometria para analisar revestimentos anticorrosivos objetiva investigar a aderência ao revestimento e é de fácil manuseio.

A velocidade ( $v$ ) e força normal ( $F_N$ ) são alguns parâmetros que pode ser definidos no início do ensaio. Já a força tangencial ( $F_T$ ) pode ser obtido após o ensaio ser realizado. Um esquema com esses parâmetros é mostrado na Figura 25.

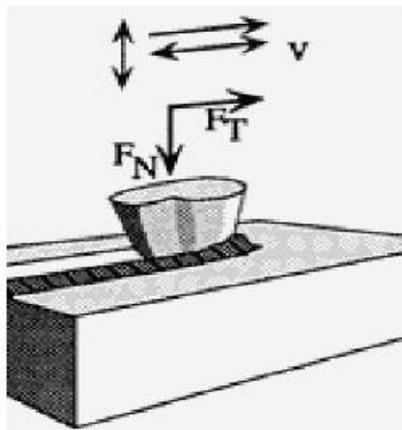


Figura 25 - Esquema do ensaio de esclerometria (JACOBSSON et. al, 1992).

Nos ensaios de esclerometria, os penetradores mais comumente utilizados são os indentadores Vickers e Rockwell C, porém, podem ser utilizadas partículas de formato e tamanho aleatório de qualquer tipo de material. Em alguns casos, esses indentadores não conseguem riscar o material sendo necessário usar uma carga mais elevada do que a célula suportaria, assim, utiliza-se ferramentas de corte, como por exemplo, de carboneto de tungstênio (WILLIAMS, 1996).

O ensaio de esclerometria pode ser classificado de três maneiras (JACOBSSON et. al, 1996):

- Baixa velocidade: a superfície é riscada pelo penetrador em passe único em uma determinada direção, movimentos de ida e volta ou com vários passes (Figuras 26a, 26b e 26c)

- Baixa velocidade in situ: o ensaio é realizado dentro de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) objetivando detalhar os estudos dos mecanismos de desgaste e formação do sulco.
- Alta velocidade: o elemento riscante é montado sobre um pêndulo ou sobre um disco (Figuras 26d e 26e), podendo ser realizados passes simples ou múltiplos.

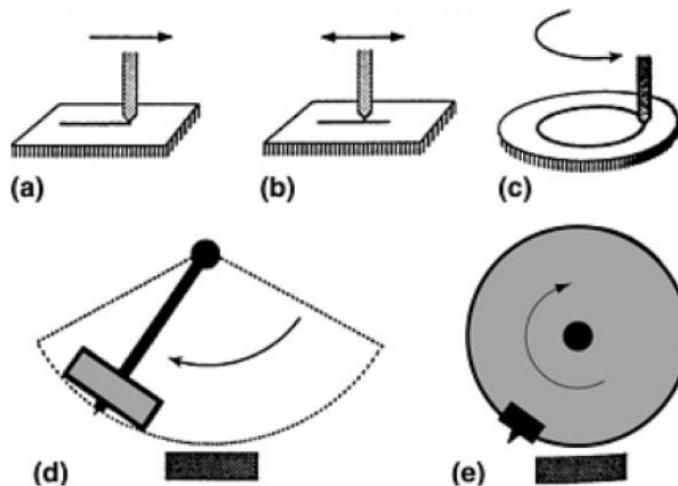


Figura 26 – Tipos de ensaios de esclerometria: (a) linear, (b) linear alternado, (c) vários passes, (d) pendular e (e) disco (BULSARA *et al*, 1996).

Os ensaios de esclerometria podem ser utilizados objetivando obter algumas informações:

- Avaliação da adesão entre o revestimento e o substrato;
- Medição da dureza ao risco;
- Caracterização dos mecanismos de deformação e remoção do material;
- Avaliação ou classificação dos materiais relacionando a resistência a abrasão;

### 2.5.1 Dureza ao risco

A dureza ao risco ( $H_s$ ) caracteriza a resistência de uma superfície sólida a penetração pela movimentação de um elemento riscante a uma dada carga normal, raio de ponta

e velocidade, e é expressa em unidades de força por área. Sua definição é dada como a razão entre a carga normal ( $F_N$ ) de riscamento e a área normal projetada da face ativa do penetrador ( $A_p$ ), expressa na equação 20. Normalmente, a carga normal é aplicada por um peso morto ou por uma célula de carga presente no equipamento, já a área de contato do risco é obtida após análise posterior do risco (ASTM G171, 2009).

$$H_s = F_N/A_p \quad (20)$$

### 2.5.2 Fator fab

O fator fab é um parâmetro importante para avaliação dos micromecanismos de desgaste predominantes presentes no risco. Sua definição é dada como sendo a razão entre o volume do material removido por desgaste e o volume do risco gerado, expresso pela equação 21 (ZUM GAHR, 1987).

A Figura 27 mostra um esquema da seção transversal de um risco.  $A_v$  é a área feita pelo elemento riscante ao passar pelo material e  $A_1$  e  $A_2$  as áreas de material deslocado para as bordas devido à deformação plástica.

$$fab = \frac{[A_v - (A_1 + A_2)]}{A_v} \quad (21)$$

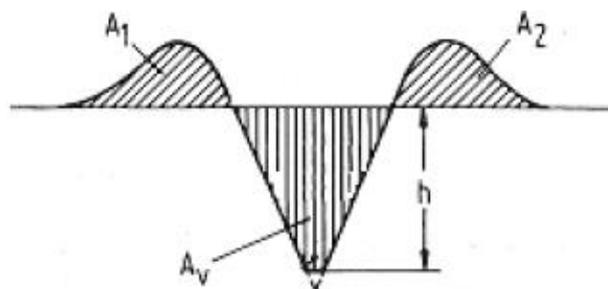


Figura 27 – Representação esquemática do sulco gerado (ZUM GAHR, 1987).

O microcorte puro ocorre quando o fab for igual a 1, ou seja, todo material da superfície é removido devido ao corte pela partícula abrasiva. Se o fator estiver mais próximo de 1, significa dizer que as áreas deslocadas foram pequenas e a maior parte do material foi removido por microcorte, sendo esse mecanismo predominante como forma de desgaste. Quando o valor for próximo de 0, a maior parte do material foi deslocado para as bordas com a passagem do elemento riscante, sendo assim, o microsulcamento é o mecanismo

predominante nesse ensaio. Se o valor for igual a 0, significa que tivemos microsulcamento puro e todo o material do risco foi deslocado para as bordas, não ocorrendo desgaste. Valores maiores que 1 são típicos de situações onde ocorre o micromecanismo de microtrincamento, no qual, representa uma quantidade de material retirada maior do que o volume do risco, fisicamente (ZUM GAHR, 1998).

Outra forma de avaliar o mecanismo de desgaste é o grau de penetração, juntamente com a tensão de contato entre as superfícies  $f$ , normalizada, que representa a razão entre a tensão de cisalhamento na interface e a tensão de escoamento do material. Para ajudar na compreensão do efeito da carga nos mecanismos de desgaste abrasivo, o grau de penetração,  $D_p$ , é introduzido como um índice de severidade definido conforme equação 22 (HOKKIRIGAWA e KATO, 1988).

$$D_p = \frac{2h}{w} \quad (22)$$

Onde  $h$  é a profundidade penetrada pela ferramenta e  $w$  o largura do risco.

A Figura 28 mostra os modos de desgaste abrasivo como função do grau de penetração  $D_p$  e a tensão de contato na interface,  $f$ . Valores de  $f$  iguais a 1 representam adesão completa e iguais a 0 representação lubrificação perfeita (HUTCHINGS, 1992).

As linhas de transição de um mecanismo para o outro são provenientes dos modelos de campos de deslizamento utilizados por Challen e Oxley (1978): microsulcamento, microcorte e formação de proa. Formação de proa consiste em crescimento e eventual destacamento da proa formada a frente do indentador.

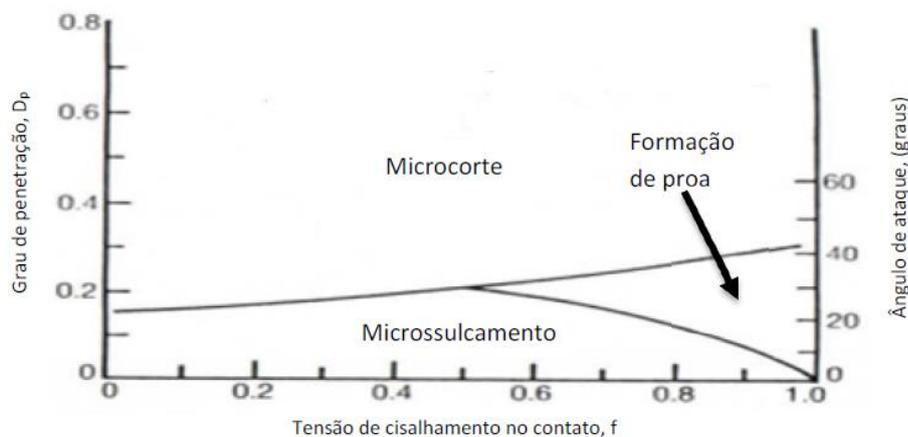


Figura 28 - Micromecanismos de desgaste abrasivo em função do grau de penetração  $D_p$  e a tensão de contato interfacial  $f$ : adaptado (HOKKIRIGAWA e KATO, 1988).

### 2.5.3 Carga crítica

A utilização de revestimentos em materiais tem sido amplamente utilizados em várias aplicações de engenharia. Se a adesão entre o revestimento e o substrato não for suficiente, poderá ocorrer falhas precoces na interface do revestimento com o substrato influenciando no desprendimento ou fratura do mesmo. (JACOBSSON et. al, 1996).

A Figura 29 mostra o esquema do ensaio de risco, onde a ferramenta de corte desliza sobre a superfície. A força normal aplicada,  $F_N$ , aumenta linearmente até que o revestimento seja desprendido. A força normal que produz a falha no revestimento é conhecida como a "força normal crítica ou carga crítica",  $F_{N,C}$ , e é utilizada para estimar a adesão.

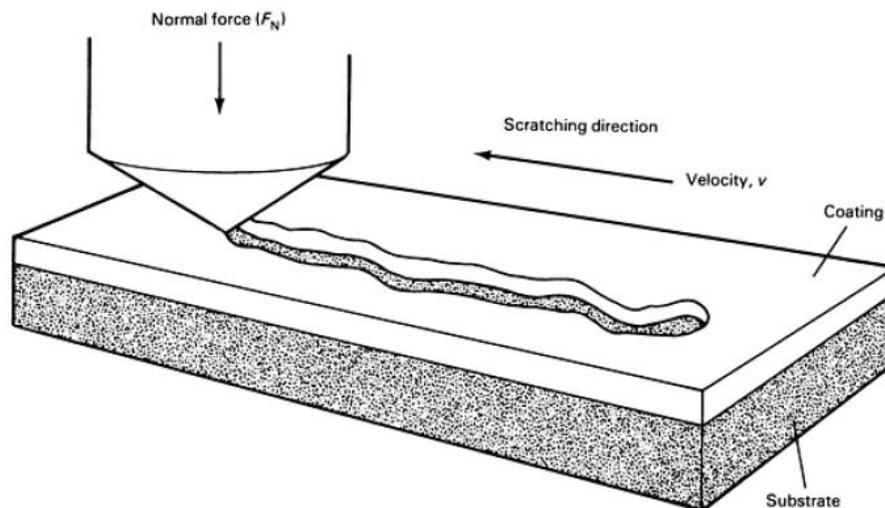


Figura 29 - Esquema mostrando a deformação típica gerada pela ferramenta que desliza sobre uma superfície revestida (JACOBSSON *et al*, 1996).

Segundo Jacobsson et. al, (1996), o início do destacamento pode ser monitorado por microscopia ótica, emissão acústica e medidas de atrito, e é sugerido que a transição de  $F_{N,C}$  está diretamente associada com o aumento do atrito e da variação da emissão acústica.

## 2.5.4 OUTROS PARÂMETROS DE ANÁLISE

No caso dos revestimentos aplicados a um substrato é possível determinar a plasticidade, elasticidade e fragilidade do mesmo, podendo ser facilmente estimado pelas equações abaixo (KRUPICKA et al, 2003).

$$\% \textit{ plasticidade} = 100 \frac{A_t}{A_p} \quad (23)$$

$$\% \textit{ elasticidade} = 100 \frac{A_p - A_v}{A_p} \quad (24)$$

$$\% \textit{ fragilidade} = 100 \frac{A_v - A_t}{A_p} \quad (25)$$

Onde,  $A_t = A_1 + A_2$  e  $A_p$  a área projetada.

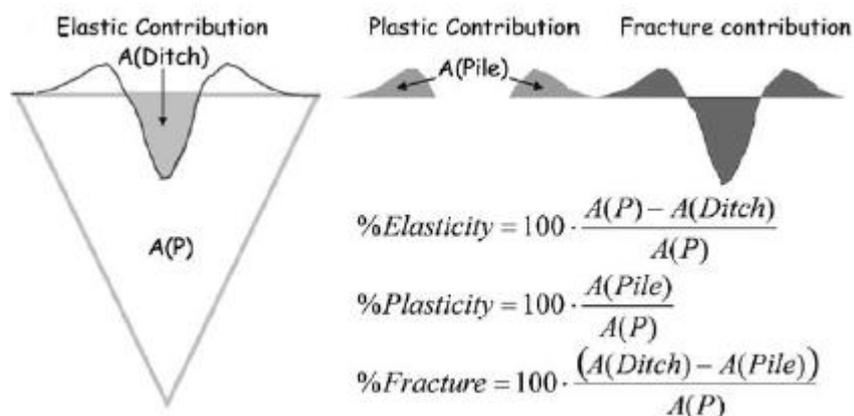


Figura 30 – Parâmetros do risco residual para análise de deformação (KRUPICKA et al, 2003).

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho os materiais estudados foram o aço carbono ASTM A36 e o aço inoxidável AISI 304, sendo as dimensões das amostras utilizadas de aproximadamente, 25 x 25 x 4 milímetros e 25 x 30 x 0,5 milímetros, respectivamente, conforme Figura 31.



Figura 31 – Amostras aço carbono e inoxidável. (Fonte: Autor)

A síntese dos aditivos PANI/GRAFITE e PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram realizadas no laboratório de eletroquímica e eletroanalítica da Universidade Federal Fluminense e recebidas conforme Figura 32. Para a síntese de cada aditivo, foram preparados 500ml de uma solução 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em um banho de gelo e sob agitação foi adicionado 2,5g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 2,5g de grafite em cada caso e deixado sobre agitação por 1h, e então foi adicionado 9,22 mL de anilina previamente destilada à mistura de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e à mistura de grafite e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em seguida foi adicionado lentamente 25mL de solução de persulfato de amônio 0,2M. Após 2h de reação o material foi filtrado a vácuo, e no caso contendo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lavado com cerca de 1L de etanol e o contendo grafite lavado com água destilada até que o pH da água residual chegasse a neutralidade. O sólido obtido foi colocado em estufa por 24h à 80°C. Depois de seco foi moído em moinho de bolas e enviado para caracterização pelos métodos de AFM (microscopia de força atômica) espectroscopia de infravermelho.



Figura 32 – Aditivos PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE (Fonte: autor).

As tintas à base de epóxi foram preparadas com diferentes proporções de aditivo no laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo. Para cada amostra foi pesado o eppendorf vazio e o eppendorf com a tinta determinando assim a massa da mesma e de cada aditivo que deveria ser adicionada. Após a adição à tinta foram realizados 3 ciclos de 15 minutos no ultrassom com agitação manual entre eles. Foi adicionado o catalisador na proporção de 3 para 1 em relação a tinta. A Figura 33 mostra a tinta pura à base de epóxi e o catalisador.



Figura 33 – Tinta à base de epóxi e catalisador.

As amostras foram lixadas com lixas de granulometria 80 mesh. As amostras para esclerometria foram revestidas com as tintas aditivadas utilizando pincel e as amostras para impedância revestidas com as tintas aditivadas seguindo a relação  $0,5 \mu\text{l}/\text{mm}^2$  utilizando uma seringa. Em seguida, foram curadas 3 horas em temperatura ambiente e 20 horas em estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras pintadas e a identificação estão apresentadas na figura 34 e tabela 2, respectivamente.



Figura 34 – Amostras de aço carbono revestida com tintas aditivadas (Fonte: Autor).

Tabela 2 – Identificação das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
TC	Tinta Comercial à base de epóxi
0,5PV	Tinta Comercial aditivada com 0,5% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1PV	Tinta Comercial aditivada com 1% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2,5PV	Tinta Comercial aditivada com 2,5% PANI/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,5PG	Tinta Comercial aditivada com 0,5% PANI/GRAFITE
1PV	Tinta Comercial aditivada com 1% PANI/GRAFITE
2,5PV	Tinta Comercial aditivada com 2,5% PANI/GRAFITE

### 3.2 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA

Os ensaios de esclerometria foram realizados no equipamento Universal Micro Tester modelo APEX da CETR/Bruker do Laboratório de Caracterização de Superfície dos Materiais (LCSM) da UFES, Figura 35.



Figura 35 – Universal Micro Tester modelo APEX da CETR/Bruker.

Para todos os ensaios foram feitos 3 riscos por amostra seguindo a norma ASTM G 171-3. A velocidade utilizada nesses ensaios foi de 0,1 mm/s. Quando se quer avaliar a resistência do filme depositado sobre um outro material é determinada uma carga normal de riscamento inicial e uma final para o ensaio. Nesse trabalho foi utilizado em torno de 1 e 8 N,

respectivamente, dependendo do material. Após o início do ensaio, a carga aumenta de forma linear e entre esse intervalo o filme pode romper.

O comprimento dos riscos foi de 5 mm e o espaçamento entre eles de 2 mm. O penetrador utilizado foi uma ferramenta de corte de carboneto de tungstênio, Figura 37, com raio de ponta de 412,73  $\mu\text{m}$ . Para cada ensaio foram adquiridos a força normal, tangencial e a ruptura ou não do revestimento.

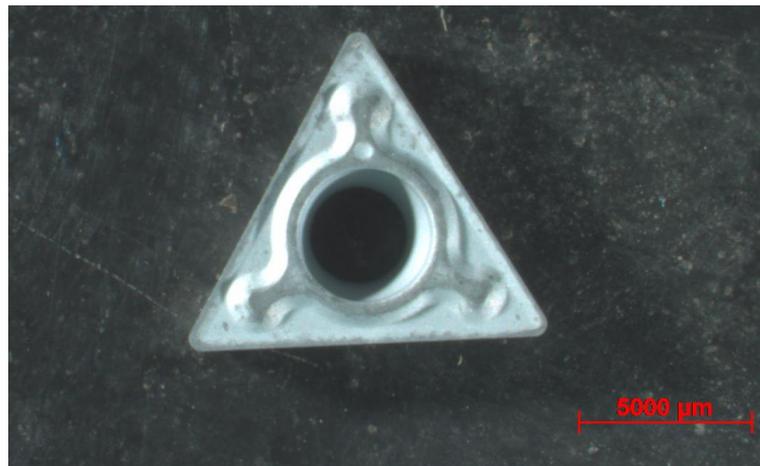


Figura 36 – Ferramenta de corte utilizada para o ensaio de esclerometria.

A Figura 37 obtida a partir do microscópio óptico do laboratório LCSM mostra a ponta da ferramenta de corte utilizada para realizar o risco nas amostras.

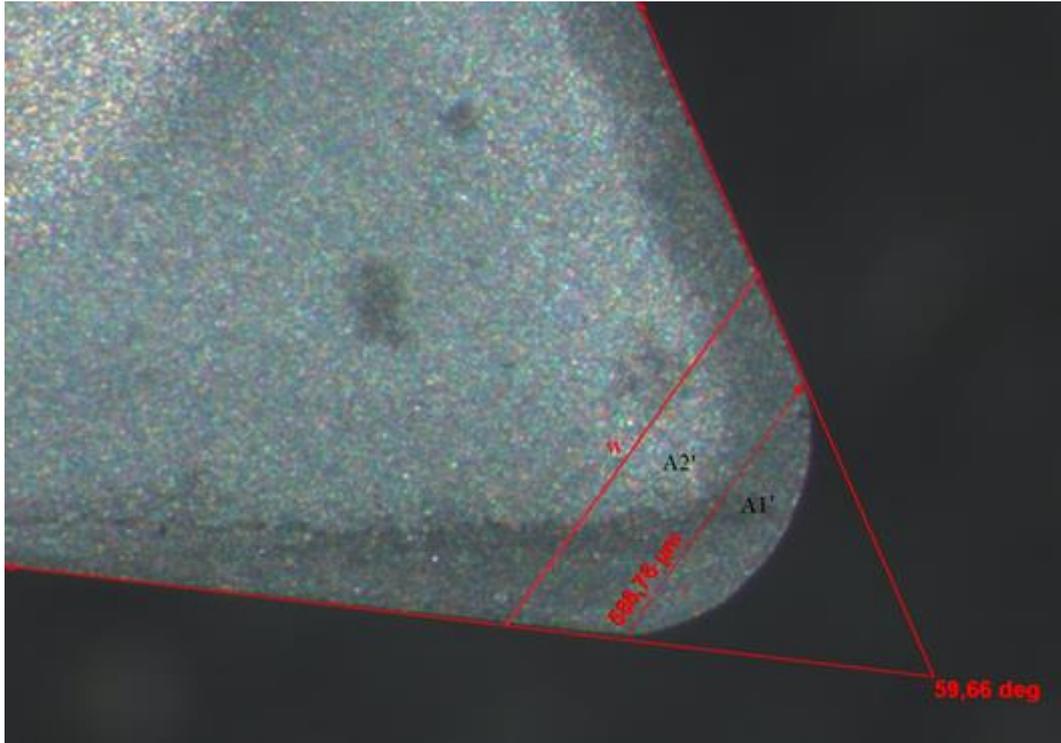


Figura 37 – Medida da ponta da ferramenta de corte.

A área projetada,  $A_p$ , foi determinada através da condição:

Se  $w < 586,76$ ,  $A_p = A1'$

Se  $w > 586,76$ ,  $A_p = A1' + A2'$ .

Onde:

$$A1' = \frac{R^2}{2} (\theta - \text{sen } \theta)$$

$$A2' = \frac{(586,76 + w)h}{2}$$

### 3.3 ANÁLISE DOS RISCOS

A avaliação dos riscos, após os ensaios, foi realizada através de uma análise topográfica pela perfilometria. Foi utilizado o perfilômetro Talysurf CLI 1000 – 3D Surface Profiling Systems do fabricante Taylor Hobson Precision localizado no LCSM da UFES, Figura 38.

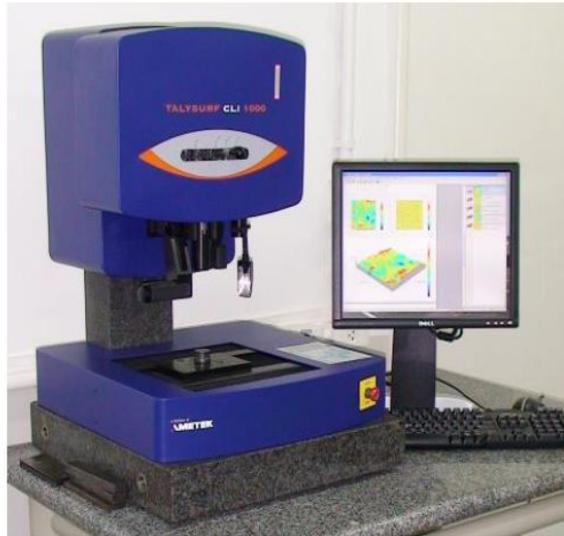


Figura 38 – Perfilômetro Talysurf CLI 1000 – 3D Surface Profiling Systems do fabricante Taylor Hobson Precision localizado no LCSM na UFES.

Para cada risco foram gerados os perfis e a partir deles foi possível determinar a largura dos riscos, Figura 39, para o cálculo da dureza ao risco e porcentagens de plasticidade, elasticidade e fragilidade, conforme as equações, 20, 23, 24 e 25, respectivamente.

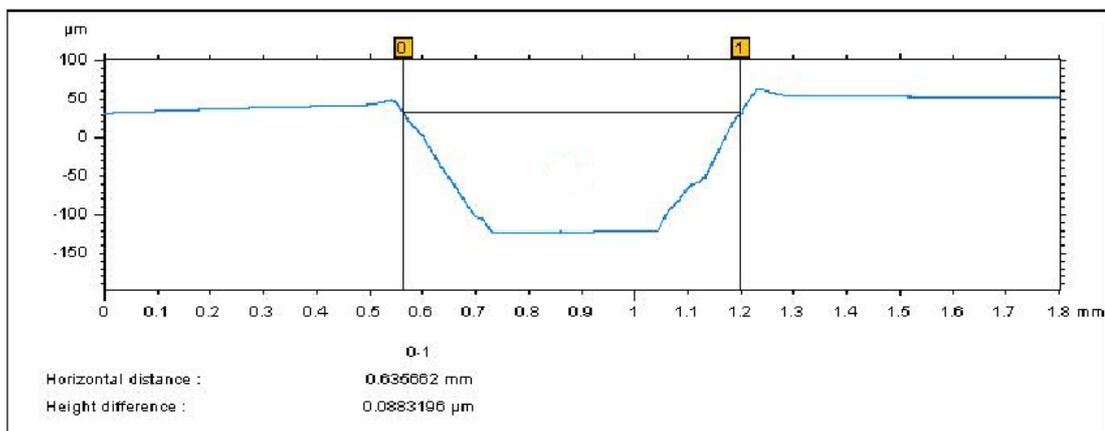


Figura 39 – Medida da largura e um risco da amostra 1.

Foram determinadas também as áreas do risco e do material deslocado para as laterais do risco, apresentados na Figura 40. A partir desses dados, foram obtidos o coeficiente fab a fim de determinar os mecanismos de desgaste presentes, conforme a equação 21 e as porcentagens de plasticidade, elasticidade e fragilidade, conforme as equações 23, 24 e 25.

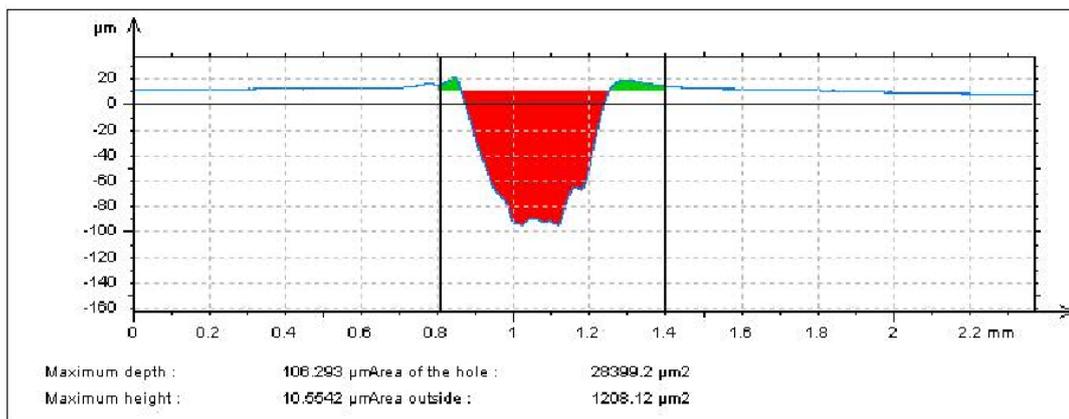


Figura 40 – Determinação das áreas do risco (vermelho) e do material deslocado para as bordas (verde) do risco da amostra 6.

As figuras dos riscos e os perfis para todas as amostras de aço carbono e aço inoxidável revestidas com TC, 0,5, 1 e 2,5% de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE estão apresentados no anexo em um CD.

### 3.4 ENSAIO ELETROQUÍMICO

Para avaliar a resistência a corrosão dos revestimentos anticorrosivos aplicados ao aço carbono foi realizado o ensaio de impedância eletroquímica através da utilização do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N do laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo.

O esquema da configuração do equipamento é apresentado na Figura 41. A célula eletroquímica consiste em três eletrodos: eletrodo de trabalho (amostra, WE), contra eletrodo de platina (CE) e eletrodo de referência de prata (RE), sendo eles submersos em um eletrólito. A tensão imposta pelo potenciostato permite que a corrente circule entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina através do eletrólito. Tanto a tensão quando a corrente são medidas em relação ao eletrodo de referência, e os dados obtidos armazenados no computador.

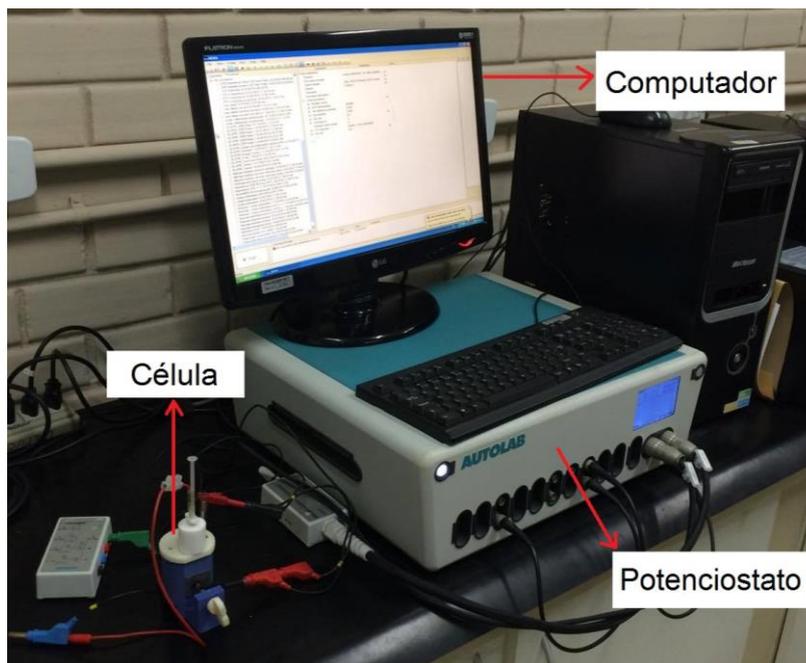


Figura 41 – Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.

A solução utilizada nos ensaios foi 1 M de HCL (ácido clorídrico). Ao iniciar o experimento, a amostra ficou imersa na solução por 1 hora, para que o potencial de corrosão se estabilizasse. Esse potencial de corrosão ou OCP (Potencial de Circuito Aberto) é o último valor obtido de potencial. Em cada amostra foram realizados 3 ensaios seguidos, aumentando o tempo de OCP objetivando determinar a resistência à corrosão em relação ao tempo de imersão.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA LINEAR

A carga crítica é utilizada para estimar a adesão entre o revestimento e o substrato, conforme proposto por JACOBSSON *et al*, 1996.

As Figuras 42 e 43 apresentam as curvas com os valores da carga normal média versus distância média do risco para as amostras de aço carbono e inoxidável revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente.

Como pode ser observado nas figuras, o comprimento dos riscos de todas as amostras de ambos os aços revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi de 5 mm e a carga normal cresce com o aumento da distância até o comprimento, podendo apresentar ou não o rompimento do revestimento atingindo o substrato. Para o aço A36, a amostra TC apresentou a menor faixa de carga normal, 1 a 4 N, sendo a única com o rompimento do filme nas condições utilizadas com carga crítica de 3 N. As amostras contendo o aditivo apresentaram carga normal inicial de 2 N e final de aproximadamente 8 N para 0,5PV e de 6 N para 1PV e 2,5PV. Para o aço 304, o range de carga utilizada foram similares, sendo a carga inicial de 2 N e final de 6 N para as amostras de TC e 2,5PV e de 7 N para as amostras de 0,5 PV e 1 PV. Neste caso, as amostras TC, 0,5PV e 1PV apresentaram o rompimento do revestimento atingindo o substrato nas condições utilizadas com cargas críticas aproximadas de 5,5, 5 e 2,5 N, respectivamente.

As tabelas 3 e 4 apresentam os dados da faixa de carga utilizada para o ensaio do risco com 5 mm de comprimento para os aços A36 e 304, respectivamente, obtidas a partir das Figuras 42 e 43.

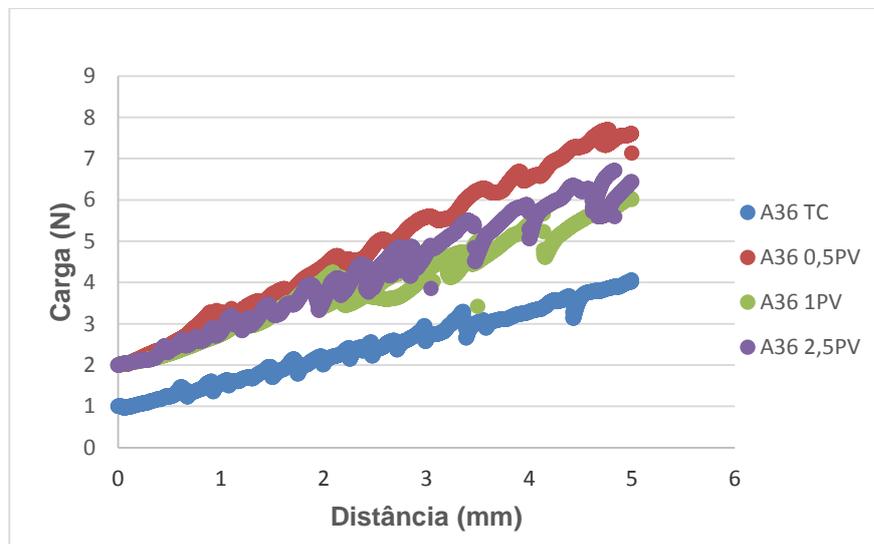


Figura 42 – Curva carga versus distância para as amostras de aço carbono revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

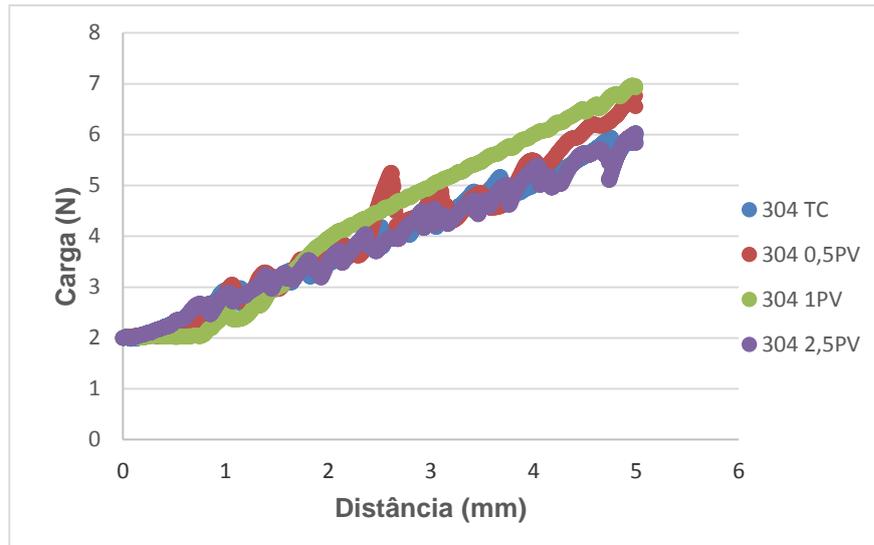


Figura 43 – Curva carga versus distância para as amostras de aço inoxidável revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabela 3 – Faixa de carga utilizada para as amostras de aço carbono revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Amostra	Faixa de Carga (N)
TC	1 a 4
0,50%	2 a 8
1%	2 a 6
2,50%	2 a 6

Tabela 4 – Faixa de carga utilizada para as amostras de aço inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE.

Amostra	Faixa de Carga (N)
TC	2 a 6
0,50%	2 a 7
1%	2 a 7
2,50%	2 a 6

As Figuras 44 e 45 apresentam as curvas com os valores da carga normal média versus distância média do risco para as amostras de aço carbono e inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE, respectivamente.

O comprimento dos riscos de todas as amostras de ambos os aços revestidas com PANI/GRAFITE foi de 5 mm como pode ser observado na figura e a carga normal cresce com o aumento da distância até o comprimento, podendo apresentar ou não o rompimento do

revestimento atingindo o substrato. Para o aço A36, a amostra TC apresentou a menor faixa de carga normal, 1 a 4 N, e as amostras contendo o aditivo apresentaram comportamento similar com carga normal de 2 a 6 N. Todas as amostras apresentaram rompimento do filme atingindo o substrato nas condições utilizadas, sendo as cargas críticas de aproximadamente 3, 2,5, 2,5 e 3 para TC, 0,5PV, 1PV e 2,5PV, aproximadamente. Para o aço 304, o range de carga utilizada foi de 2 a 6 N para todas as amostras, apresentando o rompimento do filme com cargas críticas de aproximadamente 5,55, 2,6, 3 e 2,5 para TC, 0,5PV, 1PV E 2,5PV, respectivamente.

As tabelas 5 e 6 apresentam os dados da faixa de carga utilizada para o ensaio do risco com 5 mm de comprimento para os aços A36 e 304, respectivamente, obtidas a partir das Figuras 44 e 45.

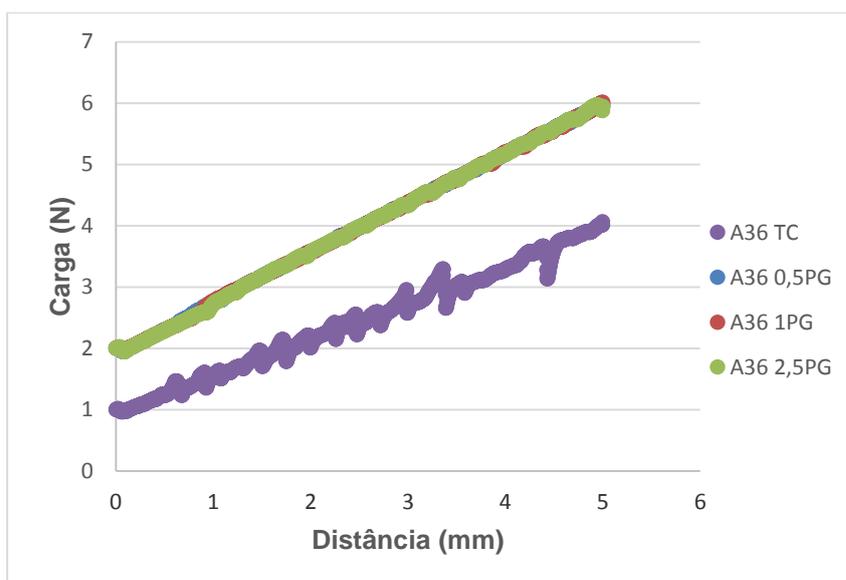


Figura 44 – Curva Carga versus distância para as amostras de aço carbono revestidas com PANI/GRAFITE.

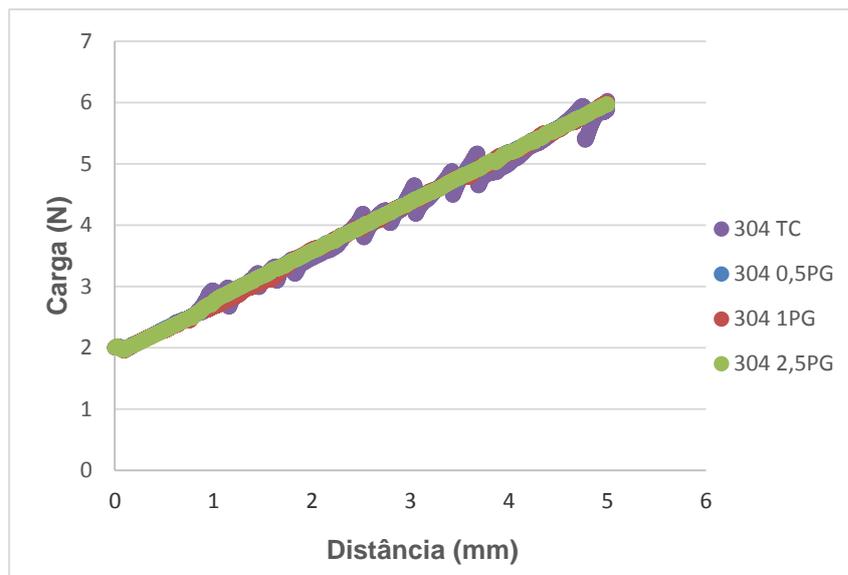


Figura 45 – Curva carga versus distância para as amostras de aço inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE.

Tabela 5 – Faixa de carga utilizada para as amostras de aço A36 revestidas com PANI/GRAFITE.

Amostra	Faixa de Carga (N)
TC	1 a 4
0,50%	2 a 6
1%	2 a 6
2,50%	2 a 6

Tabela 6 - Faixa de carga utilizada para as amostras de aço 304 revestidas com PANI/GRAFITE.

Amostra	Faixa de Carga (N)
TC	1 a 6
0,50%	2 a 6
1%	2 a 6
2,50%	2 a 6

As tabelas 7 e 8 apresentam os valores da profundidade atingida para cada amostra na faixa de carga utilizada para as amostras revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE, respectivamente.

Tabela 7 – Profundidade das amostras revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Amostra	Profundidade (µm)	
	A36	304
TC	170,00	202,81
0,5PV	262,32	229,73
1PV	148,77	142,42
2,5PV	250,28	239,38

Tabela 8 – Profundidade das amostras revestidas com PANI/GRAFITE.

Amostra	Profundidade (µm)	
	A36	304
TC	170,00	202,81
0,5PV	101,41	123,34
1PV	104,23	209,17
2,5PV	90,47	106,32

A partir dos valores apresentados nas tabelas 7 e 8, a profundidade de cada revestimento foi normalizada com a menor carga normal que apresentou rompimento. A amostra de aço carbono TC apresentou menor carga, aproximadamente 3 N, em comparação com as revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para o aço 304 a amostra 1PV apresentou a menor carga, aproximadamente 2 N. A Figura 46 apresenta a relação carga média pela profundidade média tomando como a base as menores cargas mencionadas para o aço carbono e inoxidável. Pode ser observado que tanto para o aço carbono quanto para o aço inoxidável os valores da relação carga/profundidade foram semelhantes. Assim, pode-se afirmar que a adição de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em todas as proporções para o A36 forneceu uma melhor resistência e melhor adesão ao substrato, confirmando o que foi mencionado anteriormente, na qual a amostra TC foi a única que apresentou o rompimento do filme. Para o aço 304 revestido com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode-se afirmar que a amostra 2,5PV não apresentou o rompimento do filme e a adição desta proporção do aditivo apresentou melhor adesão revestimento/substrato.

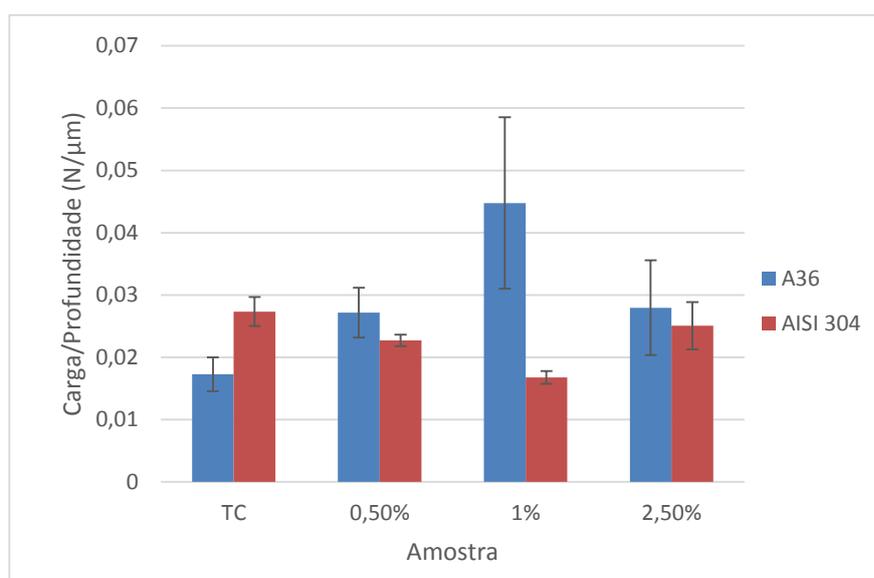


Figura 46 – Valores de carga pela profundidade das amostras revestidas com diferentes proporções de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Para as amostras de aço A36 revestidas com PANI/GRAFITE 0,5PG e 1PG apresentaram a mesma e menor carga de rompimento, aproximadamente 2,5 N. Para o aço 304 a amostra 2,5PG apresentou a menor carga, aproximadamente 2,5 N. A Figura 47 apresenta a relação carga média pela profundidade média tomando como a base as menores cargas mencionadas para o aço carbono e inoxidável. Neste caso também foi observado valores próximos da relação carga/profundidade tanto para as amostras de aço carbono quanto para de inoxidável indicando que as condições foram padronizadas e podem ser comparadas entre si. Logo, pode-se afirmar que todas as amostras dos dois aços revestidas com PANI/GRAFITE apresentaram o rompimento do filme e a utilização deste aditivo não melhorou a adesão revestimento/substrato. Assim, a adição do nanocompósito PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi mais eficiente proporcionando melhor adesão ao substrato.

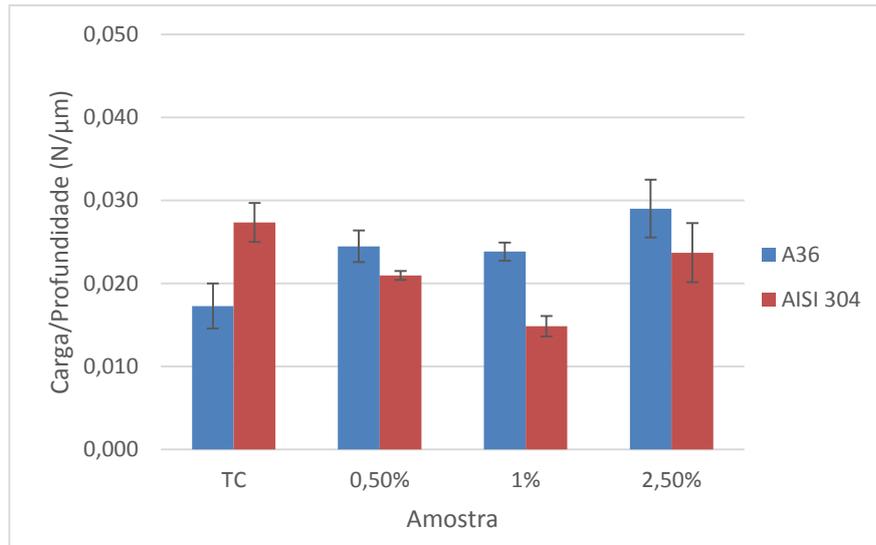


Figura 47 – Valores de carga pela profundidade para as amostras revestidas com diferentes proporções de PANI/GRAFITE.

Através do que foi apresentado na metodologia para realização dos ensaios de esclerometria utilizando uma ferramenta de corte de carboneto de tungstênio, a dureza ao risco para os aço A36 e AISI 304 foi calculada conforme a equação 20 e os seus valores médios para as amostras revestidas com tintas aditivadas de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estão apresentados no gráfico da Figura 48.

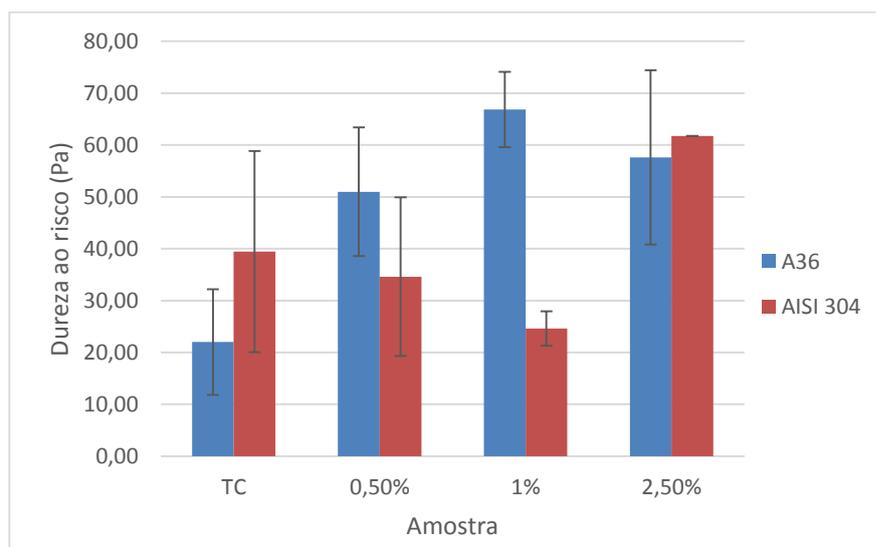


Figura 48 – Dureza ao risco (H<sub>s</sub>) em função da tinta aditivada com diferentes proporções de Pani/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no substrato A36 e 304.

O aço carbono revestido com TC apresentou o menor valor de dureza ao risco podendo ser explicado por ser o único com ruptura do filme, enquanto que a amostra revestida com 1PV apresentaram maiores valores. Esses valores da dureza ao risco confirma o que foi apresentado anteriormente, no qual os revestimentos aditivados não romperam e o substrato não foi atingido. O comportamento mostra que a utilização de aditivo melhora a aderência ao substrato e a proteção ao desgaste. A amostra 2.5PV apresentou dureza ao risco menor que a de 1PV, isso pode indicar que existe um ponto ótimo da quantidade de aditivo que confere uma boa aderência da tinta ou que a maior porcentagem de aditivo apresenta uma camada menos homogênea e mais porosa, diminuindo a adesão.

No caso do aço AISI 304, a amostra contendo 2,5PV apresentou maior valor de dureza ao risco, podendo ser explicado pelo filme não ter rompido. Já as amostras de TC, 0,5PV e 1PV apresentaram rompimento do filme, caracterizando baixa adesão ao substrato, sendo observado valores de dureza ao risco relativamente próximas e pequenas em relação a amostra 2,5%. O comportamento da dureza ao risco apresentado pelo mesmo aditivo nas amostras de A36 e 304 foram divergentes. No aço carbono, a amostra contendo 1% do aditivo apresentou melhor resistência ao risco, enquanto no aço inoxidável a amostra contendo 2,5%.

A Figura 49 apresenta os dados da dureza ao risco das amostras do aço A36 e 304 revestidos com aditivos de PANI/GRAFITE.

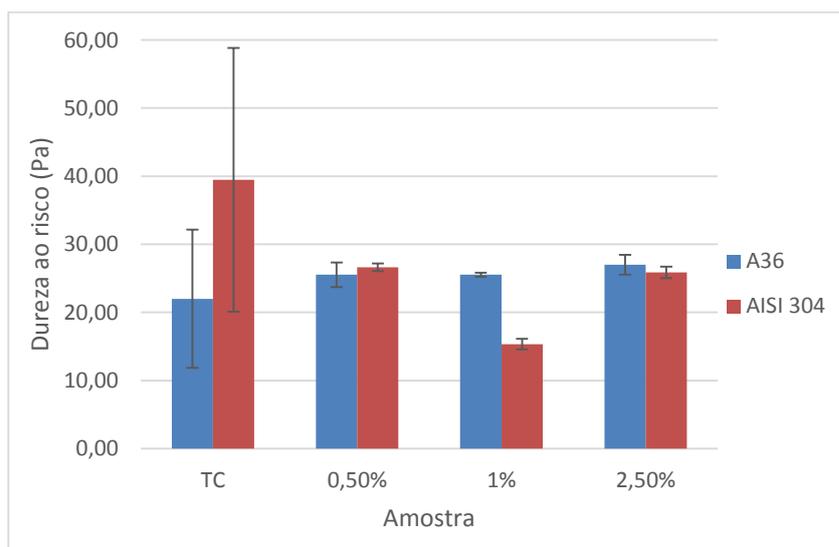


Figura 49 – Dureza ao risco ( $H_s$ ) em função da tinta aditivada com diferentes proporções de Pani/GRAFITE no substrato A36 e 304.

Para o aço A36 foi possível observar que mesmo com todas as amostras apresentando a ruptura do filme, a utilização do aditivo à tinta comercial aumenta a resistência ao risco. Os valores da dureza ao risco para 0,5PG, 1PG e 2,5PG foram similares, porém este último apresentou um valor um pouco maior. Assim, o aumento da porcentagem do aditivo conferiu maior resistência ao riscamento.

Para o aço AISI 304, a dureza ao risco da amostra com TC apresentou o maior valor dentre as amostras contendo o aditivo. Neste caso, a utilização do aditivo não melhorou a adesão ao substrato e a resistência ao desgaste.

Comparando os dois aditivos, foi observado que PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou maior dureza ao risco para ambos os aços, conferindo assim, melhor proteção ao riscamento.

Para as análises dos micromecanismos de desgaste foram realizadas as medidas da área do risco e as áreas do material deslocadas para a lateral do risco para o cálculo do fator fab, equação 21. A Figura 50 apresenta os valores médios de fab para amostras revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dos aços A36 e AISI 314.

Todas as amostras de aço A36 e 304 apresentaram os fatores fab próximos de 1, o que significa dizer que as áreas deslocadas foram pequenas e a maioria do material foi retirado por microcorte. Assim, a perda de material foi proporcional ao volume do risco produzido na superfície. Além disso, não se verifica uma variação acentuada comparando a TC com o aumento da quantidade de aditivo, o que indica que o aditivo, até uma proporção de 2,5% não modifica o mecanismo de desgaste da tinta.

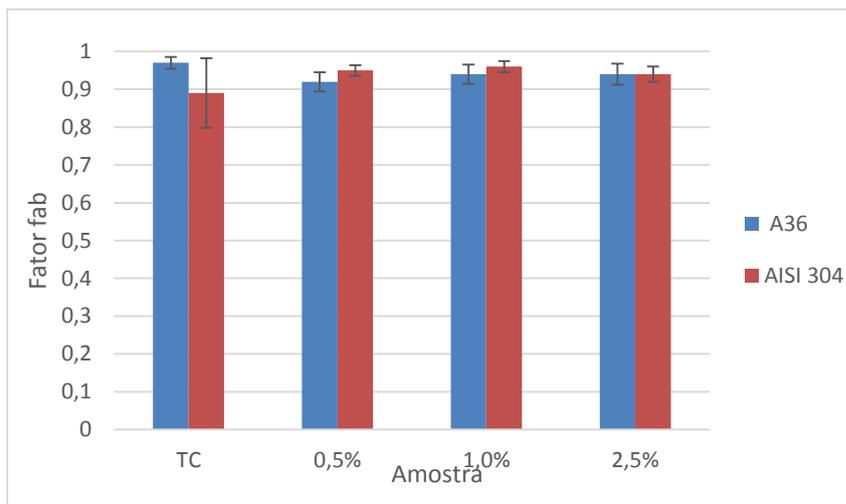


Figura 50 – Fator fab para as amostras dos aços A36 e AISI 304 revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A Figura 51 apresentam os valores médios de fab para amostras dos aços A36 e AISI 314 para tinta comercial e diferentes porcentagens do aditivo PANI/GRAFITE.

Foi possível observar que para todas amostras do aço carbono (A36) e aço inoxidável (304) os fatores fab foram próximos de 1, como aconteceu para o aditivo PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Assim, ambos apresentaram o mesmo comportamento, indicando o microcorte como mecanismo de desgaste. Além disso, não se verifica uma variação acentuada comparando a tinta comercial (TC) com o aumento da quantidade de aditivo, o que indica que o aditivo, até uma proporção de 2,5% não modifica o mecanismo de desgaste da tinta.

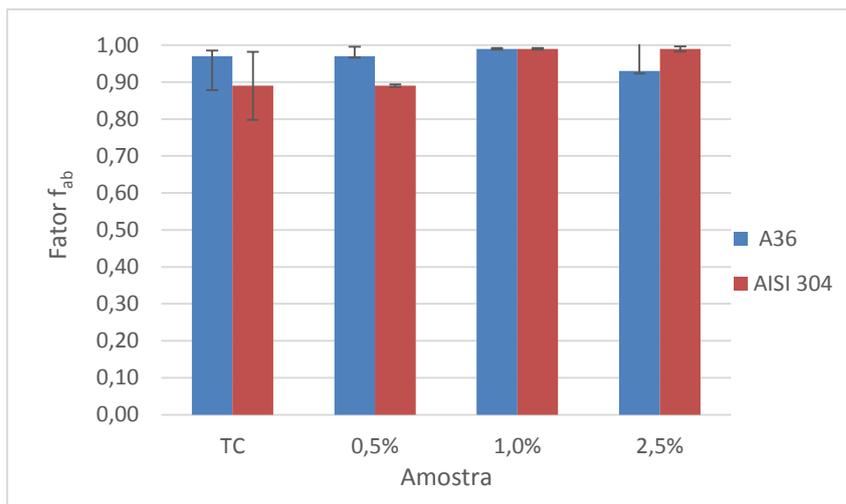


Figura 51 – Fator fab para cada as amostras dos aços A36 e AISI 304 revestidas com PANI/GRAFITE.

As Figuras 52 e 53 apresentam os dados do grau de penetração médio das amostras de aços A36 e 304 revestidas com tintas aditivadas de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE, respectivamente. De acordo com HOKKIRIGAWA e KATO, 1988, como o valor do grau de penetração para todas as amostras é maior do que 0,35, conclui-se pela predominância do micromecanismo de desgaste de microcorte, estando de acordo com os micromecanismos de desgaste avaliados pelo fato fab.

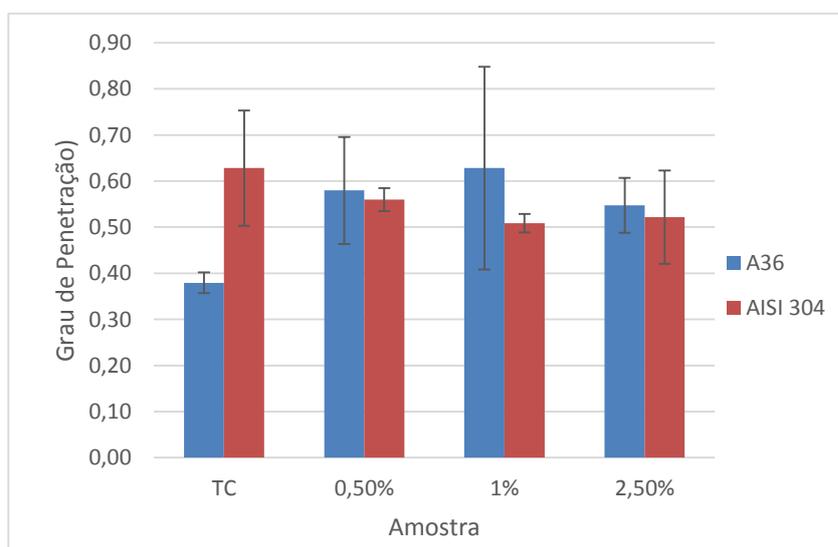


Figura 52 – Grau de penetração para amostras de aço carbono e inoxidável revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

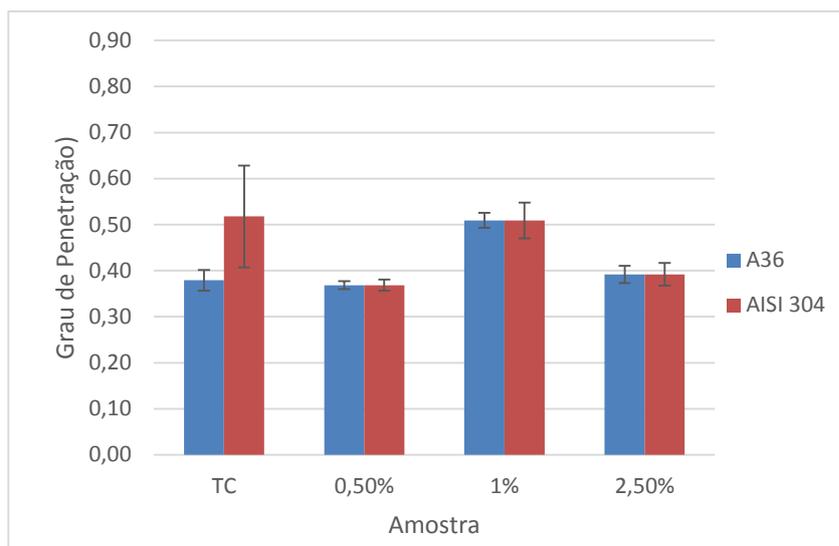


Figura 53 – Grau de penetração para amostras do aço carbono e inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE

As porcentagens de elasticidade, plasticidade e ruptura das amostras de tinta comercial (TC) e das tintas aditivadas com 0,5, 1 e 2,5 % de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os aços A36 e 304, foram determinadas conforme as equações 23, 24 e 25. As Figuras 54 e 55 mostram os resultados para o aço A36 e aço AISI 304, respectivamente, na variação de elasticidade, ruptura e plasticidade com a adição desses aditivos nas respectivas proporções.

Para o aço carbono foi observado que o aumento na proporção do aditivo na tinta muda significativamente os valores dos parâmetros, na qual a contribuição elástica e de ruptura diminui, enquanto a plástica aumenta com o aumento da quantidade do aditivo, sendo o último com pouca variação. No caso do aço 304, apresentou uma redução na contribuição elástica e frágil com uma variação muito pequena da contribuição plástica.

Foi observado para ambos os aços valores maiores na porcentagem de elasticidade, logo, apresentou uma recuperação do revestimento após o risco com uma pequena deformação residual já que foram observados valores baixos de contribuição plástica.

A porcentagem de ruptura esta ligada a fragilidade do material. Quanto mais frágil ele for, maior a chance do revestimento sofrer a fratura. Esses revestimentos são dúcteis e ocorreu o arrancamento do filme devido a maior agressividade da ferramenta de corte em relação ao indentador Rockwell C. Esse arrancamento pode estar relacionado com a ruptura, por isso, os valores de ruptura foram pequenos comparados a % elasticidade. Para o aço A36, a amostra TC

apresentou uma porcentagem de ruptura maior em relação as demais e para o aço 304, a amostra contendo 2,5% apresentou menor porcentagem de ruptura em relação as outras amostras, aproximadamente 10%. Esse comportamento dos dois aços está de acordo com o que foi observado na carga crítica, onde no caso do aço carbono ocorreu o rompimento do revestimento apenas na amostra TC, e no inoxidável o rompimento ocorreu nas amostras TC, 0,5 e 1%. Isso confirma que a adição do aditivo PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melhora a propriedade de adesão revestimento/substrato sendo mais eficaz no caso do 304, em maiores proporções (2,5%).

Esse comportamento da maior porcentagem de elasticidade e menor ruptura e plasticidade apresentado por todas as amostras também foi observado por Krupicka et al. (2002) em seus ensaios com aço galvanizado revestidos com polímero e por Barletta, et al. (2012) em seu ensaio com aço 304 revestido com epoxi-poliéster em pó.

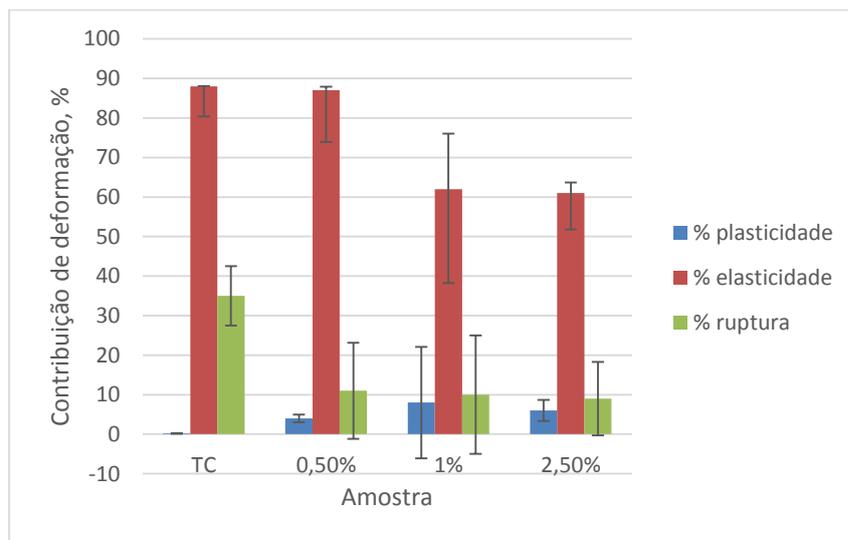


Figura 54 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com Pani/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pintadas sobre superfície de aço carbono (A36).

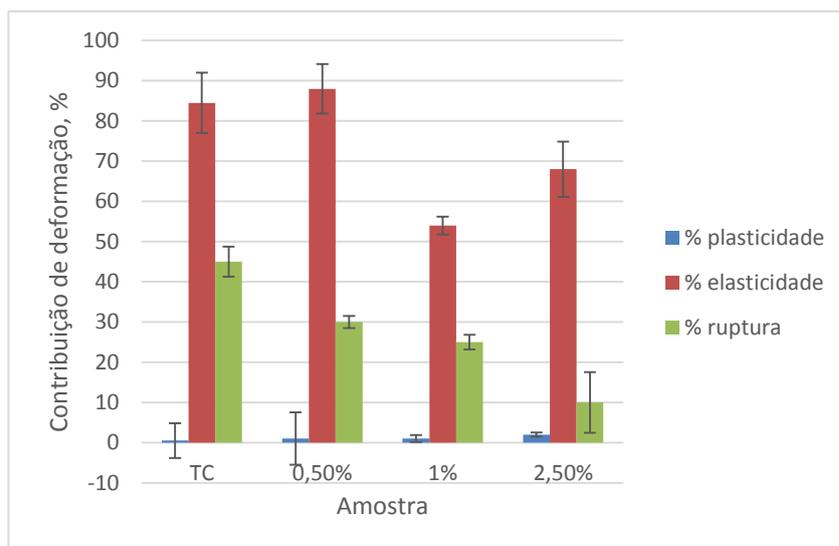


Figura 55 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com Pani/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pintadas sobre superfície de aço 304.

As Figuras 56 e 57 mostram os resultados na variação de elasticidade, plasticidade e ruptura para os aços A36 e 304 aditivadas com 0,5, 1 e 2,5 % de PANI/GRAFITE, respectivamente. Sabe-se que todos os revestimentos contendo esse aditivo romperam.

Foi observado para o aço A36 uma diminuição da contribuição elástica, aumento da contribuição de ruptura e pouca variação na contribuição plástica com o aumento da quantidade do aditivo. Pode-se dizer que o aumento da quantidade de PANI/GRAFITE, diminui a ductilidade do revestimento, tornando-o mais frágil e com maior chance de ocorrer a fratura. A amostra TC apresentou menor porcentagem de ruptura, podendo ser explicado pela maior espessura do revestimento dentre as demais.

No caso do aço inoxidável (304), analisando tomando como base a amostra TC, apresentou o mesmo comportamento que o aço carbono. Esses resultados apresentados estão de acordo com os resultados apresentados anteriormente da carga crítica, onde todas amostras apresentaram o rompimento do revestimento, indicando que este aditivo de PANI/GRAFITE conferi uma maior fragilidade ao filme e facilita sua ruptura.

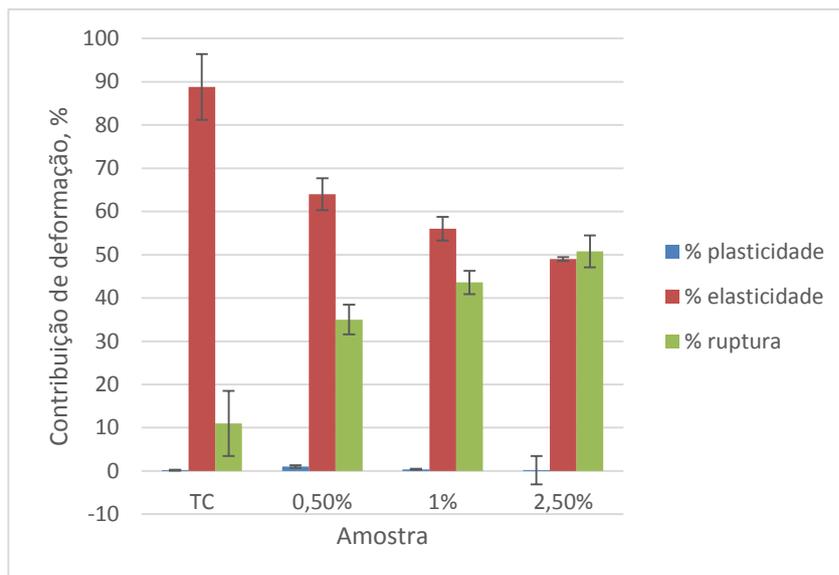


Figura 56 - Variação da contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com PANI/GRAFITE pintadas sobre superfície de aço A36.

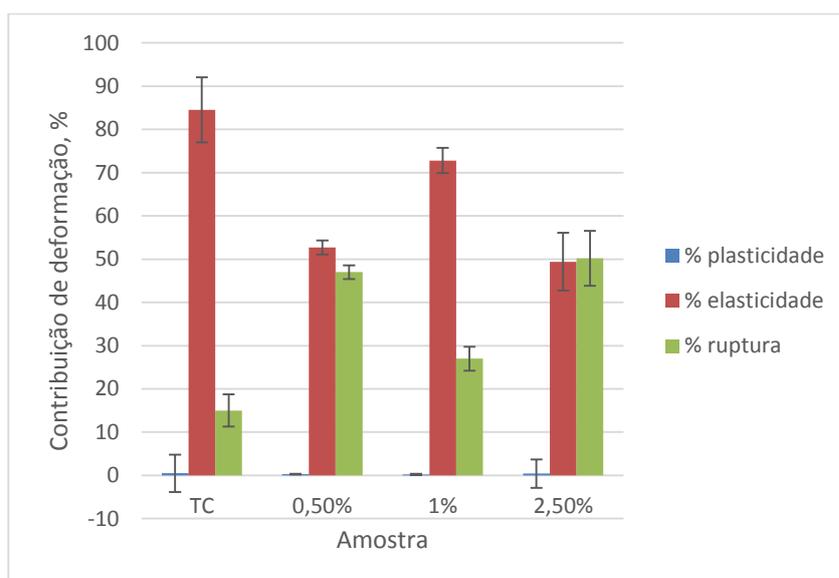


Figura 57 - Variação das contribuição de deformação plástica, elástica e ruptura das tintas aditivadas com PANI/GRAFITE pintadas sobre superfície de aço 304.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

O desempenho da proteção contra a corrosão da tinta pura e dos revestimentos de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE em proporções de 0,5 e 1% aplicados sobre o substrato de aço

carbono em solução de 1 M de HCl foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A evolução do comportamento das diversas formulações foi acompanhada ao longo de diferentes tempos de imersão.

As análises dos resultados experimentais foram feitas utilizando um modelo baseado em um circuito eletroquímico equivalente. A Figura 58 mostra o modelo adotado para amostras com revestimentos a base de polímeros condutores. Esse modelo foi proposto por Mostafaei; Nasirpouri (2005) que modelou com sucesso amostras de aço carbono revestida com epoxi nanocompósitos PANI/ZnO em solução de 3,5% NaCl. No trabalho deles, todas as curvas de Nyquist indicaram semicírculo achatado no qual representa uma capacitância não ideal definida como elemento de fase constante (CPE) no lugar da capacitância ideal.

$R_s$  é a resistência da solução,  $C_c$  a capacitância do revestimento,  $R_c$  a resistência do revestimento,  $C_{dl}$  a capacitância da dupla camada elétrica,  $R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga e  $Q$  o elemento de fase constante. Os valores de  $R_c$  e  $C_c$  indicam as propriedades de proteção de uma tinta, no qual quanto maior for a resistência do filme, menor será sua capacitância proporcionando maior proteção contra a corrosão (SATHIYANARAYANAN et al, 2005). No nosso trabalho, o sistema de estudo mostrou um desvio do comportamento ideal, assim, os CPE foram utilizados em vez das capacitâncias.

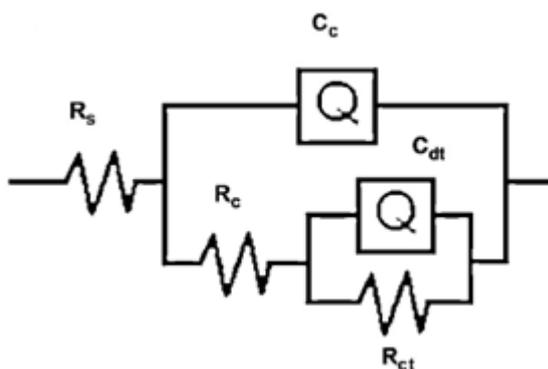


Figura 58 - Circuito eletroquímico equivalente utilizado para amostra contendo revestimentos condutores (MOSTAFAEI; NASIRPOURI, 2005).

A Figura 59 apresenta os diagramas de Nyquist para TC com o aumento do tempo de imersão. Os diagramas mostram que há apenas uma única região de resposta eletroquímica,

representada apenas por um único arco capacitivo. Tanguy et. al, 1987 atribuiu este comportamento capacitivo à interface dentro da camada polimérica onde os contra-íons estão em contato com o polímero. Em 1 hora de imersão foi observada impedância real,  $Z'$ , maior em relação aos menores tempos de imersão. Logo, a amostra imersa por menos tempo, apresentou uma maior resistência a corrosão, ocorrendo uma diminuição da proteção contra a corrosão com o aumento do tempo de imersão.

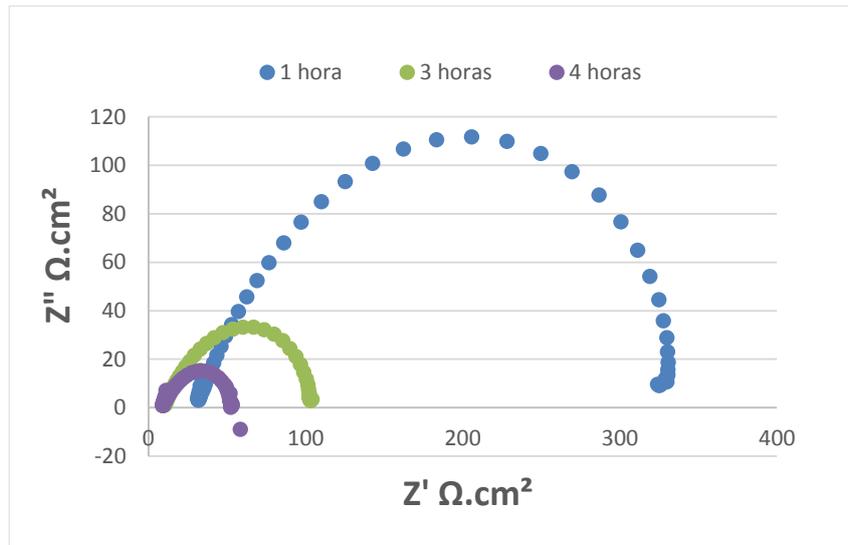
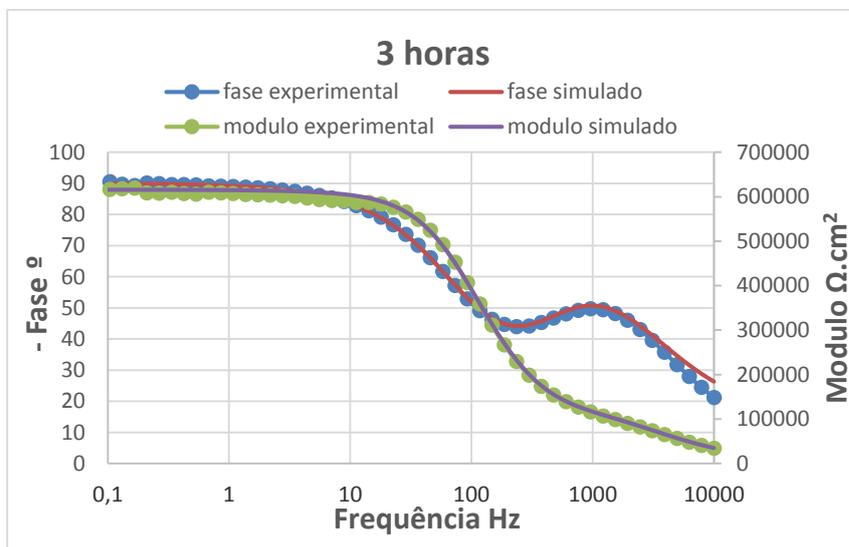
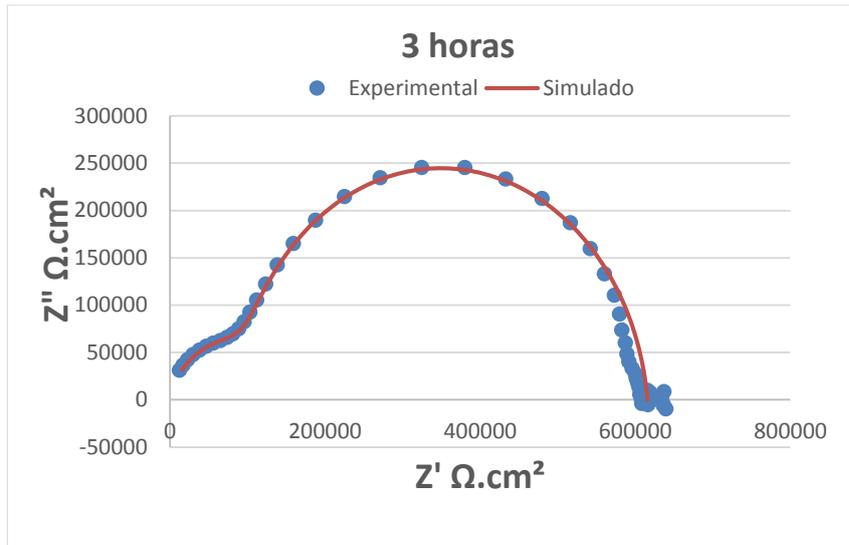


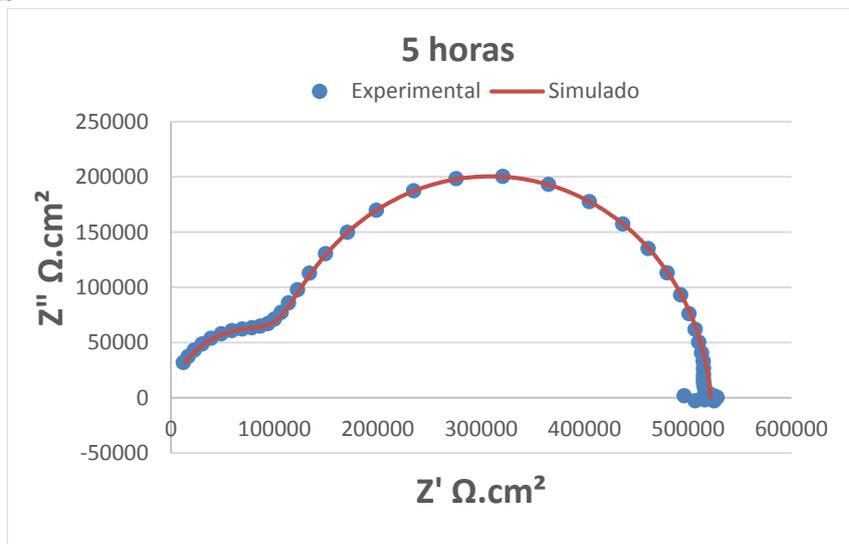
Figura 59 – Diagrama de Nyquist para amostra de aço carbono com tinta anticorrosiva pura.

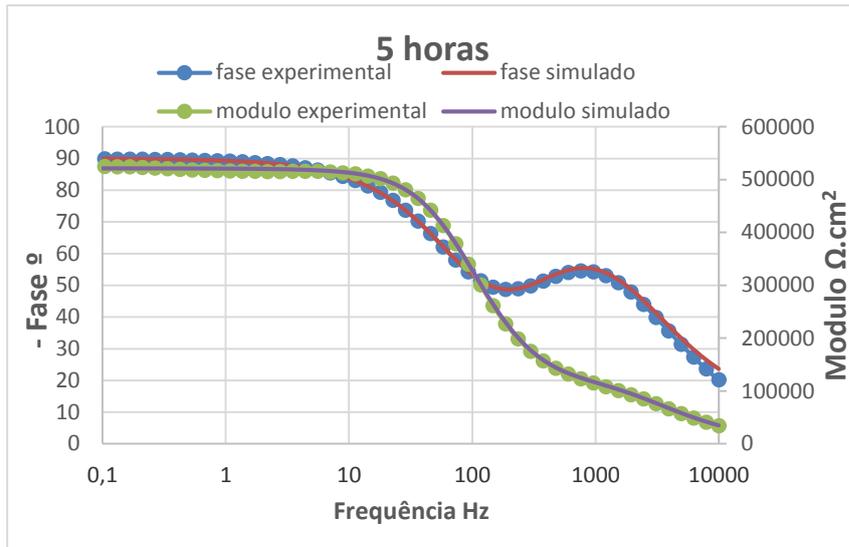
Na Figura 60 são apresentados respectivamente os diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode da amostra 0,5PV e as suas respectivas simulações a partir do circuito da Figura 58. Na Figura 61 é apresentada a comparação dos resultados na representação de Nyquist para as amostras do revestimento 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes tempos de imersão. Todas as curvas mostram dois semicírculos, um na faixa de alta frequência e um maior em baixas frequências, indicando dois processos, isto é, duas constantes de tempo.

a) 3 horas



b) 5 horas





c) 6 horas

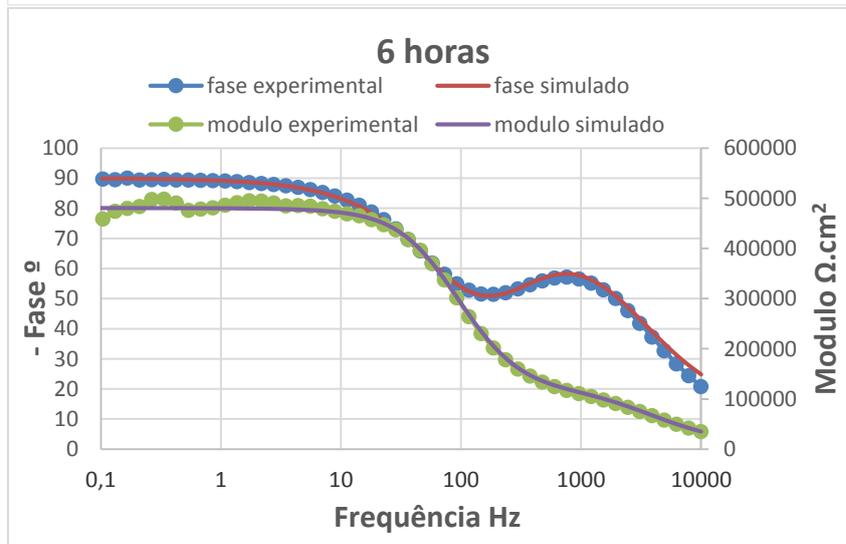
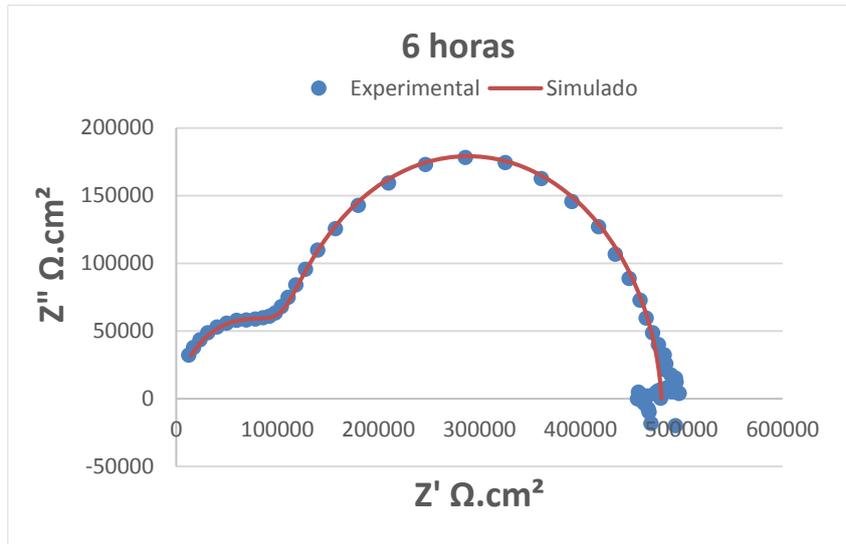


Figura 60 – Diagrama de Nyquist e os diagramas de Bode para a amostra com revestimento de 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes tempos de imersão a) 3 horas; b) 5 horas; c) 6 horas

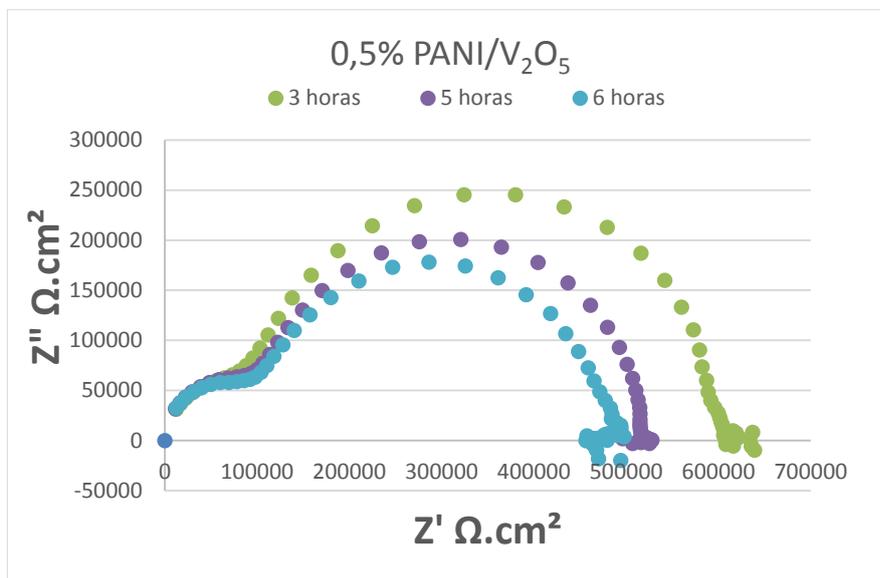


Figura 61 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes tempos de imersão.

Para altas frequências, o semicírculo está associado à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) para processos que ocorrem na base dos poros do revestimento. Em baixas frequências, o semicírculo está relacionado com a soma das resistências do filme polimérico e da camada do óxido poroso.  $C_{dl}$ , a capacitância da dupla-camada elétrica é formada devido a separação de carga na interface metal/eletrólito.  $C_c$  é a capacitância gerada desde a troca iônica para compensação de carga na interface polímero/eletrólito e da difusão de íons através dos poros do revestimento na interface metal/película de tinta.  $R_c$  pode estar atribuído à resistência elétrica devido à transferência iônica através dos poros do revestimento e normalmente diminui com o tempo de exposição em meios corrosivos devido à penetração do eletrólito através dos poros e defeitos do revestimento. Como foi dito anteriormente, no lugar das capacitâncias foram utilizados  $Q$ , elemento de fase constante (LI, et. al, 1997; OZYILMAZ, et al. 2004; MOSTAFAEI, 2014).

Analisando os gráficos de Nyquist, pode-se observar para baixas frequências que existe uma diferença em relação ao diâmetro dos semicírculos. Ao fazer a sobreposição dos 4 gráficos, como pode ser visto na Figura 61, constata-se que o valor da impedância real ( $z'$ )

diminui com o aumento do tempo. Logo, o nível de proteção segue o mesmo comportamento apresentado pelo valor da impedância.

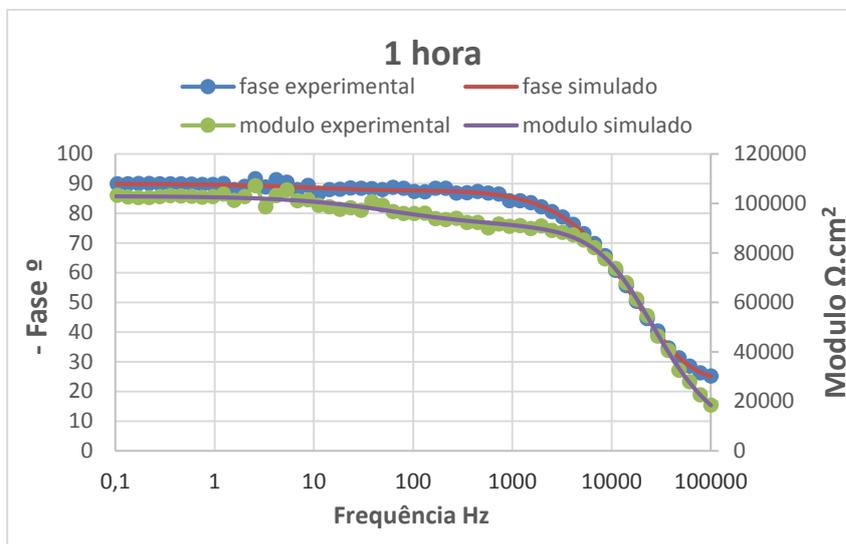
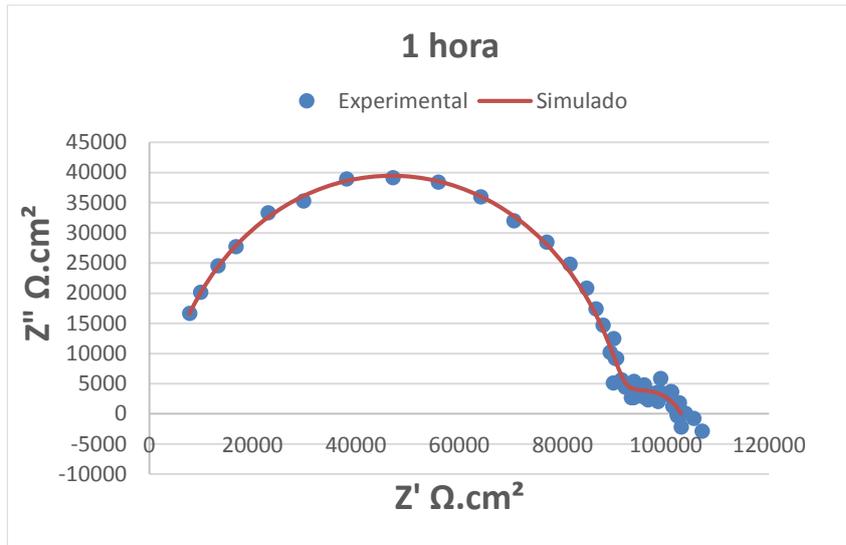
No entanto, comparando com o comportamento apresentado na Figura 59 (TC), observou-se que a adição de 0,5% de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na tinta pura, contribui para o aumento da propriedade de proteção contra a corrosão, devido ao processo de passivação provocado pelo polímero.

As variações das inclinações do ângulo de fase fornecem diferentes constantes de tempo, isto é, quantos processos estão ocorrendo na superfície. Foi observado através das representações de Bode, Figura 60, em regiões de baixas e altas frequências, a presença de dois processos. Estes são úteis para manter a eletroneutralidade do revestimento durante o sinal de perturbação, ou seja, a troca de ânions, mantem um equilíbrio elétrico. A região de alta frequência é um resultado do processo de troca de ânions na interface PANI/eletrólito, enquanto o processo detectado na região de baixa frequência é uma consequência do processo de troca de anions na camada de PANI. Pode-se observar uma mudança dos valores de fase na região de frequência de 100 a 1000 Hz. Foi observado um domo em altas frequências, aproximadamente em 1000 Hz, o que segundo Žic (2010) pode estar sob a influência de efeitos de impedâncias adicionais e de artefatos experimentais. Em seu trabalho ele avaliou a influência do aumento do número de ciclos de síntese de PANI por Espectroscopia de impedância eletroquímica e mostrou que quanto maior a espessura da camada de PANI no substrato, menor os valores do ângulo de fase a 1000 Hz. É interessante notar que na mesma frequência deste trabalho, a representação de Bode mostrou um decréscimo do ângulo de fase para menores tempos de imersão.

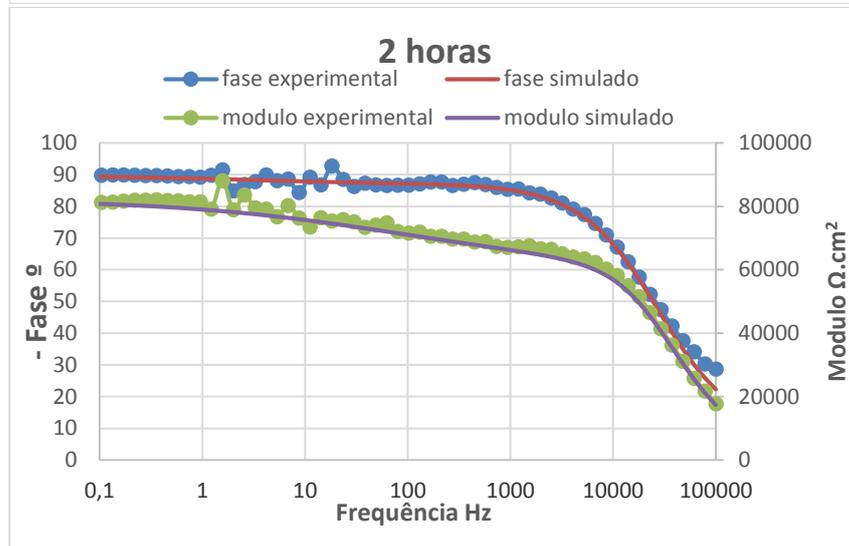
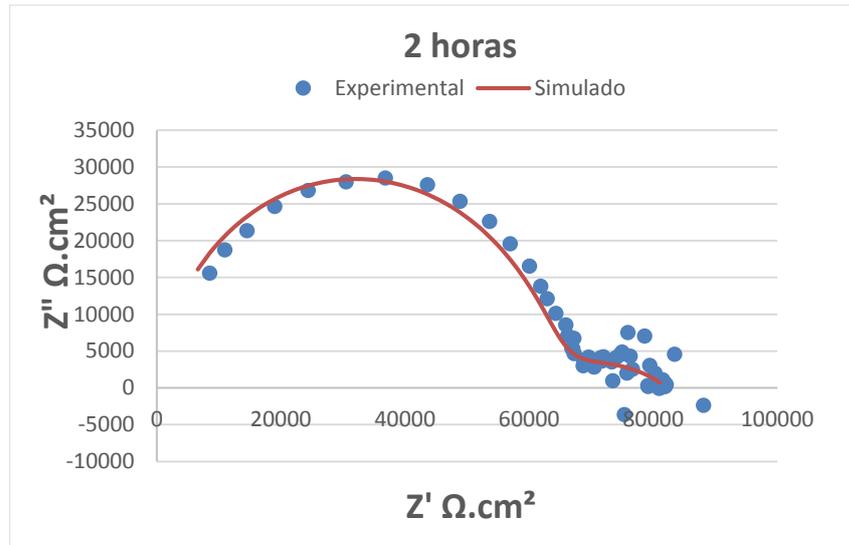
Em regiões de baixas frequências todas as amostras mostraram valores elevados de ângulo de fase ( $\sim -90^\circ$ ), o que segundo Žic (2010) representa o comportamento característico de PANI em regiões do potencial de corrente capacitiva.

Na Figura 62 são apresentados respectivamente os diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode experimentais e simulados, enquanto que a Figura 63 apresenta a comparação dos resultados na representação de Nyquist para as amostras do revestimento 1% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes tempos de imersão.

a) 1 hora



b) 2 horas



c) 4 horas

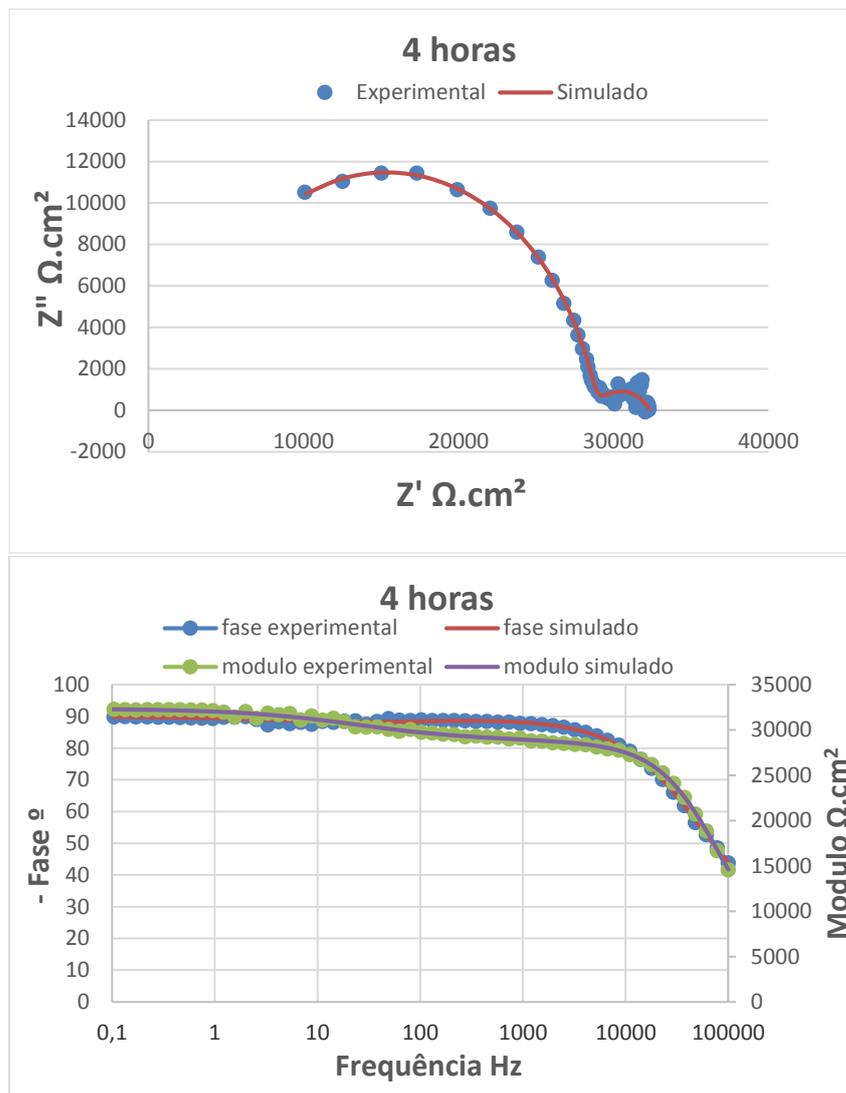


Figura 62 – Diagrama de Nyquist e diagrama de Bode para a amostra com revestimento de 1% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes tempos de imersão a) 1 hora; b) 2 horas; c) 4 horas;

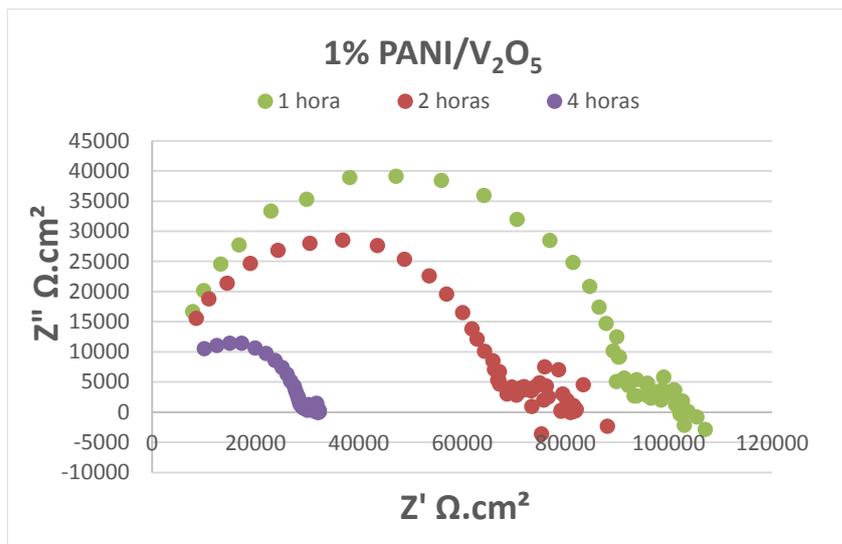


Figura 63 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 1% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes tempos de imersão.

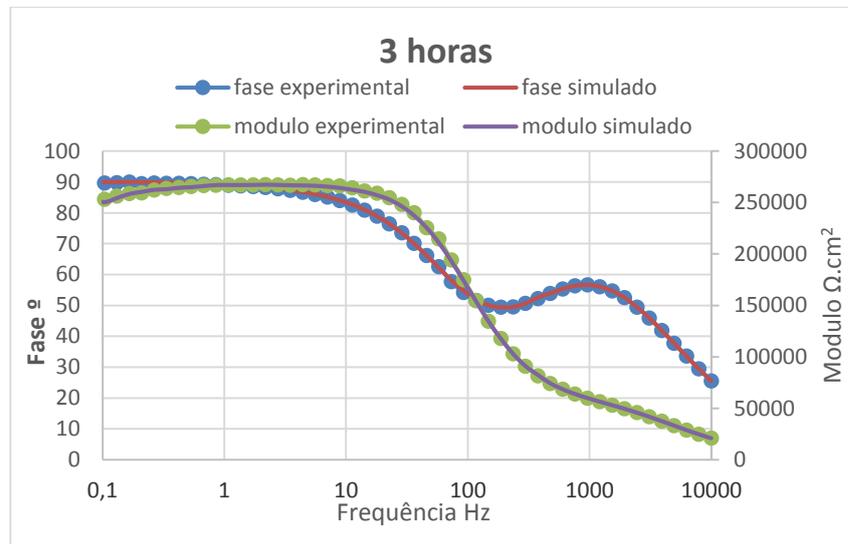
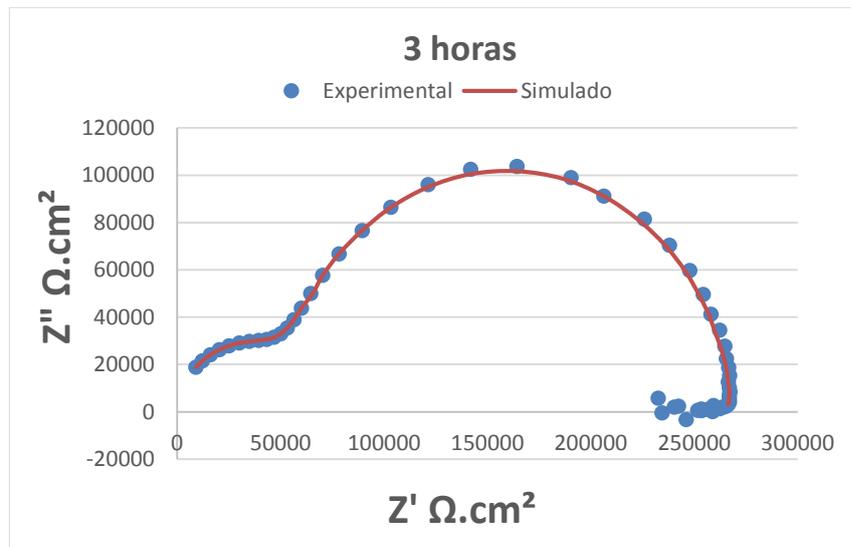
A partir dos diagramas de Nyquist, foi observado que com o aumento do tempo de imersão ocorre uma redução no valor da impedância, assim, apresenta uma maior proteção para tempos menores. Os valores de impedância obtidos para essa amostra comparados com os resultados da TC, Figura 59, foram maiores em qualquer tempo. Assim, a adição de 1% deste aditivo melhora a propriedade de proteção contra a corrosão.

O comportamento apresentado pelas amostras 1PV foram os mesmos apresentados pelas amostras de 0,5PV com dois arcos capacitivos, porém o arco capacitivo em baixas frequências de 1PV foram pequenos e como este arco esta relacionado com o processo que ocorre no polímero, pode-se dizer que a resistência do filme polimérico é pequeno. A magnitude dos valores foram maiores para 0,5PV, assim, o aumento da proporção do aditivo reduz o efeito da propriedade protetora.

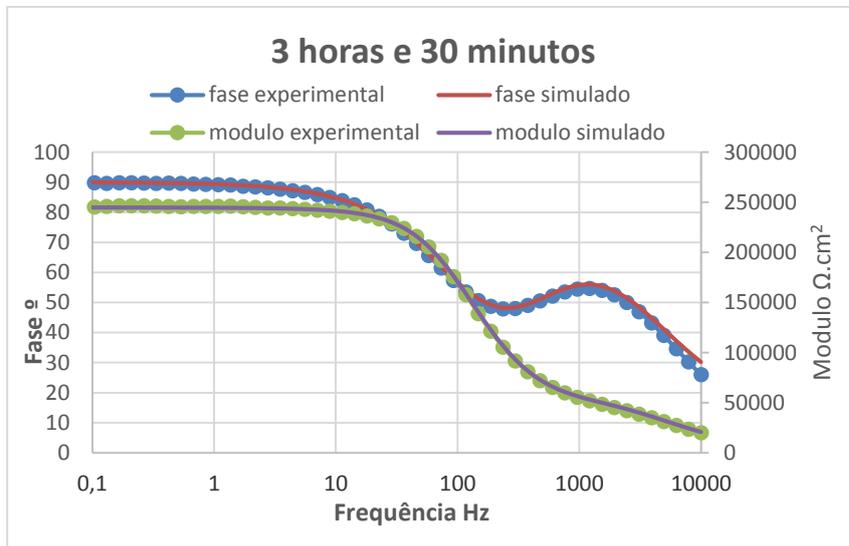
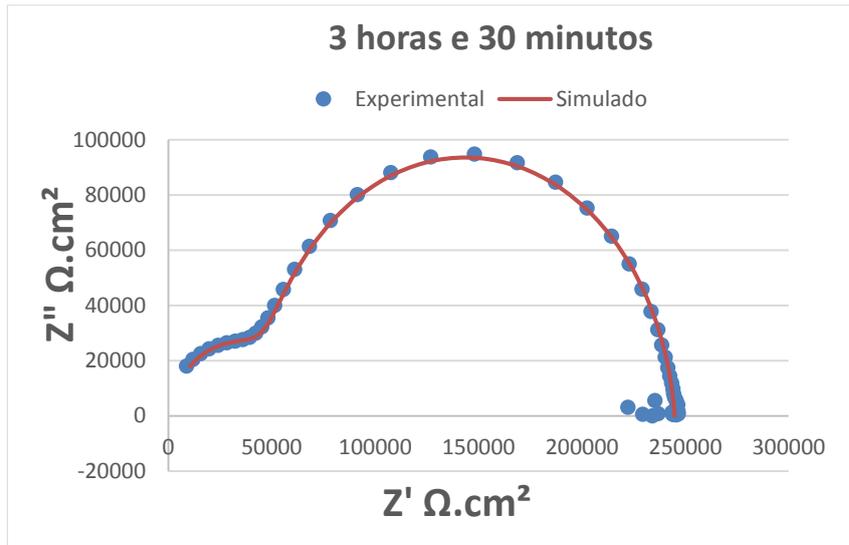
As representações de Bode para as amostras 1PV não apresentaram o mesmo comportamento que as amostras de 0,5PV em altas frequências. Pode-se observar que o domo não é evidenciado com o aumento da quantidade do aditivo. Logo, com o aumento da proporção do aditivo, não se consegue observar a interação dos ânions revestimento/eletrolito, já que o processo é rápido em altas frequências. Em baixas frequências apresentou ângulo de fase de  $\sim -90^\circ$  para todas as amostras. (ŽIC, 2009).

Na Figuras 64 são apresentados os diagramas de Nyquist experimentais e simulados, enquanto que a Figura 65 apresenta a comparação dos resultados na representação de Nyquist para as amostras do revestimento 0,5% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão. Nota-se que os diagramas apresentaram um comportamento semelhante ao do revestimento contendo 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, no qual apresentam dois arcos capacitivos, um em altas frequências e outro a baixas frequências.

a) 3 horas



b) 3horas e 30 minutos



c) 5 horas

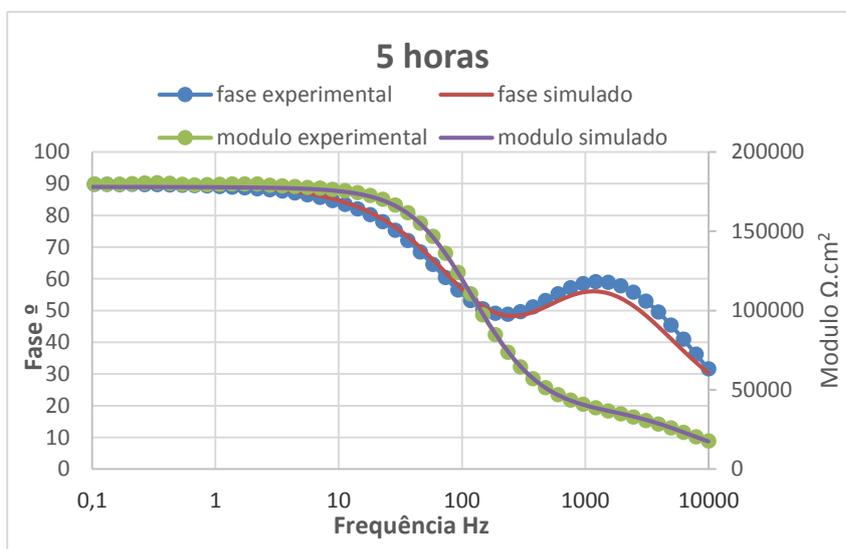
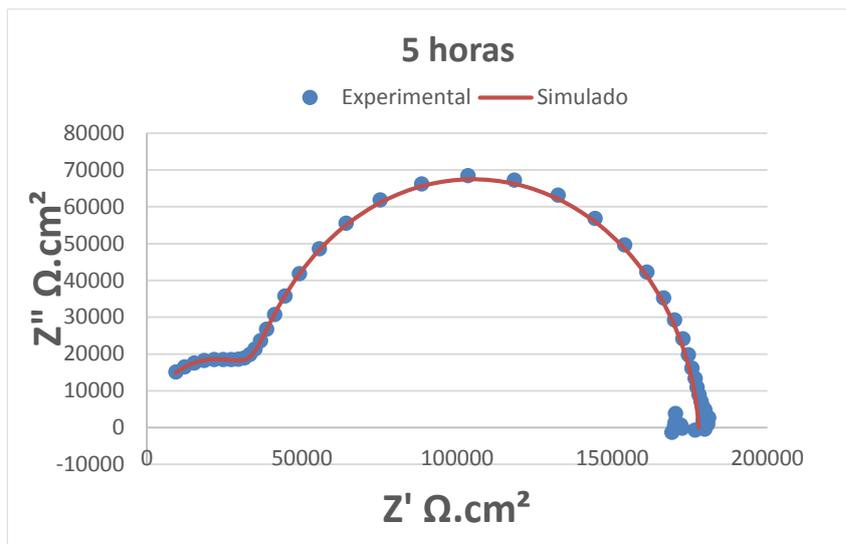


Figura 64 - Diagrama de Nyquist e diagrama de Bode para a amostra com revestimento de 0,5% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão a) 3 horas; b) 3 horas e 30 minutos; c) 5 horas;

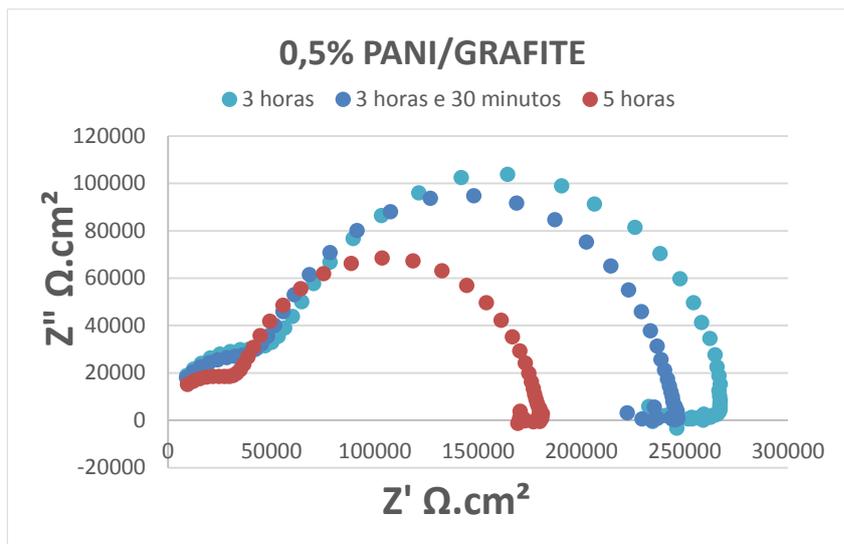


Figura 65 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 0,5% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão.

A partir da Figura 65 o gráfico de Nyquist para o revestimento de 0,5% PANI/GRAFITE apresentaram dois arcos capacitivos deprimidos/achados em alta e baixa frequência sendo explicados por um número de fenômenos dependendo da natureza do sistema. Isso pode ser atribuído a algumas propriedades do sistema que não são homogêneas, ou existe distribuição de valores da mesma característica em locais diferentes sobre a superfície do eletrodo (MOSTAFAEI; NASIRPOURI, 2005).

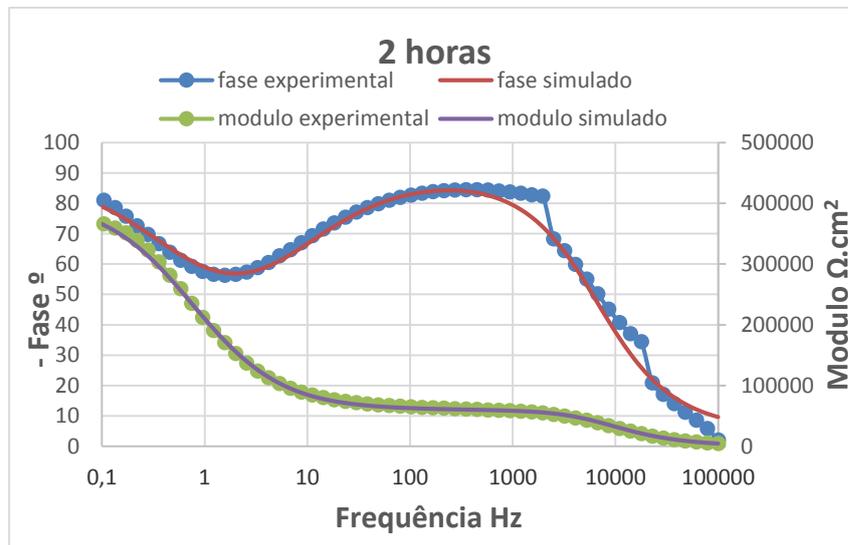
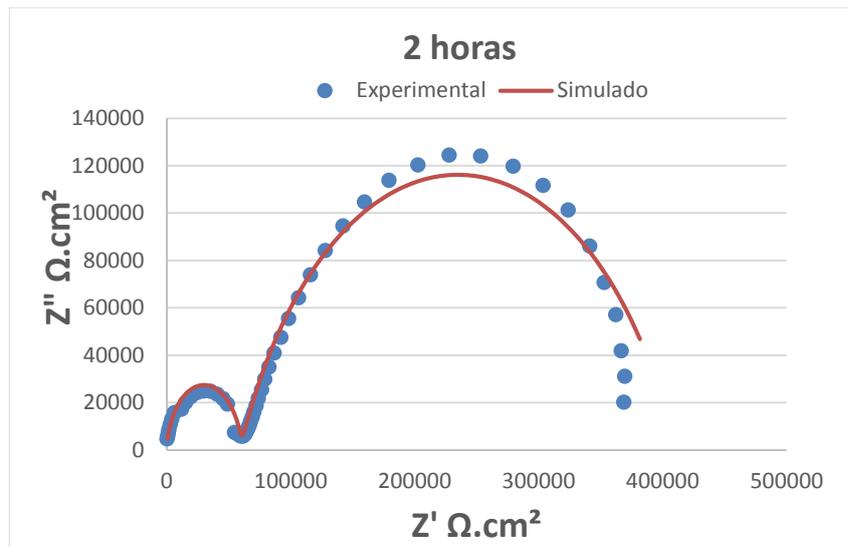
Foi observado uma diferença no diâmetro do semicírculo em baixas frequências, no qual há uma diminuição do valor de impedância real ( $Z'$ ) com o aumento do tempo de imersão, caracterizando uma redução da proteção com o tempo.

Comparando os resultados obtidos com os apresentados na Figura 59, nota-se que a adição de 0,5% de PANI/GRAFITE na tinta pura também apresentou uma melhor eficiência na proteção contra corrosão. Assim, a utilização dos aditivos melhora a propriedade da tinta anticorrosiva.

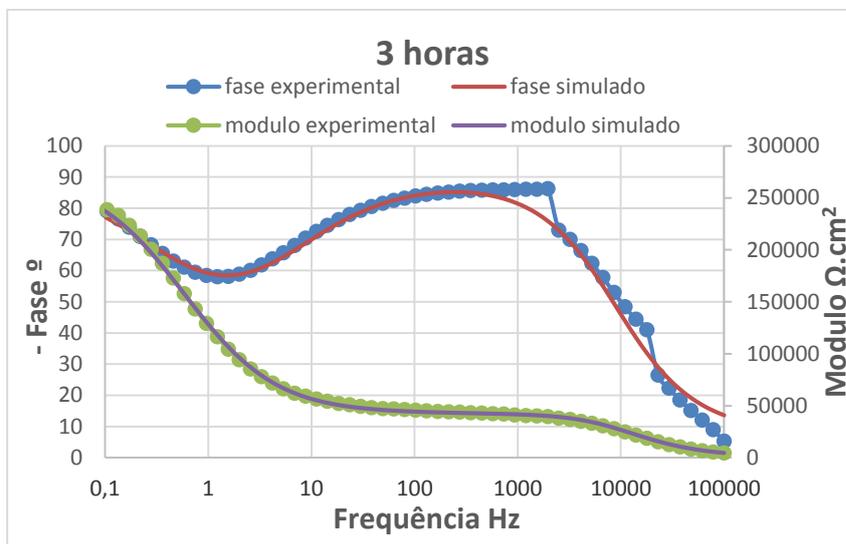
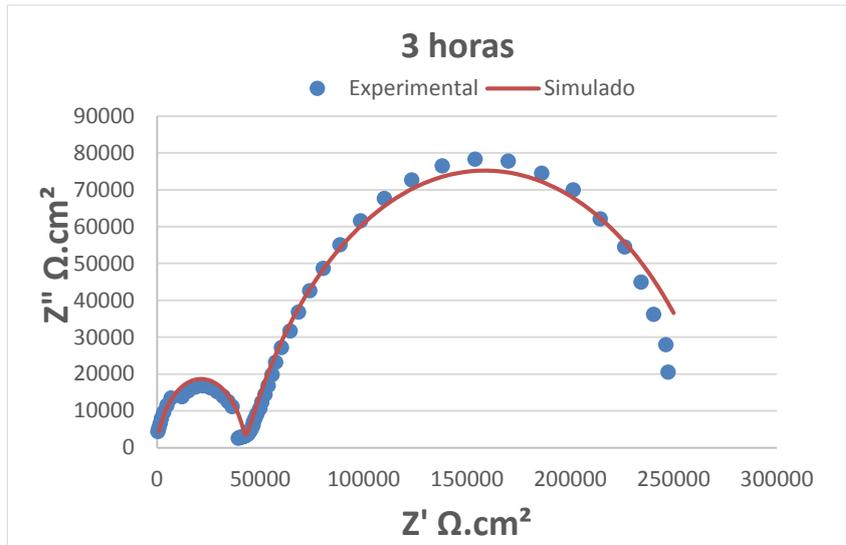
As representações de bode, Figura 64, para as amostras de 0,5PG mostraram o mesmo comportamento ao apresentado por 0,5PV, duas constantes de tempo. Para altas frequências tem-se o domo a aproximadamente em 1000 Hz. Para baixas frequências observou elevados valores de ângulos de fase  $\sim -90^\circ$ . Como foi dito, a 1000 Hz há um decréscimo do valor do ângulo de fase, sendo valores maiores com o aumento do tempo de imersão.

Na figura 66 são apresentados os diagramas de Nyquist experimentais e simulados, enquanto que a Figura 67 apresenta a comparação dos resultados na representação de Nyquist para as amostras do revestimento 1% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão. As curvas apresentam dois semicírculos, uma em altas frequências e outro em baixas frequências.

a) 2 horas



b) 3 horas



c) 4 horas

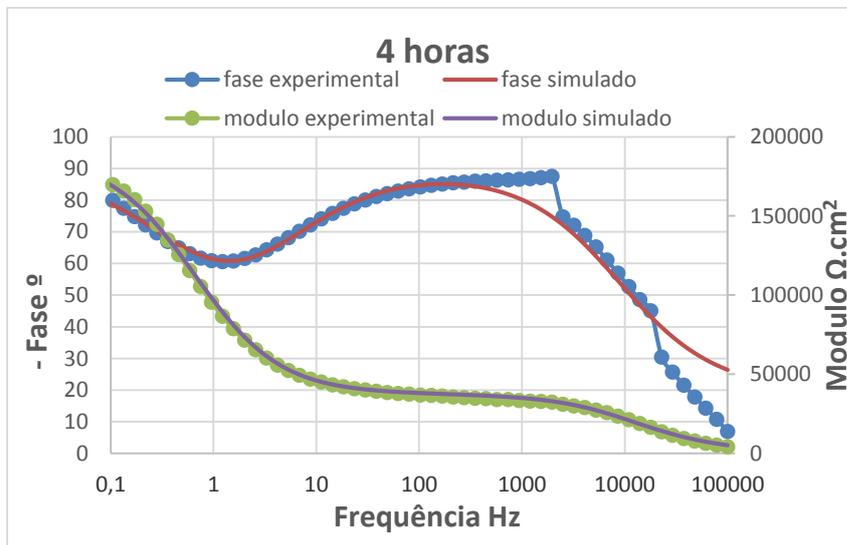
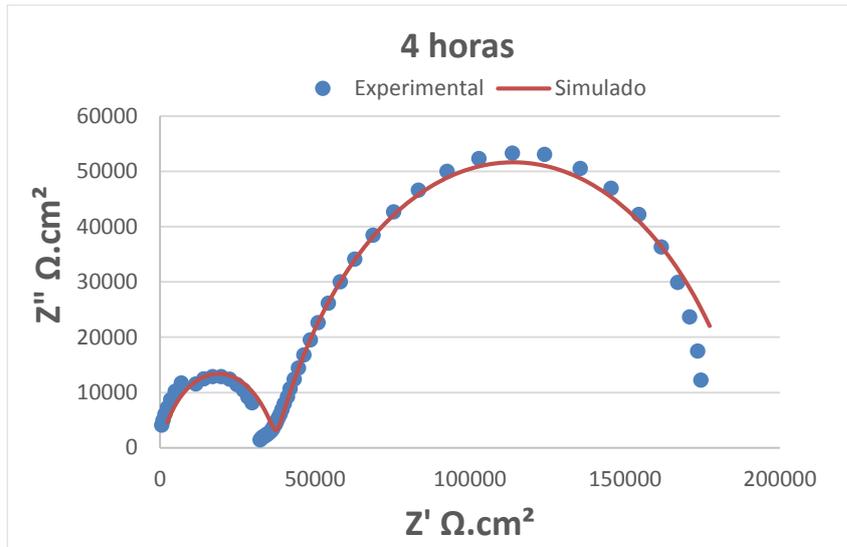


Figura 66 – Diagrama de Nyquist, experimental (pontos) e simulado (linha) para a amostra com revestimento de 1% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão a) 2 horas; b) 3 horas; c) 4 horas;

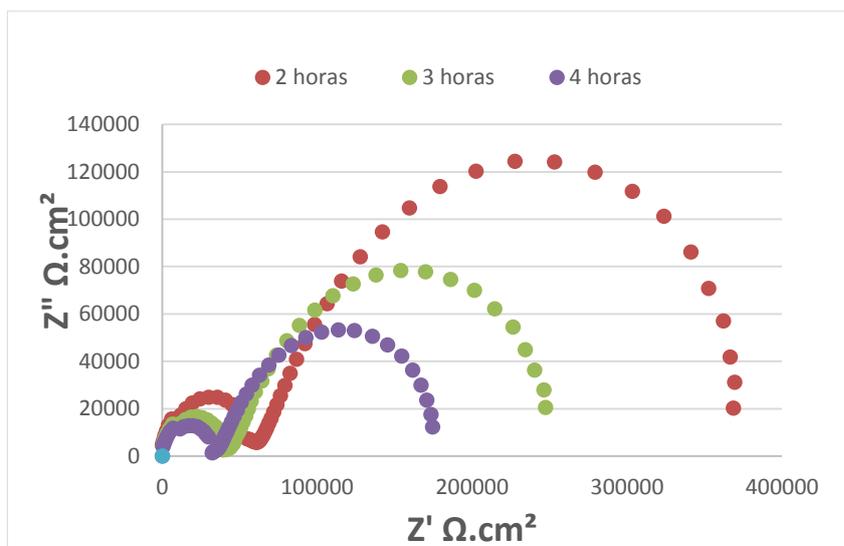


Figura 67 - Comparação dos diagramas de Nyquist da amostra de 1% PANI/GRAFITE em diferentes tempos de imersão.

A Figura 67 mostrou uma diminuição dos valores de impedância real ( $z'$ ) com o aumento do tempo de imersão. Logo, o aumento do tempo de imersão não contribuiu para uma melhor propriedade de corrosão. Esse comportamento foi o mesmo apresentado pelas amostras revestidas com 1PV.

Mesmo após 4 horas de imersão, as amostras revestidas com 1PG apresentaram valores de impedância real,  $z'$ , maiores do que os das amostras revestidas com TC.

As representações de Bode, Figura 66, para as amostras de 1% PANI/GRAFITE mostraram que em baixas frequências apresentaram valores de ângulo de fase de  $\sim -90^\circ$ . Observou-se uma mudança entre 10 e 1000 Hz onde o ângulo de fase aumentou com posterior diminuição. Esse comportamento está de acordo com o apresentado por Žic (2010). Ele mostrou que a diminuição de valores do ângulo de fase está relacionada com a maior quantidade de PANI pura (maior espessura) devido a menor adição de OPDA. Para o nosso caso, os valores do ângulo de fase nessa faixa de frequência aumentaram com o aumento do tempo de imersão. Essa mesma tendência dos valores do ângulo de fase ocorreu para a amostra de 0,5.

Os parâmetros obtidos para o modelo proposto por Mostafaei; Nasirpouri (2005) para os resultados de impedância de todas as amostras estão apresentados nas tabelas 9, 10, 11, 12 e 13. Todos os resultados estão em função da área do eletrodo de trabalho que foi exposta a solução, em torno de  $0,19 \text{ cm}^2$ . Nas tabelas 14, 15, 16 e 17 estão apresentados os valores do

chi-quadrado ( $\chi^2$ ) que é um indicador de qualidade da simulação, sendo que quanto mais próximo de zero melhor é a qualidade dos ajustes propostos.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de TC.

Tempo (horas)	Rs ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Rc ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Q ( $n\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	Q ( $\mu\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	Rct ( $k\Omega\text{cm}^2$ )
1	28,27	32,00	13,90	1,10	136,49	0,812	0,31
3	10,13	10,50	12,83	1,10	529,67	0,796	0,10
4	8,84	9,39	1,18	1,10	911,64	0,796	0,04

A resistência do revestimento é um parâmetro importante de análise para eficiência da proteção contra a corrosão. Foi observado que Rc para tinta sem aditivos diminui com o aumento do tempo de imersão, logo, o grau de proteção da tinta ao substrato, decresce. Rct apresentou uma diminuição com o aumento do tempo de imersão, indicando que a resistência para evitar que íons sejam transportados está baixa, diminuindo assim a proteção ao substrato.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tempo (horas)	Rs ( $k\Omega\text{cm}^2$ )	Q ( $p\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	Rc ( $k\Omega\text{cm}^2$ )	Q ( $n\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	Rct ( $M\Omega\text{cm}^2$ )
3	3,38	2,06	0,854	148,83	3,52	0,984	0,47
5	2,61	1,37	0,893	140,78	5,19	0,980	0,38
6	3,61	1,38	0,902	134,11	6,77	0,972	0,35

Nota-se que o valor da resistência do revestimento (Rc) diminui de 148,83  $K\Omega\text{cm}^2$  para 134,11  $K\Omega\text{cm}^2$  em 6 horas de imersão. Assim, pode se dizer que há um diminuição na propriedade de proteção do revestimento com o aumento do tempo de imersão. Esse comportamento pode ser justificado pela entrada de íons cloreto e água através dos poros do revestimento, segundo Sathiyarayanan et al (2005).

Esses resultados estão de acordo com o estudo de Sathiyarayanan et al (2005) e Mostafaei; Nasirpouri (2014) no qual o aumento do tempo de imersão apresentou uma redução de Rc mostrando a redução da proteção ao substrato. Na pesquisa de Sathiyarayanan, foi

estudado o desempenho de corrosão do revestimento de PANI sobre o aço carbono em solução de 3% de NaCl por EIS.

A resistência de transferência de carga apresentou uma redução de 0,47 para 0,35  $M\Omega\text{cm}^2$  de 3 até 6 horas de imersão. Essa diminuição pode ser devido a pequena quantidade de dissolução do ferro (SATHIYANARAYANAN et al (2005)).

Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 1% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tempo (horas)	R <sub>s</sub> (k $\Omega\text{cm}^2$ )	R <sub>c</sub> (k $\Omega\text{cm}^2$ )	Q (p $\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	Q (n $\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	R <sub>ct</sub> (k $\Omega\text{cm}^2$ )
1	2,30	88,95	2,39	0,923	1,94	0,856	11,74
2	2,32	61,26	2,14	0,932	0,51	0,965	21,01
4	1,85	26,90	3,73	0,916	1,49	0,899	3,55

Nota-se que o valor de R<sub>c</sub> diminuiu com o aumento do tempo de imersão, indicando uma maior proteção contra a corrosão em 1 hora de imersão. Essa diminuição pode estar relacionada com a penetração do eletrólito através dos poros do revestimento.

Os valores de R<sub>c</sub> obtidos para 1% de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram menores do que os de 0,5%, logo, com o aumento da quantidade de aditivo há uma diminuição da proteção contra corrosão. Isso pode ser explicado pela maior proporção do aditivo, podendo tornar a película porosa e rugosa, perdendo assim, seu comportamento de proteção por barreira.

Tabela 12 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 0,5% PANI/GRAFITE.

Tempo (horas)	R <sub>s</sub> (k $\Omega\text{cm}^2$ )	Q (p $\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	R <sub>c</sub> (k $\Omega\text{cm}^2$ )	Q (n $\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$ )	n	R <sub>ct</sub> (M $\Omega\text{cm}^2$ )
3	1,49	2,02	0,904	67,15	9,52	0,989	0,19
3 e 30 min	1,98	2,61	0,876	61,85	9,27	0,969	0,18
5	2,20	1,87	0,918	41,04	15,48	0,956	0,14

Pode ser observado que ocorre uma diminuição de R<sub>c</sub> com o aumento do tempo de imersão. A diminuição é caracterizada pela penetração do eletrólito através de defeitos do revestimento, como foi dito. Os valor de R<sub>ct</sub> diminui de 0,19 para 0,14  $M\Omega\text{cm}^2$  inicialmente,

sendo que essa diminuição pode ser devido a pequena quantidade de dissolução do ferro, reafirmando o que foi apresentado acima, uma melhor proteção em 3 horas de imersão em solução de 1M HCl. (Sathiyarayanan et al, 2005).

Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para as amostras de 1% PANI/GRAFITE

Tempo (horas)	$R_s$ ( $\Omega$ )cm <sup>2</sup>	$R_c$ (k $\Omega$ )cm <sup>2</sup>	$Q$ ( $\rho\Omega$ -1 s <sup>-n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	$Q$ ( $n\Omega$ -1 s <sup>-n</sup> cm <sup>-2</sup> )	N	$R_{ct}$ (M $\Omega$ )cm <sup>2</sup>
2	0,68	59,89	0,74	0,941	1,14	0,920	0,35
3	0,59	42,41	1,04	0,917	2,10	0,946	0,23
4	0,60	37,50	4,83	0,790	2,83	0,949	0,15

Há uma diminuição do valor de  $R_c$  com o aumento contínuo do tempo de imersão. Esse comportamento pode ser explicado pela penetração do eletrólito através de defeitos do revestimento, sendo a proteção por barreira mais eficiente para menores tempos.

Tabela 14 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com TC.

	$\chi^2$
TC 1 hora	9,64E-02
TC 3 horas	2,07E-01
TC 4 horas	1,54E-01

Tabela 15 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 0,5PV.

	$\chi^2$
0,5PV - 2hrs e 40 min	1,53E-02
0,5PV - 3 horas	5,48E-02
0,5PV - 5 horas	2,54E-02
0,5PV - 6 horas	5,30E-02

Tabela 16 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 1PV.

	$\chi^2$
1PV - 1 hora	1,88E-02
1PV - 2 horas	9,86E-02
1PV - 4 horas	4,79E-03

Tabela 17 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 0,5PG.

	$\chi^2$
0,5PG - 3 horas	5,46E-02
0,5PG - 3 horas e 30 min	1,93E-02
0,5PG - 5 horas	1,97E-01

Tabela 18 – Indicador de qualidade da simulação para amostras revestidas com 1PG.

	$\chi^2$
1PG - 2 horas	1,87E-01
1PG - 3 horas	1,88E-01
1PG - 4 horas	1,92E-01

As Figura 68 apresenta a evolução dos valores de  $R_c$  com o tempo para as amostras revestidas com TC e para as amostras revestidas com 0,5PV, 1PV, 0,5PG e 1PG. Foi observado um decréscimo de  $R_c$  em alguns intervalos de tempo para algumas amostras. Esta diminuição justifica-se pela penetração de água através dos microporos do revestimento (Stankovic-Miskovic et al. 1995).

Para PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, os valores de  $R_c$  são maiores em uma ordem de magnitude para as amostras 0,5PV do que para 1PV, assim, segundo Stankovic-Miskovic et. al (1995) este último apresenta sistemas mais porosos do que o primeiro, podendo ser explicado pelo aumento da quantidade do aditivo. Logo, a tinta aditivada com 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta uma maior proteção contra a corrosão.

Para PANI/GRAFITE os valores de  $R_c$  apresentaram o mesmo comportamento dos resultados obtidos para PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo maiores para as amostras 0,5PG em relação a de 1PG. Logo, a adição de uma maior quantidade de aditivo reduz a propriedade de proteção por barreira.

Em todos os casos, os valores de  $R_c$  foram maiores do que os apresentados pela tinta anticorrosiva pura em todos os tempos de imersão, indicando que o uso do aditivo melhora a propriedade de proteção contra a corrosão. Segundo SOUZA et. al, 2001, isso ocorreu pela passivação do metal através do polímero condutor. A resistividade do sistema aumenta, pois a PANI passa da forma condutora (EP) para a isolante (EB), devido a sua redução. Esse filme passivo é caracterizado pelos sais insolúveis formados a partir da reação dos íons metálicos do

ferro, que sofreram oxidação e os contra-íons liberados durante a redução da PANI. Assim, o uso de ambos os nanocompósitos, melhoram o desempenho de proteção contra a corrosão. As amostras revestidas com tintas aditivadas com 0,5% apresentaram maiores valores de  $R_c$  em relação ao de 1%. As amostras 0,5PV apresentaram a melhor propriedade de barreira ao substrato metálico em ambiente corrosivo.

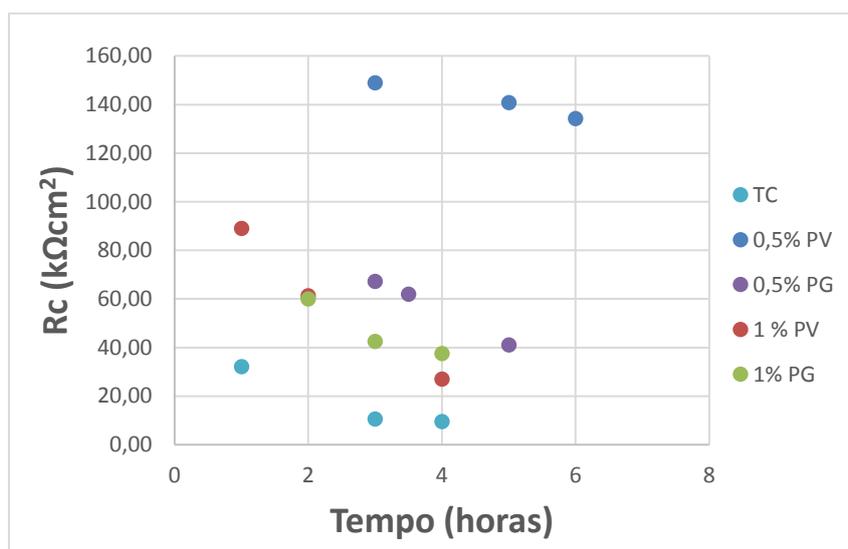


Figura 68 – Variação dos valores de  $R_c$  com o tempo de imersão para todas as amostras.

A Figura 69 apresentam a evolução dos valores de  $R_{ct}$  com o tempo para as amostras de 0,5% PANI/ $V_2O_5$  e 0,5% PANI/GRAFITE. Os valores obtidos para  $R_{ct}$  foram relativamente elevados em relação aos observados para amostra de PANI pura. Este aumento esta relacionado com a diminuição da taxa de transferência de carga entre o metal e a solução. As reações de transferência de carga ocorrem nas interfaces metal/revestimento. Por consequência, os valores elevados de  $R_{ct}$  podem ser explicados pela formação de uma camada passiva sobre a superfície metálica e pelo comportamento de barreira efetivo do filme de polímero, que aumentaram com a adição dos nanocompósitos. Em comparação com os valores de  $R_{ct}$  para as amostras revestidas com tinta aditivada contendo 0,5% PANI/ $V_2O_5$  e 1% PANI/ $V_2O_5$ , o primeiro apresentou valores maiores. Os valores mais baixos de  $R_{ct}$  são uma indicação de que existe um aumento na quantidade de solução de eletrólito dentro do revestimento, podendo ser explicado pela maior quantidade do aditivo, o que pode tornar a película mais porosa. Já as amostras revestidas com PANI/GRAFITE apresentaram valores de  $R_c$  próximos.

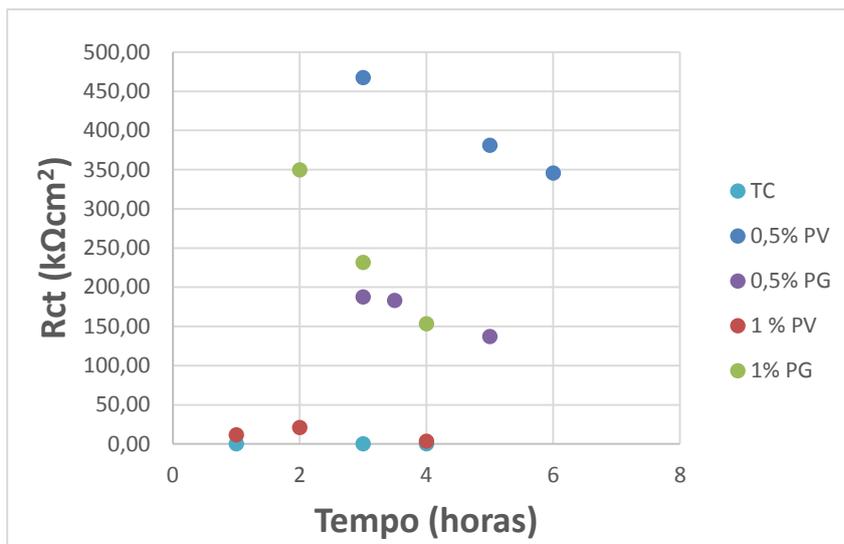


Figura 69 - Variação dos valores de Rct com o tempo de imersão para todas as amostras.

O valor do elemento de fase constante se  $n$  for próximo de 1, torna-se uma capacitância pura utilizando a equação 19 (Žic, 2009). Assim, as capacitâncias da dupla camada (Cdl) e as pseudocapacitâncias da PANI (Cc) para as amostras TC, 0,5PV, 0,5PG, 1PV e 1PG foram calculadas e estão apresentadas nas tabelas 19, 20, 21, 22 e 23, respectivamente.

Tabela 19 – Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra TC.

Tempo (horas)	Cc (nFcm <sup>-2</sup> )	Cdl (μFcm <sup>-2</sup> )
1	45,18	66,99
3	174,76	73,4
4	261,25	97,55

Tabela 20 – Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tempo (horas)	Cc (pFcm <sup>-2</sup> )	Cdl (nFcm <sup>-2</sup> )
3	15,86	31,7
5	21,48	4,57
6	25,61	5,69

Tabela 21 – Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/GRAFITE.

Tempo (horas)	Cc (pFcm <sup>-2</sup> )	Cdl (nFcm <sup>-2</sup> )
3	43,28	11,7
3 e 30 min	37,67	8,87
5	28,52	7,55

Tabela 22 –Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tempo (horas)	Cc (pFcm <sup>-2</sup> )	Cdl (nFcm <sup>-2</sup> )
1	66,33	32,1
2	67,34	33,7
4	85,09	38,1

Tabela 23 –Capacitâncias obtidas a partir da equação 19 para amostra 0,5% PANI/GRAFITE.

Tempo (horas)	Cc (pFcm <sup>-2</sup> )	Cdl (nFcm <sup>-2</sup> )
2	66,99	79,4
3	73,4	126
4	97,55	225

A Figura 70 apresenta a evolução dos valores de Cc com o tempo para as amostras revestidas com TC, 0,5PV, 1PV, 0,5PG e 1PG. Para melhor visualização, a Figura 71 apresenta os valores das amostras revestidas com os aditivos. Segundo MOSTAF AEI; NASIRPOURI (2014) a capacitância do revestimento foi afetada pela difusão do eletrólito e penetração dos íons corrosivos através do filme da tinta. Quando o número de defeitos é alto no revestimento o valor de Cc aumenta significativamente após longo tempo de exposição em meio corrosivo. Para amostras 0,5PV e 0,5PG foi observado que em alguns tempos de imersão em ambiente salino, o valor de Cc, que tinha sido aumentado, começou a diminuir. Foi indicado que os buracos e defeitos poderiam ser enchidos com produtos da corrosão que restringiram a difusão de moléculas de água e íons corrosivos. Geralmente, quando  $Cc < 10^{-9} \text{ Fcm}^{-2}$ , a penetração de moléculas de água é desprezível e o revestimento pode proteger o seu substrato.

Os valores de Cc para TC foram maiores do que para amostras revestidas com os aditivos. Isso mostra que para TC houve uma maior penetração dos íons através do filme da tinta, logo, a proteção ao substrato foi menor.

Os valores de  $C_c$  estão de acordo com o que foi mencionado por Sathiyarayanan et al, 2005, no qual quanto maior  $C_c$  menor será a  $R_c$  o que proporciona menor propriedade de proteção ao substrato.

Esses resultados do aumento de  $C_c$  com o tempo estão de acordo com o estudo realizado por MOSTAFAEI; NASIRPOURI (2014) que estudaram o desempenho de proteção contra a corrosão do aço carbono revestido com nanopartículas de PANI/ZnO/epóxi.

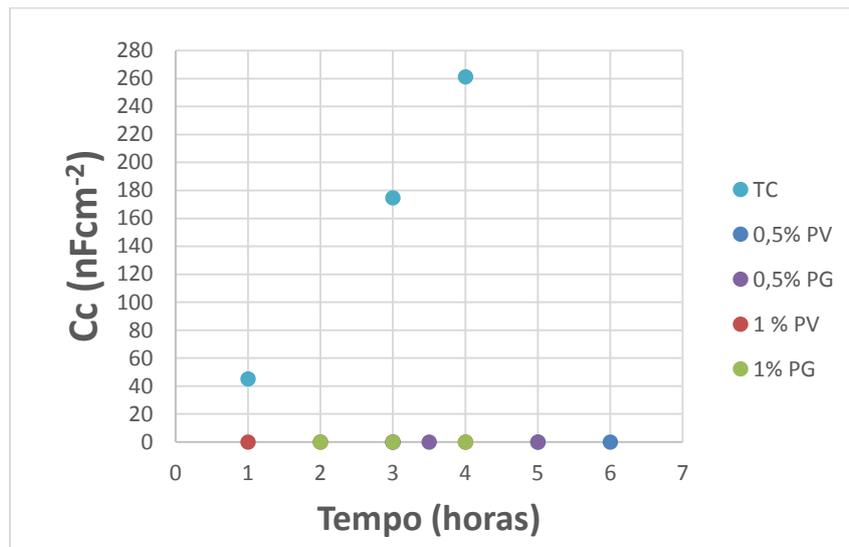


Figura 70 – Valores de  $C_c$  para amostra revestida com tinta comercial e com todos os aditivos.

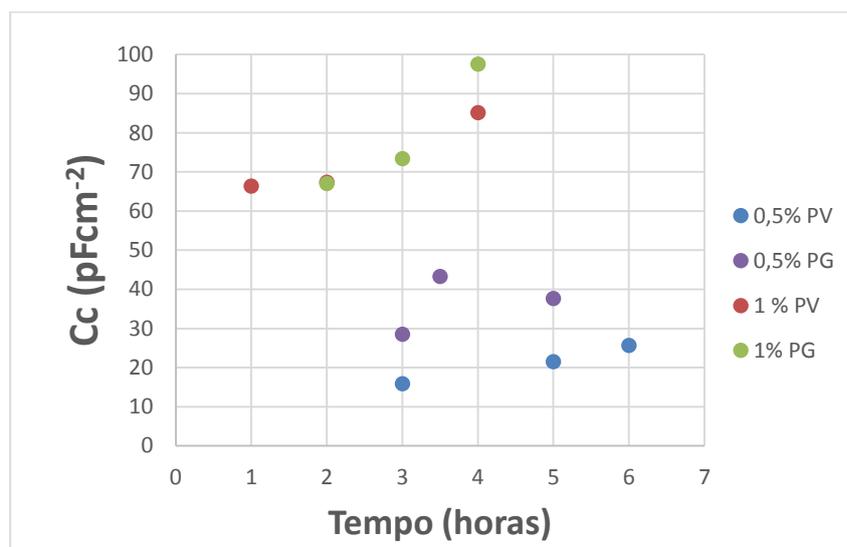


Figura 71 - Valores de  $C_c$  para amostra revestidas com os aditivos em diferentes proporções.

A Figura 72 apresenta a evolução dos valores de Cdl com o tempo para as amostras revestidas com TC, 0,5PV, 1PV, 0,5PG e 1PG. A Figura 73 apresenta os valores de Cdl apenas para as amostras revestidas com os aditivos para melhor visualização. Os valores de Cdl foram calculados a partir da equação 19 conforme Žic (2009) realizou em seu trabalho.

Cdl está relacionada com a capacitância da dupla camada que está diretamente relacionada com o processo de dissolução. Valores de Cdl alto significa que o transporte de íons na dupla camada está elevado. Sendo assim, quando o transporte de íons se eleva, significa que a resistência de transferência de carga (Rct) do material para evitar que os íons sejam transportados está baixa, o que leva a redução da proteção contra a corrosão e a diminuição do diâmetro do arco no diagrama de Nyquist.

Quando Cdl aumenta, significa que há um aumento do transporte de íons na dupla camada e com isso o Rct diminui. Foi observado que os valores de Cdl para TC foi maior em relação aos dois revestimentos, o que era esperado. Os valores de Cdl para todas as amostras aumentaram com o tempo de imersão, enquanto os valores de Rct diminuíram. Isso indica um aumento da difusão dos íons na interface PANI/eletrólito. Esse aumento pode ser explicado pela deterioração do filme passivo formado, mencionado acima, o que pode ter resultado em uma menor espessura de revestimento com o aumento do tempo de imersão (ŽIC, 2009).

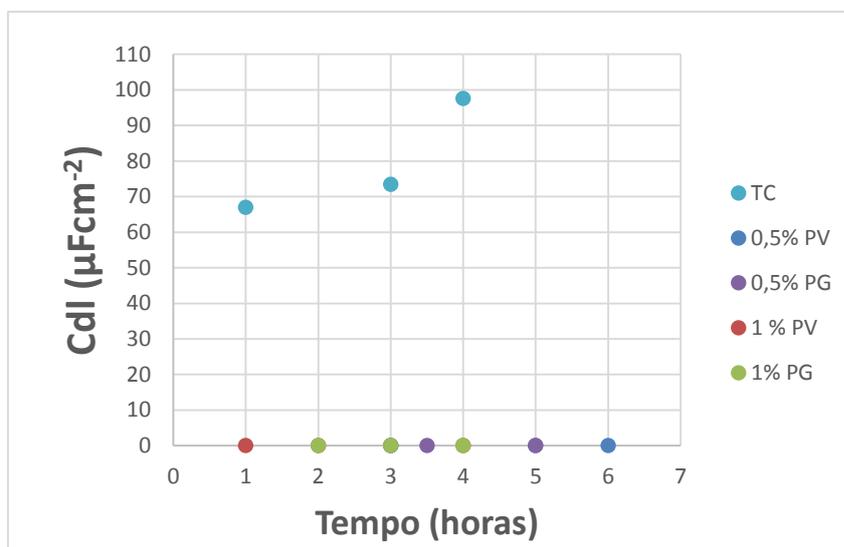


Figura 72 - Valores de Cdl para amostra revestida com tinta comercial e com todos os aditivos.

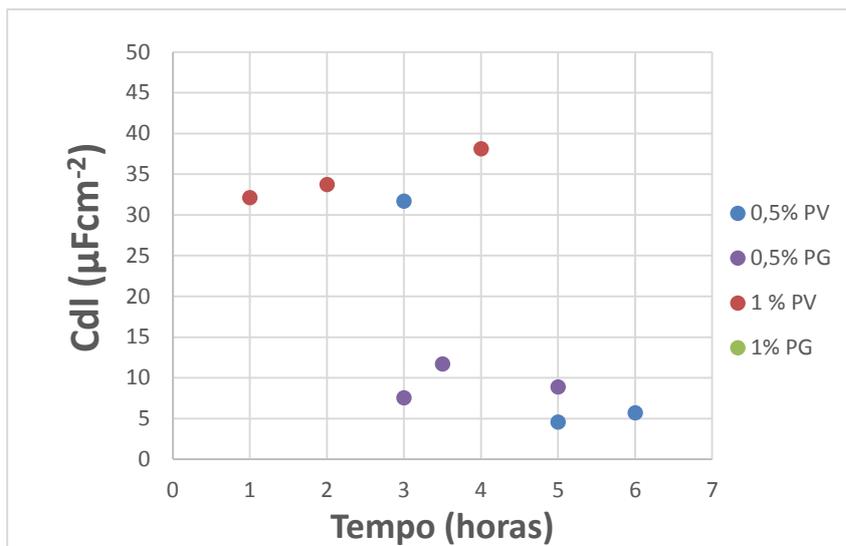


Figura 73 - Valores de Cdl para amostra revestida apenas com os aditivos.

## 5 CONCLUSÕES

A carga normal para todas as amostras revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E PAN/GRAFITE cresceu com o aumento da distância até o comprimento de 5 milímetros.

A relação carga/profundidade permitiu confirmar que as amostras de aço carbono revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não romperam e as amostras TC, 0,5PV e 1PV de aço 304 apresentaram o rompimento do revestimento atingindo o substrato. As amostras tanto de aço carbono quanto de aço inoxidável revestidas com PANI/GRAFITE apresentaram o rompimento. Logo, a adição de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi mais eficiente proporcionando melhor adesão.

Os valores médios da dureza ao risco para as amostras do aço A36 e aço 304 revestidas com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram maiores comparadas as amostras revestidas com PANI/GRAFITE, conferindo maior resistência ao riscamento.

Os valores de fab foram próximo de 1 para todos os aços, indicando a predominância do micromecanismo de microcorte, tanto para tinta comercial quanto para as diferentes proporções dos dois aditivos. Os valores do grau de penetração para todas as amostras confirmaram o micromecanismo de microcorte.

A contribuição da deformação elástica para ambos os aços revestidos com PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram maiores em todas as proporções (0,5, 1 e 2,5%) em relação a contribuição plástica e de ruptura. Isso mostrou uma recuperação do material após o risco e uma boa propriedade de adesão substrato/revestimento conforme foi mostrado pela dureza ao risco e o rompimento ou não do revestimento.

Para os aços carbono e inoxidável revestidos com PANI/GRAFITE os valores das porcentagens de elasticidade, plasticidade e ruptura estão de acordo ao que foi apresentado onde todos os revestimentos romperam, o que apresentou menor propriedade de adesão aos substratos.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) mostraram uma diminuição da proteção contra a corrosão com o aumento do tempo de imersão para as amostras de aço carbono revestidas com tinta comercial e aditivadas com 0,5 e 1% de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE.

As curvas  $-\phi$  versus  $\log(\text{freq.})$  mostraram para todas as amostras duas constantes de tempo, estando de acordo com a literatura pesquisada. Em baixas frequências, o ângulo de fase de aproximadamente  $-90^\circ$  indicou um comportamento capacitivo. Em altas frequências, apresentou um domo em aproximadamente 1000 Hz, podendo estar relacionado com artefatos experimentais.

Os valores de  $R_c$  foram maiores para tintas aditivadas com 0,5% de ambos os aditivos comparados aos de 1%, mostrando que para menores proporções a propriedade de proteção por barreira é mais eficiente.

Os valores de  $R_{ct}$  foram maiores para os dois aditivos comparado as amostras com TC, indicando que o aumento está relacionado com a diminuição da taxa de transferência de carga entre o metal e a solução.

Os resultados de EIE estão de acordo com os resultados de esclerometria na qual a adição de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou melhores resistência a corrosão e adesão ao substrato.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar ensaio de polarização linear para investigar a corrosão por pite em todas as amostras revestidas com os aditivos.
- Realizar medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para as amostras revestidas com 2,5% de PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PANI/GRAFITE.
- Realizar medidas de microscopia eletrônica de varredura para todas as amostras.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM A36 / 36M. Standard Specification for Carbon Structural Steel: Annual Book of ASTM Standards. USA: [s.n.]. 2008. 4p.

ASTM G 171-03 - Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus. 2009.

ANAND, J., PALANIAPPAN S., SATHYANARAYANA, D. N., Conducting polyanilines blends and composites, *Progress in Polymer Science*, 23 (6), 993-1018, 1998.

ARMSTRONG, R.D, WRIGHT, J.D. Impedance studies of polyethylmetacrylate coatings formed upon. **Corrosion Science**, Oxford, v. 33, n. 10, p. 1529-1539, 1992.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Eletrochemical Methods-fundamentals and applications**. [S.I.]: John Wiley e Sons, 1980.

BARLETTA, M.; VESCO, S.; TROVALUSCI, F. Effect of the substrate and interface on micro-scratch deformation of epoxy-polyester powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, 74 (2012), 712.

BARLETTA, M. Combined use of scratch tests and CLA profilometry to characterize polyester powder coatings. *Surface & Coatings Technology*, 203 (2009), 1863.

BECERRA, H. ET AL. The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsions under controlled hydrodynamic conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 561, 2000.

BOB, R.; LOVEDAY, D.; PETERSON, P. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*. Warminster. Apresenta as teorias básicas da técnica de impedância eletroquímica, 2005.

BONNEL, J. M.; PEASE, N. C.; ATAMERT, S. Welding superduplex stainless steels with flux-cored and metal cored wires. In: *Stainless Steel Word 99 Conference. Proceedings*. 1999, p. 219-36.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHALLEN, J. M.; OXLEY, P. L. B.. An explanation of the different regimes of friction and wear using asperity deformation models. **Wear**, New South Wales, v. 53, p.229-243, ago. 1978, Elsevier.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 4º. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1977.

COTTREL, A.H.; BOTAS, J. P. FORTES, M. A. **Introdução à metalurgia**. 3 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1975.

COUTINHO, C. B. **Materiais metálicos para engenharia**. Belo Horizonte-MG: Fundação Christiano Ottoni, 1992.

DESCOUIS, C.; KEDDAM, M. *Lettres de Sciences Chimiques* 1999; 69, 9.

ECKENROD, J. J. PINNOW, K. (1985) E. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. In: *New developments in stainless steel technology*. Detroit 1984 p. 77-87.

ERNEST, P.; N.J., LAYCOCK; M.H. MOAYED; NEWMAN, R.C.; The Mechanism of Lacy Cover Formation in Pitting; Corrosion Science, vol. 39, 1997, 1133-1136p.

FAZENDA, J.M.R. “Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia” Abrafati, 2ª ed., 1995, São Paulo, pp.46.

FAZER, R. et al. Polímeros Condutores, Química Nova na Escola, N. 11, pp. 13-18, 2000

FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steels. Springer-Verlag Wien, New York, 1988.

FONTANA, M. G.; GREENER, N. D. Corrosion Engineerind. 3ª Ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 87-188p.

GENTIL, V. **Corrosão**, Editora LTC, 3ª Edição, 1996.

GENIÉS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Synthetic Metals 1990. 36, 139.

GOSH, S. K. Functional coatings by polymer microencapsulation. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim. 2006.

GUNN, R.N. **Duplex stainless steels: Microstructure, properties, and applications**. Cambridge – England: AbingtonPublishing, 204 p., 2003.

HOKKIRIGAWA, K.; KATO, K.. An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear. **Wear**, Sendai, v. 21, p.51-57, fev. 1988, Elsevier

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Butterworth-Heinemann, 1992.

JACOBSSON, S. *et al.*: ASM Handbook; Friction, Lubrication and Wear Technology: Scratch Testing. 2 ed. Ohio: ASM International, 2000. 2235 p. (Vol. 18), pp. 820-837.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008. ISBN: 9788573936810.

KARLSSON, L. Aços Inoxidáveis Passado, Presente e Futuro. **Revista Solucao**, Contagem/MG, n. ESAB 100 anos, p. 45, Abril 2005.

KENDIG, M.W.; JEANJAQUET, S.; LUMSDEN, J. Electrochemical impedance of coated metal undergoing loss of adhesion. In: SCULLY, J.R.; SILVERMAN, D.C.; KENDIG, M.W. (orgs.). Electrochemical impedance: analysis and interpretation. Philadelphia, ASTM , 1993. p. 407-427. (STP 1188 ASTM).

KITANI, A., KAYA, M., YANO, J., YOSHIKAWA, K., SASAKI, K., “Polyaniline”: formation reaction and struture, Synthetic Metals, 18, 341-346, 1987.

KRUPICKA, A.; JOHANSSON, M.; HULT, A. **Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings**. Prog. Org. Coat. 46 (2003) 32.

KRUPICKA, A.; JOHANSSON, M.; WANSTRAND, O.; HULT, A. **Mechanical response of ductile polymer coatings to contact and tensile deformation**. Prog. Org. Coat. 48 (2003) 1.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York: Modern Aspects of Electrochemistry, v. 32, 1999.

LASIA, A. Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to hydrogen adsorption, Evolution and Absorption into Metals. **Modern Aspects of Electrochemistry**, New York, v. 35, p. 1 - 42, 2002.

LI, P., TAN, T. C., LEE, J. Y., Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings, **Synthetic Metals**, 88, 237-242, 1997.

LIPPOLD, C., KOTECKI, J. **Welding Metallurgy and weldability of stainless steels**. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

LO, H.; SHEK, H.; LAI, L. **Recent developments in stainless steel**. Materials Science and Engineering, p. 39-104, 2009.

LU, W.K; ELSENBAUMER, R. L., Wessling, B., Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline, **Synthetic Metals** 71 (1-3), 2163-2166, 1995.

LUX, F., Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings, **Polymer**, 35 (14) 2915-2936, 1994.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and Systems**. New York: [s.n.], 1987.

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2a. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

MAINIER, F. B. **Curso de corrosão e inibidores**. Porto Alegre: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gas, ABRACO, 2005.

MALIK, U.; ANDIJANI, N.; SIDDIQI, A. **Corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels In gulf seawater**. Issued as a Technical Report No. SWCC RDC)-20 in September, 1992.

MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection. **Electrochemical Acta**, v. 35, p. 1533- 1544, 1990.

MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the Study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 25, n. 3, p. 187-202, Mar., 1995.

MARCUS, P. Corrosion Mechanism in theory and practice. 2ª Ed. New York: Marcel Dekker, 2002. 171-188p.

MARTINS, Richard Rachadel. Blendas de Elastômero Termoplástico SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas, Dissertação de mestrado, UFSC, 2008.

MEZLINI, S. et al. Effect of indenter geometry and relationship between abrasive wear and hardness in early stage of repetitive sliding. **Wear**, [s.l.], v. 260, n. 4-5, p.412-421, fev. 2006. Elsevier.

MENEGUZZI, A. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

McANDREW, T. P. Trends in Polymer Science. 1997; 5, 7.

McGUIRE, M., Stainless Steels for Design Engineers, American Society for Metals International, Materials Park, Ohio, 285 p., 2008.

MOSTAFAEI, A., NASIRPOURI, F., Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints, **Progress in Organic Coatings**, 77, 146-159, 2014.

MORAES, Samara Boaventura. Polimerização em massa para a síntese de nanocompósitos poliméricos usando hidroxissais lamelares (HSLs). 2013. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas . Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

MORAES, Raul Pacheco. Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão. 2007. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA, LORENA, SP.

NEWMAN, R. C.; FRANZ E. M.; Growth and Repassivation of Single Corrosion Pits in Stainless Steel, **NACE**, vol. 40, 1984.

NUNES, N. V. **Pintura industrial aplicada**. São Paulo: Maity Comunicação e Editora Ltda, 1990.

OZYILMAZ, A. T., ERBIL, M., YAZICI, B., Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy, **Progress in Organic Coatings**, 51, 47-54, 2004.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless Steels, **ISIJ International**, vol. 42, nº 4, p. 325-337, 2002.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos – microestrutura e propriedades, Hemus Editora Ltda, 1994. 170 p.

PENG, C. W.; CHANG, K. C.; WENG, C. J.; LAI, M. C.; HSU, S. C.; HSU, Y. Y.; HUNG, W. I.; WEI, Y.; YEH, J. M. Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application, **Electrochimica Acta**, 95, 192-199, 2013.

RAMÍRIZ, A. H. **Influencia dos ions brometo e cloreto sobre a resistência a corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos**. Tese de doutorado, Departamento de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 24-44p.

ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA, Jr, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T, C, C. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. **Química nova**, v 30, N. 5, 2007. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000500014](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500014) Acesso em: 15 de setembro de 2016.

SANTOS, R. J.; BOLFARINI, C. Controle da evolução microestrutural durante a solidificação de fundidos de aços inoxidáveis superduplex. 12<sup>o</sup> CONAF – Congresso de Fundição. 2005 São Paulo.

SANTOS, A. R. **ANÁLISE POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA "ON-LINE" DE CONJUNTOS ELETRODO/MEMBRANA (MEA) DE CELULAS A COMBUSTÍVEL A MEMBRANA POLIMÉRICA**. ipen. São Paulo. 2007.

SATHIYANARAYANAN, S., MUTHUKRISHNAN, S., VENKATACHARI, G., TRIVEDI, D. C., Corrosion Protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating, **Progress in Organic Coating**, 53, 297-301, 2005.

SCROSATI, B., Electrochemical properties of conducting polymers, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 1-77, 1988.

SCULLY, J.C. **“The Fundamentals of Corrosion”**, *Pergamon Press*, New York, 12p. 1975.

SEEGMILLER, J. C., SILVA, J. E. P., BUTTRY, D. A., TORRESI, S. I. C., Polyaniline/poly(methyl methacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals, *Progress in Organic Coatings*, 58, 33-39, 2007

SILVA, L. M. **Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência**. UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI - UFVJM. [S.l.], p. 108. 2013.

SILVA, A.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 2<sup>a</sup> edição, Editora Blucher, 2006.

SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.

SOUZA, S., SILVA, J. E. P., TORRESI, S. I. C., TEMPERINI, M. L. A., TORESSI, R. M., **Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection**, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (8), B27-B30, 2001.

STANKOVIC-MISKOVIC, V. B., DRAZIC, D. M., TEODOROVIC, M. J., Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel, **Corrosion Science**, 37 (2), 241-252, 1995.

STREHBLOW, H.H., Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel. **Materials and Corrosion**. V. 27, p. 792, 1976.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting Corrosion of Metals, 1<sup>a</sup> Ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1986. 32-85p.

TANGUY, J., MERMILLIOD, N., HOCLET, M., **Capacitive charge and noncapacitive charge in conducting polymer electrodes**, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (4), 795-802, 1987.

TELES, S. **Tubulações Industriais: Materiais, Projetos, Montagem**. 10. ed. [S.l.]: LTC, 2001.

TICIANELLI, E. A. GONZALES, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2º Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. p. 220.

TITZ, J.; WAGNER, G. H.; SPAEHN, H.; EBERT, M.; JUETTNER, K.; LORENZ, W. J.. Advances in corrosion protection by organic coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 136, 261, p. 89-93, 1989.

VILLAMIL, F.; ARANHA, H.; AFONSO, M.; MERCADANTE, M.; AGOSTINHO, S. **Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão**. Rev Bras Ortop., v. 37, p. 471-476 N, 2002.

WESSLING, B., Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results, *Materials and Corrosions*, 47 (8), 439-445, 1996.

WILLIAMS, J. A. Analytical models of scratch hardness. **Tribology International**, v.29, nº 8, p.675-694, 1996.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.

ŽIC, M. The effect of the PANI-free volume on impedance response. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 610, 57-66, 2007.

ŽIC, M. The influence of the PANI structure on the conductive mechanism and on the electrical equivalent circuit analysis. 635, 29 -38, 2009.

ŽIC, M. Influence of the OPDA additions on impedance response and on anion exchange property of the modified PANI. 647, 43 -52, 2010.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and Wear of Materials**. Elsevier, 1987.