

Giseli Contri

**OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE RESINA EPÓXI
CATIÔNICA CONTENDO ADITIVOS À BASE DE POLIPIRROL
PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DA LIGA
AA1200 H14 PELA TÉCNICA DE CATAFORESE**

Tese submetido(a) ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutora em Ciência e Engenharia de
Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz
de Oliveira Barra
Coorientador: Dr. Luiz Gustavo Ecco

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Contri, Giseli

Obtenção de revestimentos de resina epóxi catiônica contendo aditivos à base de polipirrol para a proteção contra a corrosão da liga AA1200 H14 pela técnica de cataforese / Giseli Contri ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, coorientador, Luiz Gustavo Ecco, 2019.

168 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. polímeros condutores. 3. resina epóxi catiônica. 4. corrosão. 5. espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme. II. Ecco, Luiz Gustavo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Giseli Contri

**OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE RESINA EPÓXI
CATIÔNICA CONTENDO ADITIVOS À BASE DE POLIPIRROL
PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DA LIGA
AA1200 H14 PELA TÉCNICA DE CATAFORESE**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em
Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 5 de março de 2019.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.
Orientador

Prof.^a Janaína L. L. Howarth, Dr.^a
UNISOCIESC

Prof.^a Françoise T. Reis, Dr.^a
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Thiago F. da Conceição, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Esta tese é dedicada aos meus queridos pais, Helvio e Marli, ao meu irmão, Eduardo, e ao meu amor, Sérgio.

AGRADECIMENTOS

Esta página é a melhor parte e ao mesmo tempo a mais delicada da tese, pois quero deixar escrito todos os meus sentimentos e agradecimentos a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que este trabalho chegasse ao fim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por ter me recebido no laboratório e pela oportunidade de ser orientada por ele, desde o mestrado. Pela infinita paciência, dinamismo, orientação exemplar, solidariedade, sempre presente nos momentos que mais precisei da sua opinião, compreensão e amizade, por momentos de incentivo e encorajamento que muito contribuiu para que juntos pudéssemos realizar este trabalho. Muito obrigada “Guiga”, pelos ensinamentos, que nunca serão esquecidos, por sempre acreditar em mim e no meu trabalho.

Agradeço ao meu coorientador, Dr. Luiz Gustavo Ecco, por todo o suporte na realização dos ensaios eletroquímicos e eletrodeposições. Pela sua amizade, ensinamentos, pelo seu dinamismo, que tornavam os dias mais divertidos e pelo incentivo para a realização deste trabalho.

A todos do laboratório de pesquisa em polímeros e compósitos (POLICOM), Adriana, Camila (por toda ajuda nas discussões dos resultados, amizade e apoio), Prof. Dr^a Claudia Merlini, Bruna, Débora, Maurício, Mayara, Patrícia (por toda amizade e apoio desde a graduação), Scheyla, Zé, Vini, e a todos aqueles que passaram pelo laboratório nestes quatro anos, por propiciarem um ótimo ambiente de trabalho e pelos momentos de descontração, que certamente jamais serão esquecidos.

Meu agradecimento especial à Silvia Ramoa, pela amizade nesses 6 anos, principalmente pelo apoio e força nesses últimos meses. Por toda a ajuda, valiosos ensinamentos, conversas, amizade verdadeira e imenso carinho que tenho por ela, e espero tê-la por perto sempre.

A toda minha família, especialmente meus pais que sempre me incentivaram a continuar no caminho dos estudos, pela educação, amor, carinho e a base para a formação da pessoa que sou hoje. Ao meu irmão Eduardo, por sempre estar ao meu lado me incentivando.

Ao Sérgio Filho pelo amor, carinho, amizade, estímulo, paciência e apoio, sempre que precisei, principalmente nesses últimos meses que foram mais difíceis.

Ao laboratório de materiais (LABMAT) pela disponibilização dos equipamentos. Ao laboratório LCME pelas análises de microscopia

realizadas neste trabalho. E à Prof. Dr^a Marta Elisa Rosso Dotto, pela realização das análises de AFM no laboratório de optoeletrônica orgânica e sistemas anisotrópicos (LOOSA), ambos localizados na UFSC.

Ao secretário do PGMAT, Rogério, sempre prestativo a tudo que precisei, pela atenção recebida e paciência.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso

À CAPES e ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

“De tudo ficaram três coisas: a certeza de que estamos começando; a certeza de que precisamos continuar e; a certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar. Fazer da queda um passo de dança; do medo, uma ponte do sonho, uma escada; da procura um encontro. Só assim terá valido a pena existir.”

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Este estudo investigou a viabilidade de utilização do polipirrol (PPy) e da montmorilonita – polipirrol (Mt-PPy) para reduzir as taxas de corrosão da liga AA1200 H14, imersa em meio clorídrico (NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A dispersão de Mt-PPy foi preparada pela polimerização oxidativa do pirrol com cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na presença da montmorilonita com ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA). As medidas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram conduzidas em painéis AA1200 H14 expostos ao meio clorídrico a pH 3, com diferentes quantidades de nanopartículas de PPy e Mt-PPy. As curvas de polarização revelaram uma redução significativa das densidades de corrente catódica para AA1200 H14 imersas em eletrólitos contendo PPy 3% e Mt-PPy 0,5% em massa, quando comparadas com a solução de fundo. Espectros de impedância com módulos mais altos em baixas frequências foram obtidos para AA1200 H14 imersas em eletrólitos contendo 0,5% em massa de Mt-PPy. Como segunda etapa deste estudo, as nanopartículas de PPy e Mt-PPy foram adicionadas em um banho cataforético de resina epóxi à base de água (e-coat), em diferentes concentrações para a deposição em painéis de AA1200 H14. As propriedades protetoras dos painéis revestidos de e-coat foram avaliadas por meio de EIS durante um determinado tempo de exposição ao meio clorídrico. Os resultados mostraram que o e-coat contendo 0,4% em massa de aditivos condutores apresentaram melhores propriedades de barreira em comparação ao e-coat puro. Em resumo, foi observada uma contribuição benéfica do PPy e da Mt-PPy no sistema e-coat na proteção anticorrosiva do AA1200 H14.

Palavras-chave: polipirrol, montmorilonita, resina cataforética, alumínio, espectroscopia de impedância eletroquímica, proteção contra a corrosão.

ABSTRACT

This study investigated the viability of polypyrrole (PPy) and montmorillonite - polypyrrole (Mt - PPy) to reduce the corrosion rates of aluminum AA1200 H14 immersed in hydrochloric media (NaCl 0.1 mol L^{-1}). Mt-PPy dispersion has been prepared through pyrrole oxidative polymerization with iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in the presence of montmorillonite with dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA). Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements (EIS) were conducted on bare AA1200 H14 panels exposed to hydrochloric media at pH 3 with different amounts of PPy and Mt-PPy nanoparticles. Polarization curves revealed a significant reduction of the cathodic current densities for AA1200 H14 immersed in PPy 3 wt.% and Mt-PPy 0.5 wt.% by weight of Mt-PPy containing electrolytes when compared to the background solution. Impedance spectra with higher moduli at low frequencies were obtained for AA1200 H14 immersed in Mt-PPy 0.5 wt.% containing electrolytes. As a second step of this study, the PPy and Mt-PPy nanoparticles were added into a waterborne epoxy cataphoretic electrocoating (e-coat) at a variety of concentrations for deposition onto AA1200 H14 panels. The properties of e-coated panels were evaluated by means of EIS over time of exposure to hydrochloric environment. Results showed that e-coat containing 0.4 wt.% of conductive additives improved barrier property with respect to blank e-coat. In summary, a beneficial contribution of PPy and Mt-PPy into the e-coat system on the corrosive protection of AA1200 H14 was observed.

Keywords: polypyrrole, montmorillonite, cataphoretic resin, aluminum, electrochemical impedance spectroscopy, corrosion protection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático das principais formas de corrosão em substratos metálicos.....	37
Figura 2 – Representação da célula de eletrodeposição catódica (a) e formulação típica de um banho cataforético (b).....	40
Figura 3 - Esquema de deposição de aminas protonadas na superfície metálica.	41
Figura 4 - Representação da estrutura química da resina epóxi (DGEBA).	42
Figura 5 - Estrutura química da unidade de repetição da resina epóxi modificada para aplicação por eletrodeposição.....	42
Figura 6 - Condutividade elétrica de materiais isolantes, semicondutores e condutores.	45
Figura 7 - Esquemas dos três mecanismos que representam a proteção anticorrosiva exercida pelos polímeros condutores.....	46
Figura 8 - Estrutura da unidade de repetição do polipirrol.....	47
Figura 9 - Representação da estrutura da montmorilonita.....	50
Figura 10 - Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa <i>in situ</i> do pirrol nas galerias da MMT e interações entre polipirrol e argila.	51
Figura 11 - Esquema dos mecanismos de adesão.....	53
Figura 12 - Esquema de adesão mecânica.	53
Figura 13 - Ilustração dos três grupos de adesão química, (a) ligação covalente, (b) ligação polar e (c) ligação de hidrogênio.....	54
Figura 14 - Esquema dos tipos de empoamento, (a) inchamento, (b) inclusão e desenvolvimento de gás e (c) osmose.	56
Figura 15 - Gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo.	57
Figura 16 – Diagrama de Pourbaix do alumínio, com as condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação, a 25 °C.....	58
Figura 17 - Diagrama de polarização anódica, referente ao comportamento do Al 1200 em solução aquosa de NaCl a pH 5.	59
Figura 18 - Representação gráfica da extrapolação de Tafel.....	60
Figura 19 - Curva típica de uma onda senoidal da tensão aplicada em um determinado circuito de corrente alternada.	61
Figura 20 - Diagrama de impedância de Nyquist e circuito equivalente associado à interface metal/solução para um sistema eletroquímico simples.....	62
Figura 21 - Circuito equivalente associado à interface metal/filme poroso/solução.....	63

Figura 22 - Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.	64
Figura 23- Ilustração das principais etapas da metodologia.....	66
Figura 24-Passo-a-passo da pintura cataforética.....	69
Figura 25 - Ilustração das células eletroquímicas utilizadas para os ensaios de corrosão, (a) com área exposta igual a 1 cm ² e (b) com área exposta igual a 5 cm ²	69
Figura 26 - Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.	70
Figura 27 - Ilustração do potenciostato e da gaiola de Faraday utilizada para a aquisição das medidas.	74
Figura 28- Gráficos de distribuição de tamanho de partícula para a dispersão coloidal de PPy e Mt-PPy.	75
Figura 29 - Micrografias de FESEM da Mt, PPy e Mt-PPy.....	76
Figura 30 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) para AA1200 H14 em eletrólito NaCl 0,1 mol L ⁻¹ e PPy 0,5, 1, 2 e 3% em massa.....	78
Figura 31 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) para AA1200 H14 em eletrólito NaCl 0,1 mol L ⁻¹ e Mt 0,5, 1, 2 e 3% em massa.....	78
Figura 32 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) para AA1200 H14 em eletrólito NaCl 0,1 mol L ⁻¹ e Mt-PPy 0,5, 1, 2 e 3% em massa.....	79
Figura 33 – Gráficos de Bode de painéis AA1200 H14 imersos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo PPy 0,5, 1, 2 e 3% m após 0,5 (a), 24 (b), 48 (c) e 72 horas (d).	82
Figura 34 - Gráficos de Bode de painéis AA1200 H14 imersos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo Mt-PPy 0,5, 1, 2 e 3% m após 0,5 (a), 24 (b), 48 (c) e 72 horas (d).	83
Figura 35 - Evolução de OCP (a) e $ Z _{0,01\text{Hz}}$ (b) de painéis AA1200 H14 imersos em eletrólitos de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo Mt, PPy e Mt-PPy 0,5% m em função do tempo de imersão.	84
Figura 36 - Circuitos elétricos equivalentes para (a) AA1200 H14 e (b) Mt-PPy e PPy.....	85
Figura 37 - Evolução dos parâmetros elétricos $R_{ct} + ox$ (a), $Q_{dl} + ox$ (b) e expoente " n " (c) ao longo do tempo para o AA1200 H14 expostos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ a pH 3 e contendo PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m.	86
Figura 38 – Imagem de SEM da microestrutura da liga AA1200 H14 com aumento de 30x e espectro de EDS.....	87

Figura 39 – Imagem de SEM da microestrutura da liga AA1200 H14 depois das medidas eletroquímicas de impedância, com aumento de 30x e a análise química de EDS.	88
Figura 40 – Imagens de SEM com aumento de 30x e 300x da liga AA1200 H14 após ensaio de EIS em imersão em eletrólito contendo a fase dispersa condutora de PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m.	89
Figura 41 - Imagem de SEM (1000x) do AA1200 H14 após 72h de exposição a solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo 3% m de PPy e mapeamento químico para os elementos alumínio, oxigênio, cloro e nitrogênio.	90
Figura 42 – Imagem de SEM (1000x) do AA1200 H14 após 72h de exposição a solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo 0,5% m de Mt-PPy e mapeamento químico para os elementos alumínio, oxigênio, cloro e nitrogênio.	91
Figura 43 - Espectro de FTIR-ATR dos painéis de AA1200 H14 revestidos com E-coat puro e E-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de PPy e Mt-PPy.	93
Figura 44 - Espectros de infravermelho para o e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy na região de estiramento da hidroxila ou NH ligado (a1) e (a2) e na região de estiramento da carbonila do grupamento uretano (b1) e (b2).	94
Figura 45 - Imagem de AFM e gráfico do perfil da rugosidade da superfície para a liga de alumínio AA1200 H14.	95
Figura 46 - Imagem de AFM e gráfico do perfil da rugosidade da superfície para o e-coat puro.	96
Figura 47 - Imagem de AFM e gráfico do perfil da rugosidade da superfície para e-coat/PPy contendo 0,4% m (a), 0,8% m (b), 1,3% m (c) e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4% m (d), 0,8% m (e).	98
Figura 48 - Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência dos revestimentos de e-coat puro (A), e-coat/PPy (B, C, D) e e-coat/Mt-PPy (E, F, G) 0,4, 0,8 e 1,3% m, respectivamente.	99
Figura 49 - Esquema da adesão química por ligação de hidrogênio entre o substrato da liga de alumínio e os grupos OH do epóxi.	100
Figura 50 - Gráficos de Bode fase para e-coat puro imerso em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ durante 672h.	101
Figura 51 - Gráficos de Bode fase para e-coat/PPy 0,4% m (a), e-coat/Mt-PPy 0,4% m (b), e-coat/PPy 0,8% m (c), e-coat/Mt-PPy 0,8% m (d), e-coat/PPy 1,3% m (e) e e-coat/Mt-PPy 1,3% m (f) imersos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ durante 672h.	103
Figura 52 - Diagrama de Bode módulo para o e-coat puro imerso em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ durante 672h de imersão.	104

Figura 53 - Diagrama de Bode módulo para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% <i>m</i> (a, b), e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,8% <i>m</i> (c, d), e E-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3% <i>m</i> (e, f) respectivamente, imerso em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ durante 672h de imersão.	106
Figura 54 - Circuitos equivalentes para os revestimentos de e-coat puro (a), e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% <i>m</i> (b e c).	108
Figura 55 - Evolução de $ Z _{0.01\text{Hz}}$ (a1 e a2) e OCP (b1 e b2) para e-coat, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ em função do tempo de imersão.	109
Figura 56 - Evolução dos parâmetros elétricos (a1 e a2) R_c e (b1 e b2) Q_c ao longo do tempo para o AA1200 H14 revestidos com e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i>	111
Figura 57 – Fração de volume de água absorvida em função do tempo de imersão para e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy.	112
Figura 58 - Imagens dos revestimentos após 672h do ensaio de imersão de EIS em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	113
Figura 59 - Imagens de SEM com aumento de 30x para a micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo PPy e Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> após 672h do ensaio de imersão.	115
Figura 60 - Imagens de SEM/EDS com aumento de 1000x para a micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo PPy e Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> após 672h do ensaio de imersão.	117
Figura 61 - Gráficos de Bode fase para e-coat puro (a) e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> de PPy (b, d, f) e Mt-PPy (c, e, g), respectivamente, com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ durante 672h.	120
Figura 62 - Gráficos de Bode módulo para e-coat puro (a) e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> de PPy (b, d, f) e Mt-PPy (c, e, g), respectivamente, com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ durante 672h.	122
Figura 63 - Evolução do OCP para e-coat puro (a, b), e-coat/PPy (a) e e-coat/Mt-PPy (b) contendo 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> com defeito intencional imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ em função do tempo de imersão.	123
Figura 64 - Circuito equivalente para AA1200 H14 revestido com e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy com defeito intencional.	124
Figura 65 - Evolução dos parâmetros elétricos (a1 e a2) R_{fo} e (b1 e b2) Q_{fo} ao longo do tempo para o AA1200 H14 revestidos com e-coat puro,	

e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa com defeito intencional.	125
Figura 66 - Imagens dos revestimentos com defeito intencional após 672h do ensaio de imersão de EIS em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	126
Figura 67 - Imagens dos revestimentos com defeito intencional após 672h do ensaio de imersão de EIS em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ após arrancamento com fita filamentosa.	128
Figura 68 - Imagem de SEM com aumento de 25x para a micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy após 672h do ensaio de imersão com defeito intencional.	130
Figura 69 - Micrografias de SEM/EDS da região central do defeito (a) do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de PPy e Mt-PPy após 672h do ensaio de imersão.	132
Figura 70 - Micrografias de SEM/EDS da região ao redor do defeito (b) do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de PPy e Mt-PPy após 672h do ensaio de imersão.	134

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Lista de reagentes utilizados.	65
Quadro 2 - Quadro com a classificação dos revestimentos de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy de acordo com o grau de corrosão e empolamento aflorante.....	114
Quadro 3 - Quadro com a classificação dos revestimentos de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy de acordo com o grau de empolamento.	127
Quadro 4 - Quadro com a classificação dos revestimentos de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy de acordo com o raio de migração do eletrólito.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Designação dos grupos das ligas de alumínio.....	35
Tabela 2 - Teor de sólidos do banho cataforético.....	67
Tabela 3 - Composição da liga AA1200 H14 informada pelo fornecedor.	68
Tabela 4-Valores de condutividade elétrica para a Mt, PPy e Mt-PPy.	77
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para a polarização potenciodinâmica catódica calculados pelo método de Tafel para a liga AA1200 H14 e aditivos condutores em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ a pH 3.....	80
Tabela 6 - Rugosidade Rms e ângulo de contato (1s) e após 30s do para a AA1200 H14, e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy.	95
Tabela 7 - Classificação da aderência segundo a norma ABNT NBR 11003:2009 dos revestimentos de e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt- PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Aluminium Association
AFM	Microscopia de Força Atômica
ATR	Refletância Total Atenuada
CrCC	Revestimento de Conversão de Cromato
C_{dl} ou Q_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_f ou Q_c	Capacitância do filme
CPE	Elemento Constante de Fase
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
E	Potencial
E^0	Potencial padrão
E_{corr}	Potencial de corrosão
E-coat	Pintura eletroforética
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_p	Potencial de pite
EP	Eficiência de proteção
FESEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
L	Indutância
Mt	Montmorilonita
Mt-PPy	Compósito de montmorilonita - polipirrol
NaCl	Cloreto de sódio
OCP	Potencial de Circuito Elétrico
PAC	Poliacetileno
PICs	Polímeros Intrinsecamente Condutores
Py	Monômero de pirrol
PPy	Polipirrol
Q_{fo}	Capacitância do filme de óxido
R_f	Resistência do filme

R_{fo}	Resistência do filme de óxido
R_{ct}	Resistência a transferência de carga
RMS	Rugosidade Média Quadrática
R_s	Resistência da solução
R_p	Resistência a polarização
SEM-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis
X_v	Fração de volume de água absorvido pelo revestimento
Y_0	Admitância
Z'	Impedância do eixo real
Z''	Impedância do eixo imaginário
$ Z $	Módulo de impedância
$ Z _{0,01Hz}$	Módulo da impedância total na faixa de baixa frequência
Z_w	Impedância de Warburg
%m	Porcentagem em massa
ϵ	Permissividade do filme
ϵ_0	Permissividade do vácuo
σ	Condutividade elétrica
κ	Condutividade iônica
θ	Ângulo de Fase
f	Frequência máxima
ζ	Potencial zeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 OBJETIVOS.....	34
1.1.1 Objetivo geral	34
1.1.2 Objetivos específicos.....	34
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 O ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	35
2.1.1 Corrosão do Alumínio e suas Ligas	36
2.2 PINTURA POR CATAFORESE	38
2.2.1 Composição do Verniz Cataforético	41
2.2.2 Mecanismos de proteção anticorrosiva de Revestimentos	43
2.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	44
2.3.1 Polipirrol	47
2.4 MONTMORILONITA	49
2.5 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO ANTICORROSIVO EM REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	52
2.5.1 Mecanismos de Aderência	53
2.5.2 Mecanismos de Empolamento	54
2.5.3 Potencial de Circuito Aberto	56
2.5.4 Polarização Potenciodinâmica.....	57
2.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1 MATERIAIS	65
3.1.1 Reagentes e Solventes	65
3.2 MÉTODOS	65
3.2.1 Síntese dos aditivos nanoestruturados Mt-PPy	66
3.2.2 Preparação da Dispersão Aquosa dos Aditivos Condutores...	67
3.3 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	67
3.3.1 Formulação do Banho Cataforético.....	67
3.4 LIMPEZA DO SUBSTRATO METÁLICO E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS	68
3.4.1 Limpeza do Substrato Metálico	68
3.4.2 Deposição com Resina Cataforética.....	68
3.5 TESTES ELETROQUÍMICOS.....	69
3.5.1 Célula, Eletrodos e Corpos de Prova	69

3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	70
3.6.1	Condutividade elétrica.....	70
3.6.1.1	Método Padrão Quatro Pontas	70
3.6.2	Distribuição de Tamanho de Partículas.....	71
3.6.3	Potencial Zeta	71
3.6.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	71
3.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM).....	72
3.6.6	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (SEM-EDS)	72
3.6.7	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	72
3.6.8	Análise do Ângulo de Contato.....	73
3.6.9	Classificação do grau de pontos de corrosão na face e empolamento aflorante conforme ISO 4628-2 e ISO 4628-3.....	73
3.6.10	Teste de Aderência	73
3.6.11	Ensaio Eletroquímico.....	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE.....	75
4.1.1	Distribuição de Tamanho de Partícula e Potencial Zeta	75
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FESEM) e Condutividade Elétrica.....	76
4.1.3	Ensaio Eletroquímico com os Aditivos Condutores em Solução.....	77
4.1.3.1	Polarização Potenciodinâmica	77
4.1.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	81
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS).....	86
4.1.5	Considerações Finais.....	92
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO CATAFORÉTICO À BASE DE EPÓXI/POLIPIRROL E EPÓXI/MONTMORILONITA – POLIPIRROL EM LIGA DE ALUMÍNIO AA1200 H14	92
4.2.1	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	93
4.2.2	Microscopia de Força Atômica e Ângulo de Contato	95
4.2.3	Teste de Aderência	99
4.2.4	Ensaio Eletroquímico em Revestimentos de E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy.....	100

4.2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	101
4.2.5 Classificação do Grau de Pontos de Corrosão na Face e Empolamento Aflorante Conforme ISO 4628-2 e ISO 4628-3.....	112
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS).....	114
4.2.7 Ensaios Eletroquímicos em Revestimentos de E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy com defeito intencional.....	118
4.2.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	118
4.2.8 Grau de Empolamento e Raio de Migração Conforme a Norma ISO 4628-2 para os Revestimentos com Defeito Intencional.....	126
4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS).....	128
4.2.10 Considerações Finais.....	135
5 CONCLUSÃO	137
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
REFERÊNCIAS	141
APÊNDICE A – Gráficos de Bode de painéis de AA1200 H14 imersos em NaCl 0,1 M a pH 3 sem e com MT 0,5, 1, 2 e 3% m após 0,5 (a), 24 (b), 48 (c) e 72 horas.	159
APÊNDICE B - Diagrama de Nyquist para o e-coat puro imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.....	159
APÊNDICE C - Diagrama de Nyquist para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% m imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.....	160
APÊNDICE D - Diagrama de Nyquist para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,8% m imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.....	160
APÊNDICE E - Diagrama de Nyquist para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3% m imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.....	160
APÊNDICE F – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat puro com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.	161
APÊNDICE G – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% m com defeito	

intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.....	161
APÊNDICE H – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,8% <i>m</i> com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.....	162
APÊNDICE I – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3% <i>m</i> com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.....	162
APÊNDICE J – Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 após os testes eletroquímicos de impedância.....	163
APÊNDICE K - Evolução de $ Z _{0.01\text{Hz}}$ (a1 e a2) para e-coat, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ em função do tempo de imersão.....	163
APÊNDICE L - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat após ensaios de imersão.....	165
APÊNDICE M - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 0,4% <i>m</i> após ensaios de imersão.....	165
APÊNDICE N - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 0,8% <i>m</i> após ensaios de imersão.....	166
APÊNDICE O - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 1,3% <i>m</i> após ensaios de imersão.....	166
APÊNDICE P - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 0,4% <i>m</i> após ensaios de imersão.....	167
APÊNDICE Q - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 0,8% <i>m</i> após ensaios de imersão.....	167
APÊNDICE R - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 1,3% <i>m</i> após ensaios de imersão.....	167
APÊNDICE S - Evolução de $ Z _{0.01\text{Hz}}$ para e-coat, e-coat/PPy (a) e e-coat/Mt-PPy (b) contendo 0,4, 0,8 e 1,3% <i>m</i> imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ em função do tempo de imersão.	168

1 INTRODUÇÃO

A corrosão de metais é um processo de degradação que pode levar a falhas nos materiais, resultando na perda de produtos e na redução da eficiência de equipamentos, o que acarreta tanto em perdas econômicas, como pode colocar em risco a segurança de equipamentos e de pessoas (DOLRU MERT, 2016a). Portanto, a corrosão é um dos principais problemas enfrentados na utilização de metais (SANTOS, 2011).

O alumínio é um dos metais mais utilizados em todo o mundo (NARDELI, 2014). O crescente aumento na sua utilização deve-se principalmente à versatilidade de suas aplicações, que vão desde utilidades domésticas e embalagens (DOLRU MERT, 2016; FEDEL, 2017) até estruturas e peças para aeronaves (HOSSEINI et al., 2009; ŽIVKOVIĆ et al., 2014; ECCO et al., 2018). Além disso, nos últimos anos o alumínio tem-se mostrando como uma excelente alternativa ao aço ou ao cobre em várias aplicações, devido principalmente à sua leveza, facilidade de moldagem e resistência à corrosão (PALOUMPA et al., 2004; MABHALI et al., 2012).

A resistência à corrosão apresentada pelo alumínio deve-se essencialmente à formação de uma fina camada protetora de óxido de alumínio na sua superfície (PALOUMPA et al., 2004). Esta camada geralmente é estável em contato com o ar e soluções aquosas, no entanto, em contato com soluções contendo agentes complexantes (isto é, haletos), o alumínio e suas ligas sofrem um severo ataque corrosivo, além disso, os outros elementos presentes nas ligas de alumínio também podem causar defeitos, levando a uma corrosão localizada (KAMARAJ et al., 2009, 2015; YUAN et al., 2016).

De acordo com a classificação da Aluminium Association (AA), as ligas de alumínio da série AA 1XXX identificam o alumínio comercialmente puro, com diferentes graus de pureza (99,00% até 99,99%), onde o ferro (Fe) e silício (Si) são as suas principais impurezas (ASTM NORMA B 209-07, 2007; TEIXEIRA, 2010). Devido a propriedades como elevada condutividade elétrica, condutividade térmica e fácil moldagem, estas ligas são principalmente utilizadas em componentes de sistemas elétricos e térmicos, podendo substituir o cobre, que é um metal mais caro e pesado (PALOUMPA et al., 2004; MABHALI et al., 2012).

As ligas AA 1XXX são relativamente resistentes à corrosão, mas podem ser suscetíveis ao *pitting* causado por partículas constituintes do Al-Fe-X, sendo o maior grau de suscetibilidade à corrosão para as ligas menos puras (maior teor de ferro) (NARDELI et al., 2016). Por esta razão

é necessário fornecer uma camada protetora para o alumínio preservar suas propriedades físicas, mesmo em ambientes agressivos (PALOUMPA et al., 2004). Vários métodos têm sido desenvolvidos para evitar os processos de degradação do alumínio e suas ligas (TSIRIMPIS et al., 2010; YUAN et al., 2016; ROSSI et al., 2017; ECCO et al., 2018). O mais comum é a aplicação de revestimentos de natureza orgânica, no entanto, devido à fraca adesão do revestimento orgânico na superfície do metal é essencial realizar um pré-tratamento de superfície, geralmente à base de cromo hexavalente, Cr (VI), denominado de revestimento de conversão de cromato (CrCC) (MARIA; SOARES, 2013). Os revestimentos de conversão de cromato fornecem excelente estabilidade à corrosão e boa adesão entre o revestimento orgânico e a superfície do metal, no entanto eles são agentes cancerígenos e o seu uso tem sido proibido em muitos países (ARENAS et al., 2008; KAMARAJ et al., 2012). Uma alternativa eficaz ao revestimento de conversão de cromato em termos de adesão e resistência à corrosão é o tratamento por cataforese.

A deposição cataforética ou eletrodeposição catódica é um método de aplicação de tintas expressivamente difuso no âmbito industrial (MÜLLER; POTH, 2012; M. BUCKO, V. MISKOVIC-STANKOVIC, J. ROGAN, 2015). A cataforese foi desenvolvida para atender as exigências da indústria automobilística nos anos 70, sendo largamente utilizada até os dias atuais (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008; ZANELLA et al., 2014). Neste processo, o sistema coloidal formado por polímero e aditivos estabilizados é depositado na superfície do cátodo a partir da aplicação de um campo elétrico (WICKS et al., 1999). Este processo permite a produção de revestimentos homogêneos com facilidade de aplicação, ausência de metais pesados além da utilização de água como meio dispersivo em suas formulações (ROMANO et al., 2011; CHIMENTI et al., 2017; FEDEL, 2017). Estudos na literatura têm mostrado resultados promissores na aplicação da cataforese como técnica de deposição de revestimentos orgânicos anticorrosivos, por isso, a deposição cataforética é um método adequado para produzir revestimentos orgânicos homogêneos e economicamente viáveis, além de ecologicamente corretos (KRYLOVA, 2001; GARCÍA; SUAY, 2009; FEDEL et al., 2010; ROSSI et al., 2017).

Nos últimos anos, tem-se observado um crescente interesse no estudo de polímeros intrinsecamente condutores (PICs) para aplicações em revestimentos anticorrosivos, devido à possibilidade de processamento em meio aquoso, eliminando o uso de solventes altamente tóxicos e agressivos para o meio ambiente (TAN; BLACKWOOD, 2003; ARENAS et al., 2008; ARMELIN et al., 2008; BALDISSERA et al.,

2011; GERGELY et al., 2011; HOSSEINI, M. G. et al., 2011; GURUNATHAN et al., 2013; DESHPANDE et al., 2014; ECCO, 2014; KAMARAJ et al., 2015; QI et al., 2015; ARAVINDAN; SANGARANARAYANAN, 2016; YEH et al., 2016; ATES, 2016; QIU et al., 2017; NAUTIYAL et al., 2018; CONTRI et al., 2018; CHEN et al., 2019; JIANG et al., 2019).

Entre os PICs, destaca-se o polipirrol (PPy) por apresentar facilidade de síntese, controle da condutividade elétrica pelo estado de oxidação da cadeia polimérica e estabilidade na forma condutora quando comparado aos demais polímeros da mesma classe (RAMÔA et al., 2014). Além disso, apresenta a habilidade de mudar seu estado de oxidação, dependendo das características do meio. Isto confere-lhe propriedades únicas, entre as quais, a capacidade de passivar a superfície de metais, reduzindo a velocidade das reações de corrosão e conferindo maior proteção ao metal (GERGELY *et al.*, 2011; CASTAGNO et al., 2011; GONZÁLEZ; SAIDMAN, 2012; QI *et al.*, 2015; JIANG et al., 2019). Porém, por ser um material frágil e de baixa processabilidade, pode ser sintetizado na presença de materiais inorgânicos em camadas, tais como FeOCl, MoO₃, V₂O₅ e silicatos em camadas como a montmorilonita (MMT), a fim de minimizar tais limitações e melhorar a aderência em substratos metálicos (HOSSEINI, M. G. *et al.*, 2011; CONTRI, 2015).

A montmorilonita vem sendo utilizada na obtenção de nanocompósitos condutores, por apresentar elevada resistência química e térmica, ser um material abundante, de baixo custo e de origem natural (PAIVA *et al.*, 2008; SANTOS, 2011; RAMÔA, 2015; VARGAS, 2016). O interesse na obtenção de nanocompósitos de PPy com MMT (MMT-PPy) está relacionado ao efeito sinérgico entre os componentes inorgânicos e orgânicos, permitindo alcançar propriedades que não poderiam ser atingidas a partir dos componentes individuais, tais como, condutividade elétrica, estabilidade térmica e desempenho mecânico adequado (SUDHA *et al.*, 2009; CONTRI, 2015).

Dentro deste contexto, este trabalho visa a obtenção de uma dispersão aquosa de resina epóxi contendo PPy ou Mt-PPy para ser empregada na produção de revestimento polimérico na superfície de um metal a partir da técnica de cataforese. A contribuição científica e tecnológica deste estudo está relacionada com três aspectos principais: i) obtenção de um banho catafórico estável contendo partículas de aditivo à base de polipirrol; ii) deposição de um filme fino na superfície de um substrato metálico pela técnica de cataforese e iii) desenvolvimento de um revestimento para a proteção contra a corrosão de uma liga de alumínio.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Obter revestimentos de resina epóxi catiônica contendo aditivos à base de polipirrol para proteção contra a corrosão da liga AA1200 H14 pela técnica de cataforese.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o tamanho de partícula, potencial zeta e propriedades eletroquímicas da dispersão aquosa de PPy e Mt-PPy;
- ✓ Obter e caracterizar revestimentos à base de resina epóxi catiônica com PPy e Mt-PPy sobre a liga AA1200 H14, pela técnica de eletrodeposição catódica;
- ✓ Realizar uma análise comparativa das propriedades eletroquímicas do revestimento em função de diferentes concentrações de PPy e Mt-PPy sobre a liga AA1200 H14;
- ✓ Compreender o mecanismo de proteção contra a corrosão dos revestimentos à base de PPy e Mt-PPy para proteção à corrosão da liga AA1200 H14;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio (Al) é um dos elementos não-ferrosos mais comumente encontrado na crosta terrestre. No entanto, por não se encontrar puro na natureza, o alumínio é obtido a partir da mineração de bauxita (NARDELI, 2014). Devido às suas propriedades como baixa densidade ($2,7 \text{ g cm}^{-3}$), maleabilidade, ductibilidade, elevada resistência mecânica, e à corrosão atmosférica, excelente condutividade térmica e elétrica ($3,8 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), habilidade de refletir luz e irradiar calor, versatilidade nos processos de fabricação (YUAN et al., 2016; DOLRU MERT, 2016; CHI et al., 2018), o alumínio apresenta inúmeras aplicações como: em embalagens de alimentos e medicamentos (DOLRU MERT, 2016; FEDEL, 2017), em material estrutural na construção civil (ŽIVKOVIĆ et al., 2014), na indústria automobilística e aeronáutica (BALASKAS et al., 2011; BANDEIRA et al., 2017), indústria náutica (ECCO et al., 2018; HOSSEINI et al., 2009), entre outras (SANTOS, 2011; KARTSONAKIS et al., 2012; MARIA; SOARES, 2013).

As ligas de Al são divididas em séries de acordo com a composição dos elementos, segundo a norma (ASTM NORMA B 209-07, 2007), com um sistema numérico de quatro dígitos (XXXX). O primeiro dígito indica o grupo dos elementos que determinam as características da liga, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Designação dos grupos das ligas de alumínio.

Série	1xxx	2xxx	3xxx	4xxx	5xxx	6xxx	7xxx	8xxx
2º elem. majoritário	Al	Cu	Mn	Si	Mg	Mg,Si	Mg,Zn	outros

Fonte: ASTM NORMA B 209-07, 2007.

O segundo dígito está relacionado com as modificações feitas à liga, em que a liga original tem dígito igual a zero e as que sofreram modificação são enumeradas de 1-9. Os dois últimos dígitos na série 1xxx estão relacionados com a pureza da liga, por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45%, enquanto a liga 1200 tem uma pureza 99%. Para as outras ligas estes dígitos têm pouco significado e servem para identificar ligas de alumínio na série com relação ao seu uso e aplicabilidade (ASTM NORMA B 209-07, 2007; TEIXEIRA, 2010).

De acordo com a classificação da ASTM NORMA B 209-07, 2007, a liga de interesse para este trabalho pertence à série AA1XXX que

é identificada como alumínio comercialmente puro, com diferentes graus de pureza (99,00% até 99,99%), em que o ferro (Fe) e silício (Si) são as suas principais impurezas. Estas ligas são utilizadas em indústrias farmacêuticas e alimentícias, utensílios domésticos, construção civil e refrigeração, por exemplo, em componentes de sistemas elétricos e térmicos, podendo substituir o cobre, que é um metal mais caro e com maior densidade (VERGÉS, 2005; MABHALI et al., 2012).

As têmperas do alumínio são definidas de acordo com a deformação plástica a frio ou a quente, com o tratamento térmico ou combinação de ambos (grau de tempera aplicado ao alumínio bruto ou ligado). Neste caso enfatiza-se para a liga de interesse AA1200 H14, em que as têmperas H1x designam produtos encruados, nos quais a resistência mecânica de interesse é obtida pelo grau de deformação a frio e aplica-se a produtos que passam por deformação plástica a frio. O segundo dígito, x, indica o grau final de deformação: x = 4 significa ½ duro. Portanto, a tempera H14 é considerada de resistência mecânica intermediária (MARIA; SOARES, 2013; NARDELI, 2014).

Nos últimos anos, o alumínio tem-se mostrado como uma excelente alternativa ao aço ou ao cobre em várias aplicações, devido principalmente à sua baixa densidade ($2,70 \text{ g cm}^{-3}$), facilidade de conformação e resistência à corrosão (PALOUMPA et al., 2004; MABHALI et al., 2012).

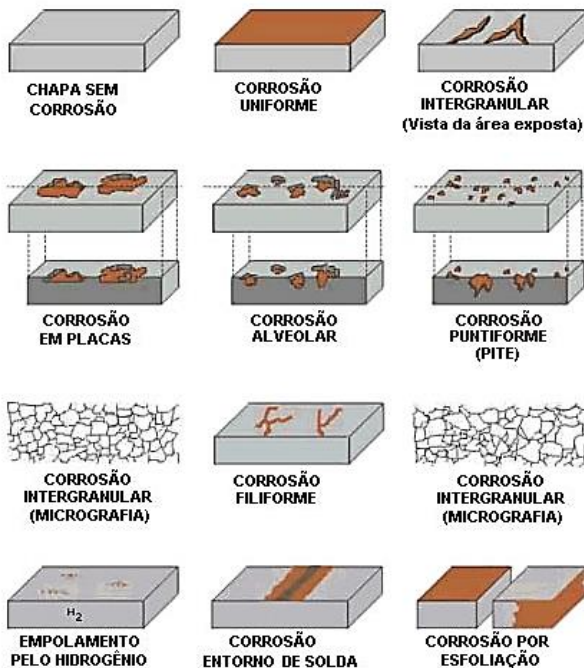
2.1.1 Corrosão do Alumínio e suas Ligas

Embora o alumínio apresente várias vantagens em diversas aplicações, a corrosão é um problema importante para o alumínio e suas ligas (DOLRU MERT, 2016a). O alumínio é um metal muito reativo, pois forma rapidamente em sua superfície uma camada protetora de óxido, resultante da combinação do alumínio com o oxigênio atmosférico (Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é instável em pH inferior a 4,5 (PALOUMPA et al., 2004). A solubilização dessa película expõe a superfície do metal a processos corrosivos que podem ser provocados pela presença de íons como (Cl^- , Cu^{2+} , Fe^{2+}), levando a um severo ataque corrosivo (KAMARAJ et al., 2009, 2015; YUAN et al., 2016).

A corrosão do alumínio ocorre de forma localizada, sendo a corrosão por pites (*pitting corrosion*) o processo mais severo (SMIALOWSKA, 1999). Outras formas de corrosão, como intergranular, que se desenvolve no contorno dos grãos do metal, e filiforme, que se desenvolve unifilarmente sob revestimentos, também são observadas em

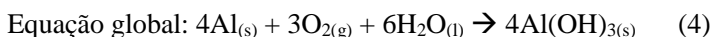
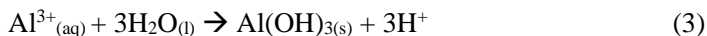
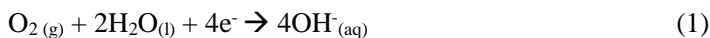
ligas de alumínio (SANTOS, 2011). A Figura 1 representa as formas de corrosão que podem ocorrer em substratos metálicos.

Figura 1 – Desenho esquemático das principais formas de corrosão em substratos metálicos.



Fonte: (FONTANA, 2014).

A corrosão por pites, consiste em um sítio de corrosão ativo que possui uma região catódica (Equação 1), redução, e outra, anódica (Equação 2), oxidação, em contato elétrico contínuo, na presença de um eletrólito (DEYAB, 2014). As equações eletroquímicas que regem a corrosão do alumínio são:



Os pites atuam como células microgalvânicas, em que a dissolução do metal está ocorrendo na cratera do pite, que é anódica, e reações de redução estão ocorrendo ao redor, que atuam como cátodo. A hidrólise dos íons de alumínio (Equação 3) diminui o pH local dos sítios anódicos, tornando o meio ainda mais agressivo dentro do pite e, portanto, o processo de corrosão é acelerado, levando ao acúmulo de produtos de corrosão e tensões internas (NARDELI et al., 2016). Ânions corrosivos, como haletos, são atraídos para esses locais anódicos e, devido ao baixo pH do local, são transformados no ácido correspondente (PALOUMPA et al., 2004).

Por esta razão é necessário a formação de uma camada protetora para a preservação das propriedades físicas do alumínio, mesmo em ambientes agressivos. Vários métodos têm sido desenvolvidos (PALOUMPA et al., 2004; TSIRIMPIS et al., 2010; YUAN et al., 2016; ROSSI et al., 2017; ECCO et al., 2018) para evitar os processos de degradação do alumínio e suas ligas. O mais comum é a aplicação de revestimentos orgânicos, no entanto, devido à fraca adesão do revestimento na superfície do metal é essencial realizar um pré-tratamento de superfície. Este procedimento é uma etapa muito importante, pois acontece a retirada da camada de óxidos da superfície do alumínio e a abertura dos poros da camada passiva, facilitando a deposição (adesão) dos revestimentos orgânicos (MARIA; SOARES, 2013).

Um procedimento de pré-tratamento da superfície muito utilizado é à base de cromo hexavalente, Cr (VI), denominado de revestimento de conversão de cromato (*chromate conversion coating - CrCC*) (ARENAS et al., 2008; KAMARAJ et al., 2012). Os revestimentos de conversão de cromato fornecem excelente estabilidade à corrosão e adesão entre o revestimento orgânico e a superfície do metal. No entanto, estes revestimentos são agentes cancerígenos e o seu uso tem sido proibido em muitos países (KAMARAJ et al., 2015). Uma alternativa eficaz ao CrCC em termos de adesão e resistência à corrosão é o tratamento por cataforese.

2.2 PINTURA POR CATAFORESE

A pintura por eletrodeposição via processo anódico (anaforese), foi introduzida nos anos 60 pela indústria automotiva por questões ambientais, de processo e segurança. Já na década de 70, mudou-se a técnica para o processo catódico, conhecido por cataforese. As justificativas para esta troca foram a melhoria da proteção anticorrosiva,

uma vez que por esta técnica o substrato é passivado e não dissolvido como na anaforese, além da possibilidade de utilizar resinas com propriedades químicas melhores (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008; ZANELLA et al., 2014).

Nos dias atuais, a cataforese é mundialmente utilizada em diversos setores industriais (MÜLLER; POTH, 2012; M. BUCKO, V. MISKOVIC-STANKOVIC, J. ROGAN, 2015). A maior aplicação da cataforese ainda é no setor automotivo, cuja produção cresceu 62% nos últimos 17 anos, e tem estimativa de crescimento de cerca de 21% na produção de veículos leves até 2023, a uma taxa de 2,8% ao ano (OLIVIER; POELMAN, 2012; AUTOFACTS PWC, 2017; STATISTA, 2017).

O mercado da eletrodeposição catódica também tem previsão de crescimento de cerca de 41% até 2019, com base nos valores de 2015, chegando a US\$ 9,17 bilhões (GOSREPORTS, 2016). Fato que pode ser atribuído às vantagens oferecidas por esta técnica, tais como alto coeficiente de transferência de tinta, com mais de 95% de aproveitamento, autocontrole da espessura da camada, deposição de camada altamente homogênea, facilidade de automatização do processo. Além do atendimento aos requisitos de proteção ambiental, por ser uma suspensão aquosa de baixo teor de compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds – VOCs*) e por ser um processo fechado com recirculação da água (ROMANO et al., 2011; CHIMENTI et al., 2017; FEDEL, 2017).

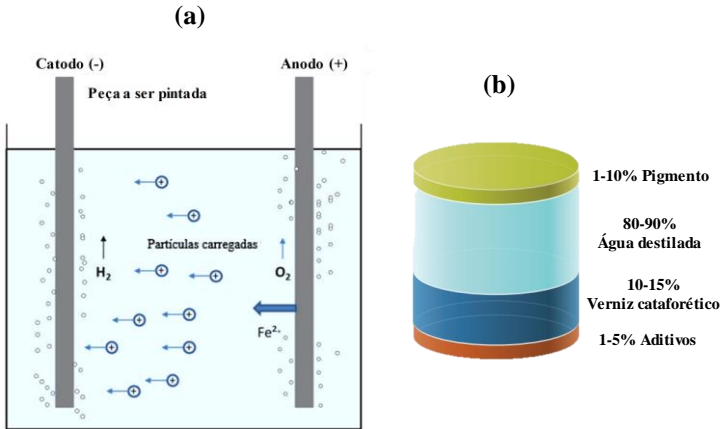
Entre as tecnologias de fabricação de resinas à base de água, está a cataforese. Cataforese, ou eletrodeposição catódica (*electrophoretic paintings – E-coat*) é um processo de recobrimento de superfícies metálicas com um revestimento orgânico à base de água. Vários metais podem ser revestidos via cataforese, por exemplo, ligas de aço - aço baixo carbono, aço galvanizado - ligas de cobre, ligas de alumínio, etc. (WICKS et al., 1999).

A Figura 2 ilustra um esquema da célula de eletrodeposição catódica. Inicialmente, o metal a ser revestido é totalmente imerso no banho cataforético, ilustrado na Figura 2 (a).

O banho cataforético é constituído por uma mistura de resina polimérica e aditivos estabilizados na forma de emulsão, com cargas eletrostáticas positivas dispersas em um meio aquoso. O pH do banho é preferencialmente ácido (pH~ 5), para que as moléculas orgânicas possam ser protonadas, ou seja, capazes de adquirir carga positiva e desta forma deslocarem-se para o polo negativo (catodo), e adsorvendo-se ou quimissorvendo-se sobre a superfície metálica (ALMADA, 2007). A quantidade de água presente nessa dispersão é de aproximadamente 80-

90% da formulação cataforética, Figura 2 (b). O componente a ser revestido é posicionado no terminal negativo (cátodo) da célula eletroquímica, no outro terminal (ânodo) é posicionado o contra eletrodo. O campo elétrico gerado induz a movimentação das cadeias poliméricas positivamente carregadas de uma resina, geralmente de base epóxi, para a região do cátodo (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008; MÜLLER; POTH, 2012).

Figura 2 – Representação da célula de eletrodeposição catódica (a) e formulação típica de um banho cataforético (b).



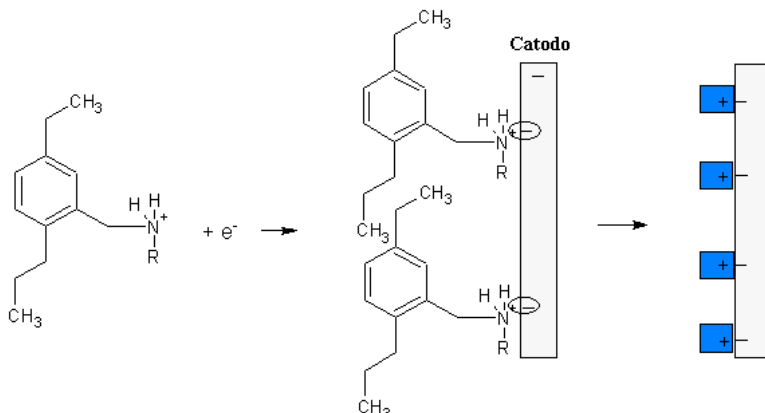
Fonte: Adaptado de (MÜLLER; POTH, 2012; OLIVIER; POELMAN, 2012).

Durante o processo, a principal reação eletroquímica que ocorre na superfície do cátodo, é a eletrólise da água com formação de íons hidroxila (OH^-), no ânodo também ocorre a eletrólise da água com a evolução de oxigênio e produção de H^+ . Este aumento de H^+ aumenta a condutividade do banho conforme descrito na Equação 5 e 6, respectivamente (MÜLLER; POTH, 2012).



Com o aumento do pH na superfície do cátodo, a resina polimérica, inicialmente estabilizada na forma de emulsão, é eletrocoagulada, iniciando o crescimento e formação do filme cataforético, conforme esquema da Figura 3.

Figura 3 - Esquema de deposição de aminas protonadas na superfície metálica.



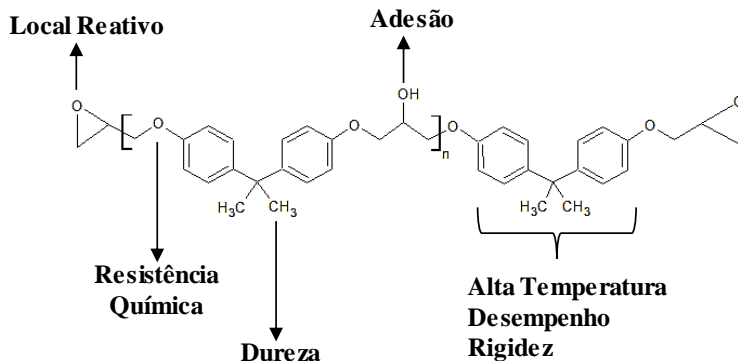
Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

Por fim, o filme cataforético é submetido a um tratamento térmico para a reticulação e formação do revestimento polimérico. Este processo permite a obtenção de revestimentos orgânicos com espessura homogênea ao longo de toda a superfície do material revestido, variando de 10 - 30 μm . Este processo é extremamente favorável ao meio ambiente e aos operadores, uma vez que se utiliza água como meio de dispersão, sem o uso de metais pesados em suas formulações (KRYLOVA, 2001; GARCÍA; SUAY, 2009; FEDEL et al., 2010; ROSSI et al., 2017).

2.2.1 Composição do Verniz Cataforético

As resinas epoxídicas estão entre os polímeros termofixos mais importantes, pois conferem características desejáveis para uma tinta de fundo, como a promoção de uma ótima adesão entre as demãos subsequentes e o substrato metálico, resistência a produtos químicos e proteção por barreira (MÜLLER; POTH, 2012; ABD EL-GHAFFAR et al., 2015), sendo por isso, uma das mais utilizadas em eletrodeposição na indústria automotiva (OLIVIER; POELMAN, 2012). A Figura 4 representa a estrutura química de uma resina epóxi muito utilizada, diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), com a função conferida à tinta pelos grupos funcionais e ligantes da cadeia.

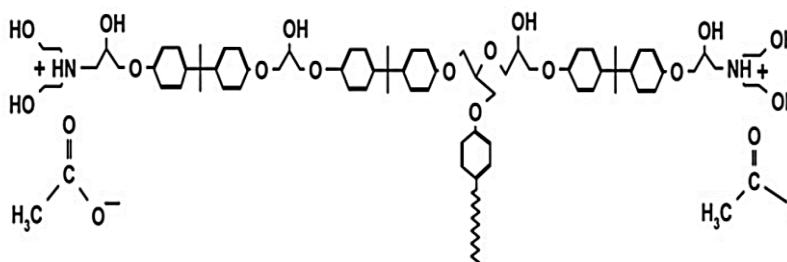
Figura 4 - Representação da estrutura química da resina epóxi (DGEBA).



Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

Um exemplo da estrutura química da unidade de repetição da resina epóxi utilizada para cataforese é elucidado na Figura 5. Nesta estrutura a cadeia de epóxi foi modificada com aminoálcool para plastificar a cadeia naturalmente rígida. A carga foi neutralizada com ácido acético a fim de garantir a estabilidade do polímero disperso e auxiliar no processo de deposição (REICHINGER et al., 2017).

Figura 5 - Estrutura química da unidade de repetição da resina epóxi modificada para aplicação por eletrodeposição.



Fonte: (MÜLLER; POTH, 2012).

Posteriormente à deposição, realiza-se a polimerização com endurecedores, tais como poliisocianatos bloqueados que são liberados durante a cura em estufa. Nesta etapa, ocorre a densificação do filme eletrodepositado a partir da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (MÜLLER; POTH, 2012; OLIVIER; POELMAN, 2012; REICHINGER et al., 2017). A cura adequada da película é

fundamental para que o filme formado apresente boas propriedades de proteção anticorrosiva.

2.2.2 Mecanismos de proteção anticorrosiva de Revestimentos

Os principais mecanismos de proteção anticorrosiva em revestimentos são por barreira, passivação (ou inibição) anódica e por proteção catódica (ou eletroquímica).

A proteção por barreira está presente em praticamente todas as películas de tintas, o efeito de barreira é um fator chave na proteção anticorrosiva proporcionada ao substrato metálico quando exposto à atmosfera, água, oxigênio e íons agressivos que são responsáveis pelo início dos processos corrosivos (VERGÉS, 2005; SILVA, 2006). O mecanismo de proteção por barreira atua procurando diminuir a área disponível de reação do substrato metálico (efeito de bloqueio geométrico) impedindo o fluxo de corrente entre as áreas anódicas e catódicas no substrato (MARTINEZ; METIKOS, 2003; SØRENSEN; KIIL, 2009; OLAJIRE, 2018). Esta propriedade reflete-se na resistência do revestimento e pode ser avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (ECCO et al., 2014).

A Proteção por inibição ou passivação anódica é encontrada em películas aplicadas como tinta de fundo (*primer*), que possuem determinados pigmentos inibidores que dão origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, induzindo um deslocamento para potenciais mais positivos (nobres). Os pigmentos mais comumente utilizados são o zarcão (Pb_3O_4), cromato de zinco ($ZnCrO_4$), fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2$), entre outros (LEITE, 2004; SØRENSEN; KIIL, 2009; OLAJIRE, 2018).

A Proteção catódica é um mecanismo também encontrado em películas aplicadas como tintas de fundo. Para proteger catodicamente um metal, é necessário combiná-lo com materiais que possuem comportamento anódico em relação a este (OLAJIRE, 2018). Pode-se também usar a proteção catódica por ânodos de sacrifício, chamada de proteção catódica galvânica, que consiste em conectar um ânodo externo ao substrato metálico, fazendo com que a superfície metálica se torne catódica, evitando a corrosão do metal e deslocando-o para potenciais mais negativos (ativos) (LEITE, 2004; SØRENSEN; KIIL, 2009).

Além dos mecanismos descritos acima, as propriedades de proteção anticorrosiva de revestimentos dependem também, da aderência entre a tinta e o substrato metálico. As tintas apresentam componentes ativos em sua composição, os quais variam de acordo com as

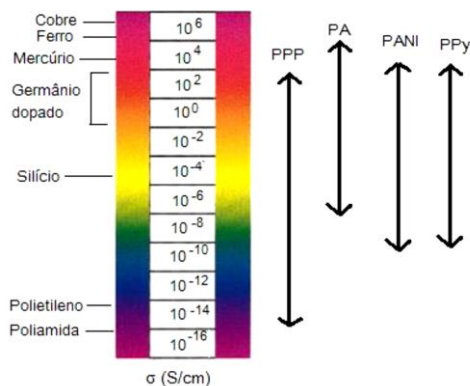
propriedades requeridas. Os componentes mais comuns incluem metais pesados como o cromo, que é utilizado em tratamentos de conversão (soluções contendo íons de cromo VI) na indústria para promover a aderência à pintura e/ou resistência à corrosão (KAMARAJ et al., 2012). Este cenário começou a ser alterado com o surgimento de diretivas ambientais que limitam a emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera e o uso de metais pesados e tóxicos (chumbo e cromo) na formulação de revestimentos para a proteção contra a corrosão (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011). Assim, nos últimos anos tem-se observado um crescente interesse no estudo de polímeros intrinsecamente condutores (PICs) para a aplicação em revestimentos anticorrosivos, devido à possibilidade de processamento em meio aquoso, eliminando o uso de solventes altamente tóxicos e agressivos para o meio ambiente (TAN; BLACKWOOD, 2003; ARENAS et al., 2008; ARMELIN et al., 2008; BALDISSERA et al., 2011; GERGELY et al., 2011; HOSSEINI, M. G. et al., 2011; GURUNATHAN et al., 2013; DESHPANDE et al., 2014; ECCO, 2014; KAMARAJ et al., 2015; QI et al., 2015; ARAVINDAN; SANGARANARAYANAN, 2016; YEH et al., 2016; ATEES, 2016; QIU et al., 2017; NAUTIYAL et al., 2018; CONTRI et al., 2018; CHEN et al., 2019; JIANG et al., 2019).

2.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

No final dos anos 70, a descoberta de A. J. Heeger, H. Shirakawa e A. G. MacDiarmid do poliacetileno (PAC) eletricamente condutivo impulsionou cientistas e pesquisadores a explorar uma nova classe de materiais, comumente denominados como Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs). Por tal descoberta, os três pesquisadores foram congratulados com o prêmio Nobel de Química no ano 2000 (HEEGER et al., 2000). Posteriormente, com os avanços das pesquisas outros PICs foram sendo desenvolvidos e investigados, tais como o Polipirrol (PPy), Polianilina (PAni), Politiofeno (PT), entre outros.

A condutividade elétrica dos PICs pode ser aumentada em várias ordens de grandeza a partir de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π conjugado (MACDIARMID, 2001). Neste processo ocorre a formação de cargas positivas ou negativas deslocalizadas ao longo da cadeia polimérica, as quais são neutralizadas pela inserção de contra íons, ânions ou cátions, denominados dopantes (ZOPPI, RITA A.; DE PAOLI, 1993; EFIMOV, 1997; FAEZ *et al.*, 2000; VERNITSKAYA, T. V.; YANG *et al.*, 2005). A Figura 6 ilustra as condutividades elétricas de materiais isolantes, semicondutores inorgânicos, metais e PICs.

Figura 6 - Condutividade elétrica de materiais isolantes, semicondutores e condutores.

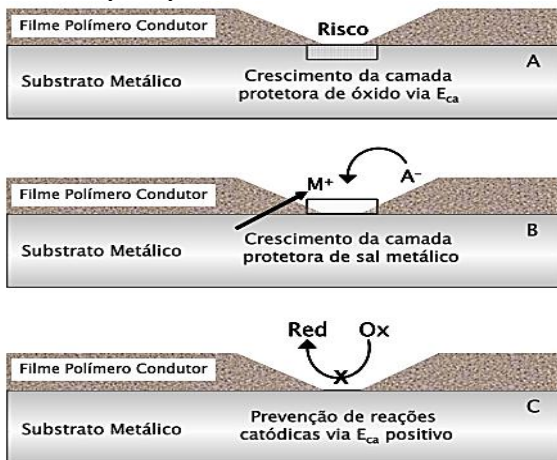


Fonte: MACDIARMID (2001).

Além da reversibilidade do estado de oxidação, os PICs são de grande interesse tecnológico, pois agregam as propriedades mecânicas e facilidade de processamento dos materiais poliméricos com as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores ou metais (MACDIARMID, 2001). Devido a essas características, os PICs vêm sendo extensivamente investigados para aplicações tecnológicas, tais como blindagem eletromagnética (VARGAS et al., 2018; RAMOA et al., 2018), dispositivos eletrocromáticos (LI, P. et al., 2015), sensores mecânicos (MERLINI et al., 2014) para proteção contra corrosão de metais (CONTRI et al., 2018; CHEN et al., 2019), entre outras.

Cientistas e profissionais que trabalham com técnicas de controle da corrosão vêm demonstrando um interesse cada vez maior na utilização de PICs como aditivos em revestimentos contra a corrosão de metais. ATES, 2016, revisou uma série de publicações em relação ao uso dos PICs para utilização como revestimento na proteção contra a corrosão do aço. Em geral, existem evidências claras de que os PICs reduzem as reações de corrosão na superfície de metais e alguns mecanismos operacionais de proteção contra a corrosão foram propostos: (A) formação de uma camada passiva de óxidos, (B) formação de uma segunda camada protetora de sais metálicos insolúveis ou (C) a partir da repressão de reações indesejáveis, prevenindo a dissolução metálica (MELO, 2005; ALMADA, 2007; DESHPANDE *et al.*, 2014). Estes mecanismos podem ser observados na Figura 7.

Figura 7 - Esquemas dos três mecanismos que representam a proteção anticorrosiva exercida pelos polímeros condutores.



Fonte: ALMADA (2007).

Os mecanismos para diversos metais e ligas são dependentes da natureza dos substratos metálicos. Para todos os casos mostrados na Figura 7, a proteção metálica por polímeros condutores está relacionada à formação de um par galvânico entre o substrato metálico e o polímero condutor, ou seja, o potencial redox do polímero deve estar dentro da janela de potencial da região passiva do metal, dentro do meio corrosivo de interesse (ALMADA, 2007; MELO, 2005; DESHPANDE et al., 2014).

A principal vantagem em se utilizar polímeros condutores na proteção à corrosão metálica é a tolerância a defeitos estruturais, ou seja, descontinuidades no revestimento polimérico, tais como poros, fissuras, trincas, pois o recobrimento com PICs, favorece a passivação das áreas expostas do metal, como ilustrado na Figura 7A. O revestimento polimérico estabiliza o valor do potencial do metal na região de passivação da curva de polarização, devido à manutenção de uma camada de óxido passivante sob a superfície metálica (ALMADA, 2007; DESHPANDE et al., 2014).

Em alguns casos, o ânion do dopante do PIC pode formar sais insolúveis com íons do substrato metálico que sofreram corrosão, protegendo os metais até mesmo em regiões do substrato expostas ao meio corrosivo (MELO, 2005), Figura 7B. Existem outras vantagens ao se utilizar PICs em revestimentos anticorrosivos, tais como baixa

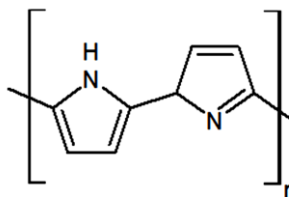
densidade, o que possibilita a aplicação na forma de spray, e a estabilidade térmica e química, mesmo estando em blendas com polímeros convencionais (ALMADA, 2007; DESHPANDE et al., 2014).

No entanto, devido às várias configurações possíveis para uma análise experimental de corrosão, os mecanismos de controle da corrosão operados pela utilização de PICs são constantemente objeto de estudos e pesquisas científicas. Entre os PICs investigados para estes fins, o polipirrol (PPy) apresenta maior destaque devido à sua facilidade de síntese, estabilidade química e os baixos custos de processamento comparado aos demais polímeros da mesma classe (MERT et al., 2011; CONTRI, 2015; DOJRU MERT, 2016; CONTRI et al., 2018).

2.3.1 Polipirrol

O polipirrol (PPy), Figura 8, foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro a partir da oxidação do pirrol utilizando-se agente oxidante. Porém, o primeiro artigo que relatou a preparação e caracterização das propriedades condutoras do PPy foi publicado em 1968, quando Dall'Olio et al obtiveram PPy por via eletroquímica em eletrodo de platina e solução contendo o monômero de pirrol em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (MEDEIROS et al., 2012). A partir de então, vários trabalhos a respeito da preparação do PPy foram desenvolvidos (A. F. DIAZ; K. K. KANAZAWA; G. P. GARDINI, 1979). O PPy, na forma de filme fino ou pó, pode ser preparado a partir da síntese eletroquímica do pirrol ou com o uso de agentes oxidantes na presença ou não de surfactantes apropriados (STEJSKAL et al., 2003; BLINOVA et al., 2007; RAMÔA et al., 2014).

Figura 8 - Estrutura da unidade de repetição do polipirrol.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O PPy pode ser dopado a partir de ânions sulfato ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^-) ou halogêneos (Cl^- , Br^-), e a condutividade alcançada pode variar de 10^{-5} a 100 S cm^{-1} , dependendo do tipo de dopante e método utilizado na dopagem (EVA et al., 2006). O processo de dopagem pode ocorrer

durante a reação de polimerização oxidativa do monômero. Os elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação da cadeia polimérica em crescimento e há a inserção de contra íons para balancear a carga (RAMÔA et al., 2014).

A aplicação do PPy em tintas visando a inibição da corrosão, vem sendo estudada por vários grupos de pesquisa devido à sua fácil síntese, estabilidade ambiental e condutividade elétrica que pode ser controlada dependendo do seu estado de oxidação (GERGELY et al., 2011; CASTAGNO et al., 2011; GONZÁLEZ; SAIDMAN, 2012; QI et al., 2015; JIANG et al., 2019). Um dos primeiros autores a estudar as propriedades anticorrosivas do polipirrol foi PANERO et al., 1987. Os autores eletrodepositaram o polipirrol em uma folha de platina, e estudaram a densidade de corrente e a carga total utilizando voltametria cíclica.

O PPy pode formar um par galvânico com o substrato metálico. Nesse par de PPy-metal, o PPy sofre polarização catódica contínua de modo a diminuir a sua condutividade ou atividade eletroquímica, enquanto que os substratos metálicos (além de metais inertes, como Pt, entre outros) sofrem contínua polarização anódica acelerando a sua corrosão e diminuindo a vida útil. No entanto, ainda não são relatados claramente os efeitos desses pares de PPy-metal e também são desconhecidos os fatores que influenciam esses efeitos (QI et al., 2015).

Jadhav et al estudaram o efeito da morfologia do polímero no desempenho anticorrosivo do compósito de polipirrol/ flocos de alumínio. Neste estudo, os autores obtiveram compósitos de flocos de alumínio combinados com partículas esféricas ou fibrosas de PPy para serem incorporados em resina epóxi sobre o substrato metálico AA2024-T3 e as suas propriedades anticorrosivas foram estudadas. Os compósitos foram deixados em câmara de névoa salina por um período de 120 dias, o que resultou em um melhor desempenho para o compósito contendo fibras de PPy. Os autores observaram que o revestimento formado por fibras de PPy e flocos de Al agiu como ânodo de sacrifício ao substrato AA2024-T3, possivelmente ativando os flocos de Al (JADHAV et al., 2013).

Hosseini e colaboradores estudaram o aprimoramento da resistência à corrosão do polipirrol usando nanopartículas de óxido metálico (TiO_2). Os autores observaram uma grande melhoria no desempenho anticorrosivo quando o polipirrol é sintetizado na presença de nanopartículas de TiO_2 . Esse desempenho foi associado ao aumento da barreira à difusão, à prevenção do transporte de carga pelas nanopartículas de TiO_2 , às propriedades redox do polipirrol, bem como à

grande área de superfície devido ao tamanho nanométrico do aditivo (HOSSEINI et al., 2017).

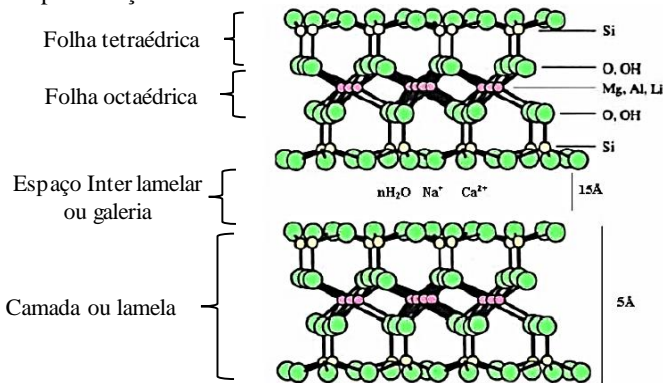
Castagno et al sintetizaram filmes de PPY/SDBS eletroquimicamente sobre a liga AA1100, os mesmos foram caracterizados por métodos superficiais, químicos e eletroquímicos. A proteção contra corrosão dos filmes produzidos na superfície do AA 1100 foi avaliada usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e testes de polarização potenciodinâmica em soluções de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. As curvas de polarização potenciodinâmicas dos revestimentos PPY/SDBS produzidos na superfície do AA1100 evidenciaram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão, indicando uma melhora na resistência à corrosão (CASTAGNO et al., 2011).

Apesar dos trabalhos existentes dedicados às propriedades anticorrosivas dos PICs, ainda existem muitas questões a serem estudadas sobre os revestimentos contendo PICs, principalmente para atender aos requisitos físico-eletroquímicos e mecânicos de revestimentos anticorrosivos de alto desempenho em condições práticas amplamente variadas. Além disso, devido às limitações existentes nos recobrimentos anticorrosivos contendo PICs nomeadamente: o fraco efeito de barreira, as propriedades de permuta aniônica (substituição de íons de dopagem) e a fraca adesão ao substrato metálico, é de interesse o seu estudo na tentativa de contornar essas limitações. Uma das estratégias descritas na literatura para sanar as desvantagens acima descritas é a partir da síntese de sistemas compósitos baseados em PICs com óxidos metálicos encapsulados ou ainda a partir da incorporação de materiais inorgânicos lamelares em camadas, como a montmorilonita (DESHPANDE et al., 2014; SAAD et al., 2017).

2.4 MONTMORILONITA

A montmorilonita (Mt) é um argilomineral cuja fórmula química geral é $[(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. A sua estrutura é composta por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas (Figura 9). Cada camada possui cerca de um nanômetro de espessura e as suas dimensões laterais podem variar de trinta nanômetros a vários micrometros (PAIVA et al., 2008; SANTOS, 2011; RAMÔA, 2015; VARGAS, 2016).

Figura 9 - Representação da estrutura da montmorilonita.



Fonte: SILVA; FERREIRA, (2008).

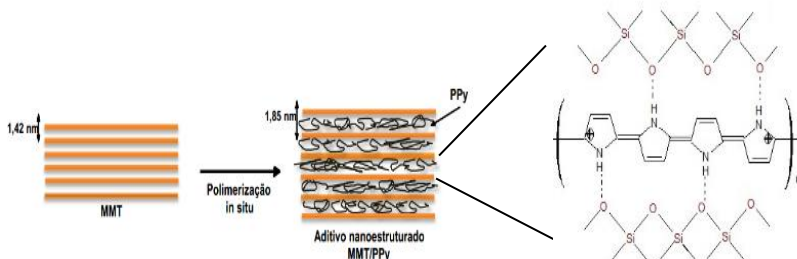
O empilhamento das folhas da Mt é regido por forças de Van der Waals, e entre essas folhas existem lacunas, denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou ainda interlamelares, nas quais possuem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . A Mt possui moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área de superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, capacidade de intercalação de outros componentes entre as camadas, resistência à temperatura e a solventes, material de origem natural e de baixo custo (PAIVA *et al.*, 2008; TRONTO, 2006; RAMÔA, 2015; VARGAS, 2016).

A Mt vem sendo muito utilizada na obtenção de nanocompósitos condutores contendo PICs (CONTRI, 2015), pois a argila proporciona um efeito sinérgico entre os componentes inorgânicos e orgânicos, permitindo alcançar propriedades que não poderiam ser atingidas a partir dos componentes individuais, tais como, condutividade elétrica, estabilidade térmica e desempenho mecânico adequado (BOUKERMA *et al.*, 2006; BLINOVA *et al.*, 2007; RAMOIA *et al.*, 2015). Os nanocompósitos de Mt-PPy podem ser obtidos a partir da intercalação do polímero condutor nas galerias da Mt, o ambiente restrito entre as lamelas da argila pode induzir um elevado grau de ordenamento das cadeias poliméricas, resultando no aumento da condutividade elétrica,

propriedades térmicas e mecânicas do polímero condutor, efeito de barreira e adesão ao substrato metálico (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; SUDHA et al., 2009).

Os nanocompósitos de Mt-PPy podem ser obtidos a partir da: i) mistura de uma dispersão contendo PPy e Mt em um solvente apropriado, ii) polimerização oxidativa "*in situ*" do pirrol na presença da argila e iii) método eletroquímico (POJANAVARAPHAN; MAGARAPHAN, 2010; EL-GHAFFAR; YOUSSEF, 2014; GUPTA et al., 2014; BARROS et al., 2014; ZIDI et al., 2016). Entre estes métodos, a polimerização oxidativa "*in situ*" do pirrol na presença da Mt é a mais empregada, devido à possibilidade de obtenção de nanocompósitos esfoliados (MRAVČÁKOVÁ, 2006; BOUKERMA et al., 2006; SUDHA et al., 2009; RAMOA et al., 2015; SAAD et al., 2017). Nesta técnica o monômero é adicionado em uma dispersão de argila, sendo que a polimerização deve ocorrer preferencialmente entre as lamelas da argila, conforme o esquema ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol nas galerias da MMT e interações entre polipirrol e argila.



Fonte: Adaptado de RAMÔA (2015).

Estes nanocompósitos são materiais promissores para serem utilizados em fluídos eletrorreológicos, revestimentos anticorrosivos e aditivos condutores nanoestruturados para serem incorporados em matrizes de polímeros isolantes (YEH et al., 2003; HOSSEINI et al., 2009; TRUNG et al., 2014; LI, J. et al., 2015; ZIDI et al., 2016; CONTRI et al., 2018; CHAKRABORTY et al., 2018).

Hosseini e colaboradores estudaram o desempenho contra a corrosão quando são adicionados nanocompósitos de montmorilonita-polipirrol em resina epóxi contendo 10% em massa sobre o substrato metálico Al 5000 em solução de 3,5% de NaCl. Os resultados obtidos revelam que a incorporação de nanocompósitos de Mt-PPy em matriz de

resina epóxi aumenta consideravelmente a resistência à corrosão em um período longo de tempo, pois após 70 dias de imersão em solução de 3,5% de NaCl o revestimento começou a apresentar um decréscimo do R_{coat} . Segundo os autores, estes fenômenos podem ser atribuídos à morfologia específica do nanocompósito (HOSSEINI et al., 2009).

Trung et al sintetizaram nanocompósitos à base de PPy dopados com molibdato (PPy(MoO₄)) e montmorilonita via polimerização química. O mecanismo de proteção contra a corrosão dos nanocompósitos foi investigado por métodos eletroquímicos, mostrando que o efeito da proteção pode ser duplicado com Mt e dopantes. O nanocompósito PPy dopado com molibdato é capaz de inibir a corrosão do aço de baixo carbono em um ambiente corrosivo. A Mt desempenhou um papel de barreira no filme compósito e o ânion dopante atuou como um inibidor químico contra a corrosão (TRUNG et al., 2014).

Contri e colaboradores sintetizaram um compósito nanoestruturado de Mt-PPy, preparado via polimerização oxidativa *in situ* e foram incorporados em um revestimento à base de resina epóxi para a proteção anticorrosiva do aço de baixo carbono, também PPy e Mt puros foram incorporados em resina epóxi a fim de comparação. Os autores observaram que o revestimento contendo 5% em peso do aditivo nanoestruturado de Mt-PPy em resina epóxi revelaram valores de impedância maiores em comparação com os aditivos puros, resultando em um revestimento com potencial anticorrosivo para proteção do aço de baixo carbono (CONTRI et al., 2018).

2.5 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO ANTICORROSIVO EM REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

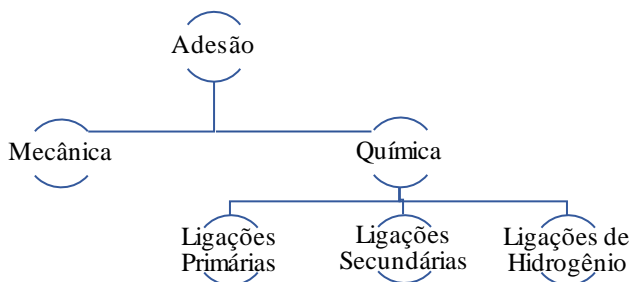
A avaliação do desempenho e durabilidade de tintas anticorrosivas, baseia-se no monitoramento da corrosão dos metais revestidos a partir de testes de aderência, avaliação do grau de empolamento (bolhas) sobre o revestimento após um determinado período de imersão em condições agressivas, medidas de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*), polarização potenciodinâmica (análise realizada para ligas metálicas sem revestimento) e espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*).

2.5.1 Mecanismos de Aderência

A adesão é definida como o efeito das forças de atração na interface de duas fases sólidas diferentes. A coesão é o efeito de forças de atração dentro da mesma fase (por exemplo, no revestimento sólido), é o estado no qual as partículas (moléculas) de uma única substância são mantidas juntas. A coesão é um exemplo especial de adesão, no qual apenas moléculas do mesmo tipo se aderem umas às outras (SØRENSEN; KIIL, 2009; DEFLORIAN, 2016).

A aderência de revestimentos em substratos metálicos pode ocorrer de duas formas: adesão mecânica e adesão química ou específica, conforme Figura 11.

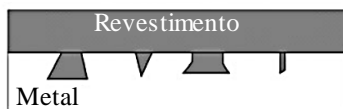
Figura 11 - Esquema dos mecanismos de adesão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A adesão mecânica acontece quando o revestimento penetra nas cavidades superficiais do substrato metálico e forma ancoramento mecânico no substrato (E. SPENGLER, 1993; MÜLLER; POTH, 2012), conforme pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema de adesão mecânica.

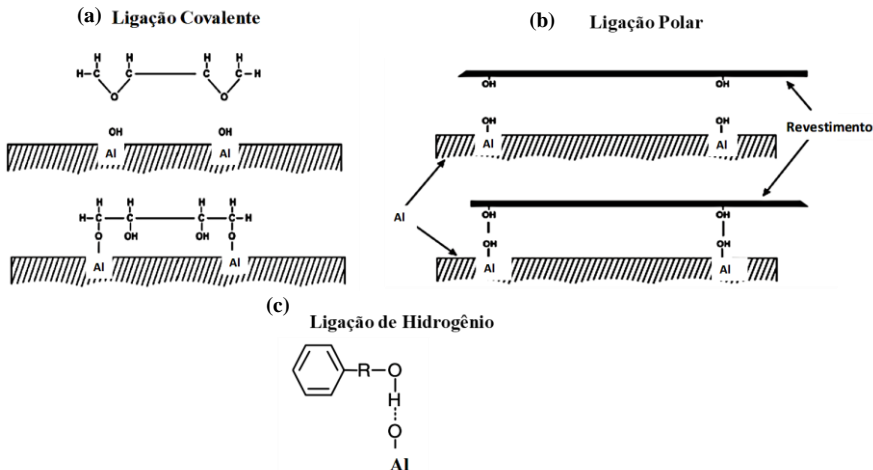


Fonte: Adaptado de MÜLLER; POTH, 2012.

Na adesão química, as ligações químicas na interface podem ser divididas em três grupos: ligações primárias, que consistem em ligações covalentes ou iônicas; ligações secundárias, que incluem forças de

dispersão, interações dipolares e forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (ALMEIDA et al., 2003; MÜLLER; POTH, 2012). A Figura 13 ilustra esses três grupos de ligações.

Figura 13 - Ilustração dos três grupos de adesão química, (a) ligação covalente, (b) ligação polar e (c) ligação de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de SØRENSEN; KIIL, 2009.

A maioria dos revestimentos orgânicos adere aos metais via ligação de hidrogênio ou por ligações secundárias, pois a maioria das ligas metálicas é coberta por uma camada de óxido (E. SPENGLER, 1993; MÜLLER; POTH, 2012). Quando a aderência ao substrato metálico é baixa, favorece maior permeação de eletrólito na interface revestimento-metal, esse eletrólito fica aprisionado iniciando processos corrosivos e o aparecimento de bolhas no revestimento (DEFLORIAN, 2016).

2.5.2 Mecanismos de Empolamento

A formação de bolhas é geralmente a primeira indicação visível da perda das propriedades protetoras dos revestimentos orgânicos contra a corrosão (MAYNE, 1954; FUNKE, 1981), podendo ser visto como um fenômeno que precede o evento de corrosão. O fenômeno de formação de bolhas geralmente implica um processo de osmose através de um revestimento semipermeável. Na presença de um filme muito poroso, o mecanismo osmótico será reduzido, mas se os poros ou defeitos do filme não forem muito grandes, os produtos de corrosão podem selar as áreas

metálicas expostas, restaurando o comportamento semipermeável do revestimento e facilitando a formação de bolhas (FUNKE, 1981). Com o fechamento do defeito devido aos produtos de corrosão, a permeabilidade ao oxigênio é bastante reduzida, induzindo a formação de zonas de aeração diferenciadas polarizando as bordas do defeito, onde o oxigênio é capaz de permear. Nesse caso, as bolhas se desenvolverão em áreas adjacentes ao defeito, onde as condições semipermeáveis permanecem, mas onde as propriedades mecânicas são reduzidas na sua proximidade com o defeito. A área próxima ao defeito será polarizada anodicamente, enquanto a adjacente, sob o revestimento, será a superfície do cátodo (DEFLORIAN, 2016).

De acordo com uma classificação frequentemente encontrada, quatro mecanismos diferentes são discutidos na literatura: a formação de bolhas por expansão de volume (inchamento), a formação de bolhas devido à inclusão e desenvolvimento de gás, formação de bolhas por processos osmóticos, devido a impurezas solúveis no filme/interface do substrato e o empolamento eletroosmótico (DEFLORIAN, 2016). A Figura 14 apresenta um esquema dos mecanismos citados.

Na formação de bolhas por expansão de volume (inchamento), o empolamento ocorre devido à absorção de água pelo revestimento, que provoca o seu inchamento, podendo induzir tensões e formação de bolhas (LIU et al., 2016), como pode ser observado na Figura 14 (a). Uma vez que a absorção de água no polímero é limitada a alguns pontos percentuais e dada a natureza viscoelástica do mesmo, este mecanismo geralmente não é suficiente para criar tensões resultando na delaminação do revestimento (FUNKE, 1981; DEFLORIAN, 2016).

Na formação de bolhas devido à inclusão e desenvolvimento de gás, o empolamento é causado pelo aprisionamento de bolhas de ar ou solvente durante a fase de secagem da tinta que deixam espaços vazios após abandonarem a película (WOO et al., 2009), como apresenta a Figura 14 (b). Este tipo de empolamento muitas vezes não é formado na interface metal-tinta, mas é caracterizado por uma distribuição uniforme das bolhas em toda a camada superficial do revestimento e podem servir como locais precursores de corrosão. Essas bolhas podem ser facilmente distinguidas das bolhas formadas por outros mecanismos (FUNKE, 1981; DEFLORIAN, 2016).

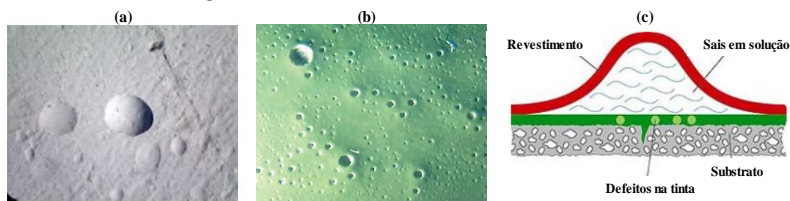
A formação de bolhas por processos osmóticos é o tipo de empolamento mais observado em revestimentos, apresentado na Figura 14 (c). Normalmente, os revestimentos têm um comportamento semelhante a uma “membrana semipermeável” que permite a passagem de água e oxigênio, mas não dos íons dissolvidos no eletrólito (LIU et al.,

2014). A presença de possíveis impurezas iônicas na interface, resultante de uma má preparação da superfície, forma soluções salinas concentradas, que promovem o crescimento da pressão osmótica na interface, suficiente para determinar a perda de adesão do revestimento, levando à formação de bolhas. As fontes de contaminação mais frequentes resultam de um processo ineficaz de limpeza e preparação da superfície do substrato metálico (tratamento de conversão química, lixamento e tratamentos abrasivos) (FUNKE, 1981; DEFLORIAN, 2016).

Além disso, os solventes hidrofílicos retidos no filme podem também desencadear o processo osmótico, com um mecanismo idêntico ao anteriormente descrito. Concluindo, o fenômeno de osmose é dificultado ou mesmo impedido pelo uso de revestimentos com alta aderência ao substrato e baixa cinética de transporte de água, para isso é fundamental a limpeza e preparação da superfície (FUNKE, 1981; DEFLORIAN, 2016).

No empolamento eletroosmótico, a permeação da água em direção à interface entre o revestimento e o substrato é influenciada por um gradiente de potencial elétrico entre o metal e a superfície externa do revestimento. Pares galvânicos podem formar gradientes de potencial na superfície metálica e serem responsáveis pelo aparecimento de empolamento. Este mecanismo de eletroosmose ocorre em estruturas pintadas em ambientes úmidos e protegidas catodicamente (FUNKE, 1981; DEFLORIAN, 2016).

Figura 14 - Esquema dos tipos de empolamento, (a) inchamento, (b) inclusão e desenvolvimento de gás e (c) osmose.



Fonte: Adaptado de DICKENS, 1987.

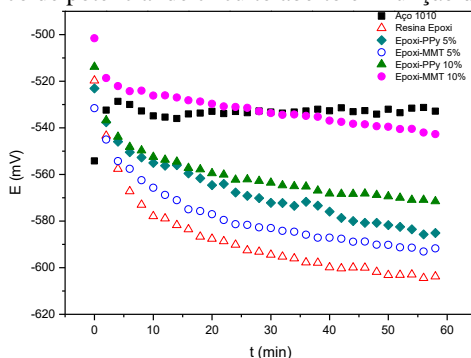
2.5.3 Potencial de Circuito Aberto

O mais simples dos testes eletroquímicos é a medida de potencial de corrosão (E_{corr}) dos metais revestidos em função do tempo de imersão. Esse potencial, combinado com outros métodos, pode fornecer informações sobre o processo determinante da velocidade e mecanismo de proteção anticorrosiva (FERRAZ et al., 1995).

Em geral, o deslocamento do potencial de corrosão para valores de potenciais mais nobres é indicativo de um aumento da razão entre a superfície das áreas catódicas/anódicas. Este aumento ocorre em condições alcalinas devido à reação de redução do oxigênio na interface metal/revestimento, podendo ocorrer delaminação (VERGÉS, 2005; POUR-ALI et al., 2014). O deslocamento do potencial de corrosão para valores de potenciais mais ativos, indica a diminuição da razão entre as áreas catódicas/anódicas e, conseqüentemente, processos corrosivos sob o filme podem ser significativos, limitando o tempo de vida do revestimento (VERGÉS, 2005; POUR-ALI et al., 2014).

Esta técnica fornece diversas informações relacionadas ao processo corrosivo, entre elas: informações qualitativas sobre o estado superficial do metal (estado passivo ou ativo de corrosão) e a indicação do instante em que ocorre a mudança do estado passivo para o ativo, ou vice-versa, pela mudança abrupta dos valores de potencial, ao longo do tempo (FERRAZ et al., 1995; VERGÉS, 2005; POUR-ALI et al., 2014). A Figura 15 apresenta um exemplo de gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para o aço de baixo carbono sem revestimento e revestido com resina epóxi pura e epóxi com PPy ou Mt, em que pode-se observar que as curvas de OCP possuem tempos de estabilização diferentes.

Figura 15 - Gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo.

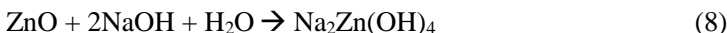


Fonte: (CONTRI, 2015).

2.5.4 Polarização Potenciodinâmica

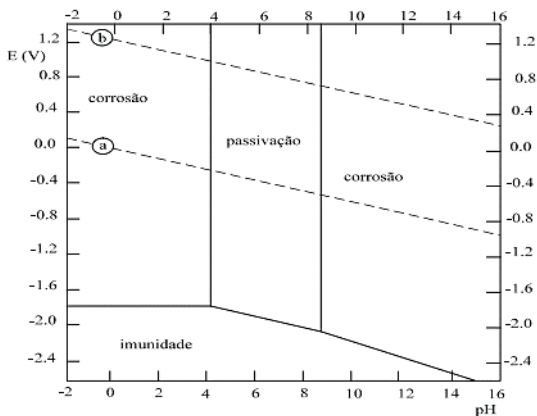
Algumas ligas metálicas podem apresentar propriedades que, em condições oxidantes elevadas, adquirem maior resistência à corrosão devido à formação de camadas de óxidos na superfície metálica, que é

definida como passividade ou passivação eletroquímica (MARTINS et al., 2004; SOUZA, 2011). A qualidade dessa proteção depende das condições em que é formada a camada de óxido. A maioria dos metais e ligas é passivada na presença de um meio básico, à exceção dos metais anfóteros, como o zinco e alumínio, pois a película responsável pela passivação (Al_2O_3 e ZnO) é solúvel em álcalis, conforme equações 7 e 8 (MARIA; SOARES, 2013).



De acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 16, o alumínio apresenta um caráter passivo em intervalos de pH entre 4 e 9 devido à presença do filme de Al_2O_3 . Em ambientes que desviam deste intervalo, a continuidade do filme é rompida e se torna solúvel, facilitando a rápida dissolução da liga (M. ES-SAHEB et al., 2012; MARIA; SOARES, 2013).

Figura 16 – Diagrama de Pourbaix do alumínio, com as condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação, a 25 °C.

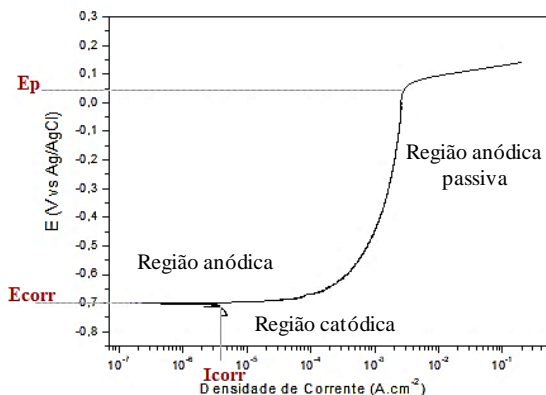


Fonte: (RODRIGUEZ, 2003).

A Figura 17 apresenta um diagrama típico de uma curva de polarização anódica da liga de alumínio AA1200 em solução aquosa de cloreto de sódio em pH 5. O potencial de corrosão E_{corr} e a densidade de corrente de corrosão da liga i_{corr} são definidos pela interseção da curva anódica com a curva da reação catódica (no caso a reação de redução do

oxigênio dissolvido, em concentrações variáveis) e E_p é o potencial de pite (CASTAGNO et al., 2011; MARIA; SOARES, 2013).

Figura 17 - Diagrama de polarização anódica, referente ao comportamento do Al 1200 em solução aquosa de NaCl a pH 5.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

No E_{corr} quanto mais anódico, menor a tendência do material ser susceptível à corrosão. No i_{corr} a taxa de corrosão é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão, assim, quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão, menor a taxa de corrosão com que o material irá deteriorar-se. No E_p ocorre a ruptura da camada do filme passivo, devido à instabilidade deste, neste potencial, ocorre um aumento da densidade de corrente na superfície da amostra (ARAÚJO, DE, 1999).

Uma vez executados os testes potenciodinâmicos, podem-se determinar os parâmetros eletroquímicos como a densidade de corrente de corrosão, a partir do método da extrapolação de Tafel. As Equações 9 e 10 são conhecidas como equações de Tafel, que representam retas tangentes às regiões anódica e catódica (KAEFER, 2004).

$$\eta_a = \frac{-2,303 RT}{\alpha n F} \log(I_{corr}) + \frac{2,303 RT}{\alpha n F} \log(I_a) = a + b_a \log(I_a) \quad (9)$$

$$\eta_c = \frac{-2,303 RT}{\beta n F} \log(I_{corr}) + \frac{2,303 RT}{\beta n F} \log(I_c) = a + b_c \log(I_c) \quad (10)$$

Onde tem-se:

T = temperatura absoluta, K;

R = constante dos gases perfeitos, $1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

F = constante de Faraday, 96500 C ($23048,62 \text{ cal mol}^{-1}$);

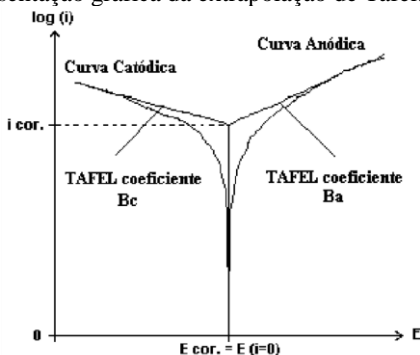
n = número de elétrons participantes no processo corrosivo;

α e β = coeficientes relacionados com a queda de potencial na dupla camada elétrica do eletrodo, na maioria dos casos, igual a 0,5;

η = sobrepotencial ou polarização aplicada.

A Figura 18 ilustra a representação gráfica da extrapolação de Tafel, em que o método se baseia na extrapolação da região mais linear possível da curva catódica, que intercepta com o potencial de corrosão. Na intersecção destas retas, quando o sobrepotencial anódico η_a for igual ao sobrepotencial catódico η_c , tem-se a densidade de corrente de corrosão, no potencial de corrosão correspondente (KAEFER, 2004).

Figura 18 - Representação gráfica da extrapolação de Tafel.



Fonte: (KAEFER, 2004).

A partir dos valores de i_{corr} calculados pelo método de Tafel, pode-se calcular a eficiência de proteção a partir da Equação 11.

$$EP (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^*}{i_{corr}} \times 100 \quad (11)$$

Onde, i_{corr} é o valor da corrente de corrosão do metal puro e i_{corr}^* é o valor da corrente de corrosão com filme de óxido.

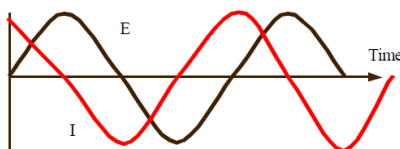
2.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um dos métodos utilizados para avaliar as propriedades protetoras dos revestimentos orgânicos (BONORA et al., 1995). É uma análise que fornece vários parâmetros do sistema como a capacitância do polímero e a resistência do filme. Além disso, podem ser obtidas informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento (VERGÉS, 2005; ECCO et al., 2014).

A espectroscopia de impedância eletroquímica mede a impedância (Z) de um sistema em função de uma frequência de perturbação aplicada. Esta perturbação é normalmente uma tensão senoidal alternada a uma determinada amplitude, e a resposta é uma corrente que difere em amplitude e fase com a tensão aplicada, (MCNEIL; RAWSON, 2005; ECCO, 2014) como apresentado na Figura 19. A impedância do sistema é definida como a razão entre o módulo do potencial aplicado sobre o módulo da corrente obtido, que é definida pela Lei de Ohm, Equação 12 (TRIBOLLET, 2007).

$$Z = \frac{|V|}{|I|} \quad (12)$$

Figura 19 - Curva típica de uma onda senoidal da tensão aplicada em um determinado circuito de corrente alternada.

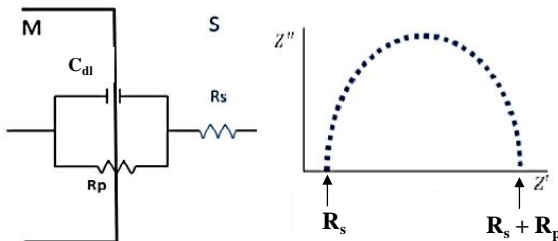


Fonte: PRINCETON APPLIED RESEARCH (1987).

Recobrimentos orgânicos (tintas), quando aplicados em superfícies metálicas têm a capacidade de promover uma barreira física entre o metal e os agentes agressivos, como meios ácidos, básicos, salinos, entre outros. Essa capacidade de proteção será maior ou menor dependendo de vários fatores, tais como: tipo de agente agressivo e sensibilidade do recobrimento a esse agente (SILVA, 2006). Quando um revestimento orgânico é aplicado sobre um substrato metálico e imerso em água, a capacitância do recobrimento aumenta ao longo do tempo devido à absorção de água (DEFLORIAN, F., L. FEDRIZZI, S. ROSSI, 1999; BARRIOS, 2014).

Os espectros de EIS podem ser representados de duas formas, pelo diagrama de Nyquist e pelo diagrama de Bode. A Figura 20 ilustra um diagrama de Nyquist (Z' eixo real vs Z'' eixo imaginário) típico para um processo de corrosão simples dependente da reação de transferência de elétrons, onde o formato da curva em semicírculo fornece informações relevantes ao processo de corrosão de forma direta. A interseção da curva com o eixo x (Z') em altas frequências fornece a resistência ôhmica da solução R_s , que é a resistência compreendida na distância entre a superfície do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Quando a curva encontra novamente o eixo real em frequências menores, o intercepto da curva com o eixo fornece a resistência ôhmica da solução somada à resistência à transferência de carga, assim o diâmetro do semicírculo fornece a resistência à polarização (R_p) na interface eletrodo/solução (Kendig, M. e Scully, J., 1990; SILVA, 2006; BARRIOS, 2014).

Figura 20 - Diagrama de impedância de Nyquist e circuito equivalente associado à interface metal/solução para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: Adaptado de BARRIOS, 2014.

Na Figura 20, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica (*double layer capacitance*), em que é calculada através da Equação 13.

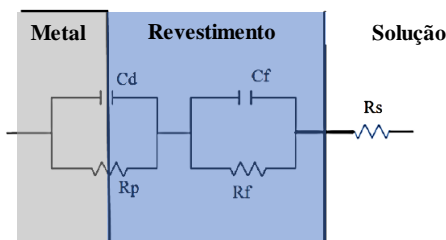
$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f R_p} \quad (13)$$

Onde f é a frequência máxima e R_p é a resistência à polarização (DEFLORIAN, F., L. FEDRIZZI, S. ROSSI, 1999).

Quando uma barreira física é interposta entre o metal e a solução, como um filme polimérico, a impedância do sistema varia podendo ser representada pelo circuito equivalente observado na Figura 21. Se o filme apresentar poros que permitam a passagem de solução em direção ao metal e produtos de corrosão em direção à solução, a capacitância (C_{dl}),

que é a capacitância da interface metal/solução no fundo do poro, aumenta consideravelmente (SØRENSEN; KIIL, 2009). R_s é a resistência da solução, R_f é a resistência do filme à passagem de íons através dos poros e C_f é a capacitância do filme e está relacionada com a capacidade de polarização das espécies químicas que constituem o filme, isto é, sua permissividade (POELMAN et al., 2005).

Figura 21 - Circuito equivalente associado à interface metal/filme poroso/solução.



Fonte: Adaptado de BARRIOS, 2014.

A capacitância do filme pode ser calculada de acordo com a Equação 14.

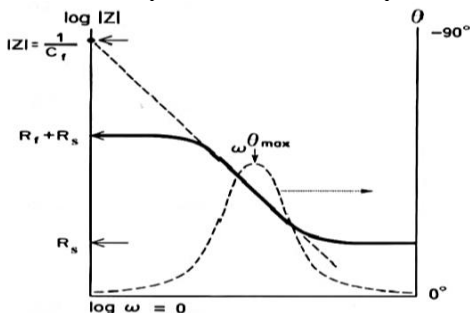
$$C_f = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (14)$$

Onde ϵ é a permissividade do filme e ϵ_0 é a permissividade no vácuo, A é a área recoberta com filme e d é a espessura do filme (POELMAN et al., 2005).

O diagrama de Bode, Figura 22, apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$), o ângulo de fase (θ), versus o logaritmo da frequência (f). Em altas frequências, a resistência da solução domina a impedância e o $\log R_s$ pode ser lido no eixo vertical de alta frequência. Em baixas frequências, a resistência de transferência de carga também contribui, $\log (R_f + R_s)$, R_f é a resistência do filme, lido no eixo vertical designado a baixa frequência. Ainda, no diagrama de Bode, em frequências intermediárias, observa-se uma linha reta com tangente -1. Extrapolando-se esta linha com o eixo $\log |Z|$, a partir do valor de Z calcula-se a capacitância do filme (C_f) a partir da Equação 15 (MCINTYRE; PHAM, 1996; MELO, R. S.; MAIA, 2016).

$$|Z| = \frac{1}{C_f} \quad (15)$$

Figura 22 - Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: MELO, R. S.; MAIA (2016).

Outras componentes podem ser encontradas, como a impedância Warburg (Z_w), que reflete a influência do transporte de massa das espécies eletroativas sobre a impedância total da célula eletroquímica. Assim, para aqueles em que a difusão limita os processos, Z_w torna-se dominante, enquanto para aqueles onde a transferência de carga controla os processos, a Z_F é apenas R_p (SILVA, 2013). A indutância, L , é utilizada para representar a deposição de camadas de superfície, como a camada de passivação. O elemento de fase constante (*constant phase element* – CPE), é um elemento geral que pode representar uma variedade de elementos como a indutância ($n = -1$), resistência ($n = 0$), Warburg ($n = 0.5$), capacitância ($n = 1$) ou um comportamento dielétrico não ideal ($-1 \leq n \leq 1$) resultante de uma distribuição dos tempos de relaxação e tem como equação $Q_{dl+ox} (|Z|_{CPE} = 1 / (Y_0 \cdot (j\omega)^n)$ (VERGÉS, 2005).

O objetivo final da caracterização por EIS de revestimentos orgânicos é obter informações sobre as propriedades do sistema, como a presença de defeitos, reatividade da interface, aderência, propriedades de barreira para água, etc (ATES, 2016). O conhecimento destes parâmetros é muito importante para a predição do comportamento anticorrosivo para tintas. Para obter estes resultados, é necessário distinguir entre a parte da impedância correspondente ao revestimento da parte correspondente ao substrato (POELMAN et al., 2005). Em outras palavras, propor circuitos elétricos equivalentes que possam modelar os resultados de impedância.

A modelagem desses circuitos elétricos é geralmente feita pelo *fitting* (ajuste) dos dados de impedância para um circuito elétrico equivalente, que seja representativo dos processos físicos que ocorrem no sistema em estudo. Porém, sabe-se que predizer esses circuitos elétricos é bastante difícil, pois apenas um circuito elétrico pode representar várias impedâncias de um sistema (BONORA et al., 1995).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 1. Os reagentes foram utilizados conforme recebidos, exceto o monômero de pirrol, que foi destilado sob vácuo e armazenado em geladeira, a 4 °C.

Quadro 1- Lista de reagentes utilizados.

Nome do Composto	Fórmula Molecular	Teor (%)	Procedência
Pirrol	C ₄ H ₅ N	98	Aldrich
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	P.A.	Qhemis
Ácido dodecil benzeno sulfônico	C ₁₈ H ₃₀ SO ₃	95	Aldrich
Montmorilonita	[(Na,Ca) _{0,33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ .nH ₂ O]	-	Ioto Internacional
Cloreto de sódio	NaCl	99,7	Neon
N-metil-2-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	99	Neon
Primer catiônico de Epóxi modificado (ARSONKOTE 212 2K EPOXÍDICA BLUE X35-A17)	-		Arsonsisi S.P.A.

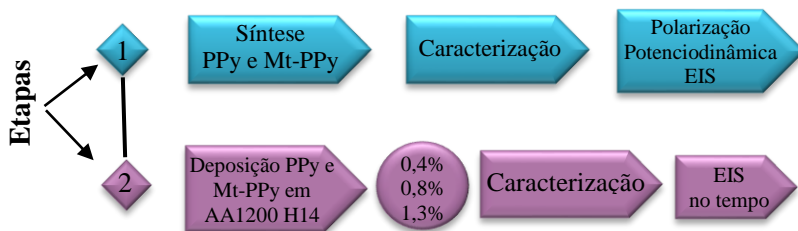
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.2 MÉTODOS

A metodologia experimental divide-se em duas etapas (Figura 23). Na primeira etapa foram sintetizados os aditivos condutores de eletricidade de polipirrol (PPy) e montmorilonita-polipirrol (Mt-PPy) e caracterizados previamente. Os aditivos condutores foram testados como inibidores de corrosão frente à liga de alumínio AA1200 H14. A etapa 2 corresponde à incorporação dos aditivos condutores (PPy ou Mt-PPy) na

resina epóxi catiônica e deposição cataforética em painéis de AA1200 H14 em três concentrações distintas. A eficiência anticorrosiva dos revestimentos foi testada em diferentes tempos de imersão em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Figura 23- Ilustração das principais etapas da metodologia.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.2.1 Síntese dos aditivos nanoestruturados Mt-PPy

Os aditivos nanoestruturados de Mt-PPy foram obtidos a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol em solução aquosa contendo o surfactante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) em presença da argila Mt. Seguiu-se o procedimento utilizado por Ramoa, (RAMÓA, 2015) para a síntese dos aditivos nanoestruturados de Mt-PPy. Primeiramente, 2,5 g de argila foi misturado em 250 mL de água destilada contendo surfactante DBSA, (razão molar surfactante/Py = 1:5), durante 2 horas sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi dispersa em um processador de ultrassom Sonics modelo VCX 750, por 20 minutos, com potência de 35% (263 W). Após este procedimento, 125 mL de solução aquosa contendo o oxidante FeCl₃.6H₂O foram adicionados (razão molar oxidante/pirrol = 2,3:1) à dispersão de Mt, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após 15 minutos, foram gotejados na dispersão, 50 mL de solução aquosa contendo pirrol (razão molar dispersão Mt/pirrol = 1:3). A reação ocorreu por 1 hora sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente.

Depois de 24 horas em repouso, os aditivos nanoestruturados de Mt-PPy foram filtrados e lavados diversas vezes com água destilada e seco em estufa a vácuo, a 60 °C, até massa constante. Para a síntese do polipirrol, seguiu-se a mesma rota descrita acima sem a montmorilonita.

3.2.2 Preparação da Dispersão Aquosa dos Aditivos Condutores

Uma dispersão aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) foi preparada com os aditivos condutores em quatro concentrações (0,5; 1; 2 e 3% m) com o volume final de 70 mL à temperatura ambiente. Ao misturar PPy e Mt-PPy à solução de cloreto de sódio a pH 6, o mesmo reduziu para pH 3. Água deionizada ($\kappa = 2,32 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi utilizada como meio dispersivo. A dispersão foi mantida sob agitação por 2h. Para os ensaios eletroquímicos do painel de AA1200 H14, o pH da solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foi corrigido para 3 com uma solução aquosa contendo 75% de DBSA e 25% de HCl 0,1 mol L⁻¹.

3.3 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

3.3.1 Formulação do Banho Cataforético

Para a formulação das deposições, seguiu-se a ficha técnica da resina epóxi catiônica. Primeiramente, 50,8 g do *clear* (epóxi catiônica à base de água) foram misturados em 0,6 g de aditivo condutor (0,4% em massa). A mistura foi mantida sob agitação magnética até completa homogeneização. Após este procedimento, adicionou-se 60g de água destilada à mistura do *clear* e aditivo condutor. Após 5 min de agitação, adicionou-se a pasta pigmentada azul (9,3 g) e 30 g de água destilada, finalizando a formulação do banho cataforético. O banho cataforético foi mantido sob agitação magnética por 1h e a temperatura utilizada para as deposições foi de 25 °C. A Tabela 2 apresenta o teor de sólidos total, úmido e o teor de sólidos seco do banho cataforético.

Tabela 2 - Teor de sólidos do banho cataforético.

Banho	Teor de sólidos total (%)	Teor de sólidos úmido (%)	Teor de sólidos seco (%)
E-coat	15,2	0	0
E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy 0,4% m	15,6	0,4	2,6
E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy 0,8% m	15,9	0,8	4,9
E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy 1,3% m	16,4	1,3	7,8

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.4 LIMPEZA DO SUBSTRATO METÁLICO E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS

3.4.1 Limpeza do Substrato Metálico

A composição da liga AA1200 H14 dos painéis com dimensões de (75x35x1) mm está reportado na Tabela 3. Os painéis foram tratados em um banho de ultrassom contendo acetona por 10 min. Após este procedimento, os painéis foram lavados com água destilada ($\kappa = 3,26 \mu\text{S cm}^{-1}$), imersos em NaOH 5% durante 6 min a temperatura ambiente, a fim de realizar a decapagem da superfície do alumínio, lavados com água deionizada ($\kappa = 2,32 \mu\text{S cm}^{-1}$) e secos com ar comprimido.

Tabela 3 - Composição da liga AA1200 H14 informada pelo fornecedor.

Elemento	Si+Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Outros	Al
%	0,74	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	99,18

Fonte: Nova Alfa Comércio de Alumínio LTDA.

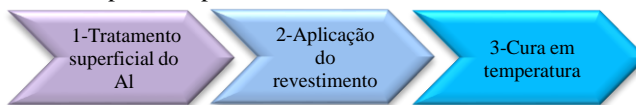
3.4.2 Deposição com Resina Cataforética

Para a aplicação dos revestimentos de resina cataforética contendo PPy ou Mt-PPy, painel de alumínio (AA1200 H14) e aço inoxidável AISI 316 foram utilizados como cátodo (eletrodo de trabalho) e ânodo (contra eletrodo), respectivamente. Os eletrodos foram imersos no banho cataforético (pH 5,7 e $\kappa = 1,14 \text{ mS cm}^{-1}$) sob influência de um campo elétrico, o revestimento cataforético foi formado ao longo da superfície do cátodo. O intervalo de diferença de potencial aplicado entre os eletrodos foi de 150 V durante 120 segundos.

Finalmente, após o recobrimento dos painéis de AA1200 H14 foi realizado um tratamento térmico para a formação de ligações cruzadas da resina epóxi. A temperatura e tempo de cura foi de 180 °C durante 30 min. A espessura média dos revestimentos foi de 10 μm .

As etapas que compreendem a aplicação do revestimento depositado por cataforese estão esquematizadas na Figura 24

Figura 24-Passo-a-passo da pintura cataforética.



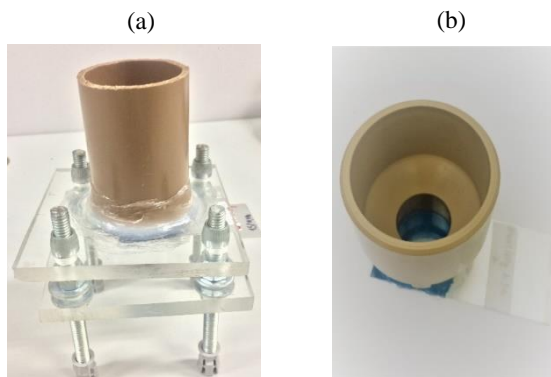
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.5 TESTES ELETROQUÍMICOS

3.5.1 Célula, Eletrodos e Corpos de Prova

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (condutividade iônica $\kappa = 10,63 \text{ mS cm}^{-1}$) como eletrólito, pois apresenta concentração próxima à da água do mar e garante a condutividade do meio evitando a queda ôhmica. Além disso, os íons Cl^- possuem raio atômico pequeno permitindo a permeação para o metal. Foram utilizados dois modelos de célula, conforme ilustrado na Figura 25. A célula representada em (a) foi utilizada para os ensaios dos aditivos condutores em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (área exposta igual a 1 cm^2) e a célula (b) para o alumínio revestido (com área exposta igual a 5 cm^2). Também foi utilizada uma gaiola de Faraday.

Figura 25 - Ilustração das células eletroquímicas utilizadas para os ensaios de corrosão, (a) com área exposta igual a 1 cm^2 e (b) com área exposta igual a 5 cm^2 .



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Utilizou-se um eletrodo circular de aço inox, área = 21 cm^2 , e um eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), $E^0 = +0,222 \text{ V}$, como contra eletrodo e de referência, respectivamente. Todos os potenciais associados aos ensaios de corrosão são medidos em relação ao potencial do Ag/AgCl .

Painéis de alumínio com e sem revestimento foram utilizados como eletrodo de trabalho. Também foram utilizados painéis revestidos com defeito intencional simulando um macroporo, com tamanho igual a 5% da área exposta ao ensaio de exposição utilizando a célula de 5 cm² de área. Para a realização do defeito, mediu-se o tamanho proporcional à 5% da área exposta, o revestimento na área medida foi solubilizado cuidadosamente com metilpirrolidona, obtendo-se o macroporo.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica para amostras com condutividade acima de 10⁻⁷ S cm⁻¹ foram realizadas à temperatura ambiente, pelo método padrão quatro pontas.

3.6.1.1 Método Padrão Quatro Pontas

O método padrão quatro pontas foi utilizado para avaliar a condutividade elétrica da montmorilonita, polipirrol e montmorilonita-polipirrol com condutividade acima 10⁻⁷ S cm⁻¹. Para cada amostra compactada em formato de pastilha, foram realizadas 5 medidas de condutividade.

Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos, com uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, localizado no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, como mostrado na Figura 26.

Figura 26 - Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A condutividade elétrica foi calculada a partir da Equação 16, substituindo-se os valores de corrente e diferença de potencial.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (16)$$

Onde: σ = Condutividade elétrica, S cm⁻¹; I = Corrente elétrica, A; d = Espessura da amostra, cm; V = Diferença de Potencial, V; $\ln 2/\pi$ é o fator de correção.

3.6.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

O tamanho médio das partículas poliméricas (PPy e Mt-PPy) foi determinado por Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o Nano-flex (Microtrac), localizado no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento e Nanoestruturas (LINDEN), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Este equipamento mensura o diâmetro médio das partículas a partir da taxa de difusão das partículas através do fluido. Permite mensurar distribuições de tamanho de partículas entre 0,8 nm a 6,5 μm em amostras concentradas sem interferir a dispersão múltipla.

3.6.3 Potencial Zeta

O potencial zeta (ζ) dos aditivos condutores de PPy e Mt-PPy foi determinado utilizando o Stabino (Microtrac), localizado no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento e Nanoestruturas (LINDEN), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento contém uma câmara de PTFE cilíndrica com um pistão oscilante, e um volume máximo de amostra de 10 mL para a realização do ensaio. Com o movimento do pistão a nuvem móvel da dupla camada das partículas imobilizadas são empurradas para cima e para baixo. A nuvem iônica oscilante produz um fluxo de potencial nos dois eletrodos e é proporcional ao potencial zeta das partículas. A medida de potencial zeta da fase dispersa de PPy e Mt-PPy (5 mg mL⁻¹) foi realizada em pH 5 e o meio dispersante foi água destilada.

3.6.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas no modo refletância total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, Bruker, modelo TENSOR 27, localizado no Laboratório de Materiais (LabMat) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Os espectros foram obtidos dos filmes eletrodepositados sobre o substrato metálico (AA1200 H14).

3.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

A morfologia da Mt, aditivos (PPy, Mt-PPy), foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM – 6701F operando a uma tensão de 15 kV e 20 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para a Mt e aditivos, sob a forma de pó e foram colocadas em um porta amostra de alumínio contendo uma fita de carbono dupla-face. Antes da análise as amostras na forma de pó foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (SEM-EDS)

A microestrutura e análise química das amostras de AA1200 H14 antes e depois do ataque químico contendo PPy e Mt-PPy em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva por raios X, utilizando um microscópio eletrônico de varredura Tescan modelo Vega 3 operando a uma tensão de 15 kV, localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Também foram analisadas as amostras do substrato metálico sem revestimento após 672h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, e amostras do substrato metálico com defeito intencional no revestimento após 672h de imersão em solução salina 0,1 mol L⁻¹. Antes da análise, o revestimento cataforético foi inchado/solubilizado com solvente N-metil-2-pirrolidona em temperatura ambiente.

3.6.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microestrutura da superfície do AA1200 H14 sem revestimento e com revestimento foram investigados por Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy - AFM), com um microscópio modelo Nanosurf FlexAFM, localizado no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do departamento de Física,

da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O microscópio operou no modo contato intermitente, a uma taxa de varredura de 1,0 Hz e as imagens foram adquiridas na resolução (512 x 512) pixels. Os dados obtidos na análise, foram tratados com o auxílio de um software livre WSxM versão 5.0 Develop 9.0, e a partir deste foram gerados os perfis de rugosidade e calculadas a rugosidade média. Antes da realização da análise por AFM e ângulo de contato, o painel de AA1200 H14 sem revestimento passou por tratamento da superfície (decapagem) com solução aquosa de NaOH 5%.

3.6.8 Análise do Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato foi realizada no equipamento Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS conectado a um microcomputador para a aquisição de dados. O Equipamento encontra-se no Laboratório de Materiais (LabMat) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As medidas foram realizadas com água deionizada e o método utilizado foi o da gota séssil. Todas as medidas foram feitas em duplicata, sendo que em cada amostra foram realizadas três medidas em diferentes pontos do revestimento. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente (20 °C) com um volume da gota de 10 µL.

3.6.9 Classificação do grau de pontos de corrosão na face e empolamento aflorante conforme ISO 4628-2 e ISO 4628-3

Para a classificação do grau de pontos de corrosão e empolamento aflorante na face dos revestimentos foram utilizadas as normas ISO 4628-2 e ISO 4638-3.

3.6.10 Teste de Aderência

O ensaio de aderência foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), seguiu-se a norma ABNT NBR 11003:2009 – método B, o qual consiste em realizar 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais no substrato, formando ângulo de 90° entre eles, com 1 mm de espessura. Após traçados os cortes (linhas) no revestimento aplicado sobre o painel de AA1200 H14, uma fita (fita fibrosa 3M Scotch) foi firmemente aplicada sobre a referida área e deixada em repouso por 5 min, sendo removida em um único movimento a um ângulo de 180°. Depois de removida a fita, comparou-se a área deslocada com os padrões da norma.

3.6.11 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos, foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT, modelo 302N da Metrohm, com uma gaiola de Faraday, conectado a um notebook usando o programa Nova 2.1 para aquisição, análise e tratamento dos dados, ilustrado na Figura 27. O potenciostato está localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Figura 27 - Ilustração do potenciostato e da gaiola de Faraday utilizada para a aquisição das medidas.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho foi medido por 300 segundos antes da realização dos experimentos de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados para a liga de alumínio AA1200 H14 em solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3 e solução aquosa salina contendo os aditivos condutores de eletricidade, com o mesmo padrão para todas as amostras. As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas em dois momentos distintos, os ramos anódicos e os ramos catódicos foram adquiridos separadamente. Para o ramo catódico, a variação do potencial foi ajustada para (0,05 V vs OCP até -1,0 V), enquanto para o ramo anódico, a variação do potencial foi ajustada para (-0,05 V vs OCP de 1,0 V). A taxa de varredura foi configurada para $0,166 \text{ mV s}^{-1}$. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em circuito aberto, para as amostras de AA1200 H14 sem e com revestimento polimérico. Foi utilizada uma onda senoidal de 10 mV de amplitude, em frequências na faixa de 10^5 a 10^{-2} Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta primeira seção será discutida a caracterização dos aditivos condutores de PPy e Mt-PPy e suas potencialidades como inibidores de corrosão frente à liga AA1200 H14. Os parâmetros da síntese da Mt-PPy e PPy, e outras caracterizações já foram previamente estudados por (RAMÔA, 2015; CONTRI, 2015).

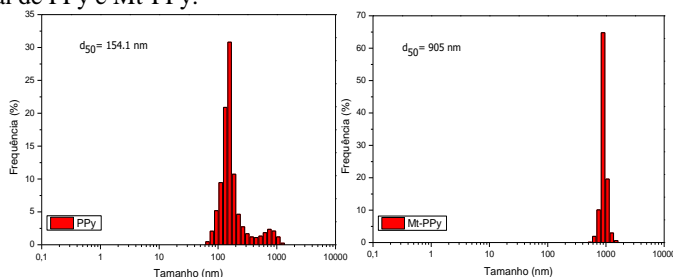
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE

4.1.1 Distribuição de Tamanho de Partícula e Potencial Zeta

A Figura 28 apresenta as distribuições da frequência relativa por faixa de tamanho volumétrico do PPy e Mt-PPy. As partículas de PPy apresentam distribuição polidispersa com índice de dispersão médio de 0,2. Por outro lado, o aditivo Mt-PPy apresenta distribuição monodispersa com índice de dispersão média de 0,01. O tamanho médio de partícula obtido para o PPy e Mt-PPy foi 149 nm e 905 nm, respectivamente.

Valores de potencial zeta (ζ) de -35 mV e -13 mV foram medidos em solução aquosa para o PPy e Mt-PPy, respectivamente. O potencial zeta negativo pode ser atribuído aos contra íons SO_3^- de DBSA que contribuem para a formação de carga negativa na camada difusa das partículas (MELO, 2005). Os valores de potencial zeta obtidos revelam uma dispersão aquosa com estabilidade moderada para o polipirrol e instável para a Mt-PPy, pois de acordo com HUNTER, 1988, sistemas com estabilidade moderada apresentam valores de ζ na faixa de +/- 30 a +/- 40 mV, por outro lado, os sistemas com valores na faixa de +/- 10 a +/- 30 mV, são classificados como dispersões com comportamento instável.

Figura 28- Gráficos de distribuição de tamanho de partícula para a dispersão coloidal de PPy e Mt-PPy.



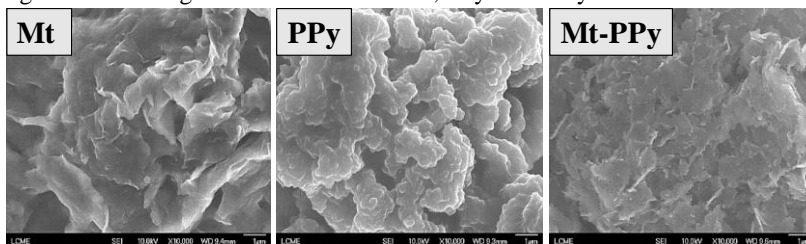
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FESEM) e Condutividade Elétrica

A Figura 29 apresenta as micrografias FESEM de Mt pura, PPy e Mt-PPy. A micrografia de Mt pura apresenta uma morfologia lamelar aglomerada, enquanto o PPy é composto de aglomerados de partículas de diferentes tamanhos e formas semelhantes à de uma “couve-flor”, frequentemente encontrada na literatura (MARTINS et al., 2004; KOWALSKI et al., 2007; MERT et al., 2013; SAREMI; YEGANEH, 2014; DOLRU MERT, 2016).

Observa-se na micrografia da Mt-PPy, que o polipirrol modificou a morfologia da Mt deixando-a com aspecto esfoliado, sendo difícil a visualização das partículas de PPy na superfície da argila, mesmo com aumento de 10.000x. Resultados com morfologia semelhante à da Mt-PPy foram encontrados na literatura por (MRAVČÁKOVÁ, 2006; KARIM, 2007; RAMÓA et al., 2014).

Figura 29 - Micrografias de FESEM da Mt, PPy e Mt-PPy.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A partir das imagens de FESEM juntamente com os valores de condutividade elétrica apresentados na Tabela 4, confirma-se que o aditivo nanoestruturado Mt-PPy é eletricamente condutivo. Neste sentido, o aditivo nanoestruturado à base de montmorilonita-polipirrol apresentou condutividade elétrica de $9,7 \text{ S cm}^{-1}$, o que representa um aumento na condutividade elétrica de 6 ordens de grandeza em relação à Mt pura ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), devido à presença de polipirrol na argila. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por CONTRI, 2015 e RAMOÁ, 2015.

Tabela 4-Valores de condutividade elétrica para a Mt, PPy e Mt-PPy.

	Amostras	Condutividade Elétrica [S cm ⁻¹]
Aditivos	Mt	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
	PPy	$6,5 \pm 0,1$
	Mt-PPy	$9,8 \pm 0,3$

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.1.3 Ensaios Eletroquímicos com os Aditivos Condutores em Solução

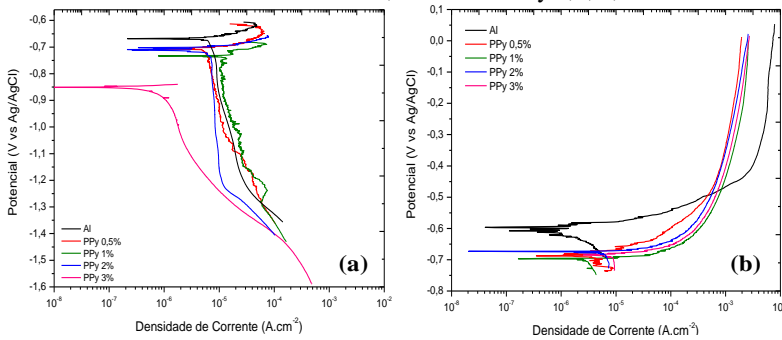
4.1.3.1 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica (a) e catódica (b) dos painéis AA1200 H14 expostos ao eletrólito NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3, bem como ao eletrólito contendo quatro concentrações de PPy 0,5, 1, 2 e 3% m, estão apresentadas na Figura 30. Observa-se a partir das curvas catódicas, Figura 30 (a), e anódicas, Figura 30 (b), que independente da concentração de PPy, o OCP da superfície da liga de alumínio AA1200 H14 foi deslocado para valores de potenciais ativos, em comparação ao painel de AA1200 H14 exposto à solução salina pura a pH 3, pois neste pH o alumínio encontra-se na região ativa de acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 16.

Para as curvas de polarização catódica, Figura 30 (a), o eletrólito contendo PPy 3% m apresentou deslocamento da curva para potenciais mais ativos (-0,85 V), em comparação às outras concentrações de PPy, indicando uma inibição catódica das partículas de PPy na superfície do painel de AA1200 H14.

As curvas de polarização anódica, Figura 30 (b), sugerem que há uma interação entre as partículas de PPy com a superfície da liga AA1200 H14, pois apresentam um deslocamento das curvas anódicas, dos aditivos em solução, para a direita em comparação ao painel de AA1200 H14 imerso em solução salina pura, resultando na mudança de potencial e na estabilização da superfície, que não foi propensa para pite no intervalo de varredura de potenciais utilizado.

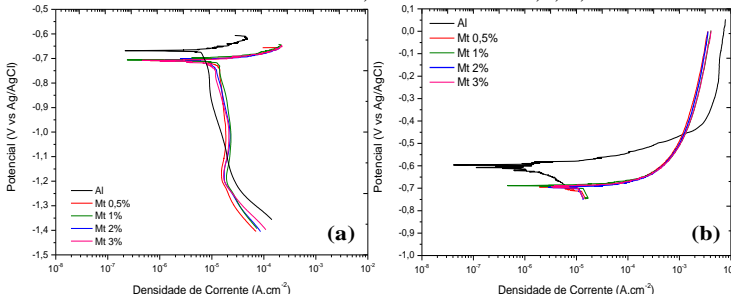
Figura 30 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) para AA1200 H14 em eletrólito NaCl 0,1 mol L⁻¹ e PPy 0,5, 1, 2 e 3% em massa.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

A Figura 31 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica anódica (a) e catódica (b) dos painéis de AA1200 H14 expostos ao eletrólito NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3, bem como ao eletrólito contendo quatro concentrações de Mt 0,5, 1, 2 e 3% m. Observa-se que as curvas de polarização catódica, Figura 31 (a), e anódica, Figura 31 (b), para os painéis de AA1200 H14 expostos ao eletrólito contendo diferentes concentrações de Mt estão sobrepostas. No entanto, nota-se um deslocamento das curvas para potenciais mais ativos em comparação a AA1200 H14 em solução salina pura. Estes resultados mostram que a montmorilonita pura apresenta pouco efeito protetivo frente à liga de alumínio. Além disso, observou-se que durante o ensaio ocorreu a decantação da argila que estava dispersa na solução salina, prejudicando assim a leitura dos resultados.

Figura 31 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) para AA1200 H14 em eletrólito NaCl 0,1 mol L⁻¹ e Mt 0,5, 1, 2 e 3% em massa.

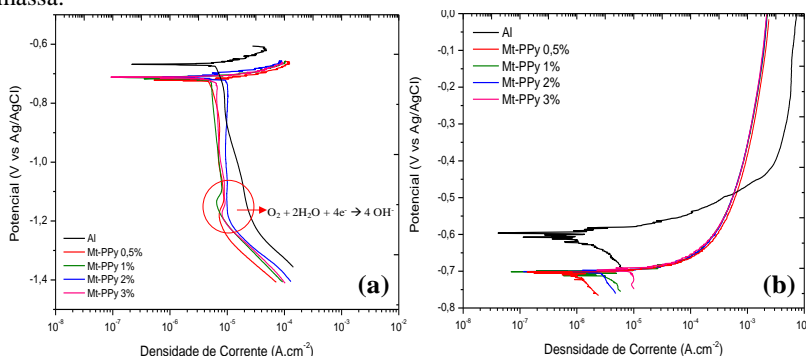


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 32 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) dos painéis AA1200 H14 expostos ao eletrólito NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3, bem como ao eletrólito contendo quatro concentrações de Mt-PPy 0,5, 1, 2 e 3% m. Observa-se que o potencial das curvas catódicas, Figura 32 (a), foi deslocado para valores mais ativos em comparação com a liga de alumínio AA1200 H14 exposta ao cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ resultando em uma inibição catódica. A área circular demarcada nas curvas catódicas indica que ocorre a redução do oxigênio dissolvido na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (ZANELLA et al., 2014). Este comportamento indica que a redução do oxigênio é dominante em todo o processo catódico, de acordo com a Equação 2.

As curvas de polarização anódica, Figura 32 (b), também foram deslocadas para valores de potencial mais ativos para solução aquosa contendo Mt-PPy, independente da concentração, em comparação a liga AA1200 H14 em solução salina pura. Assim como observado para as curvas anódicas da Mt pura, as curvas apresentam-se completamente sobrepostas umas às outras, porém sugerem interação entre as partículas de Mt-PPy com a superfície da liga AA1200 H14, pois apresentam um deslocamento das curvas anódicas, dos aditivos em solução, para a direita em comparação ao painel de AA1200 H14 imerso em solução salina pura, levando a uma mudança de potencial juntamente com uma estabilização da superfície, que não foi propensa para pite no intervalo de varredura de potenciais utilizado.

Figura 32 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica catódica (a) e anódica (b) para AA1200 H14 em eletrólito NaCl 0,1 mol L⁻¹ e Mt-PPy 0,5, 1, 2 e 3% em massa.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

Os parâmetros eletroquímicos e a eficiência de proteção calculados através do método de Tafel encontram-se na Tabela 5. Nota-se que nas curvas catódicas para o polipirrol 3% m e Mt-PPy 0,5% m o potencial foi deslocado para valores mais ativos -0,85 V e -0,72 V, respectivamente, em comparação com a liga AA1200 H14 (-0,66 V) exposta ao NaCl 0,1 mol L⁻¹, resultando em uma inibição catódica. Além disso, a densidade de corrente para o PPy 3% em solução aquosa salina foi de 0,24 μA cm⁻² e de 1,21 μA cm⁻² para Mt-PPy 0,5% m, enquanto que para a liga AA1200 H14 exposta em solução salina pura foi de 6,01 μA cm⁻², resultando em uma diminuição da densidade de corrente de corrosão proporcionando um efeito inibidor frente à liga de alumínio.

Por outro lado, observa-se que para a Mt não houve efeito inibidor significativo, pois, as densidades de corrente não apresentaram mudança em comparação ao painel de AA1200 H14. Observa-se que a eficiência de proteção foi maior para o PPy contendo 3% m, EP = 96%, e em segundo lugar está a Mt-PPy 0,5% m com EP = 79%.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para a polarização potenciodinâmica catódica calculados pelo método de Tafel para a liga AA1200 H14 e aditivos condutores em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3.

Amostra (%m)	E_{corr} (V)	j_{corr} (μA cm⁻²)	EP (%)
AA1200 H14	-0,66	6,01	0
PPy_0,5	-0,69	3,03	49
PPy_1	-0,70	2,86	52
PPy_2	-0,68	6,36	5,8
PPy_3	-0,85	0,24	96
Mt_0,5	-0,70	5,34	11
Mt_1	-0,70	6,45	7
Mt_2	-0,70	6,82	13
Mt_3	-0,70	6,67	10
Mt-PPy_0,5	-0,72	1,21	79
Mt-PPy_1	-0,72	3,65	39
Mt-PPy_2	-0,72	3,14	47
Mt-PPy_3	-0,70	9,06	50

Fonte: Desenvolvido pela autora (2019).

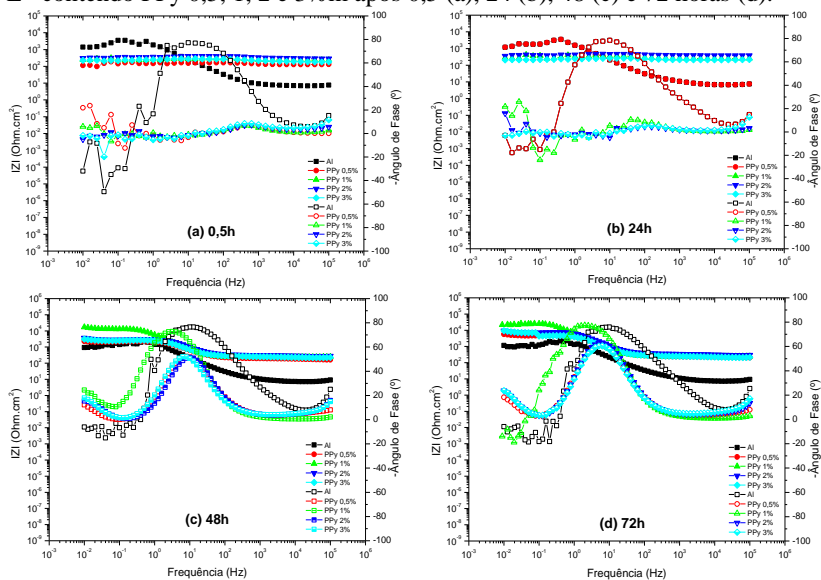
4.1.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Testes eletroquímicos foram conduzidos em função do tempo de imersão e a evolução das respostas eletroquímicas da superfície da liga AA1200 H14 exposta aos eletrólitos com a fase dispersa de PPy 0,5, 1, 2 e 3% m é apresentada na Figura 33. Os ensaios de impedância em função do tempo de imersão para os painéis de AA1200 H14 expostos ao eletrólito contendo Mt, encontram-se no Apêndice A.

Nas primeiras 0,5h de exposição, Figura 33 (a), o espectro de módulo de impedância e ângulo de fase para o painel de AA1200 H14 exposto ao eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3, apresenta impedância total na faixa de baixa frequência ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) igual a 10³ Ohm cm², valor uma ordem de grandeza maior em comparação aos painéis expostos ao eletrólito contendo diferentes concentrações de PPy, com $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ igual a 10² Ohm cm². O ângulo de fase observado também é maior (-70°) em comparação aos painéis expostos aos eletrólitos contendo PPy em diferentes concentrações (-65°), indicando que na primeira 0,5h de exposição não ocorre efeito de inibição das partículas de PPy frente à liga AA1200 H14.

Após 24 horas de exposição, Figura 33 (b), o painel de AA1200 H14 exposto ao eletrólito contendo 0,5% m de PPy, apresentou um acréscimo no $|Z|_{0,01\text{Hz}}$, atingindo o mesmo valor que o painel de AA1200 H14 nos primeiros 30 minutos. Entre a 48^a e a 72^a hora do teste, a evolução das respostas de EIS para a superfície do AA1200 H14 exposta aos eletrólitos de PPy revelou um acréscimo de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ na faixa de 10³ a 10⁴ Ohm cm², para todas as concentrações de PPy, conforme observado nas Figuras 33 (c e d). Durante o mesmo período de exposição (48 e 72h), houve um acréscimo de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ para 10⁴ Ohm cm² e o ângulo de fase foi movido para valor mais elevado (-80°) para o painel de AA1200 H14 exposto a PPy 1% m, o que sugere um efeito de inibição dessa partícula. Resultados de EIS semelhantes foram obtidos por HOSSEINI et al., 2017.

Figura 33 – Gráficos de Bode de painéis AA1200 H14 imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo PPy 0,5, 1, 2 e 3% m após 0,5 (a), 24 (b), 48 (c) e 72 horas (d).

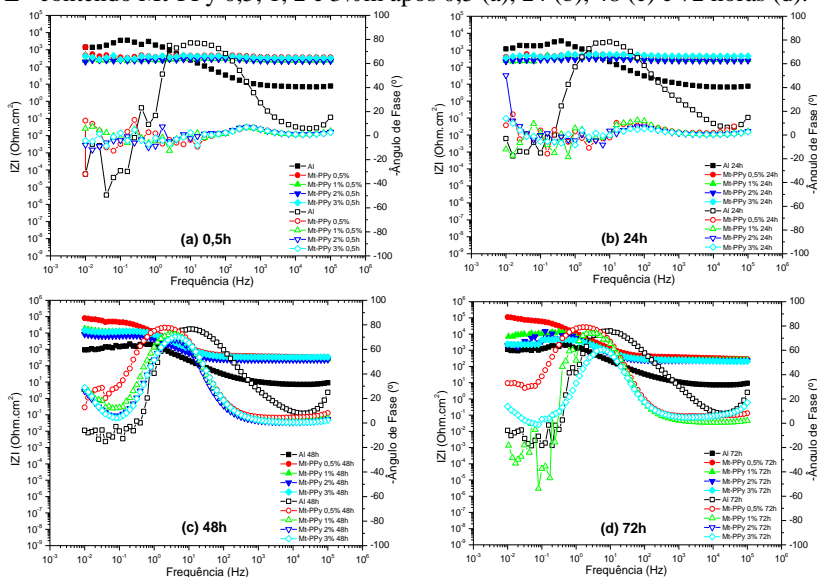


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 34, apresenta os resultados dos ensaios eletroquímicos conduzidos em função do tempo de imersão e a evolução das respostas eletroquímicas da superfície da liga AA1200 H14 exposta aos eletrólitos com a fase dispersa de Mt-PPy 0,5, 1, 2 e 3% m. Nas primeiras 24h de exposição, o espectro de módulo de impedância e ângulo de fase para o painel de AA1200 H14 exposto ao eletrólito salino em pH ácido, e em diferentes concentrações de Mt-PPy, apresentam o mesmo comportamento ao observado para diferentes concentrações de PPy, Figura 33, indicando que não ocorreu efeito de inibição das partículas de Mt-PPy frente a liga AA1200 H14 nas primeiras 24h de imersão.

A partir de 48h de exposição, as impedâncias na faixa de baixa frequência para os painéis de AA1200 H14 expostos aos eletrólitos contendo Mt-PPy apresentam um acréscimo na faixa de 10^4 a 10^5 Ohm cm², Figuras 34 (c e d). Durante o mesmo período de exposição (48 e 72h), a fase dispersa contendo Mt-PPy 0,5% m apresentou valor mais elevado de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ igual a 10^5 Ohm cm² e de ângulo de fase (-80°) em comparação às demais concentrações de Mt-PPy, indicando um efeito de inibição dessas partículas. Resultados de EIS semelhantes foram obtidos por HOSSEINI et al., 2017 e ECCO et al., 2018.

Figura 34 - Gráficos de Bode de painéis AA1200 H14 imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo Mt-PPy 0,5, 1, 2 e 3% m após 0,5 (a), 24 (b), 48 (c) e 72 horas (d).



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

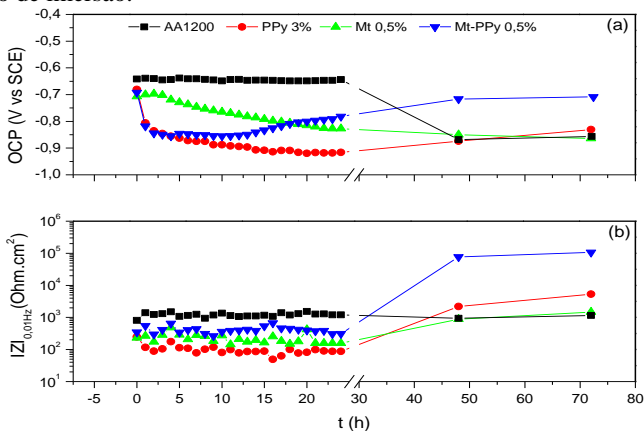
A evolução do OCP e $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ nos painéis AA1200 H14 imersos em eletrólitos de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo Mt 0,5% m, PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m em função do tempo de imersão, estão apresentados na Figura 35. Observa-se na Figura 35 (a), que o OCP para o painel AA1200 H14 imerso em solução salina a pH 3, permaneceu constante em potenciais mais nobres nas primeiras 24h de imersão (-0,64 V) em comparação aos demais sistemas. Após as 24h sofre um decréscimo no OCP para potenciais mais ativos (-0,85 V), indicando que ocorreu quebra da camada passiva de óxido na superfície do alumínio, consequência da exposição ao eletrólito contendo íons agressivos, que pode ser confirmada na Figura 35 (b), em que se observa um decréscimo na $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ com o tempo de exposição.

Para o eletrólito contendo PPy 3% m, Figura 35 (a), o OCP inicia-se em potenciais mais nobres (-0,68 V) nos primeiros 30 minutos, caindo rapidamente para potenciais mais ativos (-0,91 V) até completar 24h de imersão. Após 24h de ensaio ocorre um pequeno enobrecimento do potencial para -0,83 V, que pode ser atribuído a fenômenos na interface metal/eletrólitos, indicando um efeito de inibição das partículas de PPy

na superfície da liga AA1200 H14, conforme se observa nos resultados de EIS, Figura 35 (b).

Para o eletrólito contendo Mt-PPy 0,5% m, Figura 35 (a), observa-se que o OCP inicia-se em potenciais mais elevados (-0,68 V) e decresce rapidamente até às cinco primeiras horas de imersão (-0,85 V). A partir de 5h de imersão, o potencial sofre um acréscimo para potenciais mais nobres (-0,71 V) em comparação aos demais sistemas, até completar as 72h de exposição, indicando que as partículas de Mt-PPy 0,5% m são capazes de passivar a superfície da liga AA1200 H14, conforme se observa nos resultados de EIS, Figura 35 (b).

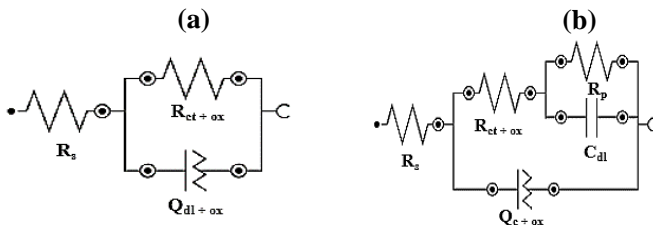
Figura 35 - Evolução de OCP (a) e $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ (b) de painéis AA1200 H14 imersos em eletrólitos de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo Mt, PPy e Mt-PPy 0,5% m em função do tempo de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 36 foi obtido a partir da extrapolação dos parâmetros elétricos dos dados de EIS com os diagramas de Nyquist. Na Figura 36 (a) R_s é a resistência do eletrólito, R_{ct} é a resistência associada à transferência de cargas entre o eletrólito e a superfície do Al e a resistência associada ao filme passivo e Q_{dl} é a contribuição dielétrica da dupla camada elétrica gerada na interface eletrólito/superfície do Al e do óxido passivo. A Figura 36 (b) Q_c é a contribuição dielétrica da camada gerada na interface eletrólito/superfície do Al e do óxido passivo, R_p é a resistência à polarização compreendida entre a distância do eletrodo de trabalho (AA1200 H14) e o eletrodo de referência (Ag/AgCl) e C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica.

Figura 36 - Circuitos elétricos equivalentes para (a) AA1200 H14 e (b) Mt-PPy e PPy.



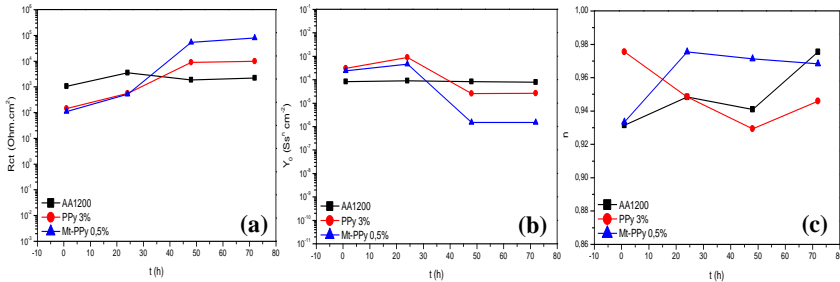
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os espectros de EIS para o painel de AA1200 H14 imerso nas soluções de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3 e contendo 3% m de partículas de PPy e 0,5% m de Mt-PPy nas primeiras 24h, foram ajustadas usando o circuito relatado na Figura 36 (a), que apresenta uma constante de tempo. Para os painéis de AA1200 H14 imerso em soluções de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e contendo 3% m de PPy e 0,5% m de Mt-PPy nos tempos de 48h e 72h, foram adaptadas usando o circuito representado na Figura 36 (b), apresentando duas constantes de tempo.

A Figura 37 apresenta os gráficos com a evolução dos parâmetros eletroquímicos em função do tempo, R_{ct} , bem como o pré-fator “ Y_0 ” e o expoente “ n ” do CPE designado como Q_{dl+ox} ($|Z|_{CPE} = 1 / (Y_0 \cdot (j\omega)^n)$). Quando AA1200 H14 foi exposta à solução salina, houve um acréscimo no R_{ct+ox} , Figura 37 (a), resultando em um decréscimo no pré-fator do CPE, Figura 37 (b), nas primeiras 24h, em comparação com os outros dois eletrólitos. Após as 24h ocorre uma redução no R_{ct+ox} e o CPE permaneceu estável até o final do ensaio. Esta redução do R_{ct+ox} pode ser atribuída à quebra da camada passiva de óxido na superfície do painel de AA1200 H14, devido à presença de íons cloreto no eletrólito.

Para os painéis de AA1200 H14 em contato com solução contendo PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m, houve uma mudança na tendência de R_{ct+ox} , observa-se que sofre um acréscimo nas primeiras 48h de imersão e permanece constante até às 72h de ensaio, apesar da presença de íons cloreto em solução. Além disso, o pré-fator CPE, Figura 37 (b), mostrou uma redução contínua de suas magnitudes durante o período equivalente do ensaio.

Figura 37 - Evolução dos parâmetros elétricos $R_{ct} + ox$ (a), $Q_{dl} + ox$ (b) e expoente "n" (c) ao longo do tempo para a AA1200 H14 expostos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3 e contendo PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m.



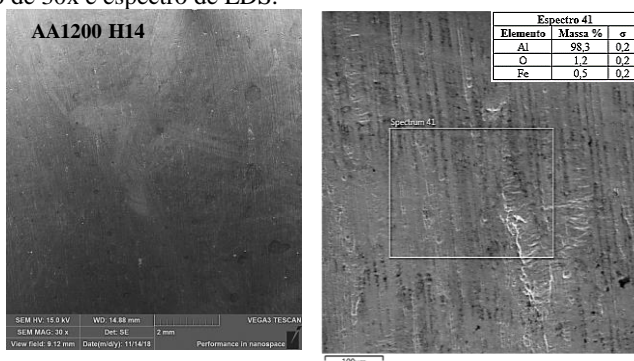
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O expoente “n”, Figura 37 (c), apresenta variações durante todo o período de ensaio, o valor fica entre 0,93 – 0,98. O significado físico de um CPE quando o expoente “n” difere de 1, 0,5, 0 ou -1 é controverso e objeto de debate (ECCO et al., 2018). No entanto, como os valores do expoente “n” não divergem notavelmente da unidade, acredita-se que o valor numérico do pré-fator Y_0 depende principalmente das propriedades dielétricas combinadas com a camada de óxido e da capacitância da dupla camada elétrica. Os resultados eletroquímicos sugerem que a presença de partículas de PPy e Mt-PPy na solução estabilizam a superfície, promovendo uma redução das correntes catódicas sobre o painel de AA1200 H14, o que se traduz em um aumento no $R_{ct} + ox$, indicando uma menor suscetibilidade à corrosão do substrato AA1200 H14. Ressalta-se que a concentração de 0,5% m de Mt-PPy foi a que apresentou melhor efeito de inibição frente à liga AA1200 H14.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS)

A Figura 38 apresenta a imagem da superfície da liga AA1200 H14 antes da exposição ao eletrólito, a qual apresenta marcas de laminação e defeitos introduzidos no processo de desbaste. Os elementos detectados por EDS são: Al (98,3%) e O (1,2%) indicando que a liga é praticamente Al com um filme fino de óxido de alumínio na superfície, conforme esperado para este material em contato com o ar. Foi detectado Fe (0,5%), o que pode estar relacionado com a contaminação do alumínio no processo de obtenção da liga. Resultados semelhantes foram obtidos por NARDELI, 2014 para a liga AA1200 H14.

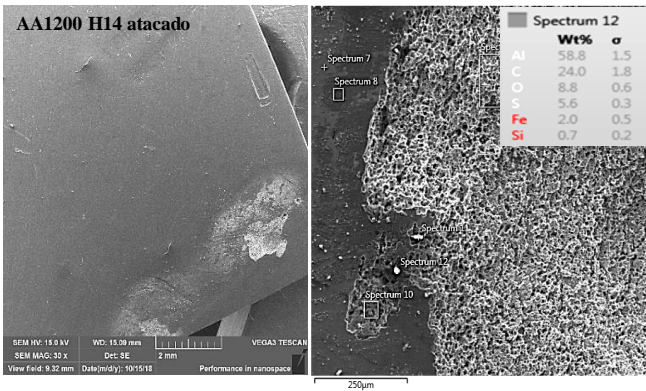
Figura 38 – Imagem de SEM da microestrutura da liga AA1200 H14 com aumento de 30x e espectro de EDS.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 39 apresenta as imagens de SEM da microestrutura da liga AA1200 H14 depois dos ensaios de imersão de impedância eletroquímica em NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH 3 e a análise química de EDS mais representativa. A imagem revela que o ataque foi localizado nas bordas do painel de alumínio. A tabela com os teores detectados pela análise química encontra-se no Apêndice J. Observa-se que o teor de oxigênio muda em determinadas regiões da amostra, a porcentagem de oxigênio varia de (52,9 – 1,8%), indicando que a formação do filme de óxido na superfície do alumínio não foi efetiva, sendo atacada pelos íons cloreto contidos no eletrólito. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos de polarização potenciodinâmica e EIS. Também foram encontrados percentuais de Fe, Si e S na análise química da microestrutura da liga de Al. O Fe e o Si referem-se às impurezas relacionadas à liga, a presença de ferro na liga pode promover um aumento no grau de corrosão. O enxofre está relacionado ao DBSA contido no eletrólito, o que sugere uma possível adsorção do DBSA na superfície do alumínio, podendo contribuir com a formação de uma camada passiva em tempos iniciais do ensaio de EIS (NARDELI et al., 2016).

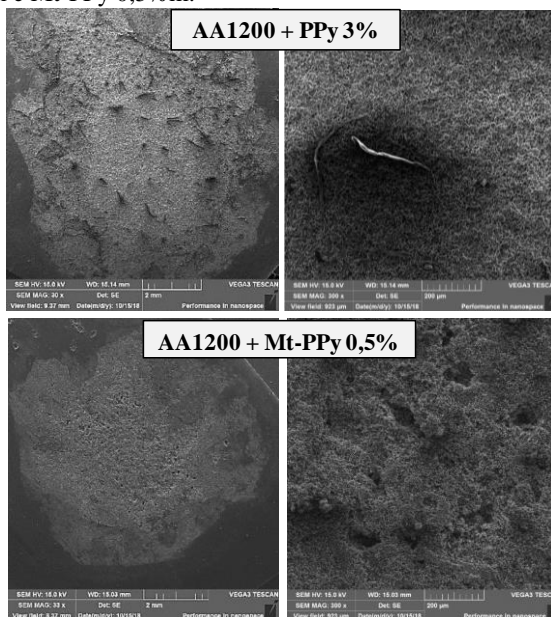
Figura 39 – Imagem de SEM da microestrutura da liga AA1200 H14 depois das medidas eletroquímicas de impedância, com aumento de 30x e a análise química de EDS.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 40 apresenta imagens de SEM da liga AA1200 H14 após o ensaio de EIS em 72h de imersão em eletrólito contendo a fase dispersa condutora de eletricidade de PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m. Observa-se que a corrosão foi agressiva e ocorreu em toda a área delimitada pela célula eletroquímica em todas as micrografias. Não se observam agregados na superfície nem corrosão localizada por pite, porém existem alguns poros. Comparando-se com a Figura 39, o ataque químico do painel em eletrólito salino puro a pH 3 ocorreu localizado nas bordas do painel, indicando uma corrosão menos agressiva em comparação ao eletrólito contendo os aditivos condutores em fase dispersa, que pode ser atribuído à quantidade de DBSA livre na solução salina pura (NARDELI et al., 2016).

Figura 40 – Imagens de SEM com aumento de 30x e 300x da liga AA1200 H14 após ensaio de EIS em imersão em eletrólito contendo a fase dispersa condutora de PPy 3% m e Mt-PPy 0,5% m.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

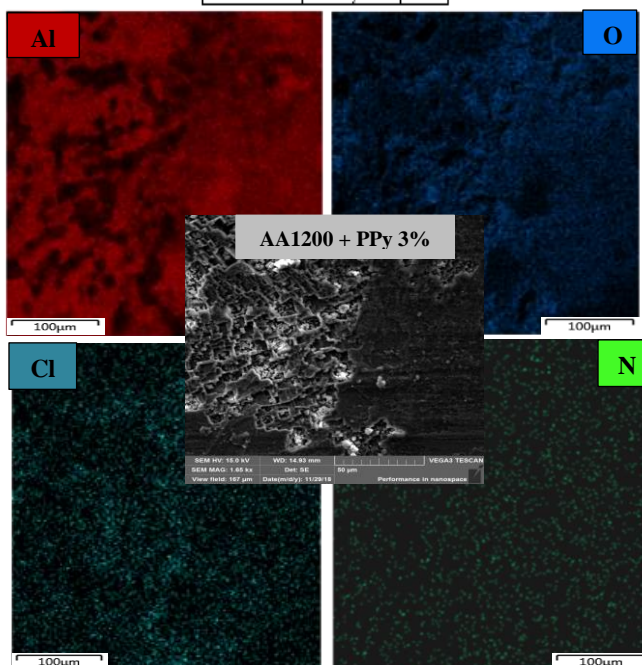
A Figura 41 apresenta a imagem de SEM (1000x) do painel de AA1200 H14 após 72h de exposição em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 3% m de PPy e o mapeamento químico para os elementos alumínio, oxigênio, cloro e nitrogênio. A análise química revela uma grande quantidade de oxigênio (28,4%) na superfície do alumínio, indicando que a camada de óxido de alumínio formada não foi totalmente atacada pelos íons cloreto do NaCl, apesar da análise química ter detectado uma pequena quantidade de Cl⁻, corroborando com os resultados obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para o eletrólito 3% m de PPy.

Não foi detectado o elemento sódio, indicando que o Cl⁻ pode estar adsorvido na superfície do alumínio ou faz parte de algum oxicloreto de alumínio Al(OH)₂Cl (SMIALOWSKA, 1999). Foi detectado 2,1% do elemento nitrogênio na superfície do alumínio, indicando que uma pequena quantidade de polipirrol adsorveu na superfície do alumínio, podendo ser responsável pelo ataque reduzido promovido pela solução contendo cloreto. Os resultados de EIS, Figura 33, mostram que houve

um aumento da impedância em baixa frequência com o tempo de imersão, o que pode ser atribuído ao PPy, promovendo uma passivação da superfície apresentando uma estabilidade melhorada durante o tempo de imersão no eletrólito. Resultados semelhantes para o mapeamento químico foram obtidos por (QIU et al., 2017; ROSSI; CALOVI, 2018).

Figura 41 - Imagem de SEM (1000x) do AA1200 H14 após 72h de exposição a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 3% m de PPy e mapeamento químico para os elementos alumínio, oxigênio, cloro e nitrogênio.

Elemento	Massa %	σ
Al	56,5	0,2
O	28,4	0,1
N	2,1	0,1
Cl	0,8	0
Fe	1,0	0



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

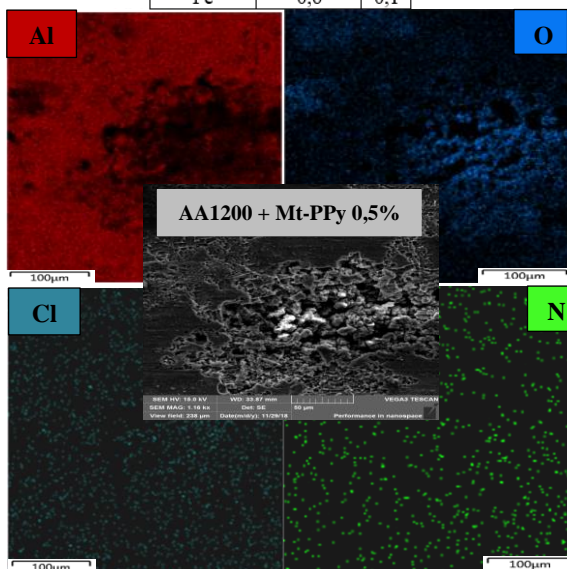
A Figura 42 apresenta imagem de SEM (1000x) do painel de AA1200 H14 após 72h de exposição em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 0,5% m de Mt-PPy e o mapeamento químico para os elementos alumínio, oxigênio, cloro e nitrogênio. Assim como para 3% m de PPy

(Figura 41) a análise química revela que ocorreu formação de óxido (O = 19,4%) na superfície do alumínio, no entanto em menor percentagem, corroborando com os resultados obtidos de EIS, Figura 34.

Também não foi detectado o elemento sódio, indicando que o Cl⁻ pode estar adsorvido na superfície do alumínio ou faz parte de algum oxiclreto de alumínio (Al(OH)₂Cl) (SMIALOWSKA, 1999). Foi detectado 1,3% do elemento nitrogênio na superfície do alumínio, indicando que uma pequena quantidade de polipirrol adsorveu na superfície do alumínio, podendo ser responsável pelo ataque reduzido promovido pela solução contendo cloreto. Resultados semelhantes para o mapeamento químico foram obtidos por (QIU et al., 2017; ROSSI; CALOVI, 2018).

Figura 42 – Imagem de SEM (1000x) do AA1200 H14 após 72h de exposição a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 0,5% m de Mt-PPy e mapeamento químico para os elementos alumínio, oxigênio, cloro e nitrogênio.

Elemento	Massa %	σ
Al	65,0	0,3
O	19,4	0,2
N	1,3	0,2
Cl	0,2	0
Fe	0,6	0,1



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.1.5 Considerações Finais

Essencialmente, a investigação da atividade eletroquímica do eletrólito à base de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo partículas de PPy e Mt-PPy foi apresentada nesta primeira seção do trabalho.

Os testes eletroquímicos foram conduzidos em AA1200 H14 expostos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em pH 3, com eletrólito salino contendo a fase dispersa condutora de PPy e Mt-PPy com diferentes concentrações mássicas. A subsequente análise da microestrutura da superfície revela um ataque corrosivo após 72h de exposição ao eletrólito. A presença de 3% m de PPy e 0,5% m de Mt-PPy reduziu significativamente a ocorrência desses ataques, apesar da presença de íons Cl⁻ no eletrólito.

Resultados experimentais sugerem que a presença das partículas de PPy e Mt-PPy em solução promovem uma diminuição da corrente catódica sobre o painel de AA1200 H14, e uma estabilidade da EIS após 72h de imersão em eletrólito salino em pH ácido. Os resultados sugerem que as partículas de PPy e Mt-PPy, que precipitam e se aglomeram na superfície do eletrodo metálico durante o tempo de imersão, passam a superfície, reduzindo a extensão da corrosão.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO CATAFORÉTICO À BASE DE EPÓXI/POLIPIRROL E EPÓXI/MONTMORILONITA – POLIPIRROL EM LIGA DE ALUMÍNIO AA1200 H14

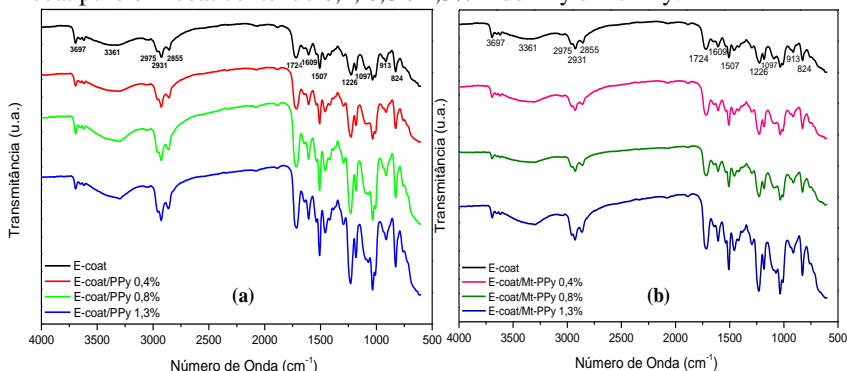
A seção 2 corresponde à incorporação e deposição cataforética do polipirrol e da montmorilonita – polipirrol em AA1200 H14 em três concentrações distintas 0,4, 0,8 e 1,3% m. Primeiramente, serão discutidos os resultados referentes à influência do teor de PPy e Mt-PPy incorporados em resina cataforética pelas técnicas de FTIR, rugosidade da superfície, ângulo de contato e ensaios de aderência ao substrato metálico. Os painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy serão imersos em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH neutro a fim de testar sua eficiência anticorrosiva em tempos prolongados de exposição. Após um determinado tempo de exposição, os painéis revestidos serão retirados da solução agressiva e a superfície dos painéis de alumínio sem o revestimento será analisada por SEM-EDS após os ensaios de EIS no tempo.

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para o e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% de PPy e Mt-PPy na região de 4000 – 500 cm^{-1} , estão apresentados na Figura 43. Os espectros dos revestimentos contendo aditivo condutor apresentam bandas de absorção sobrepostas ao e-coat puro.

A banda de absorção em 3697 cm^{-1} é atribuída ao grupo N-H da amida primária do poliuretano. A banda de absorção em 3361 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo hidroxila/amina de ligações de hidrogênio. As bandas de absorção em 2975, 2934 e 2855 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-H de cadeia alifática. Além disso, as vibrações de estiramento da carbonila do grupamento uretano são observadas na banda absorção em 1724 cm^{-1} . As bandas em 1646 e 1609 cm^{-1} são atribuídas ao grupo NH_2 e em 1507 cm^{-1} ao estiramento NH dos anéis benzênicos. A banda de absorção em 1226 cm^{-1} é atribuída ao alongamento das vibrações do grupo $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, e em 913 cm^{-1} é atribuído à banda de absorção do anel epóxi. A absorção em 824 cm^{-1} atribuída às ligações CH do anel aromático. Espectros semelhantes de e-coat foram obtidos por ALMEIDA et al., 2003 e REICHINGER et al., 2017 e confirmam a natureza epóxi do revestimento cataforético.

Figura 43 - Espectro de FTIR-ATR dos painéis de AA1200 H14 revestidos com E-coat puro e E-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% de PPy e Mt-PPy.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

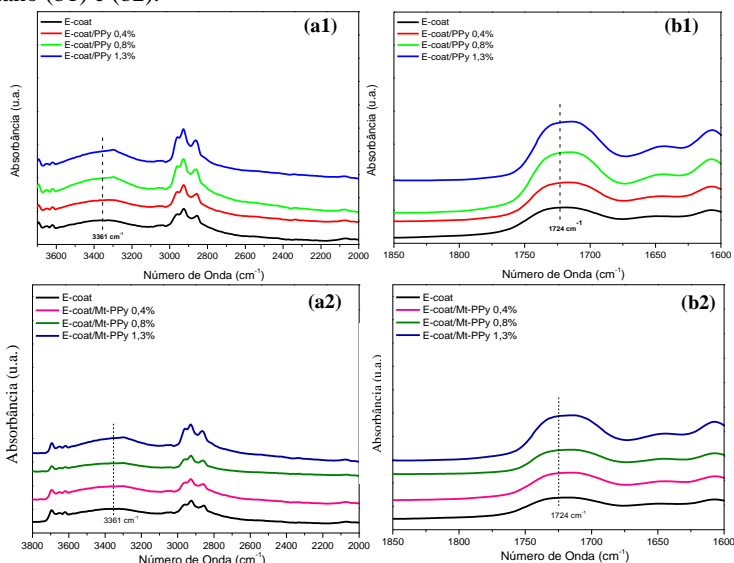
Observa-se para a banda em 3361 cm^{-1} , Figura 44 (a1) e (a2), relacionada com o grupo OH ou NH ligado, um deslocamento para 3324 cm^{-1} para e-coat/PPy 0,4% e 3294 cm^{-1} para e-coat/PPy 0,8 e 1,3%, e

um deslocamento para 3377 cm^{-1} para e-coat/Mt-PPy 0,4% m, 3338 cm^{-1} para e-coat/Mt-PPy 0,8% m e 3308 cm^{-1} para e-coat/Mt-PPy 1,3% m. Segundo PETROVIC, S. ZORAN; FERGUSON, 1991, a frequência das ligações de hidrogênio varia com a força das ligações, ligações mais fortes são deslocadas para comprimentos de onda maiores.

Possivelmente, os deslocamentos observados devem-se às interações intermoleculares (ligações de H) entre o aditivo de PPy e Mt-PPy e a matriz de e-coat pura. No entanto, os maiores deslocamentos são observados para e-coat/Mt-PPy 0,4% m, sugerindo a ocorrência de fortes interações intermoleculares entre o aditivo e a matriz de e-coat.

A partir da Figura 44 (b1) e (b2), observa-se um deslocamento nas bandas de absorção associadas ao grupo carbonila em 1724 cm^{-1} do e-coat puro, para valores menores ($1720, 1722$ e 1721 cm^{-1}), com a adição de polipirrol, e com adição de Mt-PPy para números de onda ($1718, 1722$ e 1718 cm^{-1}), nas respectivas concentrações de 0,4, 0,8 1,3% m. Este resultado, indica a ocorrência de maior número de ligações de hidrogênio entre o C=O e o -NH do uretano e/ou (-NH) do aditivo condutor de polipirrol.

Figura 44 - Espectros de infravermelho para o e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy na região de estiramento da hidroxila ou NH ligado (a1) e (a2) e na região de estiramento da carbonila do grupamento uretano (b1) e (b2).

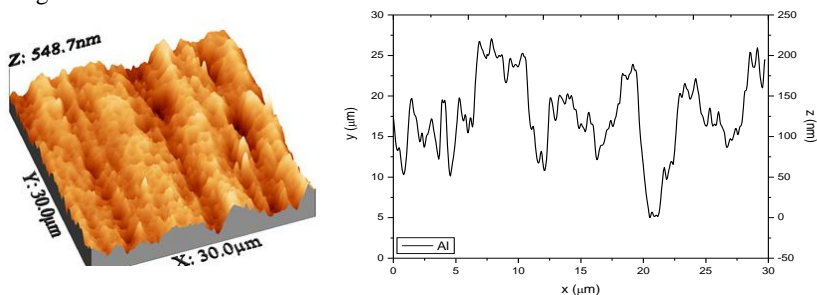


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.2 Microscopia de Força Atômica e Ângulo de Contato

A Figura 45 apresenta a topografia e o gráfico do perfil da rugosidade para o AA1200 H14. A rugosidade quadrática média (Rms) foi estimada e os valores de ângulo de contato obtidos com água destilada, estão apresentados na Tabela 6. É possível observar na imagem de AFM e no perfil da rugosidade, picos agudos (alta amplitude da rugosidade, eixo z), poros, cavidades e reentrâncias em toda a superfície, com rugosidade Rms de 70,75 nm e ângulo de contato igual a 104,87°. Valor semelhante referente ao ângulo de contato foi reportado na literatura por SOARES, 2014. O valor de rugosidade obtido atende ao requisito do tratamento da superfície, pois quanto maior a rugosidade, melhor será a aderência do filme de tinta no substrato metálico.

Figura 45 - Imagem de AFM e gráfico do perfil da rugosidade da superfície para a liga de alumínio AA1200 H14.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

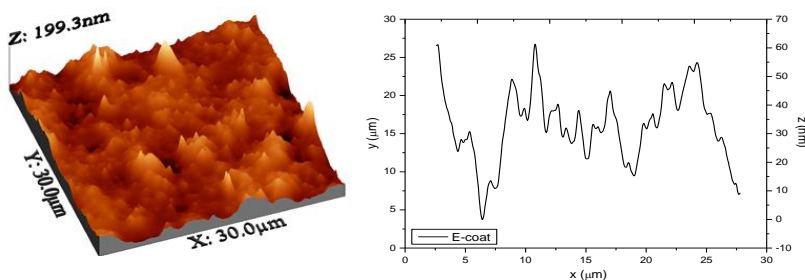
Tabela 6 - Rugosidade Rms e ângulo de contato (1s) e após 30s do para a AA1200 H14, e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy.

Amostra	Rugosidade Rms (nm)	Ângulo de Contato (°) em 1s	Ângulo de Contato (°) após 30s
AA1200 H14	70,75	104,87 ± 2,3	100,70 ± 2,1
E-coat	18,74	101,77 ± 2,1	75,7 ± 0,8
E-coat/PPy 0,4% m	14,65	92,2 ± 3,1	80,6 ± 1,7
E-coat/PPy 0,8% m	22,69	90,07 ± 3,4	72,8 ± 1,9
E-coat/PPy 1,3% m	55,28	88,9 ± 4,2	70,6 ± 1,4
E-coat/Mt-PPy 0,4% m	4,80	90,07 ± 2,5	85,1 ± 1,7
E-coat/Mt-PPy 0,8% m	109,88	85,9 ± 2,7	65,1 ± 3,3
E-coat/Mt-PPy 1,3% m	-	80,87 ± 2	70,3 ± 8,9

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 46 apresenta a topografia e o gráfico de perfil da rugosidade da superfície da amostra de AA1200 H14 revestida com e-coat puro, observam-se picos agudos com alta amplitude da rugosidade, eixo z, cavidades e reentrâncias em toda a superfície, com rugosidade Rms de 18,74 nm e ângulo de contato após 30 segundos igual a 73,7 °. Resultados de perfil de rugosidade semelhantes para e-coat puro foram reportados por REICHINGER et al., 2017.

Figura 46 - Imagem de AFM e gráfico do perfil da rugosidade da superfície para o e-coat puro.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Observa-se na Figura 47, alterações na rugosidade Rms devido ao aumento do teor de PPy e Mt-PPy incorporados no e-coat puro. A superfície do e-coat/PPy 0,4% m e e-coat/Mt-PPy 0,4% m, Figura 47 (a e d), apresentam irregularidades, com baixa amplitude da rugosidade, porém menos rugosas em comparação ao e-coat puro, Rms = 14,65 nm e 4,80 nm, respectivamente.

O e-coat/PPy 0,8% m e e-coat/Mt-PPy 0,8% m, Figura 47 (b e e), são também caracterizados por uma superfície irregular, com amplitude de rugosidade mais alta, em comparação ao e-coat puro e com PPy e Mt-PPy 0,4% m, apresentando rugosidade Rms = 22,69 nm e 109,88 nm, respectivamente.

Por outro lado, o e-coat/PPy 1,3 % m, Figura 47 (c), apresentou maiores irregularidades, poros, cavidades e reentrâncias em toda a superfície e maior rugosidade Rms de 55,28 nm quando comparado aos demais revestimentos contendo PPy. Não foi possível medir a rugosidade do painel revestido com e-coat/Mt-PPy 1,3% m, pois apresenta superfície muito rugosa, ultrapassando a sensibilidade de detecção do equipamento. Estudos semelhantes de topografia de revestimentos pela técnica de AFM foram realizados por (MERT et al., 2011; JADHAV et al., 2013; LI, J. et al., 2015; ŽIVKOVIĆ et al., 2015; DOJRU MERT, 2016).

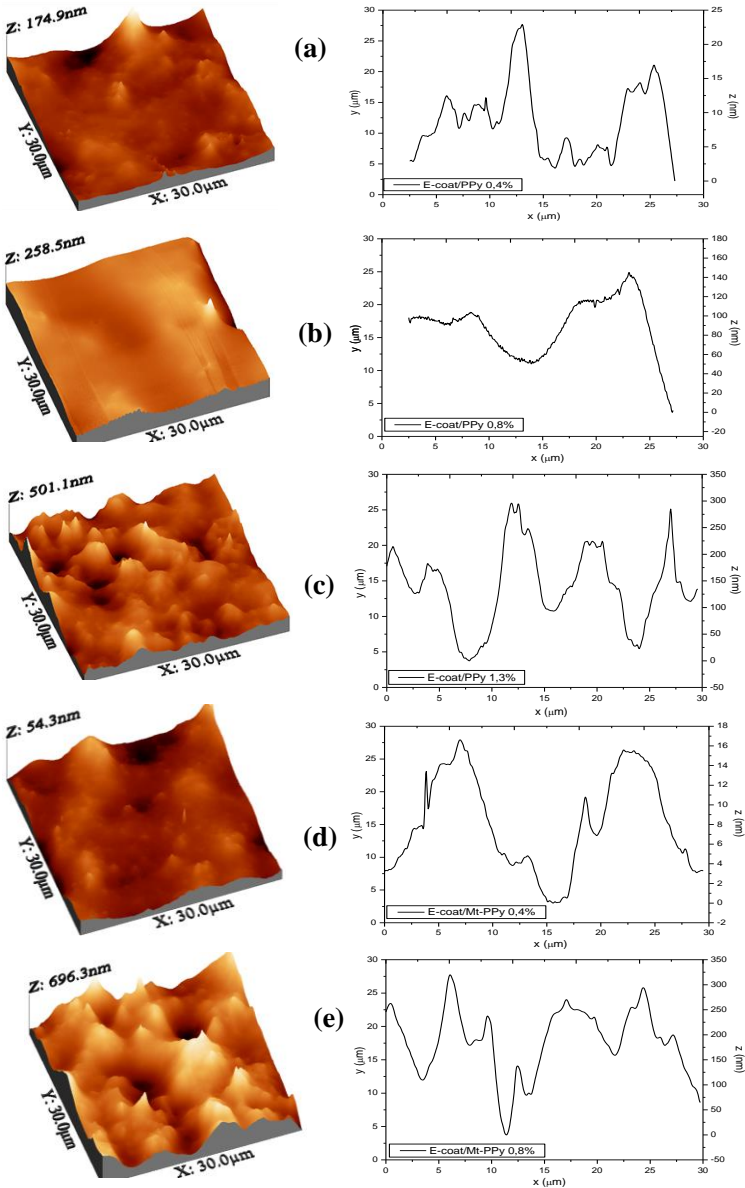
Ressalta-se que a rugosidade média quadrática aumenta à medida que foram adicionadas maiores quantidades de PPy 0,8 e 1,3% e Mt-PPy 0,8% m no e-coat puro, resultando em um maior molhamento da superfície do revestimento. Conforme descrito por WANG et al., 2012 a topografia da superfície pode ser definida pelo modelo de Wenzel, apresentado na Equação 17.

$$r = \frac{\cos \theta_r}{\cos \theta} \quad (17)$$

Sendo θ e θ_r os ângulos de contato para as superfícies lisa e rugosa, respectivamente e de acordo com a Equação 17, o ângulo de contato de uma superfície sólida hidrofílica diminuirá com o aumento da rugosidade, fato que foi observado para os revestimentos com maior rugosidade (e-coat/PPy 0,8 e 1,3% m e Mt-PPy 0,8% m), apresentando ângulos de contato de 72,8°, 70,6° e 65,1°, respectivamente, valores menores em comparação ao e-coat puro (75,7°).

Já para os revestimentos de e-coat contendo 0,4% m de PPy e Mt-PPy, estes apresentaram maiores valores de ângulo de contato 80,6° e 85,1°, respectivamente, pois apresentam menor rugosidade da superfície. Assim, a combinação das duas propriedades (baixa rugosidade e molhabilidade reduzida) indicam que os revestimentos de e-coat com 0,4% m de PPy e Mt-PPy são os mais adequados para a proteção contra a corrosão da liga AA1200 H14, pois podem diminuir a migração do eletrólito através da interface metal/revestimento, reduzindo a difusão da solução agressiva em poros ou rachaduras (MERT et al., 2011; BANDEIRA et al., 2017b).

Figura 47 - Imagem de AFM e gráfico do perfil da rugosidade da superfície para e-coat/PPy contendo 0,4% m (a), 0,8% m (b), 1,3% m (c) e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4% m (d), 0,8% m (e).



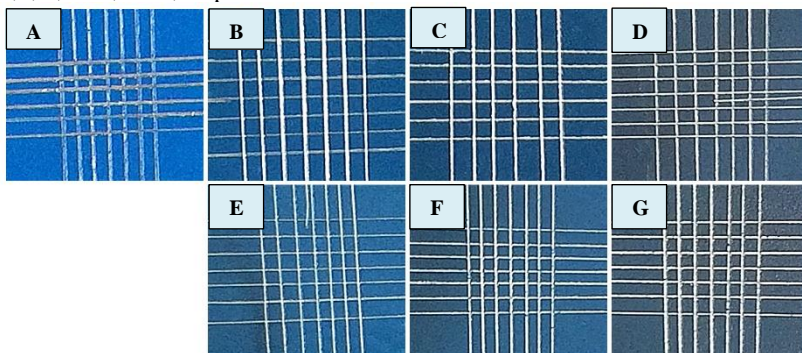
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.3 Teste de Aderência

O aspecto dos revestimentos de e-coat puro e contendo PPy e Mt-PPy com 0,4, 0,8 e 1,3% m aplicados em painéis de liga de alumínio AA1200 H14, após o teste de aderência, estão apresentados na Figura 48.

A inexistência de área deslocada em todas as amostras, observada na Figura 48, evidencia que o tratamento da superfície do painel da liga de alumínio (decapagem), antes da eletrodeposição da tinta, promoveu adesão do revestimento no substrato metálico, corroborando com os resultados de rugosidade obtidos para o painel de AA1200 H14 na análise de AFM. De acordo com a norma, a aderência dos revestimentos foi classificada como Gr₀ (nenhuma área da película destacada). Estes resultados indicam que a adição de diferentes teores de aditivo condutor na formulação da tinta não afetou o desempenho do revestimento quanto à adesão ao substrato metálico. Os resultados obtidos de forma comparativa com o padrão da classificação da norma ABNT NBR 11003:2009 (ABNT, 2009) são apresentados na Tabela 7.

Figura 48 - Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência dos revestimentos de e-coat puro (A), e-coat/PPy (B, C, D) e e-coat/Mt-PPy (E, F, G) 0,4, 0,8 e 1,3% m, respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

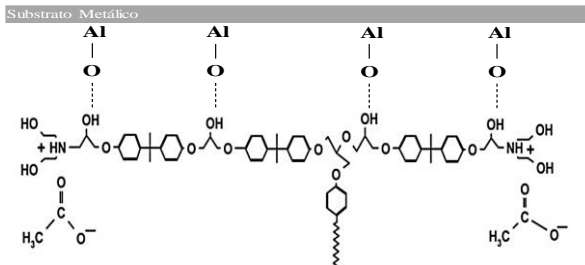
Tabela 7 - Classificação da aderência segundo a norma ABNT NBR 11003:2009 dos revestimentos de e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m.

Amostra	Classificação	Área removida (%)
E-coat	Gr ₀	0
E-coat/PPy 0,4% m	Gr ₀	0
E-coat/PPy 0,8% m	Gr ₀	0
E-coat/PPy 1,3% m	Gr ₀	0
E-coat/Mt-PPy 0,4% m	Gr ₀	0
E-coat/Mt-PPy 0,8% m	Gr ₀	0
E-coat/Mt-PPy 1,3% m	Gr ₀	0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A adesão apresentada pelos revestimentos é resultante do efeito combinado da técnica de deposição cataforética, que é conhecida por apresentar excelente adesão em substratos metálicos (JIN et al., 2015), com as propriedades da resina epóxi. A Figura 49 ilustra o mecanismo proposto de adesão química por ligação de hidrogênio dos grupos OH do epóxi (e-coat) com o substrato da liga de Al.

Figura 49 - Esquema da adesão química por ligação de hidrogênio entre o substrato da liga de alumínio e os grupos OH do epóxi.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.4 Ensaios Eletroquímicos em Revestimentos de E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy

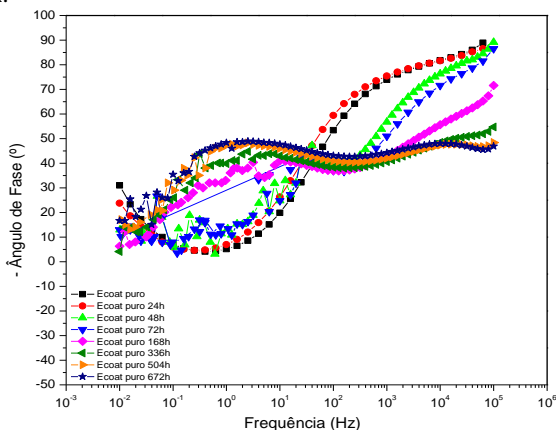
O painel de alumínio AA1200 H14 revestido com e-coat puro e contendo três concentrações distintas de PPy e Mt-PPy, passaram por ensaios eletroquímicos para avaliação das propriedades anticorrosivas, através de espectroscopia de impedância eletroquímica em determinado tempo de imersão em eletrólito salino.

4.2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram conduzidos em função do tempo de imersão em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH neutro, e o gráfico de Bode fase para o e-coat puro está apresentado na Figura 50.

Os ângulos de fase nas primeiras 72h de exposição para o e-coat puro, exibem dois segmentos distintos nas regiões de alta e baixa frequência. No domínio da frequência mais alta, o ângulo de fase aproxima-se de -90° . Este desempenho é típico de um capacitor, e é atribuído ao comportamento capacitivo do revestimento. O segundo segmento está no meio do domínio da frequência (10^2 Hz), em que o módulo da impedância atinge um platô, e o ângulo de fase tende para 0° . Este comportamento é típico de um resistor e corresponde à resistência do revestimento, que pode ser atribuído à resistência das espécies iônicas resultante da absorção de eletrólito através do revestimento (KUMAR et al., 2017). O mesmo ocorre após 72h de exposição, porém com ângulos de fase menores para os domínios da frequência mais alta, -70° para 168h de ensaio e -50° até o final da exposição.

Figura 50 - Gráficos de Bode fase para e-coat puro imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h.



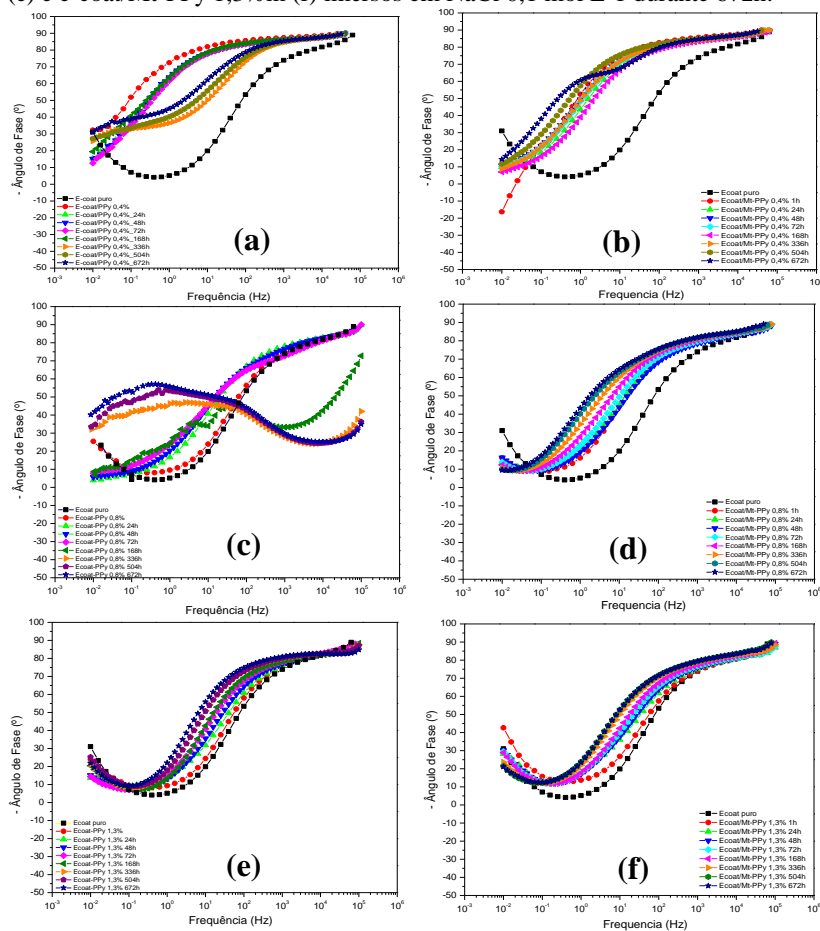
Elaborado pela autora (2019).

Os ângulos de fase nas primeiras 168h de exposição para o e-coat/PPy 0,4%*m*, Figura 51 (a), exibem um segmento nas regiões de alta e baixa frequência e, após 168h de exposição exibem dois segmentos distintos nas regiões de alta e baixa frequência, indicando duas constantes de fase. Já para o e-coat/Mt-PPy 0,4%, Figura 51 (b), apresenta duas constantes de fase apenas em 672h de exposição, indicando que houve uma melhora na proteção contra a corrosão do painel da liga AA1200 H14, para e-coat contendo 0,4%*m* de PPy e Mt-PPy em comparação ao revestimento de e-coat puro, pois os ângulos de fase deslocaram-se para valores mais altos.

Observa-se que os ângulos de fase para o e-coat/PPy 0,8%*m*, Figura 51 (c), assemelham-se às curvas para o e-coat puro, indicando que a proteção anticorrosiva para este revestimento não foi eficaz.

Os revestimentos de e-coat/PPy 1,3%*m*, Figura 51 (e), e e-coat/Mt-PPy 0,8 e 1,3%*m*, Figura 51 (d, f), apresentam o mesmo comportamento com dois seguimentos distintos nas regiões de alta e baixa frequência, indicando que a proteção anticorrosiva desses revestimentos não foi efetiva, pois apresentam ângulos de fase próximos ao da matriz de e-coat puro, em comparação aos demais sistemas. Resultados semelhantes aos descritos acima foram encontrados para (JADHAV et al., 2013; ŽIVKOVIĆ et al., 2015; DOJRU MERT, 2016; KUMAR et al., 2017).

Figura 51 - Gráficos de Bode fase para e-coat/PPy 0,4% m (a), e-coat/Mt-PPy 0,4% m (b), e-coat/PPy 0,8% m (c), e-coat/Mt-PPy 0,8% m (d), e-coat/PPy 1,3% m (e) e e-coat/Mt-PPy 1,3% m (f) imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h.

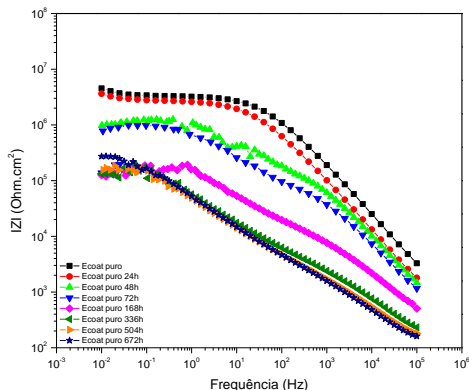


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 52, apresenta os diagramas de Bode módulo para o e-coat puro após ensaio de imersão durante 672h. Observa-se nos gráficos de Bode módulo, que as curvas apresentam comportamento capacitivo a frequências mais altas (10⁵ a 10² Hz) para o e-coat puro e um comportamento resistivo a baixas frequências, ambos atribuídos ao revestimento polimérico.

Observa-se que nas primeiras 24h de exposição, o espectro de módulo de impedância total na faixa de baixa frequência ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) apresenta valor de 10^6 Ohm cm^2 . Após 24h de exposição, ocorre um decréscimo no módulo da impedância, indicando perda do efeito de barreira do revestimento até o final do ensaio de imersão e permanece em torno de 10^5 Ohm cm^2 .

Figura 52 - Diagrama de Bode módulo para o e-coat puro imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Para o e-coat/PPy 0,4%*m*, Figura 53 (a), observa-se nos primeiros 30 minutos de ensaio, que a impedância em baixas frequências apresentase mais elevada (10^9 Ohm cm^2) em comparação aos primeiros 30 minutos de imersão do e-coat puro (10^6 Ohm cm^2) e e-coat/Mt-PPy 0,4%*m* (10^8 Ohm cm^2), Figura 53 (b). Porém, a $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ decresce com o tempo de exposição, ao contrário do comportamento das curvas de e-coat/Mt-PPy 0,4%*m*, em que se observa um acréscimo nos valores de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ com o tempo de imersão, que pode ser atribuído ao mecanismo de proteção por barreira proporcionado pelas camadas de montmorilonita dispersas na matriz de e-coat, que dificultam a permeação de água e oxigênio no revestimento, combinados com a baixa rugosidade e molhabilidade reduzida desses revestimentos, apresentando assim, melhor desempenho anticorrosivo frente a liga AA1200 H14 (HOSSEINI et al., 2011b; MERT et al., 2011; BANDEIRA et al., 2017b).

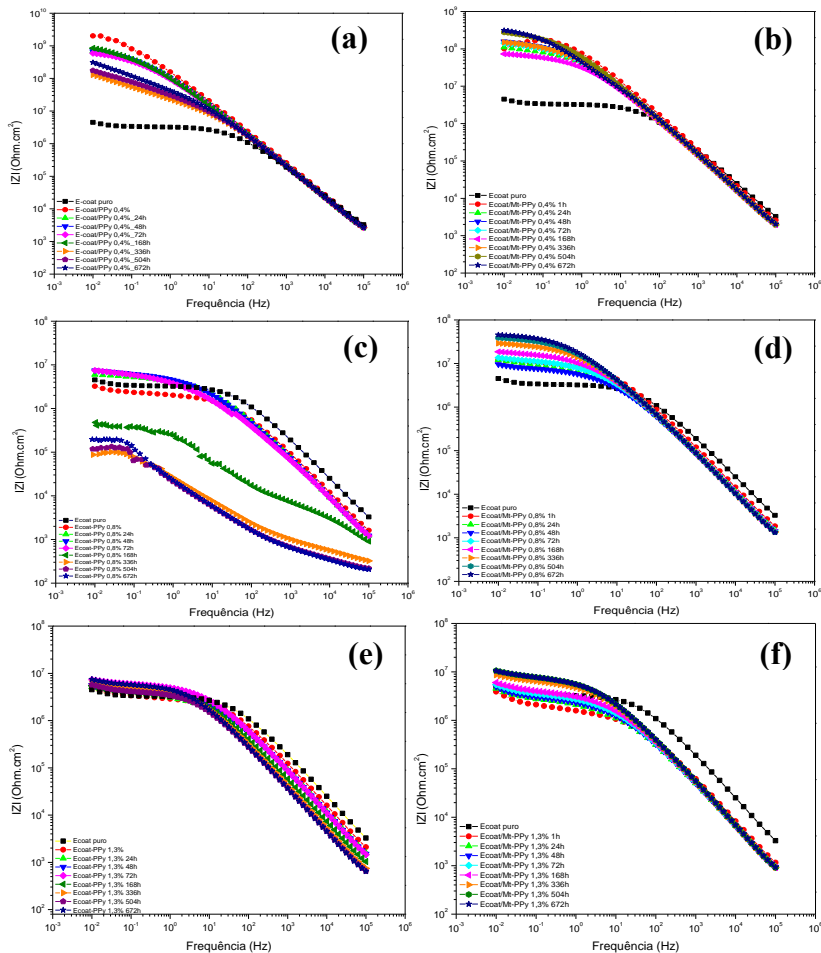
Observa-se para o e-coat/PPy 0,8%*m*, Figura 53 (c), que nas primeiras 72h de exposição, a impedância em baixas frequências encontra-se próximas às do e-coat puro, na faixa de 10^6 Ohm cm^2 . Após as 72h de exposição, o valor da $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ decresce e encontra-se na faixa de

10^5 Ohm cm^2 até o final do ensaio. O contrário ocorre para o revestimento de e-coat/Mt-PPy 0,8%*m*, Figura 53 (d), em que se observa um acréscimo de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ até o final do ensaio de imersão e permanece entre 10^7 e 10^8 Ohm cm^2 , que pode ser atribuído ao efeito de barreira proporcionado pela argila (CONTRI et al., 2018).

Nota-se para os revestimentos de e-coat contendo 1,3%*m* de PPy, Figura 53 (e), e Mt-PPy, Figura 53 (f), que ocorre um pequeno acréscimo na $|Z|_{0,01\text{Hz}}$, para ambos os revestimentos para 10^7 Ohm cm^2 , em comparação ao e-coat puro, até o final do ensaio de imersão. Esse acréscimo dos valores de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ pode ser atribuído à formação de óxidos na superfície do metal. De acordo com a análise de AFM, esses revestimentos apresentam alta rugosidade, permitindo a livre migração dos íons do eletrólito para o interior da película de tinta, ocorrendo a formação de uma camada passiva de óxido, obstruindo assim os poros, o que justifica o aumento do módulo da impedância com o tempo de imersão (BANDEIRA et al., 2017).

De acordo com estudos realizados por ROSSI et al., 2005, um revestimento orgânico é considerado protetor quando apresenta valor de $|Z|$ maior que 10^6 Ohm cm^2 , desta forma, constata-se que o revestimento que apresentou melhor desempenho anticorrosivo frente ao painel de AA1200 H14 foi o e-coat contendo 0,4%*m* de PPy e Mt-PPy.

Figura 53 - Diagrama de Bode módulo para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% m (a, b), e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,8% m (c, d), e E-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3% m (e, f) respectivamente, imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os diagramas de Nyquist para e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m encontram-se no Apêndice B - E, respectivamente.

Os circuitos equivalentes, Figura 54, foram obtidos a partir da extrapolação dos parâmetros elétricos dos dados de EIS e são os mais representativos para as curvas obtidas. Em que, R_s é a resistência do

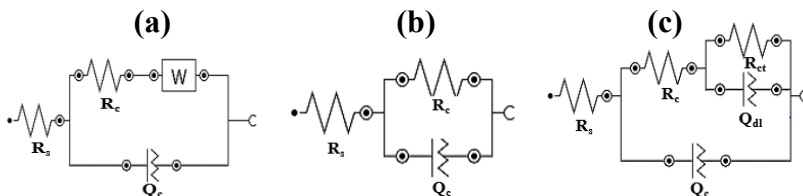
eletrólito, R_c é a resistência associada ao revestimento, Q_c é a contribuição dielétrica da camada elétrica gerada na interface do revestimento/superfície do Al e do óxido passivo, R_{ct} é a resistência associada à transferência de cargas entre o eletrólito e a superfície do Al e a resistência associada ao filme passivo, Q_{dl} é a contribuição dielétrica da dupla camada elétrica gerada na interface eletrólito/superfície do Al e do óxido passivo e W é a impedância de Warburg, que está relacionada ao transporte de massa por difusão das espécies eletroativas, como o Cl^- , O_2 e H_2O através do filme. Vale a pena ressaltar que para se obter um ajuste com resultados mais precisos, os elementos capacitivos (C) foram substituídos por elementos de fase constante (CPE), que são denominados de Q_x , ($|Z|_{CPE} = 1 / (Y_0 \cdot (j\omega)^n$) e a evolução do valor Y_0 relacionado ao CPE será apresentado posteriormente.

A Figura 54 (a), apresenta o circuito equivalente que mais se ajusta aos parâmetros eletroquímicos para o e-coat puro e e-coat contendo 1,3%*m* de PPy e Mt-PPy até o final da exposição, pois como se observa no diagrama de Nyquist, Apêndice B e E, estes apresentam perfil que sugere a ocorrência de difusão das espécies eletroativas na interface revestimento/metal (BONORA et al., 1995).

Já a Figura 54 (b) apresenta o circuito equivalente com uma constante de fase para o e-coat contendo 0,4%*m* de PPy e Mt-PPy em tempos iniciais de exposição até 168h e até 504h, respectivamente. A Figura 54 (c) apresenta o circuito equivalente com duas constantes de fase para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4%*m* referentes aos tempos de exposição após 336h e de 672h, respectivamente, pois nesse período o eletrólito entra em contato com o metal, resultando em duas constantes de fase associadas às respostas dos óxidos/hidróxidos presentes na interface metal/revestimento (KUMAR et al., 2017).

Para a primeira meia hora de exposição ao eletrólito do e-coat/PPy 0,8%*m*, o circuito equivalente apresentado na Figura 54 (a) é o que mais se ajusta ao sistema. A Figura 54 (c) apresenta o circuito equivalente referente aos demais tempos de exposição em eletrólito salino para o e-coat contendo PPy e Mt-PPy 0,8%*m*. Observa-se que as curvas de Nyquist apresentam dois semicírculos, Apêndice D, o semicírculo na região de frequências mais elevadas, é atribuída às propriedades dielétricas do revestimento polimérico, e o semicírculo em baixas frequências, está associado às respostas dos óxidos/hidróxidos presentes na interface metal/revestimento (ROSSI et al., 2017), justificando o circuito equivalente com duas constantes de tempo.

Figura 54 - Circuitos equivalentes para os revestimentos de e-coat puro (a), e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4%*m* (b e c).



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A evolução da $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ e OCP dos painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat puro e contendo 0,4, 0,8, 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo de imersão, estão apresentados na Figura 55. A discussão mais detalhada da Figura 55 (a1 e a2) encontra-se no Apêndice K. Pode-se observar claramente o efeito do aumento da concentração de aditivo condutor na matriz de e-coat pura, em que os valores de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ diminuem com o aumento da concentração de aditivo condutor.

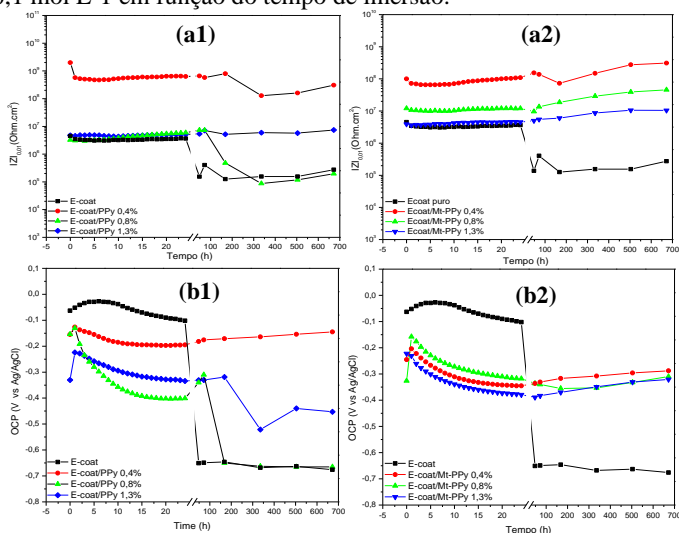
De acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 16, o alumínio em pH igual a 6, no intervalo de potenciais obtidos para os diferentes sistemas, encontra-se na região de passivação da superfície do diagrama. Observa-se no gráfico da Figura 55 (b1 e b2), que o OCP para o painel de AA1200 H14 revestido com e-coat puro permaneceu em potenciais mais nobres (-0,10 V) nas primeiras 24h de exposição, em comparação aos demais revestimentos. Em 48h de ensaio, ocorre um decréscimo do OCP (-0,67 V) até o final da exposição, indicando que o revestimento de e-coat puro não é suficiente para proteger o painel de AA1200 H14 da corrosão, pois perde o efeito de proteção por barreira após as 24h de exposição, que pode ser atribuída à difusão do eletrólito na interface revestimento/metal, promovendo a formação de produtos de corrosão na superfície da liga de alumínio (KOSEC et al., 2015). O mesmo comportamento do e-coat puro é observado para o e-coat/PPy 0,8%*m*, Figura 55 (b1), após as 24h de exposição, indicando que a adição de uma maior concentração de PPy na matriz de e-coat pura, prejudica a proteção por barreira com o aumento da porosidade, que foi comprovada na análise de AFM.

O OCP para o e-coat contendo 0,4%*m* de PPy e Mt-PPy, Figura 55 (b1 e b2), inicia-se em potenciais mais ativos (-0,15 V e -0,24 V), respectivamente, na primeira meia hora do ensaio, em comparação ao e-coat puro, e permanece constante até às 24h de exposição para o PPy e um leve decréscimo até às 24h de ensaio, OCP = -0,34 V, para a Mt-PPy. Após este período, ocorre um pequeno enobrecimento para -0,14 V e -

0,28 V, respectivamente, e permanece em potenciais mais nobres até o final do ensaio, em comparação aos outros revestimentos, indicando a formação de uma camada de óxido entre o revestimento e o substrato metálico, que atua protegendo e impedindo os processos corrosivos e também ao efeito de barreira da Mt, diminuindo a velocidade de migração do eletrólito até a interface metal/revestimento (VERGÉS, 2005). O mesmo comportamento foi observado para e-coat/Mt-PPy 0,8 e 1,3% m, apresentando medidas de OCP semelhantes ao do e-coat/Mt-PPy 0,4% m permanecendo em potenciais mais ativos (-0,32 V) até o final da exposição.

Observa-se o e-coat-PPy 1,3% m, Figura 55 (b1), que o OCP inicia-se em -0,33 V na primeira 1h de exposição ao eletrólito salino, após permanece constante até 24h de ensaio de imersão. Depois das 24h de ensaio ocorre um decréscimo do potencial (-0,45 V) permanecendo em potenciais mais ativos até o final da exposição. Estes valores de potencial de corrosão, podem ser atribuídos à grande quantidade de PPy adicionada ao e-coat, que aumenta a porosidade e rugosidade da película de tinta, como apresenta a análise de AFM, permitindo livre migração das espécies eletroativas do eletrólito entre a interface metal/revestimento.

Figura 55 - Evolução de $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ (a1 e a2) e OCP (b1 e b2) para e-coat, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo de imersão.



Elaborado pela autora (2019).

A Figura 56 apresenta a evolução dos parâmetros elétricos R_c e Q_c em função do tempo de imersão para o AA1200 H14 revestido com e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m, respectivamente. A variação dos valores de resistência e capacitância da tinta com o tempo de exposição são indicadores das propriedades protetoras de um revestimento (DEFLORIAN, F., L. FEDRIZZI, S. ROSSI, 1999).

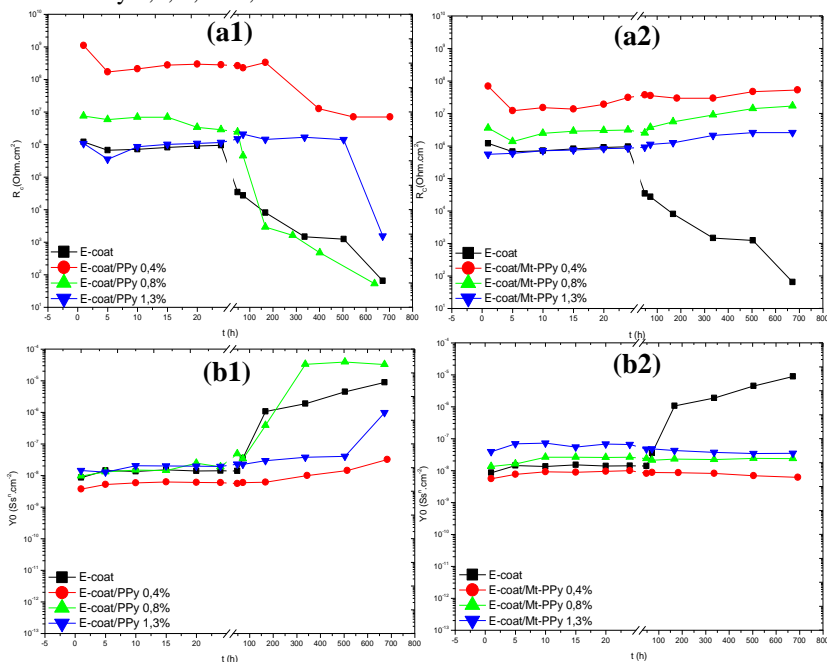
Para o e-coat puro, uma impedância Warburg foi incluída, levando em consideração os fenômenos de difusão associados à morfologia porosa e rugosa do revestimento, que corrobora com os resultados obtidos pela técnica de AFM. Conforme observado na Figura 56 (a1 e a2), a resistência diminui com o tempo de exposição devido à presença de falhas no revestimento. Neste caso, a água atinge o substrato induzindo também um aumento da capacitância, Figura 56 (b1 e b2). Este comportamento é observado, porque os produtos de corrosão formados exercem uma força mecânica sobre a película do revestimento, provocando a sua ruptura e aumentando o número de defeitos, como consequência o valor da resistência diminui, facilitando a difusão das espécies eletroativas (BONORA et al., 1995).

A resistência dos revestimentos de e-coat/PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m, Figura 56 (a1), diminui com o tempo de exposição, sendo que o comportamento para PPy 0,8% m assemelha-se ao e-coat puro. Em consequência disso, apresenta valores de capacitância mais elevados pelo aumento da absorção de espécies eletroativas com o tempo de exposição, Figura 56 (b1). Porém, observa-se para o revestimento contendo PPy 0,4% m que os valores de capacitância, Figura 56 (b1), são menores em comparação aos demais revestimentos, indicando menor absorção de água pela película e apresentando maior efeito de barreira (ZANELLA et al., 2014).

Por outro lado, a resistência dos revestimentos de e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m, Figura 56 (a2), aumenta com o tempo de exposição, e apresenta valores de capacitância, Figura 56 (b2), menores em comparação a todos os revestimentos apresentados anteriormente. Este comportamento indica menor absorção de água pela película, que pode ser atribuído ao efeito de barreira proporcionado pela Mt, que apresenta estrutura lamelar diminuindo a velocidade de migração do eletrólito e do oxigênio, reduzindo a velocidade de corrosão (VERGÉS, 2005; DEFLORIAN, 2016).

Com esses resultados conclui-se que o revestimento que apresenta menor valor de capacitância é o e-coat/Mt-PPy 0,4% m indicando melhor proteção anticorrosiva da liga AA1200 H14, em comparação aos demais revestimentos estudados.

Figura 56 - Evolução dos parâmetros elétricos (a1 e a2) R_c e (b1 e b2) Y_0 ao longo do tempo para o AA1200 H14 revestidos com e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3%.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De acordo com ROMANO et al., 2011, a fração de volume de água absorvida pelo revestimento pode ser estimada a partir da Equação 18:

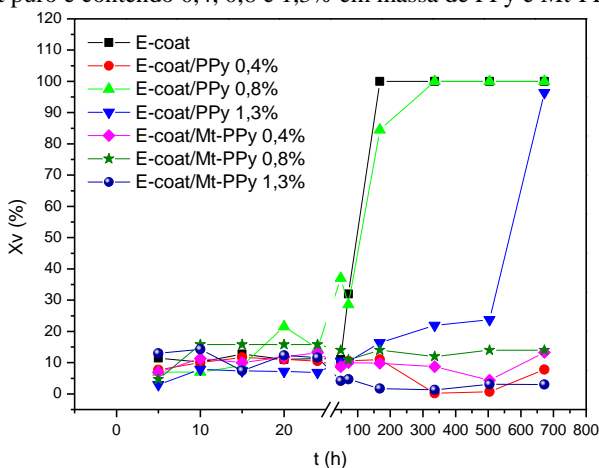
$$X_v = \frac{\log(C_c / C_0)}{\log 80} \quad (18)$$

Onde X_v é a fração de volume de água absorvida pelo revestimento, C_c é a capacitância obtida em baixas frequências, C_0 é a capacitância obtida no início da exposição e 80 é a constante dielétrica da água à temperatura ambiente.

A Figura 58 apresenta a X_v em função do tempo de imersão para o e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3%. Observa-se para o e-coat puro, que a absorção de água nas primeiras 24h de exposição apresenta-se em baixos valores com $X_v = 11\%$. Após 24h de exposição ocorre um acréscimo nos valores de X_v chegando a 100% de absorção de água pelo revestimento ao final da exposição.

Os revestimentos de e-coat/PPy contendo 0,8 e 1,3% m apresentam comportamento semelhante ao observado para o e-coat puro. Para os demais revestimentos, a absorção de água até o final da exposição não ultrapassa o valor de $X_v = 15\%$, com isso atribui-se uma ordem de classificação decrescente de absorção de água em que e-coat > PPy 0,8% m > PPy 1,3% m > Mt-PPy 0,8% m > Mt-PPy 0,4% m > PPy 0,4% m > Mt-PPy 1,3% m. A menor absorção de água observada para o revestimento de e-coat/Mt-PPy 1,3% m, $X_v = 3\%$ pode ser atribuída à porosidade resultante da alta concentração de aditivo condutor.

Figura 57 – Fração de volume de água absorvida em função do tempo de imersão para e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.5 Classificação do Grau de Pontos de Corrosão na Face e Empolamento Aflorante Conforme ISO 4628-2 e ISO 4628-3

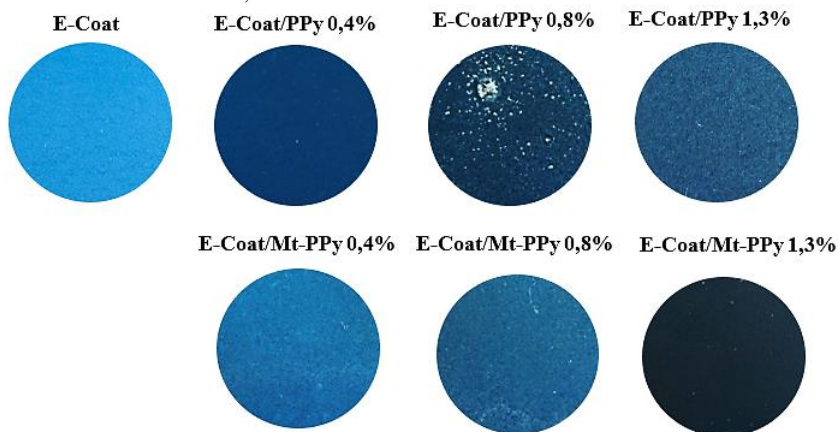
A classificação de acordo com as normas ISO 4628-2 e ISO 4628-3 dos revestimentos foi realizada após 672h do ensaio de imersão em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Esta classificação foi realizada a partir de imagens da superfície dos revestimentos, conforme apresentadas na Figura 58.

Observa-se na Figura 58, que as imagens dos revestimentos de e-coat puro, e-coat/PPy 0,4 e 1,3% m e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m, não apresentam corrosão na face e empolamento aflorante a olho nu, sendo classificados como Ri 0 e 0[S0] (Quadro 2). Conforme a norma ISO 4628-3, a classificação para o grau Ri 0 de corrosão na face, equivale a 0% de

área oxidada. E conforme a norma ISO 4628-2, o grau de empolamento 0[S0] significa que não existem bolhas visíveis a olho nu.

O e-coat/PPy 0,8% m é classificado como grau Ri 1 de corrosão na face, equivalente a 0,05% de área oxidada e com grau de empolamento 2[S2], significando que existem poucas bolhas e levemente visíveis a olho nu. Nota-se a presença de corrosão branca na superfície deste revestimento, que pode ser atribuído a produtos de corrosão na interface metal/revestimento, que exercem uma força mecânica sobre a película, causando a sua ruptura e aumentando o número de defeitos, promovendo a difusão das espécies eletroativas, corroborando com os resultados de EIS apresentados.

Figura 58 - Imagens dos revestimentos após 672h do ensaio de imersão de EIS em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Quadro 2 - Quadro com a classificação dos revestimentos de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy de acordo com o grau de corrosão e empolamento aflorante.

Amostra	Grau de corrosão	Empolamento
E-coat	Ri 0	0[S0]
E-coat-PPy 0,4%m	Ri 0	0[S0]
E-coat-PPy 0,8%m	Ri 1	2[S2]
E-coat-PPy 1,3%m	Ri 0	0[S0]
E-coat/Mt-PPy 0,4%m	Ri 0	0[S0]
E-coat/Mt-PPy 0,8%m	Ri 0	0[S0]
E-coat/Mt-PPy 1,3%m	Ri 0	0[S0]

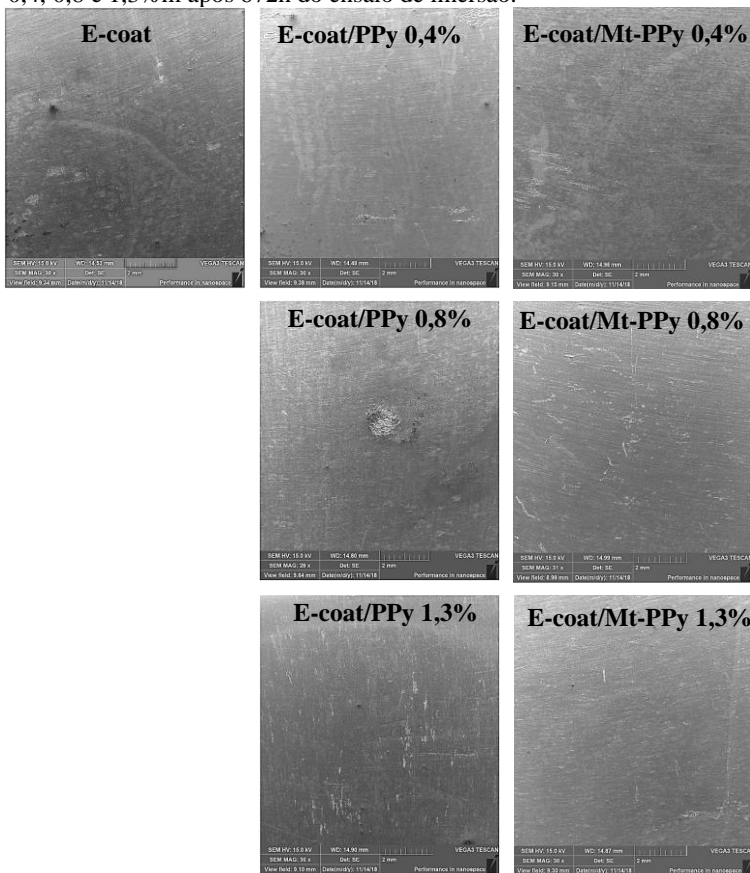
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS)

Antes da análise de EDS da superfície, os revestimentos foram inchados/solubilizados com solvente N-metil-2-pirrolidona em temperatura ambiente, conforme procedimento descrito por ŽIVKOVIĆ et al., 2015. A Figura 59 apresenta imagens de SEM da microestrutura da superfície do painel da liga de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3%m, respectivamente, após ensaios de imersão de espectroscopia de impedância eletroquímica durante 672h em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Observa-se nas micrografias das superfícies da liga de alumínio, Figura 59, alguns pontos de corrosão em todos os painéis, e para o e-coat puro, observam-se incrustações na superfície. Na micrografia para o e-coat/PPy 0,8%m, observa-se um grande ponto de corrosão devido à formação de produtos de corrosão sob o filme resultando em empolamento.

Figura 59 - Imagens de SEM com aumento de 30x para a micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo PPy e Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m após 672h do ensaio de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 60, apresenta imagens da micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo PPy e Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m após 672h do ensaio de imersão. As tabelas com os teores dos elementos detectados pela análise química de EDS encontram-se nos Apêndices L – R.

Observa-se, em todas as micrografias apresentadas na Figura 60, marcas de laminação e defeitos na superfície do AA1200 H14 introduzidos no processo de desbaste durante a usinagem, incrustações,

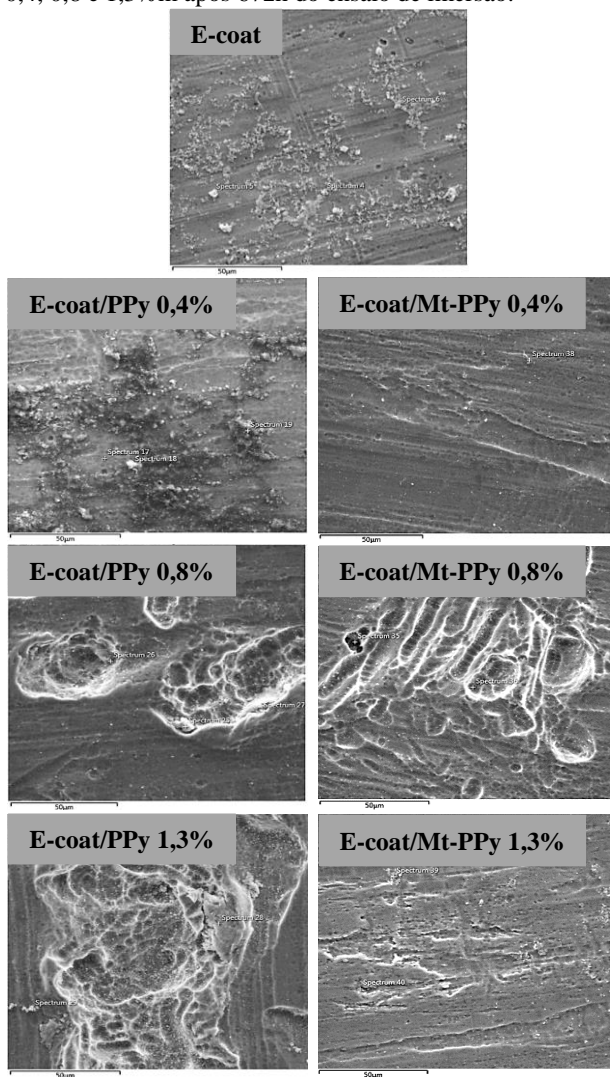
precipitados brancos, porosidades e pontos de corrosão localizada por pites.

De acordo com a análise química por EDS, observa-se a presença de óxido de alumínio para todos os painéis sem revestimento. Nota-se a detecção de íons Cl^- e Na^+ na superfície dos painéis sem revestimento de e-coat puro e e-coat/PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m, indicando incrustação de sais na superfície, o que corrobora com os valores de $|Z|$ observados nos resultados de EIS. A permeação desses íons entre os poros e defeitos do revestimento, também confirmam os resultados de rugosidade obtidos na análise de AFM. Já para os painéis sem revestimentos de e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m, não foram detectados íons Cl^- e Na^+ na região da superfície analisada, corroborando com os resultados de EIS no tempo e com o efeito de barreira proporcionado pela argila.

Os elementos detectados de Fe, Si e Ti, são atribuídos às impurezas referente à liga de alumínio, sendo que um alto teor de Fe detectado, contribui com o aumento da corrosão na superfície do painel de AA1200 H14.

O carbono detectado em todas as análises químicas pode ser atribuído a resquícios do filme de tinta que não foi totalmente solubilizado pelo solvente, ou por impurezas no detector do EDS. Resultados semelhantes de SEM-EDS são reportados na literatura por (GHOREISHI et al., 2012; MARIA; SOARES, 2013; FONTANA, 2014; ŽIVKOVIĆ et al., 2015; NARDELI et al., 2016).

Figura 60 - Imagens de SEM/EDS com aumento de 1000x para a micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo PPy e Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% após 672h do ensaio de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.7 Ensaios Eletroquímicos em Revestimentos de E-coat/PPy e E-coat/Mt-PPy com defeito intencional

O painel de alumínio AA1200 H14 revestido com e-coat puro e contendo três concentrações distintas de PPy e Mt-PPy com defeito intencional, passaram por ensaios eletroquímicos para avaliação das propriedades anticorrosivas, através de espectroscopia de impedância eletroquímica em 672h de imersão em eletrólito salino.

4.2.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram conduzidos em função do tempo de imersão em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a pH neutro. A Figura 61 apresenta os gráficos de Bode fase para o e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m com defeito intencional.

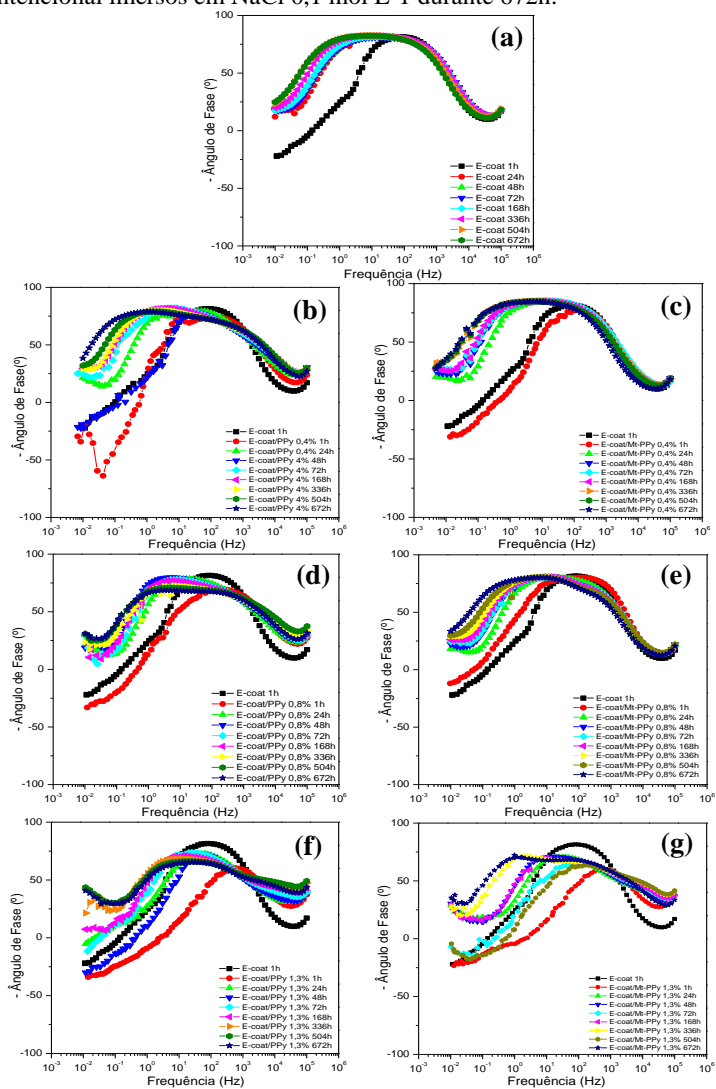
Observa-se para o e-coat puro, Figura 61 (a), que os ângulos de fase para a primeira 0,5h de exposição, exibem três segmentos distintos nas regiões de alta, média e baixa frequência. No domínio da frequência mais alta, o ângulo de fase inicia-se próximo a 0°. Este desempenho é típico de um resistor e é atribuído ao comportamento resistivo do eletrólito. O segundo segmento está no meio do domínio da frequência (10³ a 10¹ Hz), em que o ângulo de fase tende para -90°. Este comportamento é típico de um capacitor e pode estar relacionado à capacidade do filme polimérico. O terceiro segmento encontra-se no domínio de baixa frequência (10⁰ a 10⁻²), em que o ângulo de fase fica abaixo de 0°. Este comportamento resistivo corresponde à resistência do revestimento o que pode ser atribuído à resistência das espécies iônicas resultante da absorção de eletrólito através do revestimento (KUMAR et al., 2017).

O mesmo comportamento ocorre após 24h de exposição para o e-coat puro, exibindo três segmentos distintos nas regiões de alta, média e baixa frequência. No domínio da frequência mais alta, o ângulo de fase inicia-se próximo a 0°. O segundo segmento está no meio do domínio da frequência (10³ a 10⁰ Hz), em que o ângulo de fase é caracterizado por um platô e tende para -90°. Este comportamento é típico de um capacitor e pode estar relacionado à capacidade do filme de óxido formado na superfície do defeito. O terceiro segmento encontra-se no domínio de baixa frequência (10⁰ a 10⁻²), em que o ângulo de fase tende para -20°. Este comportamento pode ser atribuído à difusão das espécies corrosivas, como o oxigênio dissolvido através da região do defeito (BALUSAMY; NISHIMURA, 2016).

As demais amostras com defeito intencional apresentam comportamento semelhante ao descrito acima, com deslocamentos dos ângulos de fase análogos, exceto para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3%*m*, Figura 61 (f e g), pois apresentam um decréscimo no deslocamento dos ângulos de fase. No domínio da frequência mais alta, o ângulo de fase inicia-se próximo a -40° , para a primeira meia hora e de -80° após 24h de exposição. O segundo segmento está no domínio da frequência de (10^4 a 10^2 Hz), em que o ângulo de fase tende para -60° . O terceiro segmento encontra-se no domínio de baixa frequência (10^0 a 10^{-2}), em que o ângulo de fase fica abaixo de 0° .

Esses resultados indicam que a proteção anticorrosiva dos revestimentos na presença do defeito, não foi eficaz, pois apresentam ângulos de fase próximos ou abaixo ao da matriz de e-coat puro.

Figura 61 - Gráficos de Bode fase para e-coat puro (a) e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de PPy (b, d, f) e Mt-PPy (c, e, g), respectivamente, com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

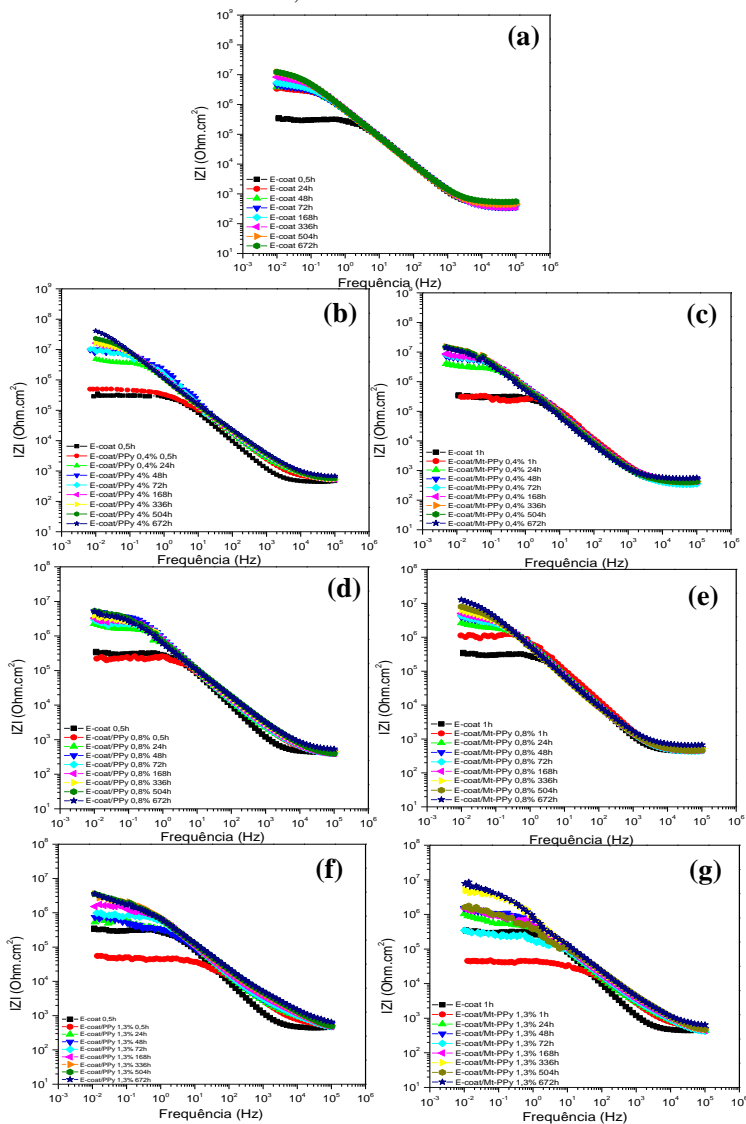
A Figura 62 apresenta os gráficos de Bode módulo para o e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4, 0,8 e 1,3% m com defeito intencional. Na primeira 0,5h de exposição, o espectro de módulo de impedância total na faixa de baixa frequência ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) para o e-coat puro, Figura 62 (a), apresenta valor de 10^5 Ohm cm^2 . Após 24h de exposição, observa-se um aumento no módulo da impedância até o final do ensaio de imersão e termina em 10^7 Ohm cm^2 .

Os painéis revestidos com e-coat/PPy 0,4 e 0,8% m, Figura 62 (b, d), e e-coat/Mt-PPy 0,4% m, Figura 62 (c), apresentam o mesmo comportamento descrito acima. Para o painel revestido com e-coat/Mt-PPy 0,8% m, Figura 62 (e), na primeira 0,5h de exposição, o espectro de ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) apresenta valor de 10^6 Ohm cm^2 , valor acima ao observado para o e-coat puro e e-coat/PPy 0,4 e 0,8% m e e-coat/Mt-PPy 0,4% m (10^5 Ohm cm^2). Após 24h de exposição, observa-se um acréscimo no módulo da impedância até o final do ensaio de imersão e termina a 10^7 Ohm cm^2 .

Para os painéis revestidos com e-coat contendo 1,3% m de PPy e Mt-PPy, Figura 62 (f, g), respectivamente, observa-se na primeira 0,5h de exposição, que o espectro de ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) apresenta valor de 10^4 Ohm cm^2 , valor abaixo ao observado para o e-coat puro. Após 24h de exposição, observa-se um acréscimo no módulo da impedância até o final do ensaio de imersão e termina próximo a 10^6 Ohm cm^2 para e-coat/PPy 1,3% m e em 10^7 Ohm cm^2 para e-coat/Mt-PPy 1,3% m.

Nota-se um aumento de ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) para todos os painéis revestidos com defeito intencional. Este efeito indica um acúmulo de produtos de corrosão insolúveis na região do defeito, restabelecendo o efeito de barreira (VERGÉS, 2005).

Figura 62 - Gráficos de Bode módulo para e-coat puro (a) e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de PPY (b, d, f) e Mt-PPY (c, e, g), respectivamente, com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h.



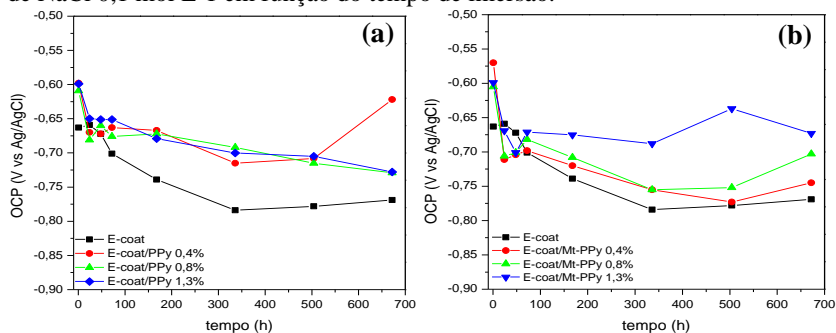
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A evolução do OCP dos painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo de imersão, estão apresentados na Figura 63. A evolução da $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ em função do tempo encontra-se no Apêndice S.

De acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 16, em pH 6 e nos potenciais obtidos, o alumínio encontra-se na região de passivação do diagrama. Observa-se no gráfico da Figura 63 (a e b), que o OCP para os painéis de AA1200 H14 revestidos, com defeito intencional, apresentam tendência a manter-se próximo a -0,66 V, que é o potencial de corrosão do painel de AA1200 H14 sem revestimento, este valor aproxima-se ao OCP do alumínio em água do mar (-0,75 V) (VERGÉS, 2005). O OCP para o e-coat puro inicia-se em -0,66 V e termina em -0,76 V, já para os painéis revestidos com PPy, Figura 63 (a), o potencial apresenta um pequeno enobrecimento, em comparação aos outros revestimentos, com um acréscimo do valor de OCP para e-coat/PPy 0,4% m de -0,62 V.

Na Figura 63 (b), observa-se que o painel revestido com e-coat/Mt-PPy 1,3% m, apresenta um valor de OCP acima dos demais revestimentos, e decresce ao final da exposição em eletrólito salino. O pequeno acréscimo observado no potencial pode ser atribuído ao fenômeno de passivação da liga de alumínio.

Figura 63 - Evolução do OCP para e-coat puro (a, b), e-coat/PPy (a) e e-coat/Mt-PPy (b) contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m com defeito intencional imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O estudo dos mecanismos de corrosão para metais revestidos com defeito intencional é bastante complexo e trabalhoso. A correlação dos parâmetros elétricos definidos no circuito equivalente com os diagramas

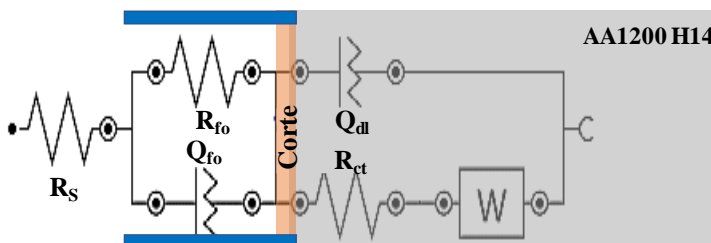
obtidos não é fácil, trazendo muitas vezes três constantes de tempo sobrepostas (GEENEN et al., 1990; BONORA et al., 1995).

O circuito equivalente que mais se ajusta para os painéis revestidos com defeito está apresentado na Figura 64. O circuito não apresenta contribuição do filme de tinta, pois gerava muito erro no *fitting* dos gráficos, pode-se atribuir este comportamento ao fato de que, como o filme de tinta é altamente resistivo ($R_c \sim 10^9 \text{ Ohm.cm}^2$), o “caminho” preferencial da corrente elétrica é a região do defeito (menor resistência), e a parte correspondente ao filme de tinta se torna “isolada” (VERGÉS, 2005).

Os diagramas de Nyquist para os painéis revestidos com defeito intencional encontram-se no Apêndice (F - I) e os parâmetros eletroquímicos apresentados no circuito equivalente são: R_s é a resistência à solução, R_{fo} é a resistência do filme de óxido na região do defeito/alumínio, Q_{fo} é a capacitância do filme de óxido na região do defeito/alumínio, R_{ct} é a resistência à transferência de carga, Q_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica e W é a impedância difusional.

Figura 64 - Circuito equivalente para AA1200 H14 revestido com e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy com defeito intencional.

Solução Revestimento



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A Figura 65 apresenta o comportamento dos parâmetros eletroquímicos R_{fo} e Q_{fo} em função do tempo de exposição. Para os sistemas de e-coat puro, e-coat/PPy 0,4% m, Figura 65 (a1), e e-coat/Mt-PPy 0,4 e 0,8% m, Figura 65 (a2), a resistência R_{fo} aumenta juntamente com o decréscimo de C_{fo} , Figura 65 (b1 e b2), devido à formação dos produtos de corrosão insolúveis na região do defeito (LIU et al., 2014).

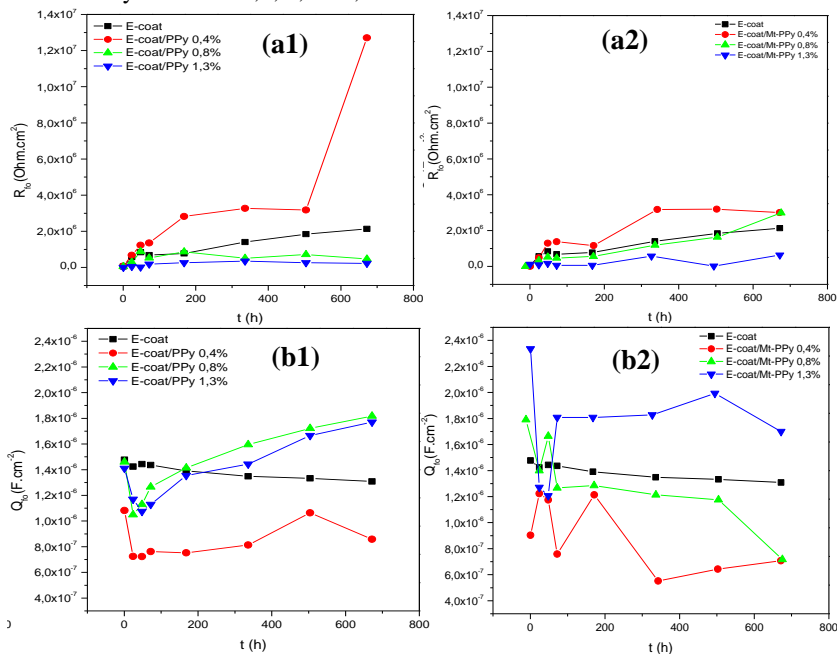
Para o e-coat/PPy 0,8 e 1,3% m, Figura 65 (a1), observa-se um leve decréscimo de R_{fo} para os períodos finais de exposição, que indicam perda da proteção do filme. Em consequência disso, o valor da capacitância,

Figura 65 (b1), aumenta com o tempo de imersão pelo aumento da absorção de espécies eletroativas contidas no eletrólito.

Por outro lado, a R_{fo} do E-coat/Mt-PPy 1,3% m, Figura 65 (a2), também aumenta com o tempo de imersão, porém com valores menores em comparação aos demais revestimentos. Em consequência disso, o valor da capacitância aumenta, pelo aumento da absorção de espécies eletroativas contidas no eletrólito, perdendo o efeito de barreira, Figura 65 (b2).

Com esses resultados conclui-se que os revestimentos que apresentaram menores valores de capacitância relacionada ao filme de óxido na região do defeito foram, o e-coat/PPy 0,4% e e-coat/Mt-PPy 0,4 e 0,8% m, indicando melhor proteção anticorrosiva da liga AA1200 H14, em comparação aos demais revestimentos com defeito intencional.

Figura 65 - Evolução dos parâmetros elétricos (a1 e a2) R_{fo} e (b1 e b2) Q_{fo} ao longo do tempo para o AA1200 H14 revestidos com e-coat puro, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa com defeito intencional.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

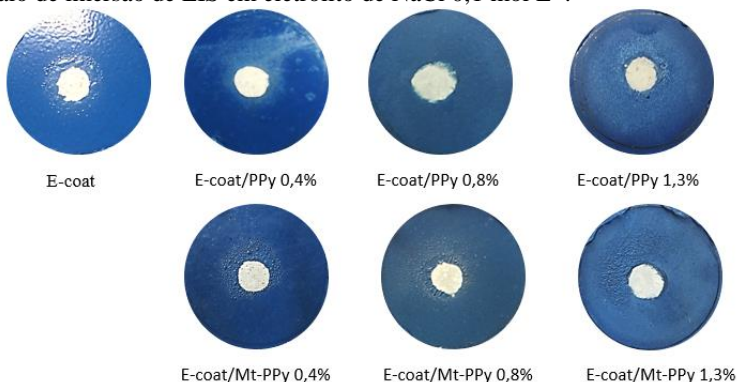
4.2.8 Grau de Empolamento e Raio de Migração Conforme a Norma ISO 4628-2 para os Revestimentos com Defeito Intencional

A classificação de acordo com a norma ISO 4628-2 dos revestimentos com defeito intencional foi realizada após 672h do ensaio de imersão em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Esta classificação foi realizada com base nas imagens da superfície dos revestimentos, conforme apresentadas na Figura 66.

Segundo SØRENSEN; KIIL, 2009, os processos de empolamento e delaminação agem em conjunto na falha dos revestimentos orgânicos. Os autores descreveram que o processo começa com a formação de bolhas ao redor da região do ponto do defeito, estas bolhas tornam-se maiores com o passar do tempo até que coalescem, quando isto ocorre, o processo de delaminação se inicia e progride rapidamente.

Na Figura 66 observam-se bolhas ao redor do defeito para o e-coat puro, e o empolamento foi classificado em 4[S3], conforme apresentado no Quadro 3. Esta classificação significa que existe uma quantidade considerável de bolhas ao redor do defeito que são claramente visíveis ao olho nu. Para o e-coat/PPy 0,4% e 1,3%*m* e e-coat/Mt-PPy 1,3%*m*, o empolamento foi classificado como 1[S1], apresentando poucas bolhas visíveis a olho nu. O empolamento para o e-coat/PPy 0,8%*m*, foi classificado como 0[S0], não apresentando bolhas visíveis a olho nu. Para o e-coat/Mt-PPy 0,4 e 0,8%*m*, foram classificados como 3[S3], apresentando moderada quantidade de bolhas e claramente visíveis a olho nu.

Figura 66 - Imagens dos revestimentos com defeito intencional após 672h do ensaio de imersão de EIS em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Quadro 3 - Quadro com a classificação dos revestimentos de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy de acordo com o grau de empolamento.

Amostra (%m)	Empolamento
E-coat	4[S3]
E-coat/PPy 0,4	1[S1]
E-coat/PPy 0,8	0[S0]
E-coat/PPy 1,3	1[S1]
E-coat/Mt-PPy 0,4	3[S3]
E-coat/Mt-PPy 0,8	3[S3]
E-coat/Mt-PPy 1,3	1[S1]

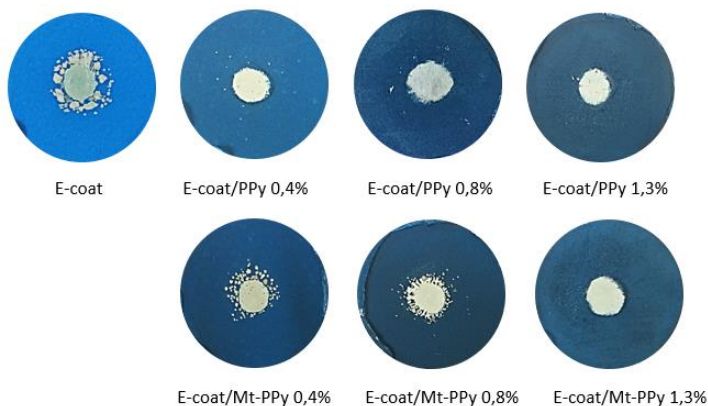
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Para melhor visualização da migração do eletrólito, foi utilizada uma fita filamentosa para arrancar o filme de tinta que não estava aderente ao painel de AA1200 H14, conforme apresenta a Figura 67. O Quadro 4 apresenta os valores do raio de migração obtido após o ensaio de imersão durante 672h. O revestimento que apresentou maior raio de migração (5-6 mm) foi o e-coat/Mt-PPy 0,8% m, porém as bolhas observadas são pequenas, em comparação ao e-coat puro que apresentou densidade de bolhas maiores, indicando uma menor aderência da tinta ao substrato metálico, quando imersas em eletrólito agressivo por longos períodos de tempo.

O e-coat/PPy 0,4% m apresentou raio de migração de 4-5 mm, e o e-coat/Mt-PPy 0,4% m apresentou raio de migração do eletrólito na faixa de 3 a 4 mm, igual ao e-coat puro, porém com bolhas menores e mais espaçadas para ambos os revestimentos.

Os raios de migração do e-coat/PPy 0,8 e 1,3% m e e-coat/Mt-PPy 1,3% m foram de 3 a 5 mm, 0 a 1 mm e 0 mm, respectivamente. A baixa migração apresentada para estes revestimentos pode ser atribuída à alta rugosidade do revestimento, que permite livre migração do eletrólito. Não há indícios de corrosão branca na região do corte para nenhum dos revestimentos após 672h de exposição.

Figura 67 - Imagens dos revestimentos com defeito intencional após 672h do ensaio de imersão de EIS em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ após arrancamento com fita filamentososa.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Quadro 4 - Quadro com a classificação dos revestimentos de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy de acordo com o raio de migração do eletrólito.

Amostra (%m)	Raio migração eletrólito (mm)
E-coat	3-4
E-coat/PPy 0,4	4-5
E-coat/PPy 0,8	3-5
E-coat/PPy 1,3	0-1
E-coat/Mt-PPy 0,4	3-4
E-coat/Mt-PPy 0,8	5-6
E-coat/Mt-PPy 1,3	0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS)

Antes da análise por SEM-EDS, os painéis revestidos após o ensaio de exposição durante 672h foram solubilizados com metilpirrolidona. A Figura 68 apresenta a micrografia com aumento de 25x do painel de AA1200 H14 sem revestimentos com defeito intencional, após exposição à eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por um período de 672h. As micrografias

estão divididas em duas regiões, (a) representa a região do defeito (região central da amostra) e (b) representa a região ao redor do defeito.

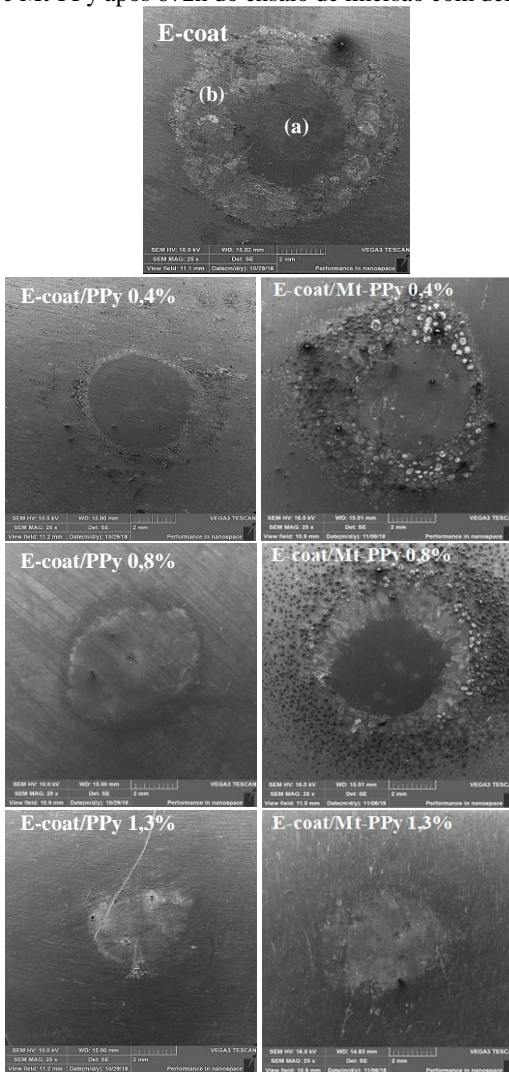
Observa-se na microestrutura para o painel sem revestimento de e-coat puro, a formação de uma quantidade considerável de bolhas ao redor do defeito, segundo BALUSAMY; NISHIMURA, 2016 a formação de bolhas deve-se à diferença de pressão osmótica pela absorção de água do revestimento, que atua como uma membrana semipermeável, em que ocorre a difusão de íons Cl^- e oxigênio na interface revestimento/metal, podendo ocorrer delaminação do revestimento.

Ao se comparar a micrografia dos painéis de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4%*m*, observa-se uma menor densidade de bolhas ao redor do defeito para o painel sem revestimento de e-coat/PPy 0,4%*m* em comparação ao painel sem e-coat puro e e-coat/Mt-PPy 0,4%*m*, que apresentou maior densidade de bolhas com diferentes tamanhos ao redor do defeito, corroborando com o efeito de barreira proporcionado pela argila. Também se observa que houve migração e difusão do eletrólito na região mais afastada do defeito, com formação de pequenas bolhas para ambos painéis sem revestimentos. Observa-se na micrografia que o centro do defeito foi afetado pela corrosão em exposição ao eletrólito salino, apresentando corrosão localizada por pite para ambos painéis sem revestimento.

Para a micrografia do painel sem revestimento de e-coat/PPy 0,8%*m*, não há presença de bolhas ao redor e longe do defeito, devido à alta rugosidade e porosidade do revestimento, permitindo a livre migração do eletrólito na interface metal/revestimento. Ao contrário do painel sem e-coat/Mt-PPy 0,8%*m*, que apresentou alta densidade de pequenas bolhas ao redor do defeito e estendem-se até à parte externa do defeito, que podem ser atribuídas ao efeito de barreira proporcionado pela argila. Observa-se na região do centro do defeito pontos de corrosão localizada por pite.

Já para as micrografias dos painéis sem revestimento de e-coat contendo 1,3%*m* de PPy e Mt-PPy, observa-se que não apresentam presença de bolhas ao redor e longe do defeito, e a região do centro também apresenta pontos de corrosão por pite. A não formação de empoamento pode ser atribuída à porosidade do revestimento, conferido a alta concentração de aditivo condutor na matriz de e-coat, proporcionando livre migração das espécies corrosivas (Cl^- , H_2O e O_2) através da película de tinta.

Figura 68 - Imagem de SEM com aumento de 25x para a micrografia do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e contendo 0,4, 0,8 e 1,3% em massa de PPy e Mt-PPy após 672h do ensaio de imersão com defeito intencional.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

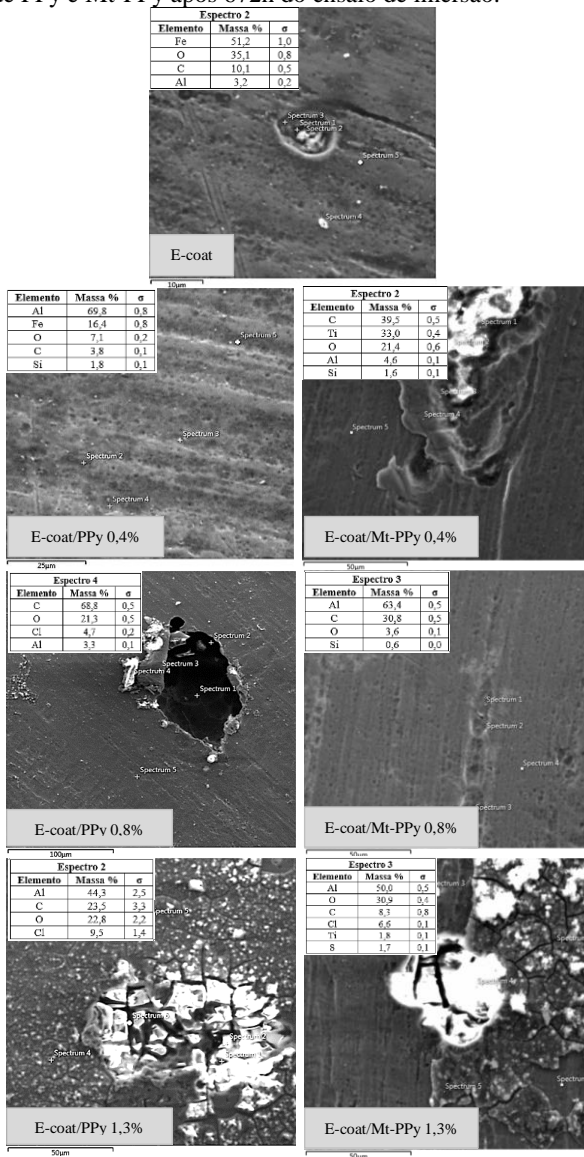
A Figura 69 apresenta as micrografias com a análise química mais representativa para a região central do defeito dos painéis de AA1200 H14 sem revestimentos. Observa-se nas micrografias de SEM para e-coat puro, e-coat/PPy 0,4 e 0,8% m e e-coat/Mt-PPy 0,8% m, regiões de corrosão localizada por pite. A análise química detectou o elemento Fe, indicando formação de óxido de ferro (III), Fe_2O_3 , nos painéis sem revestimentos de e-coat puro e e-coat/PPy 0,4% m. A presença deste elemento pode aumentar o grau de corrosão pois trata-se de uma impureza relacionada à liga de alumínio. A análise química para o painel sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 0,4% m sugere formação de dióxido de titânio (precipitado branco), no centro do defeito.

Para os painéis sem revestimento de e-coat/PPy 0,8%, observa-se a detecção dos elementos Al, O e Cl. Segundo SMI'ALOWSKA, 1999, quando se observa corrosão localizada por pite, a detecção desses elementos na análise química, pode tratar-se de produtos de corrosão, tal como o oxiclreto de alumínio, $Al(OH)_2Cl$ dentro da cratera do pite. Para o painel sem e-coat/Mt-PPy 0,8% m, trata-se de uma região de dissolução anódica do Al, de acordo com a análise química.

Para os painéis de AA1200 H14 após a solubilização do revestimento de e-coat contendo 1,3% m de PPy e Mt-PPy observa-se um aglomerado branco e de acordo com a análise química, pode tratar-se de produtos de corrosão como o oxiclreto de alumínio.

Vale a pena ressaltar que, a formação de uma camada passiva de óxidos insolúveis na região do defeito para todos os sistemas, como observado na análise química apresentada acima, pode justificar o acréscimo no módulo da impedância com o tempo de exposição, impedindo os processos corrosivos e aumentando a proteção contra a corrosão do painel de AA1200 H14.

Figura 69 - Micrografias de SEM/EDS da região central do defeito (a) do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% de PPy e Mt-PPy após 672h do ensaio de imersão.

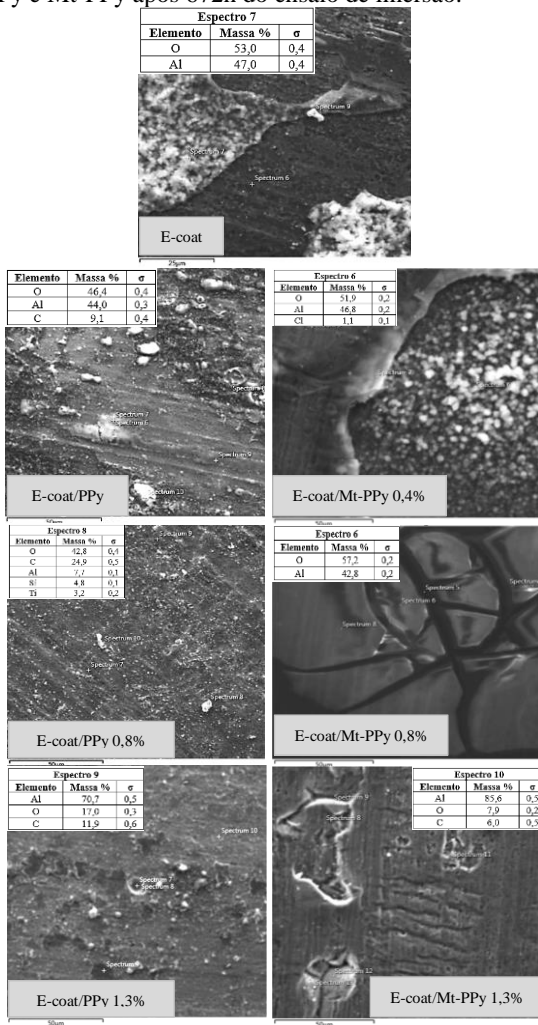


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A região ao redor do defeito é mais propensa ao empolamento devido à migração facilitada do eletrólito, resultando na perda da aderência da película de tinta com o tempo de exposição (LU et al., 2018). A Figura 70 apresenta as micrografias com a análise química mais representativa para a região ao redor do defeito (b) dos painéis de AA1200 H14 sem revestimentos. Esta é a região compreendida pelo empolamento e de acordo com a análise química por EDS, observa-se a formação de óxido de alumínio para todos os painéis sem revestimento, exceto para e-coat 1,3% m de PPy e Mt-PPy, que de acordo com a análise química foram detectados maiores teores de Al, indicando dissolução anódica do mesmo.

Apesar de não apresentar formação de empolamento ao redor do defeito no painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 0,8%, a micrografia de SEM/EDS detectou a presença de óxidos de alumínio na região. O que difere dos painéis sem revestimento de e-coat contendo 1,3% m de PPy e Mt-PPy, que sugere uma maior porosidade do revestimento atribuído à grande concentração de aditivo condutor na matriz de e-coat, proporcionando livre migração do eletrólito na interface revestimento/metal. (MARIA; SOARES, 2013)

Figura 70 - Micrografias de SEM/EDS da região ao redor do defeito (b) do painel de AA1200 H14 sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de PPy e Mt-PPy após 672h do ensaio de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.10 Considerações Finais

A investigação dos parâmetros eletroquímicos dos revestimentos à base de resina epóxi cataforética pura (e-coat) e contendo aditivo condutor de PPy e Mt-PPy foi apresentada nesta segunda seção do trabalho.

Os espectros de FTIR dos revestimentos contendo aditivo condutor apresentam-se sobrepostos ao e-coat puro. Com a incorporação de PPy e Mt-PPy na matriz de epóxi, observam-se deslocamentos para menores números de onda para as bandas de absorção referentes ao OH e NH ligado e para as bandas referentes à carbonila do grupamento uretano, indicando que houve interação entre o aditivo condutor de PPy e Mt-PPy com a matriz de epóxi.

A rugosidade Rms aumenta à medida que foram adicionadas grandes concentrações de PPy e Mt-PPy (0,8 e 1,3%*m*) no e-coat puro, resultando em maior molhamento da superfície do revestimento.

Os testes eletroquímicos revelaram que os revestimentos de e-coat/Mt-PPy apresenta acréscimo no módulo da impedância na faixa de baixas frequências, devido ao efeito de barreira conferido pela argila Mt. Por outro lado, o módulo de impedância para os revestimentos de e-coat/PPy decresce com o tempo de exposição em eletrólito agressivo. A proteção por barreira foi prejudicada pelo aumento da porosidade e rugosidade dos revestimentos contendo concentrações de aditivos (0,8 e 1,3%*m*), promovendo maior absorção de eletrólito.

Os painéis revestidos com defeito intencional apresentaram comportamento do OCP semelhante ao alumínio puro, e o módulo da impedância em baixas frequências aumentou para todos os revestimentos, devido à formação do acúmulo de produtos de corrosão insolúveis na região do defeito, restabelecendo o efeito de barreira. A subsequente análise da microestrutura da superfície revela um ataque corrosivo e formação de óxidos na superfície do alumínio após 672h de exposição ao eletrólito.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, um novo revestimento para aplicação contra a corrosão da liga AA1200 H14 foi obtido com sucesso a partir da técnica de eletrodeposição por cataforese de resina epóxi (e-coat) com aditivos condutores de PPy e Mt-PPy.

Os resultados experimentais da investigação da atividade eletroquímica do eletrólito à base de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo partículas de PPy e Mt-PPy sugeriram a diminuição da corrente catódica sobre o painel de AA1200 H14, e uma estabilidade da EIS após 72h de imersão em eletrólito salino em pH ácido. Os resultados indicaram que as nanopartículas de PPy e Mt-PPy, que precipitam e se aglomeram na superfície do eletrodo metálico durante o tempo de imersão, passavam a superfície, reduzindo a extensão da corrosão.

A subsequente análise da microestrutura da superfície revelou um ataque corrosivo após 72h de exposição ao eletrólito. A presença de 3% m de PPy e 0,5% m de Mt-PPy reduziu significativamente a ocorrência desses ataques, apesar da presença de íons Cl⁻ no eletrólito.

A partir dos resultados apresentados para os painéis de AA1200 H14 revestidos pela da técnica de cataforese de e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m de aditivos condutores de PPy e Mt-PPy, pode concluir-se que:

- i. Os espectros de FTIR na presença dos aditivos condutores apresentam-se sobrepostos ao espectro do e-coat puro, observaram-se deslocamentos para menores números de onda para as bandas de absorção referentes aos grupos OH e NH ligado e para as bandas referentes à carbonila do grupamento uretano, indicando que houve interação entre os aditivos condutores de PPy e Mt-PPy com a matriz de epóxi.
- ii. A rugosidade Rms aumenta à medida que foram adicionadas maiores concentrações dos aditivos condutores (0,8 e 1,3% m) no e-coat puro, resultando em maior molhamento da superfície do revestimento.
- iii. Os resultados do ensaio de aderência revelaram uma boa adesão dos revestimentos eletrodepositados em painéis de AA1200 H14, sugerindo um mecanismo de adesão por ligação de hidrogênio dos grupos OH do epóxi com o óxido de Al da superfície da liga AA1200 H14.

- iv. Os testes eletroquímicos revelaram que os revestimentos de e-coat/Mt-PPy apresentam acréscimo no módulo da impedância na faixa de baixas frequências, devido ao mecanismo de proteção por barreira conferido pela argila Mt, enquanto que para os revestimentos de e-coat/PPy o módulo da impedância decresce com o tempo de exposição em eletrólito agressivo. Com a adição de maior concentração de aditivos condutores na matriz de e-coat pura, a proteção por barreira foi prejudicada pelo aumento da porosidade e rugosidade do revestimento, promovendo maior absorção de eletrólito.
- v. Os resultados obtidos da análise química por EDS, revelaram a formação de óxidos na superfície de todos os painéis sem revestimento após 672h de exposição em eletrólito salino. Íons Cl^- e Na^+ foram detectados na superfície dos painéis sem revestimento de e-coat puro e e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3%*m* de PPy, enquanto pra os painéis sem revestimento de e-coat contendo 0,4, 0,8 e 1,3%*m* de Mt-PPy, não foi detectada a presença dos íons agressivos, corroborando com os resultados de EIS no tempo e com o efeito de barreira proporcionado pela argila.
- vi. Os painéis revestidos com defeito intencional apresentaram comportamento do OCP semelhante ao alumínio puro, e o módulo da impedância em baixas frequências apresentou um acréscimo para todos os revestimentos, devido à formação do acúmulo de produtos de corrosão insolúveis na região do feito, restabelecendo o efeito de barreira.
- vii. A subsequente análise da microestrutura da superfície dos painéis sem revestimento com defeito intencional, revela um ataque corrosivo e formação de óxidos insolúveis na região do defeito após 672h de exposição ao eletrólito.

Finalizando, este estudo mostrou que os revestimentos de e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy, são revestimentos promissores com potencial de aplicação em proteção anticorrosiva para a liga AA1200 H14, pois apresentaram mecanismo de proteção por barreira, em especial e-coat/Mt-PPy 0,4%*m*, que apresentou melhor desempenho anticorrosivo durante o tempo de exposição.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no conhecimento adquirido durante a realização deste estudo, e tendo em vista a continuação da linha de pesquisa, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar deposições em outros substratos metálicos, como AA2024, AA5000, aço 1020 e aço inox;
- Realizar deposições com diferentes espessuras, para comparação de diferentes níveis de proteção anticorrosiva em substratos metálicos;
- Estudar o efeito de inibição anticorrosiva com outro polímero condutor em solução, como a PANi, em alumínio e em outros substratos metálicos;
- Estudar o efeito de proteção anticorrosiva de e-coat/PAni em diferentes concentrações em alumínio e em outros substratos metálicos;
- Testar a eficiência de blindagem eletromagnética dos revestimentos eletrodepositados em substratos metálicos;
- Realizar ensaios acelerados de névoa salina em meio acético.

REFERÊNCIAS

- A. F. DIAZ; K. K. KANAZAWA; G. P. GARDINI. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. **J. C. S. Chem. Comm**, v. 160, n. 1, p. 79–88, 1979.
- ABD EL-GHAFFAR, M. A.; ABDEL-WAHAB, N. A.; SANAD, M. A.; SABAA, M. W. High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly(o-aminophenol). **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 42–48, 2015. Elsevier B.V.
- ABNT. ABNT NBR 11003. , 2009.
- ALMADA, G. F. **Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores**, 2007. Universidade de São Paulo.
- ALMEIDA, E.; ALVES, I.; BRITES, C.; FEDRIZZI, L. Cataphoretic and autophoretic automotive primers: A comparative study. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 1, p. 8–20, 2003.
- ARAUJO, C. R. DE. Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3, 5% e FeCl₃. 6H₂O 6% p/v. , 1999.
- ARAVINDAN, N.; SANGARANARAYANAN, M. V. Influence of solvent composition on the anti-corrosion performance of copper-polypyrrole (Cu-PPy) coated 304 stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, 2016.
- ARENAS, M. A.; BAJOS, L. G.; DAMBORENEA, J. J. DE; OCÓN, P. Synthesis and electrochemical evaluation of polypyrrole coatings electrodeposited onto AA-2024 alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 1, p. 79–86, 2008.
- ARMELIN, E.; PLA, R.; LIESA, F.; et al. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. **Corrosion Science**, v. 50, n. 3, p. 721–728, 2008.
- ASTM NORMA B 209-07. Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate (metric). **Standards**, p. 1–29, 2007.
- ATES, M. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 30, n. 14, p. 1510–1536, 2016.

AUTOFACTS PWC. Autofacts Analyst Note.

BALASKAS, A. C.; KARTSONAKIS, I. A.; KORDAS, G.; CABRAL, A. M.; MORAIS, P. J. Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminium alloy 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 2, p. 181–187, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.02.011>>.

BALDISSERA, A. F.; JR, L. F. R.; MARTINI, E. M. A.; FERREIRA, C. A. Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel. , v. 161, p. 313–323, 2011.

BALUSAMY, T.; NISHIMURA, T. In-Situ Corrosion Monitoring of Scratched Epoxy Coated Carbon Steel in Saturated Ca (OH) 2 with or without 3 % NaCl by Scanning Electrochemical Microscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 7, n. July, p. 533–547, 2016.

BANDEIRA, R. M.; DRUNEN, J. VAN; GARCIA, A. C.; TREMILIOSI-FILHO, G. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215–224, 2017a. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.083>>.

BARRIOS, S. B. **Aplicação de polimerização em miniemulsão em tintas industriais**, 2014. Unversidade Federal do Rio Grande Do Sul.

BARROS, A. DE; FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C. J. L.; FERREIRA, M. Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay. **Synthetic Metals**, v. 197, p. 119–125, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.001>>.

BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOV??, M.; PROKE??, J.; OMASTOV??, M. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2331–2341, 2007.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 95, p. 1073–1082, 1995.

BOUKERMA, K.; PIQUEMAL, J. Y.; CHEHIMI, M. M.; et al. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 2, p. 569–576, 2006.

CASTAGNO, K. R. L.; DALMORO, V.; AZAMBUJA, D. S. Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1–2, p. 721–726, 2011.

CHAKRABORTY, R.; SEESALA, V. S.; MANNA, J. S.; SAHA, P.; DHARA, S. Synthesis, characterization and cytocompatibility assessment of hydroxyapatite-polypyrrole composite coating synthesized through pulsed reverse electrochemical deposition. **Materials Science and Engineering: C**, v. 94, n. February 2018, p. 597–607, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493118304818>>.

CHEN, Z.; YANG, W.; XU, B.; et al. Corrosion protection of carbon steels by electrochemically synthesized V-TiO₂/polypyrrole composite coatings in 0.1 M HCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 857–868, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.003>>.

CHI, Y.; GU, G.; YU, H.; CHEN, C. Laser surface alloying on aluminum and its alloys: A review. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 100, n. May 2017, p. 23–37, 2018. Elsevier Ltd.

CHIMENTI, S.; VEGA, J. M.; AGUIRRE, M.; et al. Effective incorporation of ZnO nanoparticles by miniemulsion polymerization in waterborne binders for steel corrosion protection. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 14, n. 4, p. 829–839, 2017. Springer US.

CONTRI, G. **Obtenção de Nanocompósitos de Resina Epóxi/Montmorilonita-Polipirrol: Avaliação das Propriedades Físico-Químicas.**, 2015. Universidade Federal de Santa Catarina.

CONTRI, G.; BARRA, G. M. O.; RAMOA, S. D. A. S.; et al. Epoxy coating based on montmorillonite-polypyrrole: Electrical properties and prospective application on corrosion protection of steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, n. January 2017, p. 201–207, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.10.008>>.

DEFLORIAN, F., L. FEDRIZZI, S. ROSSI, P. L. B. Organic Coating Capacitance Measurement by EIS: ideal and actual trends. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 3, p. 4243–4249, 1999.

DEFLORIAN, F. **Mechanisms of Corrosion Protection With Organic Coatings.** Elsevier Inc., 2016.

DESHPANDE, P. P.; JADHAV, N. G.; GELLING, V. J.; SAZOU, D. Conducting polymers for corrosion protection : a review. **J. Coat. Technol. Res.**, v. 11, n. 4, p. 473–494, 2014.

DEYAB, M. A. Corrosion protection of aluminum bipolar plates with polyaniline coating containing carbon nanotubes in acidic medium inside the polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 50–55, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.021>>.

DICKENS, B. 2-Part Epoxy Coatings & Osmotic Blisters. , 1987.

DOLRU MERT, B. Corrosion protection of aluminum by electrochemically synthesized composite organic coating. **Corrosion Science**, v. 103, p. 88–94, 2016a.

E. SPENGLER, I. C. P. M. AND O. R. M. ON THE RELATION BETWEEN ADHERENCE OF A PAINT FILM AND CORROSION PROTECTION. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1999–2003, 1993.

ECCO, L. G. **Waterborne Paint System Based on CeO₂ and Polyaniline Nanoparticles for Anticorrosion Protection of Steel**, 2014. University of Trento, Italy.

ECCO, L. G.; LI, J.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; PAN, J. EIS and in situ AFM study of barrier property and stability of waterborne and solventborne clear coats. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 3, p. 600–608, 2014.

ECCO, L. G.; ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; FEDEL, M. Colloidal Cerium Oxide Nanoparticles: Preparation and Corrosion Inhibition Performance on AA5005 Aluminum Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 2, p. C86–C93, 2018.

EL-GHAFFAR, M. A. A.; YOUSSEF, A. M. Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite : Preparation and characterization. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2014. King Saud University. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001>>.

EVA, H.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 1194–1202, 2006.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, INÁCIO M, DE PAOLI, M.-A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 130–137, 2000.

FEDEL, M. Effect of sol–gel layers obtained from GLYMO/MTES mixtures on the delamination of a cataphoretic paint on AA1050. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 2, p. 425–435, 2017. Springer US.

FEDEL, M.; DRUART, M.-E.; OLIVIER, M.; et al. Compatibility between cataphoretic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 2, p. 118–125, 2010. Elsevier B.V.

FERRAZ, O.; CAVALCANTI, E.; SARLI, A. R. DI. The characterization of protective properties for some naval steel/polimeric coating/3% NaCl solution systems by EIS and visual assessment. **Corrosion Science**, v. 37, n. 8, p. 1267–1280, 1995.

FONTANA, Á. Utilização de Polianilina como revestimento protetor contra corrosão das ligas de alumínio 2014 F , 2024. , 2014.

FUNKE, W. Blistering of Paint Films and Filiform Corrosion. **Corrosion Control by Organic Coatings**, v. 9, p. 97–102, 1981.

GARCÍA, S. J.; SUAY, J. Optimization of deposition voltage of cataphoretic automotive primers assessed by EIS and AC/DC/AC. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, n. 3, p. 306–313, 2009.

GEENEN, F. M.; WIT, J. H. W. D. E.; WJCSTING, E. P. M. V. A. N. AN IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF THE DEGRADATION MECHANISM FOR A MODEL EPOXY COATING ON MILD STEEL. **Progress in Organic Coatings**, v. 18, p. 299–312, 1990.

GERGELY, A.; PFEIFER, É.; BERTÓTI, I.; TÖRÖK, T.; KÁLMÁN, E. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3486–3499, 2011.

GHOREISHI, S. M.; SHABANI-NOOSHABADI, M.; BEHPOUR, M.; JAFARI, Y. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 502–510, 2012. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.01.016>>.

GONZÁLEZ, M. B.; SAIDMAN, S. B. Properties of polypyrrole electropolymerized onto steel in the presence of salicylate. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 3, p. 178–183, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.04.015>>.

GOSREPORTS, G. O. R. C.-. Global Cathodic Electrodeposition Coating Market Worth \$ 9,17 billion by 2019.

GUPTA, B.; RAKESH, A.; MELVIN, A. A.; PANDEY, A. C.; PRAKASH, R. Applied Clay Science In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe + 3 intercalated Mt as oxidizing agent. **Applied Clay Science**, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.009>>.

GURUNATHAN, T.; RAO, C. R. K.; NARAYAN, R.; RAJU, K. V. S. N. Synthesis , characterization and corrosion evaluation on new cationomeric polyurethane water dispersions and their polyaniline composites. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 4, p. 639–647, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.12.009>>.

HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers. **Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences**, p. 1, 2000. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advance_d.html>.

HOSSEINI, M.; FOTOUHI, L.; EHSANI, A.; NASERI, M. Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 213–219, 2017.

HOSSEINI, M. G.; JAFARI, M.; NAJJAR, R. Effect of polypyrrole-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Progress in Organic Coatings**, v. 206, n. 2–3, p. 280–286, 2011a.

HOSSEINI, M. G.; JAFARI, M.; NAJJAR, R. Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2–3, p. 280–286, 2011b. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.012>>.

HOSSEINI, M. G.; RAGHIBI-BOROUJENI, M.; AHADZADEH, I.; NAJJAR, R.; SEYED DORRAJI, M. S. Effect of polypyrrole-montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, n. 3, p. 321–327, 2009.

HUNTER, R. J. **Zeta Potencial in Colloid Science. Principles and Applications**. 1988.

ISO 4628-2:2016. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and os intensity of uniform changes in appearance - Part 2: Assessment os degree of blistering. , 2016.

ISO 4628-3:2016. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and os intensity of uniform changes in appearance - Part 3: Assessment os degree of rusting. , 2016.

JADHAV, N.; VETTER, C. A.; GELLING, V. J. The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 28–43, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613005409>>.

JIANG, L.; SYED, J. A.; LU, H.; MENG, X. In-situ electrodeposition of conductive polypyrrole-graphene oxide composite coating for corrosion protection of 304SS bipolar plates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 35–47, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.277>>.

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>>.

KAEFER, L. F. **Análise do Comportamento Eletroquímico de Revestimento de carboneto de Tungstenio Cimentados obtidos por Aspersão Térmica**, 2004. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

KAMARAJ, K.; DEVARAPALLI, R.; SIVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S. Self-healing electrosynthesied polyaniline film as primer coat for AA 2024-T3. **Materials Chemistry and Physics**, v.

153, p. 256–265, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.012>>.

KAMARAJ, K.; KARPAKAM, V.; SYED AZIM, S.; SATHIYANARAYANAN, S. Electropolymerised polyaniline films as effective replacement of carcinogenic chromate treatments for corrosion protection of aluminium alloys. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 5–6, p. 536–542, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.01.022>>.

KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 1, p. 67–73, 2009.

KARIM, M. R. Y. J. H. In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, v. 45, n. April, p. 1390–1398, 2007. Disponível em: <[file:///C:/Users/Giseli Contri/Documents/Artigos Mestrado/In Situ Intercalative Polymerization of Conducting.pdf](file:///C:/Users/Giseli%20Contri/Documents/Artigos%20Mestrado/In%20Situ%20Intercalative%20Polymerization%20of%20Conducting.pdf)>.

KARTSONAKIS, I. A.; KOUMOULOS, E. P.; BALASKAS, A. C.; et al. Hybrid organic-inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys. **Corrosion Science**, v. 57, p. 56–66, 2012.

KOSEC, T.; QIN, Z.; CHEN, J.; LEGAT, A.; SHOESMITH, D. W. Copper corrosion in bentonite / saline groundwater solution : Effects of solution and bentonite chemistry. , v. 90, p. 248–258, 2015.

KOWALSKI, D.; UEDA, M.; OHTSUKA, T. The effect of counter anions on corrosion resistance of steel covered by bi-layered polypyrrole film. **Corrosion Science**, v. 49, n. 8, p. 3442–3452, 2007.

KRYLOVA, I. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century. **Progress in Organic Coatings**, v. 42, n. 3–4, p. 119–131, 2001.

KUMAR, A. M.; BABU, R. S.; RAMAKRISHNA, S.; BARROS, A. L. F. DE. nanocomposite coatings on AA2024 alloy. **Synthetic Metals**, v. 234, n. October, p. 18–28, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.10.003>>.

LEITE, A. DE O. S. **Desenvolvimento e estudo de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas**, 2004. Universidade Federal do Ceará.

LI, J.; ECCO, L.; FEDEL, M.; et al. In-situ AFM and EIS study of a solventborne alkyd coating with nanoclay for corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 179–188, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.003>>.

LI, P.; SUN, K.; OUYANG, J. Stretchable and Conductive Polymer Films Prepared by Solution Blending. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 33, p. 18415–18423, 2015.

LIU, B.; KUANG, Y.; CHAI, Y.; FANG, D.; ZHANG, M. Degradation research of protective coating on AZ91D Mg alloy components via simulated contamination. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 4, n. 3, p. 220–229, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2016.06.001>>.

LIU, B.; WEI, Y.; CHEN, W.; HOU, L.; GUO, C. Blistering failure analysis of organic coatings on AZ91D Mg-alloy components. **ENGINEERING FAILURE ANALYSIS**, v. 42, p. 231–239, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.04.014>> .

LU, H.; ZHU, Q.; ZHANG, F.; et al. Forming conditions of blisters during solution heat treatment of Al – Si alloy semi-solid die castings. **Rare Metals**, 2018. Nonferrous Metals Society of China. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12598-018-1085-z>>.

M. BUCKO, V. MISKOVIC-STANKOVIC, J. ROGAN, J. B. B. The protective properties of epoxy coating electrodeposited on Zn-Mn alloy substrate. **Progress in Organic Coatings**, v. 79, n. C, p. 8–16, 2015.

MABHALI, L. A. B.; SACKS, N.; PITYANA, S. Three body abrasion of laser surface alloyed aluminium AA1200. **Wear**, v. 290–291, p. 1–9, 2012. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.05.034>>.

MACDIARMID, A. G. “ Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers. **Synthetic Metals**, v. 40, p. 2581–2590, 2001.

MARIA, B.; SOARES, C. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de alumínio para embalagem de bebidas carbonatadas**, 2013. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

MARTINEZ, S.; METIKOS, M. A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors. , p. 1137–1142, 2003.

MARTINS, J. I.; REIS, T. C.; BAZZAQUI, M.; BAZZAQUI, E. A.; MARTINS, L. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, v. 46, n. 10, p. 2361–2381, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0400054X>>.

MAYNE, J. E. O. How Paints Prevent Corrosion. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 1, n. 8, p. 286–290, 1954.

MCINTYRE, J. M.; PHAM, H. Q. Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, n. 1–4, p. 201–207, 1996.

MCNEIL, C. J.; RAWSON, K. Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation : application to biosensor development. , v. 24, n. 1, p. 37–48, 2005.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MELO, R. S.; MAIA, F. T. M. Avaliação do Uso de Circuitos Equivalentes na Análise por Impedância Eletroquímica de Revestimentos Anticorrosivos. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana.**, , n. April, p. 1–9, 2016.

MELO, L. DE O. **Blendas Condutoras a Base de Água para Proteção à corrosão**, 2005. Universidade de São Paulo.

MERLINI, C.; ALMEIDA, R. D. S.; D'ÁVILA, M. A.; SCHREINER, W. H.; OLIVEIRA BARRA, G. M. DE. Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 179, n. 1, p. 52–59, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.10.003>>.

MERT, B. D.; SOLMAZ, R.; KARDA, G.; YAZICI, B. Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 4, p. 748–754, 2011.

MERT, B. D.; YAZICI, B.; LYON, S. B. Electrochemical synthesis of novel conductive polymer and corrosion protection properties on aluminium. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 48, n. 7, p. 506–512, 2013.

MORAES, S. R. DE. **Síntese e Caracterização da Mistura de Polianilina em Diferentes Matrizes Poliméricas para a Proteção Contra a Corrosão de Ligas Metálicas.**, 2005. Universidade de São Paulo.

MRAVČÁKOVÁ, M. K. B. M. O. M. M. C. Montmorillonite / polypyrrole nanocomposites . The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. **Materials Science and Engineering**, v. 26, p. 306–313, 2006.

MÜLLER, B.; POTH, U. **Coatings Formulation: An International Textbook**. 2012.

NARDELI, J. V. **Estudo Eletroquímico de Revestimentos Ambientalmente Amigáveis Aplicados para Proteção da Liga de Alumínio 1200**, 2014. Universidade Estadual Paulista - UNESP.

NARDELI, J. V.; SNIHIROVA, D. V.; FUGIVARA, C. S.; et al. Localised corrosion assesement of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy. **Corrosion Science**, v. 111, p. 422–435, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.034>>.

NAUTIYAL, A.; QIAO, M.; COOK, J. E.; ZHANG, X.; HUANG, T. S. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 922–930, 2018.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 572–606, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.053>>.

OLIVIER, M.-G.; POELMAN, M. Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection. In: R. Shoja Razavi (Ed.); **Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection**, 2012. InTech.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; PAULO, S. Argilas organofílicas : características , metodologias de preparação , compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213–226, 2008.

PALOUMPA, I.; YFANTIS, A.; HOFFMANN, P.; et al. Mechanisms to inhibit corrosion of Al alloys by polymeric conversion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 180–181, p. 308–312, 2004.

PANERO, S.; PROSPERI, P.; SCROSATI, B. Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes in lithium cells-IV. Effects of the synthesis conditions on the performance of polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 10, p. 1465–1468, 1987.

PETROVIC, S. ZORAN; FERGUSON, J. Polyurethane Elastomers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 16, p. 695–836, 1991.

POELMAN, M.; OLIVIER, M. G.; GAYARRE, N.; PETITJEAN, J. P. Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cathaphoretic epoxy primer on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 1, p. 55–62, 2005.

POJANAVARAPHAN, T.; MAGARAPHAN, R. Fabrication and characterization of new semiconducting nanomaterials composed of natural layered silicates (Na⁺ -MMT), natural rubber (NR), and polypyrrole (PPy). **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1111–1123, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.003>>.

POUR-ALI, S.; DEGHANIAN, C.; KOSARI, A. In situ synthesis of polyaniline – camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. , v. 85, p. 204–214, 2014.
PRINCETON APPLIED RESEARCH, A. N. A.-1. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.

QI, K.; QIU, Y.; CHEN, Z.; GUO, X. Corrosion of conductive polypyrrole : Galvanic interactions between polypyrrole and metal substrates. , v. 91, p. 272–280, 2015.

QIU, S.; CHEN, C.; ZHENG, W.; et al. Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber. **Synthetic Metals**, v. 229, n. February, p. 39–46, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.05.004>>.

RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O.; MERLINI, C.; et al. Novel electrically conductive polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 10, p. 945–958, 2015.

RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O.; MERLINI, C.; et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness and microwave absorption properties of thermoplastic polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 5, p. 1377–1384, 2018.

RAMÔA, S. D. A. S. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVO CONDUTOR NANOESTRUTURADO À BASE DE MONTMORILONITA/POLIPIRROL EM MATRIZ DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.**, 2015. Universidade Federal de Santa Catarina.

RAMÔA, S.; MERLINI, C.; BARRA, G.; SOARES, B. G. Obtenção de Nanocompósitos Condutores de Montmorilonita/polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades. **Polímeros**, v. 24, p. 57–62, 2014.

REICHINGER, M.; BREMSER, W.; DORNBUSCH, M. Interface and volume transport on technical cathodic painting: A comparison of steel, hot-dip galvanised steel and aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 135–152, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.013>>.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica**, 2003. Universidade Federal do Paraná.

ROMANO, A. P.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; OLIVIER, M. G. Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathodic coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 4, p. 695–702, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.07.012>>.

ROSSI, S.; CALOVI, M. Addition of graphene oxide plates in cathodic deposited organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 125, n. February, p. 40–47, 2018. Elsevier. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.023>>.

ROSSI, S.; CALOVI, M.; FEDEL, M. Corrosion protection of aluminum foams by cataphoretic deposition of organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 109, n. February, p. 144–151, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.042>>.

ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; FONTANARI, L.; CAMBRUZZI, A.; BONORA, P. L. Electrochemical measurements to evaluate the damage due to abrasion on organic protective system. , v. 52, p. 288–297, 2005.

SAAD, A.; JLASSI, K.; OMASTOVÁ, M.; CHEHIMI, M. M. **Clay/Conductive Polymer Nanocomposites**. Elsevier Inc., 2017.

SANTOS, S. M. DOS. **INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE EPÓXI**, 2011. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SANTOS, W. I. A. DOS. **Caracterização da Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio após Tratamentos Alternativos À Cromatização, Com e Sem Revestimento Orgânico**, 2011. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

SAREMI, M.; YEGANEH, M. Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings. **Corrosion Science**, v. 86, p. 159–170, 2014.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. industriais , reservas , produção e produtores / fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26–35, 2008.

SILVA, L. M. DA. “ Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência .” . p.1–108, 2013.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedades de Revestimentos Orgânicos.**, 2006. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SMIALOWSKA, Z. S.-. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. August 1998, p. 1743–1767, 1999.

SOARES, J. B. **Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado** **Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado**, 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SØRENSEN, P. A.; KIIL, S. Anticorrosive coatings : a review. , v. 6, n. 2, p. 135–176, 2009.

SOUZA, F. S. **TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DOS AÇOS-FERRAMENTA AISI H12 E H13**, 2011. Universidade Federal de Santa Catarina.

STATISTA. Car production: Number of cars produced worldwide 2016.

STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.; FEDOROVA, S.; PROKEŠ, J.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: A comparative conductivity study. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1353–1358, 2003.

STREITBERGER, H.-J.; DÖSSEL, K.-F. (EDS.). **Automotive Paints and Coatings**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

SUDHA, J. D.; SIVAKALA, S.; PRASANTH, R.; REENA, V. L.; RADHAKRISHNAN NAIR, P. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3–4, p. 358–364, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.026>>.

TAN, C. K.; BLACKWOOD, D. J. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 45, n. 3, p. 545–557, 2003.

TEIXEIRA, D. G. **Estudos da Preparação de Superfície da Liga AA6063T5 e do Desenvolvimento de Revestimentos Híbridos Orgânico-Inorgânico a Base de Siloxano-PMMA para Aplicação Anticorrosiva**, 2010. Universidade Estadual Paulista.

THE EUROPEAN COMMISSION. DIRECTIVE 2004/42/CE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. , n. 10, 2011.

TRIBOLLET, M. E. O. B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 2007.

TRONTO, J. **Síntese e Caracterização e Estudo das Propriedades de Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Polímeros Condutores.**, 2006. Universidade de São Paulo.

TRUNG, V. Q.; HOAN, P. VAN; PHUNG, D. Q.; DUC, L. M.; HANG, L. T. T. Double corrosion protection mechanism of molybdate-doped polypyrrole/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Experimental Nanoscience**, 2014.

TSIRIMPIS, A.; KARTSONAKIS, I.; DANILIDIS, I.; LIATSI, P.; KORDAS, G. Synthesis of conductive polymeric composite coatings for corrosion protection applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, n. 4, p. 389–397, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.010>>.

VARGAS, P. C. **Desenvolvimento de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona com aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol para utilização em blindagem eletromagnética.**, 2016. Universidade Federal de Santa Catarina.

VARGAS, P. C.; MERLINI, C.; ARENHART, R.; et al. Conductive Composites Based on Polyurethane and Nanostructured Conductive Filler of Montmorillonite / Polypyrrole for Electromagnetic Shielding Applications. , v. 21, n. 5, 2018.

VERGÉS, G. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas.**, 2005. Universidade Federal do Paraná.

VERNITSKAYA, T. V, EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis , properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p. 443–457, 1997.

WANG, C.; XIAO, J.; ZENG, J.; JIANG, D.; YUAN, Z. A novel method to prepare a microflower-like superhydrophobic epoxy resin surface. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 1, p. 10–15, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.049>>.

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. **Organic Coatings: science and technology**. 1999.

WOO, H. J.; CHOI, H. W.; HONG, W.; PARK, J. H.; EUM, C. H. Surface & Coatings Technology Blistering kinetics of GaN by hydrogen implantation at high temperature. , v. 203, p. 2375–2379, 2009.

YANG, Y.; CHU, Y.; YANG, F.; ZHANG, Y. Uniform hollow conductive polymer microspheres synthesized with the sulfonated polystyrene template. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 164–171, 2005.

YEH, J.; CHIN, C.; CHANG, S. Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials. , , n. July, 2016.

YEH, J. M.; CHIN, C. P.; CHANG, S. Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 14, p. 3264–3272, 2003.

YUAN, R.; WU, S.; WANG, B.; et al. Superamphiphobicity and electroactivity enabled dual physical/chemical protections in novel anticorrosive nanocomposite coatings. **Polymer (United Kingdom)**, v. 85, p. 37–46, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.014>>.

ZANELLA, C.; PEDROTTI, A.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F. Influence of the electrochemical behavior of metal substrates on the properties of cathodic clearcoat. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 12, p. 1987–1992, 2014b. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.06.019>>.

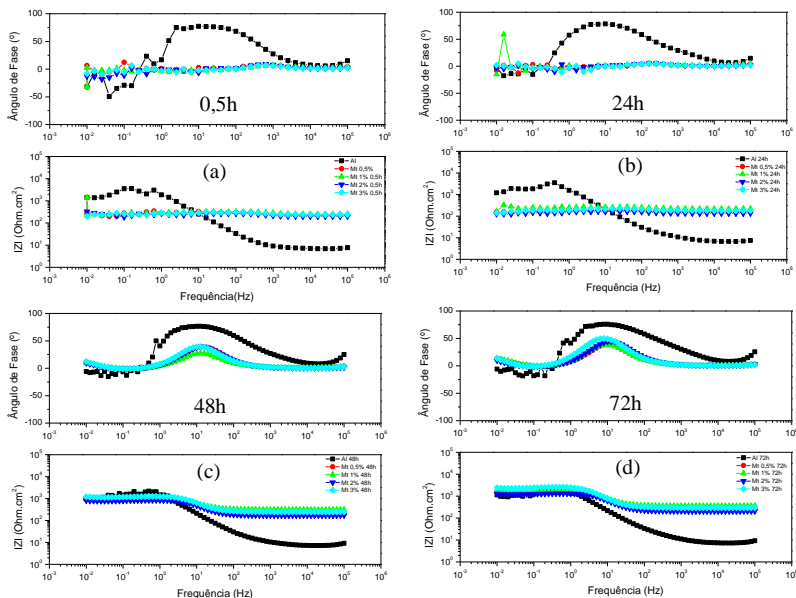
ZIDI, R.; BEKRI-ABBES, I.; SDIRI, N.; VIMALANANDAN, A.; ROHWERDER, M. Electrical and dielectric investigation of intercalated polypyrrole montmorillonite nanocomposite prepared by spontaneous polymerization of pyrrole into Fe (III) -montmorillonite. **Materials Science & Engineering B**, v. 212, p. 14–23, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.006>>.

ŽIVKOVIĆ, L. S.; BAJAT, J. B.; POPIĆ, J. P.; et al. Protective properties of cathodic epoxy coating on aluminium alloy AA6060 modified with electrodeposited Ce-based coatings: Effect of post-treatment. **Progress in Organic Coatings**, v. 79, n. C, p. 43–52, 2015.

ŽIVKOVIĆ, L. S.; POPIĆ, J. P.; JEGDIĆ, B. V.; et al. Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: Effect of deposition potential. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 327–335, 2014.

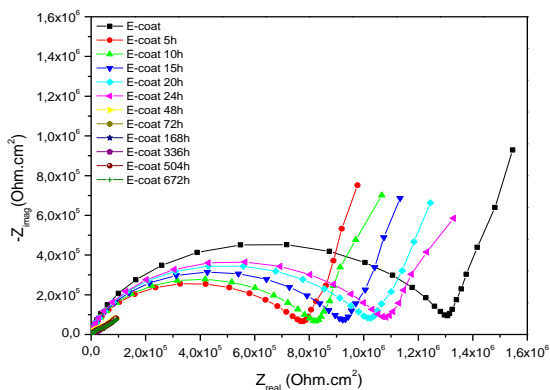
ZOPPI, RITA A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16 (6), 1993.

APÊNDICE A – Gráficos de Bode de painéis de AA1200 H14 imersos em NaCl 0,1 M a pH 3 sem e com MT 0,5, 1, 2 e 3% m após 0,5 (a), 24 (b), 48 (c) e 72 horas.



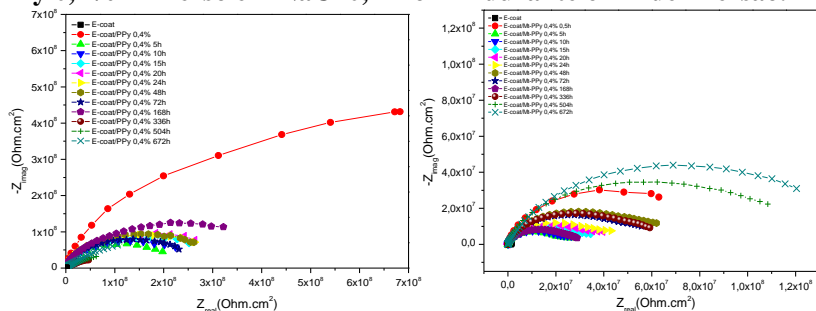
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE B - Diagrama de Nyquist para o e-coat puro imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.



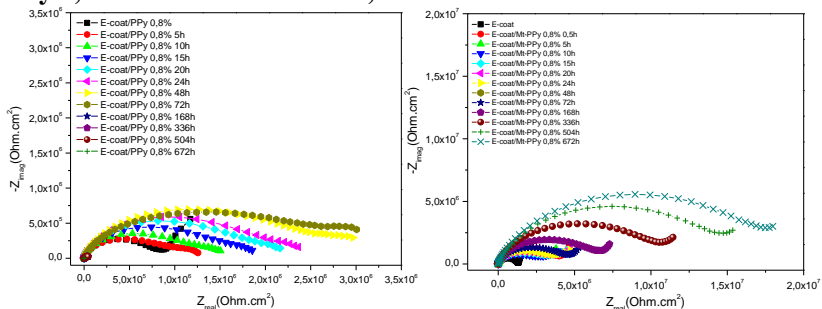
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE C - Diagrama de Nyquist para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.



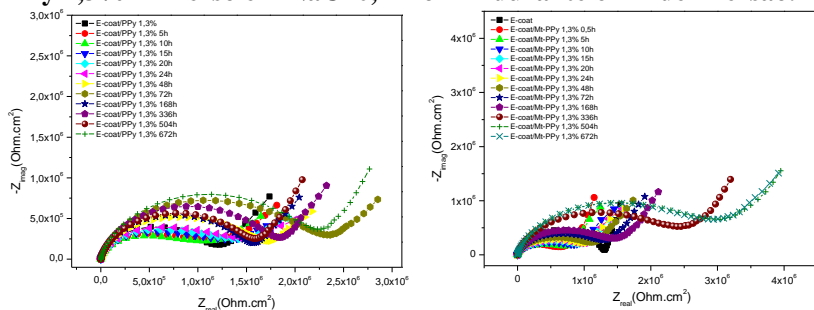
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE D - Diagrama de Nyquist para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,8% imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.



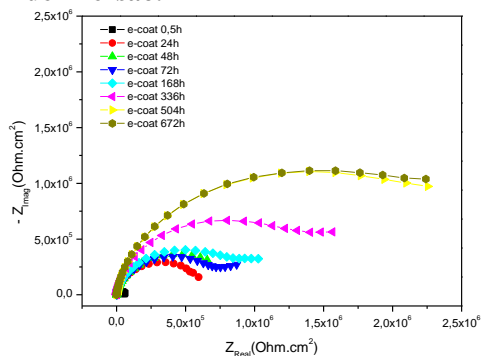
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE E - Diagrama de Nyquist para o e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3% imerso em NaCl 0,1 mol L⁻¹ durante 672h de imersão.



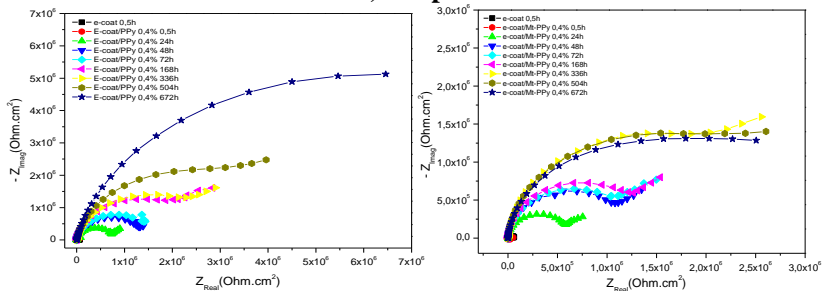
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE F – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat puro com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.



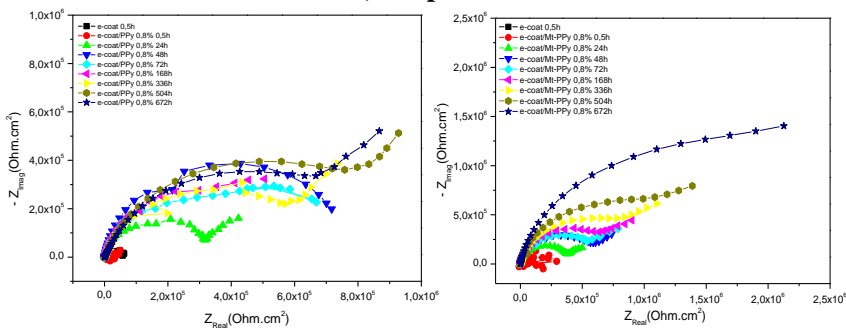
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE G – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,4% com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.



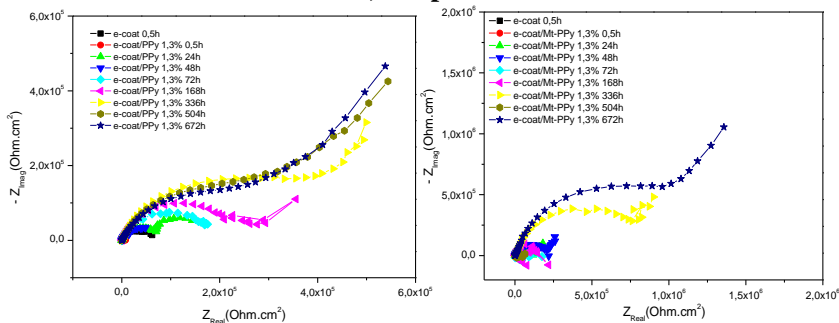
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE H – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 0,8% m com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE I – Gráficos de Nyquist de painéis de AA1200 H14 revestidos com e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy 1,3% m com defeito intencional imersos em NaCl 0,1 M por 672h de imersão.



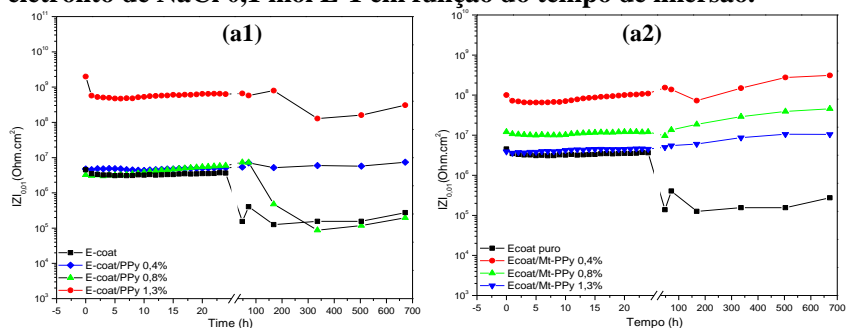
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE J – Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 após os testes eletroquímicos de impedância.

Espectro 7		
Elemento	Massa %	σ
Al	80,1	1,1
O	3,4	0,3
Espectro 8		
Elemento	Massa %	σ
Al	63	1,0
O	8,2	0,4
Espectro 9		
Elemento	Massa %	σ
Al	92,5	1,4
O	1,8	0,4
Espectro 10		
Elemento	Massa %	σ
Al	60,5	1,0
O	12,2	0,5
Fe	1,4	0,2
S	1,3	0,1
Espectro 11		
Elemento	Massa %	σ
Al	12,0	0,2
O	52,9	0,7
Si	11,3	0,2
Espectro 12		
Elemento	Massa %	σ
Al	58,8	1,5
O	8,8	0,6
S	5,6	0,3
Fe	2,0	0,5

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE K - Evolução de $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ (a1 e a2) para e-coat, e-coat/PPy e e-coat/Mt-PPy contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo de imersão.



Elaborado pela autora (2019).

Observa-se no gráfico do Apêndice K (a1), que a impedância em baixa frequência na primeira meia hora de ensaio para o e-coat/PPy 0,4% m, apresentou valor mais alto (2×10^9 Ohm cm^2) com uma leve queda após 1h de ensaio (5×10^8 Ohm cm^2) e permanece constante até 168h de exposição. Após apresenta outra queda na $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ para 1×10^8 Ohm cm^2 em 336h de exposição e em 672h volta a aumentar para $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 3 \times 10^8$ Ohm cm^2 .

Para o e-coat/Mt-PPy 0,4% m, Apêndice K (a2), apresentou valor mais alto de 10^8 Ohm cm^2 com uma leve queda após 0,5h de ensaio (7×10^7 Ohm cm^2) e aumenta até 72h de exposição (10^8 Ohm cm^2). Após 72h de imersão, apresenta outra queda na $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ para 7×10^7 Ohm cm^2 em 168h de exposição e volta a aumentar para $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 3 \times 10^8$ Ohm cm^2 no final do ensaio de imersão. Conclui-se que, o revestimento contendo 0,4% m de PPy apresenta perda do efeito de barreira atribuído ao filme polimérico devido à exposição prolongada ao ambiente agressivo (MORAES, 2005) e o revestimento contendo 0,4% m de Mt-PPy apresenta efeito de barreira proporcionado pela Mt.

O e-coat puro e e-coat/PPy 0,8 e 1,3% m, Apêndice K (a1), apresentam o mesmo comportamento nas primeiras 24h de exposição, com impedância em baixas frequências na faixa de 10^6 Ohm cm^2 . Após 24h de ensaio, o e-coat e e-coat/PPy 0,8% m apresentam queda para 2×10^5 Ohm cm^2 . Já para o e-coat/PPy 1,3% m a impedância em baixas frequências permanece praticamente constante com um leve aumento na $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ em todo o ensaio de imersão com $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ na faixa de 7×10^6 Ohm cm^2 .

O e-coat/Mt-PPy 0,8% m, Apêndice K (a2), apresentou valor de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ na primeira meia hora de exposição de 10^7 Ohm cm^2 e permanece constante até que em 48h, apresenta uma leve queda da $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ para 9×10^6 Ohm cm^2 . Após 48h de ensaio a $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ aumenta para 4×10^7 Ohm cm^2 ao final do ensaio de imersão.

O e-coat puro e e-coat/Mt-PPy 1,3% m apresentam o mesmo comportamento nas primeiras 24h de exposição, com impedância em baixas frequências na faixa de 4×10^6 Ohm cm^2 . Após 24h de ensaio, o e-coat apresenta decréscimo para 2×10^5 Ohm cm^2 . Já para o e-coat/Mt-PPy 1,3% m a impedância em baixas frequências aumenta para 10^7 Ohm cm^2 .

APÊNDICE L - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat após ensaios de imersão.

Espectro 4		
Elemento	Massa %	σ
Cl	34,8	0,4
Al	33,5	0,4
Na	21,8	0,3
O	7,7	0,5
Ti	1,8	0,2
Si	0,4	0,1
Espectro 5		
Elemento	Massa %	σ
O	45,5	0,6
Al	25,9	0,4
Ti	13,7	0,4
Na	7,0	0,2
Si	1,5	0,1
Cl	1,1	0,1
Espectro 6		
Elemento	Massa %	σ
Al	47,9	0,5
Cl	25,2	0,4
Na	15,7	0,3
O	7,8	0,5
Ti	2,6	0,2
Si	0,8	0,1

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE M - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 0,4% m após ensaios de imersão.

Espectro 18		
Elemento	Massa %	σ
C	46,8	0,7
O	35,3	0,7
Al	11,1	0,2
Na	4,3	0,2
Ti	1,8	0,1
Si	0,7	0,1
Espectro 19		
Elemento	Massa %	σ
C	61,3	0,6
Al	17,3	0,3
O	16,5	0,6
Ti	3,2	0,2
Si	1,8	0,1

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE N - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 0,8%_m após ensaios de imersão.

Espectro 25		
Elemento	Massa %	σ
Fe	46,2	0,6
O	29,7	0,5
Al	13,9	0,3
Si	6,2	0,2
Na	2,1	0,2
Ti	2,0	0,2
Espectro 26		
Elemento	Massa %	σ
Al	73,0	0,5
O	19,8	0,4
Na	2,0	0,1
Si	1,8	0,2
Fe	1,7	0,3
Ti	1,3	0,2
Cl	0,4	0,1
Espectro 27		
Elemento	Massa %	σ
Al	60,8	0,4
O	29,1	0,4
Si	4,3	0,2
Ti	2,2	0,1
Fe	2,0	0,2
Na	1,6	0,1

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE O - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/PPy 1,3%_m após ensaios de imersão.

Espectro 28		
Elemento	Massa %	σ
Fe	48,2	1,7
O	33,9	1,5
Al	9,5	0,7
Si	7,0	0,6
Cl	1,5	0,4
Espectro 29		
Elemento	Massa %	σ
O	48,3	1,1
Al	46,6	1,1
Cl	1,4	0,3
Na	1,1	0,3

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE P - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 0,4%*m* após ensaios de imersão.

Espectro 37		
Elemento	Massa %	σ
Al	74,6	1,3
Ti	18,4	0,5
O	4,4	0,6
Fe	2,0	0,3
Espectro 38		
Elemento	Massa %	σ
Al	51,0	0,7
C	31,2	0,9
O	14,2	0,5
Si	1,4	0,1

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE Q - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 0,8%*m* após ensaios de imersão.

Espectro 35		
Elemento	Massa %	σ
Al	100,0	0,0
Espectro 36		
Elemento	Massa %	σ
Al	97,7	0,4
Fe	1,9	0,4

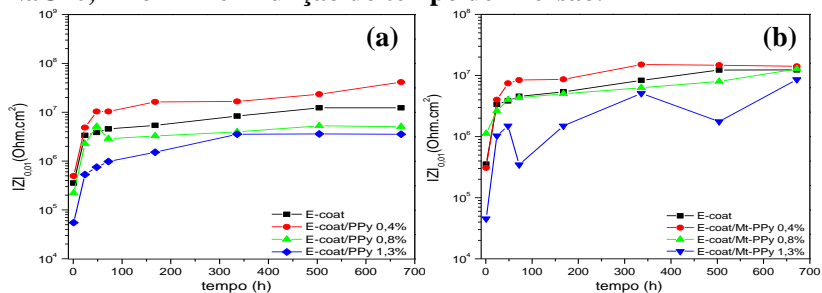
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE R - Tabela com a análise química por EDS da liga AA1200 H14 sem revestimento de e-coat/Mt-PPy 1,3%*m* após ensaios de imersão.

Espectro 39		
Elemento	Massa %	σ
Al	72,5	0,6
O	16,4	0,5
Ti	8,0	0,3
Fe	1,7	0,3
Si	1,5	0,2
Espectro 40		
Elemento	Massa %	σ
Al	96,7	0,3
O	3,3	0,3

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

APÊNDICE S - Evolução de $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ para e-coat, e-coat/PPy (a) e e-coat/Mt-PPy (b) contendo 0,4, 0,8 e 1,3% m imersos em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).