



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC5512 – Estágio Supervisionado II

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE BLENDA PVC/PEI
PARA APLICAÇÃO COMO FILMES PROTETORES
CONTRA CORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO**

FELIPE VENÂNCIO MARTINS

Florianópolis
Novembro/2016

Felipe Venâncio Martins

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE BLENDA PVC/PEI PARA
APLICAÇÃO COMO FILMES PROTETORES CONTRA
CORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO**

Projeto de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)
apresentado ao Departamento de Química da
Universidade Federal de Santa Catarina

Orientador: Prof.º Dr. Thiago Ferreira da Conceição

Florianópolis
Novembro/2016

Felipe Venâncio Martins

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE BLENDA PVC/PEI PARA
APLICAÇÃO COMO FILMES PROTETORES CONTRA
CORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO**

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof.^o Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Orientador

Prof.^a Anelise Maria Regiani

Prof.^o Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis
Novembro/2016

“Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o que, com frequência, poderíamos ganhar, por simples medo de arriscar”

William Shakespeare

Dedico este trabalho
aos meus pais
e aos meus avós
Luiza, Manoel
Evanilde e Diogo (in memoriam)

Agradecimentos

Aos meus pais Edmilson e Adriana, por todos os ensinamentos, conselhos e apoio em toda a minha trajetória de vida, tornando muito dos meus sonhos possíveis. Vocês foram e são minhas inspirações.

Aos familiares, amigos e amigas que estiveram comigo durante toda esta jornada, pela amizade, companhia e experiências proporcionadas. Muitas das experiências que tornaram o que sou hoje foram provenientes de momentos compartilhados com vocês.

Aos meus professores e professoras pela sabedoria e conhecimento transmitido durante a minha vida acadêmica. Ao professor Alcides pela inspiração durante o colégio. Ao professor Adailton pela orientação, conselhos e amizade durante a graduação. Ao professor Thiago por todo o suporte e orientação ao longo do projeto.

Ao laboratório POLIMAT pela oportunidade, apoio e amizade de todos os membros do laboratório, em especial aos alunos de pós-graduação Idejan e Ludmila.

Ao professor Almir Spinelli e ao Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) pela parceria e ajuda na realização do projeto.

À UFSC por proporcionar diversas oportunidades durante a vida universitária.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
SUMÁRIO.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	vii
RESUMO.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Blendas poliméricas.....	2
2.2 Ligas de magnésio.....	3
2.3 Métodos de proteção.....	6
2.4 Polieterimida (PEI).....	6
2.5 Poli(cloreto de vinila) (PVC).....	7
3 OBJETIVOS.....	8
3.1 Objetivo geral.....	8
3.2 Objetivos específicos.....	8
4 METODOLOGIA.....	9
4.1 Materiais.....	9
4.2 Preparação da blenda PVC/PEI.....	9
4.3 Pré-tratamento da placa de liga de magnésio.....	9
4.4 Preparação do revestimento da placa metálica.....	9
4.5 Caracterizações.....	10
4.5.1 <i>Blendas</i>	10
4.5.1.1 <u>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	10
4.5.1.2 <u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	11
4.5.2 <i>Proteção contra corrosão</i>	11
4.5.2.1 <u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)</u>	11
4.5.2.2 <u>Polarização Eletroquímica</u>	12

4.5.2.3	<u>Microscopia Óptica</u>	12
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
5.1	Blendas PVC/PEI	13
5.2	Caracterizações	14
5.2.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	14
5.2.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	17
5.3	Proteção contra corrosão	20
5.3.1	<i>Espectroscopia de Impedância (EIS)</i>	20
5.3.2	<i>Polarização Eletroquímica</i>	24
6	CONCLUSÕES	28
7	PERSPECTIVAS	29
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
9	APÊNDICES	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. – Estrutura química da Polieterimida (PEI).....	6
Figura 2. – Estrutura química do Poli(cloreto de vinila) (PVC).....	17
Figura 3. – Representação gráfica do bastão de vidro envolto com fita impermeável para o controle da espessura.....	10
Figura 4. – Esquema do sistema utilizado para realizar medidas eletroquímicas.....	12
Figura 5. – Microscopia óptica dos filmes dos polímeros puros e das blendas aplicadas sobre a superfície da liga AM50.....	13
Figura 6. – Espectros vibracionais dos polímeros puros e das blendas selecionadas.....	14
Figura 7. – Comparação dos espectros vibracionais e suas principais bandas.....	15
Figura 8. – Imagens dos domínios macroscópicos presentes nas blendas 20%/80% e 80%/20%.....	16
Figura 9. – Análise Termogravimétrica dos polímeros puros e blendas.....	17
Figura 10. – Análise Termogravimétrica dos revestimentos PVC e blenda 80%/20%.....	18
Figura 11. – Análise Termogravimétrica dos revestimentos PEI e blenda 20%/80%.....	19
Figura 12. – Estruturas químicas: Polieterimida (1) e N-Metil-2-Pirrolidona (2).....	19
Figura 13. – Gráficos de Bode dos revestimentos obtidos através da técnica de EIS.....	20
Figura 14. – Primeira medida de EIS para as amostras revestidas e a liga sem revestimento.....	21

Figura 15. – Medida de EIS após 24 horas de exposição à solução salina 3,5% (m/v).....	22
Figura 16. – Medida de EIS após 48 horas de exposição à solução salina 3,5% (m/v).....	23
Figura 17. – Polarização AM50 sem revestimento.....	25
Figura 18. – Polarizações AM50 revestida com os polímeros puros e as blendas.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. – Média da distribuição em massa dos principais materiais presentes em um automóvel americano.....	3
Tabela 2. – Redistribuição proposta para os principais materiais em um automóvel segundo o documento <i>Magnesium Vision 2020</i>	4
Tabela 3. – Simbologia utilizada para identificar composição de ligas de Magnésio.....	5
Tabela 4. – Valores máximos de impedância para os três intervalos de tempo realizados.....	23
Tabela 5. – Decréscimo dos valores de impedância dos revestimentos com o tempo.....	24
Tabela 6. – Potenciais e correntes de corrosão obtidos das amostras de revestimentos do PEI, PVC, blenda 20%/80% e blenda 80%/20%.....	26

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

PEI – Polieeterimida; Polyetherimide

PVC – Poli(cloreto de vinila); Polyvinyl chloride

NMP – N-Metil-2-Pirrolidona

m/m – Razão mássica entre os componentes de uma solução/blenda

m/v – Concentração em massa (g) por volume (mL)

TGA – Análise Termogravimétrica / *Thermogravimetric Analysis*

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

OCP – Potencial de Circuito Aberto

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier / *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

RESUMO

O desenvolvimento e estudo de filmes poliméricos para o uso como revestimento de ligas metálicas é de grande interesse tecnológico, contribuindo com a expansão das aplicações de ligas em diversas áreas. Ligas de magnésio apresentam alta aplicação tecnológica, graças a algumas propriedades, como sua baixa densidade e boa resistência a impactos, porém a baixa resistência frente ao processo corrosivo impossibilita diversas aplicações. Em função das ligas de magnésio serem suscetíveis à corrosão, o presente trabalho apresenta o estudo de blendas de poli(cloreto de vinila) com polieterimida (PVC/PEI), suas caracterizações através de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho, Microscopia Óptica e Análise Termogravimétrica, e a eficiência como filmes protetores contra corrosão utilizando técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Eletroquímica. Os polímeros apresentaram-se imiscíveis, com formações de domínios macroscópicos, possuindo presença de solvente residual nas amostras com maiores proporções de PEI (100% e 80%). Os filmes foram preparados em ligas de Magnésio AM50 e expostas em solução de NaCl 3,5% durante os testes eletroquímicos. As blendas e os polímeros puros apresentaram um perfil resistivo, frente às análises de EIS, e em ambas as análises eletroquímicas a adição de 20% do outro polímero resultou em um aumento na proteção da liga contra corrosão.

Palavras-chave: Polímero, blenda, corrosão, magnésio

1 Introdução

Materiais poliméricos proporcionaram um dos maiores saltos tecnológicos da humanidade. Importantes em vários setores da economia mundial, o uso de polímeros vem aumentando com o passar dos anos. A gama de diferentes composições e estruturas possibilita a obtenção de diversos materiais de inúmeras propriedades químicas e físicas, tendo assim um amplo campo de aplicações em diferentes áreas.

O estudo de blendas poliméricas vem sendo um campo crescente de pesquisa, devido à possibilidade da junção de propriedades de dois ou mais polímeros distintos ou então a obtenção de novas propriedades.

Uma das possíveis e importantes aplicações de polímeros e blendas poliméricas é o revestimento de ligas metálicas com o intuito de proteger e controlar o processo de corrosão.

Ligas de Magnésio apresentam grande interesse nas indústrias automobilísticas, aeroespacial e até na biomedicina, como em próteses biocompatíveis e bioabsorvíveis, devido sua baixa densidade, boa resistência a impacto, resistência à tração e abundância na crosta terrestre.

O presente trabalho apresenta a o desenvolvimento, estudo e aplicação ,como revestimento contra corrosão de ligas de magnésio, uma nova blenda polimérica formada por Poli(cloreto de vinila) (PVC) e Polieterimida (PEI).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Blendas poliméricas

A mistura de polímeros para o desenvolvimento de novos materiais com diferentes propriedades é uma área de muito interesse e estudada no campo da ciência dos polímeros. Com um alto crescimento comercial de produtos poliméricos, durante os anos 80, o desenvolvimento e a produção de blendas em escala industrial foi de extrema importância para esta época.¹

Blendas poliméricas, conhecidas em inglês como *Polymer Blends* ou *Alloys*, são basicamente a mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros. Esta mistura resulta na formação de um novo material com diferentes propriedades físicas e químicas, podendo ser elas a somatória das propriedades de cada polímero isolado ou novas propriedades.²

O interesse industrial no desenvolvimento de blendas se dá principalmente na união das diferentes propriedades de cada polímero isolado, mas também na “diluição” de polímeros com outros de menor custo, baixando o custo do produto final.

A miscibilidade entre os polímeros é um fator muito importante no desenvolvimento de novas blendas, sendo dependentes de fatores termodinâmicos (ΔG_m). As blendas poliméricas podem ser categorizadas como miscíveis (apenas uma fase amorfa) e imiscíveis (duas ou mais fases amorfas) e ainda como compatíveis e incompatíveis (dependendo das propriedades desejadas e alcançadas), no caso das blendas imiscíveis. Em termos termodinâmicos, blendas poliméricas miscíveis são aquelas que possuem a variação da energia livre de mistura (ΔG_m) negativa, assim como a segunda derivada desta variação deve ser positiva. A situação oposta vale para que o sistema seja imiscível.¹

A possibilidade da “diluição” de um polímero de alto custo e/ou a soma de suas propriedades físicas e químicas através da formação de blendas poliméricas, torna-as alvo de grande interesse no desenvolvimento de novos materiais, aumentando a eficiência do material puro e sua gama de aplicações.

2.2 Ligas de magnésio

Ligas de magnésio são muito utilizadas na composição de peças pelas indústrias automotivas e na biomedicina, atraindo assim grandes interesses em estudos e otimizações. Sendo o metal mais leve utilizado na produção de ligas, o Magnésio possui uma baixa densidade, alta resistência a impactos, resistência à tração e é abundante na crosta terrestre, tornando-o alvo de estudos e aplicações.³

A principal característica que possibilita a aplicação de ligas de magnésio em estruturas automotivas é sua leveza. Como apresentado pela *United States Automotive Materials Partnership (USAMP)*, no documento *Magnesium Vision 2020*, em média, as ligas de magnésio eram responsáveis por 0,3% do peso total dos veículos, em 2005, mostrados na Tabela 1.⁴

Tabela 1. – Média da distribuição em massa dos principais materiais presentes em um automóvel americano.

Material	Peso (lb.)	Veículo %
Aço + Peças de ferro	2.145	63,8%
Alumínio	278	8,3
Polímeros/Compósitos	255	7,6
Outros	423	12,6
Borracha e vidro	249	7,4
Magnésio	10-12	0,3
TOTAL	3.362	

Proposto no documento (Tabela 2), a redistribuição dos materiais que compõem as peças automotivas, possibilitará aumentar a proporção de magnésio para 12,2% do peso, chegando a diminuir 500 lb (aproximadamente 226 kg).

Tabela 2. – Redistribuição proposta para os principais materiais em um automóvel segundo o documento *Magnesium Vision 2020*.

Material	Peso (lb.)	%
Aço + Peças de ferro	1.513	53,0
Alumínio	130	5,2
Polímeros/compósitos	255	8,6
Outros	380	13,5
Borracha e vidro	232	8,2
Magnésio	350	12,2
TOTAL	2.860	

A redução no peso total de um veículo impacta diretamente no rendimento do combustível, diminuindo seu consumo e aumentando sua eficiência.

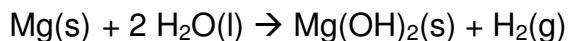
Na Biomedicina as ligas de magnésio são alvo de interesse devido a sua leveza e a possibilidade de serem materiais bioabsorvíveis, possuindo grande importância em estrutura de próteses metálicas.⁵

Por outro lado, essas ligas possuem características que limitam algumas aplicações, como sua baixa elasticidade, alta reatividade química e baixa resistência à corrosão. A solubilidade de outros elementos, como o silício, para a formação de liga com magnésio é limitado, diminuindo assim a gama de meios para o aperfeiçoamento de algumas características maléficas para algumas aplicações.⁶

A baixa resistência à corrosão é um dos grandes problemas para diversas aplicações de ligas de magnésio, sendo extremamente suscetíveis a corrosão em meio aquoso ou ao ar atmosférico.⁷

A corrosão é um grande problema para a sociedade moderna, afetando muitos materiais, como pontes que possuem suas estruturas de ferro que ao longo do tempo expostas ao ar, são deterioradas. Em magnésio metálico e suas ligas, o magnésio é normalmente oxidado por duas moléculas de H₂O e produto de corrosão

é, principalmente $Mg(OH)_2$, transformando assim o Mg^0 para o Mg^{2+} . A reação global pode ser expressa como:⁸



Aplicações de revestimento polimérico sobre ligas podem ser utilizadas como meio de minimizar, controlar ou até inibir a corrosão em ligas, tornando um campo crescente de estudo com relevante interesse tecnológico. Uma rápida busca por artigos publicados na área de corrosão do magnésio, através da plataforma *Science Direct* utilizando as palavras-chave “*magnesium*” e “*corrosion*”, é possível se deparar com mais de 20.000 artigos publicados.

As ligas de magnésio são constituídas normalmente pela mistura do magnésio com alumínio, zinco, manganês, cobre e silício. Cada tipo de liga e sua composição são representados através de duas letras, seguidas por dois números. As letras representam os elementos principais da composição da liga e os números a porcentagem em massa dos elementos (Exemplo: AZ31 – 3% Al; 1% Zn), não correspondendo exatamente o símbolo dos elementos químicos presentes na tabela periódica, mas sim foram estabelecidas pela *American Society for Testing and Materials (ASTM Internacional)*. A Tabela 3 apresenta qual elemento cada letra corresponde.⁹

Tabela 3. – Simbologia utilizada para identificar composição de ligas de Magnésio.

A	B	C	D	E	F	H
Alumínio	Bismuto	Cobre	Cádmio	Terras-raras	Ferro	Tório
J	K	L	M	N	P	Q
Estrôncio	Zircônio	Lítio	Manganês	Níquel	Chumbo	Prata
R	S	T	V	X	Y	Z
Cromo	Silício	Estanho	Gadolínio	Cálcio	Antimônio	Zinco

2.3 Métodos de proteção⁷

Como meio de prevenir e controlar a degradação de metais e ligas metálicas, métodos para a proteção contra a corrosão são constantemente estudados e aplicados no mundo moderno.

A resistência de ligas metálicas à corrosão pode ser favorecida através de modificações na composição química da liga, utilizações de processos de fabricação específicos e aplicações de revestimentos protetores.

Os métodos de revestimentos são baseados em revestir a superfície metálica com o intuito de protegê-la do meio corrosivo externo. Os principais métodos de revestimento são:

- Tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica;
- Revestimento inorgânico;
- Revestimentos metálicos;
- Revestimentos Orgânicos (tintas, resinas ou polímeros.);

O revestimento orgânico de ligas metálicas é o método de interesse neste trabalho, tendo o foco no desenvolvimento de blendas com polímeros comerciais (PEI/PVC) e o estudo de suas eficiências como revestimento polimérico.

2.4 Polieterimida (PEI)

A Polieterimida (PEI) é um polímero aromático, cuja unidade monomérica é mostrada abaixo.

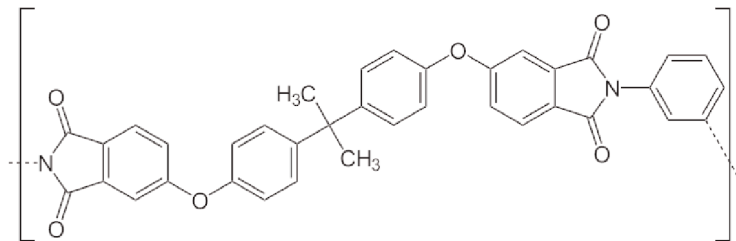


Figura 1. – Estrutura química da Polieterimida (PEI)

A primeira produção de PEI em escala comercial foi realizada pela *General Electric Plastics*, possuindo assim o nome comercial Ultem 1000.¹⁰ A PEI é um polímero considerado de alta performance e alta estabilidade térmica, porém é um polímero de alto custo.

Ao longo dos últimos anos, graças as suas propriedades como sua alta resistência térmica e isolante elétrico, o interesse em diversas aplicações e estudos da PEI tem crescido, como sua utilização em membranas separadoras de gases⁸ e revestimento para proteção de ligas metálicas.¹²

A literatura menciona a aplicação de PEI como revestimento protetor de ligas de magnésio, apresentando bons resultados, porém seu custo elevado é um dos fatores negativos para a sua aplicação como revestimento. A formação de blendas com materiais poliméricos de menor custo pode ser um meio de diminuir o custo total do revestimento, adquirir novas propriedades e assim facilitar suas aplicações na indústria.^{12, 13, 14}

2.5 Poli(cloreto de vinila) (PVC)

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido na sociedade moderna e apresenta uma unidade monomérica relativamente simples, representada abaixo:

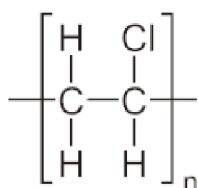


Figura 2. – Estrutura química do Poli(cloreto de vinila) (PVC)

É um polímero de fácil obtenção e de baixo custo, podendo assim ser utilizado na fabricação de blendas para a diminuição do custo do produto final e, se desejado, a adição de suas propriedades.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

- Preparação de blendas poliméricas formadas de PVC/PEI, e avaliação de suas propriedades físico-químicas e eficiência na proteção de ligas de magnésio contra corrosão.

3.2 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de blendas de PEI/PVC em diferentes proporções (m/m);
- Avaliação e seleção de blendas que apresentam as melhores características físicas e químicas (como homogeneidade do filme e adsorção na superfície metálica);
- Caracterização das blenda polimérica através de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Aplicação das blendas sobre a superfície de ligas de magnésio (AM50);
- Avaliação do comportamento e eficiência das blendas como revestimento protetor contra a corrosão da liga de magnésio, utilizando técnicas de espectroscopia de impedância (EIS) e Polarização Eletroquímica.

4 Metodologia

4.1 Materiais

Os polímero polieterimida (PEI) e poli(cloreto de vinila) (PVC) foram obtidos da Sabic Inovative Plastic e da Aldrich, respectivamente. N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) e o Cloreto de sódio (NaCl), utilizado nos teste de corrosão, foram obtidos da Vetec Química Fina. As ligas de magnésio AM50 (5% Al; ~0,3% Mn) foram doadas pelo grupo de pesquisa alemã *Helmholtz-Zentrum Geesthacht*.

4.2 Preparação de blendas PVC/PEI

Foram preparadas soluções de diferentes proporções (m/m) de PVC e PEI, utilizando como solvente a N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). As blendas foram preparadas pela mistura das soluções de PVC e PEI para formar a composição deseja. A mistura foi submetida à agitação magnética por 2 horas e reservada para a aplicação nas placas metálicas.

4.3 Pré-tratamento da placa de liga de Magnésio

As placas de liga de magnésio com dimensões de 2 cm x 5 cm x 1 mm foram lixadas com lixa d'água de granulação 1200 para diminuir a rugosidade de modo a ter uma superfície mais regular, retirar as impurezas da superfície, assim como outros metais incrustados na superfície das placas, provenientes do processo de fabricação da liga. Após esse procedimento, as amostras foram secas com papel macio e armazenadas em dessecador sob pressão reduzida e na presença de sílica até a preparação dos revestimentos.

4.4 Preparação do revestimento na placa metálica

As placas foram colocadas sobre uma chapa de aquecimento a 100 °C para evaporação e dessorção de quaisquer interferentes da sua superfície. O

revestimento foi aplicado utilizando um bastão de vidro envolto com uma fita impermeável para o controle da espessura do filme formado, como representado na Figura 3.



Figura 3. – Representação gráfica do bastão de vidro envolto com fita impermeável para o controle da espessura.

Após a aplicação do revestimento, as placas foram expostas sobre uma chapa de aquecimento a 70 °C durante 3 horas e por mais 1 hora em uma estufa a 100 °C sob pressão reduzida para a evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente e a formação de um filme sobre a superfície da liga, as amostras foram armazenadas em um dessecador sob pressão reduzida até a realização dos testes.

4.5 Caracterizações

Foram utilizadas técnicas espectroscópicas, gravimétricas e eletroquímicas para a caracterização das blendas desenvolvidas e o análise de suas propriedades e eficiência como revestimento da placa de magnésio AM50 para a proteção contra corrosão.

4.5.1 Blendas

A miscibilidade das blendas PVC/PEI, bem como a ocorrência de interações entre seus componentes, foi estudada por duas técnicas: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Óptica e Análise Termogravimétrica (TGA).

4.5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)¹⁵

A técnica de FTIR é muito utilizada para o estudo das interações em blendas poliméricas. Neste trabalho, as análises de FTIR foram realizadas utilizando-se o

espectrômetro da SHIMADZU IRPrestige-21, no modo ATR (APÊNDICE 1). Foram realizadas análises dos filmes aplicados sobre a liga utilizando a faixa de 700 a 4000 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} e uma média de 50 scans por amostra.

4.5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)¹⁶

O perfil de decomposição térmica e a presença de solventes foram investigados por meio de medidas de TGA. Amostras dos filmes foram retiradas da placa metálica utilizando uma pinça. As medidas foram realizadas no equipamento TGA-50 da SHIMADZU. Para as análises, foi utilizada a faixa de 25 °C até 600 °C, em uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sob um fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹.

4.5.2 Proteção contra corrosão

Com o intuito de avaliar a eficiência dos filmes como protetores contra a corrosão da liga AM50, foram realizados Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para identificar o comportamento capacitivo ou resistivo dos filmes, e a Polarização Eletroquímica para a obtenção do potencial e a corrente de corrosão das amostras, sendo possível assim a obter da taxa de corrosão (APÊNDICES 2 e 3).

4.5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)¹⁷

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando-se uma célula de três eletrodos (Figura 4), sendo solução de NaCl 3,5% (m/v) como eletrólito, um eletrodo de Ag/AgCl (em solução saturada de KCl) como eletrodo de referência, eletrodo de grafite como contra eletrodo e as amostras como eletrodo de trabalho. As medidas de impedância foram obtidas na faixa de frequência de 100 kHz – 0,01 Hz, com amplitude de 10 mV. As análises foram realizadas em parceria com o Prof. Dr. Almir Spinelli e o Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), situado no laboratório 310 no Departamento de Química

da UFSC. Foi utilizado o equipamento PalmSens3 da PalmSens BV, no modo impedância.

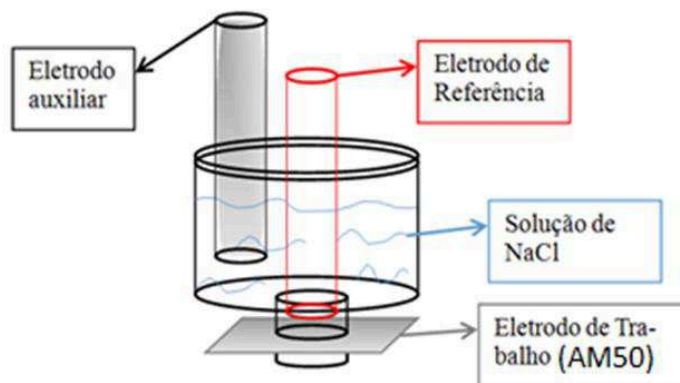


Figura 4. – Esquema do sistema utilizado para realizar medidas eletroquímicas

4.5.2.2 Polarização eletroquímica¹⁸

A corrente de corrosão das amostras revestidas foi obtida através de medidas de polarização eletroquímica linear. As medidas foram realizadas utilizando-se a cela mostrada na Figura 4, através de uma varredura a partir de 250 mV abaixo do potencial de circuito aberto (OCP) até 400 mV acima de OCP. Antes das medidas as amostras ficaram por 30 minutos expostas à solução corrosiva até estabilização do OCP. A corrente de corrosão é obtida através da extrapolação de Tafel, como é apresentado no APÊNDICE 3.

4.5.2.3 Microscopia óptica

Com o objetivo de analisar e obter informações da superfície do revestimento aplicado na liga de magnésio AM50, foi utilizado a técnica de Microscopia óptica. Para a obtenção das imagens do revestimento, foi utilizado o microscópio óptico Motic SMZ-168.

5 Resultados e Discussão

5.1 Blendas PVC/PEI

Testes preliminares para a obtenção das melhores características físicas, como homogeneidade e espessura, entre diferentes proporções entre PVC e PEI foram realizados e avaliados através de microscopia óptica (Figura 5).

Os filmes que apresentaram os melhores aspectos quanto à homogeneidade e espessura foram 20%/80% e 80%/20% PVC/PEI, preparados a partir de soluções de 5% (m/v).

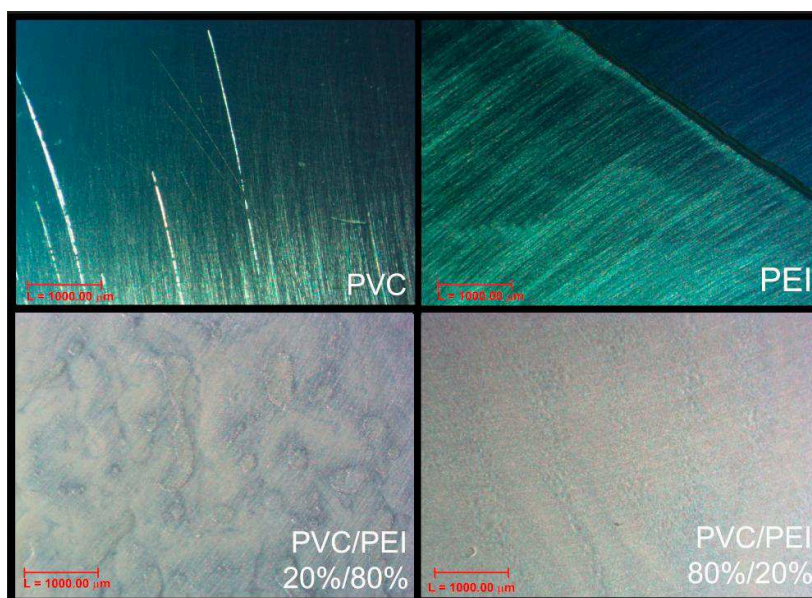


Figura 5. – Microscopia óptica dos filmes dos polímeros puros e das blendas aplicadas sobre a superfície da liga AM50.

Com as imagens obtidas das superfícies dos filmes, nota-se que os filmes formados pelos polímeros puros são homogêneos e translúcidos, podendo-se observar as marcas do metal lixado. Já os filmes formados pelas blendas apresentam heterogeneidade (domínios) e opacidade, principalmente a blenda que possui PEI como matriz. Esses domínios podem ser indícios de imiscibilidade entre os polímeros na formação da blenda.*

* A miscibilidade entre polímeros é geralmente definida por análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC), entretanto devido a presença de solvente residual, não foi possível realizar as análises.

5.2 Caracterizações

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

Com a observação visual da formação de fases nas amostras, foi então utilizado a técnica de FTIR, no modo ATR, e obtidos os espectros vibracionais dos filmes formados pelos polímeros puros (PEI e PVC) e pelas blendas 20%/80% 80%/20%, como mostrado na Figura 6. Os sinais presentes na região de 2300 cm^{-1} nas amostras de PVC, PEI e blenda 80%/20% são referentes ao estiramento assimétrico do CO_2 presente durante as análises, a ausência do mesmo sinal na blenda 20%/80% significa a não detecção do CO_2 durante o procedimento.

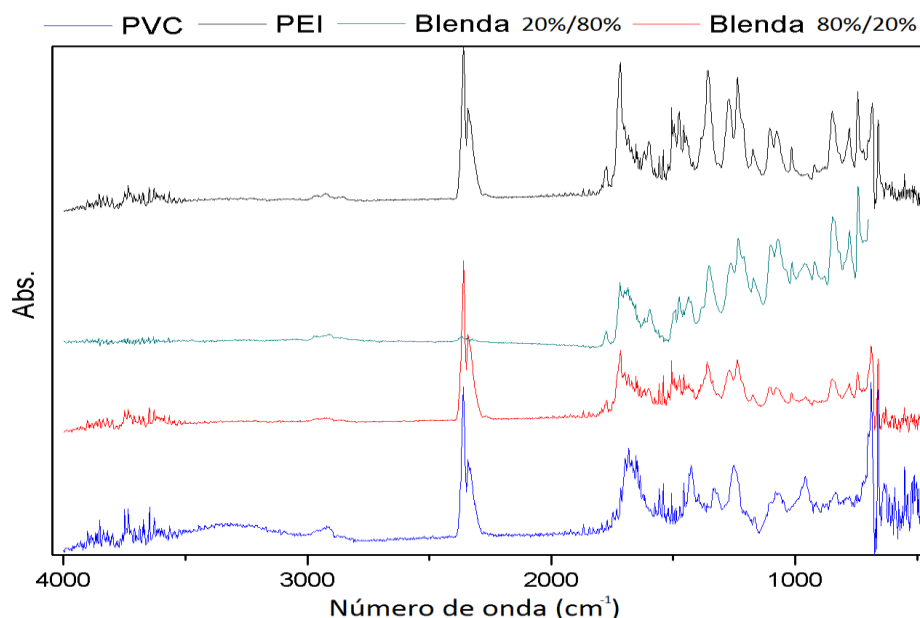


Figura 6. – Espectros vibracionais dos polímeros puros e das blendas selecionadas.

Na região entre 1800 cm^{-1} e 700 cm^{-1} encontram-se os picos mais característicos de cada amostra, onde é possível notar que não houve o deslocamento das bandas principais dos polímeros puros, comparado com as blendas (Figura 7.).

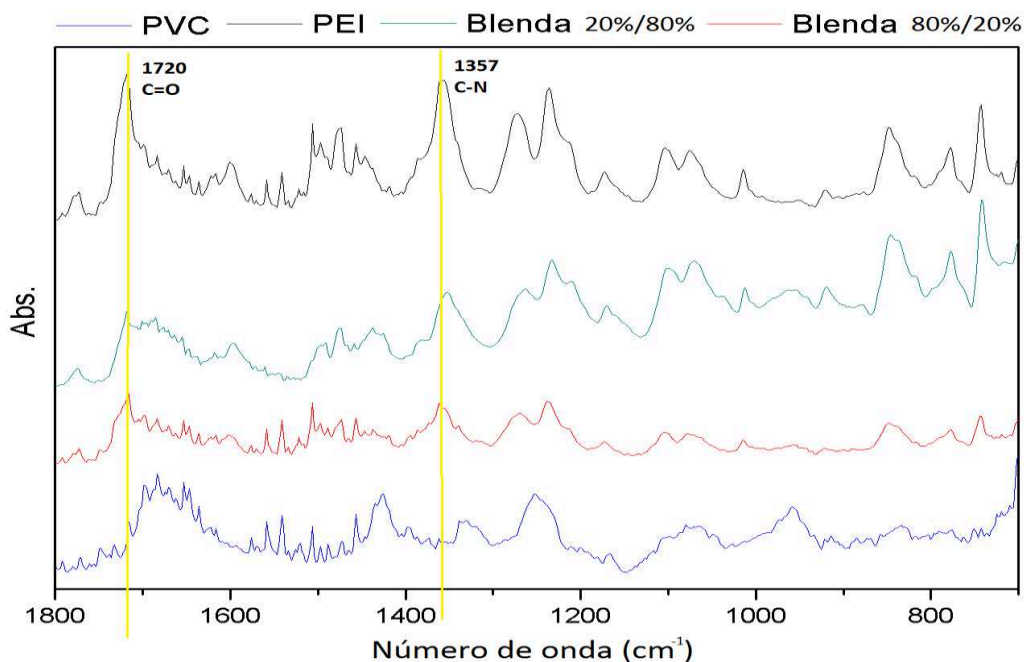


Figura 7. – Comparação dos espectros vibracionais e suas principais bandas.

Os principais sinais referentes aos polímeros puros não sofreram deslocamentos significativos, como por exemplo, os estiramentos das ligações C=O e C-N presentes na Polietirimida (PEI). Os picos não sofreram deslocamento no número de onda e os perfis se mantiveram, podendo assim ser atribuído que as interações (repulsivas ou atrativas) entre os dois polímeros nas blendas não são tão pronunciadas, indicando assim a imiscibilidade dos polímeros. O principal estiramento que caracteriza o espectro de infravermelho do PVC é o estiramento C-Cl, sendo seu sinal é detectável entre a faixa de 700 e 600 cm^{-1} . A técnica de FTIR no modo ATR permite que sejam detectados estiramentos entre 4000 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , pois para números de onda menor que 700 cm^{-1} há interferências, como apresentado no APÊNDICE 1.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand¹⁹ pode ser utilizado como uma ferramenta extra para a observação de imiscibilidade entre os polímeros. Para que haja um produto miscível entre dois componentes é necessário que a energia livre seja negativa ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S < 0$). Como $\Delta S > 0$, a variação de entalpia deve ser o mais próximo de 0. Segundo proposto por Hildebrand, $\Delta H_m = \phi_1\phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2$, sendo ϕ a fração volumétrica e δ o parâmetro de solubilidade ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) do

polímero. Quanto mais próximo os valores de δ_1 e δ_2 maior será a tendência de $\Delta H = 0$.

Os parâmetros de solubilidade para o PVC e o PEI são respectivamente 9,6 e 21 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, resultando em um alto valor na diferença entre seus parâmetros, indicando a baixa tendência na formação de um filme miscível (homogêneo).²⁰

A Figura 8 compara o aspecto das duas blendas, onde pode-se constatar a heterogeneidade dos filmes pela presença de diferentes fases.

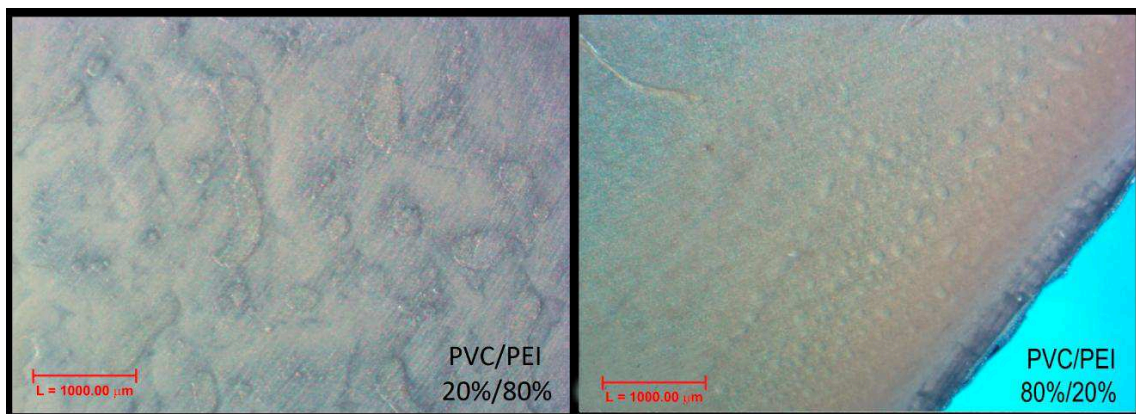


Figura 8. – Imagens dos domínios macroscópicos presentes nas blendas 20%/80% e 80%/20%

5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Amostras dos revestimentos formados sobre a liga AM50 foram submetidas à Análise Termogravimétrica (TGA) e os gráficos obtidos são apresentados na figura 9.

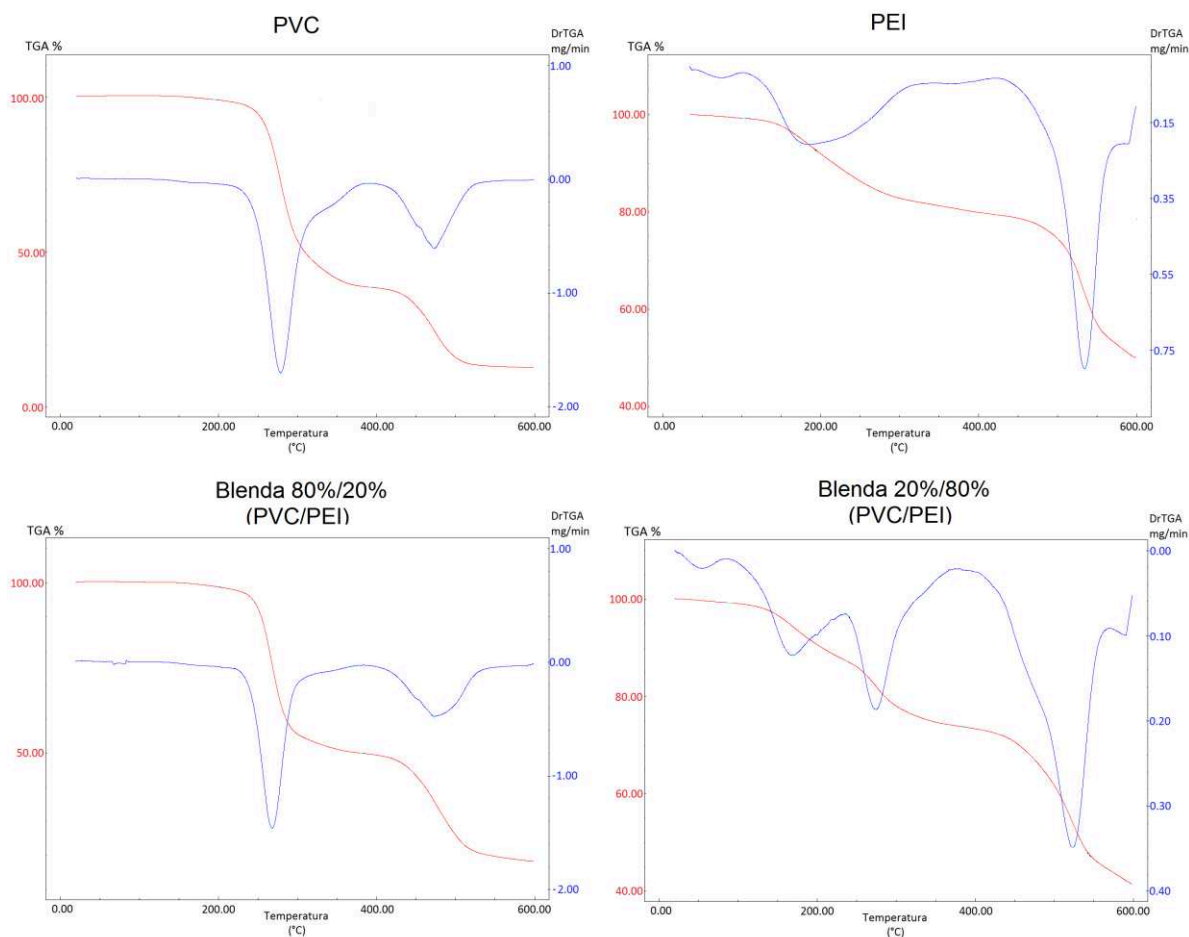


Figura 9. – Análise Termogravimétrica dos polímeros puros e blends.

Através da Análise Termogravimétrica é possível obter o perfil de degradação térmica das amostras, identificar presença de solventes residuais e etapas de degradações.

Como é observado na Figura 9, o PVC apresenta dois pontos de degradação, em 279 °C referente à formação de HCl e 474 °C referente à formação de hidrocarbonetos diversos.²¹ O PEI apresentou um ponto em 183 °C que é atribuído

ao solvente residual (NMP) e em 534 °C referente a degradação do polímero, apresentando um estágio de degradação até 600 °C.^{22,23}

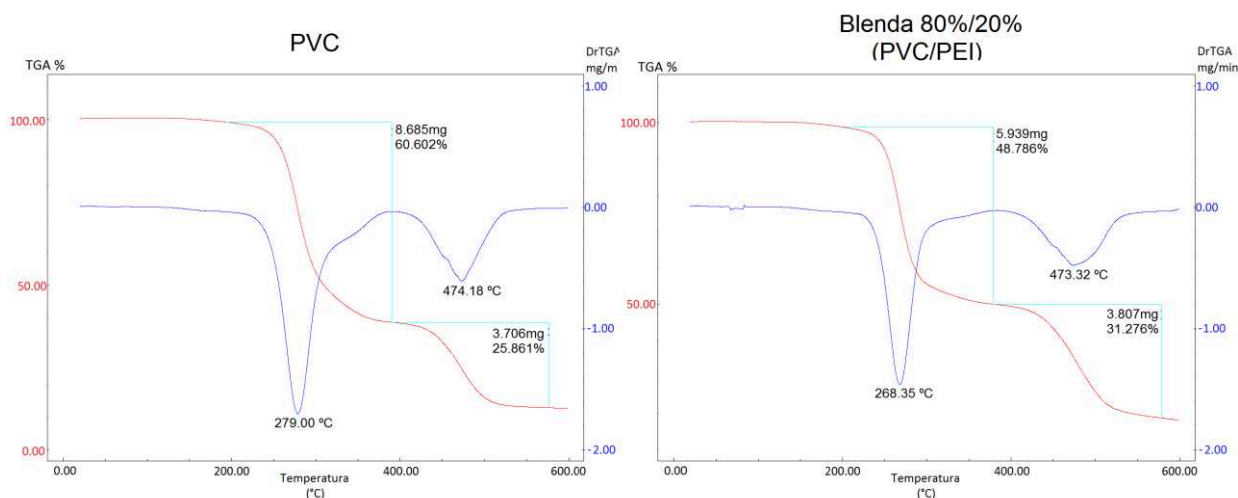


Figura 10. – Análise Termogravimétrica dos revestimentos de PVC e blenda 80%/20%.

Para as amostras de PVC e da blenda 80%/20% (Figura 10), foi observado a ausência do sinal referente ao solvente NMP, indicando ausência ou baixa proporção de solvente residual nas amostras. Comparando-se os parâmetros de solubilidade do PVC ($\delta = 9,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) e NMP²⁰ ($\delta = 22,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), é de se esperar baixa interação atrativa entre ambos. O mesmo pode ser observado para a blenda 80%/20%, onde a matriz é o PVC.

Comparando a proporção de HCl que é liberado na primeira etapa da amostra de PVC pura e a proporção liberada na blenda 80%/20%, (60% em PVC puro e 48% na blenda) nota-se que a proporção 80% de PVC na blenda se mantém, indicando assim que a amostra recolhida para análise é representativa, ou seja, aparentemente revestimento apresentou uma dispersão homogênea dos domínios identificado nas imagens obtidos através da Microscopia Óptica (Figura 8).

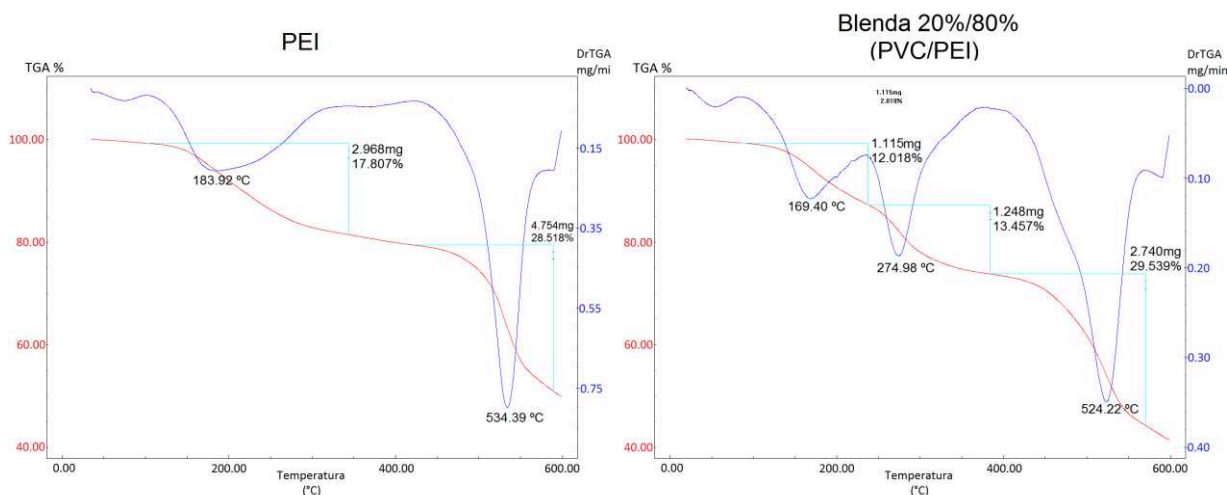


Figura 11. – Análise termogravimétrica dos revestimentos de PEI e blenda 20%/80%

As amostras de PEI e blenda 20%/80% (Figura 11) apresentaram a presença do sinal referente ao solvente NMP, mostrando que a proporção de solvente residual para essas amostras ultrapassa 10% em massa. A presença bem significativa de solvente residual pode ser explicada pela alta interação prevista pelo resultado da baixa diferença entre os parâmetros de solubilidade do PEI ($\delta = 21 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) NMP ($\delta = 22,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), e a interação entre grupos presentes em suas estruturas (Figuras 12).

A comparação entre as proporções tanto nas regiões de degradação referentes ao PEI quanto ao PVC, neste caso é incerta. O primeiro sinal de degradação do PVC na blenda 20%/80% se apresenta em uma região muito próxima à liberação do solvente, assim como o sinal referente à liberação de hidrocarbonetos provenientes do PVC está próxima à degradação do PEI.

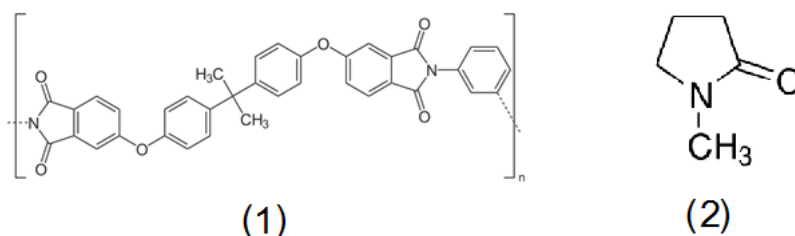


Figura 12. – Estruturas química: Polieterimida (1) e N-Metil-2-Pirrolidona (2)

As amostras com maiores proporções de PEI (100% e 80%) apresentaram maior presença de solvente residual, o que pode ser associado com a maior solubilidade da matriz no solvente utilizado. A presença de solvente residual em revestimentos poliméricos pode interferir em suas propriedades, entre elas a eficiência frente à proteção da liga.

5.3 Proteção contra corrosão

5.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os filmes formados pelos polímeros puros e suas blends foram submetidos às medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica durante os seguintes intervalos de exposição à solução salina (NaCl 3,5%): 30 minutos, 24 horas e 48 horas. Os resultados são mostrados na Figura 13.

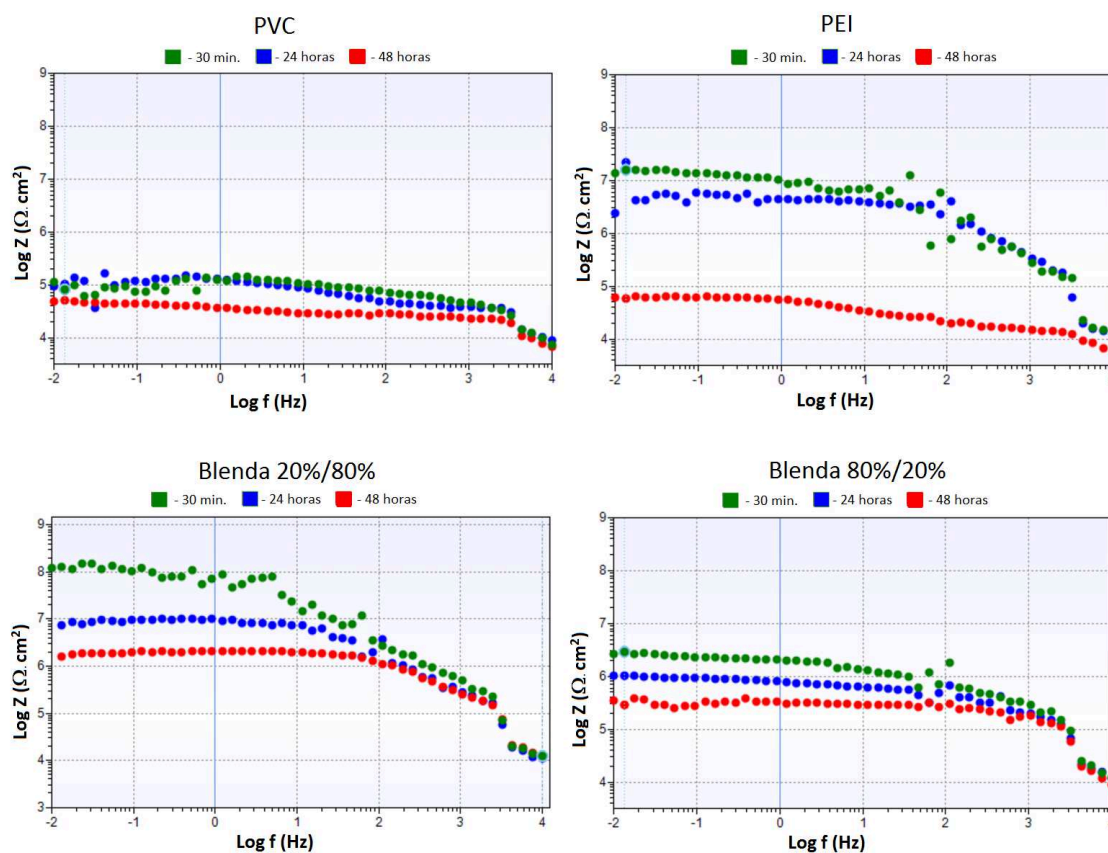


Figura 13. – Gráficos de Bode dos revestimentos obtidos através da técnica de EIS.

O perfil apresentado por cada espectro permite avaliar se o sistema (amostra e solução salina) está se comportando como um resistor (ocorrendo reação de oxirredução) ou um capacitor (armazenando carga). A técnica de EIS é um processo não destrutivo, tornando assim possível o estudo da eficiência e do comportamento dos revestimentos frente ao processo de corrosão, pois estes fatores podem sofrer alterações ao longo do tempo, como apresentado no APÊNDICE 2.

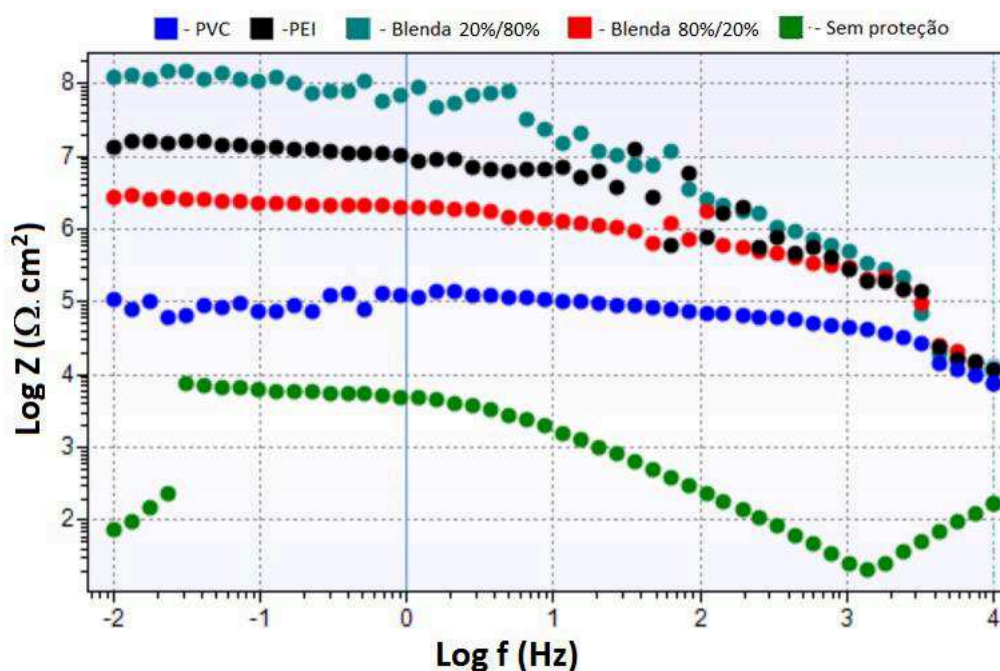


Figura 14. – Primeira medida de EIS para as amostras revestida e a liga sem revestimento.

A Figura 14 mostra o gráfico de Bode para a primeira medida de impedância das amostras. Para a amostra sem proteção, observa-se um pico indutivo em altas frequências (proveniente de alguma interferência do meio), uma região capacitiva relacionada à dupla camada elétrica e uma região resistiva em frequências mais baixas. Para as demais amostras, tem-se um comportamento capacitivo em altas frequências, porém o comportamento resistivo predomina, indicando que o sistema atua mais como um resistor do que como um capacitor, ou seja, ocorre maior dissipação do que armazenamento de carga, indicando que está ocorrendo o processo de oxirredução.

Observa-se que o revestimento da blenda 20%/80% (PVC/PEI) apresenta maior impedância, ou seja, maior proteção, seguido pelo revestimento de PEI, blenda 80%/20% e PVC. Observa-se que, para ambos os filmes puros (PVC e PEI) a adição de 20% do outro polímero resultou em um aumento da impedância máxima. O resultado inicial sugere que pode haver interação entre o PVC e o PEI, ou que as distribuições de fases presentes macroscopicamente nas blendas (Figura 8) possam contribuir com o efeito de proteção contra corrosão.

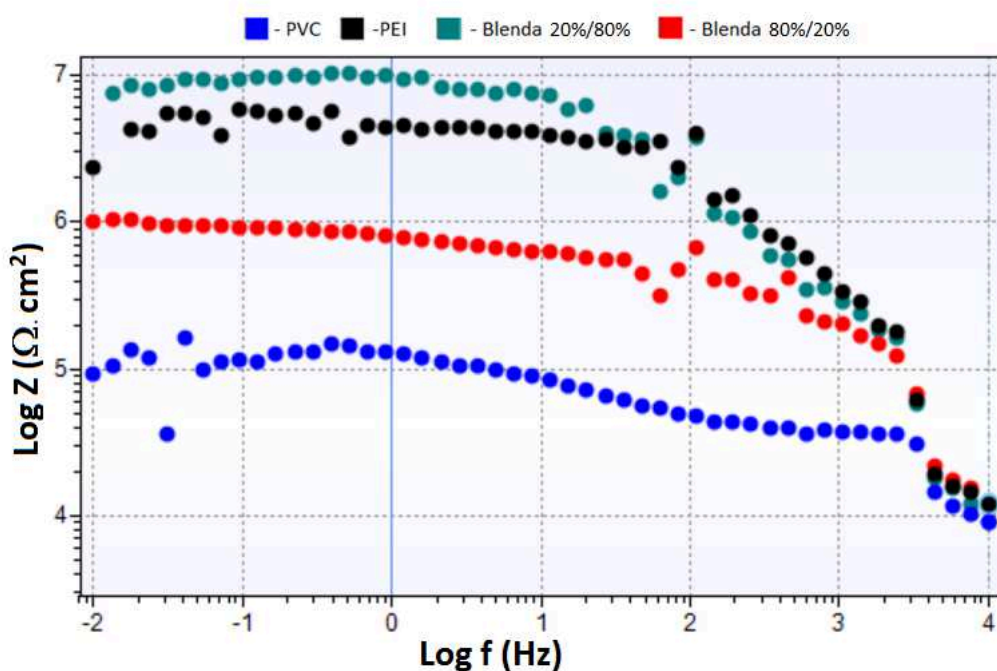


Figura 15. – Medida de EIS após 24 horas de exposição à solução salina 3,5% (m/v).

As medidas obtidas após 24 horas de exposição (Figura 15) mostram que o perfil das amostras (comportamento resistivo e capacitivo) se mantém, bem como a ordem do revestimento mais protetor. Porém, para a blenda 20%/80% (PVC/PEI) e o revestimento de PEI puro observou-se a maior queda do valor máximo de impedância (aproximadamente uma década), enquanto que as amostras que possuem mais PVC mantiveram os valores máximos de impedância.

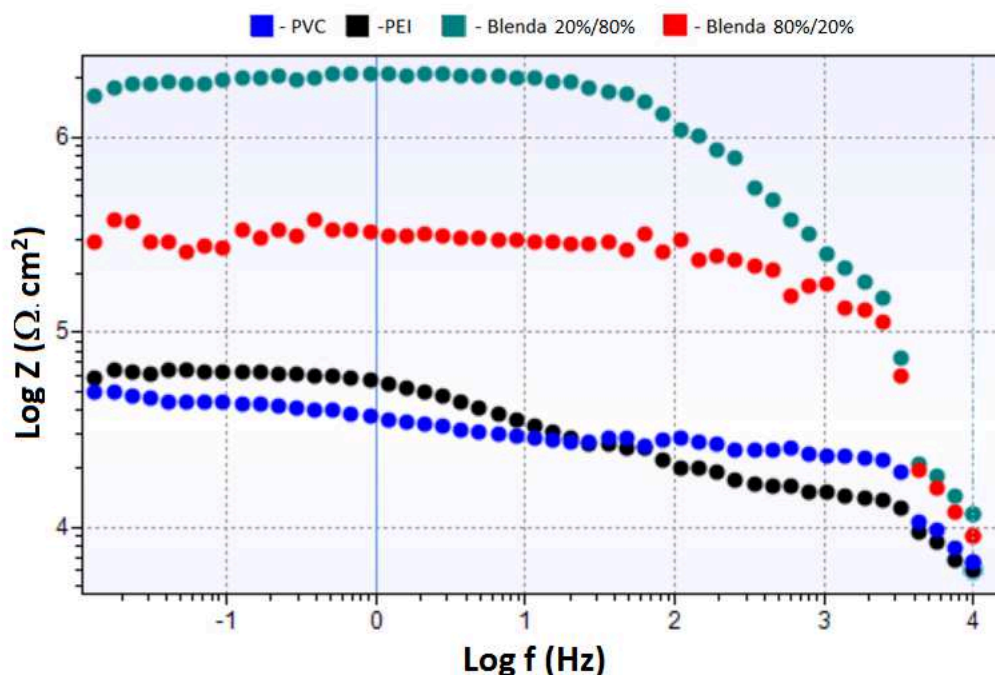


Figura 16. – Medida de EIS após 48 horas de exposição à solução salina 3,5% (m/v).

Após a exposição de 48 horas (Figura 16), os revestimentos das blendas e do PVC puro apresentaram um pequeno decréscimo no valor máximo da impedância, porém o revestimento de PEI apresentou uma queda de mais de uma década. As Tabelas 4 e 5 resumem os dados obtidos por meio dos resultados de EIS.

Tabela 4. – Valores máximos da impedância para as três medidas realizadas.

Tempo de exposição	PVC	PEI	Blenda (PVC/PEI)	
			20%/80%	80%/20%
30 minutos ($10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,14	13,82	149,60	2,89
24 horas ($10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,11	5,43	7,59	1,02
48 horas ($10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,05	0,06	1,62	0,35

Observou-se que nas primeiras 24 horas de exposição à solução salina, os filmes mantiveram a mesma ordem decrescente de proteção (blenda 20%/80%, PEI, blenda 80%/20% e PVC), porém após 48 horas de exposição o revestimento composto por PEI puro continuou sofrendo um decréscimo no valor da impedância,

enquanto a blenda 80%/20% teve uma maior estabilização, alterando assim a ordem de proteção (blenda 20%/80%, blenda 80%/20%, PEI e PVC)

Tabela 5. – Decréscimo dos valores de impedância dos revestimentos com o tempo.

	PVC	PEI	Blenda (PVC/PEI) 20%/80%	Blenda (PVC/PEI) 80%/20%
$ \Delta_{30\text{min-24hrs}} (10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2)$	0,03	8,39	142,10	1,87
$ \Delta_{24\text{hr-48hrs}} (10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2)$	0,06	5,37	5,97	0,67
$ \Delta_{30\text{min-48hrs}} (10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2)$	0,09	13,76	147,90	2,50

Através dos módulos de decréscimo dos valores de impedância mostrados na Tabela 5, é possível observar que as amostras que possuem a maior quantidade de PVC apresentaram uma menor queda no valor máximo de impedância. Aparentemente presença de PVC no sistema ajuda a estabilizar a proteção do revestimento ao longo do tempo, não obstante a blenda com a maior proporção de PEI apresentou a maior queda, mas após 48 horas continuou apresentando o maior valor de impedância dentre as amostras.

Quanto aos perfis das análises, pode-se notar que a região capacitiva das blendas se apresenta em frequências mais altas, tendo assim uma tendência de, ao longo do tempo, apresentar um caráter cada vez mais resistivo.

Através da Espectroscopia de Impedância, as blendas apresentaram uma maior proteção e estabilidade do que os polímeros puros, sendo que a blenda composta majoritariamente por PEI apresentou o maior valor de impedância.

5.3.2 Polarização Eletroquímica

Uma vez determinado a tendência resistiva e capacitiva das amostras, foi utilizado o mesmo sistema apresentado para a impedância (Figura 4) para a realização de polarização eletroquímica. A Figura 5 mostra o resultado para a liga sem revestimento.

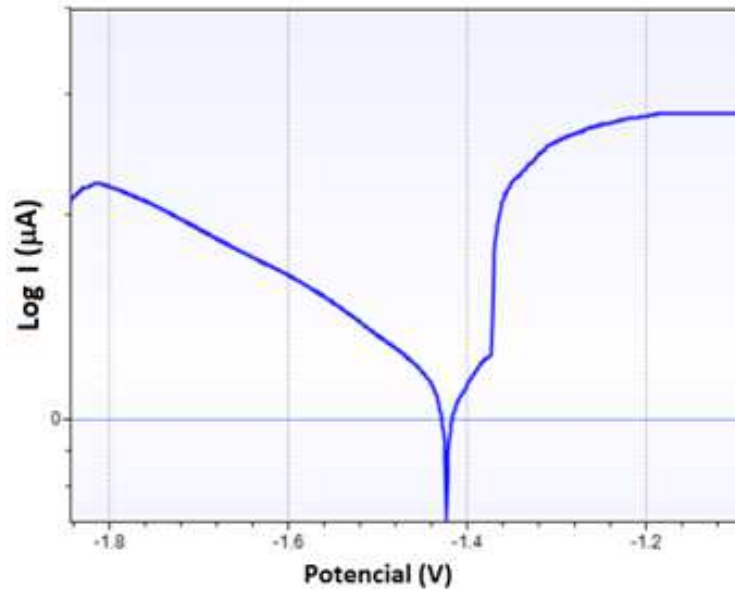


Figura 17. – Polarização AM50 sem revestimento.

Observa-se que (Figura 17), a região catódica apresenta um perfil linear, atingindo o potencial de corrosão (E_{corr}) em -1,424 V, na região anódica (potenciais menos negativos que o potencial de corrosão) após uma pequena mudança de potencial na região anódica ($E = -1,374$ V) há um pulso de corrente, conhecido como potencial de quebra, podendo ser atribuída pela ausência de proteção e assim resultando em um pico de corrente, processo oxidativo muito pronunciado. Após o potencial de quebra há uma estabilização, indiciando a formação de uma camada protetora sobre o metal e estabilizando a corrente.

O perfil das amostras com os polímeros puros e as blendas aplicadas (Figura 18), indica que há uma estabilização da corrente na região anódica, apresentando assim uma proteção no processo oxidativo.

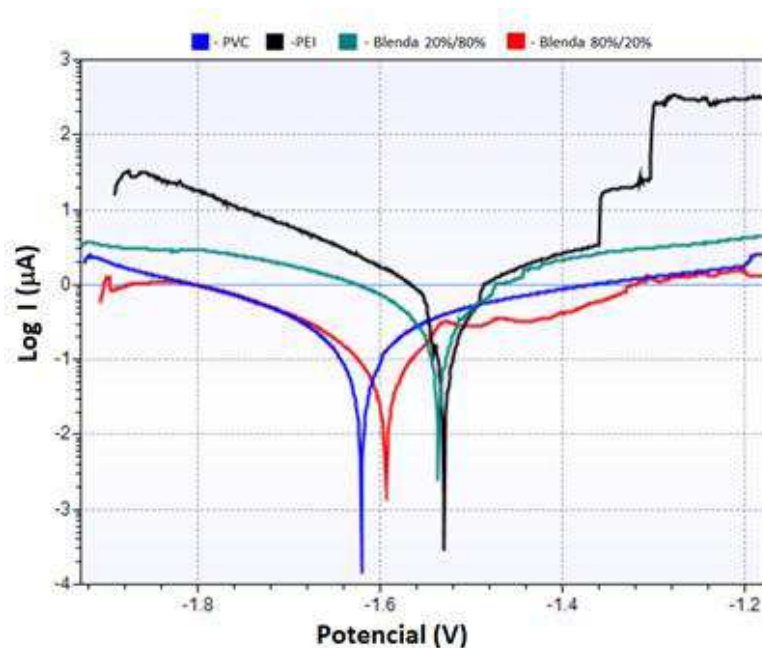


Figura 18. – Polarizações AM50 revestidas com os polímeros puros e as blends.

Porém para a amostra revestida com PEI, são notados dois picos seguidos por dois platôs, indicando a quebra de proteção seguida pela formação de uma camada protetora, resultantes do processo de oxidação da amostra.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos pelas análises de polarização eletroquímica.

Tabela 6. – Potenciais e correntes de corrosão obtidos das amostras de revestimentos do PEI, PVC, blenda 20%/80% e blenda 80%/20%.

	Ausência de proteção	PVC	PEI	Blenda 20%/80%	Blenda 80%/20%
E_{corr} (V)	-1.427	-1.622	-1.529	-1.537	-1.597
I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	5.710	0.264	0.741	0.550	0.112

Foi observado que para as amostras contendo revestimentos poliméricos, o potencial de corrosão (E_{corr}) teve um decréscimo comparado com a liga sem revestimento, indicando um aumentando na tendência termodinâmica à corrosão. Para fins de taxa de corrosão, que é um parâmetro cinético, o dados mais importante é a corrente de corrosão (I_{corr}).

A corrente de corrosão das amostras revestidas apresentaram menores valores do que a liga exposta, indicando que houve proteção. Assim como observado na EIS, para os dois polímeros puros, a adição de 20% do outro componente ocasionou o aumento da proteção contra corrosão. Entretanto, ao contrário dos resultados da EIS, na Polarização Eletroquímica a blenda 80%/20% apresentou a melhor proteção.

A natureza das duas técnicas é distinta, onde na EIS (APÊNDICE 2) ocorre uma perturbação não destrutiva de 10 mV em diferentes frequências, fornecendo assim o comportamento do revestimento em função do tempo, já na Polarização Eletroquímica (APÊNDICE 3) é realizada uma varredura partindo de -250 mV abaixo da OCP até 400 mV acima da OCP, sendo uma técnica destrutiva que fornece a taxa de corrosão, logo essas diferenças podem ser responsáveis pela disparidade dos resultados.

6 Conclusões

- As blendas 80%/20 e 20%/80% (PVC/PEI) apresentaram os melhores aspectos físicos, embora ambas resultaram em blendas imiscíveis;
- Blenda com maior proporção de PEI (80%/20%) apresentou maiores domínios e maior retenção de solvente, comparado com a blenda 20%/80%;
- Os revestimentos compostos pelos polímeros puros e blendas apresentaram um caráter predominantemente resistivo, ocorrendo assim a dissipação de carga;
- Em ambas as análises eletroquímicas a adição de 20% do outro polímero ocasionou em um aumento na proteção contra a corrosão da liga AM50, resultando em uma proteção superior das blendas frente aos polímeros puros.

7 Perspectivas

- Estudar o que ocasiona um melhor desempenho das blendas frente aos polímeros puros;
- Estudar a aplicação de compatibilizantes para um controle dos domínios formados;
- Aperfeiçoar a preparação das blendas para a retirada total de solvente residual e/ou utilizar outros solventes;
- Estudar o desempenho das blendas em diferentes ligas de magnésio;

8 Referências Bibliográficas

- ¹ UTRACKI, L.A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. New York: Oxford University Press, 1990.
- ² PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **POLYMER BLENDS**. San Diego: Academic Press, Inc., 1978.
- ³ JING BAI, L. Y.; YE LU; YIWEI GANA; FENG XUE; CHENGLIN CHU; JINGLI YAN; KAI YAN, X. W.; ZHEJUN TANG. Preparation, microstructure and degradation performance of biomedical magnesium alloy fine wires. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, p. 523–530, 2014.
- ⁴ UNITED STATES AUTOMOTIVE MATERIALS PARTNERSHIP. Magnesium Vision 2020: A North American Automotive strategic vision for magnesium. **MG 2020**, 2006.
- ⁵ LENSING, R.; BEHRENS, P.; MÜLLER, P. P.; LENARZ, T.; STIEVE, M. In vivo testing of bioabsorbable magnesium alloy serving as total ossicular replacement prostheses. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, p. 688-696, 2014.
- ⁶ MORDIKE, B. L.; EBERT, T. Magnesium: Properties, applications and potential. **Materials Science & Engineering**, A302, 37-45, 2001.
- ⁷ GENTIL, V. **Corrosão**, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 3ª Ed., 1996.
- ⁸ H.W. HUO, Y. Li, H.N. WANG, F.H. WANG, MATER. Corrosion and protection of magnesium alloys. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**. Rev. 15 (2001) 25e27.
- ⁹ BLACK, J.T; KOHSER, R. A. **DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing**, 11ª Ed., Wiley, 2011.
- ¹⁰ WK Greer, **Ultem Polyetherimide Resin and Its Automotive Uses**, *Plastics Engineering*, 39 (1983).

- ¹¹ XIA, J.; CHUNG, T. S.; LI, P.; HORN, N. R.; PAUL, D. R. Aging and carbon dioxide plasticization of thin polyetherimide films. **Polymer**, 53, 2099-2108, 2012.
- ¹² CONCEICAO, T. F.; SCHARNGL, N.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 sheets by spin coating process with poly(ether imide) [PEI]. **Corrosion Science**. 52, 2066-2079. 2010.
- ¹³ CONCEICAO, T. F.; SCHARNGL, N.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. On the degradation mechanism of corrosion protective poly(ether imide) coatings on magnesium AZ31 alloy. **Corrosion Science**. 52, 3155-3157, 2010.
- ¹⁴ CONCEICAO, T. F.; SCHARNGL, N.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy using poly(ether imide) [PEI] coatings prepared by the dip coating method: Influence of solvent and substrate pre-treatment. **Corrosion Science**. 53, 338-346, 2011.
- ¹⁵ KAWANO, Y. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- ¹⁶ KROSCWITZ, J. I. **Polymers: Polymer Characterization and Analysis**. United States: John Wiley & Sons, Inc, 1990.
- ¹⁷ APPLICATION NOTE AC-1. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. EG&G – **Princeton Applied Research**, Princeton, 1983.
- ¹⁸ APPLICATION NOTE CORR-4. *Eletrochemistry and Corrosion overview and Techniques*. EG&G – **Princeton Applied Research**, Princeton, 1983.
- ¹⁹ CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3^a ed., São Paulo: Artliber Editora, 280p., 2013.
- ²⁰ BARTON, A. F. M. **Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters**, 1^a ed., Florida: CRC Press LLC, 753p., 1990.

²¹ BACALOGLU, R.; FISCH, M. Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly (vinyl chloride) degradation. **Polymer Degradation and Stability**. 47, 33-37, 1995.

²² FARONG, H.; XUEQIU, W.; SHIJIN, L. The thermal stability of polyetherimide. **Polymer Degradation and Stability**. 18, 247-259, 1987.

²³ ALEXANDRINO, E. M.; CONCEIÇÃO, T. F.; FELISBERTI, M. I. Improvement of processing and mechanical properties of polyetherimide by antiplasticization with resorcinol bis(diphenyl phosphate). **Journal of Applied Polymer Science**. 131, iss. 16, 2014.

9 Apêndices

9.1. APÊNDICE 1 – Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)*

A espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como: pastas, adesivos, filmes e pó que não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas.

O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa. No ponto de reflexão o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra. A profundidade de penetração (d_p) é dada pela equação: $d_p = \lambda / \{2\pi n_1 [\text{sen}^2(\theta) - (n_2/n_1)^2]^{1/2}\}$

Onde:

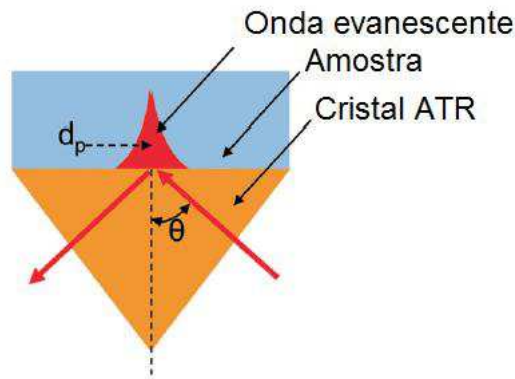
n_1 = índice de refração (cristal ATR);

n_2 = índice de refração (amostra);

θ = o ângulo de incidência;

λ = o comprimento de onda da radiação.

A radiação de penetração é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve em certo comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro.



Como pôde ser visto anteriormente, a profundidade de penetração é diretamente proporcional ao comprimento de onda, quanto maior o comprimento de onda, maior será a penetração do feixe na amostra. Em um espectro de infravermelho, os valores do comprimento de onda são expressos em número de onda ($1/\lambda$), então quanto menor o número de onda, maior será a penetração do feixe na amostra, podendo ocasionar assim o aumento da intensidade dos sinais.

No presente trabalho, as análises de FTIR no modo ATR são realizadas para os revestimentos já aplicados nas ligas de magnésio. Em menores comprimentos de onda, a penetração do feixe será mais profunda, podendo atingir a liga e aumentando a intensidade dos sinais, criando também ruídos abaixo de 700 cm^{-1} . Devido a este fato as análises foram realizadas entre 4000 cm^{-1} até 700 cm^{-1} .

* SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed., Porto Alegre, 2009.

9.2. APÊNDICE 2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)*

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas sob corrente alternada (compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias), estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e potencial de um sistema. Assim, a partir das medidas de impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros.

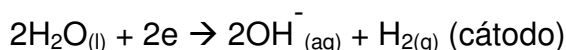
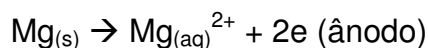
A espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente em um sistema. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal. Uma vez que a perturbação no sistema sob investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional.

Na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado). Os resultados de impedância, quando representados na forma do gráfico de Bode, fornecem algumas informações como, por exemplo, o perfil capacitivo ou resistivo da amostra e o valor máximo de impedância, associado com a eficiência da proteção contra a corrosão.

* BARD, A. J., FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**, 2nd ed, John Wiley & Sons, USA, 2001.

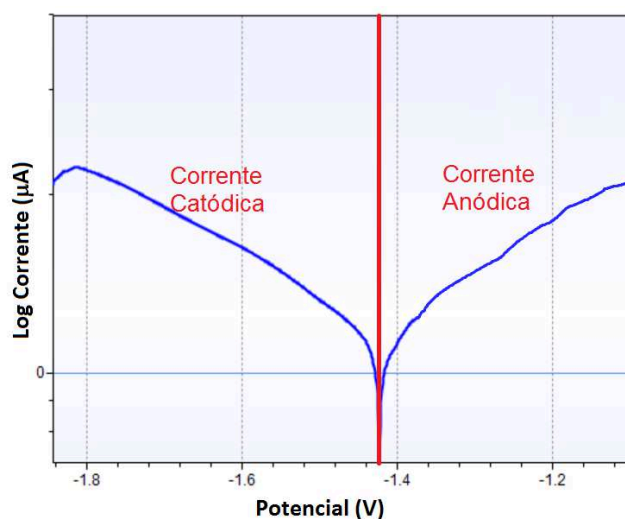
9.3. APÊNDICE 3 – Polarização Eletroquímica*

Uma reação de oxirredução se baseia na transferência de elétrons através da perda de elétrons do componente oxidado (ânodo) e o ganho de elétrons do componente reduzido (cátodo), como por exemplo, a oxidação do Magnésio.



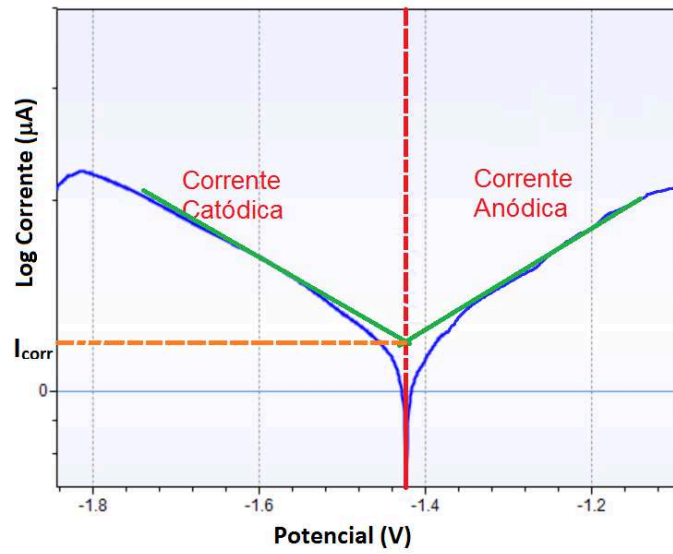
Durante o equilíbrio da reação de oxirredução, a quantidade de elétrons produzidos é a mesma de elétrons consumidos, durante esta etapa a geração de corrente total é nula ($i_a=i_c$).

A Polarização Eletroquímica é uma técnica onde é detectado o potencial quando a corrente é nula, obtendo assim o potencial de corrosão (OCP ou E_{corr}). A partir da OCP estabelecida, é aplicada então uma varredura em uma faixa de potencial que se inicia a um valor estipulado abaixo da OCP e finaliza a outro valor determinado pelo método selecionado.



Na região abaixo da OCP da reação de oxidação são obtidas as correntes catódicas, (reação de redução favorecida), em contrapartida na região acima da OCP são obtidas as correntes anódicas (reação de oxidação favorecida). Com o

comportamento das duas regiões estabelecidas é possível obter a taxa de corrosão (I_{corr} = Corrente de corrosão), expressa em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ através da extrapolação de Tafel.



* APPLICATION NOTE CORR-4. Eletrochemistry and Corrosion overview and Techniques. EG&G – Princeton Applied Research, Princeton, 1983.